Zeitschrift: Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Luzern

Herausgeber: Naturforschende Gesellschaft Luzern

Band: 30 (1988)

Artikel: Wechselwirkungen zwischen Luftfremdstoffen und Niederschlägen : ein Feldexperiment an der Rigi : Teilprojekt des interdisziplinären ETH-Forschungsprojektes WaBoLu : "Schadstoffe in der Luft und ihr Einfluss auf Wasser- und Boden-Ökosysteme"

Autor: Steiner, Matthias / Waldvogel, Albert

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-523462

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 01.10.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Wechselwirkungen zwischen Luftfremdstoffen und Niederschlägen

Ein Feldexperiment an der Rigi

Teilprojekt des interdisziplinären ETH-Forschungsprojektes WaBoLu:
«Schadstoffe in der Luft und ihr Einfluss auf Wasser- und Boden-Ökosysteme»

Im Herbst 1985 wurde das Forschungsprojekt «WaBoLu» in Angriff genommen. An diesem Projekt sind sechs Institute der ETH-Zürich beteiligt, nämlich das Laboratorium für Atmosphärenphysik, das Laboratorium für Bodenchemie, der Fachbereich Bodenphysik, das Laboratorium für Festkörperphysik, das Institut für Gewässerschutz und Wassertechnologie und das Mikrobiologische Institut.

Mit diesem disziplinübergreifenden Projekt sollen folgende Forschungsschwerpunkte untersucht werden: «In welcher Form machen sich die vielseitigen Wechselwirkungen zwischen der Belastung der Atmosphäre und der Einwirkung atmosphärischer Schadstoffe auf aquatische und terrestrische Ökosysteme bemerkbar?», «Welches Ausmass haben die Störungen der wichtigen hydrogeochemischen Kreisläufe, welche Wasser, Boden und Luft miteinander koppeln?» und «Lassen sich Zusammenhänge zwischen Schäden in der Umwelt und anthropogenen Einflüssen herstellen?».

Aus dem grossen Bereich der obenerwähnten Aufgabenstellungen werden im folgenden diejenigen Aspekte herausgegriffen, welche im direkten Zusammenhang mit einem Feldexperiment an der Rigi stehen, dabei sollen die Wechselwirkungen zwischen Luftfremdstoffen und Niederschlägen eingehend untersucht werden. Die Präsentation erfolgt in fünf Teilen:

Teil I: Feldexperiment
Teil II: Niederschlagsphysik
Teil III: Aerosolphysik
Teil IV: Anorganische Luftfremdstoffe
Teil V: Organische Spurenstoffe

Interactions entre impuretés de l'air et précipitations

Expérience in situ au Rigi

Sous-projet du projet de recherches interdiciplinaires EPF «WaBoLu».
«Polluants dans l'air et leurs influences dans les écosystèmes aquatiques et terrestres.»

En automne 1985 commença le projet de recherche «WaBoLu». Six instituts de l'École Polytechnique Fédérale Zurich y ont participé, à savoir: le laboratoire de Physi-

que de l'Atmosphère, le laboratoire de Chimie du Sol, le laboratoire de Physique du Solide, l'Institut pour la Protection et la Technologie des eaux, et l'institut de Microbiologie.

Avec ce projet interdiciplinaire, les importants points de recherches suivants ont été étudiés: «Sous quelle forme se manifestent les multiples interactions entre les dépôts polluants de l'atmosphère et les effets des substances nocives atmosphèriques sur les écosystèmes aquatiques et terrestres?», «quelles importances peuvent avoir les dommages sur les cycles hydrogéochimiques, qui relient l'eau, le sol et l'air?» et enfin «quelles sont les relations de causes à effets entre les dommages observés dans la nature et les influences anthropogènes?»

De ce vaste domaine des problèmes susmentionnés, seuls les aspects qui sont directement liés avec une expérience in situ au Rigi, sont traités. Dans ce cadre les interactions entre les impuretés de l'air et les précipitations doivent être étudiées en détail. Le travail se présente en cinq parties:

I: L'essai sur place
II: Physique des précipitations
III: Physique des aérosols
IV: Impuretés inorganiques de l'air
V: Composés organiques de trace

Interactions between aerosols and precipitation

A field experiment on Mount Rigi

This experiment is a subproject of the interdisciplinary project of the Swiss Federal Institute of Technology «Pollution in the air and the effect on water and soil ecosystems».

The interdisciplinary project started in autumn 1985. Six institutes of the Swiss Federal Institute of Technology are participating in this project: Atmospheric Physics, Microbiology, Soil Chemistry, Soil Physics, Solid State Physics and the Swiss Federal Institute for Water Resources and Water Pollution Control.

The goals of the project are: Investigation of the interactions between the pollution of the atmosphere and their effects on aquatic and soil ecosystems. The disturbances of important hydrogeochemical circles are to be studied to detect a link between anthropogenic influences and the damage of the environment.

In the following paper only these subjects are treated which consider the interactions between air pollution and precipitation. Five parts deal with the following subjects:

Part I: Field experiment
Part II: Precipitation physics
Part III: Aerosol physics
Part IV: Inorganic compounds
Part V: Organic trace constituents

TEIL I:

Das Feldexperiment

ALBERT WALDVOGEL, MATTHIAS STEINER, THOMAS SCHUMANN

Zusammenfassung

Ein Feldexperiment zum Studium der Auswaschvorgänge in der Atmosphäre wird vorgestellt. Das Experiment dauerte von 1985 bis 1988 und fand an der Rigi statt. Entlang der Rigi wurden drei Stationen (Greppen 430 m ü. M., Seeboden 1030 m ü. M. und Rigi Staffel 1620 m ü. M.) installiert. Meteorologische, niederschlagschemische und wolkenphysikalische Messungen wurden an den Stationen durchgeführt. Von besonderem Interesse waren die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Schwebeteilchen (Aerosole) und der Niederschlagspartikel, deren Wechselwirkung als Auswaschen bzw. nasse Deposition bezeichnet wird. Ziel des Feldexperiments ist es, die wolkenphysikalischen, chemischen und dynamischen Vorgänge während Auswaschprozessen zu erfassen.

Résumé

Un essai sur place qui étudie les processus de scavenging dans l'atmosphère est présenté. L'essai effectué le long de la montagne Rigi, en Suisse centrale, dura de 1985 à 1988. Trois stations furent installées; une à Greppen (430 m au-dessus du niveau de la mer), une à Seeboden (1030 m) et une à Rigi Staffel (1620 m). Des mesures météorologiques, physiques des nuages et chimiques furent réalisées lors de précipitations. Une attention particulière a été portée aux propriétés physiques et chimiques des aérosols et des particules de précipitations dont l'interaction est qualifiée de scavenging ou de dépôt humide respectivement. Le but de l'essai sur place est d'étudier l'interaction entre les processus physiques des nuages, chimiques et dynamiques pendant le scavenging.

Abstract

A field experiment is described which has studied scavenging processes in the atmosphere. The experiment lasted from 1985 until 1988. It took place at Mount Rigi in Central Switzerland. Three stations were operated; one (Greppen) at 430 masl, the middle station (Seeboden) at 1030 masl and the top station (Rigi Staffel) at 1620 masl. Meteorological, cloud physical and chemical measurements were made during precipitation events. Detailed investigations of aerosols and hydrometeors were used to study scavenging mechanisms. The goal of the field experiment was to investigate the interaction between cloud physical, dynamical and chemical processes during scavenging.

1. Einleitung

Schwarzer Schnee, saurer Regen und gelb gefärbte Schneehänge sind einige Beispiele dafür, wie Schwebeteilchen in der Luft *(Aerosole)* mit Niederschlägen reagieren können. Die Anzahl der möglichen Reaktionen zwischen Aerosolen und Niederschlags- bzw. Wolkenteilchen ist gross, wie man sich leicht vorstellen kann, wenn man sich die Vielfalt der Niederschlagspartikel (Regentropfen, Graupel, Hagel, Schneekristalle, Schneeflocken) vor Augen führt. Im Gegensatz zu den Niederschlagsteilchen (Millimeter) weisen die Aerosolpartikel (Mikrometer) einen etwa 1000 mal kleineren Durchmesser auf. In ihrer Erscheinungsform sind sie noch vielfältiger als die Niederschlagsteilchen. Es ist aber nicht nur die Form der Aerosole, welche eine bestimmte Reaktion

mit einem Niederschlagspartikel beeinflussen kann, sondern die Oberfläche bzw. die chemische Zusammensetzung des Aerosols ist ebenfalls von entscheidender Bedeutung. Aus all dem wird klar, dass eine quantitative Beschreibung der Wechselwirkungsmechanismen zwischen Aerosolen und Niederschlägen – den sogenannten Auswaschprozessen – sehr komplex und schwierig ist.

Die Figur 1 zeigt, anhand einiger Beispiele, die am häufigsten auftretenden Auswaschmechanismen. Je nach der Art der Niederschläge bzw., ob der Prozess in oder unterhalb der Wolke stattfindet, wird eine andere Bezeichnung verwendet. Die englischen Ausdrücke haben sich international weitgehend eingebürgert, da sie den entsprechenden Mechanismus kurz und präzise wiedergeben. Wichtige Unterscheidungen bestehen zwischen *«in-cloud»* und *«below-cloud»* Prozessen, d.h. ob der Vorgang in der Wolke oder unterhalb derselben stattfindet, sowie zwischen *«nucleation scavenging»*, wo das Aerosolteilchen als Kondensationskeim wirkt und den übrigen *«scavenging»* Prozessen, bei welchen Aerosolpartikel durch Kontakt mit den Niederschlagsteilchen eingefangen werden.

In jüngster Zeit haben die Auswaschprozesse nicht nur die Forschung, sondern auch die breite Öffentlichkeit beschäftigt; man denke beispielsweise an die Niederschläge nach dem Freisetzen von radioaktiven Aerosolen in Tschernobyl oder die bereits erwähnten, schwarzen Schneeniederschläge vom Winter 1987/88. Die Forschung interessiert sich aber nicht nur für solche, von den Medien sensationell geschilderte Episoden, sondern auch für diejenigen Frachten, welche mit den Niederschlägen Tag für Tag in das Ökosystem eingebracht werden. Der Grund für das Interesse sind die bei der ständig zunehmenden Belastung der Atmosphäre durch Schadstoffe aller Art immer dringlicher werdenden Fragen, wieweit die Atmosphäre die Selbstreinigung überhaupt noch wirkungsvoll in kurzer Zeit ausführen kann. Mindestens so bedeutungsvoll sind auch die Fragen, welchen Einfluss die Niederschläge, die zwar die Atmosphäre reini-

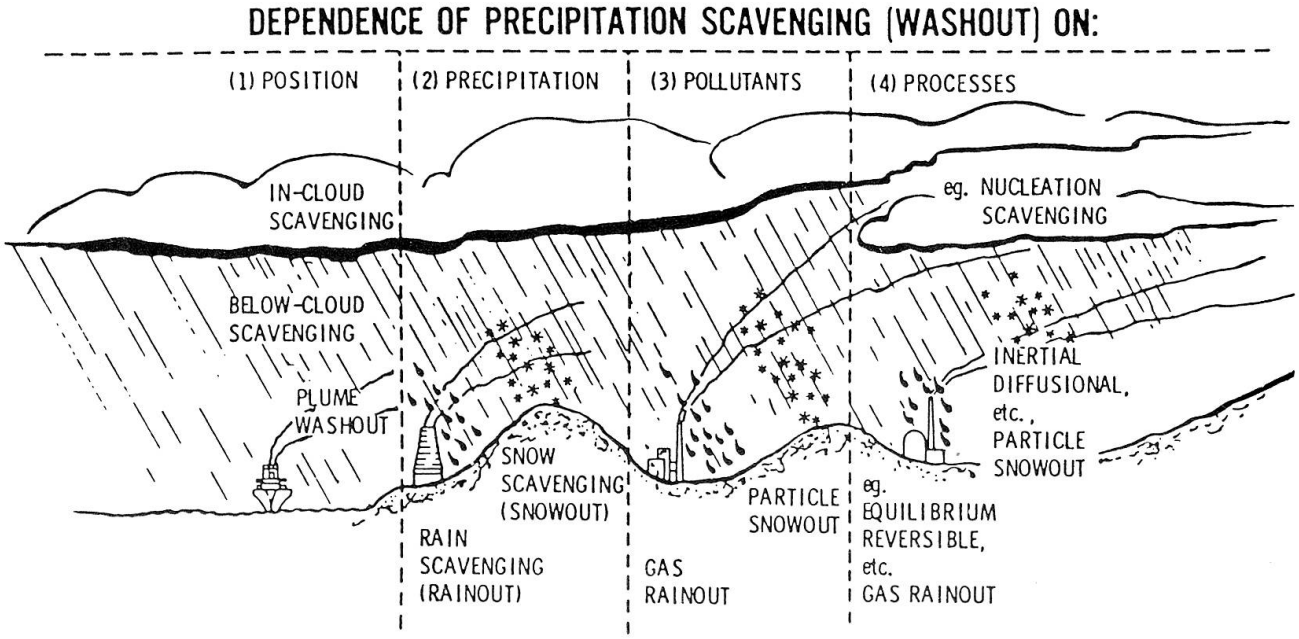


Fig. 1: Eine Übersicht über die häufigsten Auswaschprozesse. Besonders wichtig ist die Unterscheidung zwischen Prozessen in der Wolke (in-cloud) und solchen, welche unterhalb der Wolkenbasis stattfinden (below-cloud), sowie zwischen eigentlichen Keimbildungsmechanismen wie die Kondensation (nucleation scavenging) und den übrigen Kontaktprozessen (scavenging), nach SLINN (1978).

gen, dafür aber die Gewässer und die Böden belasten, auf das gesamte Ökosystem ausüben.

Viele dieser Fragen wurden und werden in dem interdisziplinären Projekt (WaBoLu) der ETH Zürich angegangen. Eine erste Phase des Projektes dauerte von 1985 bis 1988. In der vorliegenden Arbeit, in fünf Teilen, werden vor allem diejenigen Messungen der ersten Phase des WaBoLu-Projektes beschrieben, welche die Auswaschprozesse mit Hilfe eines Feldexperimentes untersuchten. Dabei benützte man die Rigi, mit einem Höhenunterschied von über 1000 Metern zwischen Greppen und Rigi Kulm, gewissermassen als Messturm, um möglichst genaue Kenntnisse über Auswaschprozesse in verschiedenen Höhen zu erhalten.

2. *Das Feldexperiment*

Feldexperimente bedingen immer einen grossen organisatorischen und logistischen Aufwand. Zusätzlich müssen Instrumente und Geräte so entwickelt werden, dass sie sowohl präzis, hochempfindlich als auch robust sind. Im weiteren sollen die Messinstrumente repräsentative Daten mit genügender zeitlicher Auflösung sammeln, welche mit modernsten Datenerfassungssystemen verarbeitet werden können. Es ist klar, dass gewöhnliche Laborgeräte diese Anforderungen oft nicht erfüllen können, was bedeutet, dass entsprechende Messinstrumente zuerst entwickelt werden müssen. Andererseits können komplexe Zusammenhänge, wie sie beispielsweise in der Atmosphäre ablaufen, ohne Feldexperimente gar nicht erfasst werden. Dies trifft besonders auch für die zu diskutierenden Auswaschvorgänge zu, wo dynamische, wolkenphysikalische und chemische Prozesse mit ständig wechselnder Bedeutung zusammenwirken, um sich dann als entsprechender Vorgang zu manifestieren.

Mit dem Feldexperiment wollte man die Kette der verschiedenen Prozesse, welche das Auswaschen von Aerosolen durch Niederschlag bestimmen, möglichst genau er-

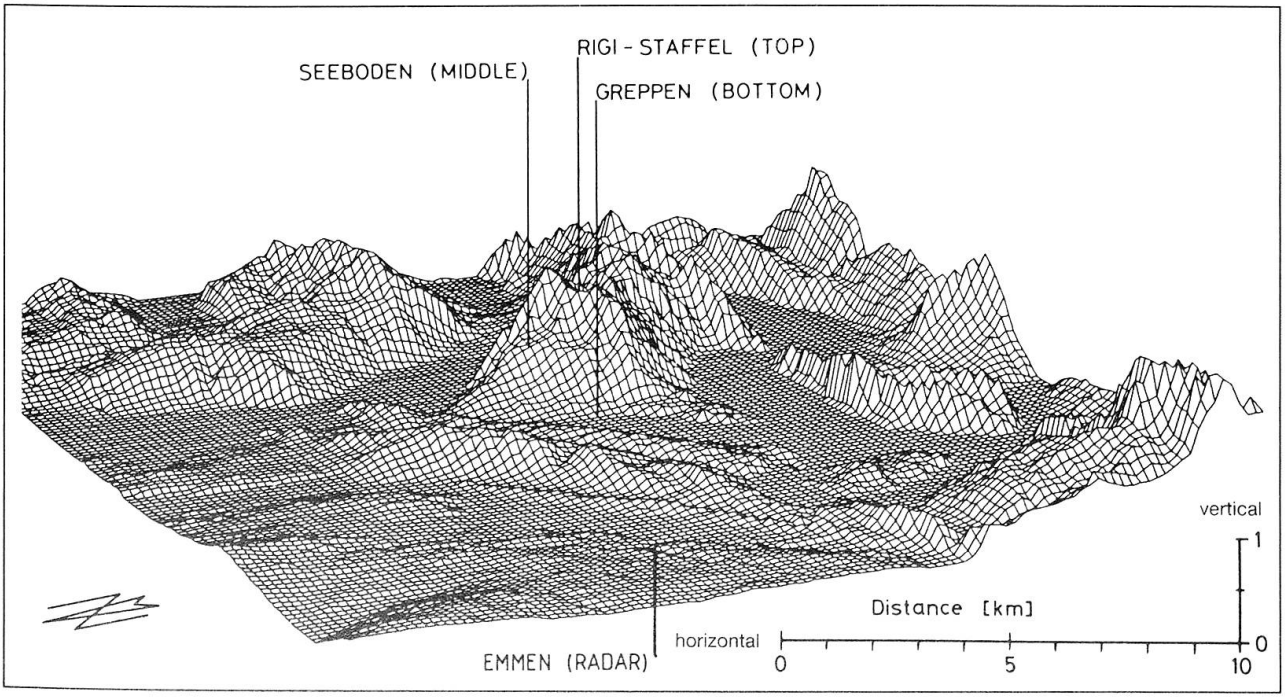


Fig. 2a: Eine perspektivische Darstellung der Messstationen an der Rigi. Die Bodenstation (Greppen) ist auf 430 m ü. M., die Mittelstation (Seeboden) auf 1030 m ü. M. und die Bergstation (Rigi Staffel) auf 1620 m ü. M.

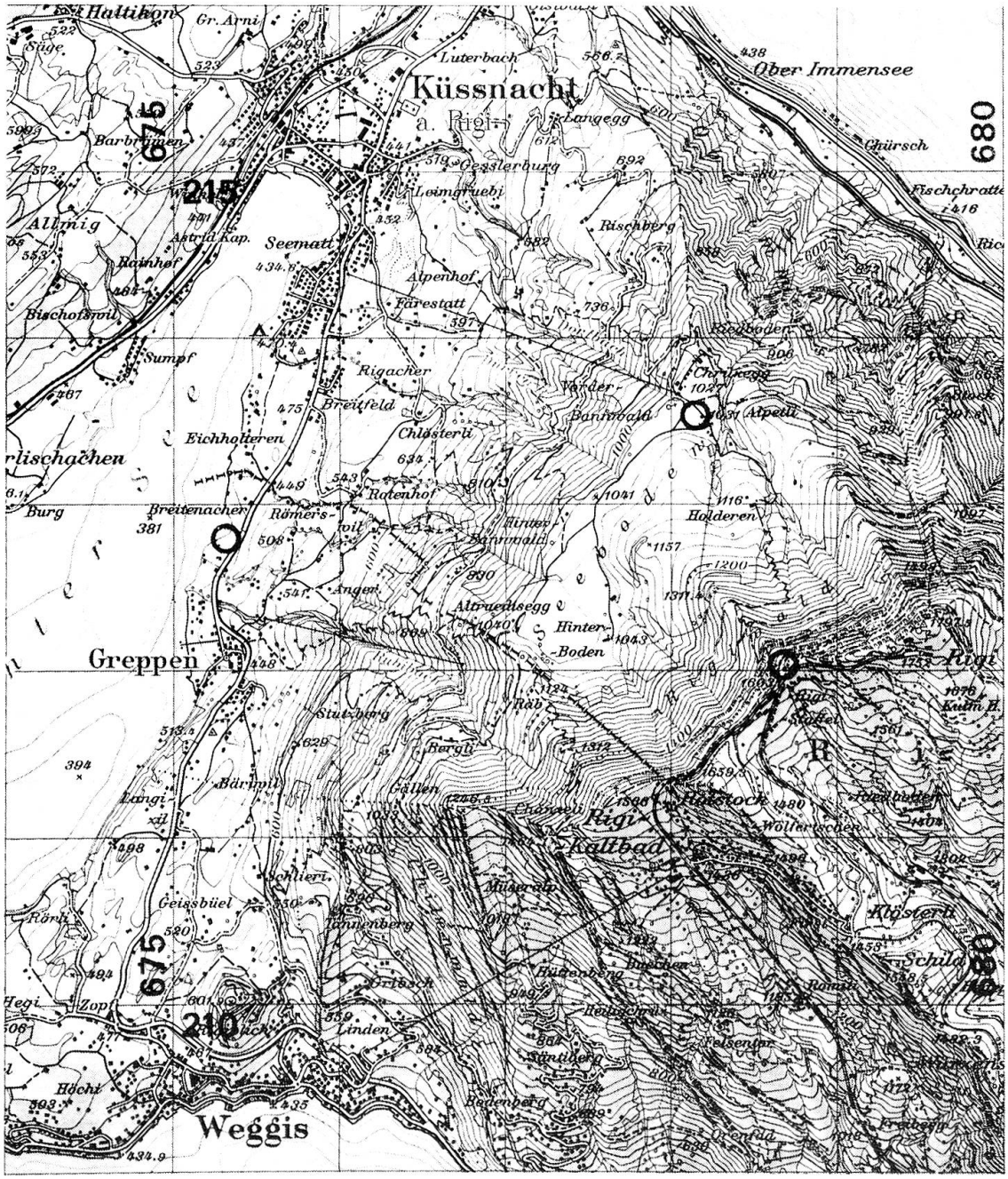


Fig. 2b: Ein Kartenausschnitt des Messgebietes (1 : 50 000). Die Messorte sind eingekreist. Reproduziert mit Bewilligung des Bundesamtes für Landestopographie vom 7. 9. 1988.

fassen. Dazu mussten die wolkenphysikalischen Gegebenheiten von der Wolkenbildung bis zum Niederschlag verfolgt werden, siehe Teil II. Man konnte sich dabei auf die Erfahrungen und Kenntnisse stützen, welche während eines Wettermodifikationsexperimentes (Hagelabwehr) im Napfgebiet von 1975 bis 1983 gewonnen wurden (FEDERER et al. 1986 und WALDVOGEL et al. 1987). Zudem musste die Art, die Konzentration und die chemische Zusammensetzung der Aerosole vor, während und nach dem Niederschlag mit möglichst grosser zeitlicher Auflösung bestimmt werden. Dieser Aspekt wird im Teil III behandelt. Das Endprodukt der Auswaschvorgänge, die Frachten im

Niederschlag, wird in den Teilen IV und V diskutiert. Von besonderem Interesse bei diesen chemischen Untersuchungen ist dabei, dass sie viele Interpretationen wolkenphysikalischer und dynamischer Art unterstützen oder sogar ermöglichen, welche sonst nicht erhalten werden könnten. Gewisse Substanzen können so vom Aerosol über die verschiedenen Auswaschmechanismen bis zum Niederschlag verfolgt werden, man vergleiche dazu (SCHUMANN et al. 1988, ZINDER et al. 1988).

Als Ort für das Feldexperiment wurde die Rigi gewählt. Eine wichtige Bedingung für diese Wahl war, dass der Ort eine möglichst freistehende Bergflanke aufweisen sollte, die als Träger für die Messstationen auf verschiedenen Höhen dient, damit die zu untersuchenden Niederschlagssysteme möglichst «ungestört» vermessen werden können. Wie die Figuren 2a und 2b zeigen, erfüllt die Rigi diesen wesentlichen Aspekt weitgehend. Die oberste Station sollte zudem während der winterlichen Niederschläge oberhalb der Nullgradgrenze liegen, damit das für die Schweiz ausserordentlich wichtige Auswaschen durch Schnee studiert werden kann. Zusätzlich sollte der Ort aus logistischen Gründen nicht zu weit von der ETH in Zürich entfernt sein, eine gute Radarüberdeckung mit dem Radar in Emmen ermöglichen, gut erschlossen sein (Bahnen, Strassen), und, wenn möglich, eine mobile Messplattform aufweisen. Die mobile Station konnte mit der Luftseilbahn Küssnacht-Seebodenalp verwirklicht werden. Es liessen sich damit sehr interessante, örtlich hochaufgelöste Messungen in Nebellagen (Inversionen) durchführen, die neue Erkenntnisse für diese besonders im Winter häufig auftretenden Auswaschsituationen erbrachten (WALDVOGEL et al. 1988).

Drei Stationen wurden mit Messinstrumenten ausgerüstet: Greppen (430 m ü. M.), Seeboden (1030 m ü. M.) und Rigi Staffel (1620 m ü. M.). Die Figur 2a zeigt eine perspektivische Darstellung, während die Figur 2b einen Kartenausschnitt (1 : 50 000) des Messgebietes wiedergibt. Das Überwachungsradar für die Erfassung der Niederschlagsfelder befindet sich auf dem Flugplatz in Emmen. Ein vertikal nach oben strahlendes, mobiles Dopplerradar wird normalerweise neben der Station in Greppen betrieben, siehe Teil II. Mit dieser Anordnung erhoffte man sich eine genaue Erfassung der Aerosole, der Niederschlagspartikel und der Dynamik (Luftmassenwechsel) vor, während und nach Niederschlagsereignissen und damit ein Protokoll der Auswaschprozesse. Die Figur 3 zeigt die Station in Seeboden mit den entsprechenden Messinstrumenten.

3. Instrumentierung

Eine Übersicht über die verwendete Instrumentierung an den drei Stationen zeigt die Figur 4. Deutlich sieht man in dieser Profildarstellung, dass sich der Höhenunterschied von 1200 Metern zwischen der Bodenstation (Greppen) und der Bergstation (Rigi Staffel) über etwa 4 Kilometer Horizontaldistanz erstreckt. Diese Tatsache und der Umstand, dass auch noch eine Verschiebung der Stationen von der Fallinie vorhanden ist, – dies ist aus der Figur 2 zu ersehen, – komplizieren natürlich die Interpretationen der Auswaschvorgänge. Es wurden deshalb nur diejenigen Situationen untersucht, bei denen homogene Verhältnisse vor und während der Niederschläge angenommen werden konnten. Die Erfahrung zeigte, dass diese Voraussetzung bei recht vielen Episoden annähernd zutraf.

Wie schon in Abschnitt 2 erwähnt, wurde die Bergstation so ausgewählt, dass sie sich während der meisten Niederschläge oberhalb der Nullgradgrenze befand, d. h. das Auswaschen durch Schnee konnte untersucht werden. Während der Niederschläge wurden deshalb Aufnahmen von Schneekristallen und Schneeflocken gemacht, um etwaige Änderungen der Auswaschraten bei Variationen der Schneeflockenform berücksichtigen zu können. Die Mittelstation (Seeboden) war etwa in der Höhe der Nullgrad-

Fig. 3: Die mittlere Messstation auf Seeboden mit der verwendeten Instrumentierung. Rechts sieht man den Windmast mit Feuchtigkeitsmesser, in der Bildmitte den Regenmesser und links davon am Boden das Distrometer.

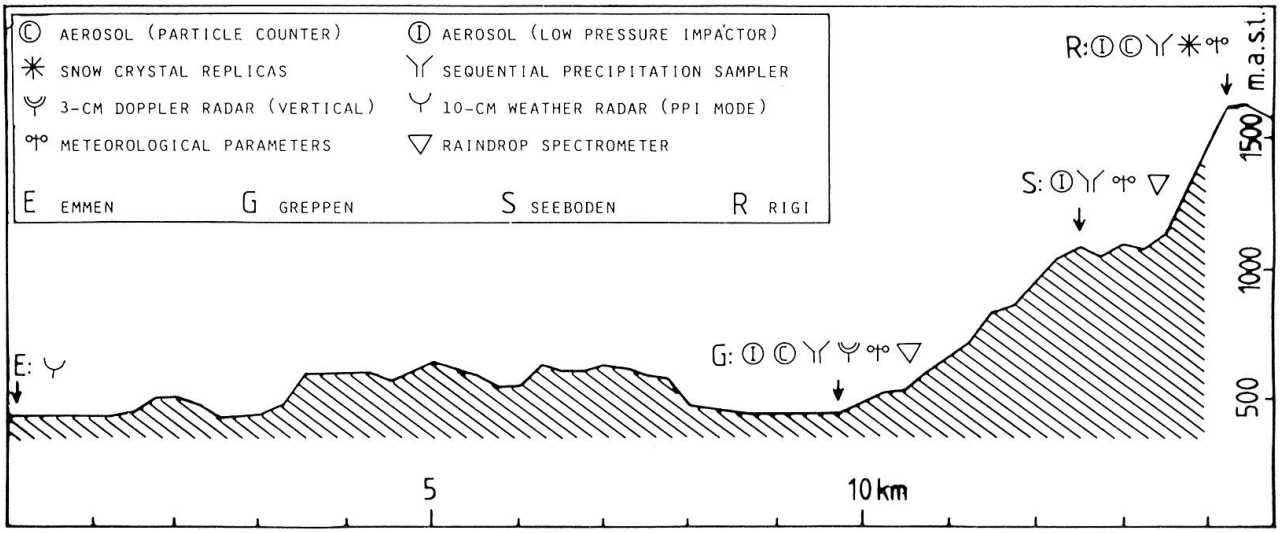


Fig. 4: Das Höhenprofil der Messstationen an der Rigi. Die verwendeten Instrumente an den entsprechenden Stationen sind symbolhaft angegeben, siehe Kasten oben links.

grenze. Diese Zone ist sowohl vom wolkenphysikalischen als auch vom radarmeteorologischen Standpunkt aus gesehen besonders interessant. Hier laufen nämlich wichtige mikrophysikalische Prozesse während des Schmelzvorganges von Schneeflocken ab, die sich dann später in der Grössenverteilung der Regentropfen äussern. Die Grössenverteilungen von schmelzenden bzw. kurz zuvor geschmolzenen Schneeflokken wurden mit einem Disdrometer, das die Grösse von Regentropfen mit Hilfe eines elektromechanischen Systems bestimmt, erfasst. Ein gleiches Gerät war auch an der Talstation (Greppen) stationiert, siehe Teil II. Der Vergleich dieser beiden Messungen gibt Auskunft auf die Frage, wie sich Grössenverteilungen von Regentropfen während des Falls verändern. Mit dem an der Talstation installierten Dopplerradar wurden zudem mit grosser zeitlicher (1 Minute) und räumlicher (50 Meter) Auflösung vertikale Profile von Grössenverteilungen von Regentropfen bzw. Schneeflocken bestimmt. Es ist klar, dass diese Grössenverteilungen die Auswaschprozesse wesentlich beeinflussen.

Die Aerosole wurden an allen drei Stationen mit Impaktoren grössenfraktioniert gesammelt. Diese Instrumente nützen die ungleichen Strömungseigenschaften verschieden grosser Aerosolpartikel aus: auf verschiedenen, hintereinander montierten Aluminiumfolien werden zuerst die grössten und dann immer kleiner werdende Aerosole durch eine zunehmend grösser werdende Durchflussgeschwindigkeit der Luft abgeschieden. Durch einen Gewichtsvergleich der Aluminiumfolien vor und nach dem Luftdurchfluss kann so die Aerosolmasse einer bestimmten Aerosolgrösse gemessen werden. Damit lassen sich sowohl Aerosolgrössenverteilungen als auch die chemische Zusammensetzung einer bestimmten Aerosolgrössenklasse ermitteln, siehe Teil IV sowie ZINDER et al. (1988). Für die zeitlich hochaufgelöste Änderung der Aerosolkonzentrationen in verschiedenen Grössenbereichen wurden zusätzlich noch optische Teilchenzähler eingesetzt, siehe Figur 4. Eine detaillierte Beschreibung dieser Instrumente findet sich bei SCHUMANN et al. (1988).

Das Produkt der Auswaschprozesse, nämlich die Frachten in den Niederschlägen, wurde mit sequentiellen Niederschlagssammlern an allen drei Stationen (Figur 4) erfasst. Die chemischen Analysen dieser Proben, sowie deren Interpretation wird in den Teilen IV und V diskutiert.

Die meteorologischen Parameter wurden ebenfalls an allen drei Stationen gemessen (Figur 4). Insbesondere interessierten die Lufttemperatur, die relative bzw. absolute Feuchtigkeit, der Druckverlauf und die hori-

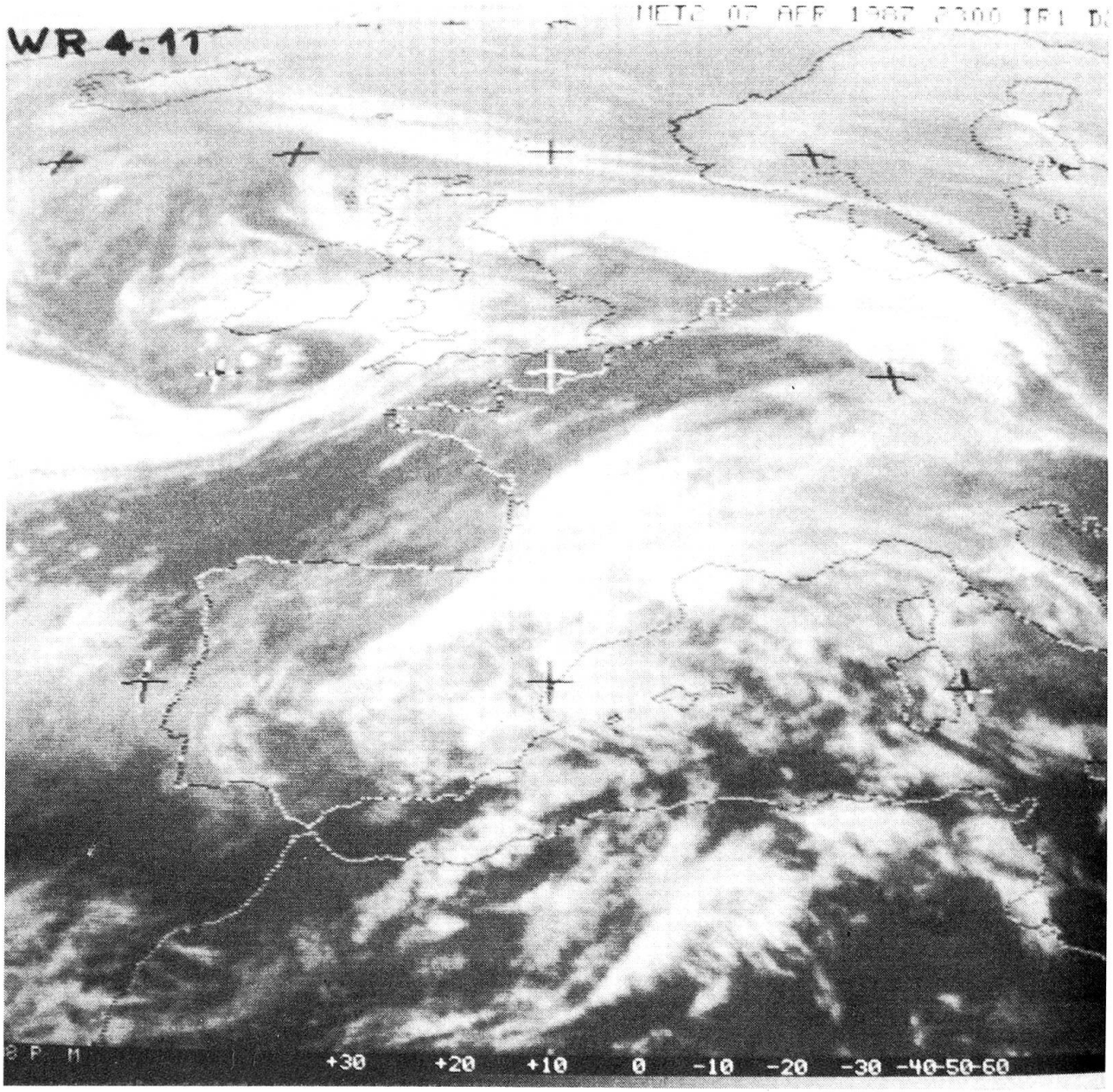


Fig. 5: Infrarot-Satellitenbild (METEOSAT) vom 7. April 1987, 23.00 GMT (= 24.00 Lokalzeit).

zontalen Windgeschwindigkeiten. Der vertikale Wind konnte annäherungsweise wiederum durch das Dopplerradar erfasst werden. Wichtige mesometeorologische Grössen, die Aufschluss über das Niederschlagsfeld und dessen Strömungseigenschaften geben konnten, erhielt man aus den Daten des Radars in Emmen, bzw. von dem Radarverbund der Schweizerischen Meteorologischen Anstalt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Einrichtungen findet sich bei WALDVOGEL et al. (1987) und SCHUMANN et al. (1988).

4. Eine Episode (7./8. April 1987)

Das Feldexperiment wurde so angelegt, dass einige wenige, ausgewählte Niederschlagsereignisse möglichst detailliert beobachtet und beschrieben werden konnten. Es wurden bis jetzt insgesamt 15 erfolgreiche Fall-

studien durchgeführt; etliche weitere Male war der Feldeinsatz ergebnislos (kein Niederschlag). Der Aufwand für einen Messeinsatz ist erheblich.

Im folgenden soll eine Episode beispielhaft geschildert werden. Dazu wurde das Niederschlagsereignis vom 7./8. April 1987 gewählt; dieses wird auch in den Teilen II bis V, soweit möglich, als Beispiel herangezogen. Zum Gelingen eines Messeinsatzes ist eine verlässliche Prognose des Niederschlagsbeginns und der Gesamt-Niederschlagsmenge sehr wichtig. Als Ergänzung zum allgemeinen Wetterbericht der Schweizerischen Meteorologischen Anstalt (SMA) werden am Labor für Atmosphärenphysik stündlich Satellitenbilder in verschiedenen Darstellungen empfangen. Sie können als «laufende» Bilder abgespielt werden. Figur 5 zeigt als Beispiel das Infrarotbild vom 7. April 1987, 23.00 GMT (= 24.00 Ortszeit). Deutlich sieht man ein ausgedehntes Wolkenband, welches das östliche Spanien, den grössten Teil Frankreichs, sowie Deutschland und die Schweiz bedeckt. Es bewegt sich von Südwesten nach Nordosten. Ein Blick auf die Bodenwetterkarte (Figur 6) zum etwa gleichen Zeitpunkt, zeigt uns eine schwache Tiefdruckrinne über den wolkenbedeckten Gebieten. Mit südwestlichen Winden wird ein Teiltief, das sich an den Pyrenäen gebildet hat, gegen die Alpen verschoben. Es wird für länger anhaltende Niederschläge sorgen. Die Bilder des Radar-

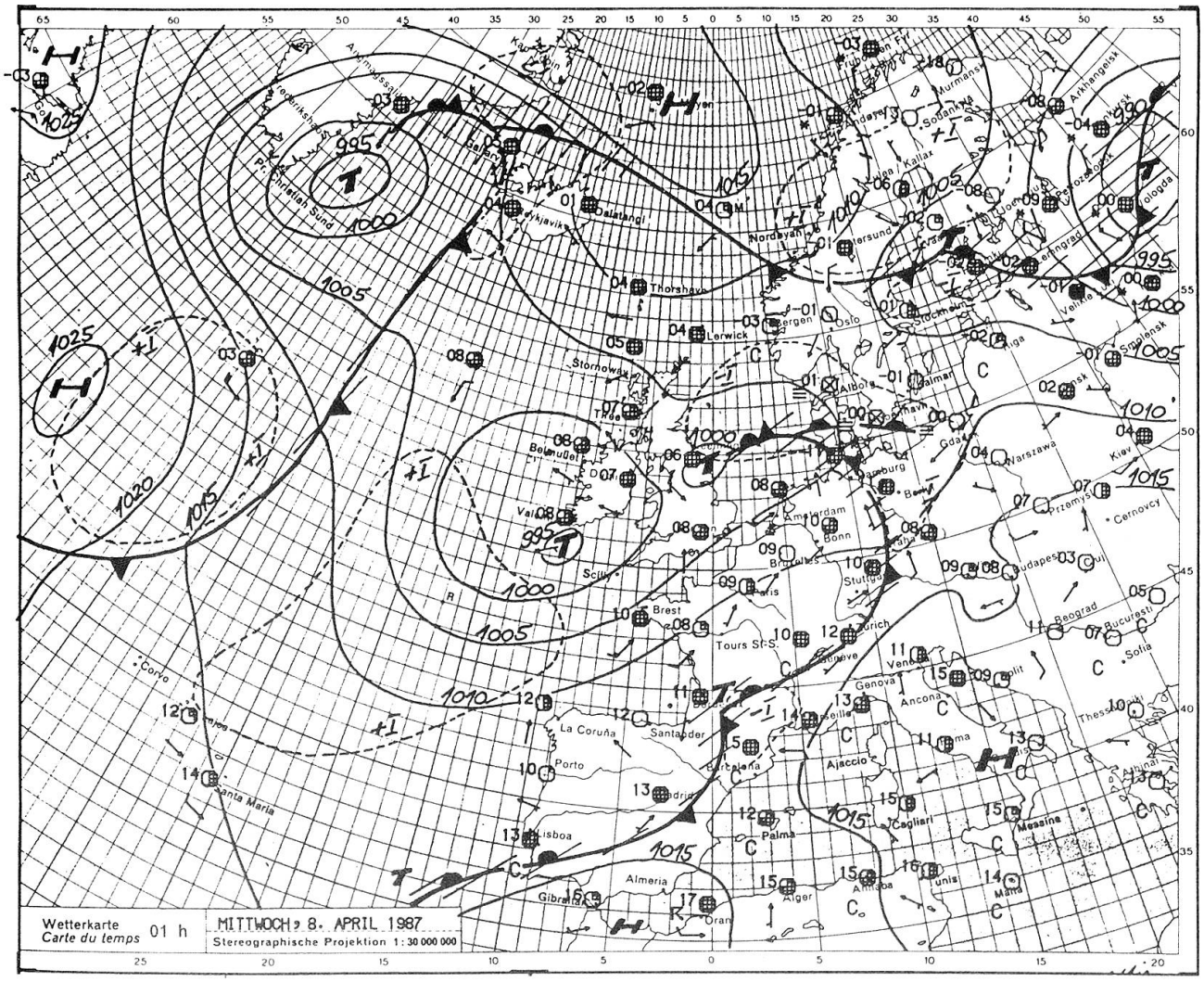


Fig. 6: Bodenwetterkarte vom 8. April 1987, 01.00 Lokalzeit, SMA.

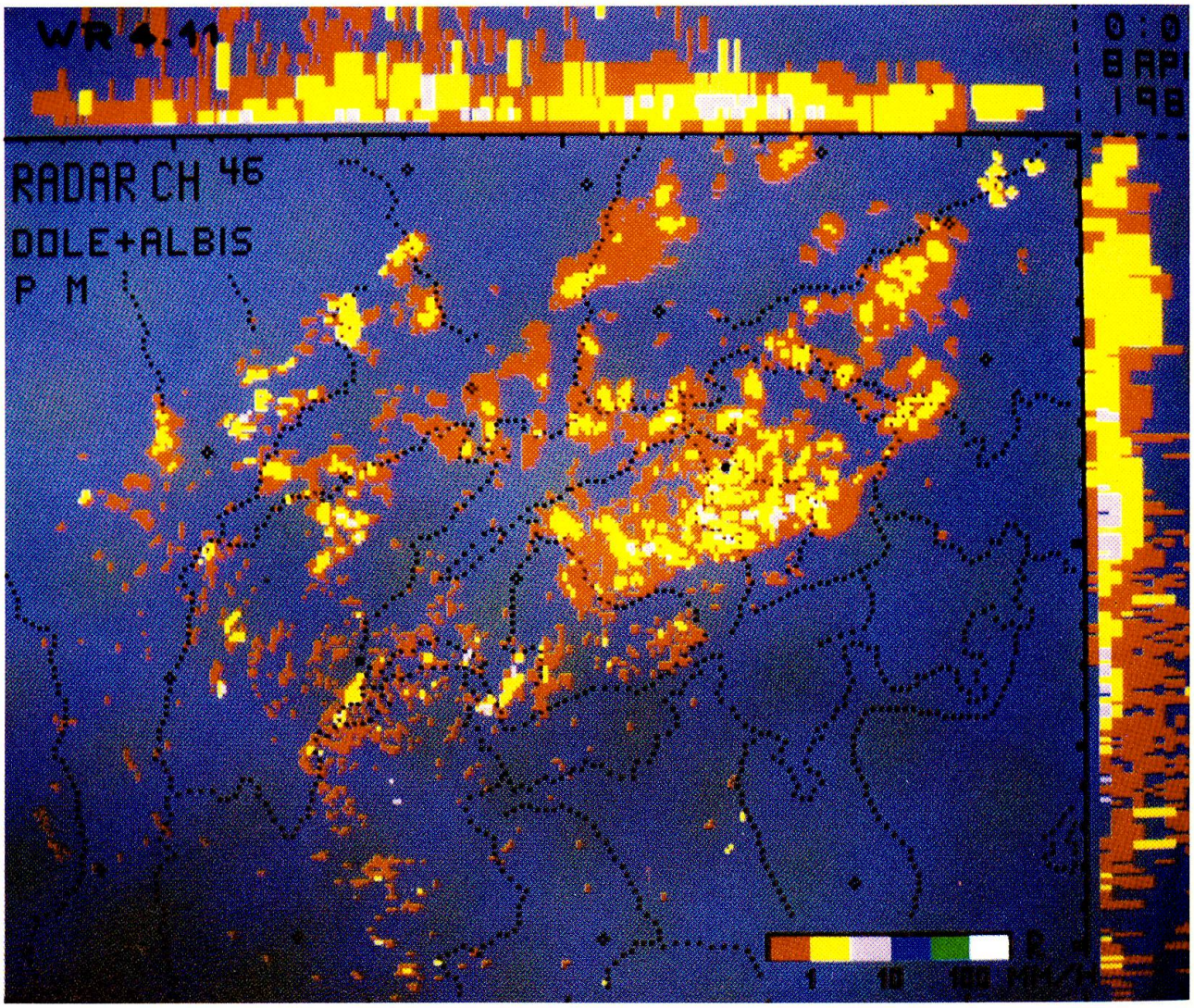


Fig. 7: Niederschlagsverteilung über der Schweiz (Landesgrenzen sowie wichtige Gewässer gepunktet), gemessen vom Radar-Verbundnetz der SMA. Rot: 0.3–1.0 mm/h; gelb: 1–3 mm/h; grau: 3–10 mm/h Niederschlagsintensität. Am Rand oben und rechts: Aufriss der maximalen Niederschlagsintensitäten in 0–10 km Höhe. 8. April 1987, 01.05 Uhr.

Verbundnetzes der SMA werden ebenfalls empfangen (alle 10 Minuten). Als «laufende» Bilder geben sie einen guten Eindruck von der Dynamik der Niederschlagsfelder. Sie sind ein ausgezeichnetes Hilfsmittel für eine Kürzestfrist-Prognose. Figur 7 zeigt die kleinzellige Niederschlagsverteilung, wie sie um 01.05 Uhr Lokalzeit des 8. April vom SMA-Radar gemessen wurde.

