

**Berichte**  
des  
**Deutschen Wetterdienstes**

**Nr. 100**  
**(Band 14)**

DK 551.510.42:551.577.13

**Untersuchungen über Ausregnen  
und Auswaschen atmosphärischer Spurenstoffe  
durch Wolken und Niederschlag**

von

**Hans-Walter Georgii**  
(mit 28 Abbildungen und 6 Tabellen im Text)

Offenbach a. M. 1965  
Selbstverlag des Deutschen Wetterdienstes

## Inhalt

	Seite
Zusammenfassung .....	3
Abstract .....	3
<b>1. Einführung</b> .....	<b>3</b>
1.1. Der Auswaschprozeß als Glied des atmosphärischen Spurenstoffhaushaltes .....	3
1.2. Der Mechanismus des Ausregnehmens und Auswaschens in der Atmosphäre .....	4
1.3. Theoretische Überlegungen zum Mechanismus des Ausregnehmens und Auswaschens .....	4
1.4. Abschätzungen über „rainout“ und „washout“ von Aerosolen und Gasen .....	5
<b>2. Experimentelle Untersuchungen über „rainout“ und „washout“</b> ..	<b>6</b>
2.1. Problemstellung .....	6
2.2. Die chemische Zusammensetzung von Einzelniederschlägen ....	7
2.2.1. Analysenmethode .....	7
2.2.2. Ergebnisse der chemischen Analyse von Einzelniederschlägen	8
2.2.3. Verhältnis der Spurenstoffkonzentration an den Stationen Frankfurt/M. — Taunus-Observatorium — Zugspitze .....	9
2.2.4. Die Konzentrationsverhältnisse verschiedener Komponenten im Regenwasser .....	9
2.2.4.1. Das Verhältnis $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{=}$ .....	9
2.2.4.2. Das Verhältnis $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{=}$ .....	9
2.2.5. Beziehungen zwischen atmosphärischen Spurenstoffen und der Chemie der Niederschläge .....	9
2.2.6. Die Konzentrationsverteilung der Spurenstoffe in Landregen und Schauern .....	10
2.2.7. Die Wirkung von Trockenperioden auf die Spurenstoff- konzentration im Niederschlag .....	10
2.2.8. Vergleich der Konzentration von Spurenstoffen in Regen und Schnee .....	10
2.3. Die Beziehung zwischen Niederschlagsmenge und der Spuren- stoffkonzentration im Regenwasser .....	11
2.4. Verteilung der Spurenstoffkonzentration im Regen innerhalb der Wolken .....	13
2.5. Detailanalyse der Spurenstoffkonzentration im Verlauf einzelner Niederschläge .....	15
2.6. Zusammenhang zwischen der Niederschlagsintensität und der Spurenstoffkonzentration im Regenwasser .....	19
<b>3. Der Spurenstoffhaushalt im Niederschlag</b> .....	<b>20</b>
<b>4. Schlußfolgerungen</b> .....	<b>22</b>
<b>5. Literatur</b> .....	<b>22</b>

Anschrift des Verfassers:  
 Prof. Dr. H. W. Georgii  
 Universitätsinstitut für Meteorologie und Geophysik  
 6 Frankfurt/Main, Feldbergstraße 47

**Zusammenfassung**

Die vorliegende Arbeit behandelt die chemische Zusammensetzung von Einzelniederschlägen an Meßorten in unterschiedlichen Höhenlagen sowie Zusammenhänge zwischen Spurenstoffkonzentration in Regenwasser und der Regenmenge sowie der Regenintensität. Weiterhin werden Fluktuationen der Spurenstoffkonzentration im Verlauf einzelner Niederschläge untersucht und gedeutet. Die Zusammenschau dieser Vorgänge führt zu einer Betrachtung über das Ausregnen und Auswaschen partikulärer und gasförmiger Spurenstoffe und ihrer Inkorporation in Wolken- und Niederschlags-elemente. Abschließend wird der Spurenstoffhaushalt im Niederschlag behandelt.

**Abstract**

This paper deals with the chemical composition of individual rainfalls analysed at several stations in different altitudes. It shows further relations between the concentration of trace-substances in rainwater and the amount and intensity of precipitation. The fluctuation of the trace-substance concentration during the course of individual rainfalls is investigated and discussed. The synthesis of these problems leads to a discussion on "rainout" and "washout" of particulate and gaseous trace-substances and of their incorporation into cloud- and precipitation-elements. Finally the budget of trace-substances in precipitation is discussed.

**1. Einführung**

**1.1. Der Auswaschprozeß als Glied des atmosphärischen Spurenstoffhaushaltes**

Die Selbstreinigung der Atmosphäre von gasförmigen Spuren und Aerosolen wird durch das Auswaschen mittels Wolken- und Niederschlags-elementen begünstigt. Die ständige Zunahme anthropogener Emissionen in der Atmosphäre, aber auch das Auftreten radioaktiver Kontaminationen verleiht der Frage nach dem Mechanismus der Inkorporation dieser Spurenstoffe in die Tröpfchen erhöhte Aktualität. Bei allen Überlegungen über den Spurenstoffhaushalt der Atmosphäre ist der Auswaschprozeß von Bedeutung, da er die troposphärische Verweilzeit der Spurenstoffe maßgeblich begrenzt.

Bei der Betrachtung der atmosphärischen Auswaschprozesse werden die Begriffe „rainout“ und „washout“ unterschieden. Beide Prozesse zusammen werden meist nicht ganz folgerichtig als „Auswaschvorgang“ bezeichnet. Während man unter „rainout“ alle Prozesse zusammenfaßt, die innerhalb der Wolke zur Anlagerung und Einverleibung der Spurenstoffe in die Wolkentröpfchen

führen, so wird unter „washout“ die Anlagerung und das Abfangen von Aerosolen und Gasspuren unterhalb der Wolkenbasis beim Fall der Tropfen durch den wolkenfreien Raum verstanden.

Einleitend soll eine kurze Übersicht über die wesentlichen Quellen und Senken atmosphärischer Spurenstoffe und damit über den Kreislauf der Spurenstoffe in der Troposphäre gegeben werden.

Abbildung 1 zeigt in schematischer Darstellung, daß die Hauptquellen der Aerosole und der Gasspuren am Erdboden zu suchen sind.

Folgende Prozesse führen zur Bildung von Spurengasen:

- 1) Emissionen aus dem Erdinnern, von der Erd- und Meeresoberfläche
- 2) Mikrobiologische Prozesse
- 3) Waldbrände
- 4) Vulkanausbrüche
- 5) Assimilation der Pflanzen
- 6) Gasreaktionen in der Atmosphäre
- 7) Luftelektrische Prozesse
- 8) Photochemische Prozesse.

Bei einigen dieser Prozesse werden gleichzeitig Aerosole gebildet. Es sind aber noch folgende zusätzliche Prozesse zu nennen, die ebenfalls zur Bildung von Aerosolteilchen führen:

- 1) Ablösung an der Erd- und Meeresoberfläche
- 2) Verbrennungsprozesse
- 3) Exhalation von Nadelwäldern
- 4) Bildung aus der Gasphase.

Die vertikale Windverteilung und konvektive Vorgänge in der Grenzschicht bewirken einen Transport der Spurenstoffe in höhere Schichten der Atmosphäre, der bei intensivem Vertikalaustausch zu einer gleichmäßigen Konzentrationsverteilung mit der Höhe führt. Die allgemeine Zirkulation begünstigt die horizontale Verfrachtung. Wesentliche Senken der Spurenstoffe sind:

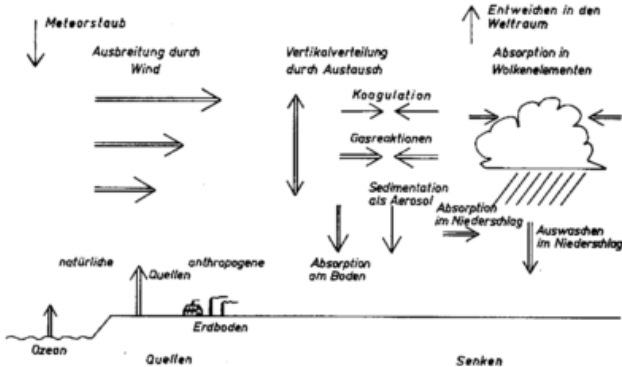


Abb. 1  
Schematische Übersicht über die Spurenstoffverteilung in der Atmosphäre

- 1) Absorption an der Erd- und Meeresoberfläche
- 2) Aufnahme durch Fauna und Flora
- 3) Sedimentation und Koagulation der Aerosolteilchen
- 4) Inkorporation in Wolken- und Niederschlags-elemente.

Unter Vernachlässigung horizontaler Verfrachtung kann der Spurenstoffhaushalt nach *Junge* (1) durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$D \left( \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) - a n - b n^2 - v \left( \frac{\partial n}{\partial z} \right) = 0$$

Es bedeutet:

- D = turbulenter Diffusionskoeffizient (cm<sup>2</sup>/sec)
- n = Teilchenkonzentration (cm<sup>-3</sup>)
- a = Auswaschkoeffizient (sec<sup>-1</sup>)
- b = Koagulationskoeffizient (cm<sup>3</sup>/sec)
- v = Sedimentationsgeschwindigkeit (cm/sec)
- z = Höhe (cm).

Der erste Term der Gleichung beschreibt die Spurenstoffverteilung durch Austausch, der zweite Term die Entfernung der Spurenstoffe aus der Atmosphäre durch „rainout“ und „washout“, der dritte Term den Koagulationsprozeß und der letzte Term die Sedimentation im Schwerefeld.

Nach diesen einführenden Betrachtungen wollen wir uns nun dem Auswaschprozeß im einzelnen zuwenden.

