



Chemie der Troposphäre

Atmosphärenchemie
WS 2005/06
Dr. R. Tuckermann

Die Hydroxylradikale sind das wichtigste freie Radikal in der Atmosphäre. Der Abbau der meisten oxidierbaren Spurenstoffe in der Atmosphäre wird durch Reaktion mit OH - Radikalen eingeleitet. Die OH - Radikale werden daher auch gelegentlich als das "Waschmittel" der Atmosphäre bezeichnet.



Die wichtigste Quelle der OH-Radikale ist die Photolyse von Ozon durch UV-Licht mit Wellenlängen < 320 nm (UV-B Bereich) bzw. < 411 nm:



Die angeregten Sauerstoffatome $\text{O}(^1\text{D})$ können durch Stoßpartner M (z. B. N_2 , O_2 , aber auch H_2O) deaktiviert werden:



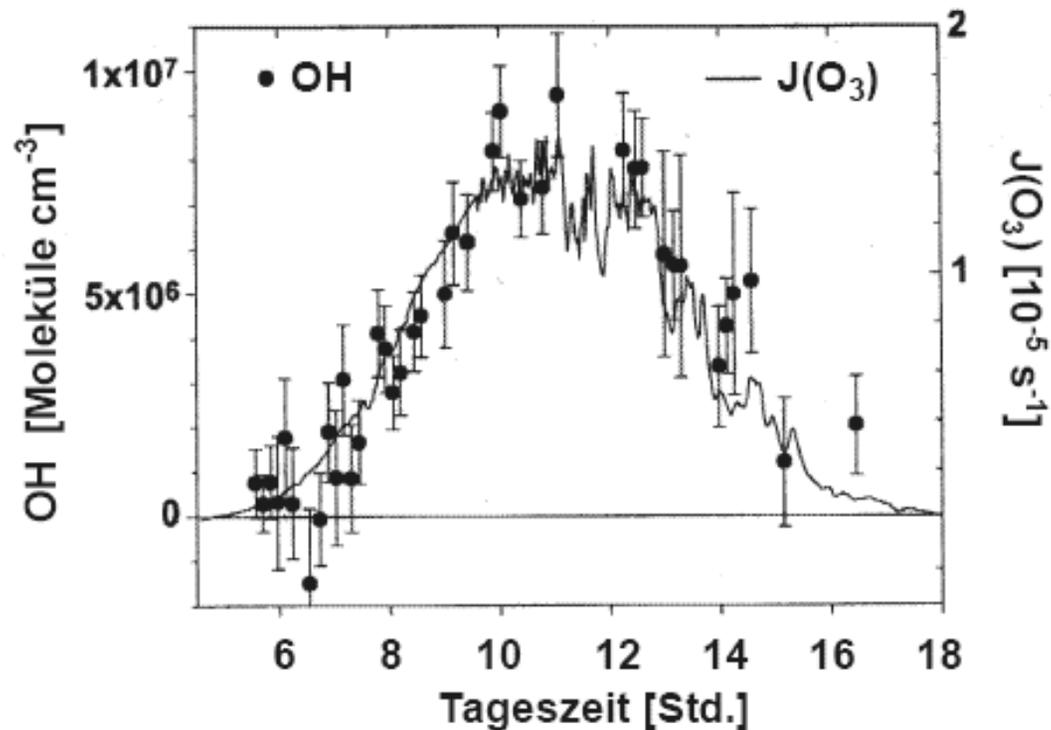
Ein gewisser Teil (zwischen 5% und 20%) der angeregten Sauerstoffatome reagiert aber entsprechend:




$$v = \frac{k_4[\text{H}_2\text{O}]}{k_{3a}[\text{N}_2] + k_{3b}[\text{O}_2] + k_{3c}[\text{H}_2\text{O}]}$$

O(¹D)-Produktion:
$$\frac{d}{dt}[O(^1D)] = [O_3] \cdot J(O_3)$$

OH-Produktion:
$$\frac{d}{dt}[OH] = 2\nu \cdot [O_3] \cdot J(O_3)$$





OH-Produktion

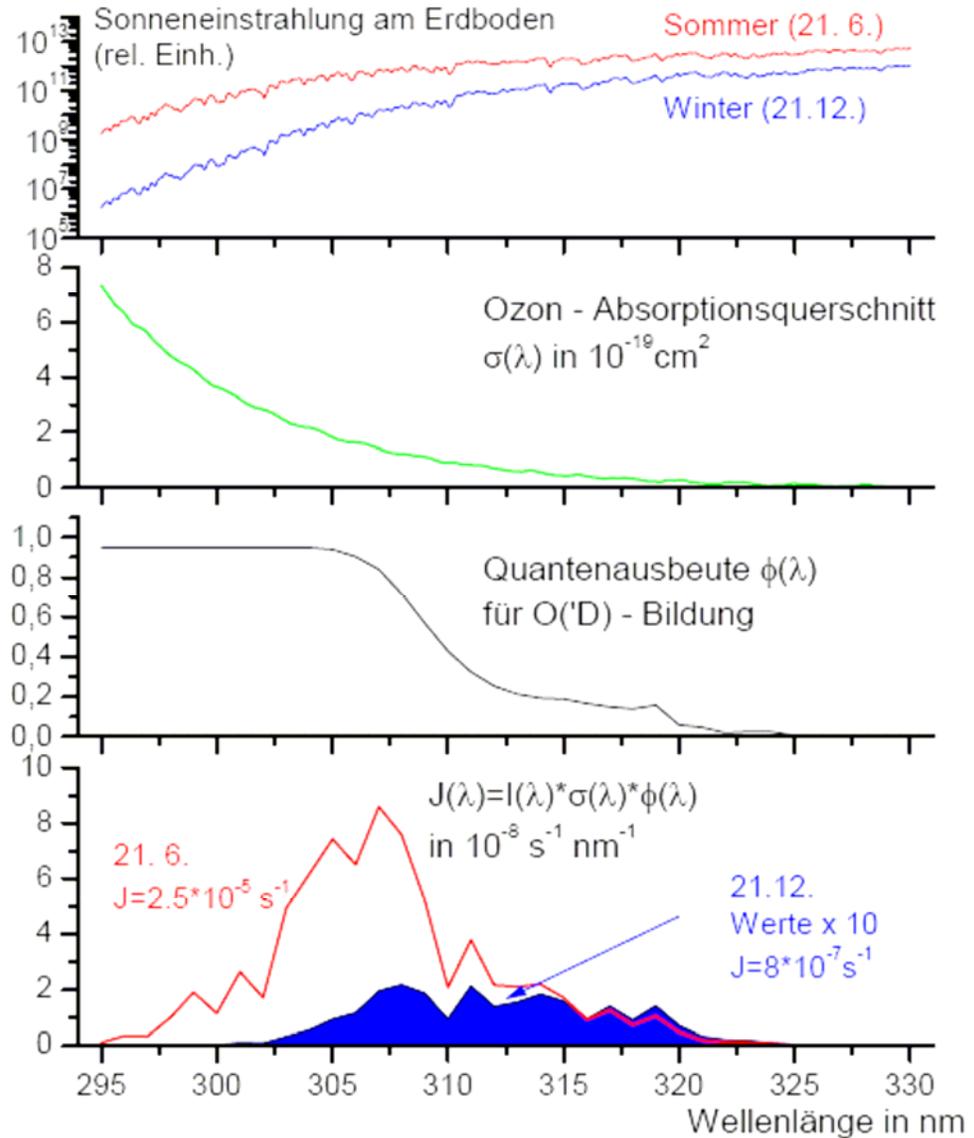
Photolysefrequenz:

$$J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) d\lambda$$

Intensität

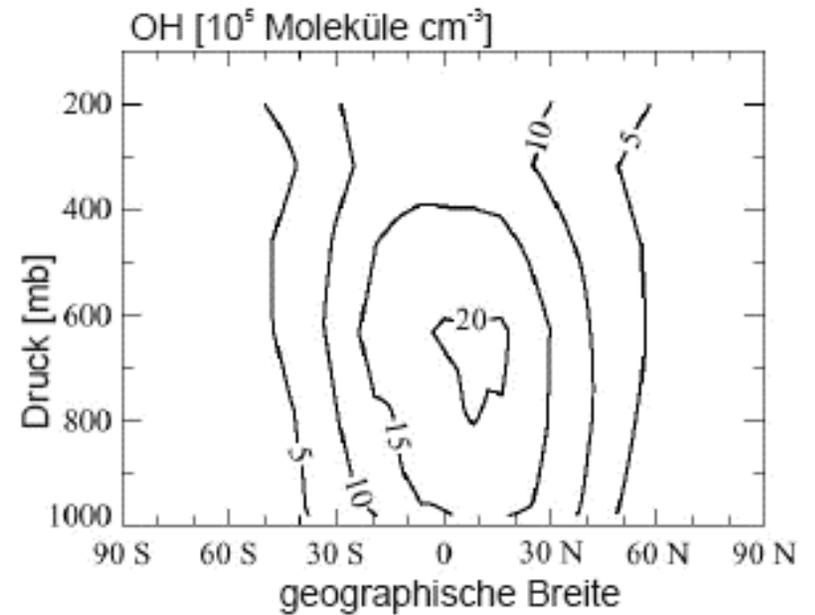
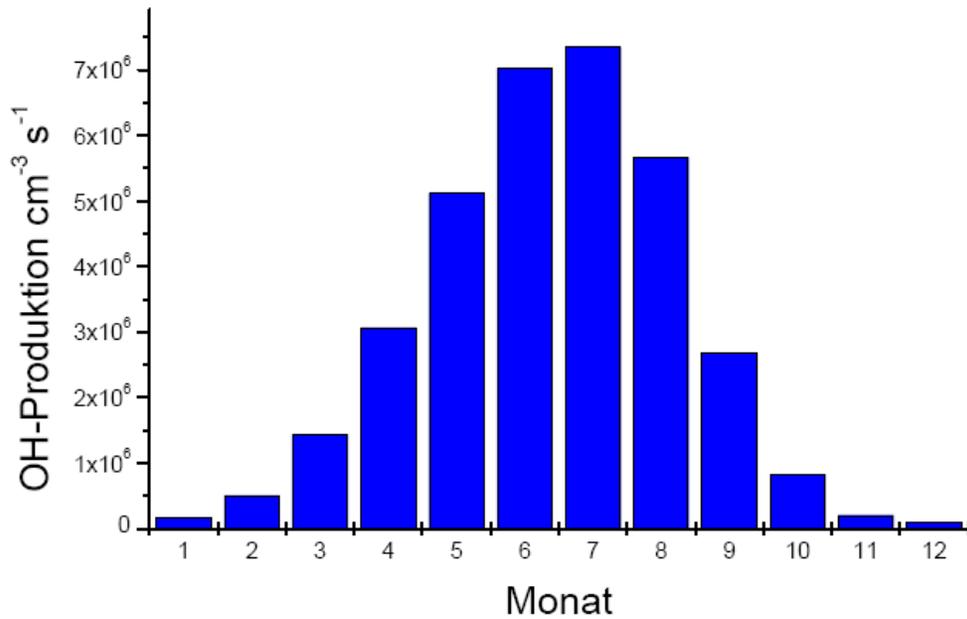
Wirkungsquerschnitt

Quantenausbeute





OH-Produktion



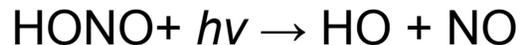


- (b) Eine wesentliche Quelle für OH-Radikale ist auch die Reaktion von HO₂-Radikalen mit NO:



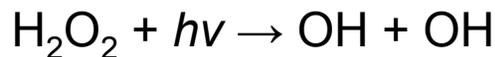
Allerdings entstehen HO₂-Radikale (zumindest in Reingluft) zu einem großen Teil durch Reaktionen von OH-Radikalen.

- (c) Eine weitere OH-Quelle ist die Photolyse von HONO (Salpetrige Säure):



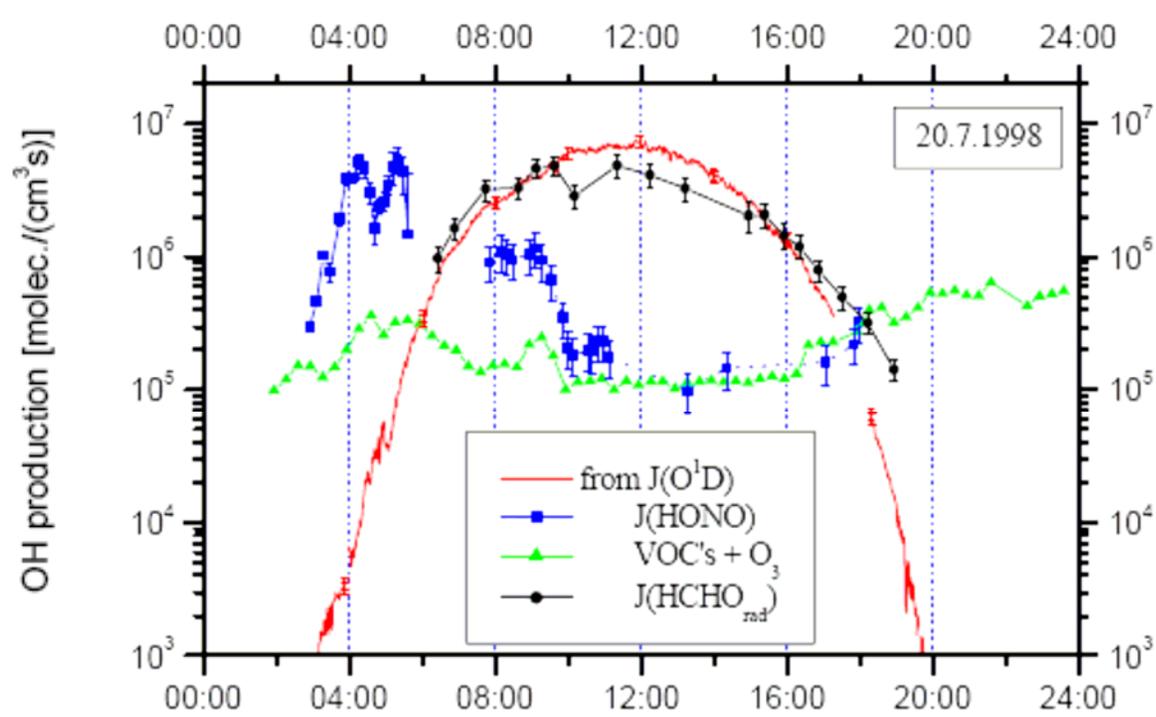
Diese OH-Quelle ist aber nur in verschmutzter Luft von Bedeutung wo sich HONO durch heterogene Reaktionen (d.h. Reaktionen an Oberflächen, z.B. von Aerosolteilchen) bildet.