Ein Messeinsatz an der Rigi beginnt idealerweise etwa 8 Stunden vor dem Einsetzen des Niederschlags. Die lokalen Wetterstationen, die Kaskadenimpaktoren, sowie die optischen Partikelzähler werden in Betrieb genommen. Alle weiteren Geräte werden für den Einsatz vorbereitet. Figur 8 zeigt das Herannahen der Niederschlagszone aus Südwesten mit hoher örtlicher Auflösung (⅓ km). Deutlich erkennbar sind der Pilatus (unten links) und die Rigi (unten rechts) als weisse «Inseln», neben weiteren Erhebungen der Umgebung. Zur besseren Orientierung sind alle 10 km Radialabstand von Emmen konzentrische Kreise gezogen. Ein Blick von der Rigi-Staffel (Figur 9) um 17.30 Uhr lässt uns schon den Niederschlag erahnen. Das Radargerät in Emmen wird ebenfalls eingesetzt und dient als «Vorwarnge-

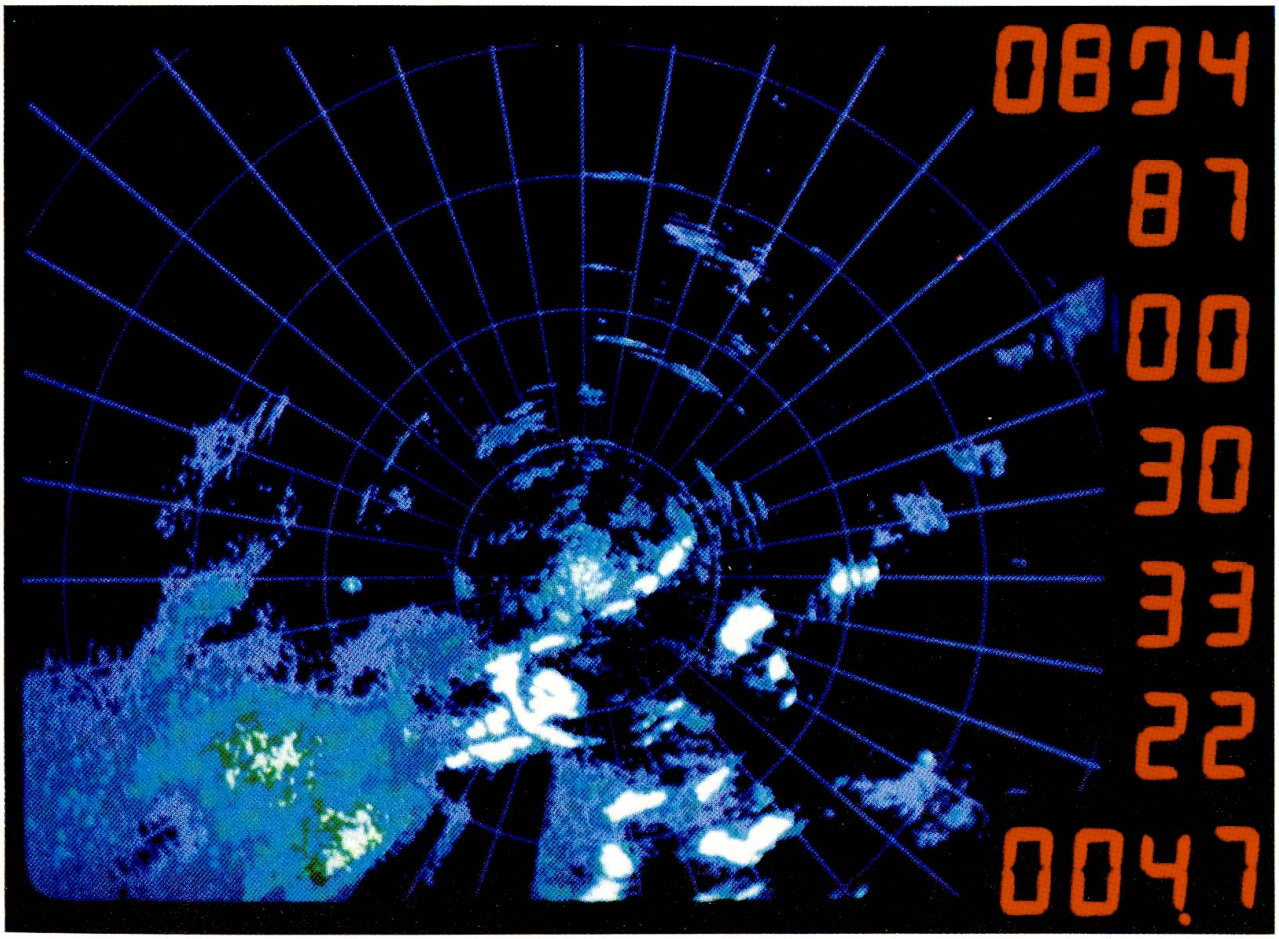


Fig. 8: Von Südwesten heranrückender Niederschlag in Falschfarbendarstellung. Lila: 20–25 dBZ; blau: 25–30 dBZ; türkis: 30–35 dBZ; grün: 35–40 dBZ Radarreflektivität. Radar Emmen, 8. April 1987, 00.30 Uhr.

rät» für sich bildenden Niederschlag. In Teil II wird im Detail auf die Interpretation dieser Bilder eingegangen. Per Funk werden diese Radar-Informationen an alle Messstationen weitergegeben. Bei Einsetzen des Niederschlags werden um 22.30 Uhr das Dopplerradar in Greppen, sowie alle weiteren Niederschlagsmesssysteme und -sammler in Betrieb genommen. Bis 00.45 Uhr fallen nur einige wenige Tropfen, dann setzt intensiver Niederschlag ein. Den Aerosol-Impaktoren werden die Aerosolproben entnommen und neue Folien eingesetzt. Während der Dauer des Niederschlags werden ca. 10–20 sequentielle Niederschlagsproben für anorganische und 3–6 Proben für organische Analysen genommen. Dann wird die Probenahme abgebrochen; die meisten Geräte (ausser den Radargeräten) bleiben weiter in Betrieb. Die Proben werden sofort in die Labors überführt und die auf Magnetband und Lochstreifen aufgezeichneten Daten aller Messgeräte einer Qualitätsprüfung unterzogen. Ein Messeinsatz dauert in der Regel 24–48 Stunden. Am 7./8. April war die gesamte Messequipe (6 Personen) vom 7. April 14 Uhr bis 8. April 12 Uhr ununterbrochen im Einsatz. Bis am 9. April 10 Uhr waren die meisten Geräte in Betrieb.

5. Ausblick

In den folgenden Teilen II–V werden die Resultate, die verwendeten Messmethoden und die für das Verständnis der entsprechen-

Fig. 9: Blick von Rigi Staffel gegen Westen, 7. April 1987, 17.30 Uhr.

den Teile benötigten Grundlagen beschrieben. Die Ergebnisse zeigen, dass mit Hilfe des Feldexperimentes wesentliche und neue Erkenntnisse über die winterlichen Niederschlagsverhältnisse und die damit gekoppelten Reinigungsprozesse der Atmosphäre im schweizerischen Mittelland und Alpenvorland gewonnen wurden. Im besonderen betrifft dies die Feinstruktur der stratiformen Niederschläge mit der entsprechenden Mikrophysik, die zeitliche Entwicklung der Reinigungsprozesse und die Bestimmung der wichtigsten Scavenging-Mechanismen sowie eine detaillierte Kenntnis über den Verlauf der Konzentrationen von anorganischen und organischen Substanzen in den Niederschlägen.

Die Wechselwirkungen zwischen Aerosolpartikeln und Niederschlagsteilchen konnten dank des verwendeten Instrumentariums in vielen Fällen genau erfasst werden. Dies ermöglichte uns festzustellen, ob bei den Auswaschprozessen die Reinigung der Atmosphäre hauptsächlich durch Keimbildung oder durch Auswaschen erfolgte. Auch die «vorgetäuschten» Auswaschprozesse infolge Eindringens neuer Luftmassen mit niedrigeren Fremdstoffbelastungen konnten klar erkannt werden. Solche Untersuchungen sind notwendige Voraussetzungen, um die Auswaschmechanismen quantitativ studieren zu können und um damit die Grundlagen für konzeptionelle Modelle oder Modellrechnungen zu erhalten. Auch die von Routinemessungen kaum fassbaren, für die Umweltbelastung aber bedeutungsvollen Konzentrationsspitzen können nur über den Weg von entsprechend aufwendigen Feldexperimenten gewonnen werden.

Das Rigi-Feldexperiment soll in einer zweiten Phase, welche wiederum etwa drei Jahre dauert, weitergeführt werden. Einige ganz wesentliche Aspekte werden neu hinzugenommen: zum einen ist dies die Messung einer Auswahl von anorganischen Gasen sowie deren chemische und physikali-

sche Wechselwirkung mit dem Niederschlag. Damit erhofft man sich eine bessere Beschreibung der gesamten Prozesskette, die letztlich zu den Schadstoffkonzentrationen in den Niederschlägen führt. Zum zweiten sollen die Aerosole im Feinstpartikelbereich (diese stammen vorab aus Verbrennungsprozessen) durch eine Erweiterung der Messeinrichtungen genauer studiert werden. Im weiteren sollen durch Sammlung und Analysen von Wolkenwasserproben Erkenntnisse darüber gewonnen werden, welche Rolle die Wolken beim Einfangen und Umwandeln von Fremdstoffen spielen. Schliesslich wird ein neuentwickeltes Gerät zur Bestimmung von Schneeflocken-Grössenverteilungen zum Einsatz gelangen. Damit soll das für die Schweiz wichtige Auswaschen durch Schnee untersucht werden. Mit diesen Zusatzmessungen hofft man, einige der noch vielen offenen Fragen über die Wechselwirkung zwischen Luftfremdstoffen und Niederschlägen einer Lösung zuzuführen.

LITERATURVERZEICHNIS

FEDERER, B., A. WALDVOGEL, W. SCHMID, H.H. SCHIESSER, F. HAMPEL, M. SCHWEINGRUBER, W. STAHEL, J. BADER, J.F. MEZEIX, N. DORAS, G. D'AUBIGNY, G. DERMEGREDITCHIAN and D. VENTO, (1986): *Main results of Grossversuch IV.* – Journal of Climate and Applied Meteorology, 25, 917–957.

SCHUMANN, T., B. ZINDER and A. WALDVOGEL, (1988): *Aerosol and hydrometeor concentrations and their chemical composition during winter precipitation along a mountain slope. I: Temporal evolution of the aerosol, microphysical and meteorological conditions.* – Atmospheric Environment, 22, 1443–1459.

SLINN, W.G.N. (1978): *Precipitation scavenging.* Atmospheric Sciences and Power Production. U.S. Dept. of Energy, 1978.

WALDVOGEL, A., L. KLEIN, D.J. MUSIL and P.L. SMITH, (1987): *Characteristics of radar-identified big drop zones in Swiss hailstorms.* – Journal of Climate and Applied Meteorology, 26, 861–877.

WALDVOGEL, A., T. SCHUMANN and B. ZINDER, (1988): *Microphysical, dynamical and chemical aspects of scavenging processes during winter precipitation.* – Annalen der Meteorologie, 25, 270–272.

ZINDER, B., T. SCHUMANN and A. WALDVOGEL, (1988): *Aerosol and hydrometeor concentrations and their chemical composition during winter precipitation along a mountain slope. II: Enhancement of below-cloud scavenging in a stably stratified atmosphere.* – Atmospheric Environment, 22, in press.

Prof. Dr. Albert Waldvogel
Atmosphärenphysik ETH
8093 Zürich

Matthias Steiner
Atmosphärenphysik ETH
8093 Zürich

Thomas Schumann
Atmosphärenphysik ETH
8093 Zürich

TEIL II:

Niederschlagsphysik

MATTHIAS STEINER und ALBERT WALDVOGEL

Zusammenfassung

Zuerst werden die mikrophysikalischen Gesetze, die den Übergang von Wasserdampf zu den Wolkentröpfchen und dann zu den Niederschlagsteilchen beschreiben, diskutiert. Dabei wird sowohl der Niederschlagsbildungsvorgang des warmen Regens als auch der Bergeron-Findeisen-Prozess erwähnt. In der Folge wird auf die Grössenverteilungen der Niederschlagspartikel und ihre Messung eingegangen. Ein spezieller Abschnitt wird dabei den Energieflüssen im Niederschlag, sowie deren Bedeutung für die Bodenerosion gewidmet. Anschliessend werden einige der wesentlichsten Niederschlagsstrukturen vorgestellt. Im letzten Abschnitt wird auf die winterliche Niederschlagssituation an der Rigi eingegangen.

Résumé

D'abord on discute les lois microphysiques fondamentales qui décrivent la transition de la vapeur d'eau aux gouttelettes de nuages et ensuite aux particules de précipitation. Non seulement le processus de précipitation de pluie chaude mais aussi le processus Bergeron-Findeisen est mis en discussion. Ensuite, on traite les distributions des gouttes de précipitation et leurs méthodes de mesure. Une section speciale est réservé aux énergies cinétiques en précipitation et leur valeur pour l'érosion du sol. En suivant, les plus importantes structures de précipitation sont présentées et dans la dernière section la situation stratiforme de précipitation au Rigi est traitée.

Abstract

The fundamental microphysical laws are discussed which describe the transition from water vapour to cloud droplets and then to precipitation particles. The precipitation process of warm rain as well as the Bergeron-Findeisen process are discussed. Then the size distributions of precipitation particles and the measuring methods are treated. A special section is devoted to the energy fluxes of precipitation and its significance for soil erosion. In the last two sections some of the most important structures of precipitation are considered and finally the stratiform precipitation situation at the Rigi is presented.

1. Einleitung

Die Niederschlagsphysik befasst sich vor allem mit Prozessen der Niederschlagsbildung und der Struktur von Niederschlagssystemen. Demzufolge untersucht sie die Phänomene der Tröpfchenentstehung aus der Dampfphase bis hin zu grossräumigen Niederschlagsgebieten mit einer Ausdehnung von tausend Kilometern und mehr. Weil immer etwa die Hälfte der Erdoberfläche mit Wolken bedeckt ist, sind Niederschlagssysteme und deren Wolken für einen ausserirdischen Beobachter die wohl auffallendsten, sich ständig ändernden Erscheinungen der Erde. Für einen Erdbewohner hingegen sind es vor allem extreme Situationen wie Hagelgewitter, Orkane, Starkschneefälle oder dichter Nebel, welche ihn das Phänomen Niederschlag bewusst erleben lassen. Im besonderen gilt dies natürlich für die entsprechenden Niederschlagspro-

dukte wie Hagelkörner mit Durchmessern von einigen Zentimetern, Regentropfen und Schneeflocken. Obwohl der Nebel, falls er genügend dicht ist, sehr wohl gesehen werden kann, ist es von blossem Auge nicht möglich, die einzelnen Nebel- oder Wolkentröpfchen zu erkennen. Das Gleiche gilt auch für Aerosolteilchen, welche für die Niederschlagsbildung wichtig sind, aber noch zwei bis drei Grössenordnungen kleiner sind als Wolkentröpfchen, nämlich nur etwa ein Zehntel Mikrometer.

Die Niederschlagsteilchen, welche in einer Wolke miteinander in Wechselwirkung treten, umfassen also einen Durchmesserbereich von etwa sechs Grössenordnungen. Ähnliches gilt auch für die Luftbewegung (Dynamik) in einem Niederschlagsgebiet; hier erstrecken sich die Dimensionen über acht Grössenordnungen. Es ist klar, dass die theoretische Erfassung aller Wechselwirkungen in einem Niederschlag wegen der enormen Anzahl der beteiligten Elemente nicht möglich ist. Deshalb sind bis heute noch viele Fragen in bezug auf die Niederschlagsbildung ungelöst, was sich besonders bei der künstlichen Wettermodifikation (Niederschlagsvermehrung oder Hagelbekämpfung) manifestiert.

Die Gesetze, welche die Tröpfchen- und Niederschlagsbildung beherrschen, sind im wesentlichen seit langem bekannt und zwar sowohl aus theoretischen Überlegungen wie auch aus Laborexperimenten. Das Zusammenwirken von mikrophysikalischen und dynamischen Prozessen in Niederschlagssystemen konnte jedoch erst in den letzten zwanzig Jahren durch den Einsatz von Radars (mit elektromagnetischen Wellen arbeitende Instrumente zur Ortung von Niederschlag) und Satelliten untersucht werden. Damit öffnete sich die Möglichkeit, aus dem beschränkten Rahmen einer Labor-Wolkenkammer in den Bereich natürlicher Niederschlagssysteme vorzudringen. Die mikrophysikalischen Gesetze werden im Kapitel 2 beschrieben, während im Kapitel 3 auf die Grössenverteilungen der Niederschlagspartikel und im Kapitel 4 auf die in unseren Breiten am häufigsten anzutreffenden Niederschlagssysteme eingegangen wird. Im Kapitel 5 schliesslich soll im speziellen die winterliche Niederschlagssituation an der Rigi präsentiert werden.

2. *Die Niederschlagsbildung*

Die wesentliche Voraussetzung zur Bildung von Niederschlag ist die Existenz von Sättigungsbedingungen in der Atmosphäre (relative Luftfeuchtigkeit ist 100%). Dies geschieht bei Abkühlung der Luft, meistens bei einer Hebung von Luftmassen, beispielsweise verursacht durch das Zusammenströmen in Tiefdruckgebieten (Konvergenz), durch Fronten oder durch thermisch bedingte Vertikalbewegungen der Luft (Konvektion). Im Alpenraum sind vor allem auch die langandauernden, orographischen Niederschläge von Bedeutung, die durch das Aufgleiten der Luftmassen an Bergrücken ausgelöst werden und auf kurzer, horizontaler Distanz grosse Regenunterschiede verursachen können (Stauniederschlag – Föhn). Eine ausführliche Zusammenstellung dieser Prozesse findet man bei WALLACE und HOBBS (1977) oder LUDLAM (1980).

Hat sich nun Sättigung eingestellt, so beginnt unter natürlichen Bedingungen Wasserdampf an Aerosolteilchen zu kondensieren, es entstehen erste Wolkentröpfchen. Dieser Vorgang wird als heterogene Keimbildung bezeichnet. Um Tröpfchen in Abwesenheit von Aerosolteilchen aus der Dampfphase zu erzeugen (homogene Keimbildung), wären Übersättigungen von mehreren hundert Prozent nötig, was in der Natur nie auftritt. Trotzdem wurde die homogene Keimbildung eingehend untersucht, weil sie bedeutende Erkenntnisse für den Phasenübergang von Dampf zu Wasser erbrachte, vergleiche dazu FLETCHER (1962), MASON (1971) oder PRUPPACHER und KLETT (1978).

Wolken- oder Nebeltröpfchen werden also durch die heterogene Keimbildung aus der Dampfphase erzeugt. Mathematisch

wird dieser Vorgang durch die Köhler-Gleichung beschrieben (ROGERS, 1976):

$$\frac{e}{e_s} = 1 + \frac{a}{r} - \frac{b}{r^3} \qquad (1)$$

Dabei bedeutet e der Wasserdampfdruck an der Tropfenoberfläche und e_s der Sättigungsdampfdruck für Wasser bei der Temperatur T. Das Verhältnis e/e_s wird als Sättigungsverhältnis S bezeichnet (Bei S=1 ist die relative Luftfeuchtigkeit 100 %). Die Figur 1 zeigt den Verlauf der Köhler-Gleichung für ein bestimmtes Tröpfchen mit dem Radius r gegenüber dem Sättigungsverhältnis bzw. der relativen Feuchte. Deutlich sieht man die beiden einander entgegenwirkenden Effekte, einerseits den sogenannten Krümmungsterm (1+a/r), der die homogene Keimbildung beherrscht und andererseits den Lösungsterm ($1-b/r^3$), welcher ermöglicht, dass sehr kleine Tröpfchen schon bei relativen Feuchtigkeiten unter 100% gebildet werden und mit der Umgebung im Gleichgewicht sein können. Diese kleinen Lösungströpfchen können nun wachsen,

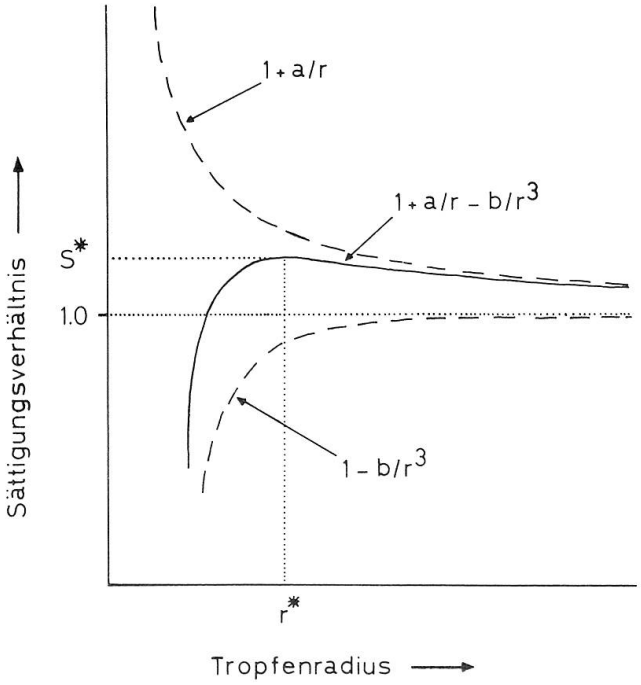


Fig. 1: Sättigungsverhältnis S als Funktion des Lösungströpfchenradius r (Köhler-Gleichung). Der Massstab für Sättigungsverhältnisse S grösser als 1 ist stark überhöht.

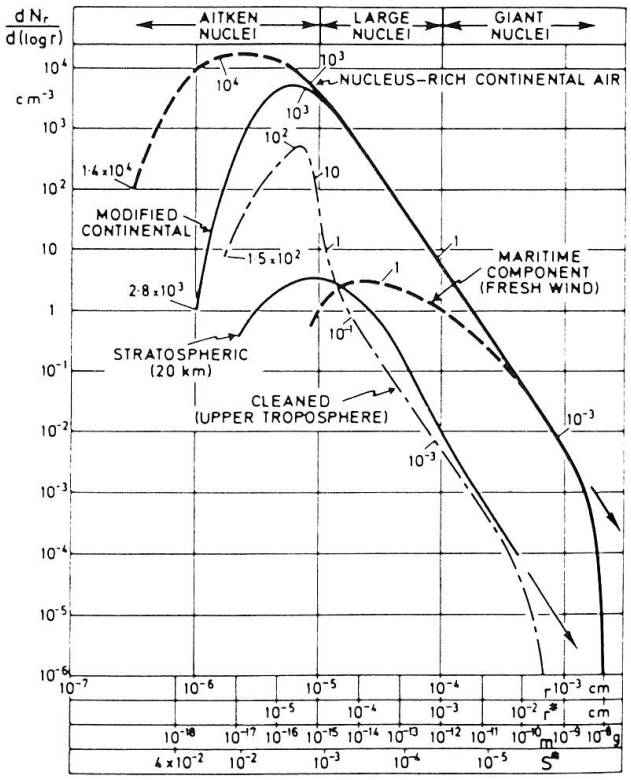


Fig. 2: Aerosolverteilungen unter verschiedenen meteorologischen Bedingungen. Die Zahlen neben den Kurven bedeuten die Anzahl Partikel grösser als r pro cm³. Unter der r-Achse ist der Radius r*, die Masse wasserlöslicher Substanz, sowie das Sättigungsverhältnis S* des kritischen Punktes angegeben. (nach LUDLAM, 1980).

falls die Feuchte zunimmt, und zwar solange bis ein kritischer Radius r* und ein entsprechendes Sättigungsverhältnis S* erreicht wird. Der Wert von S* beträgt dabei oft nur einen Bruchteil von einem Prozent mehr, als der entsprechende Sättigungsdampfdruck (relative Feuchte 100%). Nachdem das Tröpfchen den kritischen Punkt (r*, S*) erreicht hat, kann es auch ohne Zunahme von S zu einem grossen Wolkentröpfchen weiterwachsen. Tröpfchen mit kleineren Radien als r* werden als Dunstpartikel bezeichnet und haben mit den aktuellen Luftverschmutzungsproblemen eine grosse Bedeutung erlangt. Die Figur 2 soll einen Eindruck von den Grössenverteilungen des Aerosols unter verschiedenen meteorologischen Bedingungen vermitteln. Ausführli-

che Beschreibungen der Aerosolteilchen, welche bei der Kondensation eine wichtige Rolle spielen (sogenannte Kondensationskerne), werden von JUNGE (1963), TWOMEY (1977) und vielen anderen (siehe auch Teil III) gegeben.

Nachdem nun Wolkentröpfchen durch heterogene Keimbildung entstanden sind, wachsen sie durch Anlagerung von Wasserdampf (Diffusion) weiter an. Dies lässt sich wie folgt beschreiben:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{S-1}{G} \cdot \frac{1}{r} \qquad (2)$$

Dabei ist G eine Funktion, welche von thermodynamischen Grössen abhängt. Bei einigermassen stationärem Verhalten von S und G ergibt die Integration der Gleichung (2) das folgende Resultat:

$$r(t) = \sqrt{r_0^2 + 2 \cdot \frac{S-1}{G} \cdot t} \qquad (3)$$

Die parabolische Form dieser Wachstumsgleichung zeigt, dass die Massenzunahme des Tröpfchens durch Diffusion zuerst rasch, dann aber immer langsamer erfolgt. Ein Tröpfchen von $r_0 = 5\mu m$ wächst beispielsweise in 30 Sekunden auf $r = 9\mu m$, in weiteren 30 Minuten aber nur noch auf $r = 60\mu m$ (bei S-1=1%) an. Tritt kein anderer Wachstumsprozess auf, so könnten sich also keine Regentropfen ($r = 1000\mu m$) innert nützlicher Frist bilden, geschweige denn Hagelkörner mit Durchmessern von einigen Zentimetern. Der wesentliche Prozess, welcher nun diese Lücke ausfüllt, ist das Zusammenfliessen (Koaleszenz) einzelner Wolkentröpfchen nach Zufallsgesetzen (Stochastik). Dieser Vorgang, welcher durch die sogenannte stochastische Wachstumsgleichung beschrieben wird, kann aus kleinen Wolkentröpfchen innert 20–30 Minuten Regentropfen produzieren; siehe dazu TELFORD (1955), TWOMEY (1966) oder WARSHAW (1967). Die Figur 3 zeigt typische Vertreter von Aerosolteilchen, Wolkentröpfchen und Regentropfen im relativen Grössenvergleich und vermittelt so einen Eindruck von den Dimensionen der Wolkenelemente.

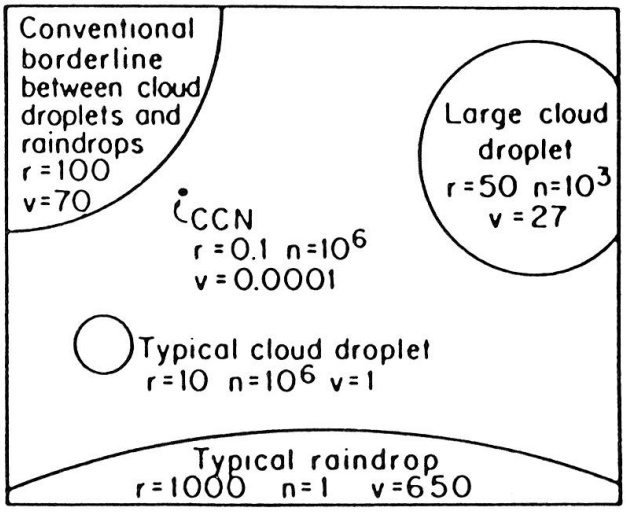


Fig. 3: Typische Grössen von Aerosolteilchen, Wolkentröpfchen und Regentropfen im Vergleich. Angegeben sind der Radius r (Mikrometer), die Konzentration (pro Liter) und die Fallgeschwindigkeit v (Zentimeter pro Sekunde). (nach MCDONALD, 1958).

Der oben skizzierte Vorgang, der, ausgehend von hygroskopischen (wasseranziehenden) Aerosolpartikeln, durch Diffusion Wolkentröpfchen und dann durch Koaleszenz Regentropfen erzeugt, wird als warmer Regen bezeichnet. Er findet sich vor allem in den Tropen, während in den gemässigten Breiten fast der gesamte Niederschlag über den Bergeron-Findeisen-Prozess (mit Eisphase) gebildet wird. Die Entstehung von Eiskristallen ist dabei der erste Schritt, und der benötigt analog zur Bildung von Wolkentröpfchen für die Initialisierung einen Kern (Eiskeim). Dieser ist jedoch im Gegensatz zum Kondensationskern wasserunlöslich. Natürliche Eiskeime weisen ähnliche Kristallstrukturen wie Eis (sechseckig) auf und bestehen aus Tonerden. Die bekannteste künstliche Eiskeimsubstanz ist Silberjodid (AgI), das im Kristallgitter fast vollständig mit derjenigen des Eises übereinstimmt. Silberjodid kann schon ab –4°C Eiskristalle bilden, die entsprechende homogene Keimbildung würde erst bei –40°C einsetzen (Reines Wasser kann bis auf –40°C abgekühlt werden, bevor es spontan gefriert).

Im Gegensatz zu Wolkentröpfchen ist das Wachstum von Eiskristallen wesentlich effizienter, weil der Sättigungsdampfdruck über Eis kleiner ist als über Wasser, (der Unterschied beträgt etwa 10% bei –10°C). Dieser Sachverhalt wird durch die Figur 4 veranschaulicht, die die relativen Wachstumsraten für Eiskristalle und Tröpfchen unter günstigen Bedingungen aufzeigt. Deutlich erkennt man, dass der Eiskristallprozess bei Partikeln mit Durchmessern kleiner als 0.3 mm das Tröpfchenwachstum um einiges überragt. Ein weiterer, wesentlicher Unterschied zwischen Wolkentröpfchen und Eiskristallen ist deren Gestalt (siehe MAGONO und LEE, 1966). Sie besteht bei Temperaturen von 0 bis –3°C aus hexagonalen (sechseckigen) Plättchen, von –3 bis –5°C aus Nadeln, von –5 bis –8°C aus hohlen, prismatischen Säulen, von –8 bis –12°C wieder aus hexagonalen Plättchen und erst von –12 bis –16°C aus den bekannten dendritischen Formen (Schneesterne). Die Wachstumsgeschwindigkeit all dieser Formen ist nicht stark verschieden, wohl aber die Radiusschwelle, bei der unterkühlte Tröpfchen eingefangen werden. So fängt ein hexagonales Plättchen erst ab 70μm (äquivalenter Radius) wirkungsvoll Wolkentröpfchen ein, während ein säulenförmiger Eiskristall diese Schwelle schon bei 40μm erreicht. Bei der künstlichen Regenvermehrung aus unterkühlten Wolken versucht man deshalb, durch eine Impfung säulenförmige Kristalle bei Temperaturen unter –5°C zu produzieren, die dann möglichst rasch Schneeflocken bilden können.

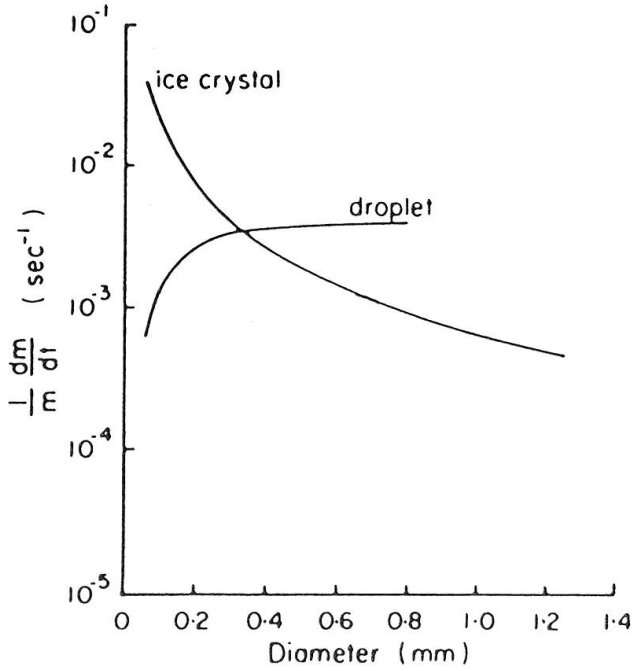


Fig. 4: Relative Wachstumsraten für Eiskristall und Tröpfchen unter günstigen Bedingungen. (nach HOUGHTON, 1950).

In konvektiven Wolken finden sich vor allem Graupelteilchen, die aus einem Eisteilchen und durch Kontakt angefrorenen Wolkentröpfchen bestehen. Das heisst, dass hier der wesentliche Wachstumsprozess durch Gefrieren von unterkühltem Wasser an Eisteilchen erfolgt, während in gleichmässigen Niederschlägen Deposition (Dampf – Eis) und Kontakt (Eis – Eis) vorherrschen. Wie sich im Kapitel 4 zeigen wird, lassen sich die fundamentalen Unterschiede auch in der Struktur der entsprechenden Niederschläge erkennen.

Zusammenfassend lässt sich folgendes feststellen: die Entwicklung einer Wolke nach ihrer Entstehung und im speziellen die Menge und der Charakter des erzeugten Niederschlages, wird stärker durch grossräumige Phänomene, wie beispielsweise Aufwindgeschwindigkeit und Nachschub von Feuchtigkeit gesteuert, als durch die mikrophysikalische Struktur. Diese jedoch bestimmt, wie empfänglich eine Wolke für die Niederschlagsbildung ist, und wieviel Zeit dafür benötigt wird.

3. Niederschlagsgrössenverteilungen und ihre Messung

Wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben wurde, ist die konventionelle Grenze zwischen Wolkentröpfchen und Regentropfen bei einem Radius von 100μm definiert (siehe Figur 3). Die grössten in der Natur vorkommenden Regentropfen weisen Durchmesser von 5–6 mm auf. Noch grössere Tropfen können zwar kurzfristig existie-

ren, nachdem sie durch Koaleszenz gebildet worden sind, sie zerfallen jedoch durch kollisionsbedingtes Aufbrechen schon nach kurzer Zeit wieder in mehrere kleinere Tropfen. Ausführliche Untersuchungen in dieser Richtung wurden von McTAGGERT und LIST (1975) durchgeführt. Die Form, insbesondere die Abweichung von der kugelförmigen Gestalt und die Lebensdauer der «grössten» Regentropfen, hat in letzter Zeit eine zunehmende Bedeutung erlangt, seit Radargeräte mit verschieden polarisierter Strahlung in Gebrauch sind, die einen wesentlichen Fortschritt in bezug auf die quantitative Niederschlagsmessung versprechen (SELIGA und BRINGI, 1976). Der sinnvolle Einsatz von Radargeräten verlangt Kenntnisse über die Grösse der Tropfen und ihre Verteilung im zu untersuchenden Niederschlag, weil dadurch eine direkte Bestimmung der Beziehung zwischen der Radarreflektivität Z (rückgestreute Energie des Radarstrahls, bestimmt durch Grösse und Dichte der Niederschlagspartikel) und der Niederschlagsintensität R möglich wird. Eine solche Z-R Beziehung ist unerlässlich für eine flächendeckende Niederschlagsmessung mittels Radar, siehe dazu Joss und WALDVOGEL (1987).

3.1 Einige Messprinzipien zur Erfassung von Tropfengrössenverteilungen

a) Die Filterpapier-Methode

Ein sehr einfaches Verfahren zur Messung der Grössenverteilung von Regentropfen, das schon von WIESNER (1895), aber vor allem von DIEM (1956) an den verschiedensten Orten angewendet wurde, besteht in der Exposition eines mit einem Eosin-Talkum-Gemisch präparierten Filterpapiers. Die Tropfen bilden darauf rote, kreisförmige Flecken, deren Durchmesser eine Funktion der Tropfengrösse ist. Anhand einer Eichkurve kann die Tropfengrösse bestimmt und die Verteilung ausgezählt werden. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Einfachheit, der Nachteil im Arbeitsaufwand, um eine aussagekräftige Stichprobe zu erhalten.

b) Die Tropfenkamera

Ein zweites, insbesondere in Amerika vom Illinois State Water Survey (JONES und DEAN, 1953) vielfach verwendetes Gerät zur Bestimmung der Grössenverteilung von Regentropfen, ist die Tropfenkamera. In regelmässigen Abständen werden mit einer Kamera die, von einem Blitzlicht im Durchlicht beleuchteten, Tropfen photographiert. Der Nachteil besteht wiederum in der grossen Auswertearbeit. In diesem Falle ist sie sogar noch grösser als beim Filterpapier, weil im Verhältnis zu den grossen Tropfen wesentlich mehr kleine gezählt werden müssen. Die vielen kleinen Tropfen fallen langsamer und bleiben damit länger im Bildausschnitt der Tropfenkamera als die weniger häufigen, grossen Tropfen. Letztere aber tragen viel zum Wasservolumen (proportional zur dritten Potenz des Tropfendurchmessers) und zur Radarreflektivität (proportional zur sechsten Potenz des Durchmessers) bei, weshalb grosse Tropfen in genügender Anzahl erfasst werden müssen. Die Auswertearbeit für eine aussagekräftige Stichprobe wird sehr gross, wenn die einzelnen Aufnahmen von Hand zu analysieren sind, wie dies der Fall ist, wenn man sich auch für die Form der Tropfen interessiert.

c) Das Distrometer

Das Distrometer (Joss und WALDVOGEL, 1967) verwandelt die vertikale Impulskomponente eines auf seine Auffangfläche (50 cm^2) fallenden Tropfens in ein elektrisches Signal. Die Signalamplitude ist abhängig vom mechanischen Impuls des auffallenden Tropfens und damit abhängig von der Tropfengrösse. Da die Fallgeschwindigkeit des Tropfens (= Auftreffgeschwindigkeit) auch durch den Tropfendurchmesser bestimmt ist, gibt es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Durchmesser des Tropfens und der durch ihn verursachten Signalamplitude beim Aufprall auf das Distrometer. Fehlerquellen, wie die Abhängigkeit der Auftreffgeschwindigkeit von der vertikalen Windgeschwindigkeit und der Turbulenz der Luft über dem Instrument, oder die Oszillationen der Tropfen um ihre Gleichgewichtsform, können zwar im Einzelfall zu Abweichungen von +/–2% bei der Bestimmung des Durchmessers führen (Joss und WALDVOGEL, 1977), sind aber im allgemeinen bei der Beurteilung der Tropfengrössenverteilung gegenüber den durch die Kleinheit der Stichproben verursachten Fehlern, vernachlässigbar (Joss und WALDVOGEL, 1969). Mit dem Distrometer können Tropfen im Bereich zwischen 0.3 und 5.5 mm Durchmesser gezählt werden. Dabei wird die von jedem Tropfen auf den Auffangkörper aus-

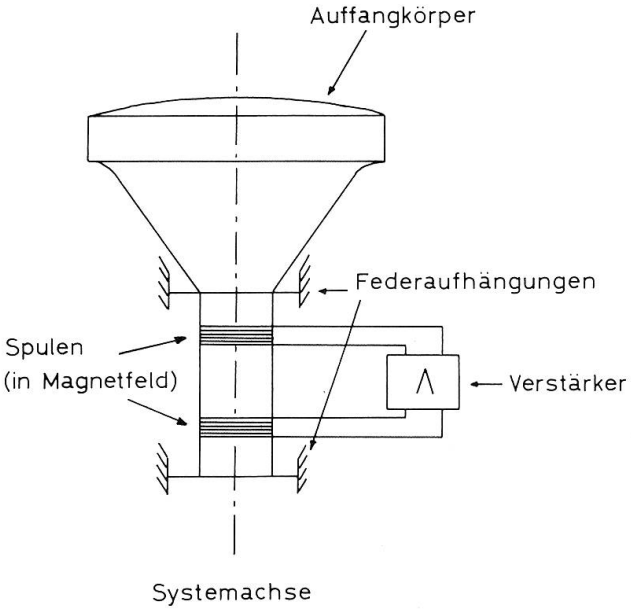


Fig. 5: Das automatische Kompensationsprinzip des Auffangsystems. Die Spulen befinden sich je in einem radialen Magnetfeld, das ganze System wird durch die Federaufhängung in Ruhe gehalten. Ein nun auffallender Tropfen übt auf den Auffangkörper eine Kraft K aus, wodurch in der oberen Spule eine Spannung induziert wird. In einem Regelkreis wird diese der unteren Spule verstärkt zugeführt. Der Auffangkörper erfährt dadurch eine von der unteren Spule erzeugte Kraft, welche in jedem Moment die ursprüngliche Kraft K kompensiert. (nach Joss und WALDVOGEL, 1967).

geübte Kraft durch einen elektrischen Strom in einem Magnetfeld automatisch kompensiert (siehe Figur 5). Dadurch ist das Gerät schnell genug, um im natürlichen Regen die zur Bestimmung der Regenmenge und der Radarreflektivität massgebenden, grossen Tropfen ohne wesentliche Korrekturfaktoren registrieren zu können. Lediglich zur Messung der viel häufigeren, kleinen Tropfen sind Korrekturfaktoren notwendig, die die Tatsache berücksichtigen, dass oft kleine Tropfen auftreffen, bevor sich das System nach einem grossen beruhigt hat.

d) Optische Instrumente

Des weiteren sind auch vereinzelt spezielle optische Instrumente zur Messung von Grössenverteilungen im Einsatz, die den Schatten eines Niederschlagspartikels auf lichtempfindliche, linienförmig angeordnete Photoelemente abbilden und diesen, je nach Typ des Messinstrumentes, ein- oder zweidimensional vermessen (Particle Measuring Systems PMS Inc., Boulder, Colorado/U.S.A.). Solche Instrumente werden vor allem für Flugzeugmessungen eingesetzt.

3.2 Grössenverteilungen von Niederschlagspartikeln

Exponentielle Grössenverteilungen der Form

$$N(D) = N_0 \cdot \exp(-\Lambda \cdot D) \qquad (4)$$

stellen eine recht gute Näherung für Niederschlagspartikel dar. Dabei bedeutet N(D) die Anzahl Partikel pro m^3 und pro Durchmesserintervall (mm), N_0 ist der Wert bei $D = 0$ und Λ entspricht der Abnahme der exponentiellen Verteilung, bzw. der Steigung der Geraden in einer linear-logarithmischen Darstellung. Dies gilt sowohl für Regentropfen (MARSHALL und PALMER, 1948), Schneeflocken (GUNN und MARSHALL, 1958; SEKHON und SRIVASTAVA, 1970) wie auch für Hagelkörner (BECKWITH, 1960). Beispielsweise geben GUNN und MARSHALL für Schnee die folgenden Parameterbeziehungen an:

$$N_0 = 3.8 \cdot 10^3 \cdot R^{-0.87} \qquad m^{-3}mm^{-1} \quad (5)$$

$$\text{bzw. } \Lambda = 2.55 \cdot R^{-0.48} \qquad mm^{-1} \quad (6)$$

Dabei hängen beide Parameter von der Niederschlagsintensität R (in mm/h) ab. Wegen der sehr komplexen und vielfältigen Formen von Schnee, wird üblicherweise der Durchmesser des geschmolzenen Niederschlagspartikels für die Grössenverteilung angegeben. Für mittlere Regentropfenspektren erhalten MARSHALL und PALMER folgende Parameterwerte:

$$N_0 = 8000 \qquad m^{-3}mm^{-1} \quad (7)$$

$$\Lambda = 4.1 \cdot R^{-0.21} \qquad mm^{-1} \quad (8),$$

dabei wird N_0 als konstant, d. h. unabhängig von der Regenintensität R, angegeben. Seit dem Einsatz automatischer Messsysteme wurde es möglich, Tropfengrössenverteilungen kontinuierlich zu registrieren. Es zeigte sich, dass Tropfenspektren in gleichmässigen (stratiformen) und in noch viel stärkerem Masse in ungleichmässigen Regenfällen

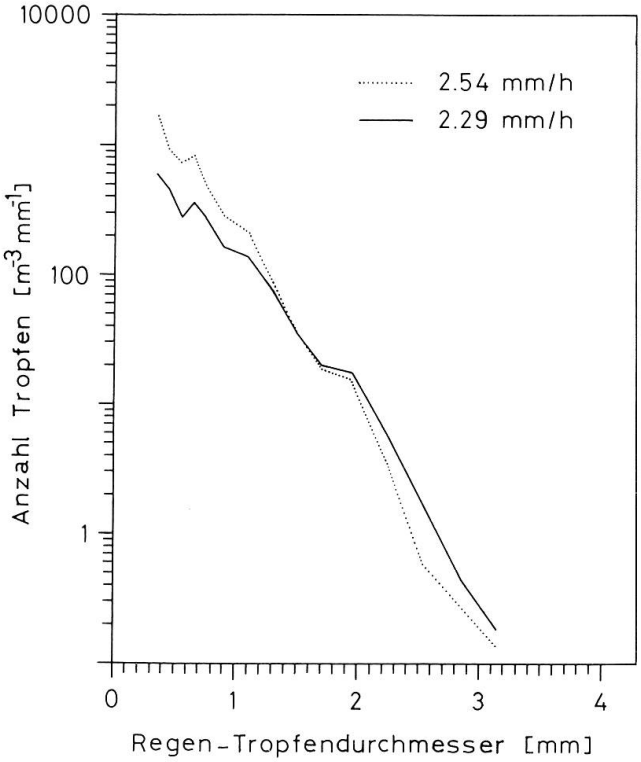


Fig. 6: Gemittelte Regentropfenspektren vom 7./8. April 1987, 0100–0200 Ortszeit, gemessen an den Stationen Greppen (——) und Seeboden (.....).

erhebliche Abweichungen von der mittleren Verteilung, wie sie durch die Gleichungen (4), (7) und (8) angegeben wird, aufweisen können. Und zwar betrifft dies sowohl die Variation der «Konstanten» N_0 (WALDVOGEL, 1974), als auch die Form der Verteilung, d. h. die Abweichungen vom exponentiellen Spektrum (ULBRICH, 1983; STEINER und WALDVOGEL, 1987). Strukturänderungen im Niederschlag manifestieren sich in den Tropfenspektren, mitunter auch ohne dass eine Änderung in der Regenintensität zu bemerken ist.

Die mittleren Regentropfengrössenverteilungen, die während des Messeinsatzes vom 7./8. April 1987 in Seeboden bzw. in Greppen von den beiden Distrometern gemessen wurden, werden in der Figur 6 aufgezeigt. Deutlich erkennt man, dass auf der Höhe Seeboden mehr kleine und dafür weniger grosse Tropfen registriert wurden als in der unteren Station. Dies lässt sich folgendermassen erklären: Durch Koaleszenz werden kleine Tropfen von grossen eingefangen, wodurch diese weiter anwachsen (siehe Kapitel 2). Dieser Sachverhalt wurde anhand von Modellrechnungen überprüft, und es konnte die Grössenverteilung von Seeboden sowohl qualitativ als auch quantitativ in diejenige von Greppen überführt werden; der Unterschied in der Niederschlagsintensität beruht auf Verdunstungsverlusten der Tropfen auf ihrem Fallweg nach unten.

3.3 Energieflüsse im Niederschlag

Fallende Regentropfen besitzen eine kinetische Energie, welche beim Auftreffen auf den Boden vernichtet bzw. umgewandelt werden muss. Durch den Aufprall können dabei Humuspartikel losgelöst und mit oberflächlich abfliessendem Niederschlagswasser, das vom Boden nicht mehr aufgenommen werden kann, wegtransportiert werden (EKERN, 1950; WISCHMEIER und SMITH, 1958). Diese Form der Bodenerosion bekommt vor allem in der Kombination von hoher Niederschlagsintensität und grossen Niederschlagsmengen ein bedeutendes Ausmass (SCHAUB, 1985). Der Niederschlag ist jedoch nur ein Faktor, welcher die Bodenerosion beeinflusst, daneben spielen auch die physikalischen Eigenschaften des Bodens, der Vegetationszustand, die Topographie sowie eventuell bereits vorhandene Schutzmassnahmen eine Rolle.