### 1.2. Der Mechanismus des Ausregnens und Auswaschens in der Atmosphäre

Wenn man in obiger Haushaltsgleichung die Wirkung von Sedimentation und Koagulation als von zweiter Ordnung gegen den Auswaschvorgang vernachlässigt, was für die Troposphäre bis etwa 5 km Höhe wohl berechtigt ist, ergibt sich folgende Formel:

$$D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = a n \text{ und daraus: } n = n_0 e^{-\sqrt{a/D} z}$$

Messungen der Spurengasverteilung mit der Höhe, die kürzlich von *Georgii* und *Jost* (2) durchgeführt wurden, ergaben D-Werte von 5 x 10<sup>4</sup> bis 1 x 10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>/sec für Höhen bis 2 km.

Mit diesen D-Werten errechnet sich eine troposphärische Verweilzeit der Aitkenkerne von 10 Tagen auf Grund der von *H. Weickmann* (3) gemessenen Vertikalverteilung. Für Schwefeldioxid erbrachten die Untersuchungen *Georgii* und *Jost*s eine Verweilzeit von 4—6 Tagen. Dies scheint die richtige Größenordnung zu sein und zeigt die erhebliche Bedeutung, die dem Auswaschprozeß für die Entfernung der Aerosole und löslichen Gasspuren aus der Luft zukommt.

In Abbildung 2 sind in einer schematischen Übersicht die verschiedenen Prozesse dargestellt, die zur Erhöhung

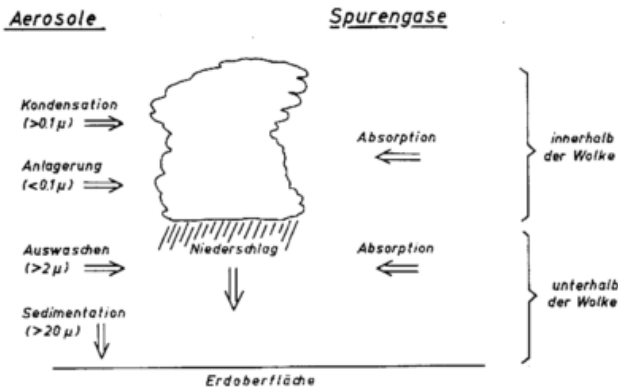


Abb. 2  
Übersicht über den Anlagerungsmechanismus von Spurenstoffen an Wolken- und Niederschlags-elementen

der Spurenstoffkonzentration im Regen beitragen. Im Falle des Aerosols wurde der Teilchengößenbereich angegeben, für den die Wirksamkeit des betreffenden

Prozesses optimal ist. Für den Fall der Gasabsorption sind nur lösliche Komponenten interessant, die mit anderen Gasen reagieren und irreversibel im Tröpfchen gebunden werden. Dieser Umsetzungsprozeß wurde bisher nur für das wichtige System Ammoniak — Schwefeldioxid — Wasser untersucht.

Ein gewisser Teil der Aerosolteilchen wird als Kondensationskerne bei der Bildung der Wolkentröpfchen aktiviert. Nur Teilchen oberhalb eines gewissen Radius wirken als Kondensationskerne. Nach den Untersuchungen von *Yamamoto* und *Ohtake* (4) sowie von *Kuroiwa* (5) wird der Anteil der aktiven Kondensationskerne mit abnehmender Teilchengröße rasch kleiner. Von den genannten Autoren werden folgende Werte genannt:

Tab. 1  
Prozentualer Anteil der aktiven Kondensationskerne (Radius in μ)

	0,1 — 0,2	0,2 — 0,4	0,4 — 0,6	0,6 — 1,0	1,0 — 2,0
<i>Yamamoto</i>					
u. <i>Ohtake</i>		0,4	2	17	60
<i>Kuroiwa</i>		0,2	1,7	15	24

Diese Tabelle zeigt, daß nur die Riesenkerne vollständig beim Kondensationsvorgang verbraucht werden.

Teilchen mit Radien über 15 μ können dagegen in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden, da sie durch Sedimentation rasch aus der Atmosphäre entfernt werden.

### 1.3. Theoretische Überlegungen zum Mechanismus des Ausregnens und Auswaschens

Es muß eingangs betont werden, daß der Auswaschvorgang atmosphärischer Spurenstoffe äußerst komplex ist. Seine Wirksamkeit hängt von folgenden Einflußgrößen ab:

- 1) Größe und Konzentration der angebotenen atmosphärischen Aerosolteilchen
- 2) Größe und Konzentration der Wolken- und Regentropfen, die als Fänger wirken
- 3) Massenanteil der löslichen Substanz im Aerosol unter Berücksichtigung der Möglichkeit der chemischen Umsetzung im Tröpfchen
- 4) Absorption aus der Gasphase und irreversible Inkorporation gasförmiger Komponenten in Wolken- und Regentropfen
- 5) Angebot flüssigen Wassers durch Kondensation während des Wachstums der Wolkenelemente
- 6) Konzentrationserhöhung im Regentropfen durch teilweise Verdampfung der Tropfen während des Falles unterhalb der Wolkenbasis.

Die Spurenstoffkonzentration im Regenwasser am Erdboden ist in erster Näherung proportional dem Spurenstoffangebot, proportional dem Verdampfungseffekt während des Falles im wolkenfreien Raum und umgekehrt proportional dem Flüssigwassergehalt der Wolke. Wenn wir der Schreibweise *Junges* (6) folgen, so ergibt sich für den „rainout“:

$$K_r = \frac{E C}{L}$$

C = Konzentration der Spurenstoffe in μg/m<sup>3</sup>  
L = Flüssigwassergehalt in gr/m<sup>3</sup>  
0 < E ≤ 1 „Rainout“-Koeffizient

- E = E<sub>n</sub> + E<sub>b</sub> + E<sub>F</sub>
- E<sub>n</sub> = Verbrauch an Kondensationskernen
  - E<sub>b</sub> = Anlagerung von Teilchen per Diffusion
  - E<sub>F</sub> = Anlagerung von Teilchen durch den Facy-Effekt.

Genauere Werte sind weder für  $E$  noch  $E_n$ ,  $E_b$ , und  $E_F$  bekannt. Folgende Näherungswerte können für Aerosole mitgeteilt werden:

- $E_n \approx 0,01 - 0,9$  abhängig von der Teilchengröße und der Zusammensetzung des Aerosols
- $E_b \approx 0,01 - 1,0$  abhängig von der Teilchengröße. Der Diffusionskoeffizient nimmt mit abnehmender Teilchengröße zu. Für Teilchen unter  $0,1 \mu$  ist  $E_b$  nahe 1,0.
- $E_F \approx 0,01$  Entgegen früherer Ansicht ist die Bedeutung des Facy-Effektes für die Inkorporation von Substanz in die Tröpfchen nach den Untersuchungen von Goldsmith, Delafield und Cox (7) sehr gering.

Unter dem Begriff „Facy-Effekt“ wird das Phänomen verstanden, daß Aerosolteilchen in dem auf einem wachsenden Wolkentropfen hin gerichteten Diffusionsstrom in Richtung auf das Tröpfchen bewegt werden. Die oben genannten Autoren konnten jedoch zeigen, daß Einflußbereich und Wirkung dieses Effektes als gering zu veranschlagen sind.

Auf Grund dieser Vorstellungen sollte die Spurenstoffkonzentration, die durch „rainout“ in Regenwasser erzielt wird, unabhängig von der Regenmenge sein. Für einzelne Cumuli dürfte diese Ansicht weitgehend zutreffen; sie wird durch Messungen des Spurenstoffgehaltes von Regenwasser, das innerhalb der Wolken gesammelt wurde, bestätigt. Bevor Einzelheiten über die durch „rainout“ im Niederschlagswasser inkorporierte Spurenstoffmenge gegeben werden, sollen die theoretischen Überlegungen auf den „Washout“-Prozeß ausgedehnt werden. Die Gesamts Spurenstoffkonzentration im Regen, wie sie sich aus „rainout“ und „washout“ ergibt, ist:

$$K = K_r + f K_w.$$

Der Faktor  $f \geq 1$  berücksichtigt die Tropfenverdampfung und die damit verbundene Konzentrationserhöhung.

Für die Abschätzung der Wirksamkeit des Auswaschvorganges durch fallende Tropfen werden im allgemeinen die Berechnungen Langmuirs (8), ergänzt durch Greenfield (9), herangezogen. Die Spurenstoffmenge, die der Niederschlag aus der Atmosphäre auswascht, beträgt:

$$C_w = \int_0^h \int_0^\sigma c_0 N_w E_c \, d h \, d \vartheta,$$

wobei  $N_w = N \pi r^2$

$c_0$  = Spurenstoffkonzentration der Luft zu Beginn des Regens

$N$  = Zahl der Regentropfen

$r$  = Radius der Regentropfen

$h$  = Fallhöhe

$\vartheta$  = Fallzeit

$E_c$  = „Washout“-Koeffizient

Nach Substitution der Konzentrationsverteilung zwischen Boden und Wolkenbasis

$$S = \int_0^h c_0 d h \text{ und } \alpha = N \pi r^2 E_c$$

erhalten wir:

$$C_w = S e^{-\alpha} (1 - e^{\alpha \vartheta}).$$

Für die Konzentration  $K_w$ , die im Regenwasser durch den Washout-Prozeß angereichert wird, ergibt sich:

$$R = \frac{4}{3} r^3 \pi N T \quad T = \text{Regendauer}$$

$$K_w = \frac{S}{R} (1 - e^{-\frac{3 R E_c}{4 r}}) \quad R = \text{Regenmenge}$$

Bei großen Regenmengen verliert der Exponentialterm zunehmend an Bedeutung, und die Spurenstoffkonzentration im Regen wird umgekehrt proportional zur Regenmenge. Dies wird auch durch die Meßergebnisse bestätigt.

Eine Bezugnahme der oben angegebenen Gleichung auf aktuelle Meßergebnisse ist sehr schwierig, da  $E_c$  und  $S$  weitgehend unbekannt sind. Insbesondere stößt eine getrennte Erfassung der durch rainout bzw. durch washout in die Regentropfen inkorporierten Spurenstoffe auf große Schwierigkeiten. In einem späteren Kapitel dieser Arbeit wird auf diese Fragen näher Bezug genommen.