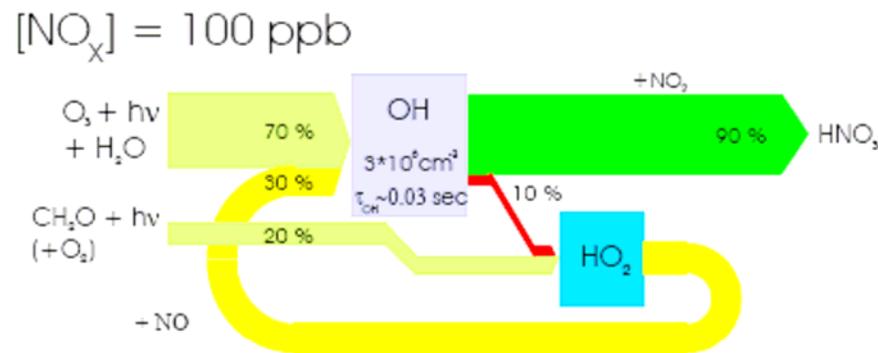
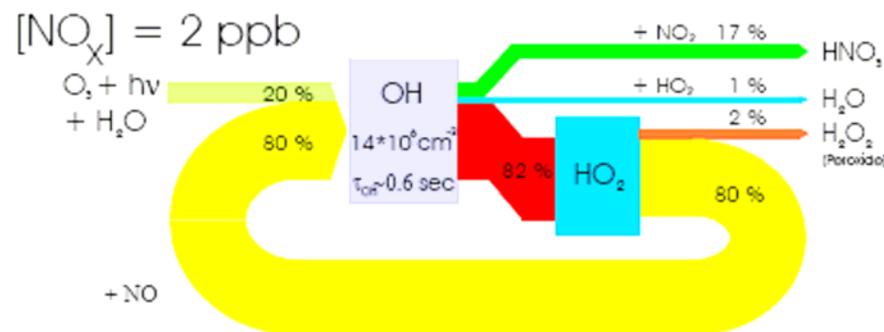
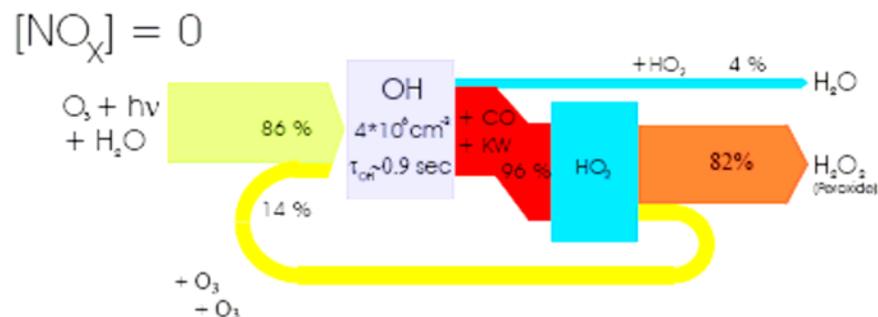
- (d) Auch die Photolyse von Wasserstoffperoxyd (siehe unten) kann eine nennenswerte Quelle von OH – Radikale darstellen:





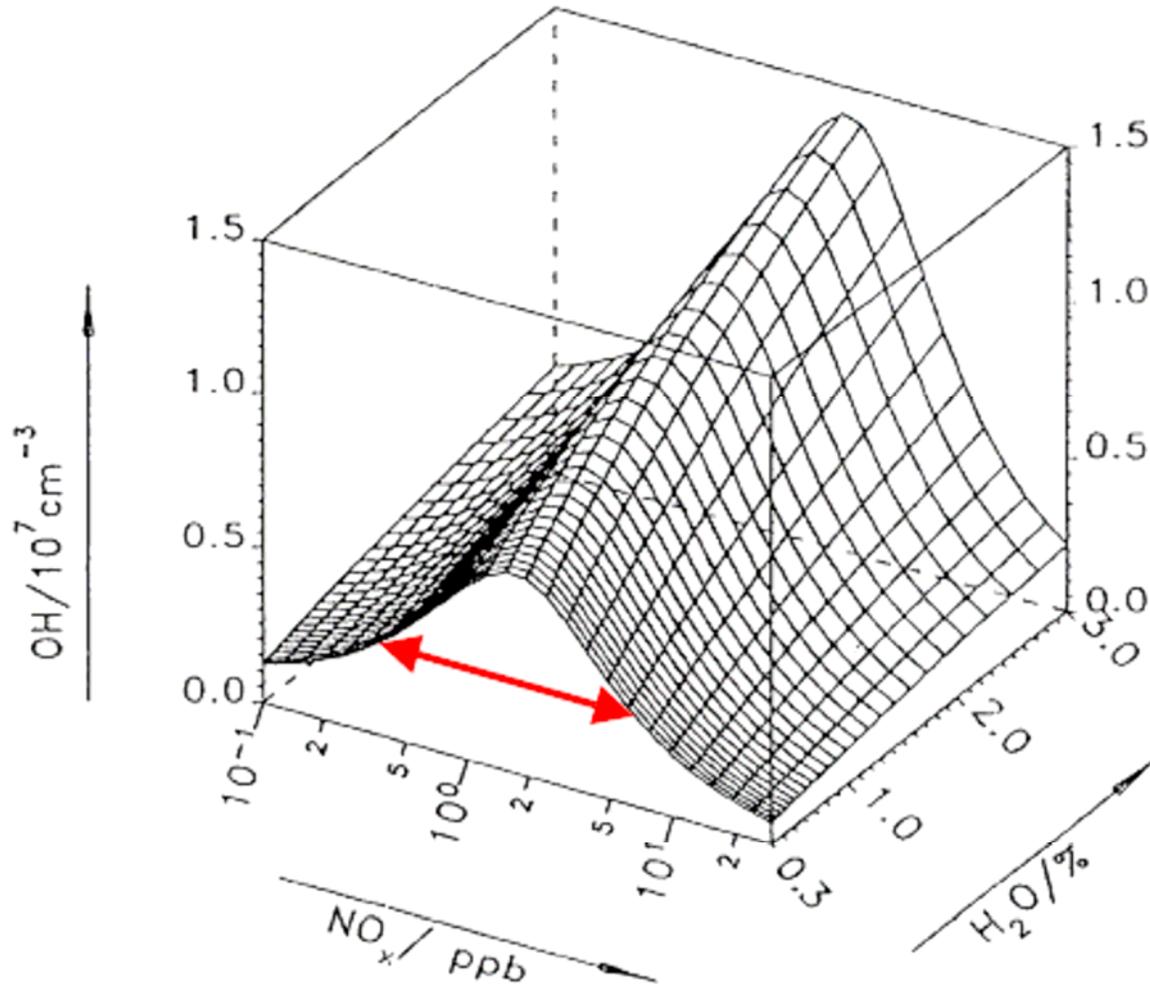
OH-Produktion





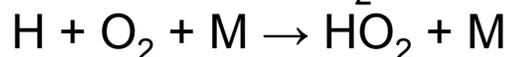
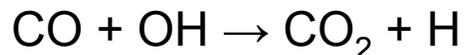


OH-Produktion

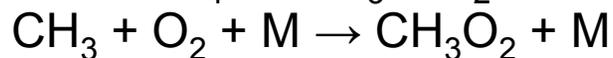
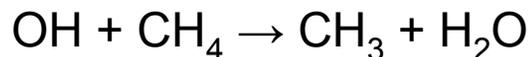




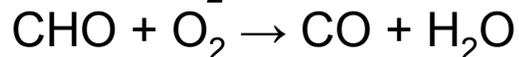
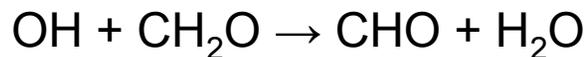
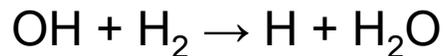
Oxidation von Kohlenmonoxid



Abbau von Kohlenwasserstoffen



Weitere Abbaureaktionen

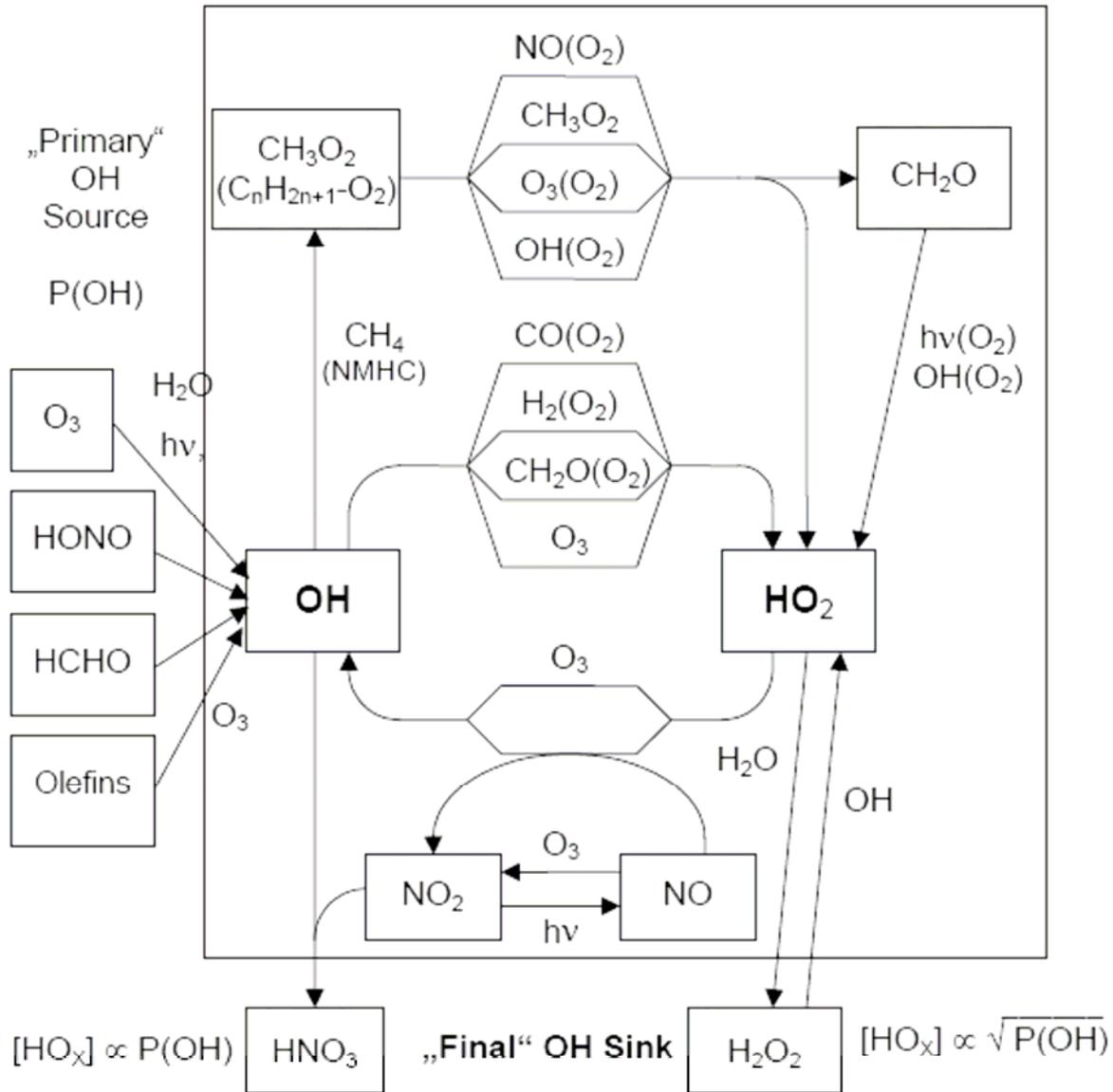


Reaktion mit Stickoxiden





Vereinfachtes Reaktionsschema von HO_x





Hydro-Peroxy Radikale entstehen als Folge von Reaktionen des OH- Radikals, z.B. mit CO, Aldehyden und Kohlenwasserstoffen. Eine weitere wichtige Quelle ist die Aldehyd - Photolyse sowie Reaktionen von NO₃.

Trotz seiner (in Reinluft) bis zu 100-mal höheren Konzentration ist die Reaktivität des HO₂-Radikals wesentlich geringer als die des OH-Radikals. Das HO₂ - Radikal ist jedoch ein wichtiges Reservoir für OH-Radikale, zudem ist es der Vorläufer von H₂O₂. Wahrscheinlich ist auch eine direkte Rolle von HO₂ in der Flüssigphasenchemie.