Bei der Bodenerosion spielt also die Energie, welche im Niederschlag steckt, eine wesentliche Rolle. Der gesamte Energiefluss durch eine Fläche und pro Zeit lässt sich aus der Integration über die Grössenverteilung und die einzelnen Energien der Niederschlagspartikel berechnen:

$$\dot{E}_k = 3\pi \cdot 10^{-4} \cdot \int N(D) \cdot D^3 \cdot v^3 \, dD \qquad (9).$$

Die Einheit von $\dot{E}_k$ ist dabei in Joule pro Quadratmeter und pro Stunde ($Jm^{-2}h^{-1}$), wobei D in mm und v in m/s eingesetzt werden müssen. Dieser Energiefluss ist mit der Niederschlagsintensität R eng verknüpft, der

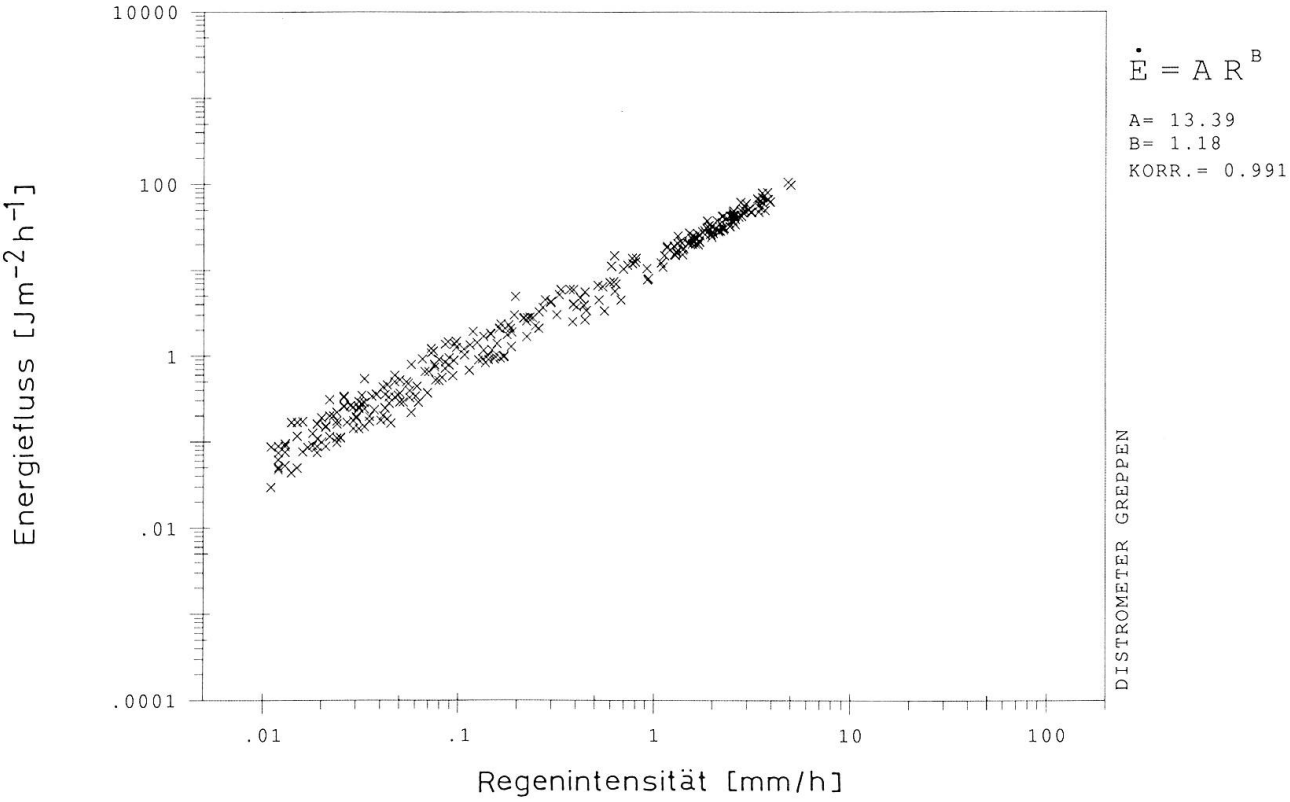


Fig. 7: Zusammenhang zwischen der Regenintensität R und dem Energiefluss $\dot{E}_k$ des Niederschlages vom 7./8. April 1987, 2235–0515 Ortszeit.

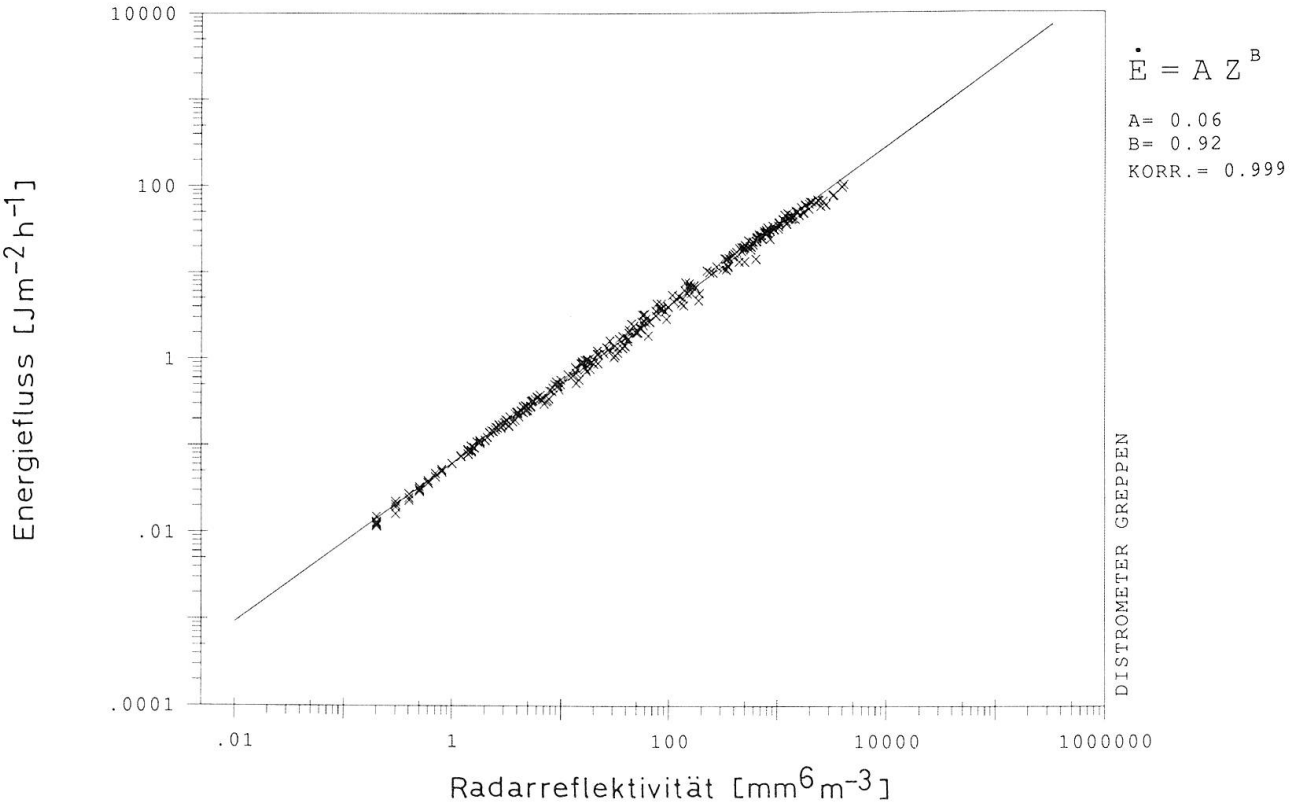


Fig. 8: Zusammenhang zwischen der Radarreflektivität Z und dem Energiefluss $\dot{E}_k$ des Niederschlages vom 7./8. April 1987, 2235–0515 Ortszeit.

Zusammenhang lässt sich durch das folgende empirische Gesetz ausdrücken:

$$\dot{E}_k = 13 \cdot R^{1.2} \qquad (10),$$

wobei R in mm/h eingesetzt wird (siehe dazu Figur 7).

Auch heute werden immer noch punktuelle Niederschlagsmessungen verwendet, um die Bodenerosion durch den Niederschlag zu erforschen und abzuschätzen. Hier könnte das Radar, mit seiner Möglichkeit, Niederschläge flächendeckend zu erfassen, einen zukunftsweisenden Fortschritt anbieten. Man benötigt dazu eine Beziehung zwischen der Radarreflektivität Z und dem Energiefluss $\dot{E}_k$. Eine solche Beziehung kann aus gemessenen Grössenverteilungen bestimmt werden. Für Regen ergibt sich der folgende, experimentell gefundene Zusammenhang:

$$\dot{E}_k = 0.06 \cdot Z^{0.9} \qquad (11),$$

wobei Z in mm^6m^{-3} eingesetzt werden muss. Die hohe Korrelation (Mass für die Stärke einer Beziehung, mit Maximum 1) dieser Beziehung wird durch die Figur 8 eindrücklich demonstriert. Sie lässt sich auch theoretisch sehr einfach zeigen: Die Fallgeschwindigkeit eines Regentropfens ist ungefähr proportional zu dessen Durchmesser. Daraus ergibt sich mit der Formel (9) eine Proportionalität zwischen dem Energiefluss und der sechsten Potenz des Tropfendurchmessers, diese wiederum ist aber auch direkt proportional zur Radarreflektivität Z. Demzufolge ist der Energiefluss im Niederschlag direkt proportional zur Radarreflektivität, und man kann infolgedessen mittels Radar den Energieeintrag auf den Erdboden flächendeckend abschätzen.

4. Niederschlagssysteme

Die Struktur von Niederschlägen konnte erst seit dem Einsatz von Wetterradargeräten studiert werden, also seit etwa 30 Jahren. Mit den meisten neueren Geräten erhält man qualitative Angaben von Niederschlägen, wie beispielsweise Entstehungsort, Verlagerungsgeschwindigkeit, Ausdehnung, Informationen über die Stärke des Niederschlags, Existenz einer Schmelzzone (sogenanntes Helles Band), usw. Eine genaue quantitative Niederschlagsmessung oder die Bestimmung der Art der Niederschlagsteilchen (Graupel, Hagel, Schnee oder Regen) ist jedoch noch nicht routinemässig möglich. Es ist aber vor allem im letzten Jahrzehnt gelungen, eine ziemlich genaue Kenntnis über die Struktur und die Wechselwirkung zwischen Mikrophysik und Dynamik der verschiedenen Niederschläge zu erarbeiten.

Schon frühe Radarmessungen zeigten auffallende Muster in bestimmten Niederschlagssituationen. Dies illustriert die Figur 9. Die ersten drei Beispiele von Niederschlägen wurden durch a) ein Tiefdruckgebiet, b) eine Kaltfront und c) eine schwache tropische Störung ausgelöst. Das vierte Beispiel (d) zeigt die typische Bandstruktur eines tropischen Wirbelsturmes. In unseren Breiten werden die Niederschläge meist durch Fronten ausgelöst. BROWNING (1985) untersuchte viele solche Systeme und fand die typischen Band- und Zellenstrukturen (Figur 10), welche durch entsprechende dynamische Gesetze hervorgerufen werden.

Wesentlich mächtigere Zellen als in Figur 10 dargestellt, finden sich in starken Hagelgewittern, wie sie beispielsweise von BROWNING et al. (1976) mit Hilfe von konventionellen Radars, Doppler-Radars und Flugzeugen studiert wurden (siehe Figur 11). Diese Art von kombinierten Messungen ermöglicht nicht nur eine präzise Rekonstruktion der zeitlichen Entwicklung der Niederschlagszellen, sondern auch, dank der vorhandenen in situ Messungen, eine Interpretation der Radardaten in bezug auf ihre mikrophysikalische Struktur.

Ein Überblick atmosphärischer Niederschlagssysteme, ausgehend von Zyklonen (Frontensystemen) und Gewittern mittlerer Breiten bis zu tropischen Wolkenklustern,

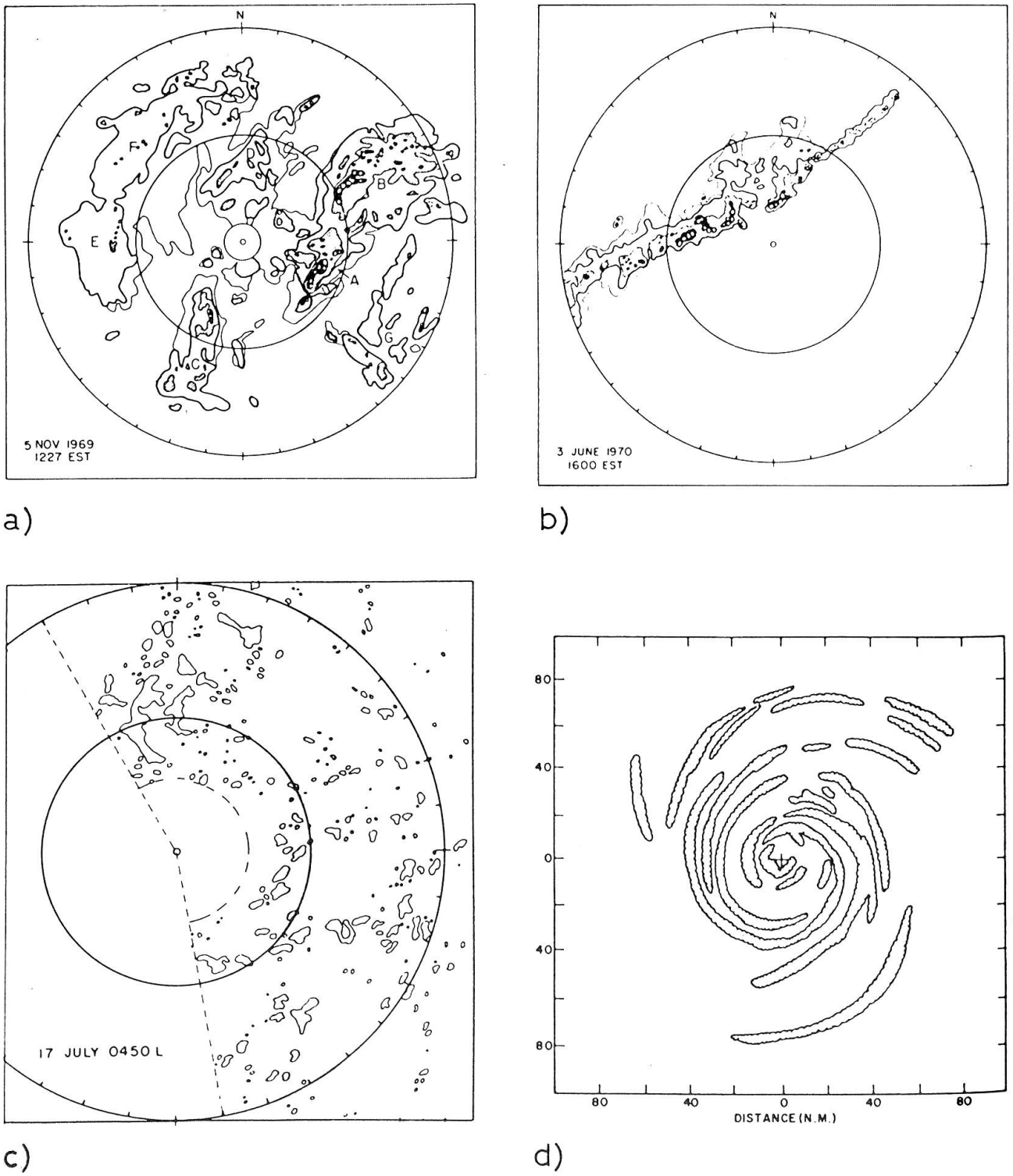


Fig. 9: Beispiele von mesoskaligen Niederschlagsgebieten und Bandstrukturen wie sie vom Radar gesehen werden: a) Tiefdruckgebiet; b) Kaltfront; c) konvektive Zellen bei Barbados und d) Radarechos des Hurrikans Dora vom 4. September 1964. (nach HARROLD und AUSTIN, 1974).

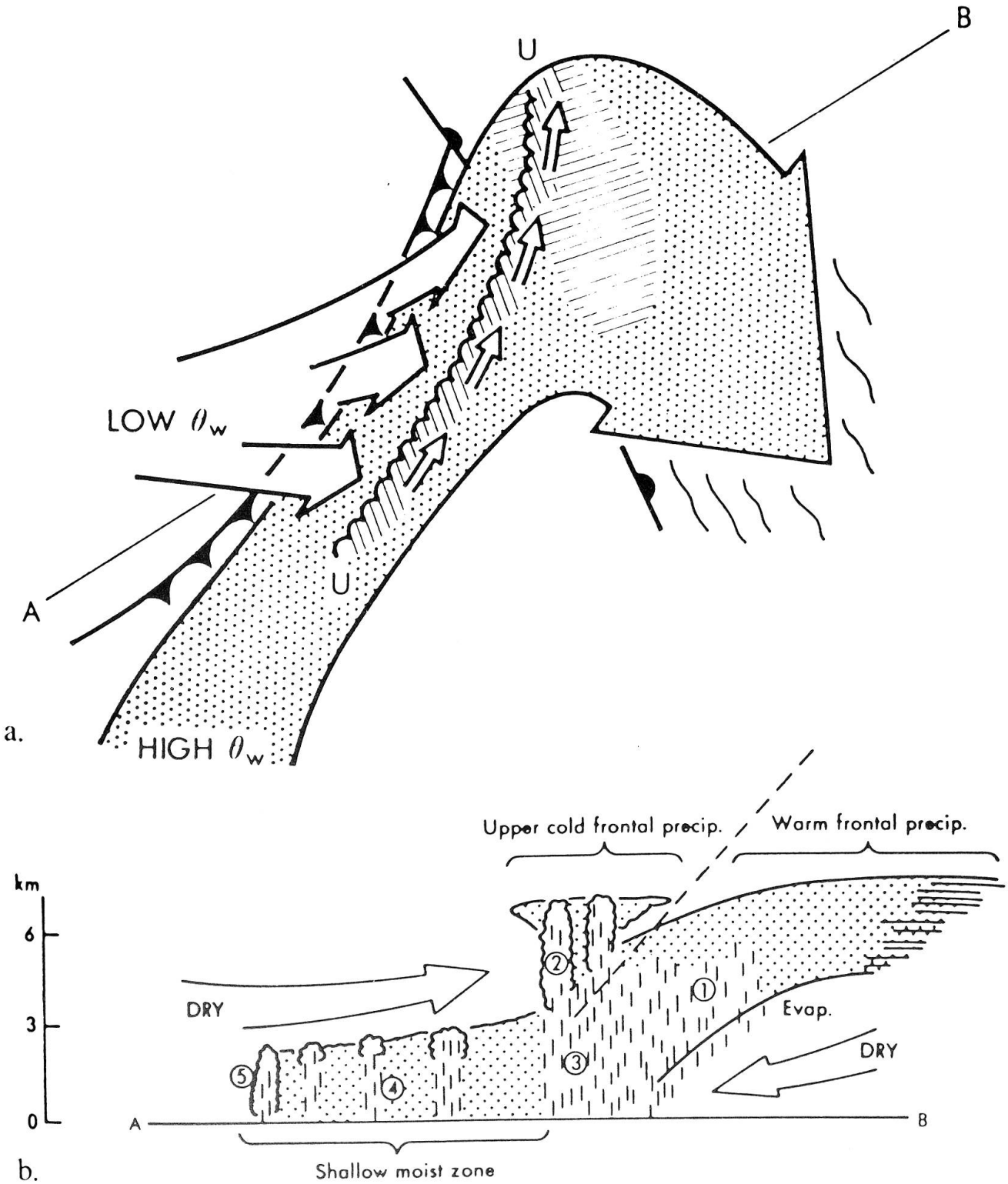


Fig. 10: Schematischer Grundriss (a) und Aufriss entlang der Linie AB (b) eines Frontensystems. In a) repräsentiert UU die obere Kaltfront. Die schraffierten Gebiete markieren Niederschläge im Zusammenhang mit der oberen Kaltfront, sowie der Warmfront. Die Zahlen in b) stehen für folgende Niederschlagstypen: 1) Warmfrontniederschlag; 2) konvektiven Niederschlag produzierende Zellen, verursacht durch die obere Kaltfront; 3) Niederschlag von der oberen Kaltfrontkonvektion, welcher durch die aufsteigende Warmluft fällt; 4) schwache Niederschläge zwischen der oberen Kaltfront und der Bodenkaltfront und 5) Niederschläge mit der Bodenkaltfront. (nach BROWNING, 1985).

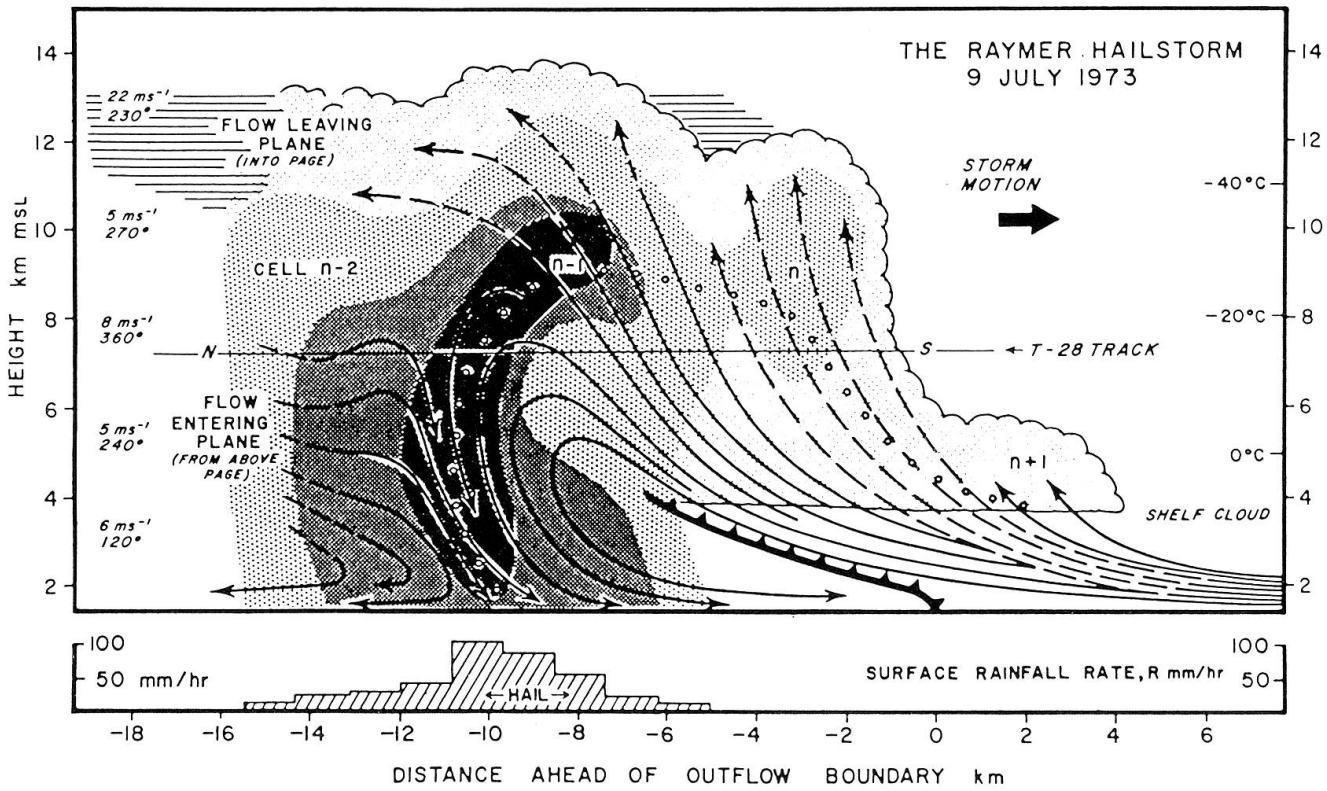
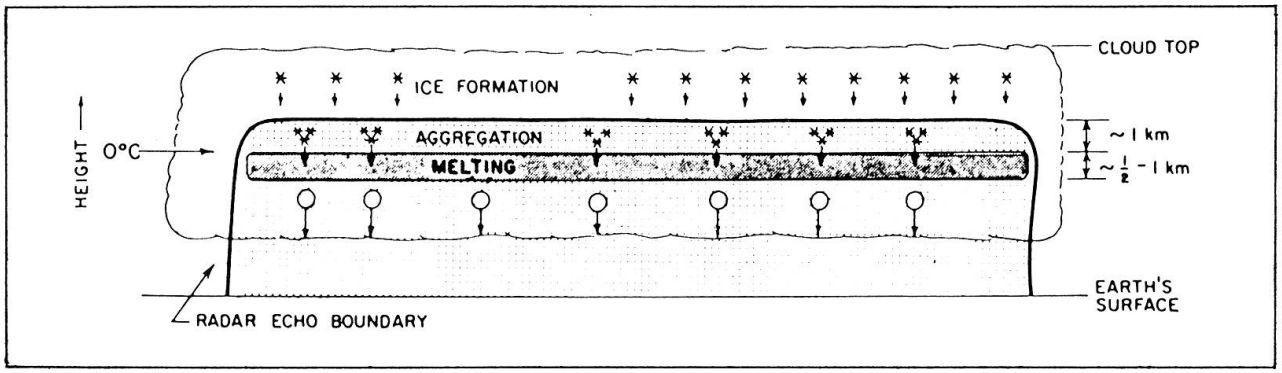


Fig. 11: Schematische Darstellung des Raymer Hagelgewitters. Die Linien zeigen Stromlinien relativ zum Gewitter. Die kleinen Kreise bedeuten eine Trajektorie eines wachsenden Hagelkorns, vom Wolkentröpfchen bis zum Hagelkorn. Die sichtbaren Wolkenumrisse sind eingezeichnet, Radarreflektivitäten von 35, 45 und 50 dBZ sind mit zunehmend dichter punktierten Flächen angedeutet. (nach BROWNING et al., 1976).

Hurrikanen und Monsunen zeigt, dass all diese Systeme durch zwei Konzepte (stratiform und konvektiv) sehr gut beschrieben werden können (HOUZE, 1981). Die Figur 12 veranschaulicht deutlich die wesentlichen Unterschiede der beiden Niederschlagstypen. Im stratiformen Fall (Figur 12a) wachsen Eispartikel während ihres Herunterfallens aus oberen Wolkenregionen. Kommen diese Eisteilchen dann in wärmere Zonen, mit Temperaturen über 0 °C, so beginnen sie zu schmelzen und werden zu Regentropfen. Eine solche Schmelzzone wird vom Radar als «Helles Band» mit hohen Reflektivitäten gesehen; daher stammt auch die Bezeichnung «Bright Band». Im konvektiven Niederschlag (Figur 12b) hingegen, beginnen die Teilchen in den unteren Wolkenregionen zu wachsen und werden durch die Aufwinde in grössere Höhen verfrachtet. Sobald die Niederschlagspartikel nicht mehr ausgeschwebt werden können, beginnen sie zu fallen, was dann zu den schauerartigen, vor allem vertikal ausgerichteten Niederschlägen führt. Mit den modernen Beobachtungsinstrumenten lässt sich nun sichtbar machen, dass die meisten Niederschlagssysteme eine Kombination beider Typen beinhalten: beispielsweise sind in stratiformen Landregen auch kleinere, konvektive Zellenstrukturen zu erkennen, und umgekehrt gehen Gewitter oder Schauer, nachdem sie ihren Höhepunkt erreicht haben, oft in einen gleichmässigen Niederschlag über.

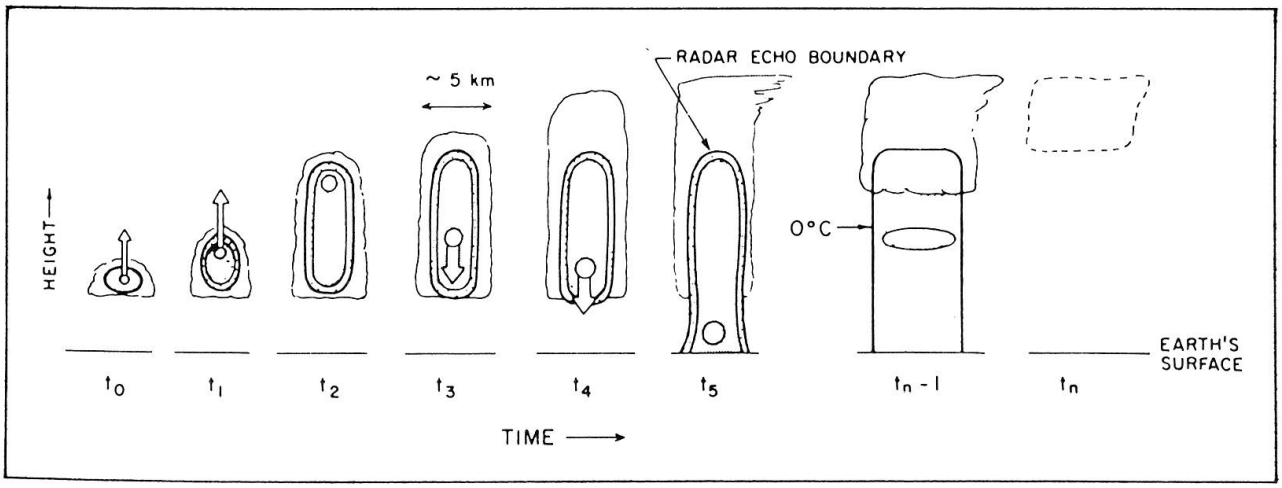
5. *Die winterliche Niederschlagssituation an der Rigi*

Mit Ausnahme der sommerlichen Schauer oder Gewitter zeigen fast alle Niederschläge in der Schweiz eine stratiforme Grundstruk-



a)

Fig. 12a: Schema des stratiformen Niederschlagsprozesses. Ausgezogene Linien sind Radarreflektivitätskonturen, die dunkle Schattierung in der Schmelzzone deutet auf die maximalen Reflektivitäten hin. (nach HOUZE, 1981).



b)

Fig. 12b: Schema des konvektiven Niederschlagsprozesses. Die Wolke wird in verschiedenen Entwicklungsstadien t_0, $t_1 \ldots t_n$ gezeigt: Wachsende Niederschlagspartikel werden durch Aufwinde in der Wolke hinaufgetragen bis zum Zeitpunkt t_2. Dann beginnen sie relativ zum Grund zu fallen und erreichen ab t_5 den Boden. Nach t_5 kann die Wolke sich auflösen oder aber noch für eine bestimmte Zeit in einem etwa stationären Zustand weiterbestehen, bevor sie zerfällt (t_{n-1}, t_n). Ausgezogene, dicke Linien deuten Gebiete an, welche vom Radar gesehen werden können. (nach HOUZE, 1981).

tur, wie sie in Figur 12a gezeigt wird: Entstehung und Wachstum der Niederschlagspartikel über die Eisphase und bei entsprechendem Temperaturprofil eine Schmelzzone mit dem Übergang von Schneeflocken zu Regentropfen. Anhand eines Fallbeispiels (7./8. April 1987; meteorologische Situation siehe Teil I) wird im folgenden ausführlich auf die stratiforme Niederschlagssituation eingegangen.

5.1 Die vertikale Struktur

Stratiforme Niederschlagssituationen sind vor allem von der vertikalen Struktur her interessant: das charakteristische Merkmal ist das sogenannte Helle Band, d.h. die Schmelzzone, die durch eine starke Erhöhung der Reflektivität, sowie einen markanten Fallgeschwindigkeitssprung der Niederschlagsteilchen, gekennzeichnet wird (siehe Figur 13). Der starke Anstieg der Reflektivität wird durch das Schmelzen der Eispartikel hervorgerufen: die nunmehr nasse Oberfläche der Schneeflocken hat eine ca. fünfmal grössere Rückstreueigenschaft als eine trokkene. Die sprunghafte Zunahme der Fallgeschwindigkeit der zu Regentropfen geschmolzenen Eisteilchen bewirkt anderer-

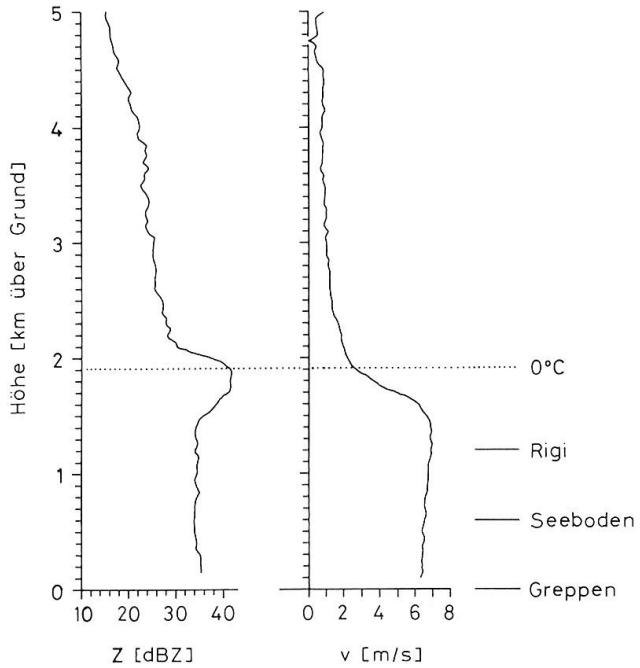


Fig. 13: Gemittelte Vertikalprofile der Radarreflektivität Z und der Doppler-Geschwindigkeit v vom 8. April 1987, 0100–0200 Ortszeit. Die Nullgradgrenze wurde aus den Daten des automatischen Messnetzes (ANETZ) der Schweizerischen Meteorologischen Zentralanstalt (SMA) bestimmt.

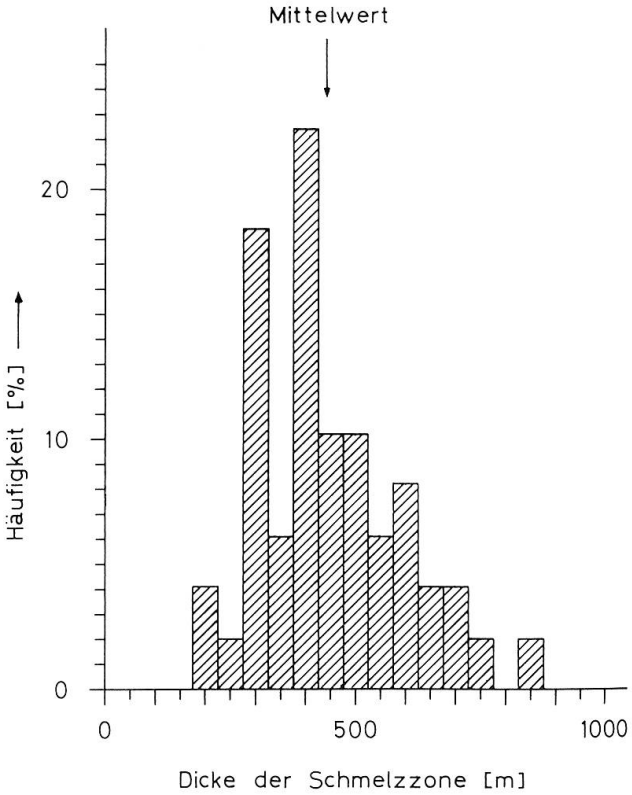


Fig. 14: Spektrum der vertikalen Ausdehnung der Schmelzzone während des Messeinsatzes vom 7./8. April 1987. Die Dicken der Schmelzzone wurden aus den Doppler-Radardaten bestimmt. Der Mittelwert der Verteilung liegt bei 447 m, die Standardabweichung beträgt 145 m. Innerhalb des Bereiches Mittelwert +/– eine Standardabweichung liegen 81% der Daten.

seits eine Abnahme der Anzahlkonzentration der Niederschlagsteilchen pro Einheitsvolumen, infolgedessen geht die hohe Reflektivität wieder zurück. Die vertikale Ausdehnung einer solchen Schmelzzone wird vom Radar im Mittel auf 400–500 Meter Dicke angezeigt, kann aber im Einzelfall bis gegen 1000 Meter gehen (siehe Figur 14).

Mit dem mobilen, vertikal gerichteten Doppler-Radar (Figur 15) können Radarreflektivitäts- und Dopplergeschwindigkeitsprofile mit einer vertikalen Auflösung von 50 m gemessen werden. Es können wahlweise 1, 2, 3 oder 6 Vertikalprofile pro Minute aufgenommen werden. Um die Anforderungen bezüglich Genauigkeit der Doppler-Messung zu erfüllen, müssen für jedes Distanzelement 128 aufeinanderfolgende Messungen registriert werden, wobei von jeder einzelnen Messung die Amplitude (Radarreflektivität Z) sowie die Phasenverschiebung des Signals (als Cosinus- und Sinuswert) auf Magnetband aufgezeichnet werden. Die Messung der einzelnen, im Abstand von 50 m übereinanderliegenden Distanzelemente, erfolgt nacheinander von unten nach oben. Auf diese Weise kann innerhalb von 10 Sekunden ein ganzes Höhenprofil von 0 bis 14.25 km über Grund registriert werden. Die Verarbeitung der Messdaten erfolgt nach dem Einsatz am ETH-Rechenzentrum. Die wesentlichen technischen Daten des Doppler-Radars sind in der folgenden Liste zusammengestellt:

Wellenlänge	3.2 cm
Senderleistung	100 kW
Impulslänge	$0.2 \cdot 10^{-6}$ s
Impulsrepetitionsfrequenz	4000 Hz
Strahlöffnungswinkel	2.4°

Fig. 15: Der Doppler-Radar-Bus der Atmosphärenphysik ETH. Auf der Mitte des Daches ist die Antenne des Radars ersichtlich, hinten das Distrometer. An der hinteren Dachkante ist bei Messeinsätzen zusätzlich ein Wippenregenmesser befestigt.

Doppler-Geschwindigkeit:	
– eindeutiger Bereich	–32 bis +32 m/s
– Auflösung	0.5 m/s
Signalrauschpegel des Empfängers	ca. –10 dBZ

Die Figur 16 zeigt einen Ausschnitt aus den Doppler-Radarmessungen vom 7./8. April 1987. Deutlich lässt sich die stratiforme Niederschlagsstruktur erkennen, mit einer Schmelzzone auf etwa 2 km über Grund (Figur 16a). Dies stimmt grundsätzlich gut mit der Figur 12a überein, bei genauerem Betrachten aber sieht man zellenartige Unterstrukturen, die sich auch in der Regenintensität bemerkbar machen (siehe Figur 18). Die gleichmässige Niederschlagsstruktur wird ebenfalls aus der Figur 16b ersichtlich, welche die Doppler-Geschwindigkeiten aufzeigt. Deutlich sieht man auch hier den charakteristischen Sprung in den Fallgeschwindigkeiten der Niederschlagspartikel, der den Übergang von Schneeflocken zu Regentropfen markiert.

5.2 Die horizontale Struktur

Eine andere Perspektive der stratiformen Niederschlagssituation erhält man mit dem in Emmen stationierten Wetterradar, das mit einer Wellenlänge von 10 cm operiert (WALDVOGEL und SCHMID, 1982). Dieses Radar arbeitet im sogenannten PPI-Mode (plan position indicator), d. h. es schneidet einen auf dem Kopf stehenden Kegelmantel aus dem Niederschlagsgebiet und bildet die Schnittfläche auf eine kreisförmige Fläche ab. Die gemessenen Daten werden digital auf Magnetband aufgezeichnet, sowie auch photographisch auf 35 mm Farbfilm festgehalten. Aus den Magnetbandaufzeichnun-

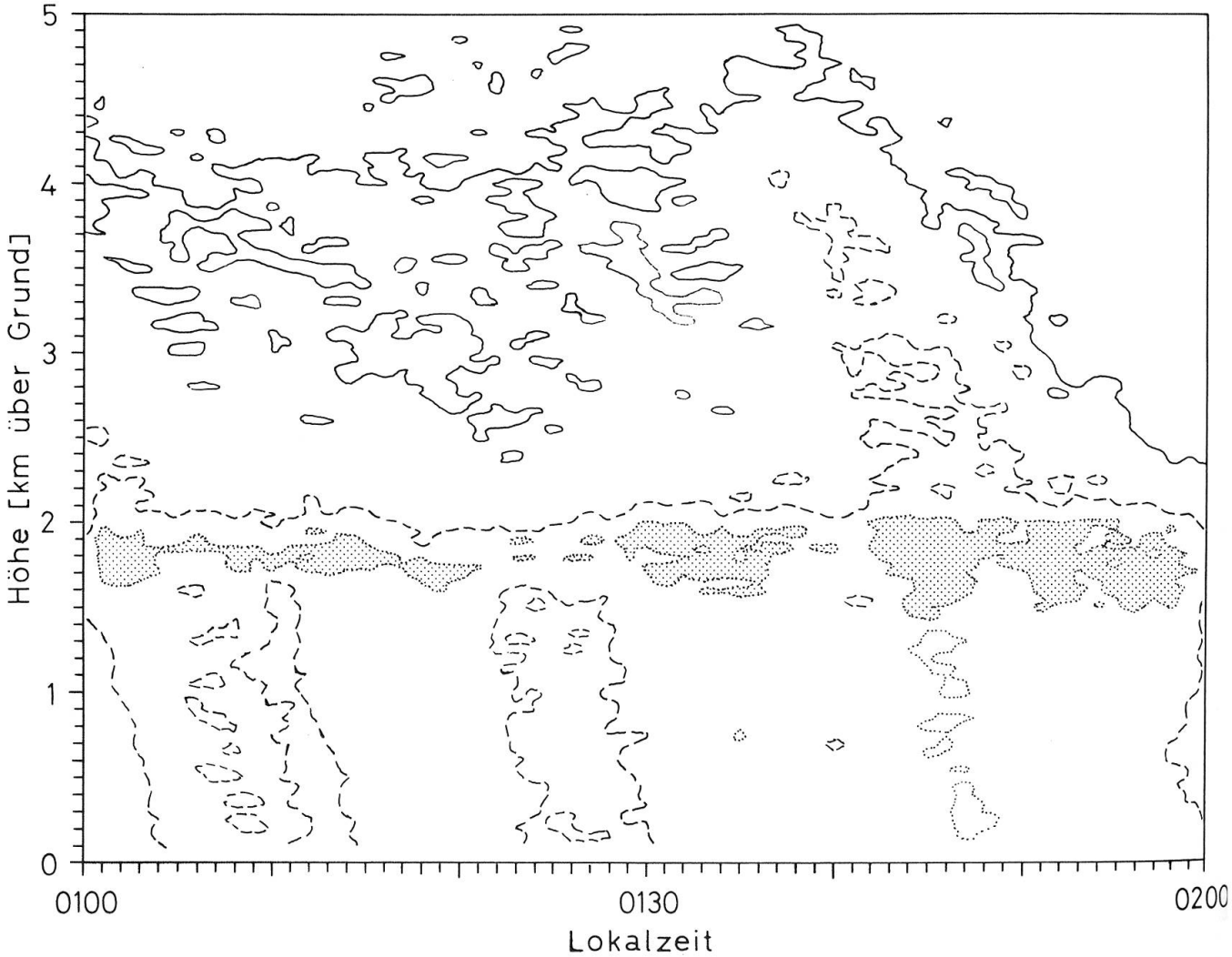


Fig. 16a: Zeit- und höhenabhängige Darstellung der Radarreflektivität Z vom 8. April 1987. Eingezeichnet sind Linien gleicher Reflektivität: 20 (——), 30 (------) und 40 (.....) dBZ. Die höchsten Reflektivitäten in der Schmelzzone sind grau schattiert.

gen können für spezielle Zwecke dreidimensionale Ansichten der Niederschlagszone oder Vertikal- und Horizontalschnitte berechnet werden.

Die Schmelzzone mit den hohen Reflektivitätswerten, wird vom Radarstrahl unter dem Elevationswinkel durchstossen (Figur 17a) und infolge der Rotation der Radarantenne als ringförmiges Gebilde aufgezeichnet (Figur 17b). Solche Abbildungen sind charakteristische Merkmale von Radarmessungen in stratiformen Niederschlägen und nicht zu verwechseln mit Radarechos von Hurrikanen, welche mehrere derartige Ringe aufweisen (siehe Figur 9d). Diese ringförmigen Bänder sind Zonen mit starken Niederschlägen, welche durch die spezielle dynamische Struktur der Wirbelstürme gebildet werden.

5.3 Die dynamische Struktur

Aus den Radarfilmen lassen sich grossräumig sowohl die Zugrichtung als auch die horizontale Verlagerung eines Niederschlagsgebietes bestimmen. Für unser Fallbeispiel vom 7./8. April 1987 ergibt sich eine südwest-nordöstliche Zugrichtung mit einer Verlagerungsgeschwindigkeit der Niederschlagsfront von etwa 30 km/h.

Die horizontalen Luftbewegungen an der Rigi werden direkt aus den Messungen der meteorologischen Parameter (Windrichtung

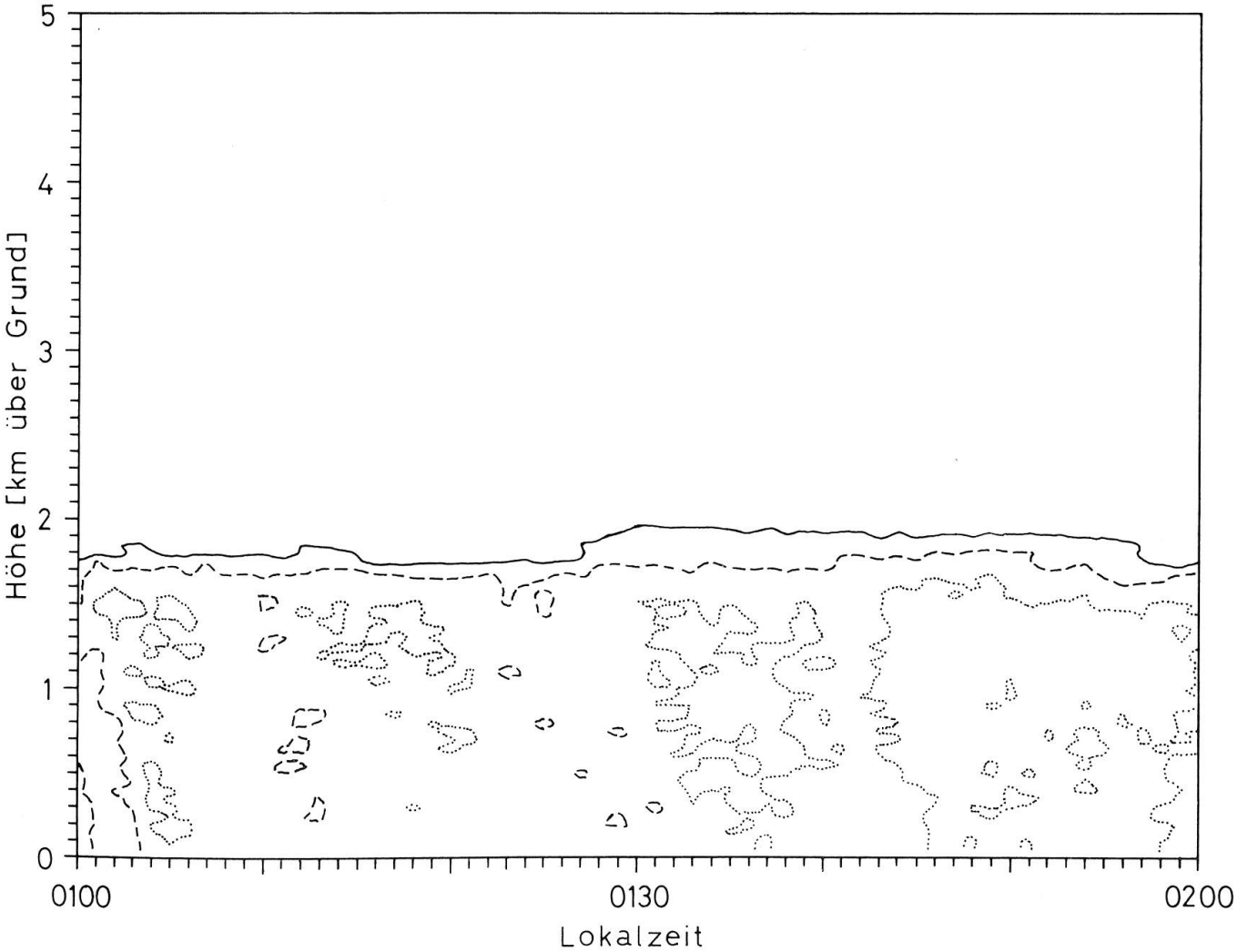


Fig. 16b: Zeit- und höhenabhängige Darstellung der Doppler-Geschwindigkeit v vom 8. April 1987. Eingezeichnet sind Linien gleicher Geschwindigkeit: 3 (——), 5(------) und 7 (.....) m/s.

und -stärke) an den drei Stationen bestimmt. Die vertikale Luftbewegung hingegen, die von grossem Interesse für die Interpretation der Mikrophysik des Niederschlages ist, wird mit Hilfe des Doppler-Radars abgeschätzt. Aus der Figur 18b, welche u. a. einen Vergleich der vom Doppler-Radar auf der Höhe der Station Seeboden gemessenen Fallgeschwindigkeiten mit denjenigen, welche aus den Distrometer-Daten abgeleitet werden können, zeigt, lässt sich für die Zeitperiode nach 01.30 Uhr (Ortszeit) ein leichter Abwind von etwa 1–2 m/s angeben. Ersichtlich ist dies auch aus dem Anstieg der 3 m/s-Dopplergeschwindigkeits-Isolinie in der Figur 16b. In Greppen macht sich dieser

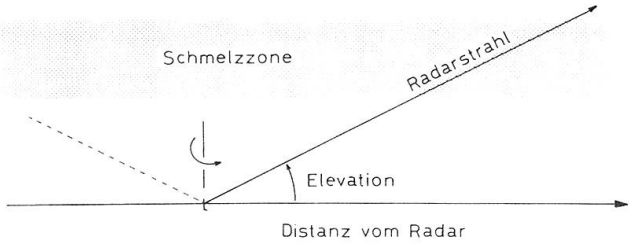


Fig. 17a: Die Schmelzzone aus der Sicht des Wetterradars: Schematischer Aufriss. Der Winkel zwischen dem Radarstrahl und der Horizontalen wird als Elevation bezeichnet und ist verstellbar.