Der „Washout“-Koeffizient  $E_c$  hängt naturgemäß von der Teilchengröße des Aerosols, aber auch von dem Größenverhältnis zwischen Aerosolteilchen und Tropfen ab. Folgende Näherungswerte können angenommen werden:

$$E_c = 1 \quad \text{für Teilchen mit Radien } > 10 \mu$$

$$\geq 0,5 \quad \text{für Teilchen mit Radien } \geq 5 \mu$$

$$\geq 0,2 \quad \text{für Teilchen mit Radien } \geq 2 \mu$$

Abgesehen von den Aerosolteilchen werden auch Gas-spuren in Wolken- und Niederschlagsselemente inkorporiert. Es ist einleuchtend, daß auch in diesem Zusammenhang nur solche Gase von Bedeutung sind, die sich im Tropfen irreversibel umsetzen bzw. mit anderen Komponenten im Tropfen reagieren. Nach näherer Untersuchung durch Mason und van den Heuvel (10) verdient die Reaktion zwischen  $SO_2$  und  $NH_3$  in den Wolkentropfen Beachtung. Diese Reaktion ist von großer Bedeutung für die Bildung von Ammoniumsulfateilchen als Rückstand nach der Verdampfung der Tröpfchen.

#### 1.4. Abschätzungen über „rainout“ und „washout“ von Aerosolen und Gasen.

Zur Abschätzung der Konzentration atmosphärischer Spurenstoffe in Wolkenelementen folgen wir Überlegungen, die W. Jacobi (11) für die Anlagerung radioaktiver Spurenstoffe an Tröpfchen angestellt hat. Es wird eine mittlere Tropfengrößenverteilung für Stratus nach Houghton (12) und für Cumuli nach aufm Kamppe vorgegeben. Die Tropfengrößenspektren sind in Abbildung 3 wiedergegeben.

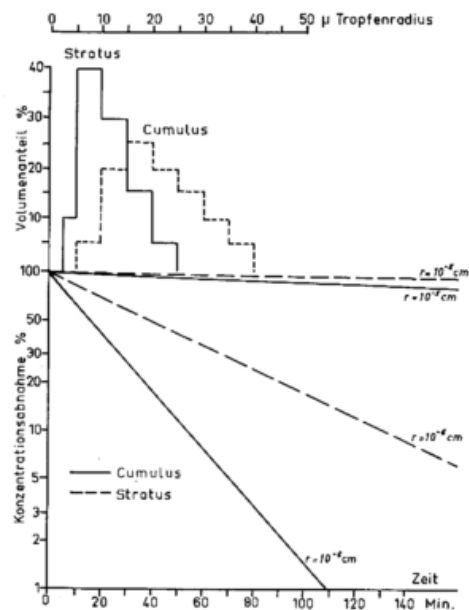


Abb. 3  
Tropfengrößenverteilung in Cumulus- und Stratuswolken (oben) und Wirksamkeit des „Ausregens“ in Cumulus- und Stratuswolken (unten)

Setzt man die Lebensdauer einer Cumuluswolke mit einer Stunde an, so ergibt sich bei Anwendung der

Smoluchowski'schen Koagulationstheorie und bei Annahme eines „rainout“-Koeffizienten von 1, daß etwa 93% der Teilchen im Größenbereich  $r \approx 10^{-6}$  cm, etwa 10% der Teilchen im Größenbereich  $r \approx 10^{-5}$  cm an die Wolkenelemente angelagert werden. Man muß sich jedoch gleichzeitig vor Augen halten, daß nur Teilchen mit Radien über  $10^{-5}$  cm die Lösungskonzentration des Tröpfchens merklich erhöhen.

Wie Abbildung 3 zeigt, wird dagegen in Stratuswolken die entsprechende Abnahme der Aerosolkonzentration durch „rainout“ erst nach 2 1/2 Stunden erreicht.

Der Substanzzuwachs in den Tröpfchen durch Kondensation an Kondensationskernen und durch „rainout“ kann folgendermaßen abgeschätzt werden.

Durch einen vollständig löslichen Kondensationskern von  $r = 10^{-4}$  cm werden einem Tröpfchen  $3 - 6 \times 10^{-12}$  g Substanz zugeführt, ein Kondensationskern von  $r = 5 \times 10^{-5}$  cm führt dagegen zu einem Substanzzuwachs zwischen  $6 \times 10^{-13}$  g und  $1,2 \times 10^{-12}$  g.

Für eine Cumuluswolke kann man nach (13) folgende Kenngrößen angeben:

Flüssigkeitswassergehalt: etwa 4 g/m<sup>3</sup>  
 Mittlerer Tropfenradius:  $\bar{r} = 20 \mu$   
 Zahl der Tropfen: etwa 120/cm<sup>3</sup>.

Für die Aerosolkonzentration in Wolkenhöhe mögen folgende Werte angenommen werden:

Teilchen mit Radius:  $r = 10^{-6}$  cm : 3000/cm<sup>3</sup>  
 $r = 10^{-5}$  cm : 1000/cm<sup>3</sup>.

Dies ergibt eine Substanzmenge von  $1,2 - 2 \times 10^{-14}$  g/cm<sup>3</sup> für die Kerne mit Radien von  $10^{-6}$  cm und von  $4 - 8 \times 10^{-12}$  g/cm<sup>3</sup>, für die Kerne mit Radien von  $10^{-5}$  cm.

Wie bereits erwähnt, werden die Teilchen mit Radien von  $10^{-6}$  cm binnen einer Stunde vollständig an Tröpfchen angelagert, so daß bei einer Tropfenkonzentration von 120/cm<sup>3</sup> bei gleichmäßiger Raumerfüllung eine Substanzmenge von rund  $1,7 \times 10^{-17}$  g auf ein Tröpfchen entfällt. Außerdem koagulieren in der gleichen Zeitspanne 10% der Teilchen von  $10^{-5}$  cm mit den Wolken-tröpfchen, woraus ein Substanzzuwachs von  $3 \times 10^{-15}$  g pro Tröpfchen resultiert.

Der Substanzzuwachs durch Anlagerung von Aerosolteilchen ist demgemäß gering gegenüber der durch den Kondensationsvorgang inkorporierten Aerosolmasse.

Nehmen wir weiterhin an, daß 10% der Aerosolsubstanz aus Sulfat besteht. Auf diese Weise wird jedem Tröpfchen durch „rainout“  $3 \times 10^{-16}$  g  $\text{SO}_4^{2-}$  zugeführt.

Bei einem mittleren Radius von  $20 \mu$  ergeben 10<sup>11</sup> Tröpfchen 1 l Wolkenwasser. Unsere Abschätzungen zeigen, daß durch den „rainout“-Vorgang einem Liter Wolkenwasser 0,3 mg Substanz und damit rund 0,03 mg  $\text{SO}_4^{2-}$  zugeführt werden, während durch den Kondensationsprozeß unter gleichen Voraussetzungen 8—50 mg  $\text{SO}_4^{2-}$  / l in das Wolkenwasser eingebracht werden können. Diese Abschätzungen legen den Schluß nahe, daß der Kondensationsprozeß von größerer Bedeutung für die Niederschlagschemie ist als der Anlagerungsprozeß. Unter optimalen Bedingungen, d. h. bei Anwesenheit einer großen Zahl Teilchen mit Radien über  $10^{-5}$  cm, kann die Substanzzufuhr durch Kondensation vielleicht der Substanzzufuhr durch Anlagerung von Kernen entsprechen.

Es sollen nun ähnliche Überlegungen für den Prozeß des rainout von Gasen angestellt werden. Messungen der Konzentration von Gasspuren in der freien Atmosphäre, die kürzlich erstmalig mittels Flugzeugaufstiegen von Georgii und Jost (2) durchgeführt wurden, ergaben, daß in 3000 m Höhe im Durchschnitt noch  $10 \mu$  g/m<sup>3</sup>  $\text{SO}_2$  anzutreffen sind, d. h.  $10^{-11}$  g/cm<sup>3</sup> Luft. Unter Annahme einer Gesamtzahl von 120 Tröpf-

chen/cm<sup>3</sup> und eines „rainout“-Koeffizienten von 1 würden  $8,4 \times 10^{-14}$  g  $\text{SO}_2$  in jedes Tröpfchen und damit  $8,4 \times 10^{-3}$  g in 1 l Wolkenwasser inkorporiert. Dies entspricht  $1,3 \times 10^{-2}$  g  $\text{SO}_4^{2-}$ . Man darf nicht erwarten, daß der „rainout“-Koeffizient für Gase 1,0 ist. Aber auch bei einem Koeffizienten von nur 0,1 würden noch  $8 \times 10^{-15}$  g  $\text{SO}_2$  in jedes Tröpfchen inkorporiert. Diese Substanzmenge liegt somit um den Faktor 10 höher als im Falle des Aerosols. Inkorporation von Gasspuren führt daher zu einem Anstieg der Sulfatkonzentration im Wolkenwasser um 1,3 mg/l. Hinsichtlich der Bedeutung des „rainout“-Prozesses für die Chemie der Niederschläge verdient die Anlagerung aus der Gasphase durchaus Beachtung. Quantitative Angaben über den Wirkungsgrad der Anlagerung von Gasspuren an Wolken- und Niederschlags-elementen fehlen noch. Erste Ergebnisse experimenteller Untersuchungen des „rainout“-Koeffizienten für Gase deuten darauf hin, daß er zwischen 0,01 und 0,3 für  $\text{SO}_2$  liegt.