Reaktionen

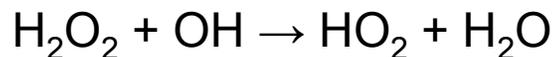
- (1) $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$
- (2) $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- (3) $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ (Senke)
- (4) $\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$



Wasserstoffperoxyd, H_2O_2 , ist ein wichtiges Oxidationsmittel in der flüssigen Phase, z.B. in Regen- oder Wolkentröpfchen. Reaktionen mit H_2O_2 in Wolken- oder Nebeltröpfchen tragen vermutlich wesentlich zur Oxidation von SO_2 (S(IV)) in Sulphat (S(VI)) bei.

Wasserstoffperoxyd wird praktisch ausschließlich über die Rekombination von HO_2 gebildet. Ein geringer Beitrag kommt evtl. noch von der Reaktion von Olefinen mit Ozon. Hohe Produktionsraten von H_2O_2 sind bei hohen HO_2 -Konzentration zu erwarten. Dies bedeutet, dass in Luftmassen mit hoher Luftfeuchte, hohem Ozongehalt und niedrigem NO (bzw. NO_x) die höchsten H_2O_2 Konzentrationen auftreten.

Wasserstoffperoxyd kann photolytisch wieder in zwei OH-Radikale gespalten werden, dies ist jedoch eine langsame Reaktion. Eine weitere Senke ist die Reaktion mit OH-Radikalen:

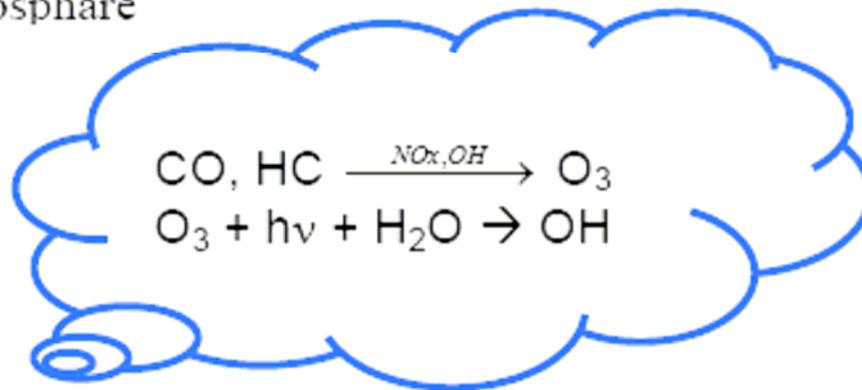


Aufgrund seiner großen Wasserlöslichkeit wird H_2O_2 sehr effizient durch Regen ausgewaschen bzw. in Wolkentröpfchen aufgenommen.

Heutige Vorstellung:

Stratosphäre

Troposphäre



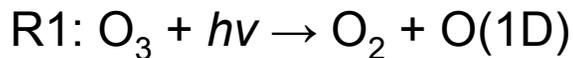
O₃ – Fluß
 $5-8 \times 10^{10}$
Molek.cm⁻²s⁻¹

$30-50 \times 10^{10}$
Molek.cm⁻²s⁻¹

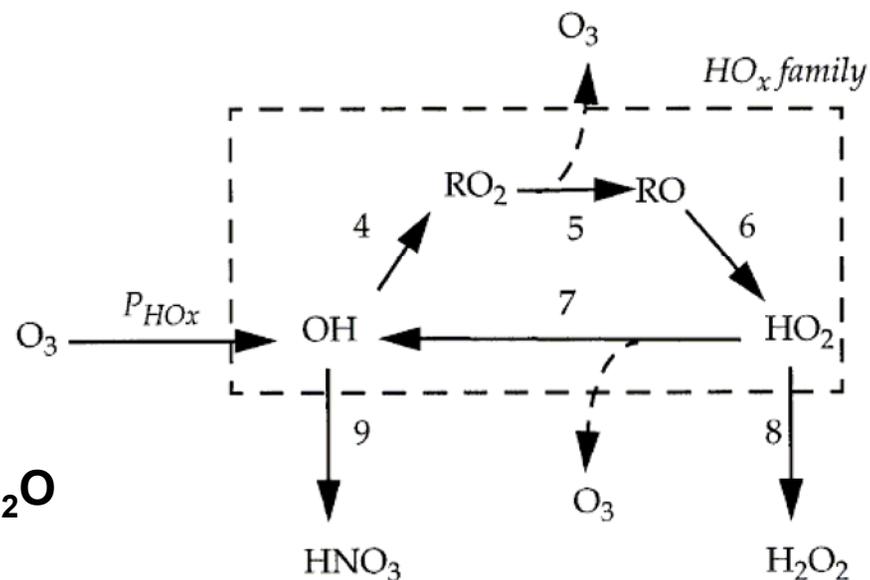
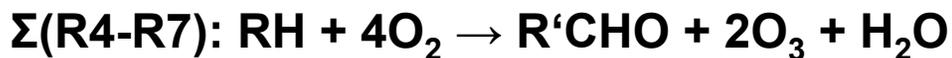
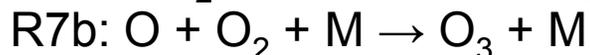
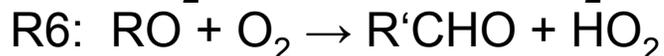
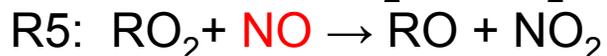
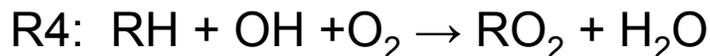
O₃ – Depos.
 $3-6 \times 10^{10}$
Molek.cm⁻²s⁻¹