Abwind fast nicht mehr bemerkbar (Figur 18a), da die absteigenden Luftmassen in Bodennähe in die Horizontale umgelenkt

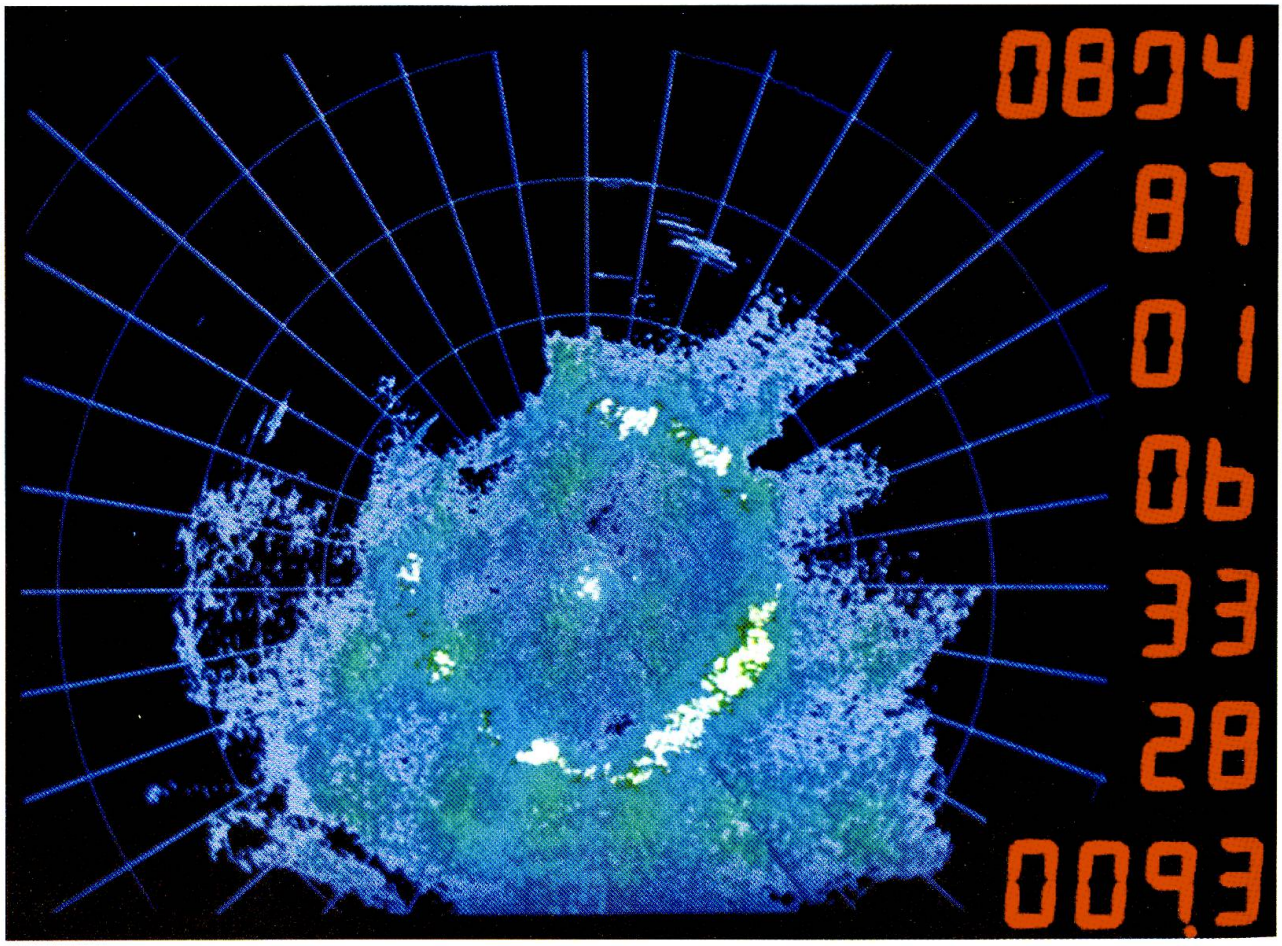


Fig. 17b: Die Schmelzzone aus der Sicht des Wetterradars: PPI-Darstellung vom 8. April 0106 Ortszeit (Elevation 9.3°). Die Reflektivitätsabstufungen sind wie folgt: violett (30), blau (40), türkis (45), grün (50) und gelb (55 dBZ).

werden. Wie von SCHUMANN und WALDVOGEL (1987) gezeigt wurde, können stärkere Auf- bzw. Abwinde für Änderungen der im Niederschlag an den drei Stationen gemessenen Aerosolkonzentrationen verantwortlich gemacht werden, indem z. B. Luftmassen mit grösseren Konzentrationen durch Aufwinde in höhere Regionen verfrachtet werden und umgekehrt.

6. *Zusammenfassung und Ausblick*

Mit den an der Rigi gemessenen Niederschlagsdaten lassen sich diverse Fragestellungen angehen, die weit über die im Projekt WaBoLu definierten Probleme (siehe Teil I) hinausgehen. In erster Linie sollen die Niederschlagsmessungen jedoch über die Struktur und Art, sowie die Dynamik des Niederschlages Auskunft geben und dazu dienen, die Auswertung und Interpretation der untersuchten Auswaschprozesse zu erhellen. Beispielsweise kann die Niederschlagsdynamik für sprunghafte Aerosolkonzentrationsänderungen verantwortlich gemacht werden. Eine ausführliche Beschreibung der Einflüsse des Niederschlages auf die Auswaschvorgänge wird in den nachfolgenden Teilen gegeben.

Speziell niederschlagsphysikalische Fragestellungen können, wie erwähnt, mit diesem Datensatz ebenfalls angegangen werden: es sind dies einerseits Untersuchungen im Zusammenhang mit der Schmelzzone, beispielsweise «Was geschieht aus der Sicht

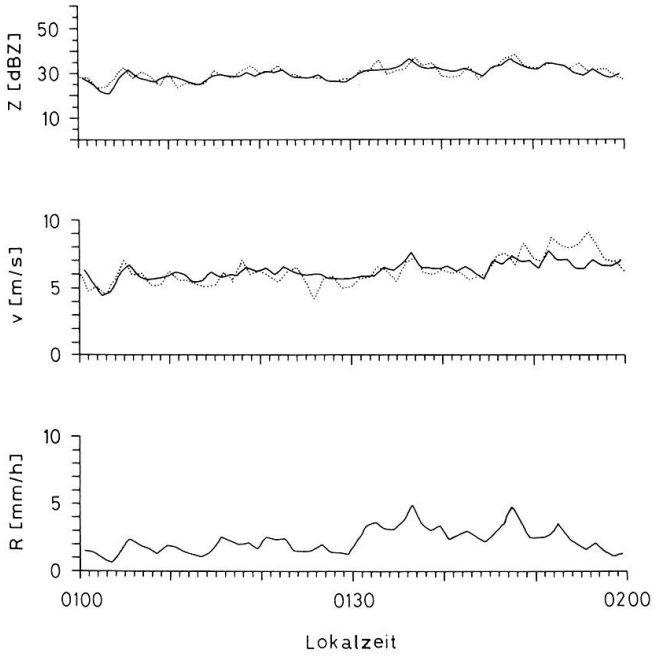


Fig. 18a: Zeitliche Variation der Radarreflektivität Z, der mittleren Fallgeschwindigkeit v der Regentropfen (bzw. der Doppler-Geschwindigkeit = Überlagerung von Fallgeschwindigkeit der Niederschlagspartikel und Luftbewegung) und der Regenintensität R vom 8. April 1987 an der Station Greppen. Die ausgezogenen Linien (——) bedeuten jeweils aus Distrometerdaten berechnete, die gepunkteten Linien (.....) sind direkt vom Doppler-Radar auf einer Höhe von 100 m über Grund gemessene Werte.

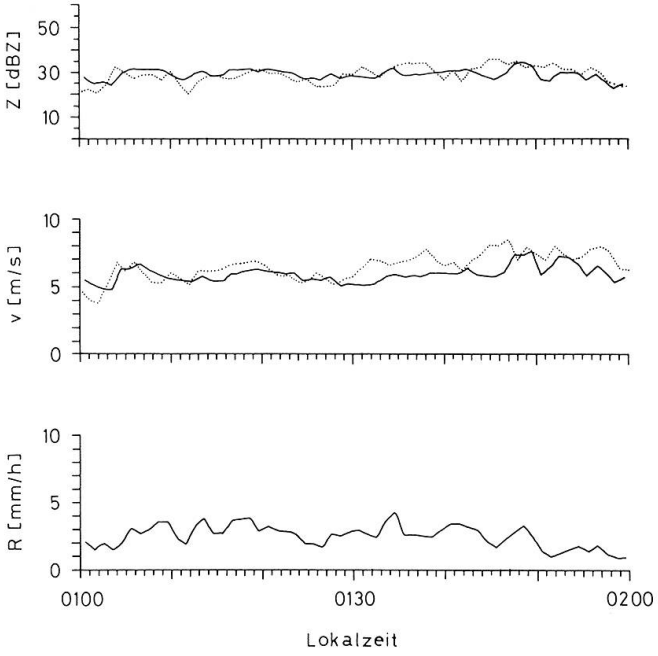


Fig. 18b: Zeitliche Variation der Radarreflektivität Z, der mittleren Fallgeschwindigkeit v der Regentropfen (bzw. der Doppler-Geschwindigkeit) und der Regenintensität R vom 8. April 1987 an der Station Seeboden. Die ausgezogenen Linien (——) bedeuten jeweils aus Distrometerdaten berechnete, die gepunkteten Linien (.....) sind direkt vom Doppler-Radar auf einer Höhe von 600 m über Grund gemessene Werte.

der Mikrophysik in der Schmelzzone?», «Wie verändern sich die Doppler-Spektren während des Schmelzvorganges?», «Wie variieren die Dicke des Hellen Bandes und die Spektren mit der Zeit?», oder «Welchen Einfluss hat die Schmelzzone auf die Grössenverteilungen der Regentropfen?», usw. und andererseits Untersuchungen im Zusammenhang mit der spezifischen Form und Gestalt der Grössenverteilung der Niederschlagspartikel, beispielsweise «Wie sehen die Regentropfenspektren direkt unterhalb der Schmelzzone aus, und wie verändern sie sich auf ihrem Fallweg nach unten?» oder «Wie ist der Zusammenhang zwischen den Niederschlagsenergien und der Bodenerosion?» usw. Im Rahmen dieser Publikation wurde auf einzelne Themen eingegangen, für eine detaillierte Beschreibung wird auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen.

LITERATURVERZEICHNIS

BECKWITH, W. B. (1960): *Analysis of hailstorms in the Denver network 1949–1958. Physics of precipitation.* Amer. Geophys. Union, 348–353.

BROWNING, K. A. (1985): *Conceptual models of precipitation systems.* European Space Agency (esa) Journal, 9, 157–180.

BROWNING, K.A., J.C. FANKHAUSER, J.-P. CHALON, P.J. ECCLES, R.G. STRAUCH, F.H. MERREM, D.J. MUSIL, E.L. MAY and W.R. SAND (1976): *Structure of an evolving hailstorm, Part V: Synthesis and implications for hail growth and hail suppression.* Mon. Weather Reviewe, 104, 603–610.

DIEM, M. (1956): *Zur Messtechnik der Struktur von Wolken und Niederschlag.* Zeiss Werkzeitschrift 38, 89 pp.

EKERN, P.C. (1950): *Raindrop impact as the force initiating soil erosion.* Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 15, 7–10.

FLETCHER, N.H. (1962): *The physics of rainclouds.* Cambridge University Press.

GUNN, K.L.S., and J.S. MARSHALL (1958): *The distribution with size of aggregate snowflakes.* J. Meteor., 15, 452–461.

HARROLD, T.W., and P.M. AUSTIN (1974): *The structure of precipitation systems.* J. Rech. Atmos., 8, 41–57.

HOUGHTON, H.G. (1950): *A preliminary quantitative analysis of precipitation mechanisms.* J. Meteor., 7, 363–369.

HOUZE, R.A., Jr. (1981): *Structures of atmospheric precipitation systems: A global survey.* Radio Science., 16, 671–689.

JONES, J.M.A., and L.A. DEAN (1953): *A raindrop camera.* Research Report No. 3, U. S. Army Contract No. DA-36-039 SC-42446, Illinois State Water Survey, Urbana, Illinois.

JOSS, J., and A. WALDVOGEL (1967): *Ein Spektrograph für Niederschlagstropfen mit automatischer Auswertung.* Pure and Appl. Geophys., 68, 240–246.

JOSS, J., and A. WALDVOGEL (1969): *Raindrop size distributions and sampling size errors.* J. Atmos. Sci., 26, 566–569.

JOSS, J., and A. WALDVOGEL (1977): *Comments on «Some observations on the Joss-Waldvogel rainfall disdrometer».* J. Atmos. Sci., 16, 112–113.

JOSS, J., and A. WALDVOGEL (1987): *Precipitation measurement and hydrology.* Arbeitsberichte der Schweizerischen Meteorologischen Zentralanstalt, Nr. 145, Zürich.

JUNGE, C. (1963): *Air chemistry and radioactivity.* Academic Press, New York.

LUDLAM, F.H. (1980): *Clouds and storms.* Penn. State University Press.

MAGONO, C., and C.W. LEE (1966): *Meteorological classification of natural snow crystals.* J. Fac. Sci., Hokkaido University, Ser. 7, 2, No. 4.

MARSHALL, J.S., and W. Mck. PALMER (1948): *The distribution of raindrops with size.* J. Meteor., 5, 165–166.

MASON, B.J. (1971): *The physics of clouds.* Clarendon Press, Oxford.

MCDONALD, J.E. (1958): *The physics of cloud modification.* Advances in Geophysics, 5, 223–303.

MCTAGGERT-COWAN, J.P., and R. LIST (1975): *Collision and breakup of water drops at terminal velocity.* J. Atmos. Sci., 32, 1401–1411.

PRUPPACHER, H.R., and J.D. KLETT (1978): *Microphysics of clouds and precipitation.* D. Reidel Publishing Company.

ROGERS, R.R. (1976): *A short course in cloud physics.* Pergamon Press, Oxford.

SCHAUB, D. (1985): *Bodenerosion auf Ackerflächen im Möhliner Feld und Tafeljura.* Materialien zur Physiogeographie, 8, 53–65, Basel.

SCHUMANN, T., and A. WALDVOGEL (1987): *Meteorological effects on ambient aerosol size distributions.* Contribution to the 15th Annual Conference of the Gesellschaft für Aerosolforschung (GAeF), Sept., Hannover FRG.

SEKHON, R.S., and R.C. SRIVASTAVA (1970): *Snow size spectra and radar reflectivity.* J. Atmos. Sci., 27, 299–307.

SELIGA, T.A., and V. BRINGI (1976): *Potential use of radar differential reflectivity measurements at orthogonal polarizations for measuring precipitation.* J. Appl. Meteor., 15, 69–76.

STEINER, M., and A. WALDVOGEL (1987): *Peaks in raindrop size distributions.* J. Atmos. Sci., 44, 3127–3133.

TELFORD, J.W. (1955): *A new aspect of coalescence theory.* J. Meteorol., 12, 436–444.

TWOMEY, S. (1966): *Computation of rain formation by coalescence.* J. Atmos. Sci., 23, 405–411.

TWOMEY, S. (1977): *Atmospheric aerosols.* Elsevier Scientific Publishing Company, New York.

ULBRICH, C.W. (1983): *Natural variations in the analytical form of the raindrop size distribution.* J. Clim. and Appl. Meteor., 22, 1764–1775.

WALDVOGEL, A. (1974): *The N_0-jump of raindrop spectra.* J. Atmos. Sci., 31, 1067–1078.

WALDVOGEL, A., and W. SCHMID (1982): *The kinetic energy of hailfalls. Part III: Sampling size errors inferred from radar data.* J. Appl. Meteor., 21, 1228–1238.

WALLACE, J.M., and P.V. HOBBS (1977): *Atmospheric science.* Academic Press, New York.

WARSHAW, M. (1967): *Cloud droplet coalescence: Statistical foundations and a one-dimensional sedimentation model.* J. Atmos. Sci., 24, 278–286.

WIESNER, J. (1895): *Beiträge zur Kenntnis des tropischen Regens.* Sitz. Bericht der Math. Nat. Kl., Wien, No 104.

WISCHMEIER, W.H., and D.D. SMITH (1958): *Rainfall energy and its relationship to soil loss.* Trans. Amer. Geophys. Union, 39, 285–291.

Matthias Steiner
Atmosphärenphysik ETH
Hönggerberg HPP
CH-8093 Zürich

Prof. Dr. Albert Waldvogel
Atmosphärenphysik ETH
Hönggerberg HPP
CH-8093 Zürich

TEIL III:

Aerosolphysik

THOMAS SCHUMANN

Zusammenfassung

Es werden die physikalischen Wechselwirkungen zwischen Aerosolteilchen und Niederschlagspartikeln erläutert, die zu einer Entfernung der Fremdstoffe aus der Luft führen können. Es zeigt sich, dass eine grosse Anzahl von Prozessen sowohl innerhalb als auch unterhalb von Wolken stattfinden können. Die Vielfalt der atmosphärischen Bedingungen führt dazu, dass Niederschlag sehr verschieden effiziente Luftreinigung betreiben kann. Der Durchmesser sowie die hygroskopischen Eigenschaften eines Aerosol-Partikels beeinflussen dabei die Effizienz der Entfernungsmechanismen am meisten.

Es wird auch kurz auf die gasförmigen Fremdstoffe eingegangen. Die Löslichkeit eines betreffenden Gases ist der ausschlaggebende Faktor für eine effiziente Entfernung aus der Luft.

In einem Fallbeispiel, gemessen an der Rigi am 7./8. April 1987, werden die theoretischen Erläuterungen veranschaulicht.

Résumé

Les interactions physiques entre les impuretés de l'air et les particules des précipitations sont expliquées. Ces interactions peuvent amener une élimination des impuretés au sol. Il s'avère qu'un grand nombre de processus peuvent se produire à l'intérieur et en dessous des nuages. La multiplicité des conditions atmosphériques conduit au fait que les précipitations peuvent procéder à un nettoyage de l'air avec une efficacité très variable. Le diamètre ainsi que les propriétés hygroscopiques d'une particule d'aérosol influencent en majeure partie l'efficacité du méchanisme d'élimination.

Les impuretés sous forme gazeuse sont aussi brièvement traitées. La solubilité d'un gaz en question est le facteur déterminant pour une élimination efficace hors de l'air. Dans un cas exemplaire, mesuré au Rigi le 7/8 avril 1987, les explications théoretiques sont concrètement représentées.

Abstract

The physical processes of interaction between aerosol particles and hydrometeors, leading to a depletion of airborne pollution, are presented. It is shown that a large number of processes both within and below clouds may act simultaneously. The variety of atmospheric conditions leads to a large variability of the depletion efficiency. The size and hygroscopic nature of an aerosol influence these processes the most.

Removal mechanisms of gaseous compounds are also discussed briefly. It is mainly the solubility of a certain gas that governs the efficiency with which this gas is scavenged.

The case study of 7/8 April 1987 is used to exemplify the theoretical considerations.

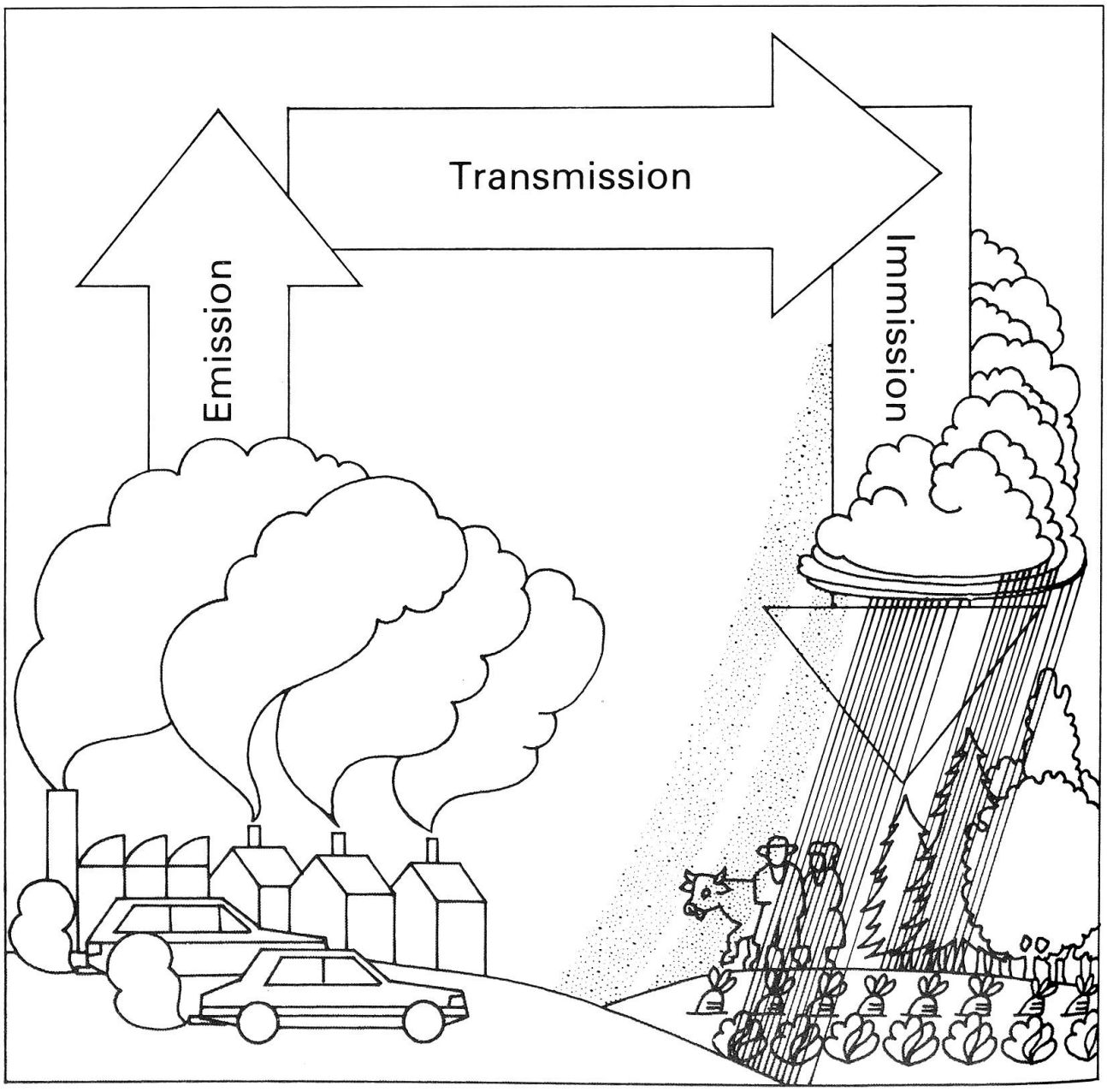
1. Einleitung

Dieser Teil III ist den physikalischen Wechselwirkungen zwischen Luftfremdstoffen und Niederschlagspartikeln (Wolkentröpfchen, Regentropfen, Eiskristallen, Schneeflocken) gewidmet.

Der wesentlichste Effekt dieser Wechselwirkungen ist das Entfernen der Fremdstoffe aus der Luft: mit dem Niederschlag können sie am Boden abgelagert werden. Diese Reinigung ist wesentlich für unsere Luftqualität. Würde sie fehlen, stiege die Belastung der Luft mit Schadstoffen kontinuierlich an, da die Quellen der Schadstoffe für eine ständige Anreicherung sorgen.

Das Auswaschen von Luftfremdstoffen durch Niederschlag, auch als «Nasse Depo-

sition» oder «Scavenging» bezeichnet, ist nicht der einzige Reinigungsprozess der Luft. Alle Entfernungsprozesse, die nicht mit Niederschlag in Zusammenhang stehen, wie Sedimentation infolge Gravitation, turbulente Diffusion und Impaktion an geeignete Oberflächen (bevorzugterweise Bäume, Felder mit dichter Vegetation, Wasseroberflächen, usw.), werden unter dem Begriff «Trockene Deposition» zusammengefasst. Für niederschlagsreiche Verhältnisse, wie wir sie in der Schweiz antreffen, wo an 80 (Wallis) bis 150 (Voralpen) Tagen pro Jahr Niederschlag fällt, liefert die nasse Deposition den Hauptbeitrag (50–90%) der Fracht partikelgebundener Fremdstoffe. Bei den



Emission, Quelle: Ausstossen der Schadstoffe

Transmission: Verdünnung und Umwandlung der Schadstoffe

Immission, Empfänger, Einwirken der Schadstoffe: Auswirkungen auf Menschen, Pflanzen, Tiere, Boden und Materialien.

Fig. 1: Aus BACHMANN et al. (1983)

Gasen hängt der Prozentsatz sehr stark von deren Reaktionseigenschaften ab.

Unsere Luftqualität hängt also nicht nur von den Quellstärken der betreffenden Emittenten ab, sondern auch von der Effizienz der Reinigungsprozesse, oder wie man auch sagen könnte, von der Lebensdauer der Fremdstoffe in der Luft. Die emittierten Fremdstoffe wandeln sich während ihres Aufenthaltes in der Luft in vielfältiger Weise um: Gase können dabei in partikuläre Form übergeführt werden (und umgekehrt), kleine Partikel können zu grösseren Teilchen koagulieren, und chemische Reaktionen führen zu einer grossen Palette von sekundären Fremdstoffen, die oft viel schädlichere Effekte bewirken können als ihre Vorläufer. Die Wolken spielen bei diesen auch als Transmission bezeichneten Vorgängen eine wichtige Rolle, indem viele Reaktionen bevorzugt in den Wolkentröpfchen stattfinden. Die vielfältigen Transportvorgänge des täglichen Wettergeschehens beeinflussen Konzentration und örtliche Verteilung der Fremdstoffe ebenfalls. Diese Zusammenhänge werden in Figur 1 mit den Stichworten Emission – Transmission – Immission bildlich veranschaulicht.

Einige Luftfremdstoffe, wie die bekannten Schadstoffgase Schwefeldioxid (SO_2), Stickoxide (NO_x) und Ozon (O_3), sowie Schwebstaub, werden in der Schweiz routinemässig durch das NABEL (Nationales Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe) sowie durch eine Vielzahl von kantonalen, städtischen und privaten Stellen gemessen. Diese Messungen dienen im wesentlichen zur Überwachung der Einhaltung von Grenzwerten und zur Beobachtung von langfristigen Trends. Das hier beschriebene Projekt an der Rigi will keine Messungen dieser Art durchführen. Es interessieren vielmehr die Mechanismen aerosolphysikalischer, chemischer und wolkenphysikalischer Natur, die im Zusammenhang mit Niederschlägen zu einer Entfernung von Fremdstoffen aus der Luft führen. Im Vordergrund stehen deshalb unter anderem die Messung von Aerosolgrössenverteilungen mit hoher zeitlicher Auflösung und deren chemische Zusammensetzung (anorganische Hauptionen, grössenfraktiert). Aerosole, also in der Luft schwebende, feste oder flüssige Fremdstoffe, besitzen einige ungewöhnliche Eigenschaften, die im folgenden etwas beleuchtet werden sollen.

Auf die gasförmigen Luftfremdstoffe wird hier nur kurz eingegangen. Sie werden detailliert in den Teilen IV und V behandelt.

2. *Aerosole*

Partikelförmige Luftfremdstoffe besitzen eine Vielzahl von Formen, wie Figur 2 zum Ausdruck bringt. BALTENSPERGER (1985) beschreibt Formen, Vorkommen und Herkunft verschiedener Aerosole mit guten Bildbeispielen. Die Grösse der Partikel

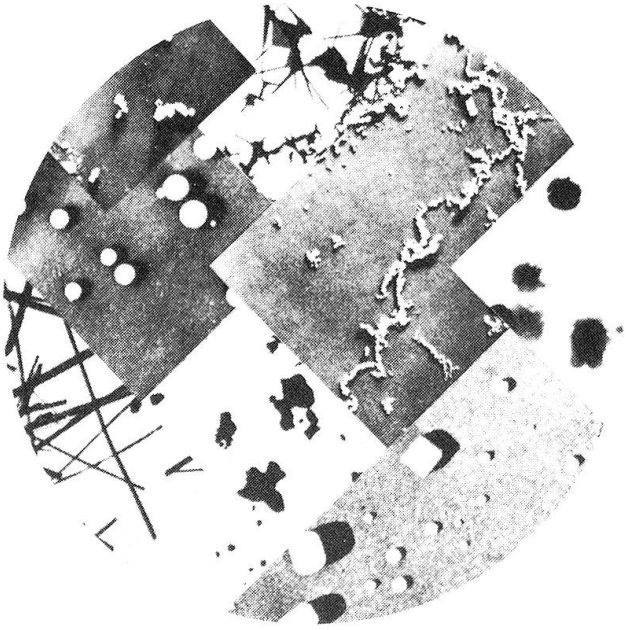


Fig. 2: Aerosole verschiedenster Formen und Zusammensetzungen: mitte links: sphärische Polystyrol-Kügelchen, oben: nadelförmige Kristalle (sublimierter Metalldampf), mitte rechts: koagulierte Kette von Zigarettenrauch-Partikeln, rechts: atmosphärisches Aerosol (intern gemischte Partikel mit verschiedenen Komponenten), unten rechts: Kochsalz-Kriställchen, links: Asbest-Fiber. Die einzelnen Partikelarten sind nicht im gleichen Massstab dargestellt. Aus DENNIS (1976).

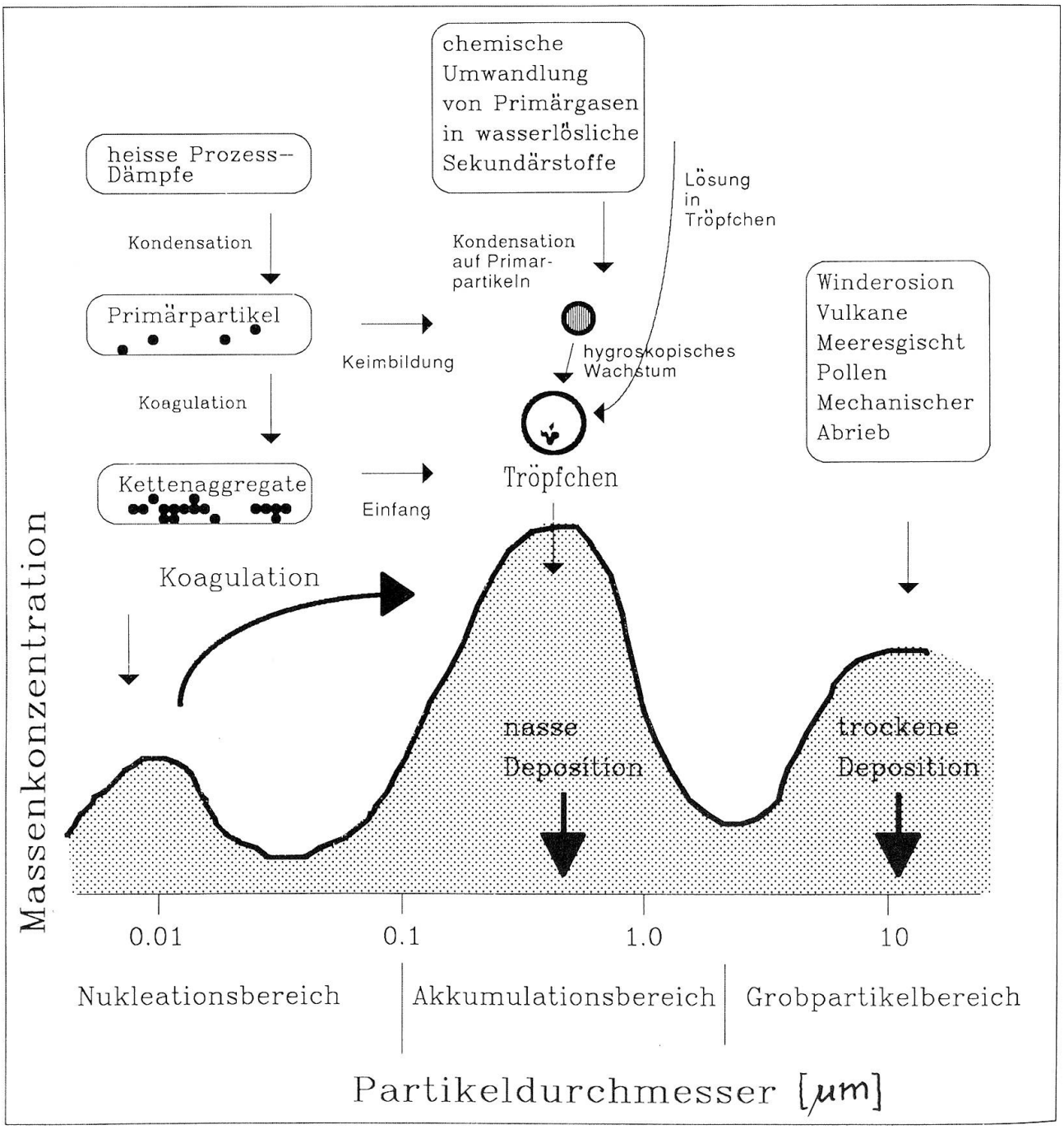


Fig. 3: Quellen und Senken der drei wichtigen Aerosol-Grössenbereiche. Nach WHITBY und CANTRELL (1976).

reicht von Molekülclustern (einige nm Durchmesser)[1] bis zu feinen Sandkörnern (bis ca. 100 µm)[2]. Figur 3 erläutert einige wichtige Eigenschaften der Partikel. Aerosole, die kleiner als etwa 0.1 µm Durchmesser besitzen, heissen «Aitken»[3]-Partikel. Diese kleinsten Teilchen entstehen hauptsächlich aus der Umwandlung von Gasen in Partikel, beispielsweise aus Verbrennungsprozessen stammenden, heissen, übersättigten Dämpfen, die anschliessend kondensieren. Die Teilchenanzahl pro Volumen ist oft

1 1 nm (Nanometer) entspricht einem Milliardstel Meter.
2 1 µm (Mikrometer) entspricht einem Millionstel Meter.
3 nach John Aitken (1839–1919), einem schottischen Physiker, benannt.

sehr hoch (an der Rigi messen wir einige 100 bis einige 10000 pro cm^3), doch ihr Anteil an der Gesamtmasse des Aerosols bleibt gering. Aufgrund ihrer hohen Konzentration und ihrer grossen Beweglichkeit lagern sie sich rasch an benachbarte Aitken- oder grössere Partikel an und haben deshalb eine sehr kurze Lebenszeit (weniger als eine Stunde). Diesen Prozess nennt man Koagulation. Der sogenannte Akkumulationsbereich umfasst Partikel von etwa 0.1 bis 2 μm. Sie bestehen meist aus einer Mischung vieler verschiedener Komponenten, da sie einerseits aus koagulierten Aitken-Partikeln, andererseits aus Kondensationsprozessen und Säure-Basen-Reaktionen von Gasen entstehen. Partikel im Akkumulationsbereich lassen sich nicht so leicht aus der Atmosphäre entfernen (siehe weiter unten). Die meiste Aerosolmasse besteht deshalb aus Partikeln dieser Grösse. Im weiteren gibt es auch starke Quellen, die direkt solche Teilchen in die Atmosphäre emittieren. Für ein Gebiet wie die Rigi liegen übliche Werte für die Massenkonzentration bei 5–50 $\mu g/m^3$.[4] Aufgrund ihrer optischen Eigenschaften sind sie auch hauptverantwortlich für die Trübung (Reduktion der Sichtweite) der Atmosphäre. Unser Hauptinteresse gilt deshalb diesen Aerosolen. Partikel, die grösser als etwa 2 μm gross sind, im englischen Fachjargon «giant particles» genannt, entstehen mechanisch, zum Beispiel durch aufgewirbelten Bodenstaub, Erosion, Blütenpollen oder Meeresgischt. Sie werden wegen ihrer Grösse leicht durch Gravitation sedimentiert oder aufgrund der Trägheitskraft an rauhen Oberflächen (z. B. Waldrändern, Maisfeldern, usw.) deponiert.

3. *Wechselwirkungen von partikulären Fremdstoffen mit Niederschlag*

Wir sehen also, dass der Partikeldurchmesser wichtige Eigenschaften der Aerosole bestimmt. Er ist auch ein entscheidender Parameter für die Wechselwirkungen von Niederschlag mit Partikeln. Er bestimmt die einem Regentropfen zur Verfügung stehende «Zielfläche», die Beweglichkeit (Diffusionskonstante), die elektrische Ladung und vieles mehr.

Die verschiedenen Vorgänge, die es einem Aerosolpartikel ermöglichen, in einem Hydrometeor[5] den Boden zu erreichen, lassen sich am besten durch ein Diagramm, wie es Figur 4 darstellt, aufzeigen. Wie schon in Teil I erwähnt, lassen sich die Scavenging-Mechanismen nach verschiedenen Gesichtspunkten einteilen. Zum einen muss eine Unterscheidung hinsichtlich der Phase des beteiligten Wassers gemacht werden. Weiter muss unterschieden werden, welche Funktion ein Partikel hat, das heisst, ob es als Keim Wasser an sich bindet (siehe Teil II) oder von einem schon gebildeten Wasserteilchen eingefangen wird. Schliesslich kann auch nach dem Ort unterschieden werden, wo das Scavenging stattfindet. Man spricht in diesem Zusammenhang von in-cloud scavenging und von below-cloud scavenging. Diese Terminologie wird oft gebraucht; im Gegensatz zu den beiden erstgenannten Unterscheidungen handelt es sich hier jedoch nicht um grundlegend verschiedene, physikalische Vorgänge.

Bei winterlichen Verhältnissen in der Schweiz kommen meist das Keimbildungs-Scavenging und das Einfang-Scavenging in flüssiger und fester Phase gleichzeitig vor. Die Aerosolentfernung kann je nach Art des Scavenging sehr verschieden effizient sein. Um dies etwas zu beleuchten, werden die Auswaschprozesse im folgenden detaillierter betrachtet. Empfohlene Lehrbücher für dieses Sachgebiet sind PRUPPACHER und KLETT (1978) oder SEINFELD (1986).

3.1 Aerosol-Entfernung durch Keimbildung (nucleation scavenging)

Dieser Prozess läuft während der Wolkenbildung ab. Es spielt dabei eine grosse Rolle,

4 Der Grenzwert der Luftreinhalteverordnung für den Jahresmittelwert des Schwebestaubes liegt bei 70 $\mu g/m^3$.

5 Als Hydrometeoren werden jegliche aus Wasser bestehende, fallende Partikel bezeichnet, also Eiskristalle, Schneeflokken, Regentropfen, Graupel, Hagelkörner, etc.

in welchem Verhältnis Eiskristalle und Wolkentröpfchen gebildet werden.

Wie in Teil II des Näheren beschrieben, bilden sich Eiskristalle durch Diffusion von Wassermolekülen nur auf der Oberfläche von sogenannten Eiskeimen. Das sind sehr spezifische Aerosolpartikel, die in sehr geringer Menge (einige wenige Keime pro

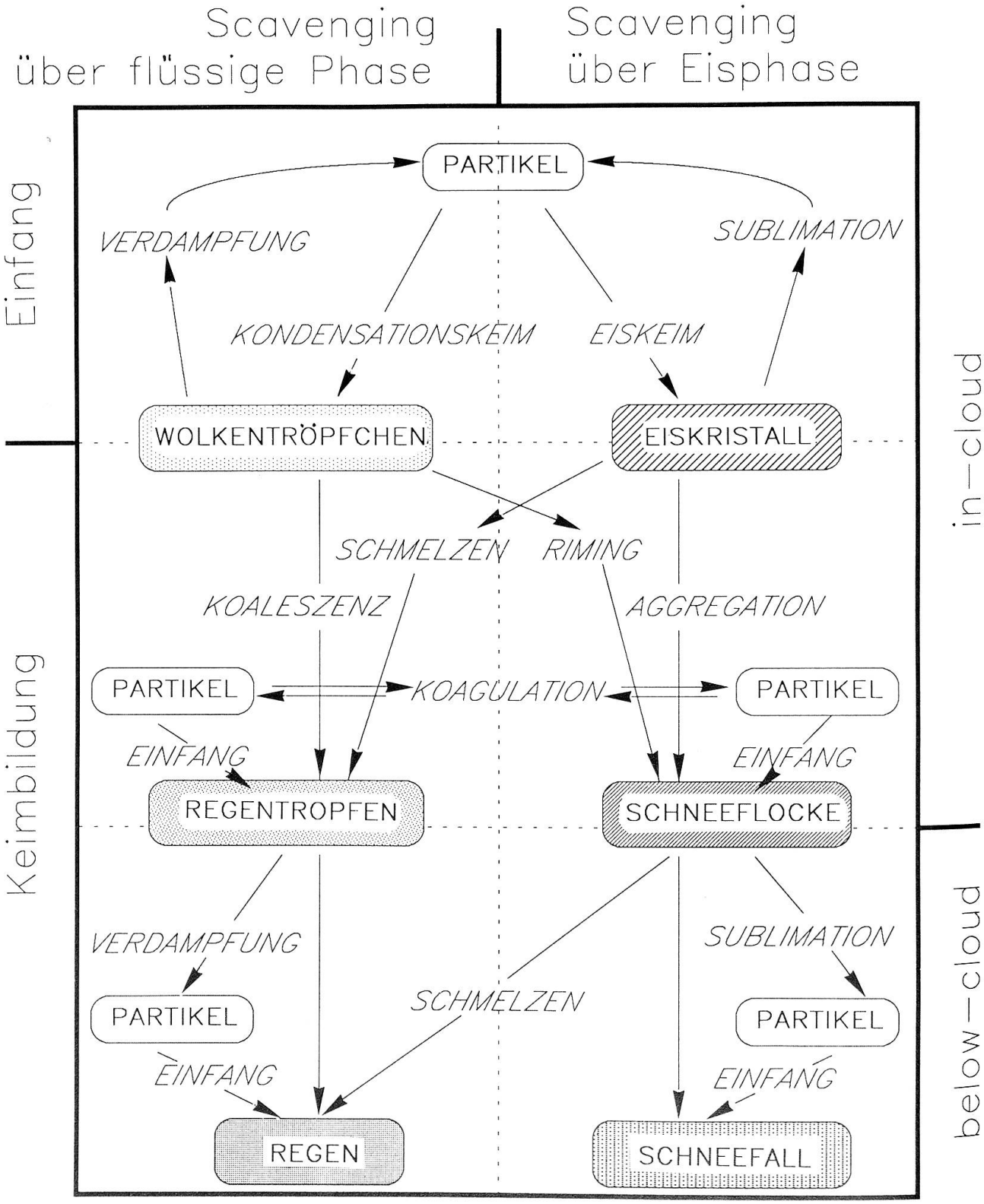


Fig. 4: Die wichtigsten Wechselwirkungen von Aerosolteilchen mit Niederschlagspartikeln.

Liter Luft) vorkommen. Das Eiskeim-Scavenging als solches ist also unwesentlich für die Partikelentfernung, hingegen ist die Existenz von Eis in der Wolke unabdingbar, damit es überhaupt zu Niederschlag kommt. Im Gegensatz dazu entstehen Wassertröpfchen an Kondensationskeimen. Partikel des Akkumulationsbereichs sind meist sehr gute Kondensationskeime. Jedes Wolkentröpfchen besitzt als Ursprung einen solchen Keim. In einer Wolke sind pro Liter Luft etwa 3000 bis 300000 Wolkentröpfchen, was bedeutet, dass die meisten Aerosole im Akkumulationsbereich durch Wolkenbildung ins Wolkenwasser eingebunden werden können.

Das weitere Wachstum der Kristalle und Tröpfchen, sowie deren Gehalt an Schadstoffen, hängt von wolkenphysikalischen Abläufen ab: Schneeflocken können in ihrer Entstehungsphase fast völlig frei von löslichen Fremdstoffen sein, sofern Eiskristalle durch molekulare Diffusion und Aggregation (Anlagerung von anderen Kristallen) bis zu Flocken anwachsen. Das kann auch in Präsenz von Wolkentröpfchen geschehen, da Eiskristalle auf Kosten von Wassertröpfchen wachsen können (siehe Teil II). Die wenigen, ursprünglich vorhandenen Eiskeime erzeugen beim Wachsen durch Eismultiplikationsmechanismen[6] weitere Eiskristalle, die ihrerseits weiterwachsen können. So kann eine ursprünglich aus verschmutzten Tröpfchen bestehende Wolke sehr sauberen Schneefall erzeugen. Beim Fall zum Boden kommt trotzdem eine Verschmutzung durch den Prozess des Einfang-Scavengings (siehe unten) zustande. Meist werden von der fallenden Flocke auch Wolkentröpfchen eingefangen. Wachsen die Eiskristalle wegen einer grossen Wolkentröpfchenpopulation mehrheitlich durch dieses Anlagern (auch als «Riming» bezeichnet), enthalten sie lösliche Fremdsubstanzen. Eine durch Riming gebildete Schneeflocke, die als Regentropfen von 1 mm Durchmesser den Boden erreicht, kann deshalb mit 10^5 bis 10^6 Kondensationskeimen beladen sein, da jedes Tröpfchen (Durchmesser etwa 10 μm) durch Keimbildung an löslichem Aerosol entstanden ist. Ein solcher Tropfen ist deshalb stark verunreinigt. Je nach den Bedingungen innerhalb der Wolke kann das «in-cloud scavenging» also sehr saubere oder sehr verschmutzte Niederschlagsteilchen liefern. Figur 5 soll diese Überlegungen veranschaulichen.

3.2 Aerosol-Entfernung durch Einfang (impaction scavenging)

Dieser Prozess kann innerhalb und unterhalb von Wolken stattfinden. Nach der Bildung und auf dem Fallweg bis zum Boden, stehen Eiskristalle und Tröpfchen in Wechselwirkung mit den sie umgebenden Aerosolpartikeln. Der Kontakt und Einfang solcher Partikel hängt vor allem von der Partikel- und Hydrometeorengrösse, aber auch von Parametern wie elektrische Ladungen und -Felder, Turbulenz, Konzentrations- und Temperaturgradienten, sowie von der Lebensdauer der Hydrometeoren ab.

Das Einfang-Scavenging wird üblicherweise mit dem Einfangskern K (collection kernel) beschrieben:

$$\frac{dn_a(d_a,t)}{dt} = -\, n_a(d_a,t)\;\; K(d_r,d_a)\;\; n_r(d_r,t) \qquad (1)$$

Dabei bedeutet $n_a(d_a,t)\,dd_a$ die Anzahl Aerosolpartikel im Durchmesserintervall (d_a, d_a+dd_a) zur Zeit t. (Analog für Regentropfen, mit Index r.) K hat die Dimension $m^3 s^{-1}$ und bezeichnet das Volumen, das pro Zeiteinheit vom Tropfen mit Durchmesser d_r zur «Gefahrenzone» für ein Aerosol mit Durchmesser d_a gemacht wird. Der Einfangskern beinhaltet alle Wechselwirkungen zwischen Partikel und Tropfen. Aufgrund der vielen, verschieden wirkenden Kräfte kann der Einfangskern einem sehr viel grösseren oder kleineren Volumen entsprechen als dem aufgrund geometrischer Überlegun-

6 Durch Splitterbildung bei schnellem Gefrieren, Abbrechen von Teilen eines Kristalls bei Kollision mit einer anderen Flocke, sowie weiteren ähnlichen Prozessen werden die wenigen zuerst vorhandenen Eiskristalle um ein Vielfaches vermehrt: lawinenartig kann so eine ganze Wolke vereist werden.