Hinsichtlich des „washout“-Prozesses kann angefügt werden, daß seine Wirksamkeit neben den oben angegebenen Parametern wie Tropfengröße, Niederschlagsintensität und Teilchengröße des Aerosols sehr wesentlich von dessen Vertikalverteilung beeinflusst wird. Gerade in einer verunreinigten Atmosphäre mit hoher Spurenstoffkonzentration in der bodennahen Luftschicht dürfte der „washout“-Prozeß an Bedeutung zunehmen. Dieser Einfluß drückt sich auch in den Meßergebnissen aus, über die in einem späteren Kapitel dieser Arbeit berichtet wird. Auch über den Auswaschkoeffizienten für Gase liegen noch keine quantitativen Ergebnisse vor. Messungen unter atmosphärischen Bedingungen lassen sich angesichts der großen Variationsbreite der eingehenden Größen nicht durchführen. Wir sind daher dazu übergegangen, Laborversuche zur Bestimmung des Auswaschkoeffizienten für Gase in einer 1 m<sup>3</sup> Luft fassenden Auswaschkammer zu beginnen. Die ersten Ergebnisse zeigen bereits, daß  $\text{SO}_2$  von den Niederschlagströpfchen sehr rasch aufgenommen wird und die Halbwertzeit der Konzentrationsabnahme in Abhängigkeit von der Niederschlagsintensität, der Tropfengrößenverteilung und der Ausgangskonzentration des  $\text{SO}_2$  etwa zwischen 5 und 40 Minuten liegt.

Cambell und Fischer (14) unterstreichen in einer kürzlich erschienenen Arbeit die Bedeutung der Gasspuren für die Chemie der Niederschläge. Sie vertreten die Auffassung, daß das im Regen gefundene  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{NO}_3^-$  größtenteils aus der Gasphase aufgenommen wurde.

Die bisherigen Ausführungen zeigten deutlich den komplexen Charakter des Auswaschvorganges in seiner vielfältigen Abhängigkeit von einer großen Zahl wolkenphysikalischer und luftchemischer Parameter. Auf Grund des derzeitigen Standes der theoretischen Vorstellungen über den Auswaschvorgang ist es nicht möglich, seinen Wirkungsgrad in Abhängigkeit von den verschiedenen Einflußgrößen zu berechnen, um die in Wolkenwasser und Niederschlag zu erwartende Spurenstoffkonzentration vorausbestimmen zu können. Eine Erweiterung unserer Kenntnisse ist zunächst durch experimentelle Untersuchungen zu erwarten.

## 2. Experimentelle Untersuchungen über „rainout“ und „washout“

### 2.1. Problemstellung

Die vorliegende Untersuchung hat das Ziel, die vielfältigen mit „rainout“ und „washout“ umschriebenen Probleme durch experimentelle Methoden zu entschlüsseln und getrennt zu bearbeiten. Dabei stand der Versuch der Lösung folgender Fragen im Vordergrund:

- 1) Wie groß ist der Beitrag, den der „rainout“- und der „washout“-Vorgang zur Gesamtkonzentration der Spurenstoffe im Niederschlag liefert?
- 2) Wie groß ist der Beitrag, den gasförmige Spuren bzw. Aerosole zur Gesamtkonzentration der Spurenstoffe im Niederschlag liefern?
- 3) Besteht eine Beziehung zwischen Niederschlagsmenge sowie Niederschlagsintensität einerseits und der Spurenstoffkonzentration im Regenwasser andererseits?
- 4) In welcher Weise ändert sich die Spurenstoffkonzentration im Niederschlagswasser während des Verlaufs einzelner Regenfälle?
- 5) Wie wichtig ist die teilweise Verdampfung der fallenden Regentropfen für die am Erdboden gemessene Spurenstoffkonzentration im Niederschlagswasser?

## 2.2. Die chemische Zusammensetzung von Einzelniederschlägen

Der Auswaschvorgang bestimmt wesentlich die Höhe der Spurenstoffkonzentration des Regenwassers, das am Erdboden aufgefangen wird. Es ist daher erforderlich, sich zunächst einen Überblick über die chemische Zusammensetzung des Regenwassers zu verschaffen. Zu diesem Zweck haben wir im Rahmen der vorliegenden Untersuchung chemische Analysen von Einzelniederschlägen durchgeführt, wobei in Anpassung an die Problemstellung Meßorte in unterschiedlicher Meereshöhe und mit unterschiedlich hohem Angebot an atmosphärischen Spurenstoffen ausgewählt wurden. Analysen wurden an folgenden Meßstellen vorgenommen:

Frankfurt/Main — Meteorologisches Institut (1956 — 1957, 1960 — 1962)

Langen bei Frankfurt/Main (1960 — 1961)

Kleiner Feldberg/Taunus, 800 m Höhe (1956 — 1957, 1960 — 1961)

Zugspitz-Gipfel, 2966 m Höhe (1957, 1958, 1961 — 1962)

St. Moritz, 1800 m Höhe (1960, 1961)

Corviglia bei St. Moritz, 2500 m Höhe (1961)

Insel Capreia, Mittelländisches Meer (1962)

In den Sommern 1963 und 1964 wurden Niederschlagsanalysen an vier benachbarten Stationen in den österreichischen Alpen durchgeführt, die sich durch große Höhenunterschiede aber geringe horizontale Entfernung unterschieden. Es handelte sich hierbei um:

Innsbruck — Meteorologisches Institut 530 m Höhe

Hungerburg 830 m Höhe

Seegrube 1800 m Höhe

Hafelekar 2300 m Höhe

Es sei betont, daß an allen Meßstellen jeweils nur Einzelfälle von Niederschlag untersucht wurden. Die Analyse des während einer längeren Periode gefallenen Gesamtniederschlags hat für unsere Fragestellung eine zu geringe Aussagekraft und beinhaltet die Gefahr, daß durch zwischenzeitlich eintretende Oxidation die Meßergebnisse im Falle von Nitrit und Ammonium verfälscht werden können.

### 2.2.1. Analysenmethode.

Der Niederschlag wurde in Spezialregennessern aus Glas gesammelt. Die Maße dieser Regennesser stimmten mit denen des Standard-Regennessers des Deutschen Wetterdienstes überein. Trichter und Sammelglas wurden täglich mit destilliertem Wasser gereinigt. Nach der Entnahme wurde das Regenwasser gefiltert, jedoch nicht eingedampft.

Die Analyse der verschiedenen chemischen Kom-

ponenten wurde nach Standardverfahren vorgenommen:

**NH<sub>4</sub><sup>+</sup> :** Die NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Konzentration des Regenwassers wurde durch Zugabe von 1 ml Nessler's Reagenz und 1 ml Seignette-Salz je 10 ml Regenwasser bestimmt. Die entstehende Farbreaktion wurde mittels eines Eppendorf-Photometers ausphotometriert, das mit Standard-Lösungen geeicht war.

**NO<sub>2</sub><sup>-</sup> :** Die NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Konzentration wurde auf ähnliche Weise photometrisch bestimmt, indem 1 ml Reagenz nach Grieb-Ilosvay 10 ml Regenwasser zugefügt wurde.

**NO<sub>3</sub><sup>-</sup> :** Zur Bestimmung der NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentration wurde das Regenwasser mit Schwefelsäure und einer Chloroformlösung des Brucin-Alkaloids behandelt. Die Konzentration wurde wiederum photometrisch durch Vergleich mit Standard-Lösungen bestimmt.

**SO<sub>4</sub><sup>=</sup> :** Zur Bestimmung der SO<sub>4</sub><sup>=</sup>-Konzentration wurde eine leicht abgewandelte Analysenmethode nach Keily und Rogers angewandt. Die Trübung der Lösung wurde mittels des Nephelometer-Zusatzes zum Eppendorf-Photometer bestimmt.

**Cl<sup>-</sup> :** Zur Chloridanalyse wurde die Trübung des Regenwassers nach Zusatz von Silbernitrat nephelometrisch bestimmt.

**Na+Ca++K<sup>+</sup> :** Die Konzentration dieser Komponenten im Regenwasser wurde durch flammenphotometrische Analyse mittels des Eppendorf-Flammenphotometers bestimmt.

Abgesehen von den hier aufgezählten Komponenten legten wir weiterhin Wert auf Bestimmung des pH-Wertes und der elektrolytischen Leitfähigkeit des Regenwassers. Für die diskontinuierliche pH-Wert-Bestimmung der einzelnen Regenproben verwendeten wir ein Instrument vom Typ WTW — 39 N, für die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit ein Gerät des Types WTW — LBR.

Die elektrolytische Leitfähigkeit des Regenwassers ist ein guter Indikator für den Gesamt-Ionengehalt und damit für die Gesamtkonzentration an gelösten anorganischen Komponenten.

Parallele Untersuchung der elektrolytischen Leitfähigkeit und der Summe der analysierten Kationen

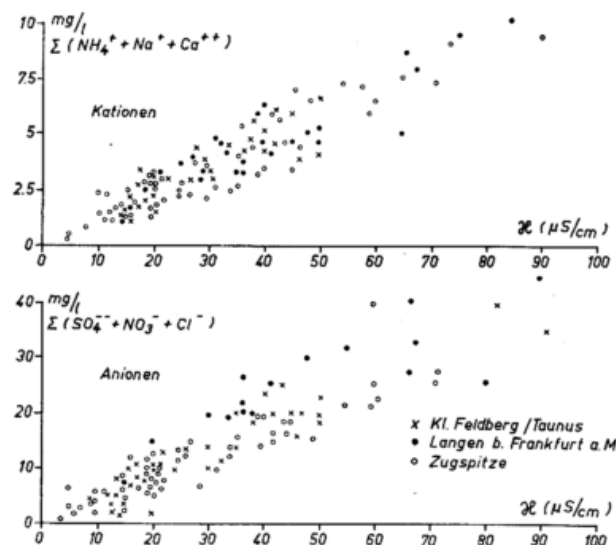


Abb. 4  
Zusammenhang zwischen elektrolytischer Leitfähigkeit und Ionenkonzentration im Regenwasser

(NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + Na<sup>+</sup> + Ca<sup>++</sup>) bzw. der Summe der analysierten Anionen (SO<sub>4</sub><sup>=</sup> + Cl<sup>-</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), die in Abbildung 4 dargestellt sind, zeigen, daß eine enge Korrelation zwischen Analysen der Ionenkonzentration und Messung der Leitfähigkeit besteht. Diese ist für drei Meßstellen gültig, an denen von April 1961 bis März 1962 Einzelmessungen der chemischen Beschaffenheit der Niederschläge durchgeführt wurden. Ein gewisser Schwankungsbereich muß erwartet werden, da sich die Analyse nur auf eine beschränkte Auswahl der im Regen enthaltenen Ionen erstreckte. Es ist daher auch zu erwarten, daß sich dieser Schwankungsbereich mit zunehmender elektrolytischer Leitfähigkeit erhöht. Die elektrolytische Leitfähigkeit (ausgedrückt in Siemens/cm oder in μS/cm) ist der reziproke Wert des elektrischen Widerstandes der Flüssigkeitssäule.

$$R = \frac{1}{\kappa} \frac{1}{q} \quad (\kappa \text{ in } \mu\text{S/cm})$$

Bei den vorliegenden Meßproben ist l der Abstand und q die Fläche der Elektroden. Ganz allgemein hängt die elektrolytische Leitfähigkeit ab:

- 1) von der Konzentration der Ionen in der Lösung
- 2) von der Beweglichkeit der Ionen
- 3) von der Zahl der elektrischen Ladungen, die das einzelne Ion trägt
- 4) von Temperatur und Viskosität der Lösung.