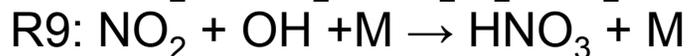
OH-Produktion

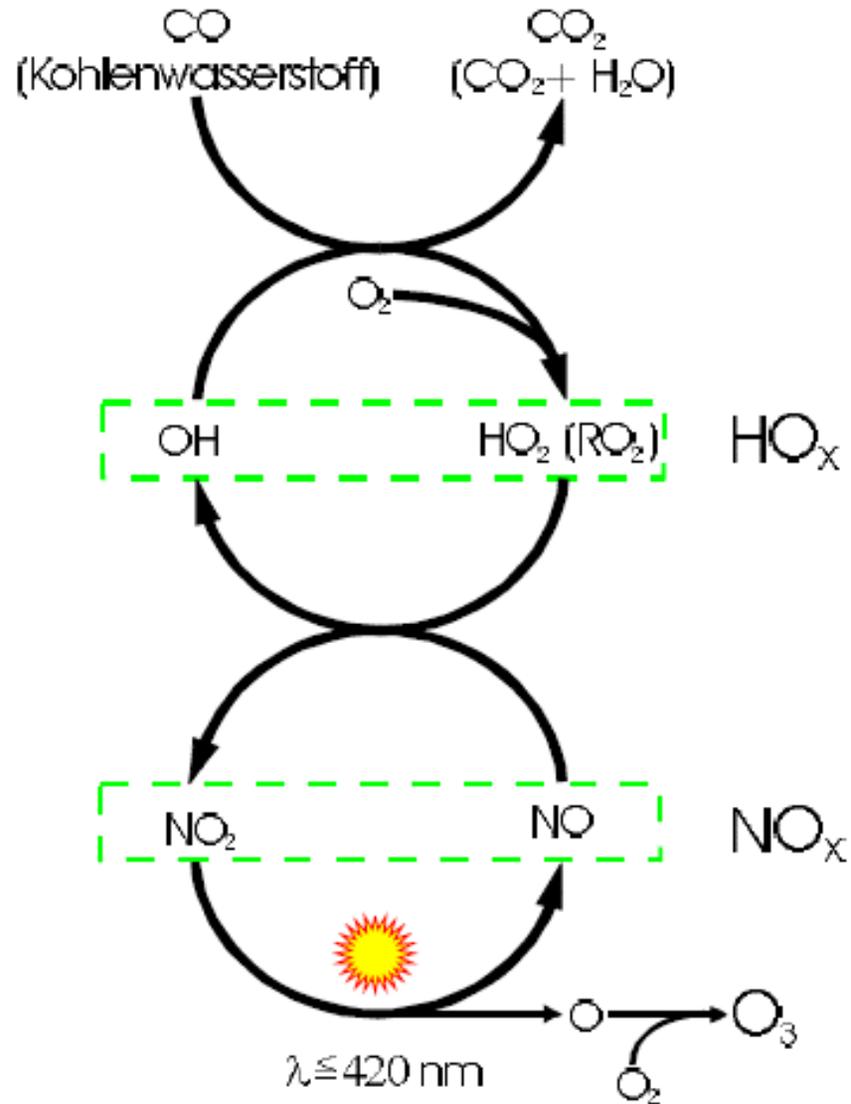


O₃-Produktion über HO_x-Zyklus



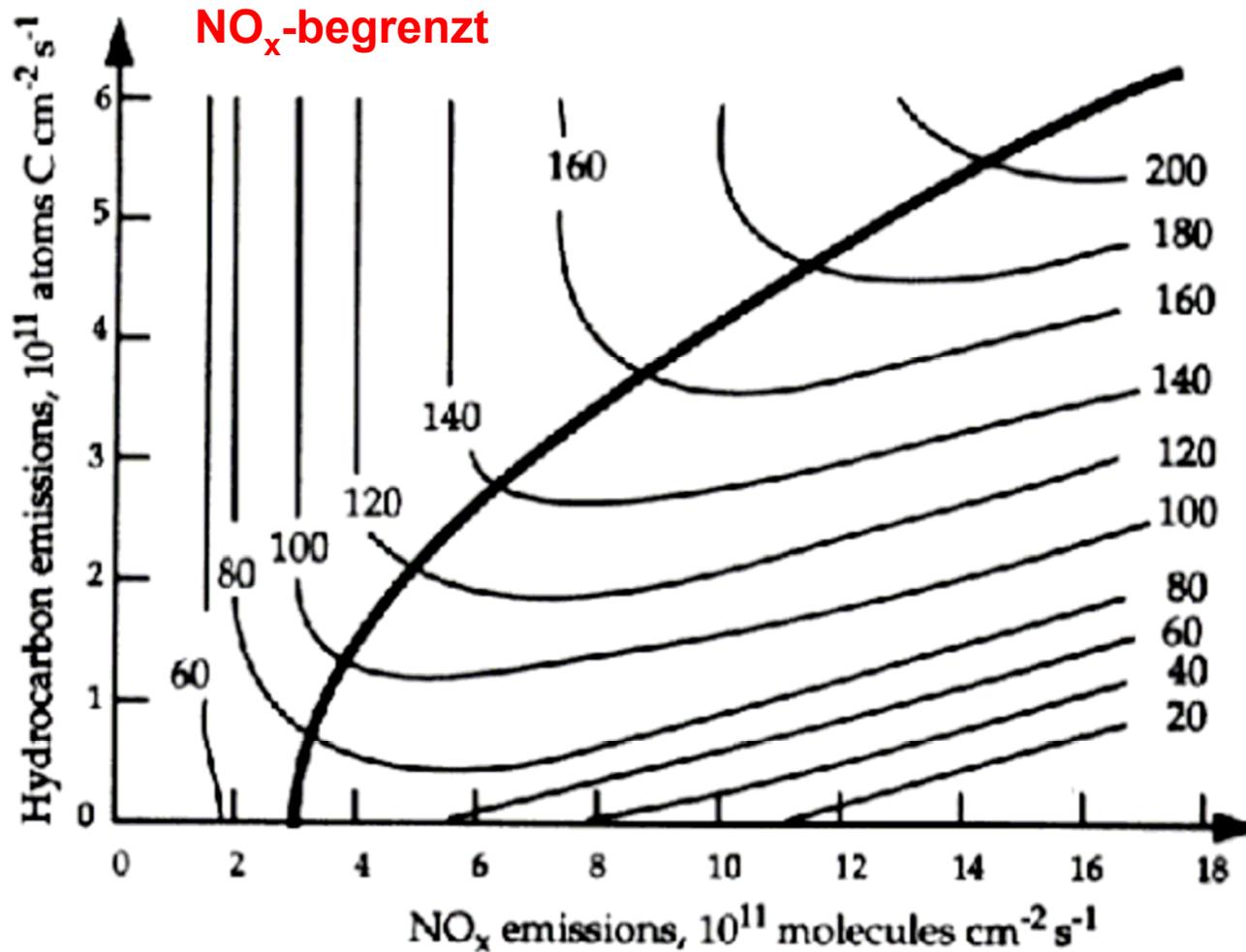
Zyklusabbruch





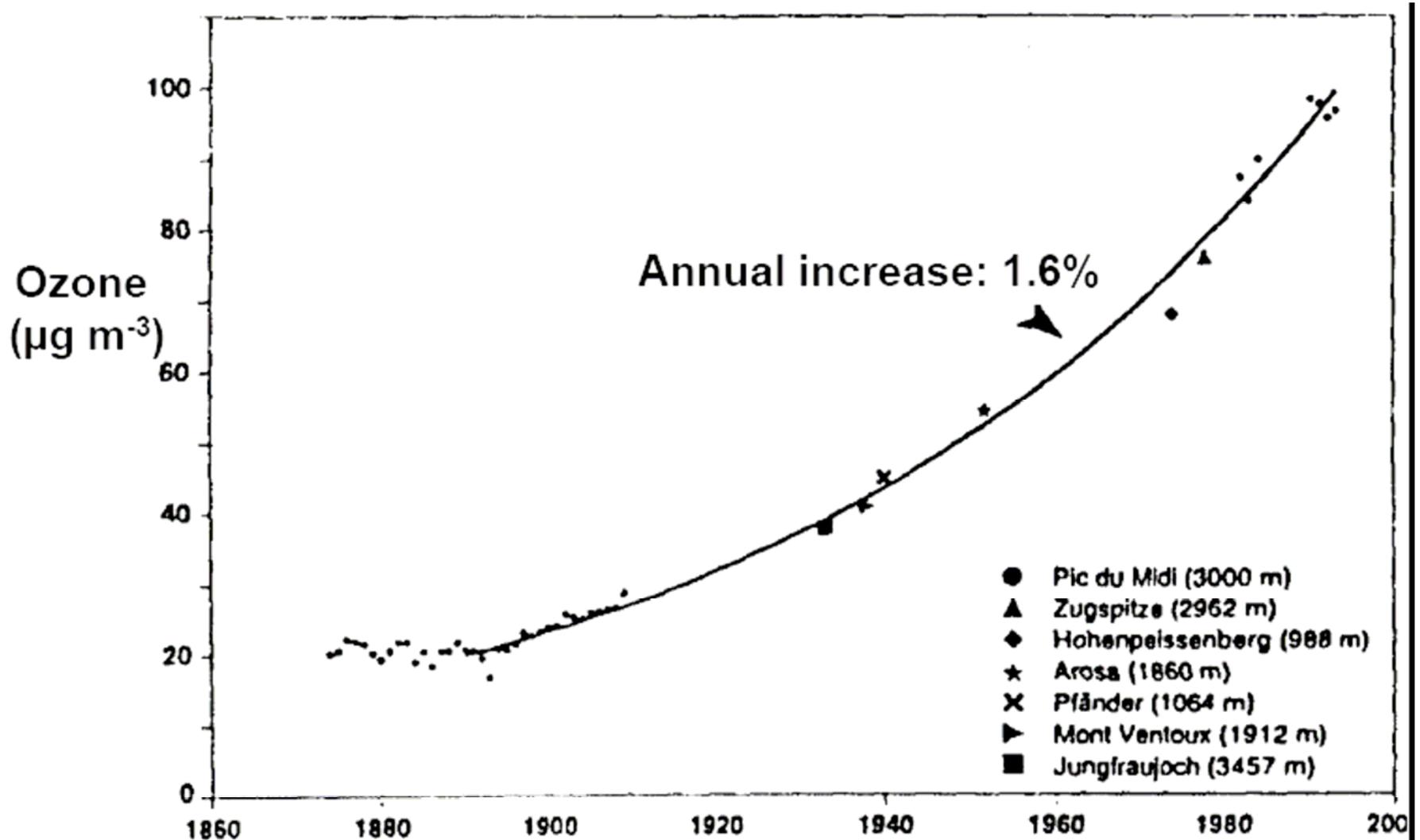


Troposphärisches Ozon



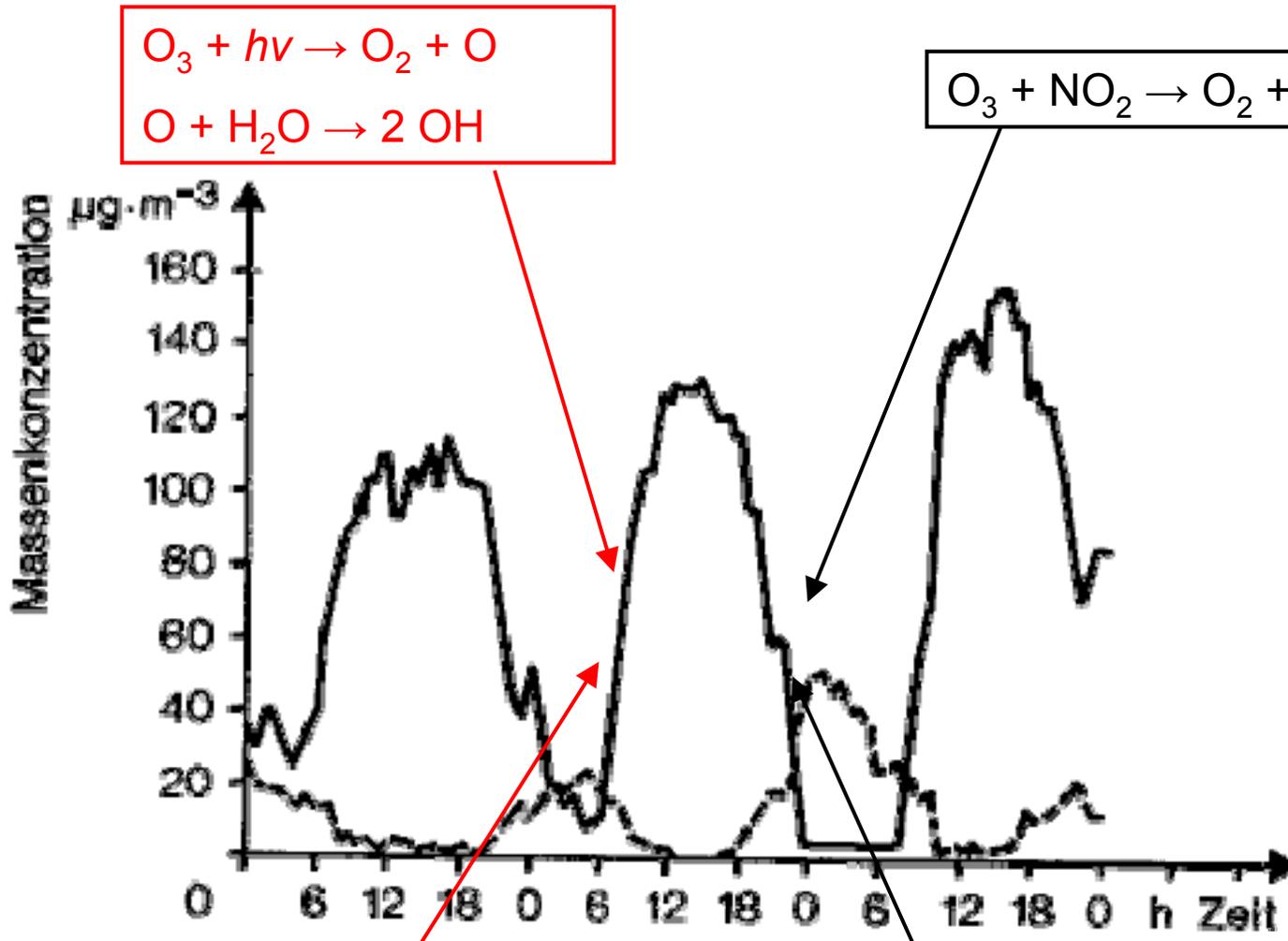


Ozon-Konzentrationen in der freien Troposphäre

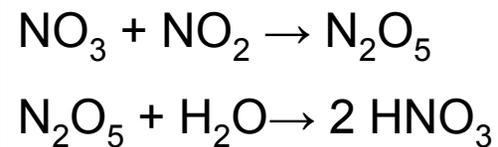


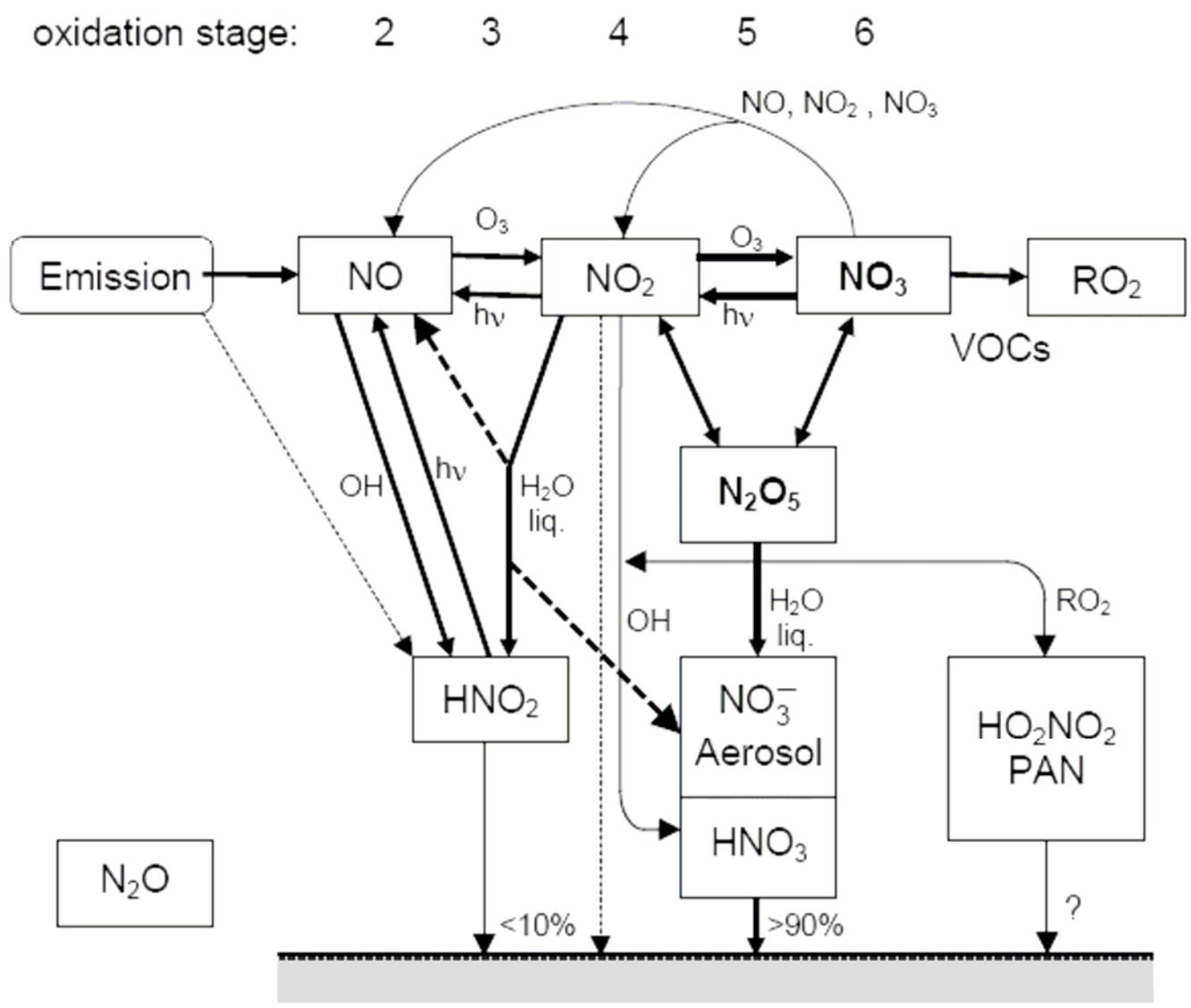


Tagesgang von O_3 und NO_x in belasteten Gebieten



O_3 -Produktion über HO_x -Zyklus in Gegenwart von NO_x







Stickoxide ($\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{NO}_x$)

- NO_x steuert die OH-Konzentration in der Troposphäre.
- NO_x ist Katalysator für O_3 -Produktion.
- Stickoxide (bzw. die aus ihnen gebildeten Säuren) können mit Kohlenwasserstoff - Abbauprodukten zu organischen Nitraten oder Nitriten (z. B. Peroxyazetylnitrat (PAN) oder Methylnitrit) sowie Nitrosaminen weiterreagieren, die gesundheitsschädliche Wirkung der Ausgangssubstanzen noch weit übertreffen.
- Das Abbauprodukt aller atmosphärischen Stickoxidverbindungen ist die Salpetersäure (weil thermodynamisch am stabilsten), neben Schwefelsäure die wichtigste Säurekomponente im Regen.



NO_x-Quellen

NO_x werden von einer großen Anzahl natürlicher und anthropogener Prozesse erzeugt, insbesondere solche, bei denen Luft stark erhitzt wird, wie z.B. bei Verbrennungsvorgängen (etwa in Verbrennungskraftmaschinen), Buschfeuern oder Blitzschlägen. Weitere Quellen sind Einträge aus der Stratosphäre und Oxidation von Ammoniak.

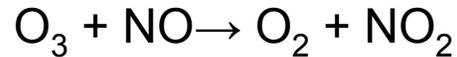
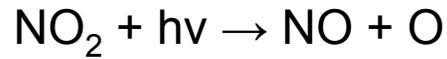
Die Beiträge natürlicher und anthropogener Stickoxid- Quellen sind weltweit betrachtet ungefähr gleich.