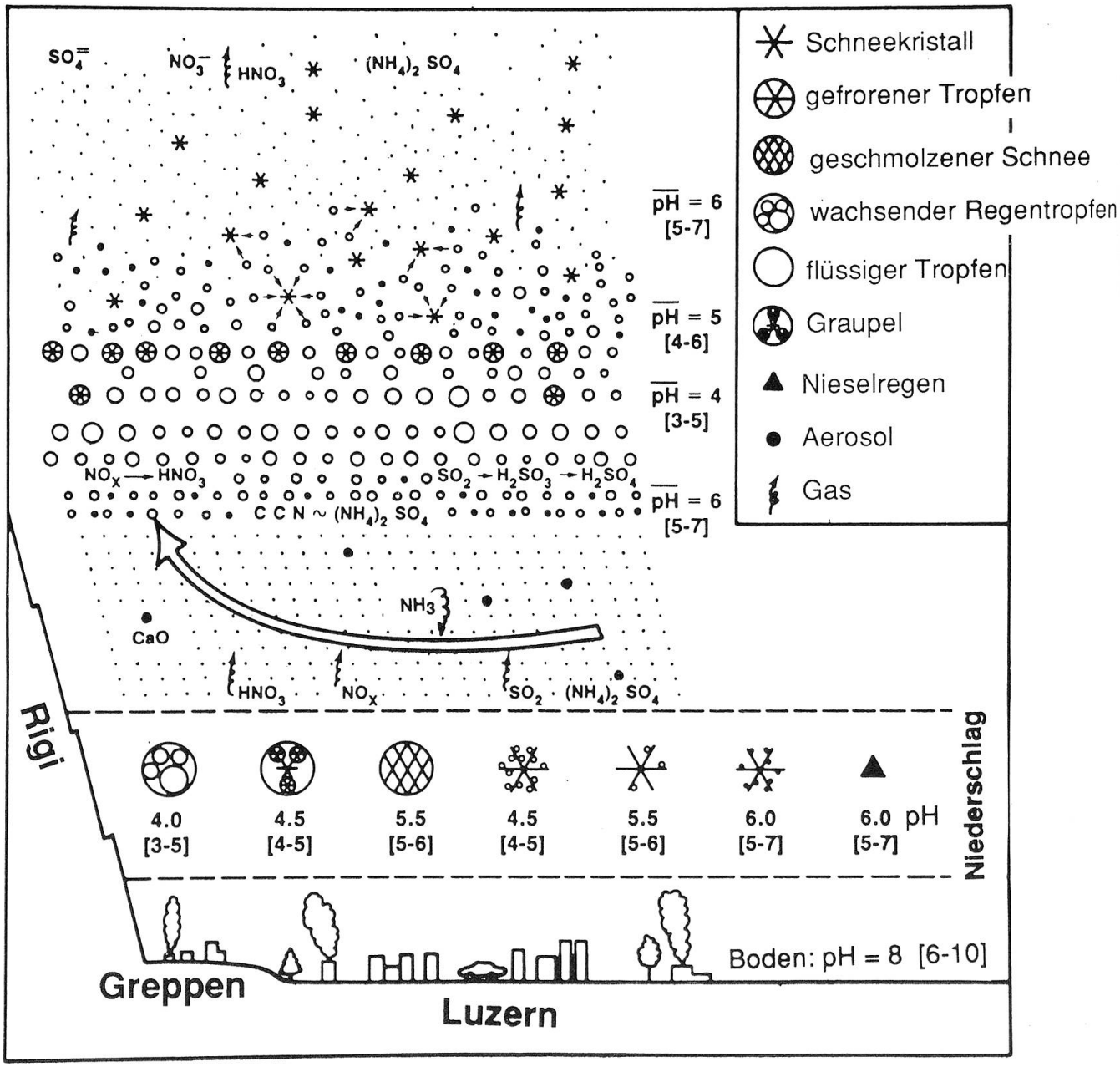


Fig. 5: Konzeptionelle Darstellung der Mechanismen, die zu lokaler Produktion von saurem Regen führen. Nach PARUNGO et al. (1987). Als Mass für die Verschmutzung des Niederschlags wird der pH verwendet; Aerosole bestehen vor allem aus Ammoniumsulfat; Salz-, Schwefel- und Salpetersäure werden dem Niederschlag vor allem via Wolkentröpfchen zugeführt. Durch NH_3 und CaO wird eine neutralisierende Wirkung erreicht.

gen berechneten. Man beachte die Analogie zu einer chemischen Reaktionsformel mit 2 Reaktanden A und B; K wäre hier die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$d[A]/dt = -K\,[A]\,[B] \qquad (2)$$

In einer Wolke oder im Regen gilt es natürlich, alle vorhandenen Tropfen zu berücksichtigen; man muss deshalb über das gesamte Tropfenspektrum integrieren:

$$\frac{dn_a(d_a,t)}{dt} = -\,n_a(d_a,t) \int_{d_r=0}^{\infty} K(d_r,d_a)\; n_r(d_r,t)\; dd_r \qquad (3)$$

Die relative Konzentrationsabnahme, mit Λ bezeichnet, ist dann

$$\Lambda = -\frac{1}{n_a(d_a,t)}\frac{dn_a(d,t)}{dt} = \int_{d_r=0}^{\infty} K(d_r,d_a)\; n_r(d_r,t)\; dd_r \qquad (4)$$

Man nennt Λ den Scavenging-Koeffizienten. Er hat als Einheit s^{-1} und hängt vom Aerosoldurchmesser d_a, von der Regentropfengrössenverteilung $n_r(d_r,t)$ und – via K – von den atmosphärischen Bedingungen in komplizierter Weise ab. Unter der Annahme von gleichmässigem Niederschlag (d.h. $n_r(d_r,t)$ ist zeitunabhängig), ist auch Λ zeitlich konstant, und die Gleichung (4) kann leicht integriert werden zu

$$n_a(d_a, t) = n_a(d_a, t_o)\exp(-\Lambda(t - t_o)) \qquad (5)$$

Es wird also bei gleichmässigem Niederschlag ungefähr ein exponentieller Konzentrationsabfall erwartet. Der Kehrwert von Λ ist diejenige Zeitdauer, während der es regnen muss, damit die Aerosolkonzentration auf 1/e (=37%) des Anfangswertes absinkt.

Der Aerosol-Konzentrationsverlauf $n_a(d_a,t)$ lässt sich für verschiedene Partikeldurchmesser experimentell bestimmen, und daraus lassen sich Scavenging-Koeffizienten ermitteln. Mit theoretischen Modellen versucht man, K zu bestimmen und dabei möglichst alle physikalischen Einflüsse mitzuberücksichtigen, nämlich Brownsche und turbulente Diffusion, Thermo- und Diffusiophorese[7], hydrodynamische Effekte und elektrische Kräfte. Im Falle von kugelrunden Aerosolen und Tropfen kann die Theorie interessante Resultate erbringen. Figur 6 zeigt eine Berechnung von Λ als Funktion von d_a für 2 verschiedene Regenfälle. Daraus ist ersichtlich, dass gerade die Partikel im Akkumulationsbereich nicht gut ausgewaschen werden. Λ ist stark abhängig von der Partikelgrösse. Die Grössenordnung von Λ ist im Bereich von 10^{-2} h^{-1}. Aufgrund von Gleichung 5 bedeutet das, dass erst nach 100 Stunden die Konzentration auf 37% des Anfangswertes abgefallen ist. Solch langsame Konzentrationsänderungen sind im Felde nicht leicht zu messen. Für kompliziert geformte Eiskristalle (man beachte Figur 7) und Aerosolpartikel wird die Theorie äusserst aufwendig. Aufgrund der grossen Oberfläche erwartet man, dass Schneeflokken Partikel sehr gut auszufegen vermögen. Die wenigen guten Feldexperimente, die die Theorie im Felde zu prüfen versuchen (z.B. DAVENPORT und PETERS (1978), RADKE et al. (1980)), zeigen alle recht grosse Abweichungen von den theoretisch erwarteten Werten. Dies muss nicht unbedingt an der Theorie liegen, denn es ist sehr schwierig, ein Feldexperiment korrekt durchzuführen. Vor allem muss es gelingen, andere Effekte als das Auswaschen durch Niederschlag, die ebenfalls zu einer Konzentrationsänderung des

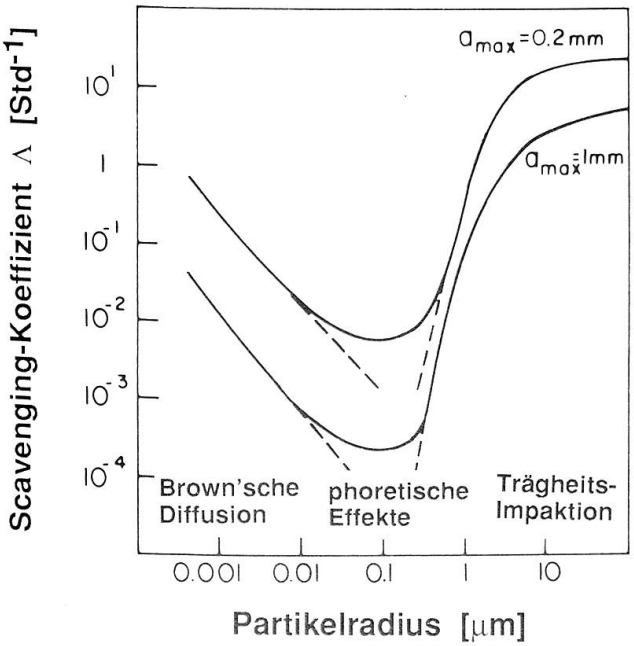


Fig. 6: Scavenging-Koeffizient (in Einheiten von Std^{-1}) für Regen mit einer Intensität von 10 mm/h, für zwei verschiedene Regentropfen-Grössenverteilungen, in Abhängigkeit des Aerosol-Radius. Aus PRUPPACHER und KLETT (1978).

7 Die thermophoretische Kraft entsteht dadurch, dass aufgrund des Temperaturgradienten zwischen der Luft und der Tropfenoberfläche die Luftmoleküle zur kalten Oberfläche streben und Aerosolpartikel in diese Richtung stossen.
Die Diffusiophorese funktioniert ähnlich: der Feuchteunterschied zwischen Tropfenoberfläche und umgebender Luft führt dazu, dass Wassermoleküle vom Tropfen weg streben (Verdampfung). Sie drängen ein Aerosolpartikel ebenfalls vom Tropfen weg.
Man beachte, dass Thermophorese und Diffusiophorese in gegensätzlicher Richtung arbeiten, d.h. sie konkurrenzieren sich.

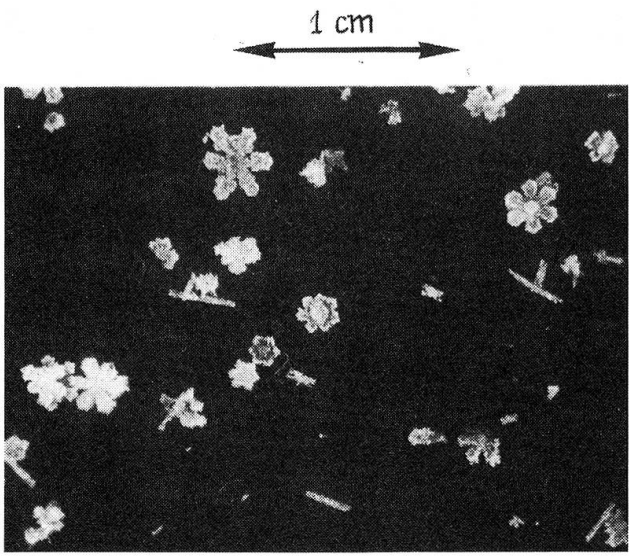


Fig. 7: Fotografie von nadelförmigen, dendritischen und hexagonalen Eiskristallen, wie sie in Koexistenz an der Rigi beobachtet wurden. Man kann deutlich die Anlagerung von Wolkentröpfchen erkennen. Aufnahme vom 19. März 1986, 20.50 Uhr.

Aerosols führen, zu eliminieren. Insbesondere darf keine andere Luftmasse mit anderer Aerosolbelastung während des Niederschlags zur Messstation herantransportiert werden.

4. Wechselwirkungen mit gasförmigen Fremdstoffen

Beim Auswaschen von Gasen spielen die Wasserlöslichkeit und die Reaktionsabläufe der im Wasser gelösten Gase eine entscheidende Rolle. Die Wasserlöslichkeit wird mit dem sogenannten Henry-Koeffizienten, dem Konzentrationsverhältnis zwischen in Lösung befindlichem und als Gasmolekül vorhandenem Gas beschrieben. Diese Beschreibung erfordert naturgemäss die Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichtes. Ob dieses Gleichgewicht in der Natur immer vorhanden ist und ob eventuell Effekte wie Ventilation des Tropfens beim Hinunterfallen, oder die Präsenz von oberflächenaktiven Substanzen, dieses Gleichgewicht verschieben können, ist nicht restlos geklärt. Ebenso bestehen für die Effekte der

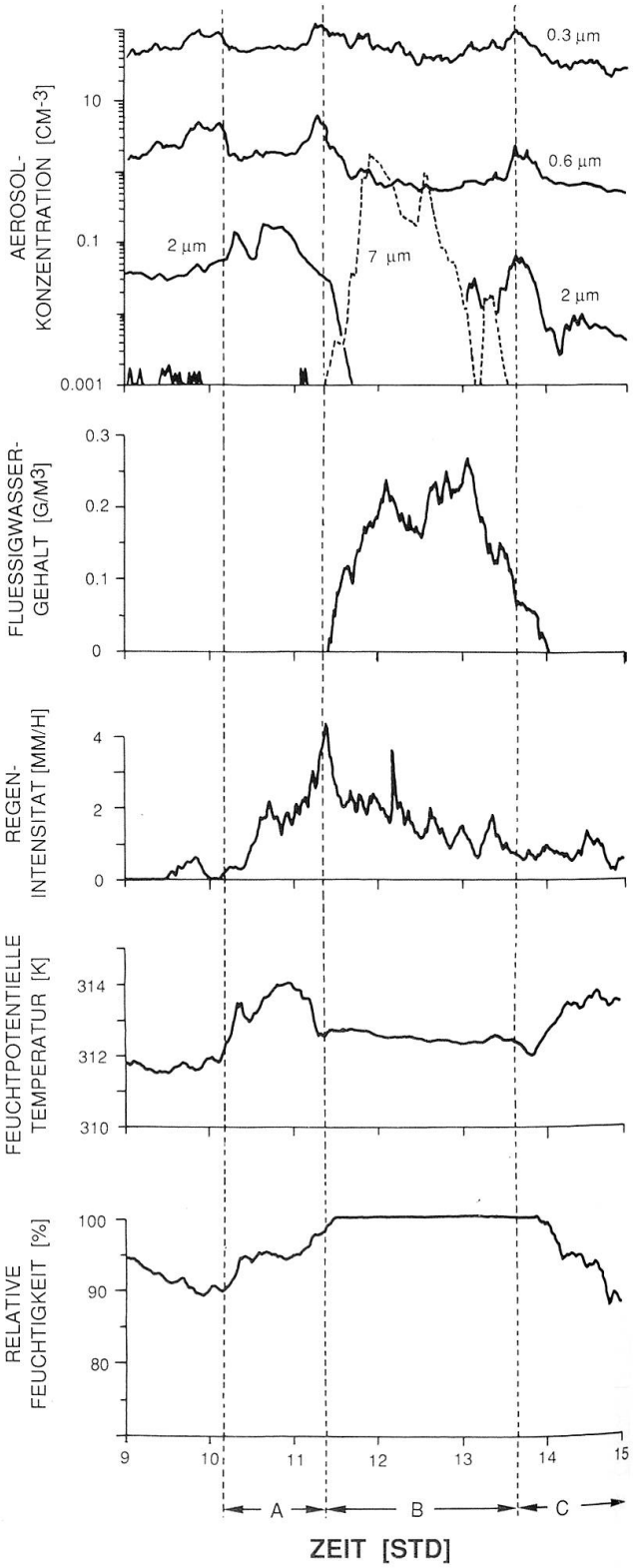


Fig. 8a: Fallstudie vom 8. April 1987, 9–15 Uhr, Messstation Rigi Staffel. Zeitreihen von Aerosol-Konzentrationen, Flüssigwassergehalt, Niederschlagsintensität, feuchtpotentieller Temperatur und relativer Feuchte. Die speziellen Zeitabschnitte «A», «B» und «C» werden im Text erläutert.

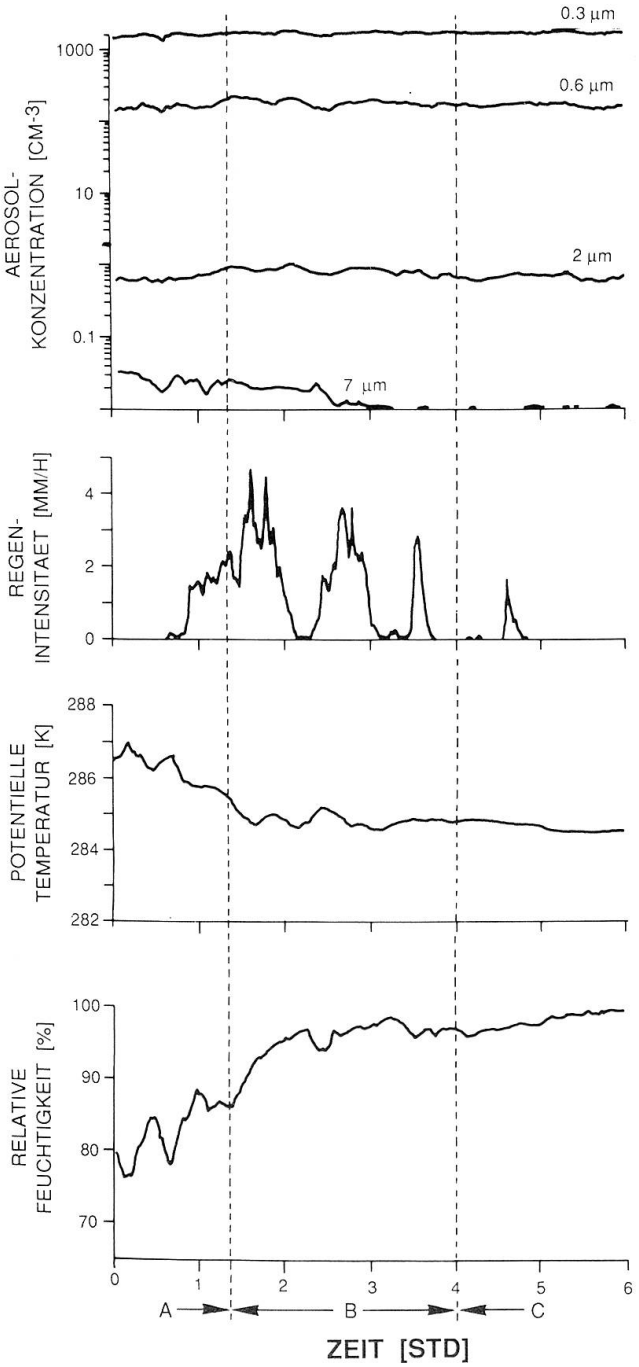


Fig. 8b: Fallstudie vom 8. April 1987, 0–6 Uhr, Messstation Greppen. Zeitreihen von Aerosol-Konzentrationen, Niederschlagsintensität, potentieller Temperatur und relativer Feuchte. Die speziellen Zeitabschnitte «A», «B» und «C» werden im Text erläutert.

Inkorporation von Gasmolekülen in wachsende Eiskristalle nur vage Vorstellungen. Die Löslichkeit von Gasen hängt mehr oder weniger stark von der Temperatur und dem Säuregrad (pH) des Tropfens ab.

Gut lösliche Gase können irreversibel in Wolkentröpfchen oder Regentropfen übergehen, ohne dass Sättigung eintritt: das Henry-Gleichgewicht wird nicht erreicht, es möchten sich jederzeit noch mehr Moleküle aus der Gasphase in Wasser lösen. Bei schlecht löslichen Gasen führt die baldige Sättigung zu einem Konzentrationsgleichgewicht in Gas- und Wasserphase; darüber hinaus wird nicht mehr Gas in Wasser aufgenommen, und der Prozess ist reversibel. Reagieren die gelösten Gase im Wasser, kann mehr Gas als «Ersatz» für die Moleküle, die eine Reaktion eingegangen sind, nachrücken, d. h. gelöst werden. Bestimmte Reaktionen verändern den pH des Tropfens, damit die Löslichkeit des Gases, aber auch die Reaktionskinetik. Auf diese Weise ergeben sich komplexe Rückkoppelungsmechanismen und nicht-lineare Auswaschvorgänge.

5. *Eine Fallstudie am Rigi: 7. April 1987*

Die Meteorologie und Niederschlagscharakteristik dieses Falles wurden in den Teilen I und II vorgestellt. Hier soll nun das Verhalten der partikelförmigen Luftfremdstoffe analysiert werden. (Leider fehlen analoge Gasmessungen mit hoher Zeitauflösung. Solche sollen ab 1989 möglich sein. Trotzdem sind aufgrund der Inhaltsstoffe im Niederschlag sowie aufgrund der organischen Gasanalysen Folgerungen für das Gasscavenging möglich; siehe Teile IV und V.) Weitere Fallstudien von anderen Niederschlagsereignissen des Rigi-Projektes sind zu finden in SCHUMANN et al. (1986), SCHUMANN und WALDVOGEL (1987) und SCHUMANN et al. (1988).

Die Figuren 8a und 8b zeigen den zeitlichen Verlauf der Aerosol-Grössenverteilungen (4 Grössenklassen sind gezeigt), sowie verschiedener, meteorologischer Parameter, wie sie an den beiden Stationen Rigi Staffel und Greppen gemessen wurden. Man wählte für die beiden Figuren zwei verschiedene Zeitintervalle: um das in-cloud scaven-

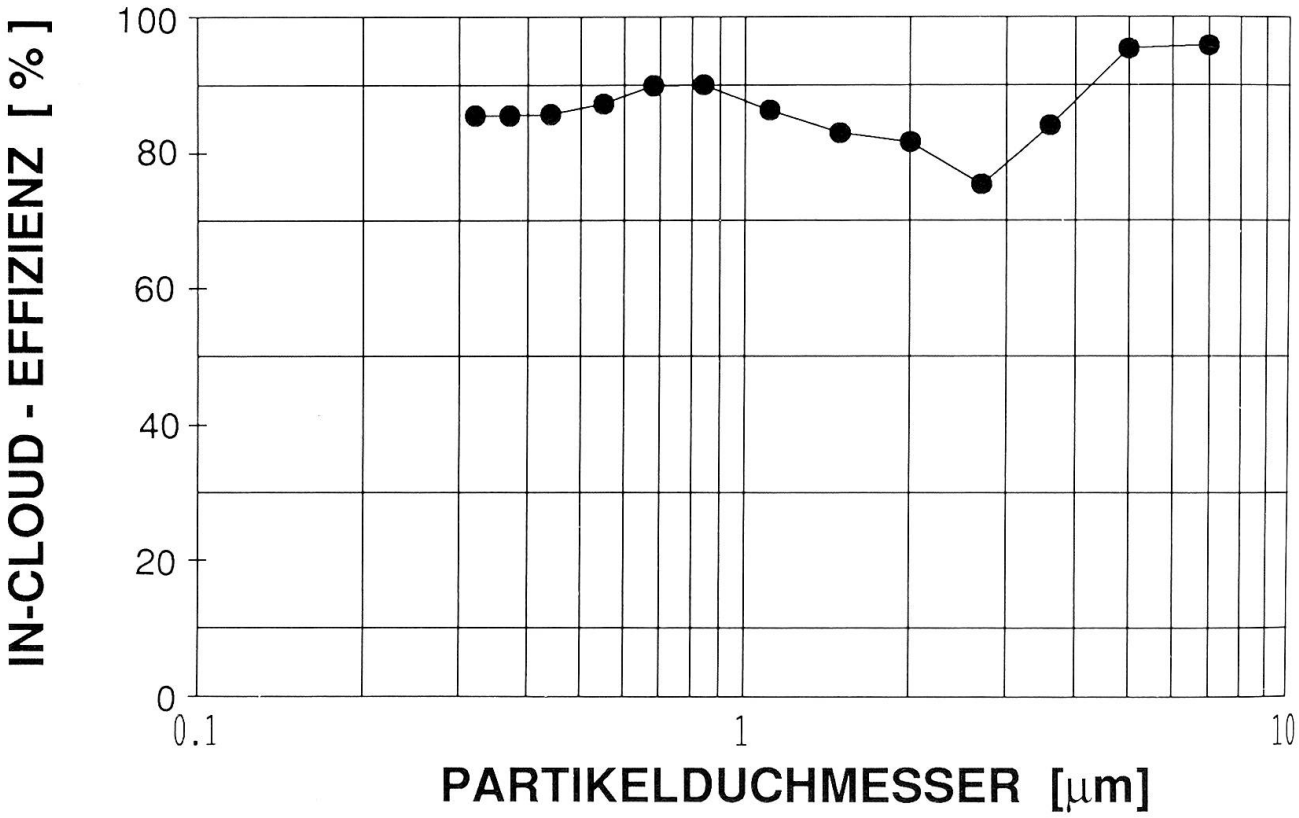


Fig. 9: Effizienz des «in-cloud scavenging» in Abhängigkeit des Aerosoldurchmessers. Für Rigi Staffel, 8. April 1987, 11.20–12.00 Uhr.

ging zu beobachten, gelten die Daten der Bergstation Staffel, wo zwischen 9 und 15 Uhr die Messstation in die Wolken geriet (Figur 8a), für das below-cloud scavenging diejenigen der Talstation Greppen und der Zeitabschnitt 0–6 Uhr, weil dann in Greppen der intensive Regen begann. Im folgenden soll das unterschiedliche Verhalten der Aerosole innerhalb und unterhalb der Wolken diskutiert werden. Betrachten wir zunächst das in-cloud scavenging (Figur 8a):

Auf Rigi Staffel tritt um ca. 11.20 Uhr Wolkenbildung auf (rel. Feuchtigkeit 100%, Flüssigwassergehalt > 0). Die kleinen Aerosole ($d_a = 0.3\,\mu m$) nehmen in dieser Phase (mit «B» gekennzeichnet) deutlich ab, die grösseren ($d_a = 0.6\,\mu m$) sogar noch abrupter (bei Beginn der Wolkenbildung). Der Partikelzähler stellt zu diesem Zeitpunkt auch die Präsenz von Aerosolen der Grösse $7\,\mu m$ fest: dies sind Wolkentröpfchen, die von den Aerosolen gebildet wurden! Deren Vorläufer sind als $2\,\mu m$ grosse Partikel kurz vor der Wolkenbildung zu sehen. Tritt die Messstation wieder aus den Wolken heraus (nach 13.30 Uhr, Phase «C»), nimmt die Aerosolkonzentration wieder deutlich zu. Die feuchtpotentielle Temperatur[8] kann als ein Mass für einen Luftmassenwechsel während der Beobachtungszeit genommen werden: bleibt sie konstant, ist eine Aerosol-Konzentrationsänderung unwahrscheinlich. Figur 8 zeigt, dass eine gewisse Luftmassenänderung in Phase «A» nicht auszuschliessen ist. Die Kondensation wirkt aber doch entscheidend bei der Veränderung des Aerosol-Grössenspektrums mit. Allerdings quellen schon bei relativen Luftfeuchtigkeiten unter-

8 Die feuchtpotentielle Temperatur ist eine mit Hilfe von Lufttemperatur, Luftfeuchtigkeit und atmosphärischem Druck berechnete Hilfsgrösse, die sich für ein bestimmtes Luftpaket nicht ändert, wenn es Kondensation erleidet oder in eine andere Höhe verfrachtet wird. Sie kann deshalb als «Identitätskarte» für ein Luftpaket angesehen werden. Verschiedene Luftpakete (mit verschiedenen Schadstoffbelastungen) haben meist auch verschiedene feuchtpotentielle Temperaturen.

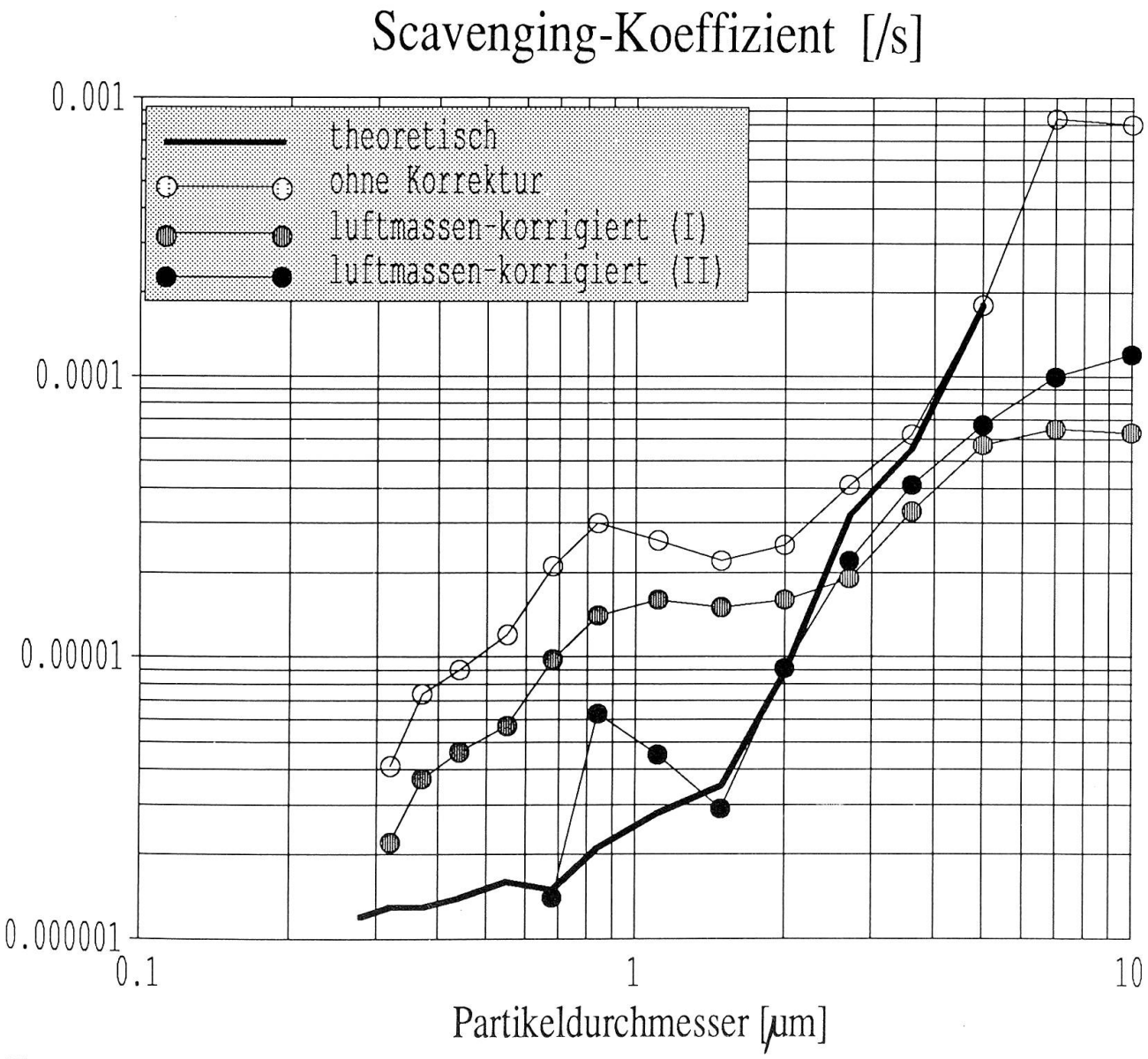


Fig. 10: Mittlerer Scavenging-Koeffizient Λ als Funktion des Aerosol-Durchmessers, für Greppen, 8. April 1987, 01.20–04.00 Uhr. Es werden Kurven für verschiedene Berechnungsarten, sowie zum Vergleich die theoretischen Werte angegeben. Im erwähnten Zeitraum war die mittlere Niederschlagsintensität 1.3 mm/h, die mittlere Luftfeuchtigkeit ca. 95%. Die Gesamtpartikelzahl nahm um 6%, das entsprechende Partikelvolumen (und damit in etwa auch die Partikelmasse) um 22% ab.

halb 100% die hygroskopischen Partikel des Akkumulationsbereichs durch Aufnahme von Wasser auf. Dadurch wird die Interpretation der Aerosoldaten weiter erschwert.

Als Effizienz des Keimbildungs-Scavenging bezeichnet man die prozentuale Verringerung der Aerosol-Konzentration aufgrund der Wolkenbildung. Sie ist in Figur 9 für die Zeit von 11.20–12.00 Uhr als Funktion des Aerosoldurchmessers aufgetragen. Man sieht, dass etwa 80–90% der Partikel ins Wolkenwasser gebunden werden. Sobald sich die ersten Wolkentröpfchen bilden, tragen diese via Einfang-Scavenging zusätzlich zur Partikel-Reduktion bei. Zudem regnet es zum Zeitpunkt der Wolkenbildung auf Rigi Staffel schon, was ebenfalls zu einer Aerosolreduktion, vor allem der ganz grossen Partikel, beiträgt. Figur 9 zeigt

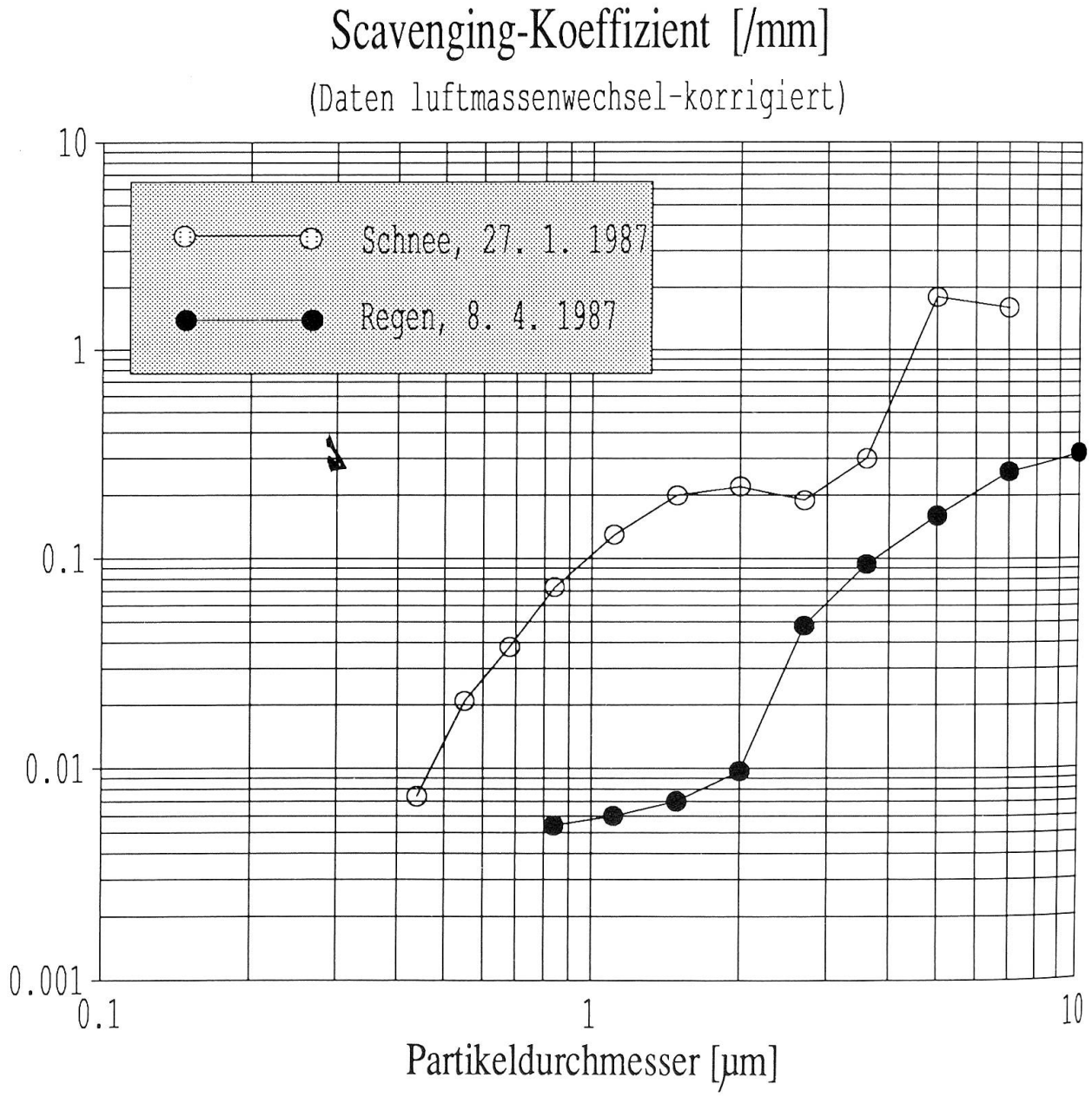


Fig. 11: Scavenging-Koeffizientenvergleich zwischen einem Regen- und einem Schneefall, in Einheiten von mm^{-1}. In beiden Ereignissen war die mittlere Niederschlagsintensität 1.3 mm/h. Schneeflocken reinigen die Luft viel besser von Partikeln als Regentropfen.

also eher den Gesamteffekt der Wechselwirkungen innerhalb der Wolke als das Einfang-Scavenging allein. Deshalb ist keine ausgeprägte Abhängigkeit der Effizienz vom Partikeldurchmesser zu sehen, wie sie für das reine «nucleation scavenging» zu erwarten wäre.

In Greppen, unterhalb der Wolken, sind andere Beobachtungen zu machen (Figur 8b): Die Aerosol-Konzentrationen schwanken nur ganz leicht und haben eine schwache Tendenz zur Abnahme, wobei die grossen Partikel (2, 7 μm) etwas schneller zu verschwinden scheinen. Die Aufzeichnung der potentiellen Temperatur zeigt, dass ein Luftmassenwechsel vor 01.20 Uhr stattgefunden haben könnte (die Bodenkaltfront bringt kühlere Luft heran, Phase «A»). Während dieser Zeit steigen die Aerosol-Konzentrationen trotz des fallenden Nieder-

schlages an: die kühlere, neu herangebrachte Luft scheint also stärker verschmutzt zu sein. Später, bei fast konstanter potentieller Temperatur, ist ein Luftmassenwechsel kaum möglich, die schwache Aerosolabnahme ist auf das Einfang-Scavenging zurückzuführen (Phase «B»).

Das Einfang-Scavenging wird, wie oben erläutert, mit dem Auswasch-Koeffizienten beschrieben. Man erwartet einen exponentiellen Abfall der Aerosol-Konzentrationen, der nicht für alle Partikelgrössen gleich sein wird. Figur 10 zeigt die Auswertung, die genau der theoretischen Figur 6 entspricht. Man beachte die verschiedenen Durchmesser- resp. Radien-Achsen der beiden Figuren. Figur 10 entspricht dem rechten, ansteigenden Ast von Λ. Es werden drei Werte aufgrund verschiedener Auswertungsschemen gezeigt. Diese sollen den Einfluss des (gleichzeitig mit dem Niederschlag wirkenden) Transportes von Luft mit anderer Aerosolbelastung eliminieren. Eine theoretische Kurve ist beigefügt. Diese stimmt in etwa mit den Feldmessungen überein.

Figur 11 zeigt einen Vergleich des Regenfalles vom 8. April 1987 mit dem Schneefall vom 27. Januar 1987. Die meteorologische Situation war in beiden Fällen sehr ähnlich. Für Schnee ist eine deutliche Erhöhung des Koeffizienten zu beobachten. Für einen «fairen» Vergleich wurde die Auswaschrate pro gefallenen Millimeter (geschmolzenen) Niederschlags berechnet. Das Resultat bedeutet, dass Schnee sehr viel besser reinigt als Regen.

6. Folgerungen

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Felddaten vom Rigi in etwa mit den theoretischen Kenntnissen und Vorstellungen über die physikalischen Wechselwirkungen zwischen Niederschlagspartikeln und Aerosolteilchen übereinstimmen. Im Bereich des Auswaschens durch Schnee können die experimentellen Daten jedoch dazu beitragen, eine wesentliche theoretische Lücke zu schliessen. Im Bereich des «in-cloud scavengings» konnten Messungen gemacht werden, die in dieser Art noch nie durchgeführt wurden.

Betrachtet man alle 15 bis jetzt erhobenen Fallstudien, stellt man eine sehr hohe Variabilität der Keimbildungseffizienzen und Auswaschkoeffizienten fest. Jedes Niederschlagsereignis ist in diesem Sinne einmalig, und es gestaltet sich äusserst schwierig, allgemein gültige Werte anzugeben oder sogar Immissionsprognosen für individuelle Wettersituationen zu machen. Diese Aussage ist besonders wichtig im Zusammenhang mit Ausbreitungsprognosen von Punktquellen, wie sie grossindustrielle Anlagen insbesondere bei Unfällen darstellen. Hier kann keine Vorhersage der räumlichen Verteilung der Deposition gemacht werden, wie das Beispiel Tschernobyl deutlich zeigt. Dies liegt weniger am mangelnden Verständnis der einzelnen Wechselwirkungen selbst, als vielmehr an der Viefalt und Komplexität der vom täglichen Wettergeschehen erzeugten Strömungs- und Niederschlagsbedingungen.

LITERATURVERZEICHNIS

BACHMANN, R., WANNER, H. U., EGGLI, R., MARGULIES, H. P. und SOMMER, H. (1983): *Luftreinhaltung im Kanton Zürich.* Amt für technische Anlagen und Lufthygiene, Zürich.

BALTENSPERGER, U. (1985): *Chemische und morphologische Charakterisierung von partikelförmigen Luftfremdstoffen.* Dissertation, Universität Zürich.

DAVENPORT, H. M., and PETERS, L. K. (1978): *Field studies of atmospheric particulate concentration changes during precipitation.* Atmospheric Environment 12, 997–1008.

DENNIS, R. (1976): *Handbook on aerosols.* National Technical Information Service. U. S. Dept. of Commerce, Springfield, VA.

PARUNGO, F., NAGAMOTO, C., und MADEL, R. (1987): *A Study of the mechanisms of acid rain formation.* J. Atmospheric Sciences 44, 3162–3174.

PRUPPACHER, H. R. und KLETT, J. D. (1978): *Microphysics of clouds and precipitation.* Elsevier, Amsterdam.

RADKE, L. F., HOBBS, P. V., und ELTGROTH, M. W. (1980): *Scavenging of aerosol particles by precipitation.* J. Applied Meteorology 19, 715–722.

SCHUMANN, T., ZINDER, B., und WALDVOGEL, A. (1986): *Measurements of aerosol and hydrometeor concentrations and their chemical composition during winter precipitation along a mountain slope.* In: *Aerosols: Formation and Reactivity;* Konferenzbericht der 2. internationalen Aerosol-Konferenz, Berlin. Pergamon Press 1986, 67–70.

Schumann, T., und WALDVOGEL, A. (1987): *Meteorological effects on ambient aerosol size distributions.* J. Aerosol Science 18, 821–824.

SCHUMANN, T., ZINDER, B., und WALDVOGEL, A. (1988): *Aerosol and hydrometeor concentrations and their chemical composition during winter precipitation along a mountain slope. I: Temporal evolution of the aerosol, microphysical and meteorological conditions.* Atmospheric Environment 22, 1443–1459.

SEINFELD, J. H. (1986): *Atmospheric chemistry and physics of air pollution.* Wiley Intersience, New York.

WHITBY und CANTRELL (1976): *Fine particles.* In: *International conference on environmental sensing and assessment,* 1975, Las Vegas. Institute of Electrical and Electronic Engineers.

Thomas Schumann
Atmosphärenphysik
ETH Hönggerberg
8093 Zürich

TEIL IV:

Anorganische Luftfremdstoffe

JOHANNES STAEHELIN, BETTINA ZINDER, BEAT OBERHOLZER

Zusammenfassung

Die wichtigsten chemischen Reaktionen, die zur Bildung von schadstoffbelasteten Niederschlägen führen, werden kurz diskutiert. Ausgehend von einem Niederschlagsereignis, werden die Resultate der anorganisch-chemischen Feldmessungen (pH-Werte der nassen Depositionen und ionenchromatographische Analysen der Hauptionen der Aerosole und der Niederschläge) beschrieben. Es wird gezeigt, wie aus den Messergebnissen auf die Bedeutung von «in-cloud und below-cloud scavenging» geschlossen werden kann. Die Resultate zeigen, dass beim Vorliegen von Inversionslagen das «below-cloud scavenging» für die Belastung der Niederschläge wesentlich sein kann. Der hauptsächlich von der Landwirtschaft emittierte Ammoniak scheint die wesentlichste Base bei der Neutralisierung der starken mineralischen Säuren in den nassen Depositionen zu sein.

Résumé

Les réactions chimiques les plus importantes conduisant à la formation de dépôts humides pollués ont été brièvement discutées. Les résultats de mesures chimie-inorganiques de l'essai sur place (valeur-pH des dépôts humides et analyses chromatographique-ioniques des principaux constituants des aérosols et des dépôts humides) ont été décrits à partir d'un cas unique de précipitations. La signification du in-cloud et below-cloud scavenging a pu être démontrée par les résultats des mesures. Dans les cas d'inversion de température, le below-cloud scavenging peut être essentiel pour les dépôts des précipitations. L'amoniaque, émis principalement par l'agriculture, semble être la base essentielle pour la neutralisation des acides minéraux fort dans les dépôts humides.

Abstract

The most important chemical reactions leading to the polluted wet depositions are briefly discussed. The results of the inorganic measurements of the field project (pH-values of the wet depositions and ion chromatographic analysis of the main constituents of the aerosols and the wet depositions) are described referring to a single case. The significance of in-cloud and below-cloud scavenging is illustrated. In case of a temperature inversion the below-cloud scavenging can add significance to the load of the wet deposition. Ammonia which is mainly emitted by agriculture seems to be the most important base neutralizing the strong mineralic acids of the wet deposition.

1. Einleitung

Die Mengen an Luftfremdstoffen, die in der Schweiz als Folge menschlicher Tätigkeiten an die Atmosphäre abgegeben werden, haben sich seit dem zweiten Weltkrieg vervielfacht (EDI 1984); analoges gilt auch für die umliegenden Länder. Die Erhöhung der Emissionen führte zu stark erhöhten Immissionen («Einwirkungen» der Luftschadstoffe, vgl. Teil III).

Es wird oft zwischen zwei Arten von Luftverschmutzung unterschieden. Der reduzierende Smog (oder Londoner Smog) plagte vor allem im 19. und in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts die Bevölkerung von London, insbesondere bei speziellen Wetterlagen in der kalten Jahreszeit. Es handelte sich um eine Mischung aus Rauch (smoke) und Nebel (fog), weshalb diese Erscheinung «smog» genannt wurde. Diese schwerwiegenden, in ihrer Ausdehnung lokalen Luft-

verschmutzungsprobleme, wurden durch die Verbrennung von Kohle verursacht (Schwefeldioxid und Kohlenstaub) (BRIMBLECOMBE 1987).

Seit dem zweiten Weltkrieg ist der oxidierende Smog oder Los Angeles Smog bekannt; er wurde erstmals in der Los Angeles-Bucht beschrieben und untersucht, ist jedoch, wie man heute weiss, in grossen Gegenden der USA sowie Europas zu einem Lufthygieneproblem geworden, das regionale Ausmasse hat. Stickoxide und Kohlenwasserstoffe sind die Ausgangsverbindungen des oxidierenden Smogs, die sich in der Atmosphäre unter dem Einfluss von Sonnenlicht in Ozon und andere Photooxidantien umsetzen (FINLAYSON-PITTS und PITTS Jr. 1987).

Luftfremdstoffe werden in der Atmosphäre verdünnt und oft weit transportiert. Ein Teil der emittierten Stoffe wird chemisch unverändert auf dem Erdboden als Trockendeposition abgelagert. Der grösste Teil der oxidierbaren Stoffe wird in der Erdatmosphäre vor allem in der Gasphase oxidiert. Dabei werden aus flüchtigen, wasserunlöslichen Verbindungen oft gut wasserlösliche Stoffe gebildet. Solche Substanzen lösen sich im Atmosphärenwasser und gelangen im Regen und Schnee auf den Erdboden zurück. Dadurch entsteht beispielsweise der saure Regen. Die Orte der Emissionen der Luftfremdstoffe und der Depositionen der Säuren sind oft sehr weit voneinander entfernt. Die chemischen Reaktionen, die zu den schadstoffbelasteten Niederschlägen führen, sind im nächsten Abschnitt kurz beschrieben.