Die Konzentration der Ionen hängt von der gelösten Substanzmenge und dem Dissoziationskoeffizienten ab und kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\beta = \frac{\text{Zahl der Ionen}}{\text{Zahl der gelösten Moleküle}}$$

Das sogenannte Ostwald'sche Verdünnungsgesetz bestimmt die Beziehung zwischen Menge des gelösten Stoffes und Dissoziationsgrad mit der Maßgabe, daß sehr verdünnte Lösungen in höherem Maße dissoziiert sind als konzentrierte. Beispielsweise besitzen 0,001 molare Lösungen von HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, KCl, NaCl oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> einen Dissoziationskoeffizienten von 0,9 oder darüber. Für die im Regenwasser zu erwartende Ionenkonzentration liegt der Dissoziationskoeffizient sicher nahe bei 1,0.

Die elektrolytische Leitfähigkeit kann, wie folgt, geschrieben werden:

$$\kappa = \sum n_+ u_+ + \sum n_- u_- \quad \begin{matrix} n = \text{Zahl der Ionen} \\ u = \text{Beweglichkeit der Ionen.} \end{matrix}$$

Tab. 2

Konzentration der verschiedenen Ionen in mg/l, die einer Äquivalentleitfähigkeit von 1 μS/cm entspricht

	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	$\frac{1}{2}$ CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
m (mg/l)	1,0	0,54	0,43	0,63	0,53	0,38	0,28	0,60

Diese Werte wurden einer Arbeit von Siksnä (15) entnommen. Infolge seiner hohen Beweglichkeit verdient das H<sup>+</sup>-Ion besondere Aufmerksamkeit. Eine Konzentration von nur 0,0032 mg/l H<sup>+</sup> ist äquivalent 1 μS/cm. Die Beziehung zwischen pH-Wert und der elektrolytischen Leitfähigkeit ist in Abbildung 5 für eine Temperatur von 18° C wiedergegeben. Die Beweglichkeit der Ionen und damit die elektrolytische Leitfähigkeit ist temperaturabhängig. Da die Beweglichkeit der Ionen umgekehrt proportional ihrem Radius ist, findet die unterschiedliche Größe der verschiedenen Ionen ihren Niederschlag in unterschiedlicher elektrolytischer Leitfähigkeit der Lösung entsprechend ihrer Zusammensetzung.

### 2.2.2. Ergebnisse der chemischen Analyse von Einzelniederschlägen.

Bei der Untersuchung der Niederschlagsproben von Einzelregenfällen wurde streng darauf geachtet, daß unmittelbar nach der Probenahme die chemische Ana-

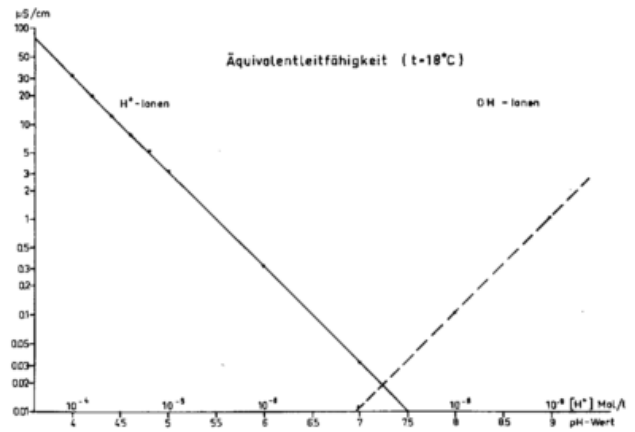


Abb. 5  
Zusammenhang zwischen elektrolytischer Leitfähigkeit und pH-Wert

lyse durchgeführt wurde. Vergleichsuntersuchungen zeigten Verschiebungen der Konzentration der einzelnen Komponenten bei längerer Lagerung der Proben. Diese Abweichungen ergeben als Mittel aller Komponenten nach 30 Tagen eine Konzentrationsverminderung von 20%, im Falle des NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dagegen von 30% während des gleichen Zeitraumes. SO<sub>4</sub><sup>=</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> erwiesen sich als weitgehend konstant.

Wie bereits erwähnt, wurden in den Jahren 1956 und 1957 sowie 1960 und 1961 chemische Analysen der Niederschläge in Frankfurt/M. vorgenommen.

Als Mittelwert aus 89 Einzelanalysen der Jahre 1956 und 1957 ergaben sich folgende Konzentrationen:

NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	Cl <sup>-</sup>	
3,8	3,6	0,2	15,0	5,4	mg/l.

In den Jahren 1960/61 wurden die Analysen auf Na, Ca und die elektrische Leitfähigkeit ausgedehnt. Aus 138 Einzelanalysen ergaben sich folgende mittlere Konzentrationen:

NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	κ
3,2	2,8	16,3	3,9	1,1	1,9 mg/l	63,4 μS/cm.

Während der Jahre 1960/61 wurden gleichzeitig chemische Analysen von Einzelniederschlägen in Langen/Hessen, einer Kleinstadt etwa 20 km südlich von Frankfurt/M., vorgenommen. Es war zu erwarten, daß die lokale Verunreinigung der bodennahen Luftschicht im Gebiet von Langen geringer ist als in Frankfurt und sich der geringere Spurenstoffgehalt der Luft auch in der Niederschlagskonzentration der Spurenstoffe ausdrückt. Aus 50 Niederschlagsanalysen ergaben sich folgende mittlere Konzentrationen:

NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	κ
3,9	2,6	15,3	6,7	1,1	1,4 mg/l	45 μS/cm

Vor allem die elektrolytische Leitfähigkeit als Indikator für die Gesamt-Ionenkonzentration im Regenwasser weist auf größere Reinheit hin.

Von März bis Dezember 1957 wurden 66 Einzelanalysen von Niederschlägen auf dem Taunus-Observatorium auf dem Kleinen Feldberg durchgeführt. Diese Messungen wurden ebenfalls 1960 wiederholt, wobei 91 Fälle analysiert wurden. Folgende Konzentrationswerte wurden gefunden:

Mittlere Regenmenge	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>
1957: 9,8 mm	1,6	2,1	5,3	1,8	—	1,6 mg/l
1960: —	1,4	2,6	4,5	—	1,1	— mg/l

Die elektrolytische Leitfähigkeit der Untersuchungen des Jahres 1960 betrug im Mittel 44 μS/cm.

Während des Sommers 1957 konnten auf der Wetterwarte Zugspitze in 2966 m Höhe 13 Niederschlagsproben analysiert werden. Dieses Programm erfuhr in den Jahren 1960 — 1962 eine Erweiterung, die sich auf die Analyse von 156 Regen- und Schneeproben erstreckte. Als Ergebnis seien folgende Werte mitgeteilt:

Mittlere Regenmenge	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{=}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{++}$
1957: 7,5 mm	1,0	0,8	2,7	1,6	—	— mg/l
1960—1962: —	1,2	0,8	1,5	—	1,1	1,6 mg/l

Der Mittelwert der elektrolytischen Leitfähigkeit der Analysen aus den Jahren 1960 bis 1962 betrug 44  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Einzelheiten über die Durchführung und die Ergebnisse der Niederschlagsuntersuchungen in den Alpen wurden von Georgii und Weber (16) sowie von Weber (17) mitgeteilt.

Wenn man die Ergebnisse der in Frankfurt, auf dem Taunus-Observatorium und auf der Zugspitze durchgeführten Analysen in der Weise normiert, daß man die Konzentration der verschiedenen Ionen in Frankfurt = 1 setzt und die Taunus-Werte darauf bezieht, so erhält man folgende Vergleichszahlen:

	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{=}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{++}$	$\times$
Frankfurt/M.							
1957 bzw. 1960:	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Taunus-Observatorium							
1957:	0,45	0,48	0,36	0,34	—	—	—
1960:	0,34	0,93	0,27	—	1,2	0,63	0,60

Auch bei Berücksichtigung, daß die Gesamtregenmenge auf dem Kl. Feldberg/Taunus wesentlich höher ist als in Frankfurt, bleibt doch die Tatsache bestehen, daß die Spurenstoffmenge, die in Frankfurt gemessen wird, höher ist als auf dem Taunus, was ersichtlich wird, wenn man die jeweiligen Konzentrationen auf gleiche Regenmengen umrechnet. Unter diesen Voraussetzungen liegt die  $\text{NH}_4^+$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration des Jahres 1957 auf dem Taunus etwa 20% unter der in Frankfurt/Main, die  $\text{SO}_4^{=}$  und  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen sind 35% bis 40% niedriger als in Frankfurt. Es darf daraus der Schluß gezogen werden, daß die restlichen Spurenstoffmengen in der 800 m dicken Luftschicht zwischen Feldberg und Mainebene in die Niederschlagselemente inkorporiert werden.