Quelle in Millionen t gebundener Stickstoff pro Jahr			
	untere Grenze	Mittelwert	obere Grenze
Verbrennung fossiler Brennstoffe	8.2	13.5	18.5
Bodenemission	1	5.5	10
Verbrennung von Biomasse	5.6	11.2	16.4
Quellen in der Atmosphäre	3.7	9	14.2
-----	-----	-----	-----
Summe	19	39	59



Photostationäre Zustand zwischen NO_x und O_3

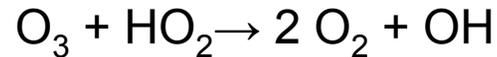
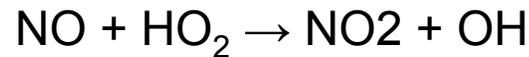
Atmosphärenchemie
WS 2005/06
Dr. R. Tuckermann



Gleichgewicht $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$:

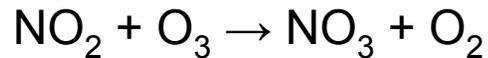
$$\frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} = \frac{j_2}{k_2 \cdot [\text{O}_3]}$$

Gleichgewicht wird durch weitere Reaktionen beeinflusst:

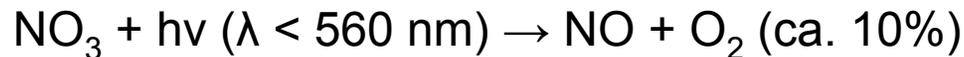
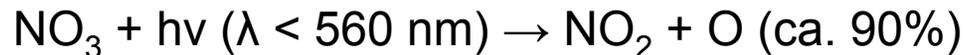




Quelle: Nitratradikale werden in der Atmosphäre praktisch ausschließlich (> 99,9%) durch die Reaktion von NO_2 mit Ozon gebildet:



Senke: Photolyse

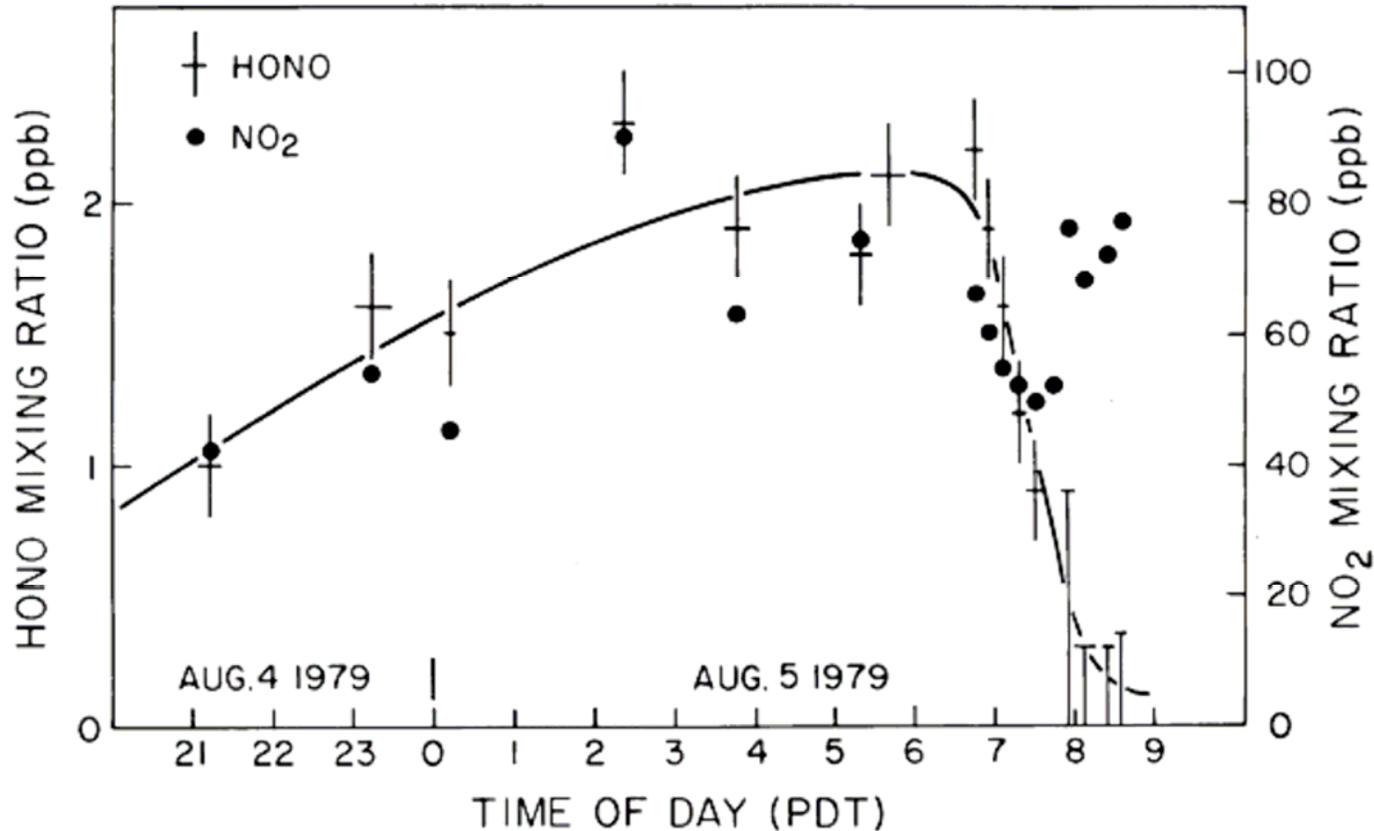


Mittlere Lebensdauer des Nitrat-Radikals in der Atmosphäre ca. 5 s.

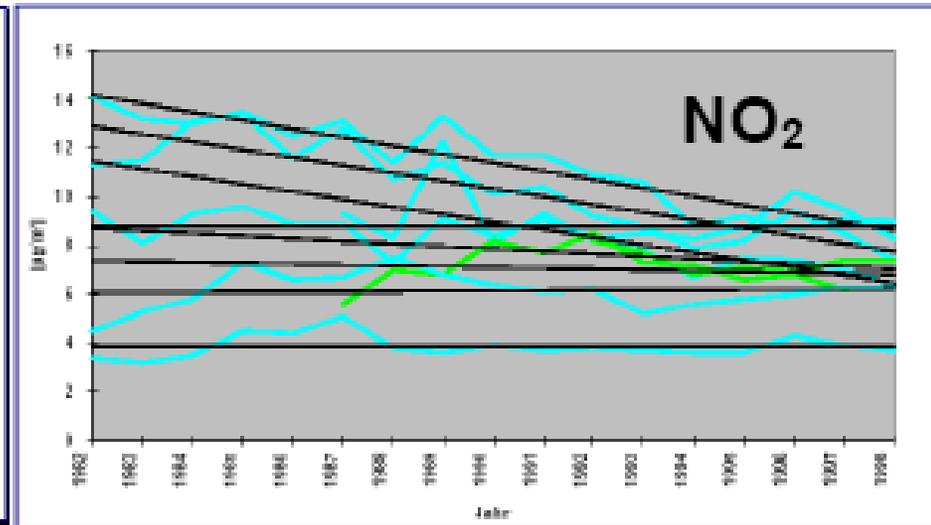
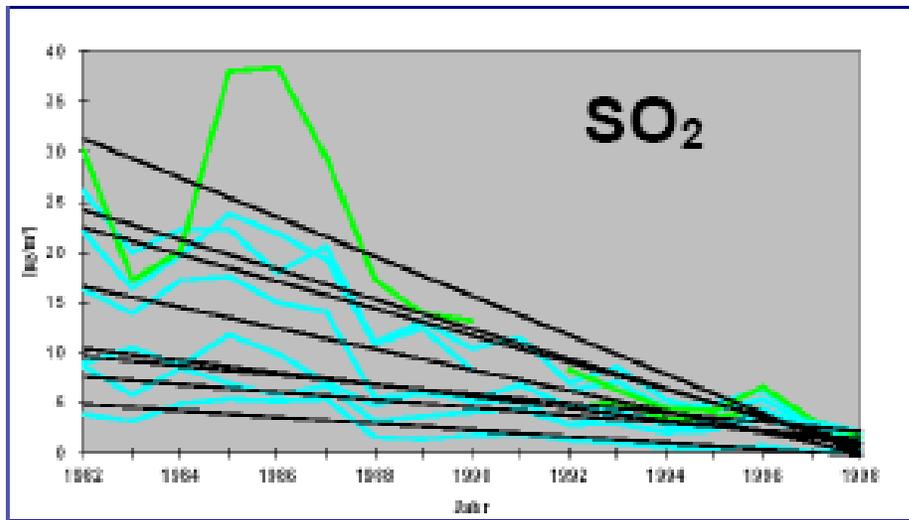
Weitere rasche Reaktion (Senke) mit NO: $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2 \text{NO}_2$

Bildung von Salpetersäure und Auswaschen durch nasse Deposition:





Typischer Verlauf der HONO-Konzentration in Los Angeles. Die höchsten HONO-Konzentrationen werden in der Nacht beobachtet.



Zeitliche Entwicklung der SO₂- und NO_x - Emission in der Bundesrepublik Deutschland.



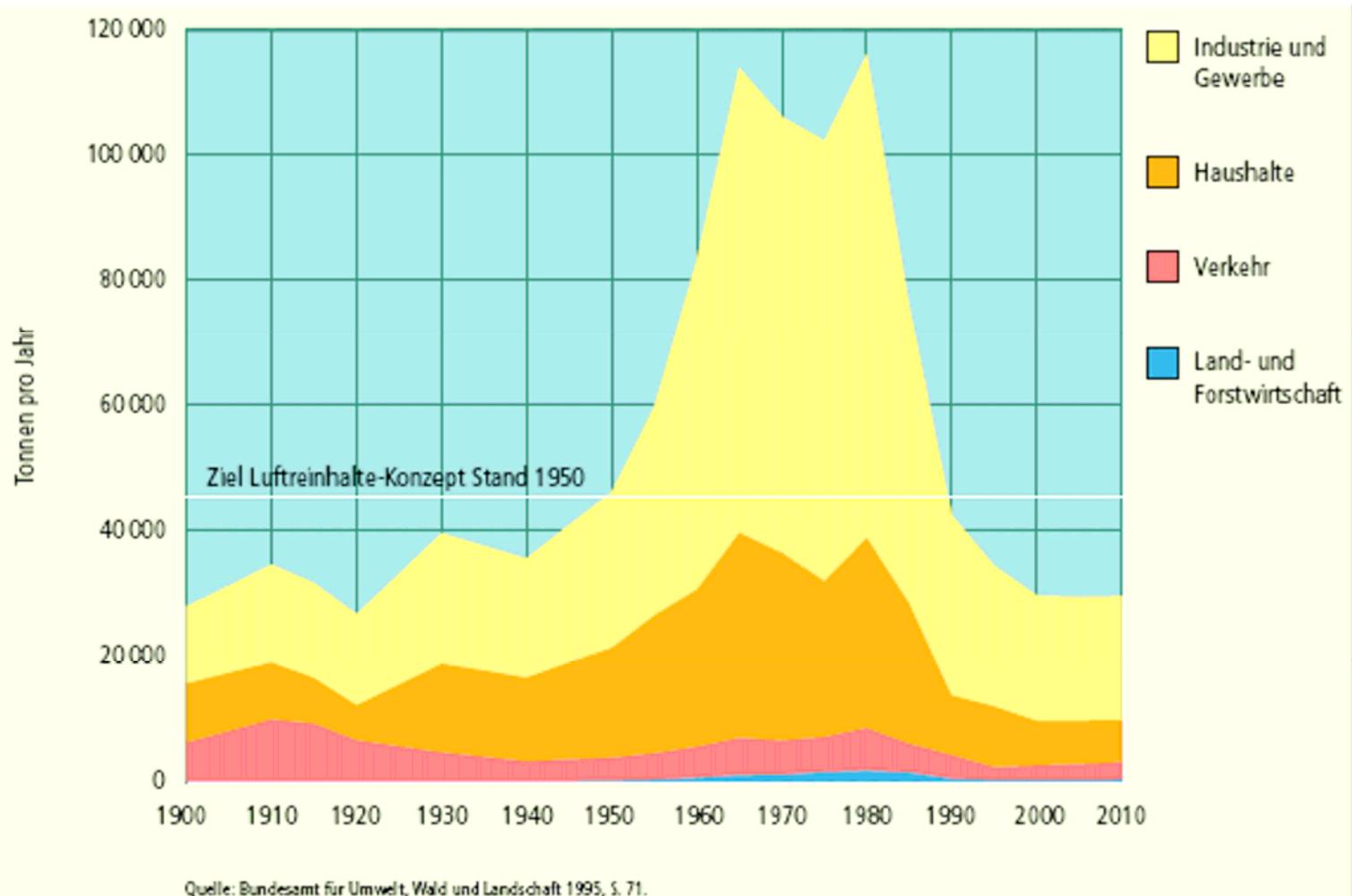
Schwefelverbindungen in der Atmosphäre

Spezies	Formel	Typ. Mischungsverhältnis ppb	Atmosphärische Lebensdauer Tage	Abbau durch
Schwefeldioxid	SO ₂	10-10 ⁵	1-9	OH, flüssigphasen-Prozesse
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	3-300	ca. 1	OH
Methylmerkaptan	CH ₃ SH	?	0.2	OH
Dimethylsulfid	CH ₃ SCH ₃ (DMS)	10-1000	0.3-3	OH, NO ₃ , BrO(?)
Dimethyldisulfid	CH ₃ SSCH ₃	?	1	wie DMS
Dimethylsulfoxid	CH ₃ SOCH ₃ (DMSO)			
Methansulfonsäure	CH ₃ SO ₃ H			
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	25±10	12	OH
Karbonylsulfid	COS	520±70	ca. 700	OH, O
Schweflige Säure	H ₂ SO ₃	-	-	flüssigphase
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	<<	2-8	Deposition
Sulfate, z.B. Ammoniumsulfat	(NH ₄) ₂ SO ₄	Aerosol	2-8	Deposition
Kurzlebige Intermediäre:				
Schwefeltrioxid	SO ₃	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶ s	H ₂ O
SH-Radikale	SH	-		
SO-Radikale	SO	-		