2. *Reaktionen, die zu schadstoffbelasteten Depositionen führen*

Die atmosphärenchemischen Reaktionen, die zur Bildung schadstoffbelasteter Niederschläge führen, gehören zu den Oxidations- und Säure-Basereaktionen. Die wichtigsten anorganischen Stoffe, die bei uns vor allem anthropogen emittiert werden, sind:

- Stickstoffverbindungen: sie umfassen die bei Verbrennungsprozessen bei hoher Temperatur entstehenden Stickoxide (NO, NO_2) und den vorwiegend der Landwirtschaft entstammende Ammoniak (NH_3);
- Schwefeldioxid (SO_2): diese Verbindung entsteht bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe;
- Salzsäure (HCL): sie ist hauptsächlich von lokaler Bedeutung und stammt vorwiegend aus Kehrichtverbrennungsanlagen.

Die Stickoxide werden in der Gasphase der Atmosphäre durch die Oxidationsmittel O_3 und OH· (vgl. Teil V) grösstenteils in Salpetersäure (HNO_3) umgewandelt. Die Oxidation von SO_2 zur Schwefelsäure (H_2SO_4) ist in der Gasphase (Oxidationsmittel: OH·) wesentlich langsamer als der analoge Prozess für NO_2; die Schwefelsäureoxidation kann in der Atmosphäre aber auch in wässeriger Umgebung in Hydrometeoren (vgl. Teil III) erfolgen.

Die in der Gasphase der Atmosphäre gebildeten, starken mineralischen Säuren HNO_3 und H_2SO_4 können in Aerosole inkorporiert werden. Diese stellen je nach Zusammensetzung und Umweltbedingungen (etwa Luftfeuchtigkeit) kleinste Tröpfchen oder Festkörper dar (vgl. Teil III). Im Falle der stark hygroskopischen H_2SO_4 bilden sich in der Atmosphäre kleine Tröpfchen, in denen die Schwefelsäure gelöst wird:[1]

$$H_2SO_4\,(g) \rightleftharpoons H_2SO_4\,(Aer) \qquad (1)$$

$$H_2SO_4\,(Aer) + NH_3\,(g) \rightleftharpoons NH_4HSO_4\,(Aer) \qquad (2)$$

$$\Big\updownarrow +NH_3 \qquad (3)$$

$$(NH_4)_2SO_4\,(Aer)$$

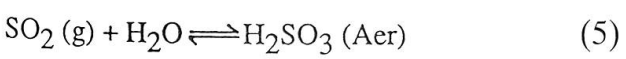
1 In den folgenden Gleichungen bedeutet: (g): Gasphase; (Aer): Aerosole; steht weder (g) noch (Aer) neben der chemischen Formel, so findet der Prozess in der aquatischen Phase statt.

Im Falle von HNO_3 ist bekannt, dass ein temperaturabhängiges Gleichgewicht der folgenden Art wesentlich ist:

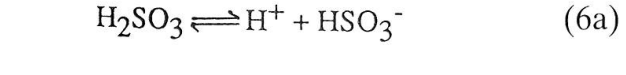
$$NH_3\,(g) + HNO_3\,(g) \rightleftharpoons NH_4NO_3\,(Aer) \qquad (4)$$

In die Aerosole können ebenfalls basische Komponenten der Atmosphäre eingelagert werden. Es sind dies NH_3 und basische Salze; die letzteren stammen vor allem aus aufgewirbeltem Bodenstaub. Rasch ablaufende Säure-Baseprozesse führen zu einer (teilweisen) Neutralisierung der sauren Komponenten des Troposphärenwassers. Der pH-Wert der nassen Depositionen entsteht somit aus einem Wechselspiel von Säuren und Basen. Die bei uns vor allem aus anthropogenen Vorläufersubstanzen gebildeten Säuren HNO_3 und H_2SO_4, sowie die natürliche Kohlensäure (H_2CO_3), sind die wichtigsten Säuren, NH_3 ist die wichtigste Base.

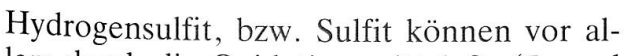
Die Oxidation von SO_2 erfolgt auch in der wässerigen Phase (etwa Aerosole, Wolkenwasser). Dazu muss SO_2 zuerst in Wassertröpfchen gelöst werden, wodurch die schweflige Säure entsteht, die rasch deprotoniert wird:



$$SO_2\,(g) + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3\,(Aer) \qquad (5)$$

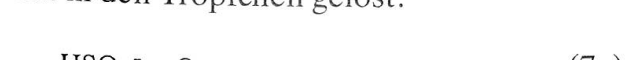


$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \qquad (6a)$$

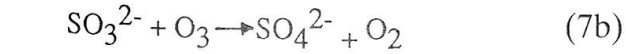


$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^- \qquad (6b)$$

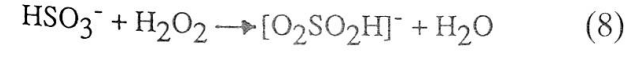
Hydrogensulfit, bzw. Sulfit können vor allem durch die Oxidationsmittel O_3 (7a und 7b) und H_2O_2 (8 und 9) oxidiert werden; diese Oxidationsmittel werden in der Gasphase der Atmosphäre gebildet und ebenfalls in den Tröpfchen gelöst:



$$HSO_3^- + O_3 \rightarrow HSO_4^- + O_2 \qquad (7a)$$



$$SO_3^{2-} + O_3 \rightarrow SO_4^{2-} + O_2 \qquad (7b)$$



$$HSO_3^- + H_2O_2 \rightarrow [O_2SO_2H]^- + H_2O \qquad (8)$$

$$[O_2SO_2H]^- + H^+ \rightleftharpoons H_2SO_4 \qquad (9)$$

Die Reaktion (9) wird katalysiert durch Ionen der Metalle Mangan und Eisen. Die Oxidationsgeschwindigkeiten von SO_2 in Atmosphärentröpfchen durch O_3 und H_2O_2 haben unterschiedliche pH-Abhängigkeiten: die Oxidation mit O_3 wird mit zunehmendem pH-Wert rascher, die Oxidation mit H_2O_2 hingegen durch Säure beschleunigt. Zudem wird die Oxidation mit H_2O_2 durch Formaldehyd (H_2CO) inhibiert. Die Bedeutung der Oxidation von SO_2 in der Gasphase, im Vergleich mit derjenigen in der aquatischen Phase, dürfte stark von der Verfügbarkeit der Oxidationsmittel abhängig und lokal und regional sehr unterschiedlich sein.

3. Felduntersuchungen

Die anorganischen Hauptbestandteile der Aerosole sowie der nassen Depositionen der Feldproben vom Rigi wurden mit Hilfe der Ionenchromatographie quantitativ analysiert (SCHUMANN et al. 1988, ZINDER et al., im Druck).

Für jede der 15 Fallstudien wurden die Aerosole mit Impaktoren im Bereich zwischen 0.06–10 μm nach 8 Grössenklassen getrennt gesammelt und anschliessend getrennt analysiert. Die Sammlungen erfolgten sowohl vor, als auch nach dem Niederschlag jeweils in Greppen, Seeboden und Rigi Staffel. Die Sammelzeit betrug rund 8 Stunden. Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der Konzentrationen verschiedener Ionen vom Partikeldurchmesser der Aerosole (Messung in Greppen vor Niederschlagsbeginn am 7. April 1987). Die Graphik zeigt eine für NH_4^+, NO_3^- und SO_4^{2-} typische Grössenverteilung. Eine solche ergibt sich aus den in Teil III, Abschnitt 2 beschriebenen Prozessen, sie wurde weltweit für viele Probenahmestandorte, die genügend weit von den Quellen primärer Aerosole entfernt sind, gefunden. NH_4^+, NO_3^- und SO_4^{2-}, die zusammen über 80% der gesammelten Aerosolmasse ausmachen, zeigen ein Maximum im Bereich von 0.2–1 μm, d.h. es dominieren

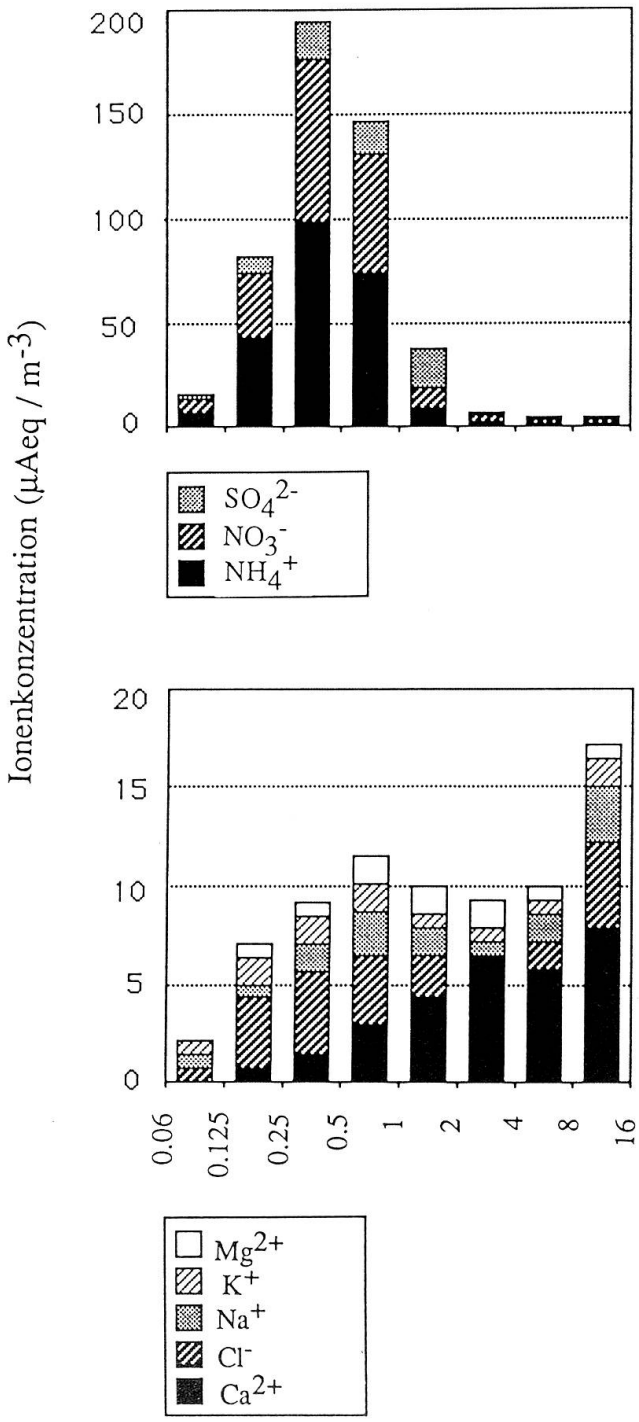


Fig. 1: Konzentrationen der Hauptionen in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers der Aerosole. Messung: Greppen vor Niederschlagsbeginn am 7. April 1987.

die feinen Partikel im sogenannten Akkumulationsbereich. Eine etwas andere Grössenverteilung zeigen die Alkali- und Erdalkalimetallionen sowie Chlorid; bei ihnen ist eine Anhäufung eher im mittleren bis oberen Bereich zu finden. Dies stimmt mit der Tatsache überein, dass diese Aerosole hauptsächlich mechanisch (etwa durch Erosion, Wind und Bodenstaub) gebildet werden und darum vorwiegend in grösseren Partikeln auftreten. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass keine Schwermetalle, sondern nur Alkali- und Erdalkalimetallionen erfasst wurden.

«In-cloud scavenging» ist im allgemeinen, wie bereits in Teil III beschrieben wurde, der entscheidende Prozess bei der Auswaschung von Aerosolen, d. h. von Partikeln wie NH_4NO_3, NH_4HSO_4, $(NH_4)_2SO_4$ oder H_2SO_4, die zum Teil stark hygroskopisch sind. Sie werden in kleinste Wassertröpfchen inkorporiert und spielen eine zentrale Rolle bei der Entstehung des Regens. Demzufolge werden diese Teilchen vor allem zu Niederschlagsbeginn aus der Troposphäre entfernt. Im «below-cloud scavenging» nehmen die Konzentrationen dieser Substanzen im Niederschlag, je nach Aerosolgehalt, in den unteren Schichten bei einer guten vertikalen Luftdurchmischung nur noch wenig zu.

Fig. 2 zeigt die Konzentrationen der Hauptionen im Niederschlag vom 7. April 1987, die in zeitlich aufeinanderfolgenden Proben gefunden wurden. In diesem Fall lag keine Temperaturinversion vor. Diese Ionen verhalten sich ähnlich: die Konzentrationen in den nassen Depositionen nehmen während des Niederschlages unterschiedlich schnell ab. Eine starke «Auswaschung» wird zu Niederschlagsbeginn beobachtet. Der leichte Konzentrationsanstieg nach ca. 3.5 mm Niederschlag deutet darauf hin, dass ein Luftmassenwechsel neue Schadstoffe herbeigeführt hat (siehe Teil III). Vergleicht man die Werte von den 3 verschiedenen Höhen, so sieht man erwartungsgemäss für einen Nichtinversionsfall eine etwa gleichmässige, relativ geringe Konzentrationszunahme von oben nach unten. Das weist darauf hin, dass die Luftmassen gut durchmischt sind und sich der Regen im «below-cloud scavenging» (mit Ausnahme von

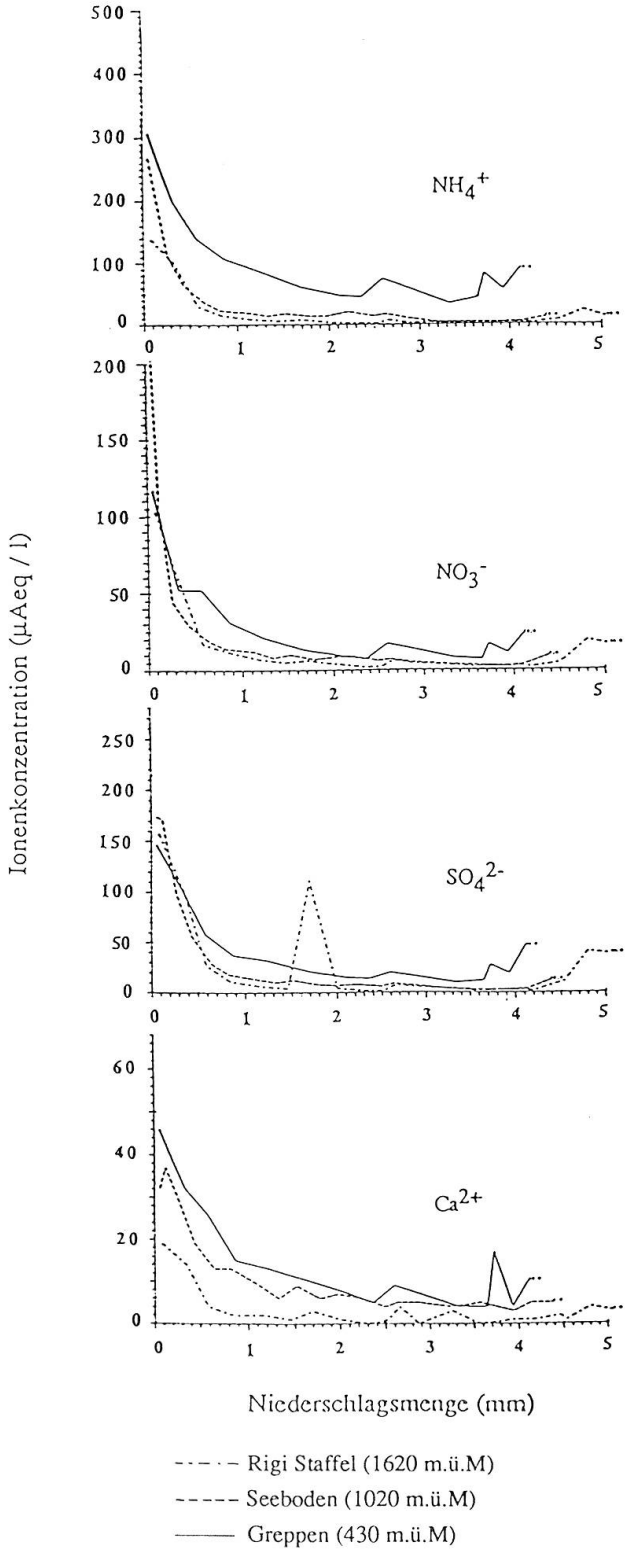


Fig. 2: Konzentrationen der Hauptionen NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-} und Ca^{2+}, gemessen im fraktioniert gesammelten Niederschlag; die Messwerte sind in Abhängigkeit des gefallenen Niederschlages vom 7. April 1987 dargestellt (keine Temperaturinversion).

NH_4^+) nicht mehr stark mit Schadstoffen anreichert. Anders ist die Situation in einer ausgeprägten Inversionslage vor dem Regenereignis; eine solche ist in Fig. 3 dokumentiert. In diesen Fällen bildet die kühle, feuchtere Inversionsschicht eine Art Aerosoldecke, die am oberen Ende der Schicht ziemlich scharf begrenzt ist. Die Konzentrationen der Schadstoffe im Regen nehmen dann beim Herunterfallen durch die Inversionsschicht stark zu. Im folgenden Beispiel soll der Einfluss einer Inversionsschicht anhand der Nitratbelastung diskutiert werden:

Fig. 4 zeigt einen Vergleich der akkumulierten Nitratfracht (in $\mu eq/m^2$) der verschiedenen Standorte mit und ohne Inversionsschicht als Funktion der Niederschlagsmenge. Im Falle 4a (ohne Inversionsschicht) steigt die Nitratmenge vor allem zu Beginn stark an und nimmt nachher nur noch schwach zu. Der Verlauf der Kurve – eine eher bescheidene Nitratzunahme innerhalb rund 1000 m Höhendifferenz von der obersten bis zur untersten Station in Abhängigkeit der Niederschlagsdauer – unterstreicht die Bedeutung des «nucleation scavenging». Im Falle 4b (mit Inversionsschicht) steigt die Nitratmenge zwischen der mittleren und der unteren Station auf einen rund 4mal höheren Wert an. Dies bedeutet, dass sich die Inversionsgrenze zwischen diesen beiden Stationen befindet und die Tröpfchen beim Fallen durch die mit Aerosolen stark verschmutzte Inversionsschicht zusätzlich erheblich mit Nitrat belastet wurden (below-cloud scavenging). Die hohe Luftfeuchtigkeit in dieser Schicht begünstigt die Aufnahme von Nitrat. Die hygroskopischen Aerosole können schnell heranwachsen und durch die grössere Einfangwahrscheinlichkeit für Niederschlagspartikel viel effizienter ausgewaschen werden.

Um die Grösse der Aerosolkonzentrationen und ihre Abhängigkeit von der Höhe beim Vorliegen von Inversionslagen zu untersuchen, wurden Messungen von einer Seilbahn aus (Küssnacht–Seeboden) durchgeführt (Fig. 5): mit einem optischen Partikelzähler in der Seilbahn wurden zwischen

Fig. 3: Photographie von Rigi Staffel aus, mit Blickrichtung gegen Westen bei tiefliegender Inversionsschicht (keine Nebelbildung).

450 m und 1030 m ü. M. kontinuierlich alle 30 Sekunden die Aerosolkonzentrationen gemessen. Parallel dazu wurden Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit aufgezeichnet. Der Kurvenverlauf ist charakteristisch für eine Inversionslage: in der Inversionsschicht ist die Aerosolkonzentration gross und nach oben stark zunehmend. Gleichzeitig ist auch die relative Luftfeuchtigkeit vergleichsweise hoch und die Temperatur mit der Höhe steigend. Am oberen Ende der Inversionsschicht (~600 m) erreichen die Aerosolkonzentrationen die Höchstwerte. Oberhalb dieser Inversionsgrenze fallen die Aerosolkonzentrationen innerhalb knapp 100 m Höhendifferenz auf nur noch 20% der Höchstwerte. Diese drastische Änderung der Aerosolkonzentration geht einher mit dem starken Gefälle der relativen Luftfeuchtigkeit innerhalb und oberhalb der Inversionsschicht. Damit konnte gezeigt werden, dass die Annahmen, die zur Erklärung der in Figur 5 dargestellten Resultate postuliert wurden, realistisch sind.

4. Ausblick

Die Messergebnisse unserer Feldversuche bestätigen die Beobachtung, dass Niederschlagsereignisse sehr stark von Fall zu Fall variieren können. Wie im Teil III aufgezeigt wurde, erwies sich die Zusammenarbeit von Atmosphärenphysik und Atmosphärenchemie für die Interpretation der anorganisch-chemischen Messergebnisse als sehr fruchtbar. Dieser interdisziplinäre Dialog soll auch die Fortsetzung des Projektes bestimmen.

Im erweiterten Rigiprojekt möchten wir eine neue Fragestellung speziell bearbeiten: die pH-Werte der analysierten Niederschlagsproben sind leicht sauer bis neutral. Sie sind ungefähr so gross, wie aufgrund des

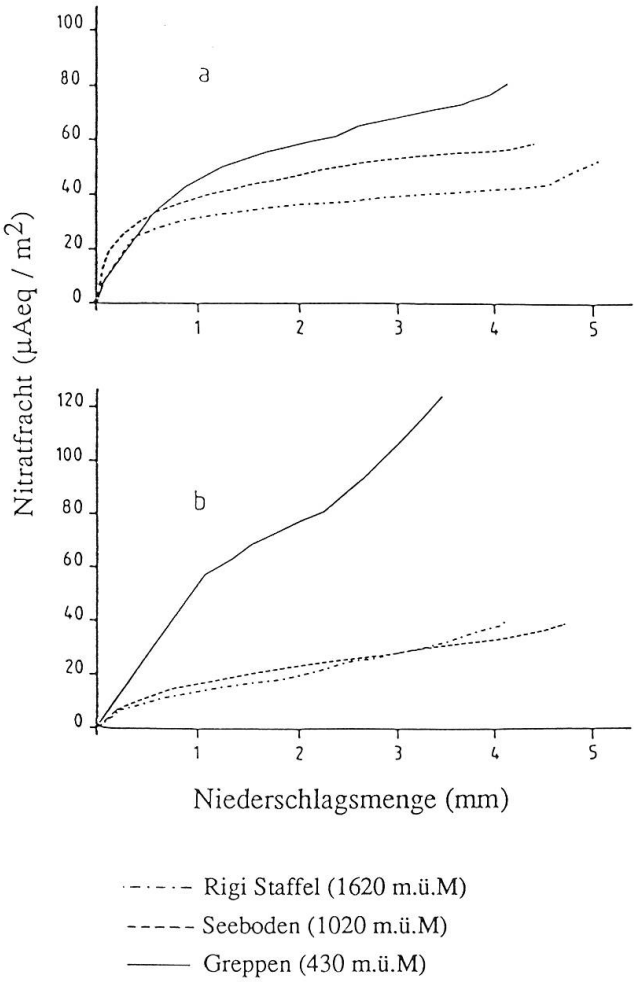


Fig. 4: Akkumulierte Nitratfracht auf 3 verschiedenen Höhen als Funktion der Niederschlagsmenge (aus ZINDER et al., in press): a: ohne Inversion (7. April 1987), b: mit Inversion (27. Januar 1987).

Gleichgewichtes zwischen Atmosphärenwasser und Kohlendioxid zu erwarten ist. Wir beobachteten keine (stark) sauren Niederschläge. Bemerkenswert sind die in den Niederschlägen gefundenen, hohen Konzentrationen an Ammoniumionen: es liegt die Vermutung nahe, dass das mit starken, anorganischen Säuren belastete Hydrometeorwasser mit der Base Ammoniak, die vor allem aus der Landwirtschaft stammt, grösstenteils neutralisiert wurde.

Diese Überlegungen zeigen, dass die Zusammensetzung schadstoffbelasteter Depositionen nur verstanden werden kann, wenn sowohl die Luftfremdstoffe der Aerosole als auch diejenigen der Gasphase, in die Untersuchung einbezogen werden. Deshalb ist geplant, in den folgenden Messkampagnen die Konzentrationen der für uns wesentlichen Bestandteile der Gasphase (NH_3, HNO_3, SO_2) zu bestimmen. Dabei soll versucht werden, die anteilmässige Bedeutung des Gas-Scavengings gegenüber der des Aerosol-Scavengings für verschiedene Ionen bei unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen zu erfassen.

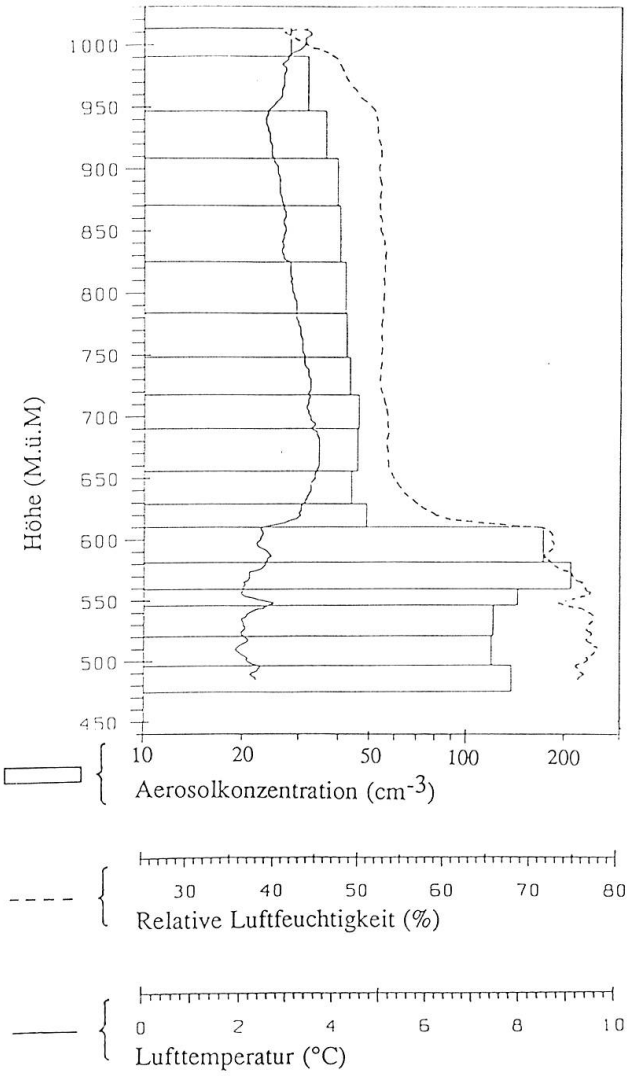


Fig. 5: Aerosolkonzentration, relative Luftfeuchtigkeit und Temperatur in Abhängigkeit der Höhe während einer Inversionslage (17. Februar 1987). Messungen der Aerosolkonzentration erfolgten alle 30 Sekunden aus der Seilbahn Küssnacht–Seeboden; die relative Luftfeuchtigkeit und die Temperatur wurden kontinuierlich aufgezeichnet.

LITERATURVERZEICHNIS

BRIMBLECOMBE P. (1987): *The big smoke.* Methuen, London and New York.

EDI (1984): *Waldsterben und Luftverschmutzung.* Eidg. Dep. des Innern, Bern, Sept. 1984.

FINLAYSON-PITTS B.J. and PITTS J.N. Jr. (1986): *Atmospheric chemistry.* John Wiley and sons, New York.

SCHUMANN T., ZINDER B. and WALDVOGEL A. (1988): *Aerosol and hydrometeor concentrations and their chemical composition during winter precipitation along a mountain slope-1. Temporal evolution of the aerosol, microphysical and meteorological conditions.*, Atmosph. Environm., 22, 1443-1459.

ZINDER B., SCHUMANN T. and WALDVOGEL A.: *Aerosol and hydrometeor concentrations and their chemical composition during winter precipitation along a mountain slope.* Part two: *In-cloud versus below-cloud scavenging.*, Atmosph. Environm., in press.

Dr. Johannes Staehelin
Dr. Bettina Zinder
Beat Oberholzer
Atmosphärenphysik ETH-Hönggerberg
HPP L5, 8093 Zürich

TEIL V:

Organische Spurenstoffe

JOSEF TREMP, STEPHEN R. MCDOW, CHRISTIAN LEUENBERGER, JEAN CZUCZWA, WALTER GIGER

Zusammenfassung

Ausgehend von der Charakterisierung biogener und anthropogener Emissionen organischer Verbindungen werden einige wichtige Transformationsprozesse ausgewählter, organischer Luftfremdstoffe in der atmosphärischen Gasphase beschrieben. Wichtige stoffspezifische, physikalisch-chemische Parameter, die das Scavenging-Verhalten organischer Spurenstoffe bestimmen, werden erläutert. Anhand der Resultate von Feldstudien an der Rigi im Winterhalbjahr 1986/87 werden Scavenging-Prozesse für vier organische Substanzklassen diskutiert. Die Ergebnisse zeigen, dass das in-cloud Scavenging vermutlich der wesentliche Prozess für die Aufnahme partikelgebundener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in den nassen Niederschlag ist. Die Analysen der Luftproben in der Wolkendecke weisen auf eine Effizienz der Auswaschung partikelgebundener organischer Luftfremdstoffe zwischen 80 und mehr als 90% hin. Unter der Wolkendecke ist sie oft deutlich geringer. Gasförmige, organische Spurenstoffe können je nach physikalisch-chemischen Substanzeigenschaften entweder kaum, oder auch sehr wirksam durch Gas-Scavenging aus der Atmosphäre ausgewaschen werden. Die meteorologische Situation eines Niederschlagsereignisses spielt eine entscheidende Rolle für die Auswaschung organischer Luftfremdstoffe.

Résumé

En partant de la caractérisation d'émissions de composés organiques, biogènes et anthropogènes, quelques processus atmosphèriques de transformation des impuretés organiques sont décrits. Les paramètres physico-chimiques importants, qui déterminent le comportement de scavenging des impuretés organiques, sont expliqués. Sur la base des résultats des études dans le terrain au Rigi pendant le sémèstre d'hiver 1986/87, les processus de scavenging de quatre classes de composés organiques sont discutés. Les résultats montrent, que le in-cloud scavenging est probablement le processus essentiel pour l'absorption d'hydrocarbures aromatiques polycycliques particulaires dans les dépôts humides. Les résultats des échantillons de l'air indiquent que l'efficacité du lessivage des polluants particulaires peut être entre 80% et plus que 90% dans la couche nuageuse. Au-dessous de la couche nuageuse, elle est souvent nettement plus faible. Selon leurs particularités physico-chimiques, les composés organiques de trace sous forme gazeuse pourraient être soit à peine, soit très efficacement lessivés par le gaz-scavenging hors de l'atmosphère. La situation météorologique d'une précipitation joue un rôle décisif pour le lessivage des impuretés organiques de l'air.

Abstract

Starting with the characterization of major organic constituents in biogenic and anthropogenic emissions, some important transformation processes of organic chemicals in the atmospheric gaseous phase are discussed. Important compound-specific physicochemical parameters which have a major impact on the scavenging of organic trace compounds are introduced. Based on the results of field studies at mount Rigi in the winter season 1986/87, scavenging processes for four organic compound classes are discussed. The results indicate that in-cloud scavenging is probably the most important process for the uptake of particle-associated PAHs in wet precipitation. The analyses of air-samples show that up to 80% to over 90% of particulate organic compounds in atmospheric air in a cloud-layer can be removed by wet precipitation. Below the cloud, removal is much smaller. Gaseous organic compounds can be washed out of the atmosphere either scarcely or relatively efficiently by gas scavenging, depending on their physicochemical properties. The meteorological situation during a precipitation event has a significant impact on the removal of organic trace compounds by wet deposition.

1. Einleitung

Die Atmosphäre steht unter dem ständigen Einfluss von Stoffaustauschvorgängen mit anderen Kompartimenten der Erde. Durch verschiedenartige Prozesse werden gasförmige, flüssige und partikuläre Stoffe zwischen Hydrosphäre, Pedosphäre, Lithosphäre, Biosphäre und Atmosphäre ausgetauscht. Zwar ist der weitaus überwiegende Teil des organisch gebundenen Kohlenstoffs der Erde in den Sedimenten der Erdkruste fixiert (10^{16} Tonnen, 10 Millionen Gigatonnen). Für die Chemie der Atmosphäre ist jedoch die vergleichsweise geringe Menge von 0.5 bis $1 \cdot 10^8$ Tonnen Kohlenstoff in Nichtmethan-organischen Verbindungen und $4 \cdot 10^9$ Tonnen Methan von entscheidender Bedeutung. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff in flüchtigen organischen Verbindungen in der Troposphäre wird auf 50 bis $90 \cdot 10^6$ Tonnen und der partikelgebundene organische Kohlenstoff auf 1 bis $8 \cdot 10^6$ Tonnen geschätzt. Beachtlich ist der jährliche Umsatz an organischem Kohlenstoff in der Troposphäre mit $800 \cdot 10^6$ Tonnen (Duce et al., 1983). Daraus folgt, dass die mittlere Aufenthaltszeit eines grossen Teils der in die Troposphäre eingetragenen organischen Stoffe weit kleiner als ein Jahr ist.

2. Emission, Transmission, Immission

Durch die starke Zunahme der Umweltbelastung durch menschliche Aktivitäten seit dem Beginn der Industrialisierung, ist auch der Eintrag organischer Verbindungen in die Troposphäre sprunghaft angestiegen. Heute werden aus der sogenannten Anthroposphäre weltweit etwa $9 \cdot 10^7$ Tonnen Kohlenwasserstoffe jährlich emittiert. Demgegenüber steht der natürliche Kohlenwasserstoffeintrag in die Atmosphäre von ca. $2 \cdot 10^9$ Tonnen weltweit (Lamb et al., 1980). Die Stoffflüsse organischer Substanzen in der Atmosphäre werden deshalb heute massgeblich durch den Anteil anthropogener Emissionen beeinflusst.

Organische Stoffe können entweder gasförmig oder gebunden an suspendierte Partikel in die Atmosphäre eingetragen werden. Organische Substanzen natürlichen Ursprungs gelangen vor allem durch Verflüchtigung, Winderosion, Wald-, Busch- und Steppenbrände, mikrobiologische Produktion (z. B. Methan) und Vulkaneruptionen in die Atmosphäre. Diesem natürlichen «background» überlagert wird der Eintrag organischer Materie durch menschliche Aktivität wie Verbrennung fossiler Brenn- und Treibstoffe, Verschüttung von Chemikalien bei Transport, Lagerung und Handhabung, chemische Produktionsprozesse und Einsatz von organischen Hilfsstoffen in der Landwirtschaft (z. B. Pestizide). Im Substanzprofil (relative Anteile der verschiedenen Substanzen an der Summe organischer Verbindungen) dieser verschiedenen Quellen wird eine beachtliche Überlappung beobachtet, sowohl innerhalb anthropogener Emittentengruppen, wie auch zwischen den Kategorien anthropogener und biogener Emittenten. Um die Bedeutung der vom Menschen verursachten Luftverschmutzung beurteilen zu können, ist es wichtig, die Anteile biogener und anthropogener Emissionen trennen zu können. Einen guten Überblick über die Vielfalt organischer Verbindungen in der Atmosphäre geben Graedel et al. (1986).

2.1 Biogene organische Stoffe in der Troposphäre

Flüchtige Verbindungen. Unter den in der Atmosphäre auftretenden organischen Spurenstoffen ist Methan die weitaus häufigste Komponente. Die mittlere Methankonzentration in der Troposphäre beträgt heute etwa 1.6 ppmv (Khalil & Rasmussen, 1985), entsprechend einem globalen, troposphärischen Gehalt von $4 \cdot 10^9$ Tonnen. Ungefähr 80% des atmosphärischen Methans ist rezent biologischen Ursprungs, der Rest stammt aus fossilen Quellen. Die jährliche Produktionsrate für Methan wird auf $5.5-11 \cdot 10^8$ Tonnen geschätzt. Folglich ergibt sich dafür eine mittlere atmosphärische Lebensdauer von 4–7 Jahren. Der Methan-

Zyklus repräsentiert ungefähr 1% des totalen, atmosphärischen Kohlenstoffzyklus (SIMONEIT & MAZUREK, 1981). Zur Zeit steigt die Methankonzentration in der Atmosphäre jährlich um etwa 1.3% an. Aus Analysen von Gaseinschlüssen in Polareiskernen lässt sich schliessen, dass die atmosphärische Methankonzentration vor einigen hundert Jahren nur 680 ppbv oder ungefähr 45% des gegenwärtigen Wertes betrug (vgl. Fig. 1). Etwa 70% der Methanzunahme wird mit dem Anstieg der Emissionen (gestiegene Nahrungsmittelproduktion für die stetig wachsende Weltbevölkerung, gestiegener pro Kopf Verbrauch an Nahrungsmitteln) erklärt; 30% gehen möglicherweise auf den geringeren Abbau infolge einer Verminderung der OH-Radikal Konzentration in der Atmosphäre zurück. Die durch menschliche Aktivität verursachten Methanemissionen werden auf $250 \cdot 10^6$ Tonnen/Jahr geschätzt.

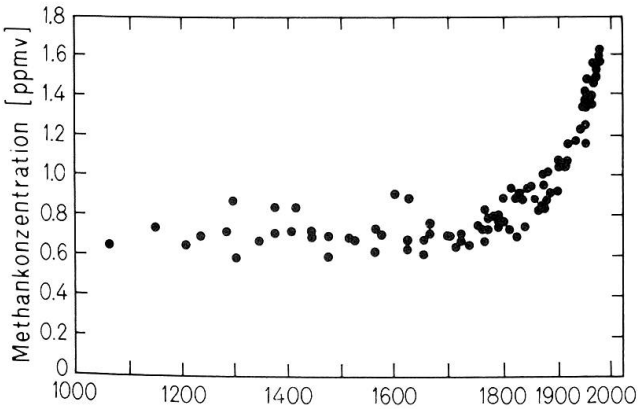


Fig. 1: Entwicklung der atmosphärischen Methankonzentration während der letzten tausend Jahre (nach KHALIL & RASMUSSEN, 1987). Die Daten vor 1960 beruhen auf Eiskernuntersuchungen, und die neueren Werte wurden direkt in der Atmosphäre bestimmt.

Die Quellen für gesättigte und ungesättigte C_2- bis C_6-Kohlenwasserstoffe (d. h. Verbindungen mit zwei bis sechs Kohlenstoffatomen) sind, im Gegensatz zum Methan, primär anthropogener Natur (SIMONEIT & MAZUREK, 1981). Zu den biogenen, reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffen gehören vor allem Olefine und terpenartige Stoffe. Hauptkomponenten sind Ethylen (dessen Wirkung als Pflanzenhormon bekannt ist) und Isopren (der Grundbaustein der Terpene), die in Konzentrationen von 0.7 bis 700 ppbv, bzw. 0.2 bis 3 ppbv in troposphärischer Luft vorkommen. Ethylen kann auch anthropogener Herkunft sein, wie hohe Messwerte (700 ppbv) in städtischer Luft zeigen. Es stammt, wie Acetylen, vorwiegend aus Emissionen des Motorfahrzeugverkehrs. Bei solch hohen Konzentrationen wirkt Ethylen phytotoxisch (LAMB et al., 1980). Auch kurzkettige Alkohole, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren können biogenen Ursprungs sein.

Partikelgebundene Verbindungen. Troposphärische Aerosole enthalten je nach Herkunft unterschiedliche Anteile biogener, organischer Verbindungen. Ein Teil davon ist als in Wasser lösbare, feste Matrix vorhanden (z. B. Huminsäuren, Addukte und Polymerisate mit grossem Molekulargewicht). Bislang liegen nur wenige analytische Daten über troposphärische Huminstoffe vor. Für ländliche und für nicht anthropogen beeinflusste Gebiete (rural and remote areas), liegt die Konzentration im Bereich von 50 ng/m^3. Für bestimmte ländliche und ozeanische Aerosole können die Huminsäuren einen signifikanten Anteil der organischen Kohlenstofffraktion darstellen. Auch Fragmente von Pflanzenteilen und Mikroorganismen treten im Aerosol der Troposphäre auf. Dominante, biogene, partikelgebundene Stoffe sind von Mikroorganismen und höheren Pflanzen stammende Lipide. Typischerweise treten Homologenserien (*n*-Alkane, *n*-Fettsäuren, *n*-Alkohole) und spezifische Naturstoffe (Phytosterole, Terpene, Wachsester) auf. Übliche Konzentrationsbereiche für die Summe aller Lipide ($>C_{12}$) sind für kontinentale Regionen zwischen 100 und 10^4 ng/m^3 und für ozeanische Luftmassen zwischen 0.1 und 100 ng/m^3. In kontinentalen Aerosolen kann bis zu 30% des totalen organischen Kohlenstoffs in Form von Lipiden vorkommen, in ozeanischen Aerosolen bis 10% (SIMONEIT, 1986).

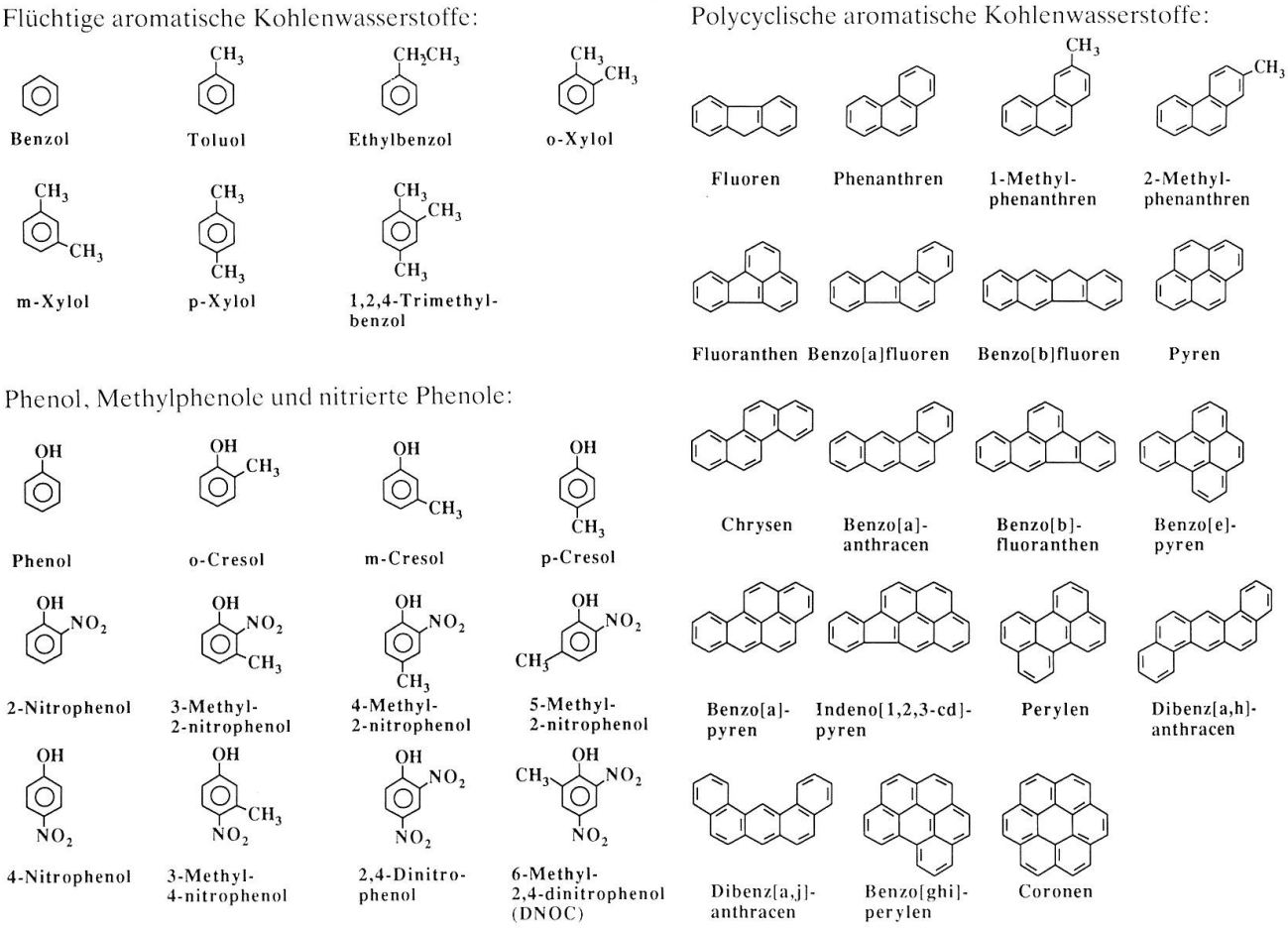


Fig. 2: Chemische Strukturen von aromatischen Verbindungen, die als anthropogene Verunreinigungen in der Atmosphäre auftreten.

2.2 Anthropogene, organische Stoffe in der Tropospähre

Flüchtige Verbindungen. Ungefähr 20% des atmosphärischen Methans stammen aus fossilen Quellen. C_2- bis C_{10}-Kohlenwasserstoffe werden primär durch Verflüchtigung und infolge von Verschüttungsverlusten aus Benzinprodukten und als Motorenemissionen in die Troposphäre abgegeben. Flüchtige Olefine werden vor allem aufgrund unvollständiger Verbrennung in Fahrzeugmotoren emittiert (Fig. 2).

Die Zusammensetzung der flüchtigen, anthropogenen Kohlenwasserstoffe in der Troposphäre ist sehr komplex. Luftproben in drei grossen Städten Südafrikas enthielten Spurenkonzentrationen von über 200 C_1- bis C_{13}-Kohlenwasserstoffen, einschliesslich Olefine und Aromaten (Louw et al., 1977). Das Verteilungsmuster der identifizierten Verbindungen entspricht ungefähr demjenigen, das in amerikanischen Städten beobachtet wurde und konnte Benzin und Autoabgasen zugeordnet werden (Lamb et al., 1980). Personenwagen emittieren relativ grosse Mengen flüchtiger Kohlenwasserstoffe. Aus den Abgasen von mit Ottomotoren ausgerüsteten Fahrzeugen werden unter Umständen mehrere hundert Milligramm Aromate, Olefine und Paraffine pro gefahrenen Kilometer emittiert (vgl. Tab. 1).

Die hohen Emissionen flüchtiger, aromatischer Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylole, Ethylbenzol, Trimethylbenzol, usw.) sind auch aus toxikologischer Sicht nicht unbedenklich, da vor allem Benzol als Karzinogen bekannt ist (Schädigung des blutbildenden Systems im Knochenmark). Aliphatische und aromatische Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd,

STOFFE	EMISSIONEN		
	Dieselmotor	Ottomotor ohne Katalysator	Ottomotor mit Katalysator
AROMATEN	**10 - 25**	**180 - 750**	**14 - 28**
Toluol	10 - 20	100 - 600	10 - 20
Benzol	1 - 5	80 - 150	4 - 8
UNGESÄTTIGTE KOHLENWASSERSTOFFE	**17 - 55**	**180 - 560**	**13 - 32**
Acetylen	10 - 30	120 - 220	5 - 15
Ethylen	2 - 5	50 - 90	2 - 5
Propylen	5 - 20	10 - 250	6 - 12
GESÄTTIGTE KOHLENWASSERSTOFFE	**21 - 32**	**117 - 446**	**22 - 46**
Methan	20 - 30	70 - 170	20 - 40
Isobutan	0.2 - 1	10 - 120	2 - 14
n-Butan	0.2 - 1	20 - 100	2 - 12
Ethan	0.3 - 1	15 - 40	2 - 6
Propan	0.3 - 1	2 - 16	0.5 - 2
PAK*	**100 - 300**	**136 - 425**	**25 - 60**
Fluoren*	10 - 20	30 - 70	- -
Phenanthren*	40 - 60	50 - 90	10 - 20
Anthracen*	5 - 20	5 - 100	1 - 2
Fluoranthen*	5 - 50	15 - 40	2 - 4
Pyren*	5 - 40	10 - 30	3 - 5
Chrysen*	5 - 15	10 - 30	1 - 5
Benzo[a]anthracen*	5 -15	2 - 10	0.5 - 5
Benzo[b]fluoranthen*	10 - 30	2 - 10	0.5 - 5
Benzo[e]pyren*	2 - 6	2 - 5	1 - 2
Benzo[a]pyren*	2 - 10	2 - 6	1 - 2
Perylen*	1 - 2	1 - 5	0.5 - 1
Indeno[1,2,3-cd]pyren*	1 - 10	2 - 5	0.5 - 1
Benzo[ghi]perylen*	1 - 15	3 - 8	2 - 6
Coronen*	1 - 4	2 - 6	1 - 2
1-Nitropyren*	1 - 4.7	n. b.	n. b.
ALDEHYDE UND KETONE	**15 - 85**	**100 - 800**	**2 - 20**
Formaldehyd	1 - 10	25 - 100	0.2 - 1
Acetaldehyd	1 - 8	6 - 25	0.2 - 1
Aceton	0.5 - 8	7 - 45	0.2 - 3
Methylethylketon	0.5 - 2.5	0.3 - 6	0.2 - 0.3
Hexanaldehyd	0.1 - 1	1 - 7	0.02 - 0.1
Crotonaldehyd	0.2 - 0.3	1 - 13	0.4 - 1.8
Benzaldehyd	1 - 2	2 - 3	0.4 - 1.8
PHENOLE	**0.3 - 0.5**	**20 - 30**	**0.3 - 1**
Phenol	0.2 - 0.4	7 - 9	0.1 - 0.6
Salicylaldehyd	- -	7 - 13	0.2 - 0.4
o-Cresol	0.04 - 0.05	2 - 3	0.02 - 0.05
m-Cresol	0.03 - 0.05	2 - 4	0.02 - 0.05
p-Cresol	0.02 - 0.03	1 - 2	0.02 - 0.05

*: Konzentrationen in [µg/km]; alle anderen Konzentrationsangaben in [mg/km]; n. b.: nicht bestimmt

Tab.1: Emissionsbereiche ausgewählter organischer Verbindungen in Automobilabgas (nach METZ, 1984).