**2.2.3. Verhältnis der Spurenstoffkonzentration an den Stationen Frankfurt/M. — Taunus-Observatorium — Zugspitze**

Während des Sommers 1957 wurden an den drei oben genannten Meßstellen gleichzeitige Analysen der Spurenstoffkonzentration im Regen durchgeführt. Wenn wir wiederum die Spurenstoffkonzentration der Frankfurter Regenproben gleich 1 setzen, so ergeben sich die folgenden Beziehungen:

	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{=}$	$\text{Cl}^-$
Frankfurt/M.	1,0	1,0	1,0	1,0
Taunus-Observatorium	0,57	0,71	0,42	0,40
Zugspitze	0,37	0,20	0,26	0,29

Im Vergleich zum Taunus-Observatorium liegt die Konzentration auf der Zugspitze bei niedrigeren Werten. Man darf annehmen, daß die Spurenstoffkonzentration der Zugspitzregen weitgehend der der großen Wolken-elemente entspricht, da sich der Zugspitzgipfel bei Regen fast ausnahmslos innerhalb der Wolken befindet.

**2.2.4. Die Konzentrationsverhältnisse verschiedener Komponenten im Regenwasser**

**2.2.4.1. Das Verhältnis  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{=}$**

Auf Grund der Untersuchungen Junges (6) ist bekannt, daß ein wesentlicher Anteil des atmosphärischen Aerosols über den Kontinenten aus Ammoniumsulfat besteht. Die Ergebnisse der Arbeit von van den Heuvel und Mason (10) zeigen, daß  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Teilchen gebildet werden können, wenn Wolkenröpfchen verdampfen, die einem Ammoniak-Schwefeldioxid-Luftgemisch ausgesetzt waren. Man darf daher von der Annahme ausgehen, daß die  $\text{NH}_4^+$ - und die  $\text{SO}_4^{=}$ -Konzentration in Wolken und Regentropfen in enger Beziehung steht sowohl zu Inkorporation von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Teilchen als auch zur Diffusion aus der Gasphase, die einer Reaktion auf der Tropfenoberfläche und einer Diffusion in der flüssigen Phase vorangeht. Als Ergebnis eigener Messungen fanden wir die folgenden  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{=}$  Konzentrationsverhältnisse in Regenwasser:

Frankfurt/M.	$\text{NH}_4^+ = 0,25 \text{ SO}_4^{=}$
Taunus Observatorium	$\text{NH}_4^+ = 0,32 \text{ SO}_4^{=}$
Zugspitze:	$\text{NH}_4^+ = 0,37 \text{ SO}_4^{=}$
theoretischer Wert für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :	$\text{NH}_4^+ = 0,37 \text{ SO}_4^{=}$

In reiner Luft ist das Verhältnis  $\text{NH}_4^+:\text{SO}_4^{=}$  in guter Übereinstimmung mit dem in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zu erwartenden Wert. Der Überschuß des  $\text{SO}_4^{=}$  in verunreinigter Luft steht im Einklang mit der zusätzlichen  $\text{SO}_2$ -Produktion aus anthropogenen Quellen in diesen Gebieten.

**2.2.4.2. Das Verhältnis  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{=}$**

Der in verunreinigter Luft vorhandene  $\text{SO}_2$ -Überschuß wird auch evident, wenn man das Verhältnis  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{=}$  im Regenwasser betrachtet. Man darf annehmen, daß  $\text{NO}_2$  nicht in gleichem Ausmaß an der Verunreinigung der Luft beteiligt ist wie  $\text{SO}_2$ . Wenn man das  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{=}$  Verhältnis im Niederschlagswasser mit dem im Aerosol gefundenen vergleicht, zeigt sich nämlich deutlich ein Anstieg des  $\text{NO}_3^-$ -Anteiles auf Kosten des Anteiles des  $\text{SO}_4^{=}$ , wenn man in den Gebieten mit geringer Luftverunreinigung mißt.

Meßstelle	$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{=}$ im Niederschlagswasser	$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{=}$ im Aerosol
Frankfurt — Winter	0,16	0,17
Frankfurt — Sommer	0,41	0,23
Taunus-Observatorium	0,40	0,44
Zugspitze	0,53	0,36
St. Moritz	0,90	0,66

Der niedrige  $\text{SO}_4^{=}$ -Gehalt der Niederschläge in St. Moritz ist bemerkenswert.

**2.2.5. Beziehungen zwischen atmosphärischen Spurenstoffen und der Chemie der Niederschläge**

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat Georgii (18) simultane Messung gasförmiger Spurenstoffe, der Aerosole und der chemischen Komponenten des Regenwassers miteinander verglichen. Die Analysen wurden an vier Meßstellen in verschiedener Meereshöhe (Frankfurt/M. 100 m ü. M., Taunus-Observatorium 800 m ü. M.,

St. Moritz 1800 m ü. M. und Zugspitze 2966 m ü. M.) durchgeführt. Wenngleich die große horizontale Entfernung zwischen den Meßstellen die Aussage beeinträchtigt, so zeigen sich doch einige interessante Gemeinsamkeiten. So verläuft die vertikale Abnahme der Spurengase  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$  in gleicher Weise wie der Rückgang der  $\text{NH}_4^+$  und der  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration in Abhängigkeit von der Höhe im Niederschlag. Ebenso weisen die Messungen auf eine relativ konstante Spurengaskonzentration in Höhen über 1500 m hin, entsprechend zeigt auch die Spurenstoffkonzentration im Regen oberhalb 1500 m nur wenig Änderung. Die Abnahme der Aerosolteilchenkonzentration folgt dagegen in erster Näherung einer Exponentialfunktion. Die Bedeutung dieser Ergebnisse liegt darin, daß mit zunehmender Höhe der mengenmäßige Anteil der Spurengase den des Aerosols offenbar immer mehr übertrifft. Zu gleichen Ergebnissen sind Georgii und Jost (2) bei Messungen der Vertikalverteilung von  $\text{NO}_2$  und  $\text{SO}_2$  in der Troposphäre mittels Flugzeugaufstiegen gelangt. Auch die Untersuchungen Junges (19) in Hawaii zeigen, daß am Hange des Mauna Loa die Konzentration der Aerosolteilchen mit zunehmender Höhe rascher abnimmt als die der Spurengase. Die Feststellung dürfte von weittragender Konsequenz für die Chemie der Niederschläge sein. Sie ist ein Hinweis dafür, daß in Höhen, in denen die Niederschlagsbildung stattfindet und in der der „rainout“ der Spurenstoffe an Wolkenelementen wirksam ist, der gasförmigen Komponente der Spurenstoffe für diese Anlagerungsprozesse eine größere Bedeutung zukommt als dem Aerosol.

**2.2.6. Die Konzentrationsverteilung der Spurenstoffe in Landregen und Schauern**

Es wurde eine Auftrennung aller Regenfälle über 2 mm Niederschlagshöhe, die zwischen Juli 1956 und Dezember 1957 in Frankfurt/M. analysiert wurden, in Landregen und Schauer vorgenommen. Gleichzeitig wurde die mittlere Niederschlagshöhe des Landregens auf die der Schauer normiert, womit eine Verschiebung der Spurenstoffkonzentration verbunden ist. Auf diese Weise können Unterschiede der Spurenstoffkonzentration, die sich aus den verschiedenen Niederschlagshöhen begründen, eliminiert werden. Die nachstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse:

Tab. 3  
Konzentration der Spurenstoffe

Art des Niederschlags	Mittlere Regenhöhe	Konzentration in mg/l				Zahl der Fälle
		$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{=}$	$\text{Cl}^-$	
Schauer	11,3	2,3	2,3	7,2	2,0	21
Landregen	11,3	2,2	2,1	13,4	1,7	44

Im Falle der Konzentration des  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{Cl}^-$  ist der Unterschied zwischen Landregen und Schauer minimal. Dagegen ist die  $\text{SO}_4^{=}$ -Konzentration im Landregen fast doppelt so hoch wie im Schauer. Die Intensität des Landregens ist wesentlich geringer als die der Schauer. Auch die Tropfengröße liegt im Landregen mit 0,2—1 mm Durchmesser unter der des Schauers, die etwa 2—3 mm beträgt. Die hohe  $\text{SO}_4^{=}$ -Konzentration des Landregens läßt sich durch die langsamere Fallgeschwindigkeit der kleineren Tropfen und die dadurch bedingte größere Verweilzeit in der mit Schwefelverbindungen stark angereicherten bodennahen Luftschicht erklären.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{Cl}^-$  sind weitaus gleichförmiger verteilt und nicht so stark in der Dunstglocke über Städten angereichert wie  $\text{SO}_2$ - bzw.  $\text{SO}_4^{=}$ -Verbindungen. Im Falle von  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{Cl}^-$  ist die längere Fallzeit daher nicht von Bedeutung.

**2.2.7. Die Wirkung von Trockenperioden auf die Spurenstoffkonzentration im Niederschlag**

Die Frage nach dem Einfluß des Spurenstoffangebotes in der Atmosphäre auf die Spurenstoffkonzentration im Regen haben wir dadurch weiter verfolgt, daß wir die von Januar bis Dezember 1957 in Frankfurt und auf dem Kl. Feldberg/Taunus analysierten Regenfälle nach folgendem Gesichtspunkt ausgewertet haben. Es wurden zwei Gruppen gebildet, die der nachstehenden Voraussetzung genügen mußten:

- Gruppe I enthält alle Fälle von Niederschlägen, denen eine Trockenperiode von mindestens 3 Tagen vorausgegangen ist,
- Gruppe II enthält alle Fälle von Niederschlägen, denen eine Trockenperiode von höchstens 12 Stunden vorausgegangen ist.