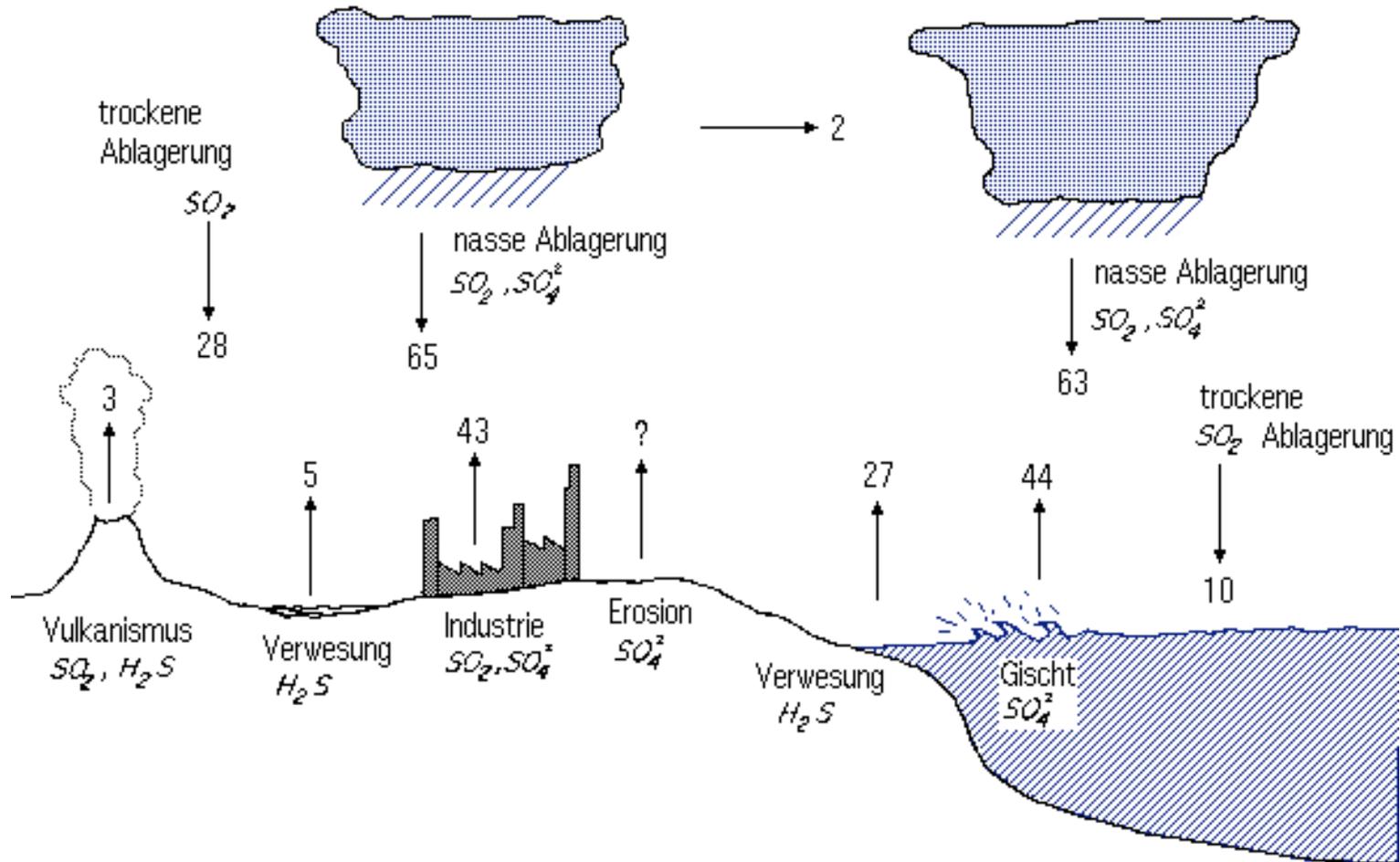


Quellen der Schwefelverbindungen

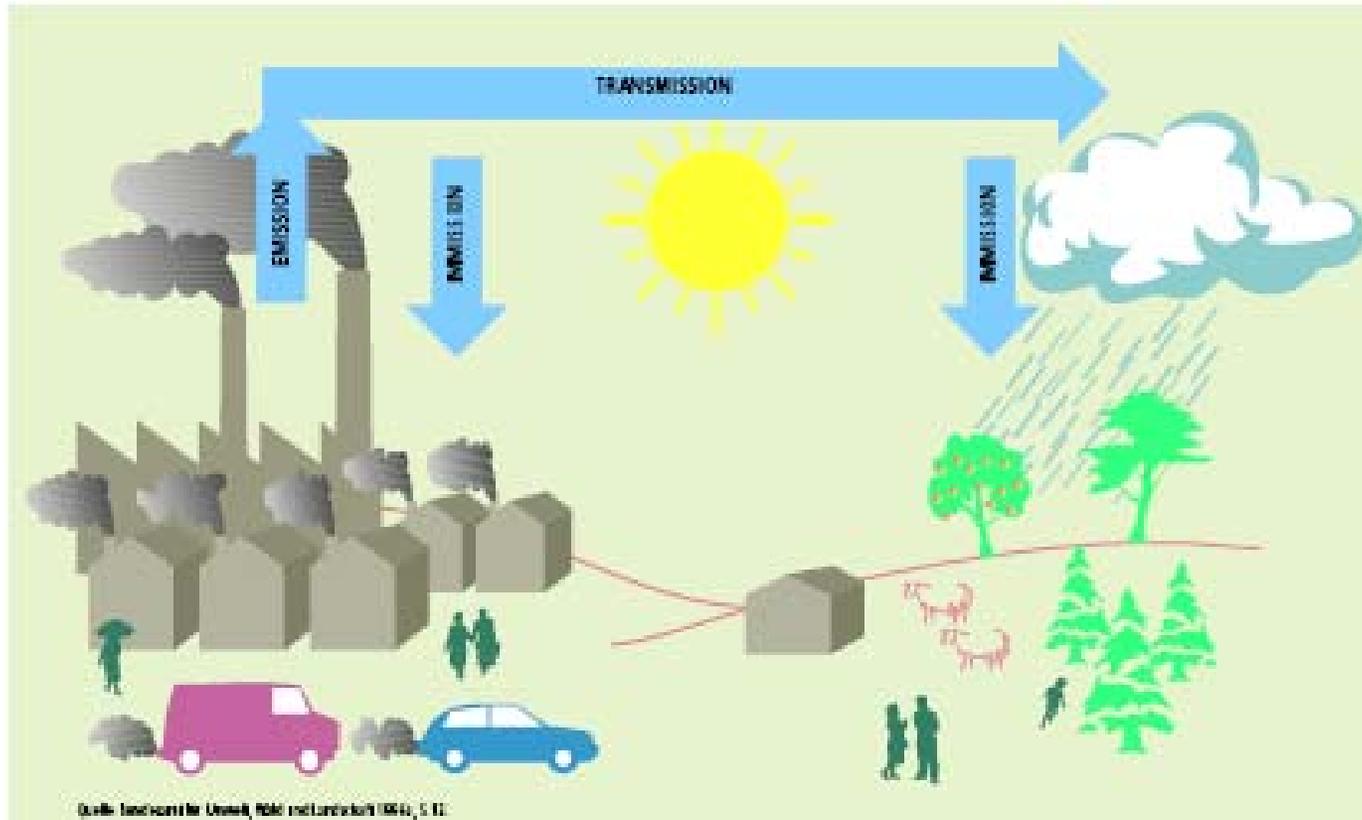
Quelle	Quellstärke in Mt Schwefel / Jahr	Anteil %	Literatur
Anthropogene Quellen			Möller 1984
Kohleverbrennung	45	70	
Öl	6	9	
Industrie	14	21	
Verkehr	0.4	-	
Summe anthropogen:	65	100	
Biogene Quellen			
Ozean (ca. 90% als DMS)	50	50	
Land (als DMS, H ₂ S, CS ₂ , COS)	50	50	
Summe biogen:	100	100	
Vulkane (nicht explosiv)	9		Bluth et al. 1993
Vulkane (explosiv)	4		Bluth et al. 1993
Total:	178		



Zeitliche Entwicklung der SO₂-Emissionen in der Schweiz.



Der Schwefelkreislauf. Quellen und Senken des atmosphärischen Schwefels und seiner Verbindungen. Die Zahlenwerte sind Teragramm (Tg) pro Jahr ($1 \text{ Tg} = 10^{12} \text{ g}$). Die Angaben beziehen sich auf den Transport von Schwefel, gleichgültig, in welcher Verbindung er in der Atmosphäre vorkommt. Die linke Seite der Abbildung enthält die Quellen und Senken über Land, die rechte Seite über dem Ozean. Es existiert ein Transport von 2 Tg pro Jahr vom Land zum Ozean durch die Atmosphäre.



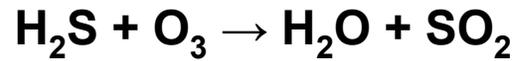
Emission (lat. *emittere*, aussenden): Aus den Schornsteinen werden Schadstoffe von Haushalten, Kraftwerken und Industrie sowie von Kraftfahrzeugen abgegeben (emittiert). Emittenten sind die Verursacher. Emission heißt der Vorgang des Ausstoßens von Schadstoffen. Als Emissionen bezeichnen wir die Schadstoffe.

Immission (lat. *immittere*, hineinschicken, hineinsenden) Die Schadstoffe verteilen sich und vermischen sich in der Luft. Der Schadstoffanteil in der Luft ist die Immission. Immission ist der Eintrag/Verteilung eines Stoffs in ein System.

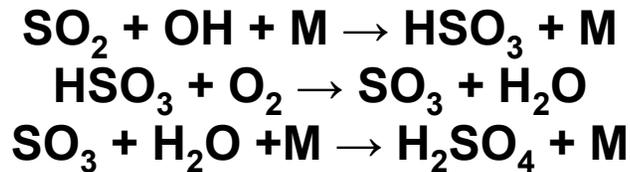


Sulfatbildung

Schwefelverbindungen werden in der Atmosphäre durch zahlreiche homogene und heterogene Prozesse oxidiert. Endprodukt ist letztlich immer Schwefelsäure bzw. Sulfat. In vielen Fällen spielen OH-Radikale eine entscheidende Rolle.



(An sich komplizierter Reaktionsmechanismus, der durch die Oxidation mit OH eingeleitet wird: $\text{H}_2\text{S} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SH}$.)

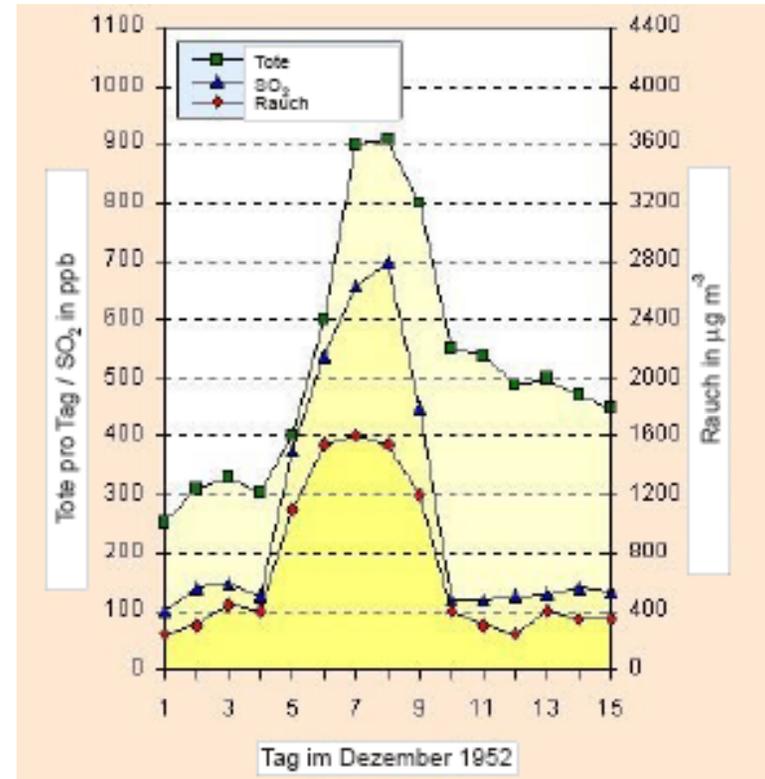
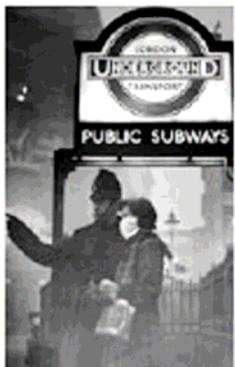


Schwerflüchtige H_2SO_4 bildet kleine Partikel, die als CCN (engl. cloud condensation nuclei) in der Atmosphäre dienen.

In Wolken- und Nebeltröpfchen wird SO_2 durch H_2O_2 oxidiert. Es kommt zur Bildung des Sauren Regens.

Die Mischung aus Ruß, Schwefeldioxid, Staub und Nebel kann sich unter den ungünstigen Bedingungen einer Inversionswetterlage lange über einer Stadt halten und ist meist gesundheitsschädlich. Der Rauch stammt dabei aus verschiedenen Quellen wie Kraftwerken und Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren.

Aus Schwefeldioxid und Wasser bilden sich schweflige Säure (H_2SO_3) und Schwefelsäure (H_2SO_4). Diese führen zu Schäden an Pflanzen, Gebäuden sowie zu Reizungen der Atemwege und Augen beim Menschen.