Acrolein, usw.) werden ebenfalls infolge unvollständiger Verbrennung in Motoren, Kehrichtverbrennungsanlagen und Feuerungen in die Troposphäre eingetragen. Acrolein ist ein Aldehyd mit besonders starker Reizwirkung. Phenole finden sich ebenfalls weit verbreitet in der Troposphärenluft. Sie werden in erster Linie in den Abgasen von Verbrennungsprozessen (Motorfahrzeugverkehr, Feuerungen) emittiert. Neben diesen Hauptstoffgruppen anthropogener Luftfremdstoffe werden noch eine grosse Anzahl weiterer, flüchtiger organischer Verbindungen durch menschliche Tätigkeit in die Atmosphäre eingetragen. Diese erscheinen jedoch zum gegenwärtigen Zeitpunkt für die atmosphärenchemischen Prozesse von untergeordneter Bedeutung zu sein.

Partikelgebundene Verbindungen. Dominierende, anthropogene Substanzen in der partikulären Phase der Atmosphäre bilden die ölbürtigen Kohlenwasserstoffe und die pyrolytisch gebildeten (pyrogenen) polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Die ersteren überwiegen mengenmässig um Grössenordnungen; die letzteren sind jedoch aufgrund ihrer Toxizität nicht minder bedeutungsvoll. *n*-Alkane im Abgas von Verbrennungsmotoren zeigen ein typisches Verteilungsmuster, das etwa einer Normalverteilung der Konzentrationen zwischen C_{16}- und C_{26}-*n*-Alkanen entspricht, mit dem Maximum ungefähr bei Heneicosan ($C_{21}H_{44}$). Es zeigt sich keine Dominanz der ungeradzahligen gegenüber den geradzahligen *n*-Alkanen (CPI[1] ≈ 1). Die gaschromatografische Analyse zeigt ein symmetrisches, nichtaufgelöstes, komplexes Gemisch (NKG), bestehend aus vielen, verzweigtkettigen und cyclischen Paraffinen und Olefinen (vlg. z. B. SIMONEIT, 1986). In der Fig. 3 sind die Gaschromatogramme abgebildet,

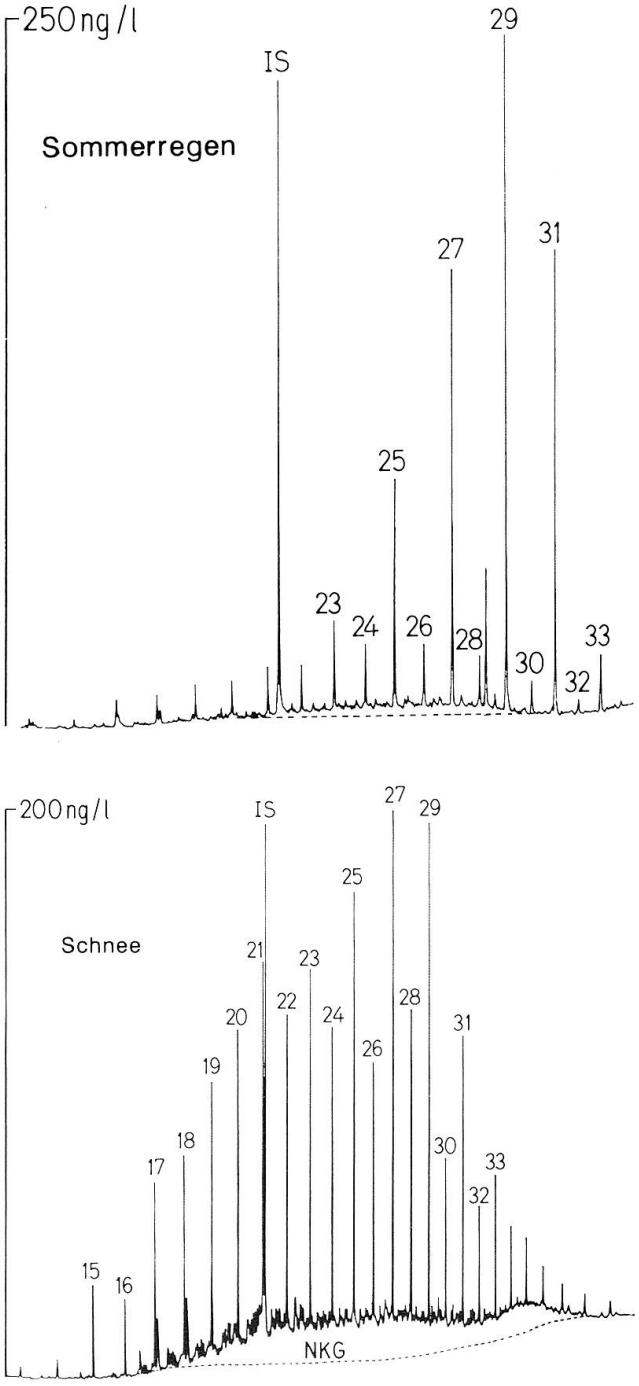


Fig. 3: Gaschromatogramme der gesättigten Kohlenwasserstoffe (*n*-Alkane und nicht aufgelöste Gemische (NKG) von verzweigten und cyclischen Verbindungen), die aus Niederschlagsproben extrahiert wurden. Die Zahlen 15 bis 33 beziehen sich auf die Anzahl Kohlenstoffatome in den entsprechenden *n*-Alkanen. IS: interner Standard.

1 Carbon *P*reference *I*ndex = Summe der Konzentrationen der Verbindungen mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatome, dividiert durch die Summe der Konzentrationen der Verbindungen mit gerader Anzahl Kohlenstoffe, innerhalb eines bestimmten Bereiches einer Homologenserie.

die sich aus den Analysen der aus Niederschlagspartikeln extrahierten, gesättigten Kohlenwasserstoffe ergaben. Die Dominanz der ungeradzahligen über die geradzahligen *n*-Alkane im Sommerregen weist auf die rezente, biogene Herkunft dieser Stoffe hin. Im Schnee hingegen findet sich eine relativ ausgeglichene n-Alkanverteilung und ein markantes NKG-Signal, welche die wesentlichen Anteile der ölbürtigen Kohlenwasserstoffe dokumentieren.

Aus dem Verhältnis der NKG zu den im Gaschromatogramm als Einzelsignale aufgelösten *n*-Alkane, kann der Beitrag petroleum-bürtiger Emissionen zu den Aerosolkohlenwasserstoffen abgeschätzt werden (SIMONEIT, 1986).

In Partikeln atmosphärischer Proben können auch charakteristische, sogenannte Biomarker-Moleküle gefunden werden. Dazu gehören tricyclische Terpen-Kohlenwasserstoffe vom Hopan-Typ. Neben einer Vielfalt verschiedener PAK, vom Naphthalin bis zu hochmolekularen Ringsystemen, die allmählich in eine graphitähnliche Struktur übergehen, findet man auch oxidierte und nitrierte PAK, adsorbiert an Partikel in der Troposphäre. Oxi- und Nitro-PAK werden sowohl primär bei Verbrennungsprozessen, als auch sekundär in der Troposphäre gebildet. Einige Vertreter der PAK (z.B. Benzo[a]pyren) Oxi-PAK und Nitro-PAK sind als Karzinogene bekannt. Als oxidierte Verbindungen werden auch Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und Dicarbonsäuren anthropogener Herkunft in der partikulären Form vorgefunden.

2.3 Abbau und Transformationsprozesse

Die letzten 20 Jahre brachten eine Fülle neuer Erkenntnisse über die in der Gasphase ablaufenden, atmosphärischen Prozesse. Für atmosphärenrelevante, organische Substanzklassen und für viele Einzelverbindungen wurden Transformationswege und Reaktionsmechanismen in Modellexperimenten untersucht. Für eine grosse Zahl einzelner Reaktionsschritte wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ermittelt. Einen guten Überblick über den heutigen Stand der Kenntnisse geben FINLAYSON-PITTS & PITTS (1987) und SEINFELD (1986).

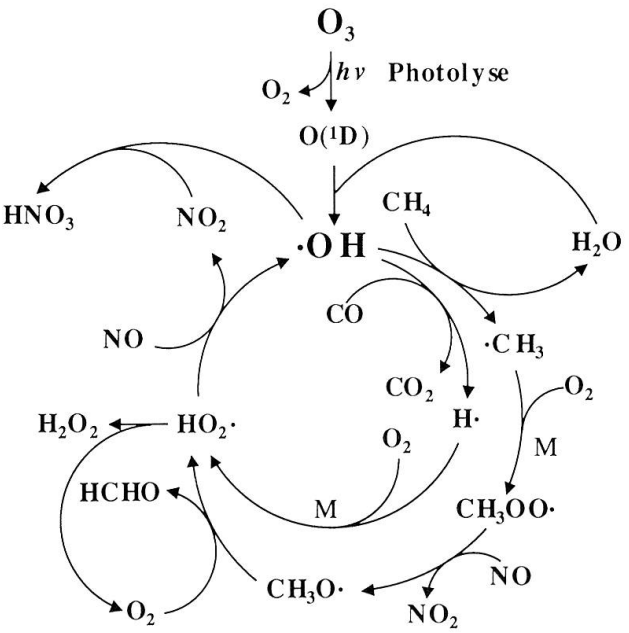
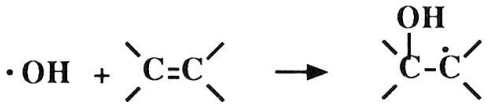


Fig. 4: Hydroxylradikal-Zyklus: Photochemische Bildung des Hydroxylradikals und wichtige atmosphärische Gasphasen-Reaktionen, die für den Abbau und die Neubildung von Hydroxylradikalen verantwortlich sind. M: «Inertgas»-Molekül (normalerweise Stickstoff oder Sauerstoff), das als Kollisionspartner an der termolekularen Reaktion teilnimmt.

Die wichtigste, reaktive Spezies für die meisten troposphärischen Transformationsreaktionen ist das Hydroxylradikal, das hauptsächlich durch Photolyse von Ozon und anschliessende Reaktion des angeregten Sauerstoffs $O(^1D)$ mit Wasser gebildet wird (Fig. 4).

Häufige Zwischenprodukte der *Transformation aliphatischer Verbindungen* in der atmosphärischen Gasphase sind Alkyl-($R^\cdot$), Alkylperoxy-($RO_2^\cdot$), und Alkoxyradikale ($R(O)^\cdot$). Diese Radikale sind sehr reaktionsfreudig und können mit verschiedenen Reaktionspartnern weiterreagieren, am häufigsten mit Sauerstoff, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid. Grössere Alkoxyradikale können auch isomerisieren oder unimolekular zerfallen, dabei entstehen häufig stabile Carbonylverbindungen (R_1-C(O)-R_2) und freie Alkylradikale.

Alkene reagieren sehr schnell mit Hydroxylradikalen: ·OH addiert an die Doppelbindung und bildet ein radikalisches Addukt:



Als stabile Produkte der Folgereaktionen können Aldehyde (z.B. Acetaldehyd, Formaldehyd), α-Hydroxy-Ketoverbindungen (Glycolaldehyd, CH_2OHCHO) und möglicherweise auch Alkylnitrate gebildet werden (vgl. Fig. 5).

Obwohl die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Alkenen mit Ozon deutlich kleiner sind als die entsprechenden Konstanten für die ·OH-Reaktionen, können sie wegen der je nach örtlicher Belastung viel grösseren Ozon-Konzentrationen, sehr bedeutend sein. Die Lebenszeiten in mit wenig Ozon (30–40 ppb) belasteter Luft sind für Ethylen im Bereich von einigen Tagen, für 2,3-Dimethyl-2-buten im Bereich von wenigen Minuten. Höher alkylsubstituierte Alkene reagieren allgemein schneller mit Ozon. Die Gasphasen-Reaktion von Alkenen mit Ozon produziert Aldehyde, Ketone und Säuren, wie auch anorganische Spezies (Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser).

Verglichen mit Alkenen reagieren *Alkine* nur sehr langsam mit ·OH. Acetylen wird wegen seiner relativ hohen Inertheit auch als Tracer für Automobilabgase aus Nicht-Katalysator-Fahrzeugen verwendet.

Aromatische Kohlenwasserstoffe, die einen signifikanten Anteil der organischen Verbindungen in Abgasen von Motorfahrzeugen bilden, sind mässig reaktiv im Prozess der photochemischen Smogbildung (mit Ausnahme von Benzol, das noch reaktionsträger ist). Ihre Gasphasen-Chemie in der Atmosphäre ist einerseits deshalb, anderseits wegen der Bildung einer grossen Zahl toxischer Reaktionsprodukte, von besonderem Interesse. Von zentraler Bedeutung sind hier wiederum die Reaktionen mit Hydroxylradikalen. Diese können entweder an das aromatische Ringsystem addiert werden, oder dem Ring ein H-Atom entreissen. Die Folgereaktionen mit Sauerstoff, Stickstoffmonoxid, Nitratradikalen (nachts) und weiteren Hydroxylradikalen führen einerseits zu oxidierten, aromatischen Verbindungen (z.B. Phenole, Benzaldehyd) und andererseits zu einer Vielfalt oxidierter Ringöffnungsprodukte, wie aliphatische Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren. Diese Transformationssubstanzen können erneut mit Hydroxylradikalen

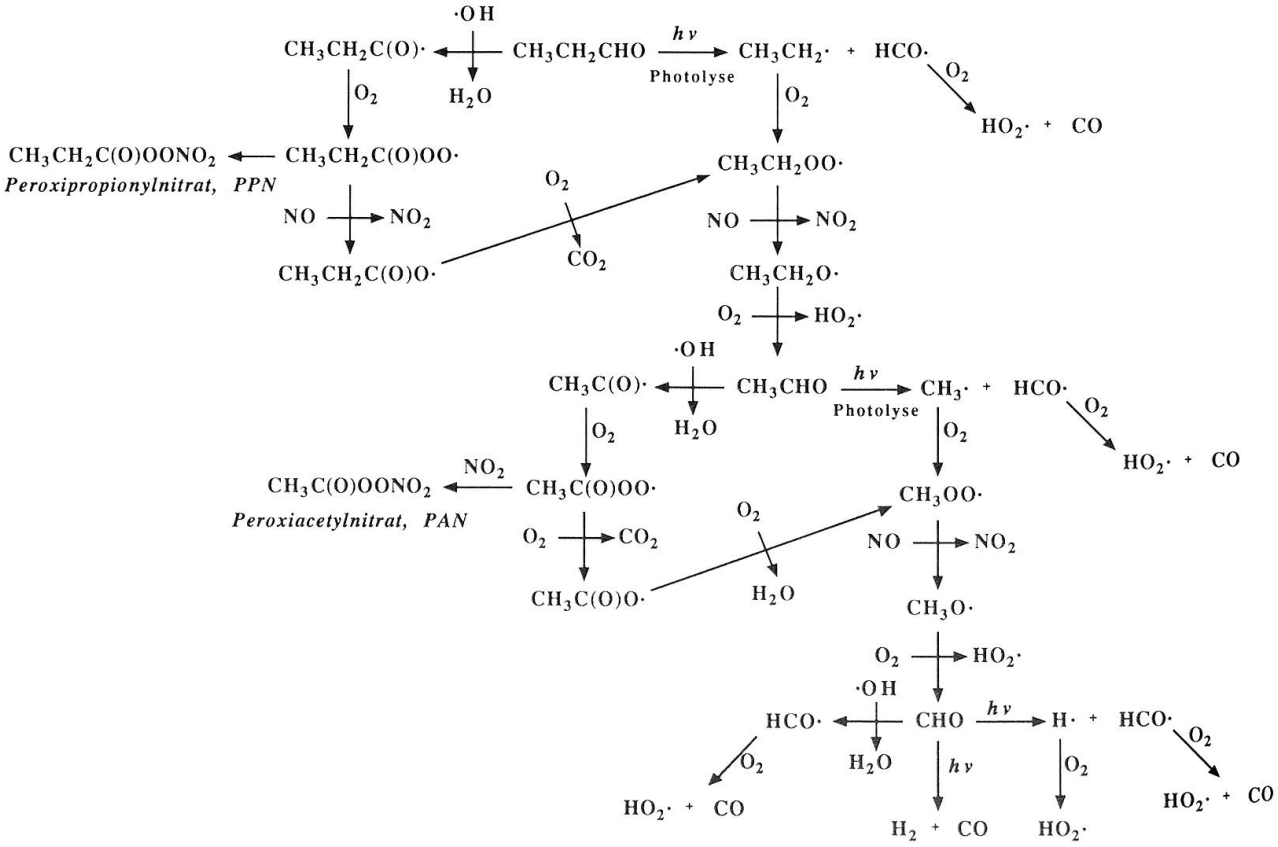


Fig. 5: Gasphasen-Transformationsreaktionen, die, ausgehend von Propionaldehyd und Acetaldehyd, zur Bildung von Peroxiacetyl- und Peroxipropionylitrat (PAN und PPN) führen.

und anderen atmosphärischen Oxidantien reagieren und weitertransformiert werden.

Transformationsprodukte können ihrerseits bei Kollision auch polymerisieren, aggregieren und an bereits vorhandene Partikel absorbieren, wodurch atmosphärische Aerosole gebildet werden (vgl. Teil II), die für die Sichttrübung in belasteter Atmosphäre verantwortlich sind. Viele oxidierte Spezies (vor allem Aldehyde) bewirken schon bei geringer Konzentration einen starken Reiz auf die Schleimhäute der Atmungsorgane und auf die Augen (Beschwerden bei starkem photochemischem Smog).

Ein Beispiel für die Transformation primärer Luftschadstoffe in ökologisch und toxikologisch bedenklichere, sekundäre Luftschadstoffe ist die Bildung nitrierter Phenole, ausgehend von monoaromatischen Vorläufern wie Toluol, Phenol und Cresole (ATKINSON et al., 1980 und LEONE & SEINFELD, 1984). Fig. 6 zeigt die Reaktionswege in vereinfachter Darstellung. Nitrierte Phenole, insbesondere Dinitrophenole, wirken stark toxisch auf Pflanzen und sind möglicherweise zusätzliche Stressfaktoren für den geschwächten und geschädigten Wald.

Aldehyde werden, photolytisch oder durch Reaktionen mit Hydroxylradikalen initiiert, über eine Kette von Einzelreaktionen weiter abgebaut (Fig. 5), wodurch Kohlenmonoxid und Hydrogenperoxid entstehen, denen im «Kreislauf» der atmosphärischen Oxidantien eine wichtige Rolle zukommt. Hydrogenperoxid reagiert u. a. mit Stickstoffmonoxid, um ein Stickstoffdioxid und ein Hydroxylradikal zu bilden.

Eine wichtige Verzweigung in der Reaktionskette der Transformation aliphatischer Aldehyde ist die Bildung von Carbonylperoxinitraten (PAN und PPN, vgl. Fig. 5) durch Reaktion von Carbonylperoxiradikalen mit Stickstoffdioxid. PAN gilt als pflanzentoxischer und irritierender sekundärer Luftschadstoff. Die Peroxicarbonylnitrate können in der kühleren oberen Troposphäre möglicherweise einen Stickoxid-Speicher bilden, da deren Zerfall stark temperaturabhängig ist und sonst wahrscheinlich kein signifikanter Abbau erfolgt.

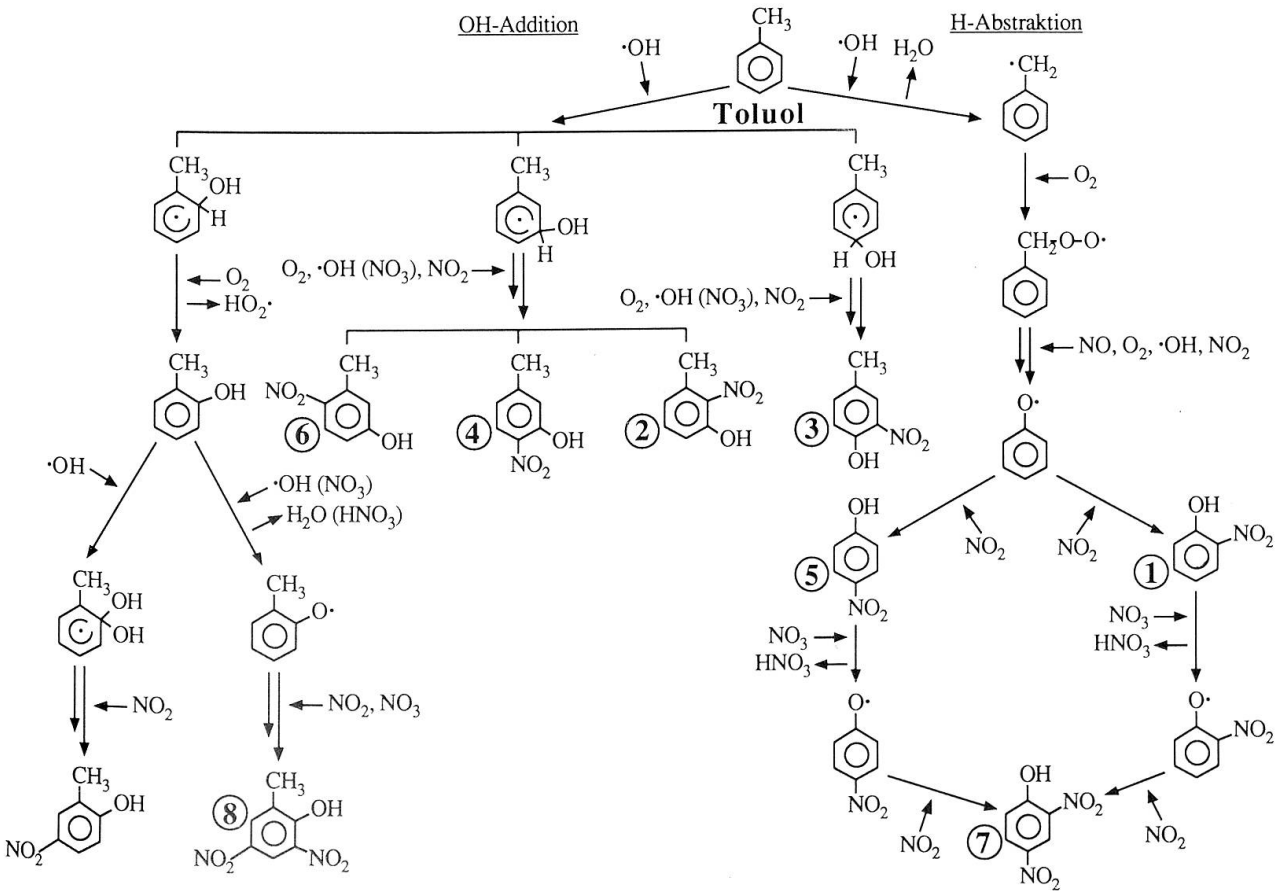


Fig. 6: Gasphasen-Transformationsreaktionen, die, ausgehend von Toluol, zur Bildung von Phenolen und nitrierten Phenolen führen (nach LEONE & SEINFELD, 1984 und GROSJEAN, 1984 und 1985). Die Verbindungen Nr. 1–8 wurden in Niederschlagsproben identifiziert (vgl. Fig. 2).

2.4 Physikalisch-organische Chemie des Niederschlags

Die Atmosphäre spielt neben den Gewässern eine sehr wichtige Rolle für die Verteilung natürlicher und anthropogener, organischer Verbindungen in der Umwelt. Atmosphärische Transport- und Depositionsvorgänge bewirken eine eigentliche Förderband-Funktion der Atmosphäre. Das Transformationsverhalten und die Aufenthaltszeit einer organischen Verbindung in der Atmosphäre werden bestimmt durch die meteorologischen Transportprozesse (Advektion durch Luftströmung) und die Phasentransferprozesse, die durch substanzspezifische, physikalisch-chemische Eigenschaften gesteuert werden (BIDLEMAN, 1988).

Die Phasentransferprozesse zwischen Luft und Festkörper, Luft und Wasser, Festkörper und Wasser, sind massgebend für das Auswaschverhalten organischer Luftfremdstoffe. Flüchtige, organische Verbindungen (z.B. alkylierte Monoaromaten, Perchlorethylen, Freone und Phenole) verdampfen leicht (Dampfdrucke $> 10^{-4}$ atm) und befinden sich ausschliesslich in der atmosphärischen Gasphase. Sie verteilen sich aufgrund der Henry-Konstante[2] zwischen Luft und Wasser und werden durch Gas-Scavenging mit nassen Niederschlägen aus der Atmosphäre entfernt. Gas-Scavenging ist ein effizienter, atmosphärischer Reinigungsmecha-

2 Luft/Wasser Verteilungskoeffizient, der sich aus dem Verhältnis von Dampfdruck zur Wasserlöslichkeit errechnet.

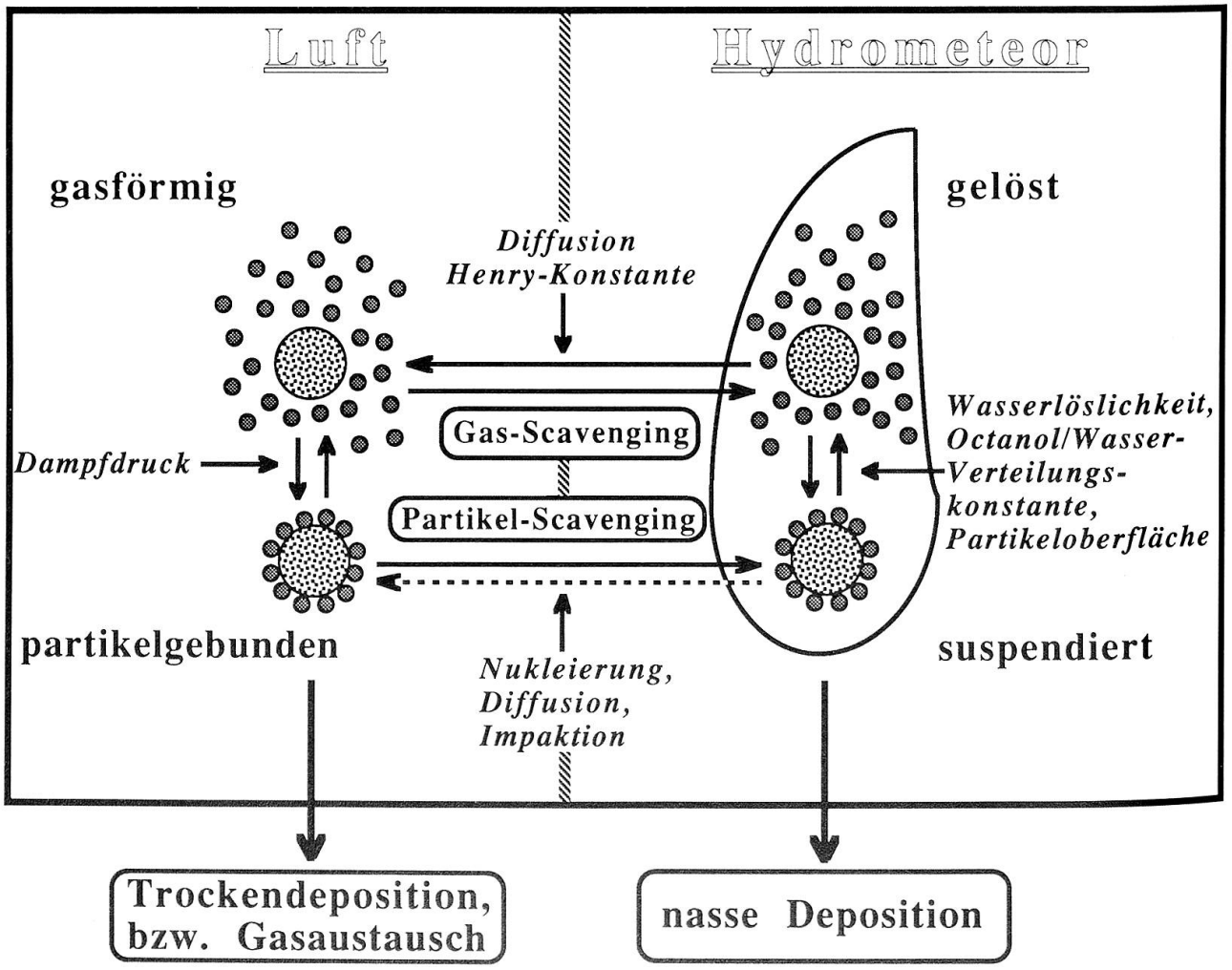


Fig. 7: Verteilung und Scavenging-Prozesse organischer Verbindungen in der Atmosphäre.

nismus für Substanzen mit kleinen Henry-Koeffizienten (z.B. polare, mittelflüchtige Verbindungen wie Phenole, kurzkettige Aldehyde oder kurzkettige Carbonsäuren, Phthalsäureester).

Ein breites Spektrum umweltrelevanter Verbindungen sind mittel- bis schwerflüchtig und haben Dampfdrucke im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-12} atm. Dazu gehören die meisten Pestizide (z.B. DDT, Hexachlorcyclohexan), polychlorierte Biphenyle (PCB), polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) mit drei oder mehr kondensierten Ringen, Dioxine und Alkane mit mehr als 16 Kohlenstoffatomen. Diese Substanzklassen verteilen sich unterschiedlich zwischen den suspendierten Festkörperteilchen (Partikel) und der Gasphase. Je grösser das Molekulargewicht und je kleiner der Dampfdruck, desto kleiner ist das Luft/Partikel-Verteilungsverhältnis. Während Phenanthren und Anthracen bei Normaldruck und Zimmertemperatur zu mehr als 95% in der Gasphase vorkommen, ist Coronen zu fast 100% an Partikeloberflächen gebunden (Fig. 7).

Partikelgebundene, organische Verbindungen können entweder durch *Keimbildungs-Scavenging* oder durch *Einfang-Scavenging* (Diffusion oder Impaktion) in den Hydrometeor aufgenommen werden. Eine ausführliche Beschreibung dieser Vorgänge wird in Teil II und III gegeben.

Organische Spurenstoffe sind nicht gleichmässig über das ganze Spektrum von Partikelgrössen verteilt. Je nach Emittent sind sie in der Emissionsquelle bevorzugt mit bestimmten Partikelgrössen assoziiert. Emissionen aus Ölfeuerungen enthalten z.B. kleinere Partikel als Emissionen aus Verbrennungsmotoren. Bei der Alterung eines verschmutzten Luftpaketes koagulieren kleine Aitken-Partikel ($d < 0.08\,\mu m$) sehr rasch und bilden Aerosolteile mittlerer Grösse im «accumulation mode» ($0.08\,\mu m < d < 2\,\mu m$). Diese können auch aufgrund von «Gas-zu-Partikel-Umwandlungsprozessen» gebildet werden, besonders in verschmutzter Atmosphärenluft. Durch derartige physikalisch-chemische Transformationen kann ein Teil der Substanzen räumlich und chemisch fixiert werden, sodass keine Desorption vom Partikel mehr möglich ist. Im «accumulation mode» entstandene Partikel, die den grössten Teil der Oberfläche und je nach Luftpaket etwa die Hälfte der Masse partikulärer Substanz in städtisch beeinflusster Luft ausmachen, sind Hauptträger anthropogener, anorganischer und organischer Spurenstoffe. Während schwerflüchtige Verbindungen (z.B. 6-Ring-PAK) in der Luft kaum von den Ursprungspartikel-Oberflächen desorbieren, können mittelflüchtige Spezies (z.B. 3- und 4-Ring-PAK) im atmosphärischen Aerosol durch reversible Ad- und Desorption umverteilt werden: sie werden bevorzugt an chemisch ähnliche Oberflächen adsorbiert.

Nach einem Modell von Junge lässt sich die an das Luftaerosol adsorbierte Fraktion (Φ) einer organischen Spezies aufgrund des Sättigungsdampfdruckes der reinen Lösung (p_L^{sat}) und der Gesamtoberfläche der Partikel (S_T) abschätzen:

$$\Phi = c^* \cdot S_T / (p_L^{sat} + c^* \cdot S_T) \qquad (1)$$

Daten aus Feldexperimenten weichen zum Teil von der nach Gleichung (1) berechneten Verteilung ab. Gründe dafür werden in spezifischen Adsorptionswechselwirkungen (z.B. PAK und graphitähnliche Oberflächen), unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften verschiedener Partikeloberflächen und möglichen Probenahmeartefakten vermutet. Das Gesamt-Scavenging-Verhältnis (S_{tot}) einer Spezies hängt ab vom Gas-Scavenging-Verhältnis (S_v), vom Partikel-Scavenging-Verhältnis (S_p) und von der Verteilung zwischen Gas- und partikelgebundener Phase (Φ):

$$S_{tot} = S_v \cdot (1 - \Phi) + S_p \cdot \Phi \qquad (2)$$

Welcher Niederschlags-Scavenging-Prozess dominant wird, beeinflussen die relativen Anteile von S_v, S_p und Φ. Diese Grössen wiederum stehen in Beziehung mit der Mikrophysik des Luftaerosols und des Niederschlags (vgl. Teile II und III).

*Der Faktor c hängt vom Molekulargewicht der Verbindung, der Oberflächenkonzentration für eine Monolayer-Belegung und der Differenz zwischen der Desorptionsenthalpie (ΔH_d) und der Verdampfungsenthalpie aus der Flüssigphase ($\Delta H_{v,L}$) ab und variiert nach Junge wenig von Spezies zu Spezies: $c \approx 1.7 \cdot 10^{-4}$ atm·cm.

3. Untersuchungen an der Rigi

3.1 Zielsetzungen und Fragestellungen

Das Ziel der Feldstudie an der Rigi ist die Erweiterung der Kenntnisse über Struktur, Menge und Art des Auftretens von organischen Schadstoffen in der Atmosphäre und in nassen Depositionen (Niederschlägen). Insbesondere soll das Auswaschverhalten verschiedener organischer Substanzklassen in Abhängigkeit von ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften untersucht werden. Von speziellem Interesse sind die folgenden Fragen:

- Gibt es charakteristische Unterschiede zwischen der Auswaschung von partikelgebundenen Verbindungen an einem Standort innerhalb einer Wolke (in-cloud Scavenging), im Vergleich zu einem Standort unterhalb der Wolke (below-cloud Scavenging)?
- Werden partikelgebundene, organische Substanzen gleich effizient ausgewaschen wie partikuläre, anorganische Ionen?
- Zeigen sich für die Aufnahme gasförmiger, organischer Stoffe in den Hydrometeor (Gas-Scavenging) Unterschiede zwischen dem Standort im Bereich der Wolkendecke und dem Standort unterhalb der Wolken?

3.2 Probenahme und Analytik

Um diese Fragestellungen untersuchen zu können, wurden an der Rigi zwei Probenahmestellen für organische Spurenstoffe installiert: je eine in Greppen am Küssnachterbecken des Vierwaldstättersees, am Fuss der Rigi, auf 430 m ü. M. und auf Rigi Staffel, direkt an der steil abfallenden Westflanke, auf 1620 m ü. M. Beide Stationen wurden mit einem Regensammelgerät (Fig. 8) und einem Luftprobenahmegerät, einem sogenannten High Volume Sampler (Hivol), ausgerüstet (Fig. 9). Ausführliche Beschreibungen der verwendeten Apparate und der experimentellen Durchführung der Untersuchungen werden an anderer Stelle publiziert (TREMP, Dissertation in Vorbereitung).

Niederschlagsproben. Das Regensammelgerät wurde so eingesetzt, dass nur Proben

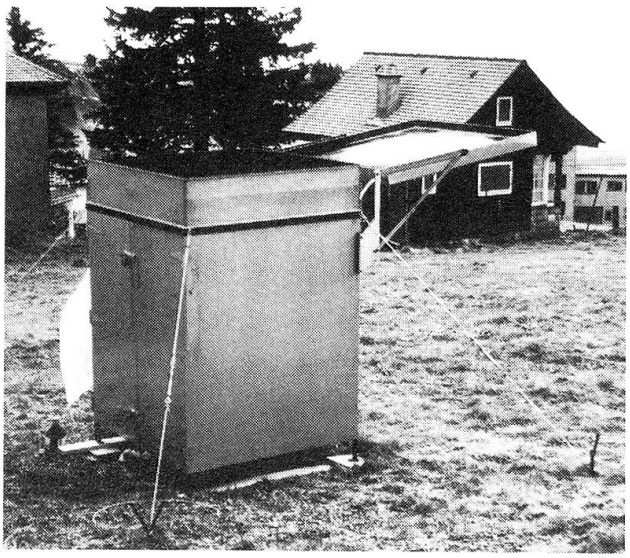


Fig. 8: Probenahmegerät zur Sammlung von Regen- und Schneeproben.

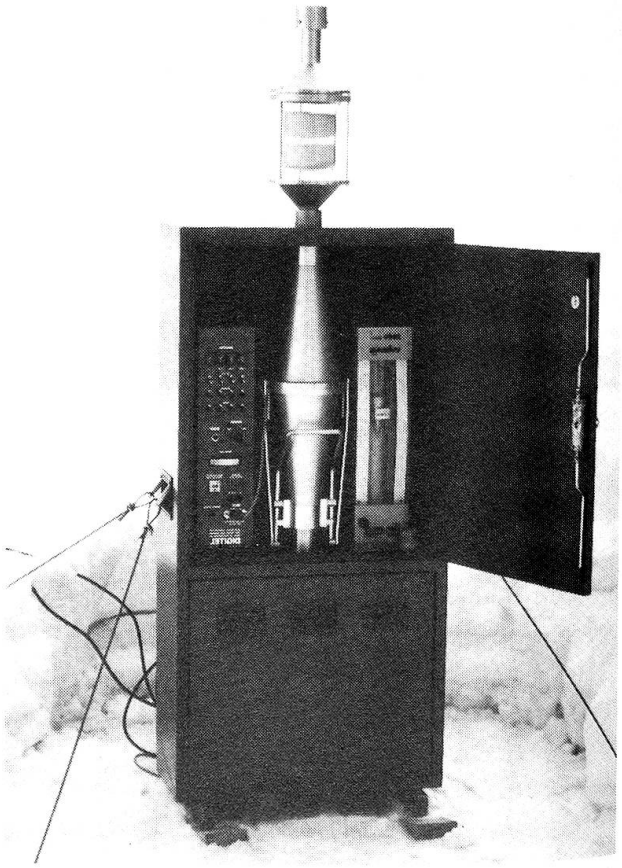


Fig. 9: Probenahmegerät zur Sammlung von Luft- und Luftstaubproben.

genommen wurden, wenn nasse Niederschläge fielen (Regen oder Schnee, sogenannter wet-only Sampler). Eine Beeinflussung der Resultate durch die Trockendeposition wurde dadurch ausgeschlossen. Die aus teflonisiertem, rostfreiem Stahl gefertigte Sammelfläche betrug zwei Quadratmeter (je ein m^2 von Wanne und Deckel). Die trichterförmige Wanne und der Deckel konnten mit einer Thermostat-gesteuerten Heizung auf einer Temperatur von ungefähr 5°C gehalten werden. Damit liess sich als Schnee fallender Niederschlag bis zu Aussentemperaturen von ungefähr −8°C schmelzen. Ein Millimeter Niederschlag ergab zwei Parallelproben von je einem Liter für die nachfolgende, analytische Untersuchung der flüchtigen, ausblasbaren organischen Verbindungen einerseits und der gelösten und partikelgebundenen mittel- bis schwerflüchtigen Substanzen andererseits (Fig. 10).

Ein Niederschlagsereignis im April 1986 und sechs im Winterhalbjahr 1986/87 wurden untersucht. An beiden Probenahmestationen sammelten wir Niederschlagsproben (Regen oder Schnee) gleichzeitig. Die meteorologische Datenerfassung, die online-Aerosolmessungen und die Untersuchung der anorganischen Spezies sind an anderer Stelle beschrieben (Teile I und IV und in SCHUMANN et al., 1988). Während eines Niederschlagsereignisses wurde jeweils eine Sequenz von je einem Liter Regen oder (geschmolzenem) Schnee in lichtgeschützten Ein-Liter-Glasflaschen gesammelt und direkt am Probenahmeort mit einer Vakuumpumpe über vorextrahierte Teflonmembranfilter filtriert. Die weitere Probenaufarbeitung und die Analytik erfolgten im Labor an der EAWAG.

Luft- und Aerosolproben. Partikelgebundene, organische Spezies und mittelflüchtige, gasförmig-organische Spurenstoffe wurden mit dem Hivol (Fig. 9) gesammelt. Das Gerät enthält eine Kolbenschieberpumpe, die über eine automatische, elektronische Steuerung ein Sammelzeit-unabhängiges,

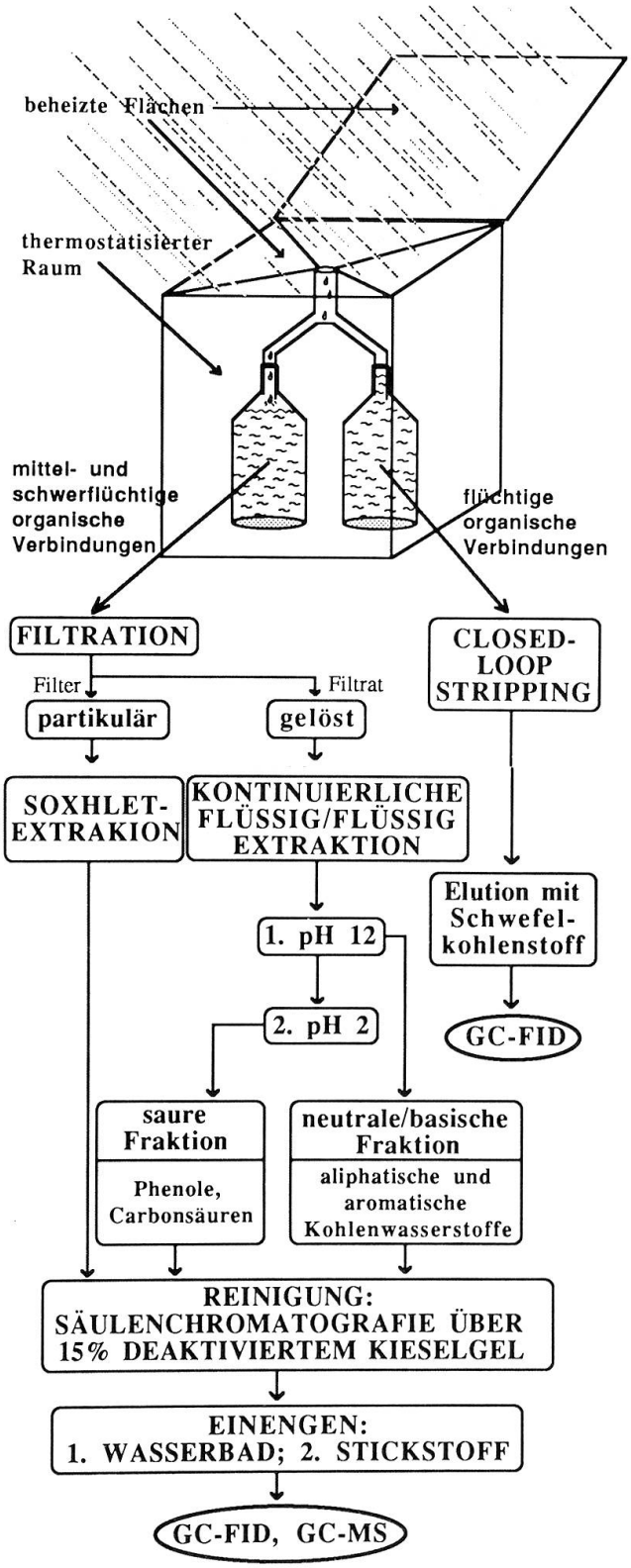


Fig. 10: Analytische Methoden zur Einzelstoffbestimmung organischer Substanzen in nassen Niederschlägen. GC-FID: hochauflösende Kapillar-Gaschromatografie mit Flammenionisations-Detektion; GC-MS: hochauflösende Kapillar-Gaschromatografie gekoppelt mit Massenspektrometrie.

konstantes Luftvolumen schöpft. Der Widerstand des Filters und der Adsorberkolonnen hatte somit keinen Einfluss auf den Luftdurchfluss. In einem zylindrischen Aufsatzelement waren ein Glasfaserfilter und zwei Polyurethanschaumpakete (*poly*urethane *f*oam *p*lugs, PUFPs) in Serie angebracht, so dass zuerst die Partikel auf dem Glasfaserfilter und dann die mittelflüchtigen, gasförmigen Verbindungen auf den PUFPs adsorbiert wurden. Glasfaserfilter und PUFPs wurden jeweils vor der Probenahme auf 450°C erhitzt, respektive mit Reinstlösemitteln vorextrahiert, um Verunreinigungen zu minimieren. Der Hivol wurde mit einer Luftdurchflussrate von 30 m^3 pro Stunde betrieben. Wir sammelten jeweils eine Luftprobe vor, eine während und eine nach dem Niederschlagsereignis. Glasfaserfilter- und PUFP-Proben wurden in geschlossenen Glasgefässen transportiert und bis zur Extraktion bei −20°C aufbewahrt. Die Proben wurden, mit Ausnahme des Lösemittels für die Glasfaserfilter (Dichlormethan/Aceton 1:1), analog den Niederschlagsfilterproben aufgearbeitet.

Die Analysen der Extrakte erfolgten ausschliesslich mit gaschromatografischen Methoden: entweder mittels Gaschromatografie-Flammenionisationsdetektion (GC-FID) oder mittels Kombination von Gaschromatografie mit Massenspektrometrie (GC-MS). Bei der GC-MS Analyse wurde meist mit «selective ion monitoring» gearbeitet, um die Nachweisempfindlichkeit zu erhöhen. Zur Quantifizierung der Zielverbindungen dienten strukturverwandte Referenzsubstanzen (interne Standards), die den Proben vor der Aufarbeitung zugegeben wurden. Die Identifizierungen erfolgten durch Vergleich der Retentionszeiten und/oder der Massenspektren mit den entsprechenden Substanzen in synthetischen Referenzgemischen.

3.3 Ausgewählte Substanzklassen

Wir wählten vier sich in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften unterscheidende, organische Substanzklassen (vgl. auch Fig. 2). Sie sind aufgrund ihres verbreiteten Vorkommens in der Umwelt, der teilweise hohen Konzentration und der Rolle in troposphärenchemischen Prozessen, sowie teilweise auch aufgrund ihrer Toxizität von Bedeutung. Im folgenden werden einige Angaben zu den Emissionsarten und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der untersuchten Umweltchemikalien aufgeführt.

Alkylierte monoaromatische Kohlenwasserstoffe (Methyl- und Ethylbenzole) werden durch anthropogene Aktivitäten (Verdampfen von Treibstoffen, Emissionen durch den Motorfahrzeugverkehr und Emissionen aus Verbrennungsprozessen) in die Atmosphäre eingetragen. Sie liegen dort wegen ihrer Leichtflüchtigkeit (Siedepunkte zwischen 80°C und 170°C; Dampfdrucke von $2.9 \cdot 10^{-3}$ bis 0.13 atm) ausschliesslich in der Gasphase vor. Alkylbenzole zeigen eine mässige bis mittlere Wasserlöslichkeit von 50 bis 1800 mg/l (MACKAY & SHIU, 1981).

Phenole und nitrierte Phenole stammen einerseits aus anthropogenen Quellen (Verbrennungsprozesse, Industrie und Pestizidanwendung) und werden andererseits sehr wahrscheinlich als sekundäre Schadstoffe in der Troposphäre aus Vorläufersubstanzen wie Benzol, Toluol und Cresol gebildet (vgl. Abschnitt 2.3 und Fig. 6). Sie wirken zum Teil toxisch auf Einzelorganismen und Lebensgemeinschaften in terrestrischen und aquatischen Ökosystemen. Phenole und Nitrophenole sind Säuren und können sowohl in protonierter wie auch in deprotonierter Form vorliegen. Die pK_s-Werte liegen im Bereich von 4 bis 10. Phenole und Nitrophenole sind gut wasserlöslich (10^{-2} bis 0.3 mol/l) und haben mässige bis kleine Dampfdrucke (10^{-3} bis 10^{-2} atm). Sie zeigen aufgrund ihrer kleinen Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($K_{OW} \approx 5-10$) keine Tendenz zur Sorption in organische Phasen (SCHWARZENBACH et al., 1988).