Tab. 4  
Mittelwerte für Frankfurt/M.

	Mittlere Niederschlagshöhe	Konzentration in mg/l				Anzahl der Fälle
		$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{=}$	$\text{Cl}^-$	
Gruppe I	6,2 mm	4,5	4,9	23,0	5,6	18
Gruppe II	5,5 mm	2,0	2,4	10,5	2,8	40

Die gleiche Auswertung wurde für das Taunus-Observatorium vorgenommen. Da an dieser Station die mittleren Niederschlagshöhen in den Gruppen I und II große Unterschiede aufwiesen (6,8 mm in Gruppe I und 12,1 mm in Gruppe II), haben wir die Werte der Konzentration der verschiedenen Komponenten auf eine mittlere Niederschlagsmenge von 9,8 mm normiert. Mit dieser Transformation erhalten wir folgende Ergebnisse:

Tab. 5  
Mittelwerte für das Taunus-Observatorium, Kleiner Feldberg/Ts.

	Mittlere Niederschlagshöhe	Konzentration in mg/l				Anzahl der Fälle
		$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{=}$	$\text{Cl}^-$	
Gruppe I	9,8 mm	2,4	2,9	6,5	1,6	11
Gruppe II	9,8 mm	1,3	1,8	4,7	1,0	27

Man sieht, daß die Spurenstoffkonzentration im Regen beträchtlich höher ist, wenn dem Niederschlag eine Trockenperiode vorausgegangen ist. Man erkennt weiterhin, daß die Unterschiede in Frankfurt/M. größer sind als auf dem Feldberg im Taunus. Daraus kann man folgende Schlüsse ziehen:

- 1) Luftspurenstoffe reichern sich während der Trockenperiode in der bodennahen Luftschicht an und werden vom Regen ausgewaschen.
- 2) Die wolkenfreie Zone unterhalb der Wolkenbasis ist relativ trocken nach einer längeren niederschlagsfreien Periode, so daß der Verdampfungseffekt einen größeren Einfluß auf die Konzentrationserhöhung im Niederschlagswasser gewinnt.

**2.2.8. Vergleich der Konzentration von Spurenstoffen in Regen und Schnee**

Zwischen November 1956 und April 1957 sowie während des Zeitraumes November 1961 bis Februar 1962 wurde die Spurenstoffkonzentration von jeweils 11 Regenfällen mit der von 11 Schneefällen verglichen. Das Ergebnis zeigt Abbildung 6. Säule a stellt die mittlere Konzentration der Spurenstoffe im Schnee, Säule b die der Spurenstoffe im Regenwasser dar. Da die Niederschlagshöhe der 11 Schneefälle des Winters 1961/62 mit durchschnittlich 2,8 mm unter der der Regenfälle mit durchschnittlich 6,7 mm lag, wurde die Spurenstoffkonzentration der Regenfälle auf eine Niederschlagshöhe von 2,8 mm transformiert. Diese Transformation wurde mittels der im folgenden Abschnitt entwickelten Beziehung Spurenstoffkonzentration = Const. x Niederschlagshöhe<sup>-0,3</sup> vorgenommen. Mit dieser Normierung erhöht sich die Spurenstoffkonzentration im Regen

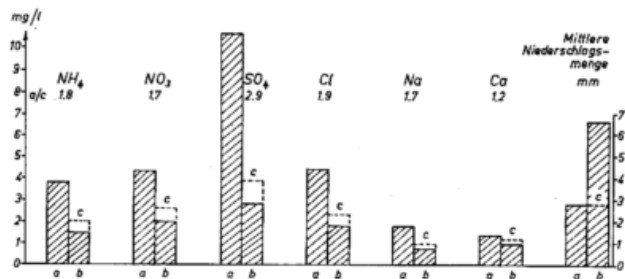


Abb. 6

Verhältnis der Spurenstoffkonzentration in Regen und Schnee auf dem Kl. Feldberg/Taunus  
 a) Mittlere Konzentration aus 11 Schneefällen  
 b) Mittlere Konzentration aus 11 Regenfällen  
 c) Mittlere Konzentration aus 11 Regenfällen normiert auf 2,8 mm Niederschl.

zwangsläufig etwas. Die entsprechenden Werte sind in Abbildung 6 in Säule c dargestellt. Im Falle aller Komponenten übertrifft die Spurenstoffkonzentration des Schnees die des Regens. Besonders deutlich wird dies wiederum beim Sulfat. Die Sulfatkonzentration im Schnee ist 2,9 mal höher als die im Regen. Bei Natrium, Cloriden und Ammonium wird im Schnee etwa der doppelte Wert erreicht.

Bei der Beurteilung des „Spurenstoffüberschusses“ im Schnee müssen folgende Tatsachen berücksichtigt werden. Der Anlagerungsvorgang innerhalb der Wolken dürfte im Winter sehr ähnlich verlaufen, gleichgültig, ob der Niederschlag den Erdboden als Regen oder als Schnee erreicht. Die Nullgradgrenze liegt in geringer Höhe über Grund und während der Wintermonate häufig unterhalb der Wolkenbasis. Die höhere Spurenstoffkonzentration im Schnee, die Abbildung 6 zeigt, ist auf das bessere „Auskämmen“ der Luft in der Grundsicht der Atmosphäre durch die langsam fallenden Schneeflocken zurückzuführen. Die aufnahmefähige Oberfläche der Schneeflocken ist viel größer als die von Regentropfen, und die Fallgeschwindigkeit der Schneeflocken ändert sich mit zunehmender Größe nicht oder nur wenig. Zudem legen die Schneeflocken infolge ihrer Taumelbewegung beim Fall einen größeren Weg durch die Atmosphäre zurück als die Regentropfen. Beim Fall durch die Atmosphäre unterhalb der Wolkenbasis nehmen sie daher die Spurenstoffe aus einem größeren Luftvolumen auf als die auf geradem Weg fallenden Regentropfen.

Der große Konzentrationsunterschied der SO<sub>4</sub>-Komponente im Regen und Schnee deutet darauf hin, daß die Anlagerungsvorgänge in der bodennahen Luftschicht mit ihrem winterlich hohen Schwefelgehalt stattfinden. Wir sind der Meinung, daß es sich dabei nicht nur um den Sulfatgehalt abgefangener Aerosolteilchen handelt, sondern auch zu einem wesentlichen Teil um die Absorption von SO<sub>2</sub> mit nachfolgender katalytischer Oxidation.

2.3. Die Beziehung zwischen Niederschlagsmenge und der Spurenstoffkonzentration im Regenwasser

Von verschiedenen Autoren wurden in den vergangenen Jahren Überlegungen angestellt, ob zwischen Spurenstoffkonzentration und Regenmengen eine Beziehung besteht. Die ersten Untersuchungen über diese Frage wurden von Angström und Högberg (20) in Schweden durchgeführt. Derartige Studien stehen in engem Zusammenhang mit Fragen des „rainout“ und „washout“, insbesondere, wenn die Analysen der Regenproben in verschiedenen Höhen in der Atmosphäre vorgenommen werden. Grundsätzlich sind Spurenstoffanalysen von Einzelniederschlägen von höherem meteorologischen Aussagewert als Analysen des über einen längeren Zeitraumes gesammelten Regens.

Die von uns simultan auf dem Kl. Feldberg/Taunus und in Frankfurt vorgenommenen Untersuchungen von Einzelniederschlägen waren mit dem Ziel angesetzt, die zusätzliche Anreicherung des Regens mit Spurenstoffen in der anthropogen verunreinigten Grundsicht des

Maintales aufzuzeigen. Bei geringer Regenmenge ist die Schwankungsbreite der Spurenstoffkonzentration im Regen recht beträchtlich. Sie nimmt mit zunehmender Regenmenge rasch ab. Hohe Werte der Spurenstoffkonzentration treten nur bei Regenmengen unter 2 mm auf. Es gibt jedoch auch einige wenige Fälle, bei denen geringe Spurenstoffkonzentrationen mit geringer Niederschlagshöhe einhergehen. In keinem Fall wurden aber hohe Spurenstoffkonzentrationen bei Niederschlagshöhen über 10 mm angetroffen. Das Verhältnis des Maximalwertes der Konzentration zum Minimalwert kann bei 1 mm Niederschlagshöhe noch 20 betragen, es sinkt bei 5 mm auf 10 und bei 20 mm auf 5 ab, wobei diese Abnahme ausschließlich auf einen Rückgang der maximal auftretenden Konzentrationen zurückzuführen ist. Die minimal gemessenen Spurenstoffkonzentrationen sind von der Niederschlagshöhe weitgehend unabhängig und werden durch atmosphärisches Spurenstoffangebot und Flüssigwassergehalt der Wolken begrenzt. Die Änderung des Verhältnisses Maximalkonzentration / Minimalkonzentration der Spurenstoffe im Niederschlag ist in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge in Abbildung 7 eingetragen, wobei der Vermutung Ausdruck verliehen wurde, daß die großen Schwankungen, die bei geringen Niederschlagshöhen auftreten, vorwiegend auf „washout“ und Verdampfung zurückzuführen sind. Diese Prozesse treten mit steigender Niederschlagshöhe immer mehr in den Hintergrund. Ein Ergebnis dieses Zusam-

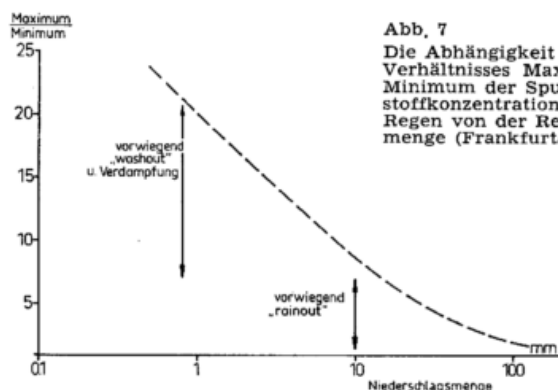


Abb. 7

Die Abhängigkeit des Verhältnisses Maximum/Minimum der Spurenstoffkonzentration im Regen von der Regenmenge (Frankfurt/M.)