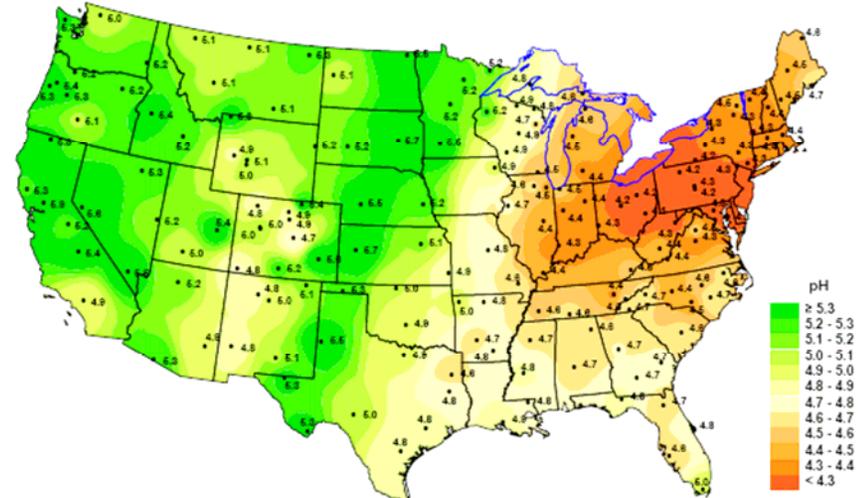
Sommersmog (oxidierend) tritt in den wärmeren Monaten des Jahres auf, wenn die einfallende UV-Strahlung in Verbindung mit NO_x , Wasserstoffperoxid, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoff-Emissionen (Methan und andere organische Verbindungen ohne Methan (NMVOC)), zu erhöhten Konzentrationen an Ozon, PAN, Aldehyden, HNO_3 führt.

Zur Bildung hoher Ozonkonzentrationen müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein: Das Vorhandensein der beiden Vorläuferstoffe NO_x und NMVOC, intensive Sonnenstrahlung und eine mehrere Tage andauernde stabile Schönwetterperiode, die zu einer Speicherung von Ozon innerhalb der atmosphärischen Mischungsschichten führt.



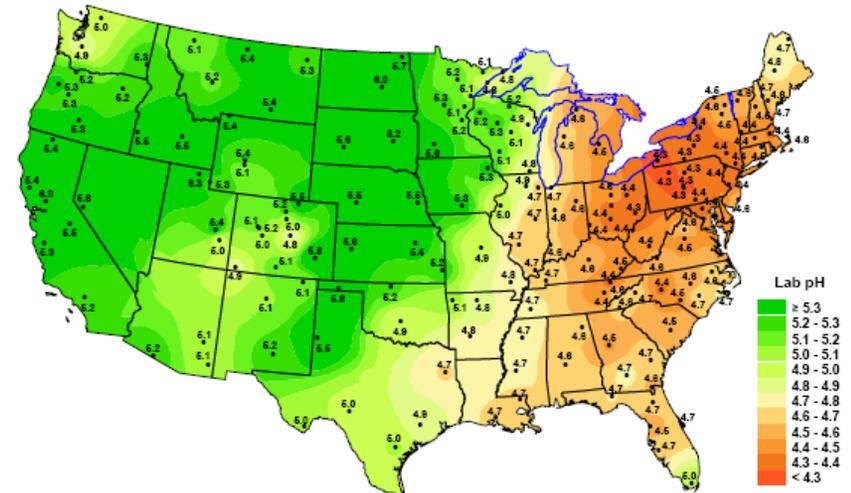
In der Luft enthaltene Säuren können das Regenwasser belasten. Sinkt der pH-Wert im Regenwasser unter 5,6, so spricht man von saurem Regen. Hauptverantwortlich für dieses Phänomen sind die Luft verunreinigende Gase, vor allem Stickoxide (NO , NO_2) und Schwefeldioxid SO_2 . Während diese Emissionen, insbesondere das Schwefeldioxid, in Europa in den letzten Jahrzehnten stark gesunken sind, geht der Trend in Asien noch nach oben.

pH-Wert von Regenwasser nach Messungen
 des Central Analytical Laboratory, 1994



National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network
<http://nadp.sws.uiuc.edu>

pH-Wert von Regenwasser nach Messungen
 des Central Analytical Laboratory, 2000



National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network
<http://nadp.sws.uiuc.edu>



VOC (engl. *volatile organic compounds*) ist die Sammelbezeichnung für organische Stoffe, die aufgrund ihres hohen Dampfdruckes bzw. niedrigen Siedepunktes schnell verdampfen (sich verflüchtigen). Oft wird das Methan (CH_4) aus der Gruppe der VOC ausgeklammert, woraus die Sammelbezeichnung **NMVOOC** (engl. *non methane volatile organic compounds*) resultiert.

VOC werden von einer Vielzahl anthropogener und biogener Prozesse in die Umwelt emittiert. Pflanzen, Tiere, Böden und Meere sind natürliche Quellen. Die industrielle Lösemittelanwendung und der Verkehr gehören zu den wichtigsten anthropogenen Quellen.

Die VOC sind eine Gruppe von Vorläuferstoffen, die für die Bildung von Ozon in Bodennähe verantwortlich sind.

Flüchtige organische Verbindungen werden nach ihrem Siedepunkt bzw. der daraus resultierenden Flüchtigkeit eingeteilt:

Very volatile organic compounds (VVOC)	< 0 °C bis ca. 50 °C
volatile organic compounds (VOC)	ca. 50 °C bis ca. 250 °C
Semi Volatile Organic Compound (SVOC)	ca. 250 °C bis ca. 400 °C



Natürliche und anthropogene VOC

Verbindung	Natürliche Quellen	Anthropogene Quellen
Methan (CH_4)	Fermentation, Feuchtgebiete, Ozeane	Fermentation, Reisfelder, Gasgewinnung, Verbrennung
Leichte Alkane, $\text{C}_2\text{-C}_6$	Aerobe biologische Quellen	Gasgewinnung, Evaporation von Kraftstoffen, Raffinerien
Alkene, $\text{C}_2\text{-C}_6$ Aromaten		Autoabgase, Abgase von Dieselmotoren, Farben, Erdöl, Lösungsmittel
Terpene	Bäume; Pflanzen	

Die **Terpene** sind eine stark heterogene und sehr große Gruppe von chemischen Verbindungen, die sich biosynthetisch von Isopren (C_5H_8) ableiten lassen.



Methan-Quellen

Natural		Anthropogenic (biospheric)		Anthropogenic (fossil fuels)	
Wetlands	115	Enteric fermentation	85	Natural gas	40
Termites	20	Rice paddies	60	Coal mining	20
Oceans	10	Biomass burning	40	Coal burning	25
Other	15	Wastes, landfill, sewage	90	Petroleum industry	15
Total	160	Total	275	Total	100

Angaben in 10^9 kg/a.



Quellen natürlicher VOC

Compound	Main natural sources	Annual emission (10^9 kg C yr ⁻¹)	Scale of lifetime
Methane	see table	160	Years
DMS		15-30	Hours to days
Ethylene	Plants, soil, oceans	8-25	Days
Isoprene	Plants	175-503	Hours
Terpenes	Plants	127-480	Hours
Other reactive VOCs ^a	Plants	~260	Hours
Less reactive VOCs ^b	Plants, soils	~260	Days to months

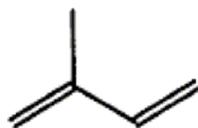
^a acetaldehyde, 2-methylbut-3-en-2-ol (MBO), hexanal family

^b methanol, ethanol, formic acid, acetic acid, acetone

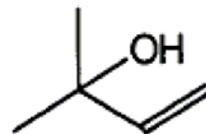


Struktur von Terpenen

Hemiterpenes



isoprene

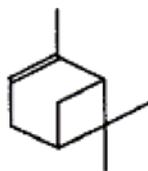


2-methyl-but-2-en-1-ol (MBO)

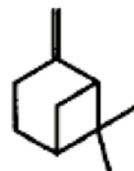
Monoterpenes



α -terpinene



α -pinene

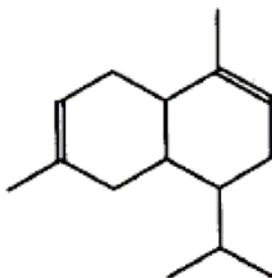


β -pinene

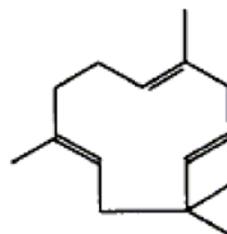


camphene

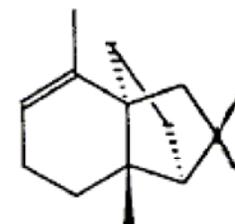
Sesquiterpenes



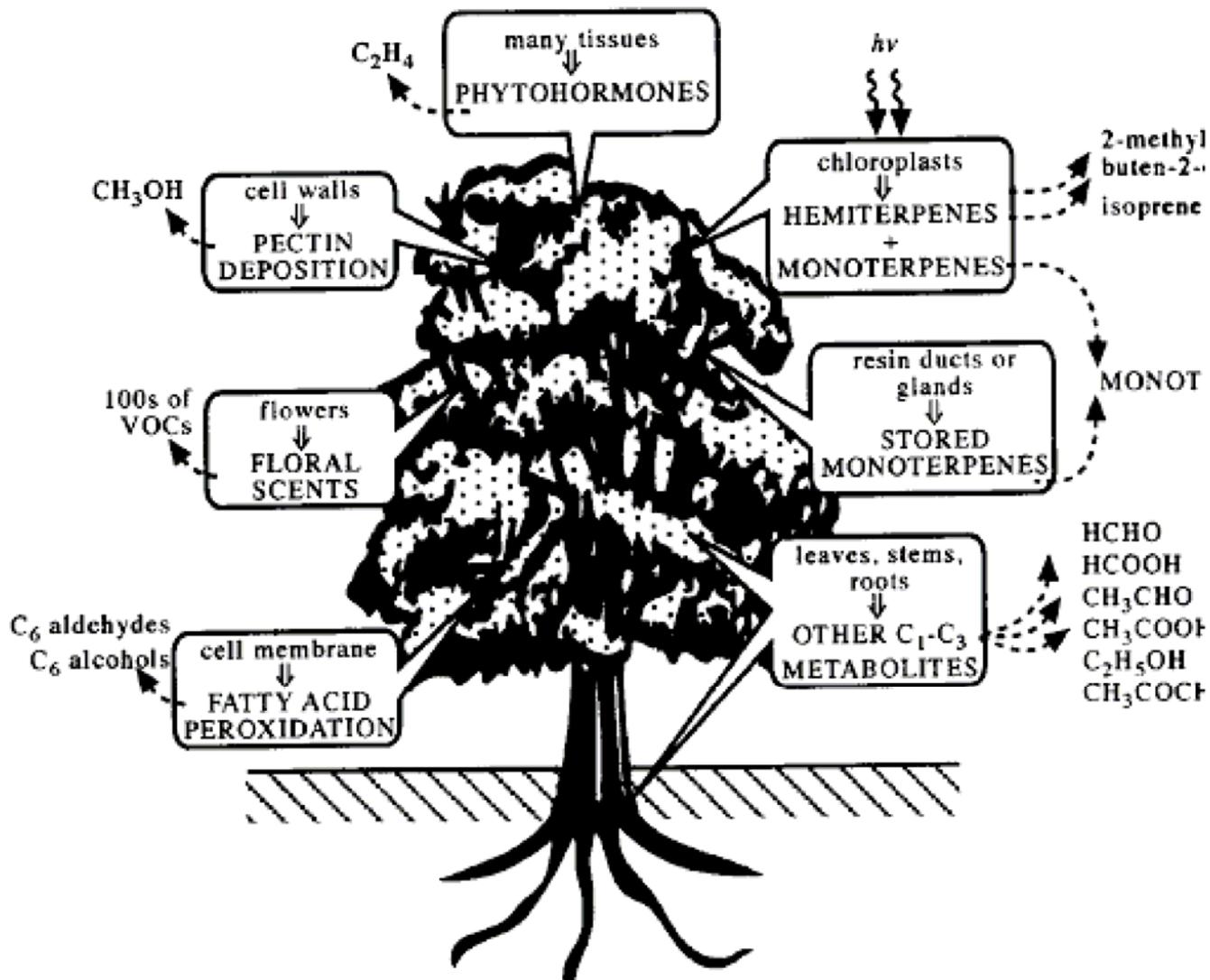
cadinene



humulene



α -neoclovene

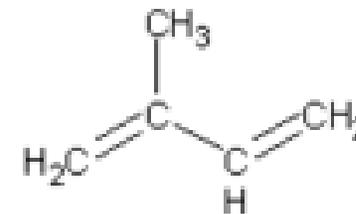




Anthropogene Quellen von NMVOC

- Verbrennungsprozesse (Kraftwerke, Fahrzeuge)
- Aufbereitung, Lagerung und Transport flüssiger und gasförmiger organischer Substanzen
- Lösungsmittel
- industrielle Prozesse
- Mülldeponien