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) stammen entweder aus höhersiedenden Mineralölprodukten (Zwei- und Dreiring-PAK) oder aus den Emissionen von Verbrennungsprozessen (vor allem Dreiring und höher kondensierte PAK). Ein grosser Teil wird von Feuerungs- und Heizungsanlagen emittiert. Einen ebenfalls beträchtlichen Beitrag zur PAK-Fracht liefert der motorisierte Verkehr. PAK zeichnen sich durch hohe Siedepunkte, sehr geringe Dampfdrucke (10^{-4} atm für Naphthalin bis 10^{-14} atm für Benzo-

pyrene) und geringe Wasserlöslichkeit (30 mg/l für Naphthalin bis einige μg/l für Benzopyrene) aus (MACKAY & SHIU, 1981). Höhermolekulare PAK werden vor allem in Assoziation mit kleinsten Russpartikeln (<2.5 μm im Durchmesser) emittiert. Deren atmosphärisches Schicksal ist eng mit jenem der Partikel verknüpft. Einige Vertreter dieser Substanzklasse sind potente Karzinogene (z. B. Benzo[a]pyren).

n-Alkane können biogenen wie auch anthropogenen Ursprungs sein. Ein Beurteilungskriterium dafür bietet der «carbon preference index», CPI. *n*-Alkane verteilen sich wie PAK je nach Molekülgrösse unterschiedlich zwischen Gas- und Partikelphase, bzw. zwischen suspendierter und gelöster Phase im Wasser. Sie zeigen allgemein eine sehr geringe Wasserlöslichkeit. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Kettenlänge ab (für Hexadecan, $C_{16}H_{34}$, einige μg/l bis <1 ng/l für *n*-Alkane grösser als Triacontan, $C_{30}H_{62}$). Die Dampfdrucke der *n*-Alkane > C_{20} sind sehr niedrig (<10^{-8} atm); d. h. die längerkettigen *n*-Alkane sind in der kondensierten Phase der Troposphäre zu erwarten. Alkane sind zwar in den in der Luft vorkommenden Konzentrationen nicht toxisch, sie können jedoch als Vorläufermoleküle oxidierter Verbindungen im Photosmog von erheblicher Bedeutung sein.

3.4 Resultate und Interpretation

Flüchtige alkylierte Monoaromaten. Die im Niederschlag vorgefundenen Konzentrationen liegen für die Einzelverbindungen im Bereich zwischen 5 und 450 ng/l. Die Profile der Substanzkonzentrationen (relative Verteilung der Konzentrationen der Einzelverbindungen, bezogen auf die Summe alkylierter Benzole) sind während eines Niederschlagsereignisses an derselben Probenahmestelle meist konstant. Jedoch zeigen sich beim Vergleich der Monoaromaten-Profile der beiden Probenahmestellen Unterschie-

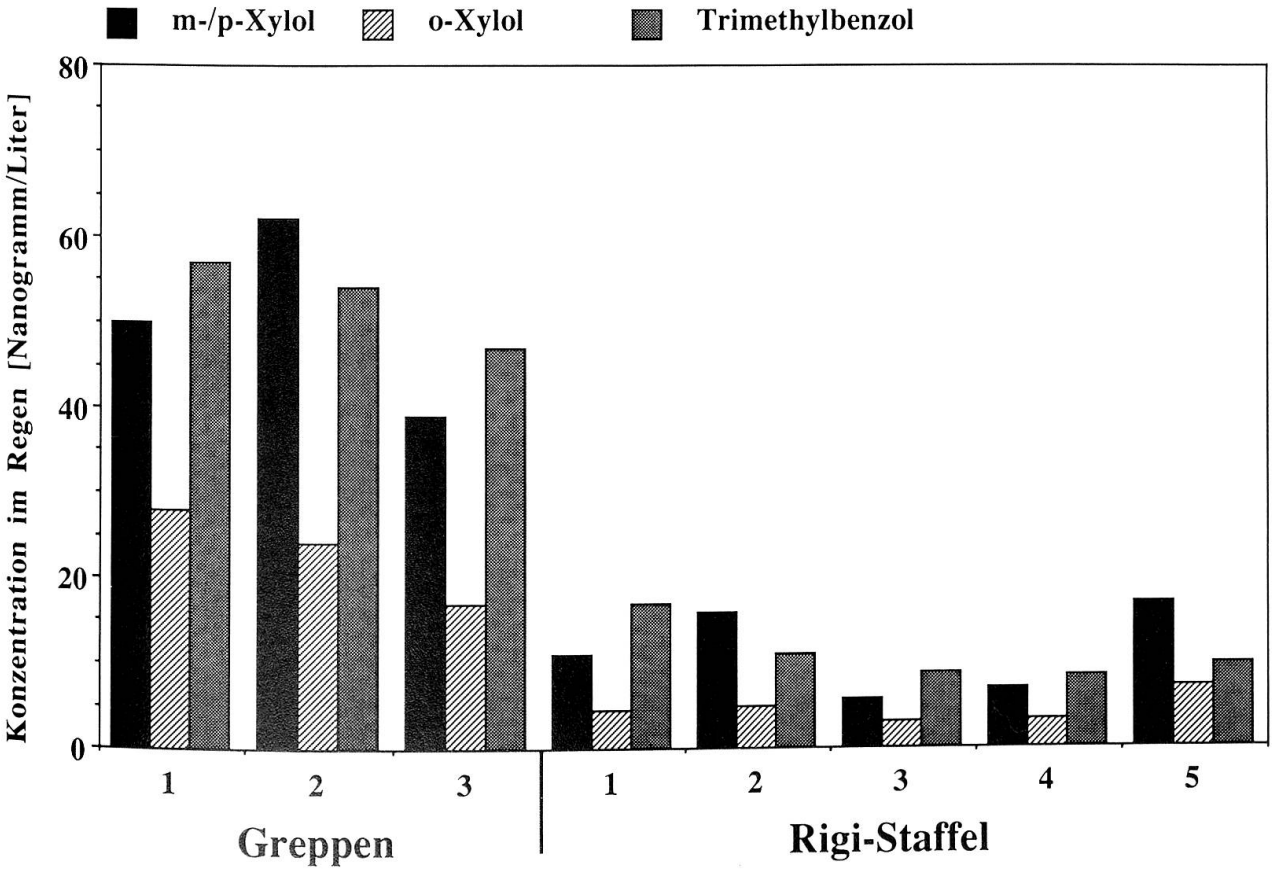


Fig. 11: Konzentrationen flüchtiger monoaromatischer Verbindungen (für Strukturformeln vgl. Fig. 2) im Regen an den beiden Probenahmestandorten Greppen und Rigi Staffel am 8. April 1987. Die Zahlen 1 bis 5 bezeichnen die Sequenz der Regenproben und entsprechen je ungefähr einem Millimeter gefallenen Niederschlags.

de, die möglicherweise durch den lokalen Einfluss des Motorfahrzeugverkehrs in Greppen verursacht wurden. Meist sind die Konzentrationen im nassen Niederschlag auf der Rigi kleiner als in Greppen.

Flüchtige, alkylierte Monoaromaten werden einzig durch Gas-Scavenging in den nassen Niederschlag aufgenommen. Die Daten der untersuchten Niederschlagsereignisse zeigen, dass diese Klasse organischer Verbindungen nur sehr ineffizient aus der Atmosphäre ausgewaschen wird. Folglich ist nasser Niederschlag kein Hauptweg zur Entfernung dieser anthropogenen Luftschadstoffe aus der Atmosphäre. Wie in Fig. 11 am Beispiel des Niederschlagsereignisses vom 7./8. April 1987 dargestellt, nimmt die Konzentration im Regen während des Niederschlags in Greppen nicht und auf Rigi Staffel nur sehr wenig ab. Am Ende des Niederschlags nehmen die Konzentrationen auf der Rigi wiederum leicht zu, was vielleicht auf einen Wechsel der Luftmassen zurückzuführen ist. Die nur geringe Effizienz der Auswaschung flüchtiger alkylierter Monoaromaten lässt sich mit den grossen Henry-Konstanten dieser Substanzen erklären. Da sich beim Fallen eines Hydrometeors durch die Luftsäule das Gleichgewicht zwischen der Atmosphärenluft und der wässerigen Phase schnell einstellt (innerhalb von ca. 10 m Fallhöhe für einen Regentropfen), wird in der Niederschlagsprobe die Gleichgewichtskonzentration der Luftschicht unmittelbar über der Probenahmestelle gemessen. Dadurch ist eine Möglichkeit zur Feststellung von Luftmassenwechseln gegeben.

Phenole und nitrierte Phenole. An den beiden Probenahmestellen wurden im nassen Niederschlag phenolische Verbindungen über einen Konzentrationsbereich von 20 ng/l bis 14 μg/l nachgewiesen. In den Niederschlagsproben der Ereignisse vom De-

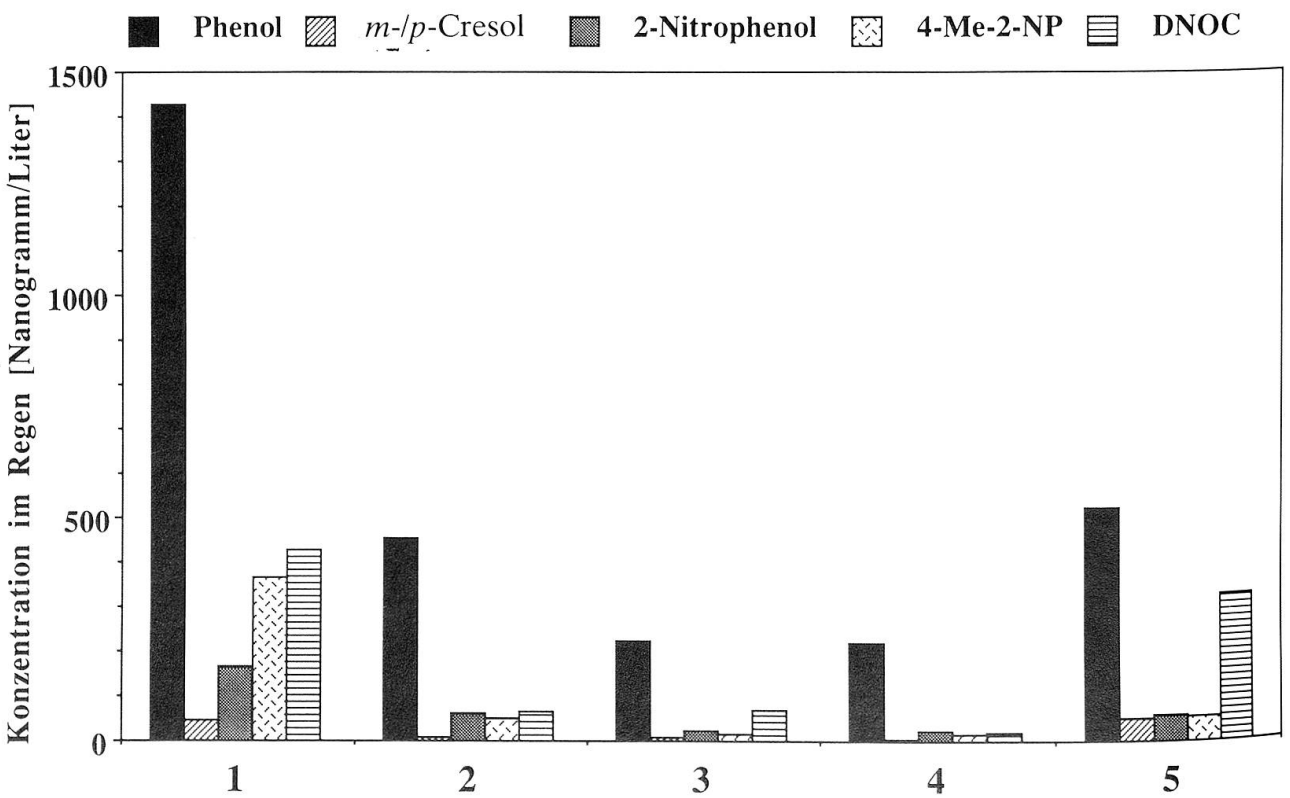


Fig. 12: Konzentrationen von Phenolen und nitrierten Phenolen im Regen an der Probenahmestelle Rigi Staffel am 8. April 1987. Die Zahlen 1 bis 5 bezeichnen sequentielle Proben, die ungefähr je einem Millimeter Niederschlag entsprechen.

zember 1986 und vom Februar 1987 sind Phenol und *m*- und *p*-Cresol dominant gegenüber den nitrierten Phenolen, während die untersuchten Ereignisse im November 1986 und im März und April 1987 signifikant grössere Anteile nitrierter Phenole an der Summe der analysierten Phenolspezies aufweisen. Der deutliche Unterschied zwischen den sonnenstrahlungsarmen Wintermonaten und den mit intensiverem Sonnenlicht versehenen Herbst- und Frühjahrsmonaten deutet auf die photochemische Bildung nitrierter Phenole in der Atmosphäre hin. Dieser Befund stimmt überein mit der im Niederschlag bei Dübendorf beobachteten, saisonalen Verteilung des Vorkommens nitrierter Phenole im Regen und im Schnee (vgl. Abschnitt 2.3).

Die in diese Rigistudie miteinbezogenen phenolischen Verbindungen (Phenol, Cresole und nitrierte Phenole, vgl. Fig. 2) sind, wie die flüchtigen Alkylbenzole, nur in der atmosphärischen Gasphase zu erwarten. Je nach meteorologischer Situation wird eine mehr oder weniger starke Auswaschung phenolischer Verbindungen beobachtet. Fig. 12 zeigt die signifikante Abnahme der Konzentrationen von Phenolen und nitrierten Phenolen im Verlaufe des Ereignisses vom 7./8. April 1987. Die Erklärung dafür liegt in den kleinen Henry-Konstanten dieser Verbindungsklasse, die durch deren Polarität (bzw. gute Wasserlöslichkeit) und die mässige Flüchtigkeit gegeben sind. Für Phenole und nitrierte Phenole kann somit die Deposition durch nassen Niederschlag ein bedeutender Prozess zu deren Entfernung aus der Atmosphäre sein.

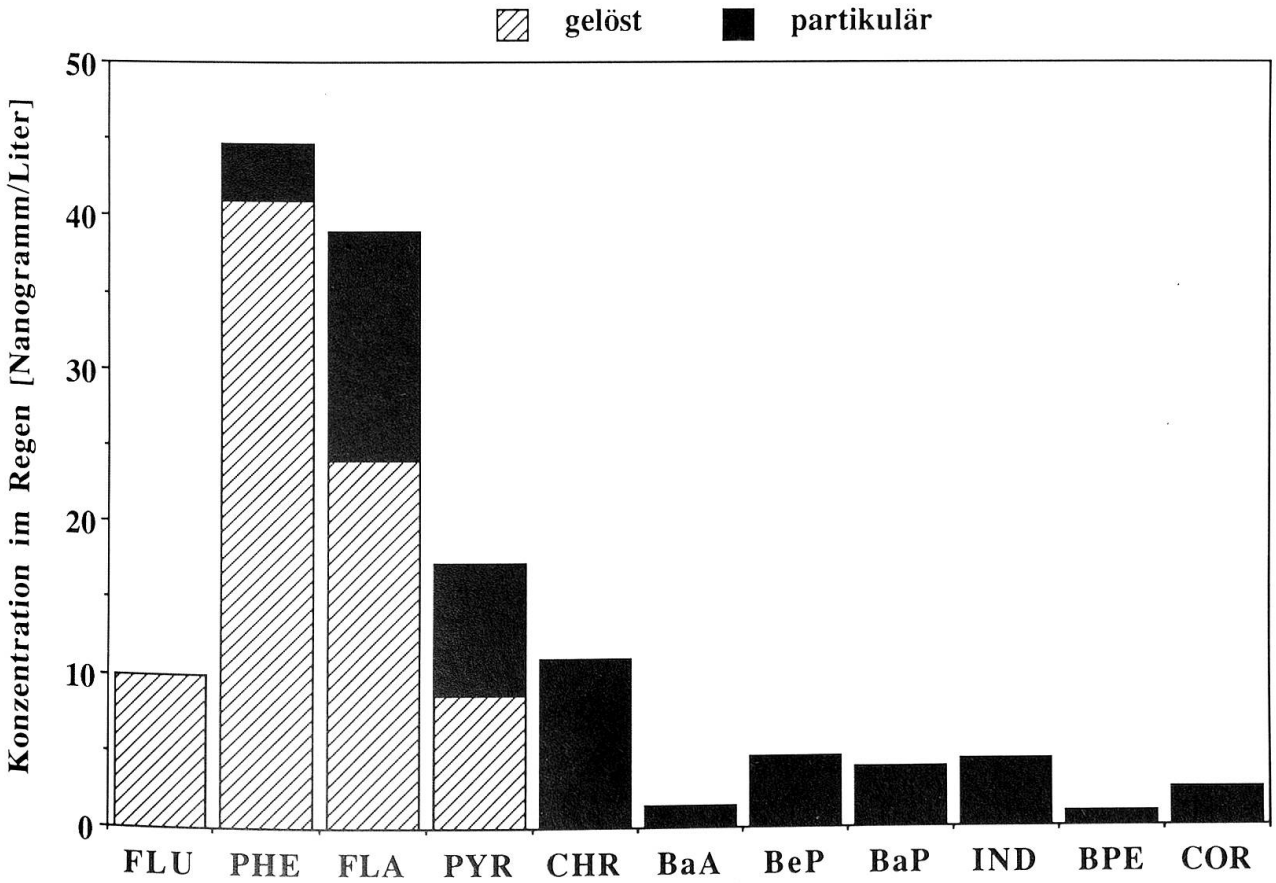


Fig. 13: PAK-Konzentrationen im Regen (Probenahmestelle Greppen, 8. April 1987) aufgeteilt in partikuläre und gelöste Anteile. FLU: Fluoren, PHE: Phenanthren, FLA: Fluoranthen; PYR: Pyren, CHR: Chrysen, BaA: Benz[a]anthracen, BaP: Benzo[a]pyren, BeP: Benzo[e]pyren, IND: Indeno [1, 2, 3-cd]pyren, BPE: Benzo[ghi]perylen, COR: Coronen.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Die im Niederschlag gefundenen PAK-Einzelstoffkonzentrationen liegen im Bereich zwischen <10 ng/l und ca. 1 μg/l. Die PAK-Substanzprofile (relative Verteilung der Konzentrationen der Einzelverbindungen im Niederschlag, im Vergleich zur Summe der PAK) sind relativ einheitlich, sowohl beim Vergleich der verschiedenen Niederschlagsereignisse, wie auch der beiden Probenahmestandorte. Ein typisches Beispiel einer PAK-Verteilung ist in Fig. 13 gegeben. Die grösste Konzentration im Molekulargewichtsbereich von Fluoren bis Coronen wird für Fluoranthen und Phenanthren gemessen, gefolgt von Pyren und Chrysen. In signifikant geringerer Konzentration findet man jeweils die Methylphenanthrene, Benzo[a]anthracen, Benzo[e]pyren, Benzo[a]pyren, Benzo[ghi]perylen, Indeno[1, 2, 3-cd]pyren und Coronen. Daraus lässt sich ableiten, dass die Quellen für PAK (Feuerungen, Verkehr) ein ziemlich konstantes Emissionsprofil aufweisen. Die Verteilung zwischen «gelöster»[3] und partikulärer Phase kann jedoch beträchtlich variieren. Der Grund dafür dürfte durch unterschiedliche Scavenging-Mechanismen und möglicherweise auch durch eine unterschiedliche Partikelzusammensetzung gegeben sein. Beispielsweise zeigen Schneeflokken ein effizienteres Partikel-Scavenging als

3 Der Begriff *«gelöst»* gilt hier nicht nach strikter chemischer Terminologie. *«Gelöst»* wird hier als operationeller Begriff gehandhabt und bedeutet die Summe von echt gelösten Spezies, Kolloiden und sehr kleinen Partikeln (<0.2 μm im Durchmesser). Dies ist gegeben durch die Porengrösse des verwendeten Teflonmembranfilters.

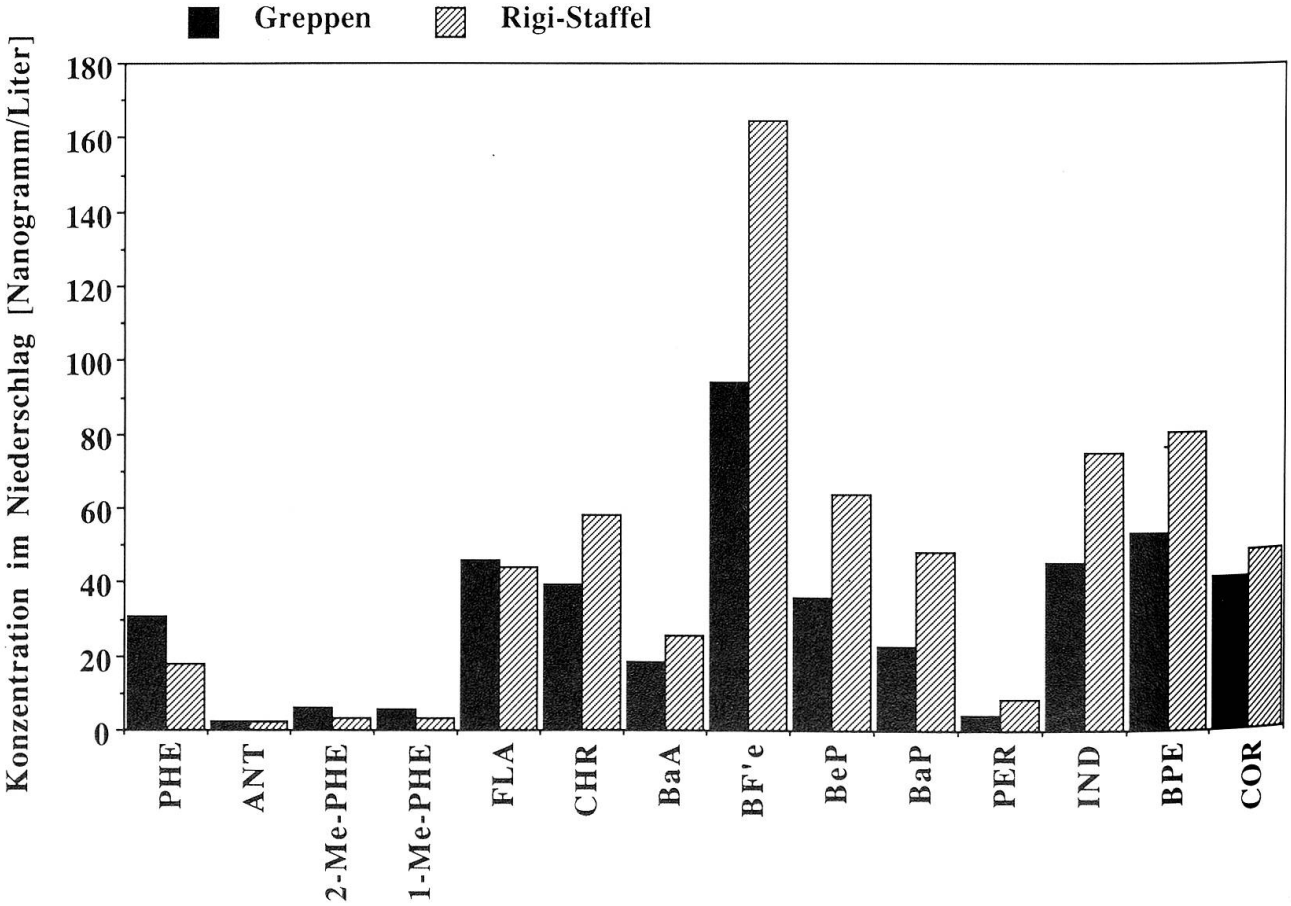


Fig. 14: PAK-Konzentrationen in der partikulären Phase im Schnee (Rigi Staffel) und Regen (Greppen), gesammelt am 3. April 1986. PAK-Abkürzungen vgl. Fig. 13. ANT: Anthracen, 1-Me-PHE: 1-Methylphenanthren, 2-Me-PHE: 2-Methylphenanthren, BF'e: Benzofluoranthene, PER: Perylen.

Regentropfen (LEUENBERGER et al., 1988a). Die PAK mit Molekulargewichten, die gleich jenem oder grösser als jenes von Benzo[a]pyren sind, liegen jedoch grösstenteils an Partikel adsorbiert vor.

Fig. 14 zeigt die Verteilung der an die partikuläre Phase adsorbierten PAK im Niederschlag vom 3. April 1986 auf Rigi Staffel und in Greppen. In Greppen wurden, verglichen mit der Probenahmestelle Rigi Staffel, für die nur teilweise partikelgebundenen Dreiring-PAK (vgl. Fig. 2) gleiche oder höhere Konzentrationen im Niederschlag bestimmt. Demgegenüber findet man, wie Fig. 14 zeigt, für die vorwiegend, bzw. ausschliesslich partikelgebundenen Vier- bis Sechsring-PAK (vgl. Fig. 2) im Schnee auf Rigi Staffel signifikant grössere Konzentrationen als im Regen in Greppen. Diese Beobachtung wurde auch bei anderen Niederschlagsereignissen gemacht, bei denen auf der Rigi Schnee und in Greppen Regen fiel. Der Mechanismus für die beobachtete Abnahme der Konzentration partikelgebundener PAK beim Schmelzen des Schnees während des Fallens durch die Atmosphärenluft ist noch nicht geklärt. Möglicherweise können aber an Schneeflocken gebundene Partikel während des Schmelzens wiederum an die Luft abgegeben werden, was zu einer Konzentrationsabnahme partikelgebundener PAK im Regen gegenüber dem in fester Phase fallenden Niederschlag führt.

Die Abnahme der partikulären PAK-Konzentrationen in der Luft während des Niederschlags gegenüber der Konzentration vor Beginn des Niederschlags betrug für den Wolkenstandort Rigi Staffel 80–99%. Beim Standort Greppen wurde nur in einer Fallstudie (15. März 1987) eine 60%ige Reduktion beobachtet. In zwei Fällen ist in Greppen keine Abnahme zu sehen, und bei der Fallstudie vom 26. Februar 1987 nahm die Konzentration der partikelgebundenen PAK in der Luft während des Niederschlags sogar signifikant zu (Fig. 15). Aus diesen Daten lässt sich schliessen, dass für die PAK das in-cloud Scavenging, d. h. die Partikelaufnahme in die Wolkentropfen bei der Niederschlagsbildung sehr effizient abläuft. Demgegenüber werden die Luftpartikel unterhalb der Wolkendecke durch below-cloud Scavenging nur mit geringerer Wirksamkeit entfernt, d. h. der Partikeleinfang durch Impaktion und Diffusion beim Fallen des Hydrometeors durch die Atmosphärenluft entfernt nur einen kleinen Teil der bodennahen partikelgebundenen PAK. Anders sieht die Situation wahrscheinlich aus, wenn auch die Temperatur der unteren Luftschicht kein Schmelzen der Schneeflocken während des Fallens zulässt. Wie das Niederschlagsereignis vom 15. März 1987 zeigt, nimmt die partikelgebundene PAK-Konzentration in der Luft während des Niederschlags im Vergleich zur Konzentration vor dem Einsetzen des Schneefalls auch in Greppen signifikant ab. Dieser Befund hat möglicherweise seinen Grund in den besseren Impaktions- und Adsorptionseigenschaften von Schneeflocken mit ihrer grossen Oberfläche (verglichen mit einem Regentropfen). Auch spielen in der festen Phase die Wechselwirkungen zwischen den z. T. hydrophoben Partikeloberflächen und den polaren Wassermolekülen eine untergeordnetere Rolle.

Die jeweils nach dem Niederschlag gemessenen Konzentrationen partikelgebundener PAK und *n*-Alkane in der Atmosphärenluft (vgl. Fig. 15) zeigen, im Vergleich zu den Werten vor und während des Niederschlags, keine einheitliche Charakteristik: da die meteorologische Situation nach dem Niederschlagsende jeweils unterschiedliche Veränderungen erfährt, werden die Luft-Partikelkonzentrationen durch den Zustrom neuer Luftmassen, bzw. den Einfluss regionaler Emissionen wahrscheinlich massgeblich beeinflusst. Dies lässt sich auch daran erkennen, dass die Konzentrationen der Luftfremdstoffe im Niederschlag gegen das Ende eines Niederschlagsereignisses häufig zunehmen (vgl. Fig. 11 und Fig. 12, Station Rigi Staffel).

Einen Eindruck über die Effizienz der Auswaschung von Luftfremdstoffen gibt das Scavenging-Verhältnis (vgl. Abschnitt 2.3).

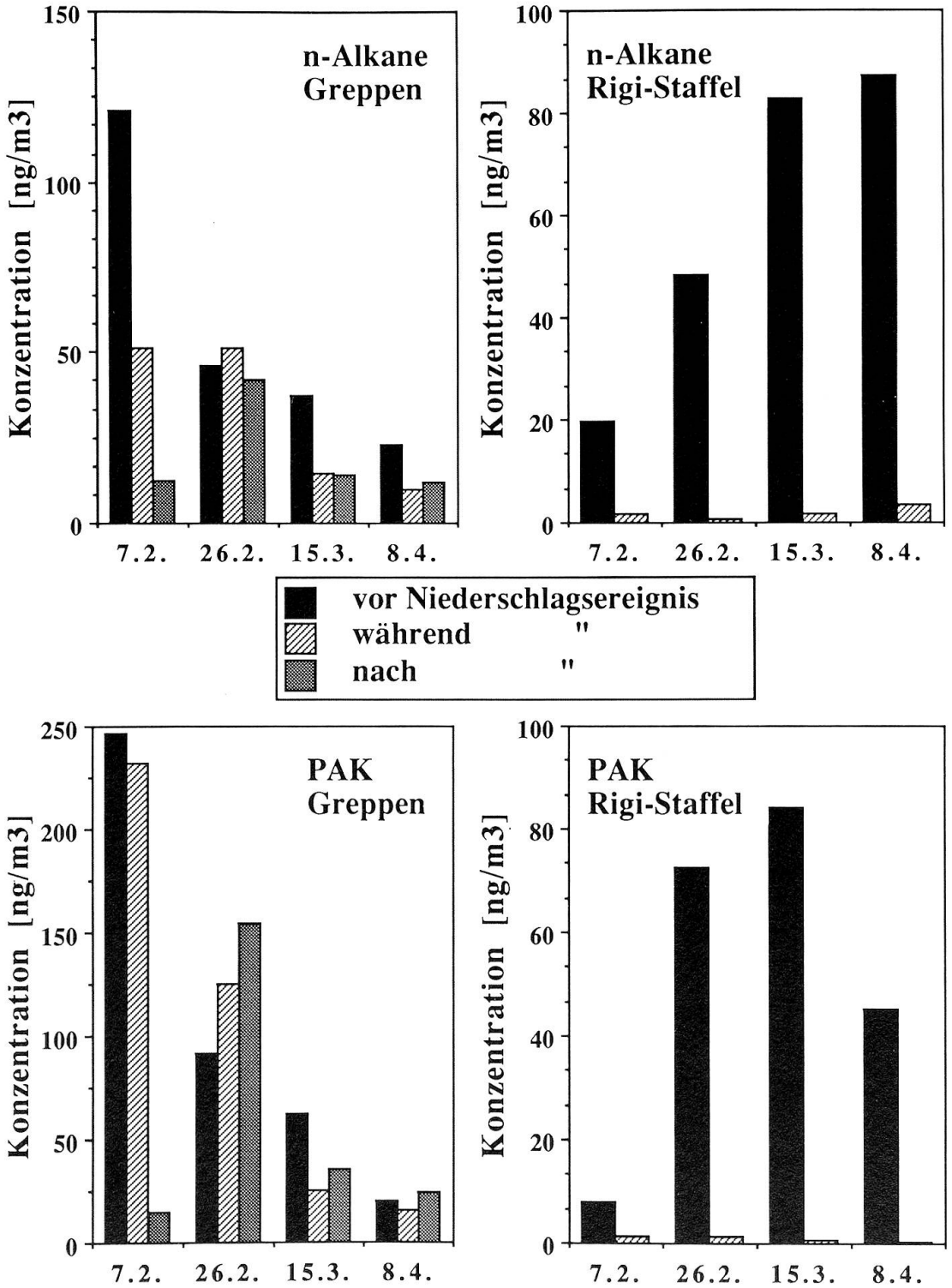


Fig. 15: Konzentrationen von partikelgebundenen *n*-Alkanen und PAK in der Luft vor, während und nach dem Niederschlagsereignis an den Probenahmestationen Greppen und Rigi Staffel. Bei der Station Rigi Staffel konnten nach den Niederschlagsereignissen keine Luftproben mehr gesammelt werden, da sich regelmässig Probleme mit vereisendem Nebel einstellten. Die unter den Figuren angegebenen Zahlen bezeichnen die Daten der Niederschlagsereignisse.
oben: Summe Konzentrationen der *n*-Alkane der Kettenlängen C_{20} bis C_{35} in Greppen (links) und Rigi Staffel (rechts).
unten: Summe der Konzentrationen der PAK von Phenanthren bis Coronen in Greppen (links) und Rigi Staffel (rechts).

Für die PAK wurden in Greppen Scavenging-Verhältnisse (Summe von in-cloud und below-cloud Scavenging-Verhältnis) der partikelgebundenen Fraktion im Bereich von 50 bis 250000 berechnet (Fig. 16). Die sehr grossen Partikel-Scavenging-Verhältnisse des Ereignisses vom 15. März 1987 (einziges Ereignis mit Schneefall auch in Greppen) weisen, neben der deutlich stärkeren Abnahme der PAK-Konzentration an den Luftpartikeln während dieses Ereignisses, auf effizienteres Scavenging partikelgebundener PAK durch Schnee im Vergleich zu Regen hin.

n-Alkane. Die gemessenen Konzentrationen der *n*-Alkane im Niederschlag liegen für Einzelverbindungen zwischen C_{16} und C_{35} im Bereich zwischen 10 ng/l und 800 μg/l. Mit Ausnahme des Niederschlagsereignisses vom 15. März 1987 lagen die Konzentrationen für Einzelalkane immer unter 400 μg/l. An der Station Rigi Staffel werden häufig höhere Konzentrationen im Niederschlag beobachtet als unten in Greppen.

Die *n*-Alkane zeigen bei allen Niederschlagsereignissen ähnliche Verteilungsmuster (vgl. Fig. 3). Meist ist bei der partikulären Phase eine deutlich rechtsschiefe Verteilung zwischen Hexadecan ($C_{16}H_{34}$) und Tritriacontan ($C_{33}H_{68}$) zu beobachten. Bei der «gelösten» Phase ist dies nicht der Fall. In den Partikelextrakten sind fast immer Nonacosan ($C_{29}H_{60}$) und Heptacosan ($C_{27}H_{56}$) die dominantesten *n*-Alkane. Bei der gelösten Phase liegt die maximale Konzentration

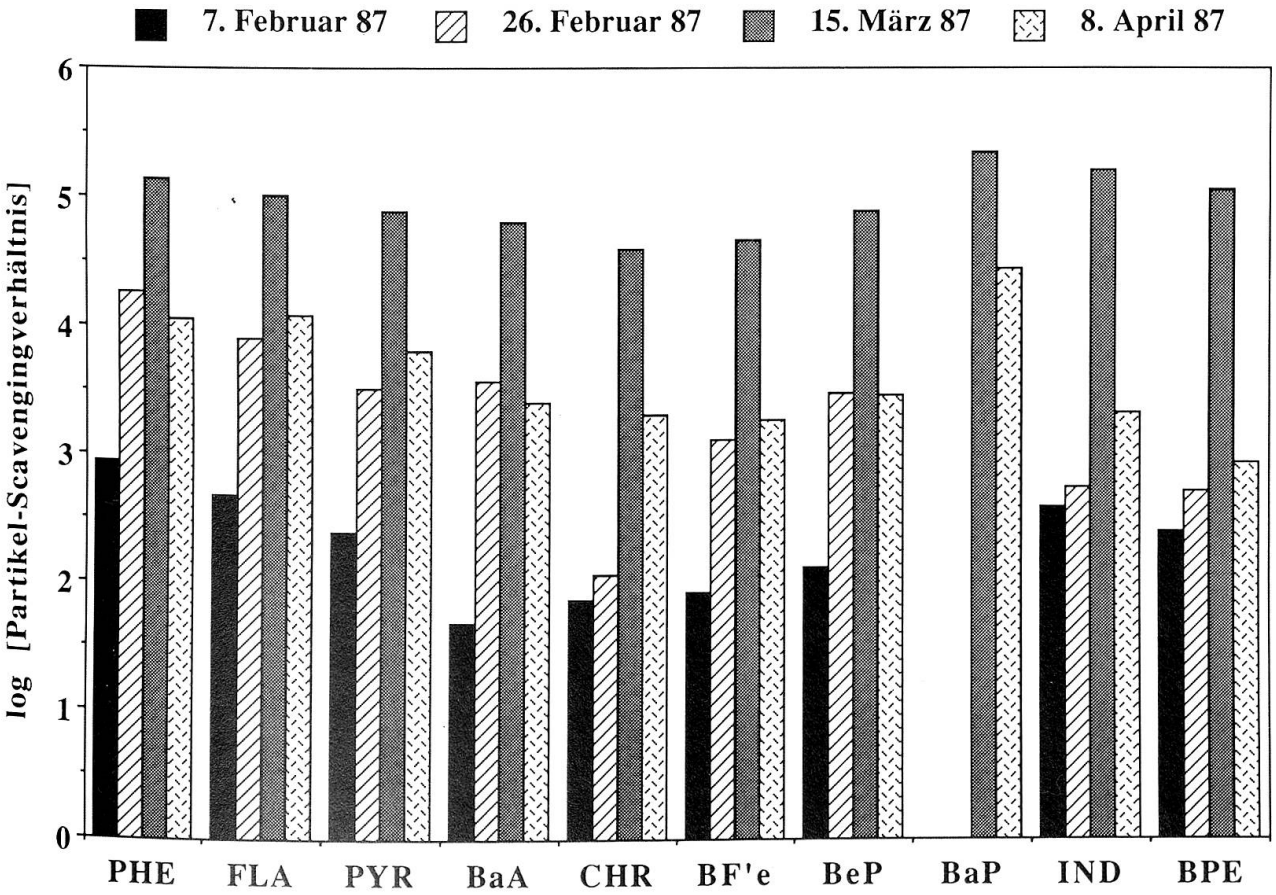


Fig. 16: Scavenging-Verhältnis (Summe von in-cloud und below-cloud Scavenging) partikelgebundener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (Summe der Konzentration der Einzelsubstanzen von Phenanthren bis Coronen) an der Probenahmestelle Greppen für vier Niederschlagsereignisse im Winter/Frühjahr 1987. Zur Erklärung der Abkürzungen siehe Legenden der Figuren 13 und 14. Achsenmassstab: dekadischer Logarithmus.

häufig im Bereich von C_{26} bis C_{28}. Die Prädominanz der C_{27}-, C_{29}- und C_{31}-Alkane in der Partikelphase zeigt, dass trotz Belastung der Luft mit ölbürtigen Kohlenwasserstoffen auch im Winterhalbjahr ein signifikanter Anteil natürlicher Alkaneemissionen (Wachse höherer Pflanzen) vorhanden ist. Andererseits machte der CPI-Wert deutlich, dass die im Niederschlag ausgewaschenen Partikel ihrer Herkunft nach zum grösseren Teil von menschlichen Aktivitäten her stammen. Der CPI in der partikulären Phase liegt im Bereich zwischen 1–8, derjenige der «gelösten» Phase zwischen 0.8–2.2. Diese Befunde an der Rigi stimmen mit den Resultaten früherer Arbeiten überein. In Dübendorf wurden in der suspendierten Phase im Schnee CPI-Werte zwischen 1.8–7.7 (Mittel 3.6) und im Winterregen zwischen 1.6–3.6 (Mittel 2.1) gefunden; in der filtrierbaren Phase ($<0.2\,\mu m$) waren die CPI-Werte 1.1 bzw. 1.2 (LEUENBERGER et al., 1988a).

Anhand der Analysen der Glasfaserfilter aus dem Hivol-Luftprobenahmegerät ergibt sich für die partikelgebundenen *n*-Alkane in der Luft auf Rigi Staffel eine Reduktion um 80–90% während des Niederschlagsereignisses, im Vergleich zur gemessenen Konzentration vor dem Niederschlag (Fig. 15). Dieser Befund für die *n*-Alkane stimmt sehr gut mit den oben diskutierten Daten für die PAK überein (vgl. Fig. 15). An der Station Greppen wurde eine weit geringere Entfernung der partikelgebundenen *n*-Alkane in der Luft registriert. Sie beträgt 50–60% in drei von vier untersuchten Fällen. In einem Fall wurde sogar eine leichte Erhöhung während des Niederschlags verzeichnet. Die Konzentrationen im Niederschlag auf der Rigi sind in der Regel höher als diejenigen in Greppen. Die vorliegenden Ergebnisse weisen auf die Dominanz der Inkorporation partikulärer *n*-Alkane im Wolkenwasser gegenüber dem Einfang beim Fallen des Hydrometeors durch die Luftsäule hin: in-cloud Scavenging ist für partikelgebundene *n*-Alkane effizienter als below-cloud Scavenging.

4. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die erste Phase der Felduntersuchungen zum Thema *«Organische Spurenstoffe in der Atmosphäre: Strukturen, Eigenschaften und Auswaschverhalten»* wurde abgeschlossen. Obwohl erst die Daten einer beschränkten Zahl untersuchter Niederschlagsereignisse zur Verfügung stehen, lassen sich doch einige grundsätzliche Aussagen über das Auswaschverhalten verschiedener Klassen organischer Luftfremdstoffe machen. Diese Ergebnisse bestätigen einerseits weitgehend frühere Felduntersuchungen mit ähnlichen Fragestellungen (CZUCZWA et al., 1988; LEUENBERGER et al., 1985; LEUENBERGER et al., 1988a und 1988b) und ergeben andererseits einige neuere, deutliche Hinweise hinsichtlich der Dominanz des in-cloud Scavenging für partikelgebundene PAK und *n*-Alkane. Neben den Erkenntnissen über das Auswaschverhalten konnten auch wichtige Informationen über die Konzentrationsbereiche und die relative Häufigkeit bedeutender, organischer Luftfremdstoffe im Niederschlag eines mittelmässig durch anthropogene Emissionen belasteten Gebietes in der Zentralschweiz gewonnen werden. Da die bisher untersuchten Niederschlagsereignisse sich in mancher Hinsicht (z. B. Meteorologie, Luftmassenwechsel) unterscheiden, ist eine Ergänzung durch weitere Untersuchungen für die Überprüfung der bisherigen Resultate wünschenswert. Insbesondere ist die Frage der unterschiedlichen Scavenging-Effizienz bei Regen und Schneefall von Interesse. Um Gas- und Partikel-Scavenging besser vergleichen zu können, haben Weiterentwicklung und Verbesserung der Luftprobenahme für gasförmige (insbesondere für polare), organische Spurenstoffe ebenfalls Priorität bei der Fortsetzung dieses Forschungsprojektes.

LITERATURVERZEICHNIS

ATKINSON, R., CARTER, W.P.L., DARNALL, K.R., WINER, A.M. & PITTS, Jr., J.N. (1980): *A smog chamber and modeling study of the gas phase NO_x-air photooxidation of toluene and the cresols.* Int. J. Chem. Kinet., 12, 779–836.

BIDLEMAN, T.F. (1988): *Atmospheric processes: wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning.* Environ. Sci. Technol., 22, 361–367.

CZUCZWA, J., LEUENBERGER, C. & GIGER, W. (1988): *Seasonal and temporal changes of organic compounds in rain and snow.* Atmos. Environ., 22, 907–916.

DUCE, R.A., MOHEN, V.A., ZIMMERMANN, P.R., GROSJEAN, D., CAUTREELS, W., CHATFIELD, R., JAENICKE, R., OGREN, J.A., PELLIZZARI, E.D. & WALLACE, G.T. (1983): *Organic material in the global troposphere.* Rev. Geophys. Space Phys., 21, 921–952.

FINLAYSON-PITTS, B.J. & PITTS, Jr., J.N. (1986): *Atmospheric Chemistry, Part 4.* John Wiley & Sons, New York.

GRAEDEL, T.E., HAWKINS, D.T., CLAXTON, L.D. (1986): *Atmospheric chemical compounds; sources, occurrence, and bioassay.* Academic Press, New York.

GROSJEAN, D. (1984): *Atmospheric reaction of orthocresol: Gas phase and aerosol products.* Atmos. Environ., 18, 1641–1652.

GROSJEAN, D. (1985): *Reactions of o-cresol and nitrocresol with NO_x in sunlight and with ozone-nitrogen dioxide mixtures in the dark.* Environ. Sci. Technol., 19, 968–974.

KHALIL, M.A.K. & RASMUSSEN, R.A. (1985): *Causes of increasing atmospheric methane: depletion of hydroxyl radicals and the rise of emissions.* Atmos. Environ., 19, 397–407.

KHALIL, M.A.K. & RASMUSSEN, R.A. (1987): *Atmospheric methane: trends over the last 10000 years.* Atmos. Environ., 21, 2445–2452.

LAMB, S.I., PETROWSKI, C., KAPLAN, I.R. & SIMONEIT, B.R.T. (1980): *Organic compounds in urban atmospheres: A review of distribution, collection and analysis.* J. Air Poll. Contr. Ass., 30, 1098–1115.

LEONE, J.A. & SEINFELD, J.H. (1984): *Updated chemical mechanism for atmospheric photooxidation of toluene.* Atmos. Int. J. Chem. Kinet., 16, 159–193.

LEUENBERGER, C., CZUCZWA, J., HEYERDAHL, E. & GIGER, W. (1988a): *Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain, snow and fog.* Atmos. Environ., 22, 695–705.

LEUENBERGER, C., CZUCZWA, C., TREMP, J. & GIGER, W. (1988b): *Nitrated phenols in rain: Atmospheric occurrence of phytotoxic pollutants.* Chemosphere, 17, 511–515.

LEUENBERGER, C., LIGOCKI, M.E. & PANKOW, J.F. (1985): *Trace organic compounds in rain. 4. Identities, concentrations, and scavenging mechanisms for phenols in urban air and rain.* Environ. Sci. Technol., 19, 1053–1058.

LIGOCKI, M.E. & PANKOW, J.F. (1985): *Assessment of adsorption/solvent extraction with polyurethane foam and adsorption/thermal desorption with tenax-GC for the collection and analysis of ambient organic vapors.* Anal. Chem., 57, 1138–1144.

LOUW, C.W., RICHARDS, J.F. & FAURE, P.K. (1977): *The determination of volatile organic compounds in city air by gas chromatography combined with standard addition, selective subtraction, infrared spectrometry and mass spectrometry.* Atmos. Environ., 11, 703.

MACKAY, D. & SHIU, W.Y. (1981): *A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest.* J. Phys. Chem. Ref. Data, 10, 1175–1199.

MCDOW, S.R., TREMP, J., GIGER, W.: Publikation in Vorbereitung.

METZ, N. (1984): *Personenwagen-Abgasemissionen im Spurenbereich.* Automobiltechnische Zeitschrift, 86, 425–430.

SCHWARZENBACH, R.P., STIERLI, R., FOLSOM, B.R. & ZEYER, J. (1988): *Compound properties relevant for assessing the environmental partitioning of nitrophenols.* Environ. Sci. Technol., 22, 83–92.

SEINFELD, J.H. (1986): *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution.* John Wiley & Sons, New York.

SIMONEIT, B.R.T. & MAZUREK, M.A. (1981): *Air pollution: The organic components.* CRC Crit. Rev. Env. Control, 11, 219–276.

SIMONEIT, B.R.T. (1986): *Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: A review.* Int. J. Environ. Anal. Chem., 23, 207–237.

TREMP, J.: Dissertation in Vorbereitung.

Josef Tremp, Stephen R. McDow,
Christian Leuenberger, Jean Czuczwa,
Walter Giger
Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG),
Institut für Gewässerschutz und Wassertechnologie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich,
8600 Dübendorf