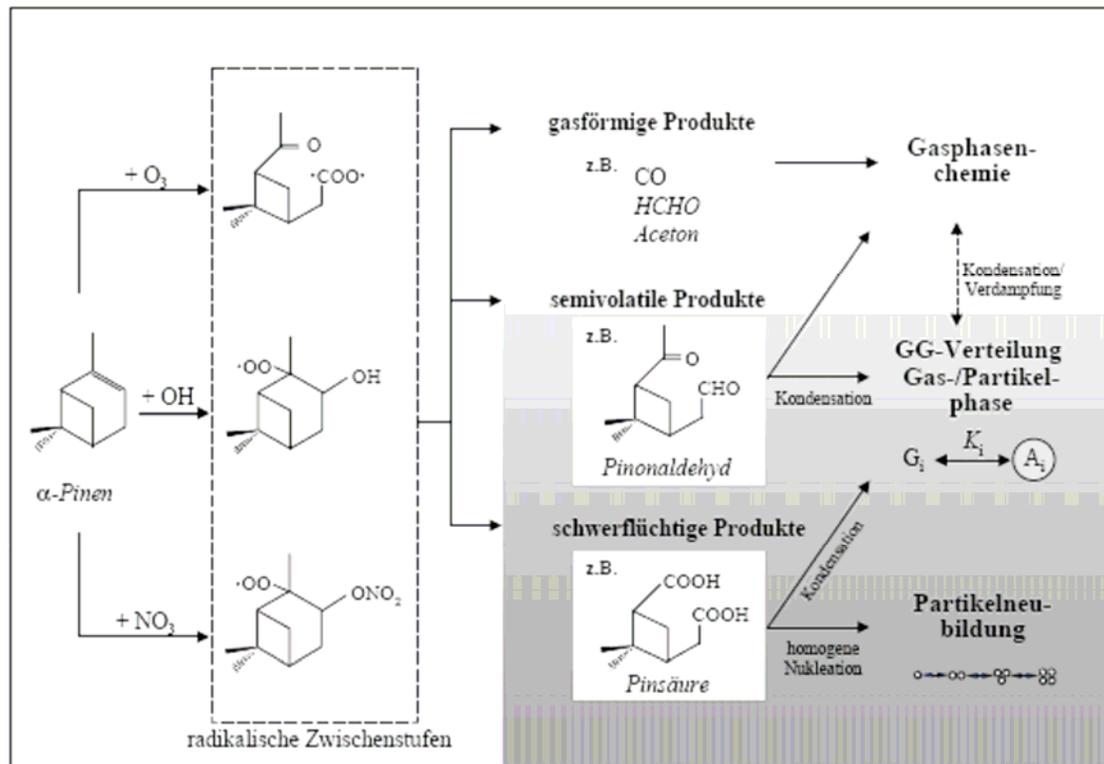
- Organische Verbindungen mit Dampfdruck $> 0,01$ kPa (bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- Kohlenwasserstoffe (Aliphaten RCH_3 , Aromaten)
- Alkohole (RCH_2OH)
- Aldehyde (RCHO) und Ketone ($\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{R}_2$)
- Carbonsäuren (RCOOH) und Ester (R_1COOR_2)



Isopren

Reaktivität	Verweilzeit
Langsam reagierend	$> 7\text{d}$
Reaktiv	$0,5 \dots 7\text{d}$
Sehr reaktiv	Wenige Stunden und kürzer

- Photolyse
- Reaktionen mit dem OH-Radikal
- Reaktion mit dem Nitrat(NO_3)-Radikal
- Reaktion mit O_3
- Umsetzungen mit Cl- und Br-Atomen (untere arktische Troposphäre im Frühjahr)
- Nasse und trockene Deposition



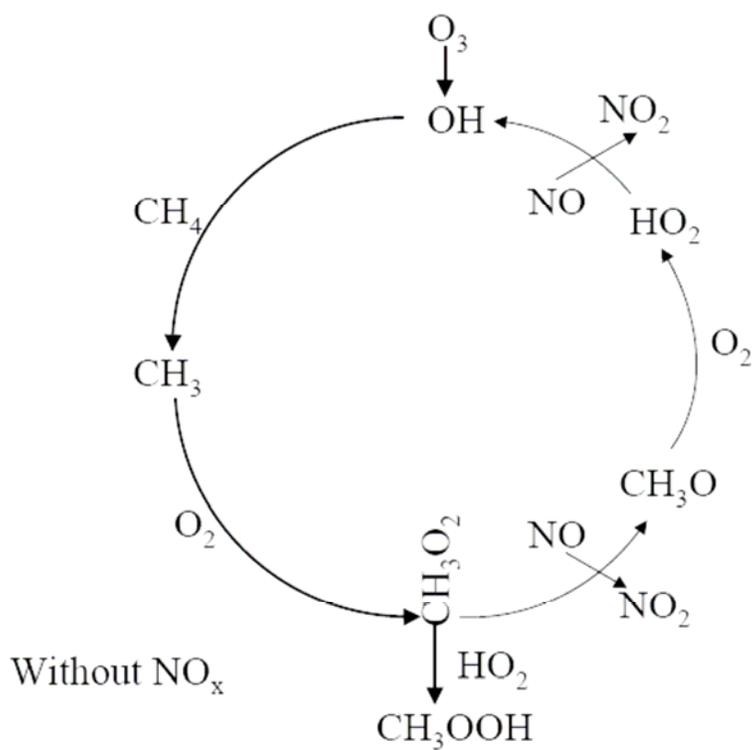


Photolyse

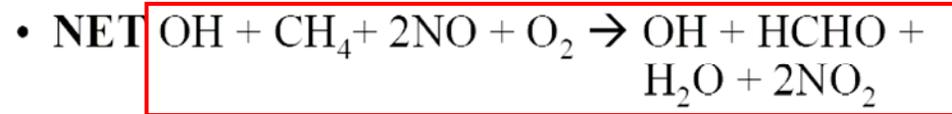
- beschränkter Wellenlängen von 290 –800 nm
- nur wenige bedeutende Photolysereaktionen
- Photoyse von Ozon, NO₂, Aldehyden und HONO in Troposphäre wichtig
- $\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$
- $\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{HCO} + \text{H}$

Photochemische Reaktivität

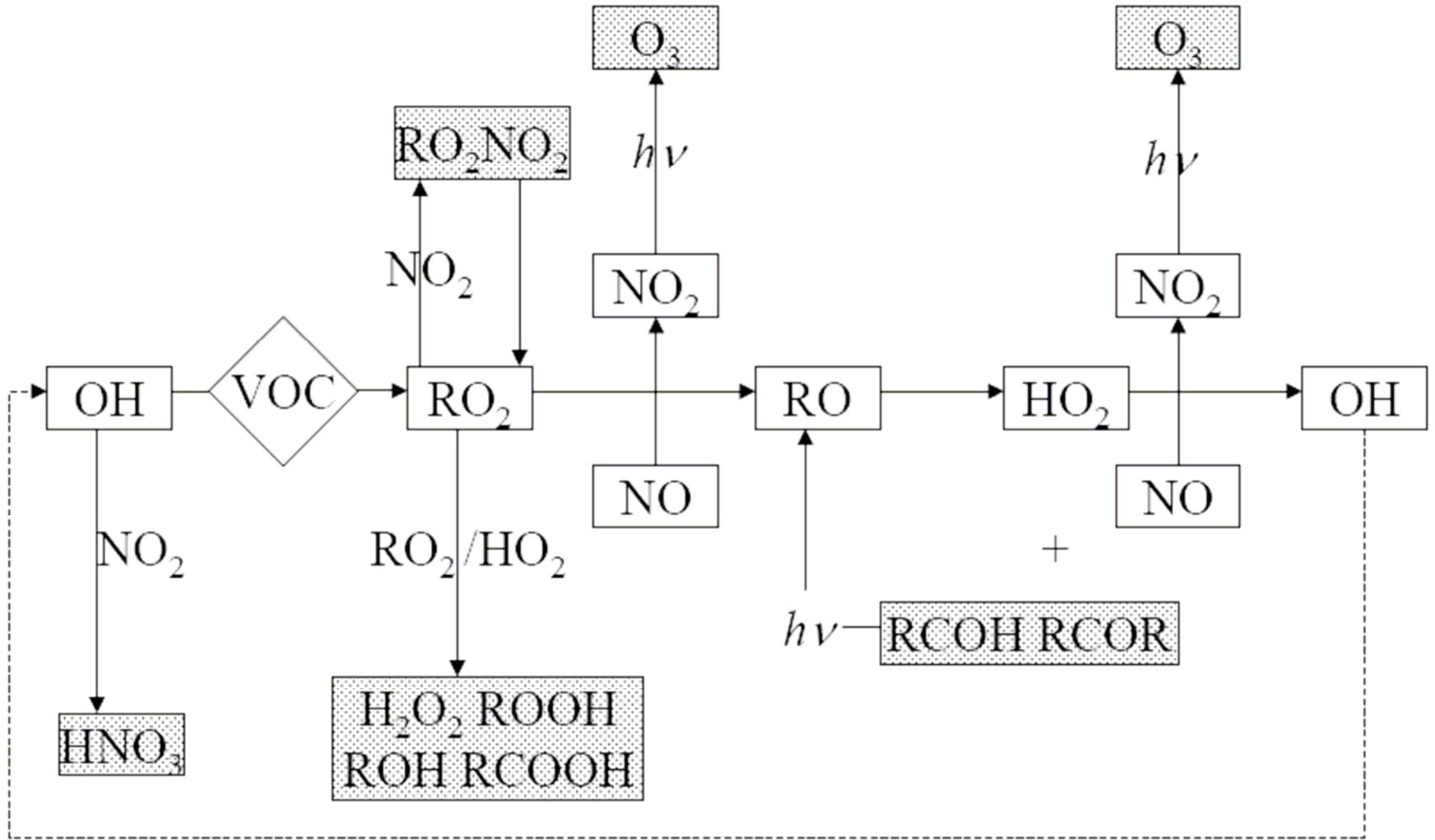
Reaktivität	Stoff
Hoch	Terpene
	Alkene
	Aromaten, Aldehyde, Alkylamine
	Ketone, Alkohole, Ether, Ester
	Teilhalogenierte Alkane
gering	Vollhalogenierte Alkane, Methan

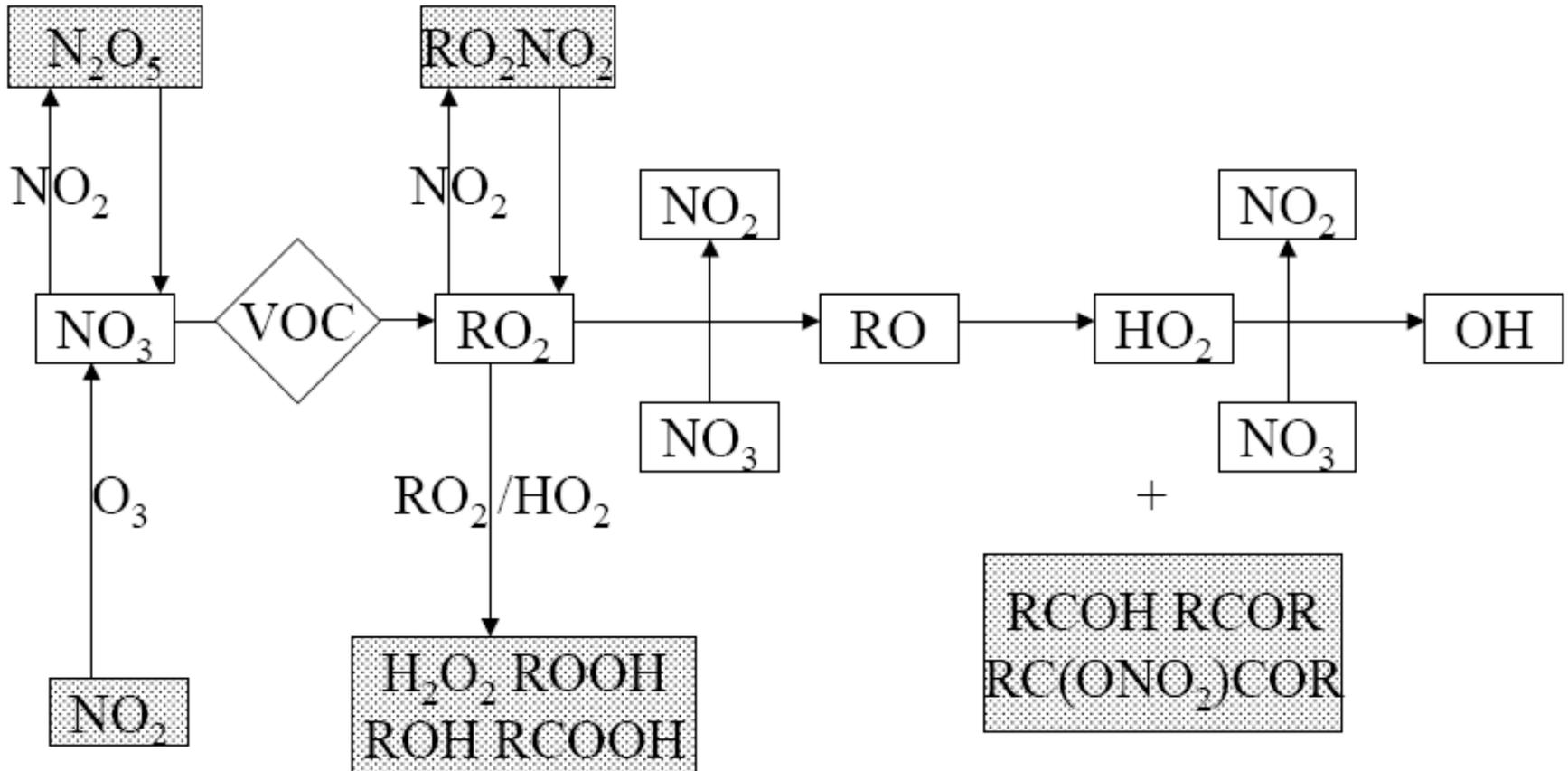


- $\text{CH}_4 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}_2\text{O}$ (8)
- $\text{CH}_3\cdot + \text{O}_2(+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\cdot (+\text{M})$ (9)
- $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{NO}_2$ (10)
- $\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \cdot\text{HO}_2$ (11)
- $\cdot\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{NO}_2$ (12)



➔ Bildung von Formaldehyd







Oxidation von Formaldehyd