menhanges ist die Abnahme der Mittelwerte der Spurenstoffkonzentration im Regen. Wir haben Mittelwerte für verschiedene Bereiche der Regenhöhe gebildet, die in folgender Tabelle wiedergegeben sind:

Tab. 6  
Mittelwerte der Spurenstoffkonzentration für verschiedene Regenhöhen

Frankfurt/M.	Niederschlags- höhe (mm)					
	0,3 unter	0,3-1,0	1,1-3,0	3,1-7,0	7,1-11,0	>11,0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	13,1	5,0	2,6	1,9	1,6	1,9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	9,3	5,8	2,6	2,0	1,7	1,2
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> (mg/l)	58,5	30,0	19,8	9,4	7,0	5,8
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	17,5	7,1	3,4	1,7	1,4	1,3
Zahl der Fälle:	8	22	42	49	20	15

Taunus-Observatorium	Niederschlags- höhe (mm)					
	unter 1,0	1,1-3,0	3,1-7,0	7,1-11,0	11,1-20,0	>20,0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	2,9	1,9	1,6	2,1	1,3	0,7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	3,5	2,6	1,9	2,8	1,4	0,7
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> (mg/l)	9,9	7,4	4,0	5,4	4,4	2,8
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	2,5	2,1	1,4	2,0	1,6	1,1
Zahl der Fälle:	4	12	17	13	8	8

Diese Werte sind in die doppel-logarithmische Skala der Abbildungen 8 und 9 eingetragen worden. Abbildung 8 zeigt, daß die in Frankfurt gewonnenen Werte von einem Potenzgesetz abweichen. Die Konzentrationsabnahme verläuft bei Niederschlagshöhen unter 2 mm steiler als

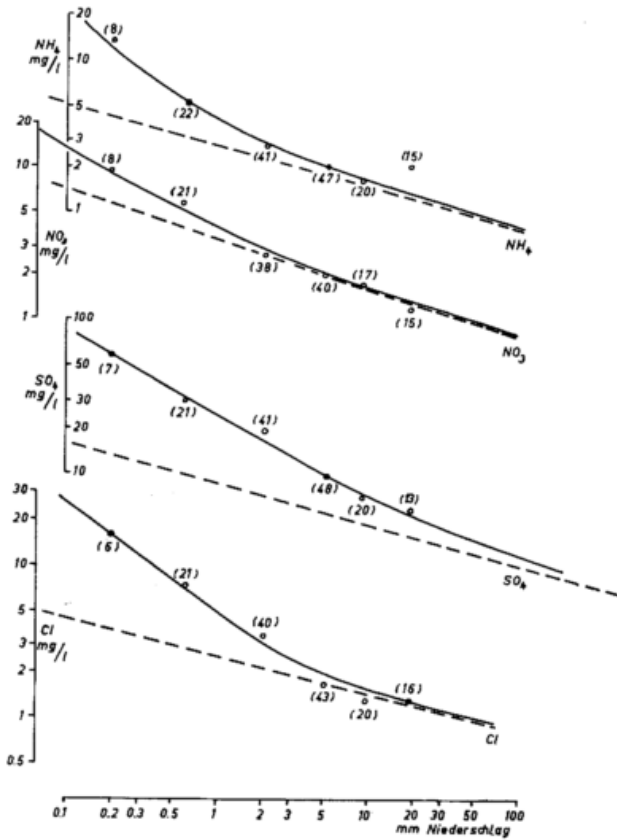


Abb. 8  
Zusammenhang zwischen Spurenstoffkonzentration im Niederschlag und der Regenmenge (Frankfurt/M.)

bei stärkeren Niederschlägen. Die Neigungen der Kurven aller vier Komponenten sind sehr ähnlich. In Abbildung 9 haben wir die Taunuswerte eingetragen. In diesem Falle entspricht der Verlauf der vier Kurven einem Potenzgesetz. Der Zusammenhang zwischen Spurenstoffkonzentration im Regenwasser (K) und der Niederschlagshöhe (h) kann durch die Beziehung ausgedrückt werden:

$$K = \text{const.} \times h^{-0,28}$$

wobei der Wert des Exponenten zwischen  $-0,25$  (im Falle der Chloride) und  $-0,33$  (im Falle der Nitrats) liegt. Die für den Taunus gewonnene mittlere Konzentrationsverteilung wurde als unterbrochene Gerade auch in Abbildung 8 eingezeichnet. Es ist deutlich zu erkennen, daß bei Niederschlagshöhen über 5 mm die Frankfurter Kurven gegen die in der doppel-logarithmischen Darstellung als Geraden eingetragenen Taunus-Funktionen konvergieren. Bei geringen Niederschlagshöhen ist dagegen eine Divergenz festzustellen. Grundsätzlich dürfte der Anteil des „rainout“ an der Spurenstoffkonzentration im Niederschlagswasser am Boden auf dem Kl. Feldberg und in Frankfurt gleich sein. Die im Vergleich zum Feldberg wesentlich höheren Werte der Spurenstoffkonzentration bei geringen Niederschlagshöhen in Frankfurt dürften folgende Erklärung finden:

1) Die Grundschicht der Atmosphäre im Maintal ist während der Wintermonate stark verunreinigt. Auswaschen der Spurenstoffe durch die diese Schicht durchfallenden Regentropfen erhöht deren chemische Konzentration. Der von Bodenquellen herrührende Strom zusätzlicher Spurenstoffe ist begrenzt, so daß bei starken Niederschlägen der Einfluß bodennaher

Spurenstoffe auf die Spurenstoffkonzentration im Regenwasser immer mehr zurücktritt.

2) Die teilweise Verdampfung der Tropfen führt ebenfalls zu einem Anstieg der Spurenstoffkonzentration im Regenwasser. Der Verdampfungseffekt wird sich in Frankfurt stärker bemerkbar machen als auf dem Kl. Feldberg, da die Fallstrecke durch einen wolkenfreien Raum in der Niederung größer ist als auf dem Kamm des Gebirges. Außerdem ist die Wirkung der Tropfenverdampfung stärker bei leichtem Regen als bei Starkregen.

Die unter 1) und 2) beschriebenen Effekte führen zu einer Konzentrationserhöhung gerade bei leichten Regenfällen. Aus diesem Grunde ist es einleuchtend, daß die Differenz der Spurenstoffkonzentration im Regenwasser zwischen den Stationen Kleiner Feldberg und Frankfurt bei geringen Niederschlagshöhen am größten ist und mit Zunahme der Niederschlagshöhen abnimmt. Bei sehr großen Niederschlagsmengen wird die konzentrationserhöhende Wirkung des Auswaschvorganges unterhalb der Wolkenbasis vernachlässigbar, die Wirkung des „rainout“ wird dominierend.

Wie bereits einleitend erwähnt, haben sich schon viele Forscher mit Zusammenhängen zwischen Niederschlagsmengen und Spurenstoffkonzentrationen im Regen beschäftigt. In Abbildung 10 haben wir die bisher veröffentlichten Ergebnisse anderer Autoren gemeinsam mit den eigenen dargestellt. Die Ordinate ist logarithmisch in relative Einheiten der Konzentration unterteilt, die Unterteilung der Abszisse entspricht dem Logarithmus der Niederschlagshöhe. Die oberen fünf Kurven — Angström - Hö g b e r g (20) in Schweden, G e o r -

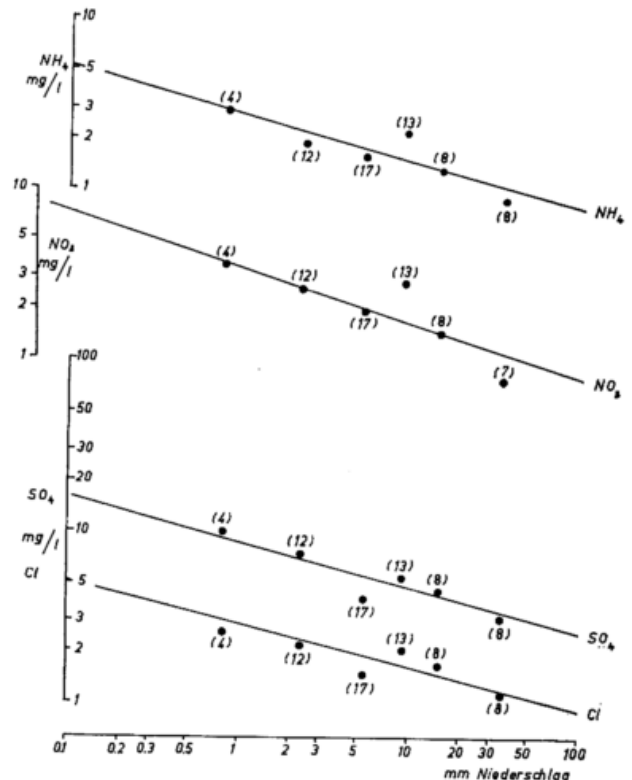


Abb. 9  
Zusammenhang zwischen Spurenstoffkonzentration im Niederschlag und der Regenmenge (Kl. Feldberg/Taunus)

g i i - W e b e r in St. Moritz (16), J u n g e (21) theoretische Verteilungsfunktion, die nur „washout“ berücksichtigt, P o d z i m e k und Mitarbeiter in der Tschechoslowakei (22) und S u g a w a r a und Mitarbeiter in Japan (23) — zeigen ähnlichen Verlauf. Sie haben eine fallende Tendenz mit zunehmender Regenmenge, was gleichbedeutend ist mit einem Anstieg des Exponenten der Funk-

tion, die den Zusammenhang zwischen Regenmenge und Spurenstoffkonzentration beschreibt. Die physikalisch-chemische Deutung dürfte die sein, daß mit zunehmender Regenmenge eine ständig wachsende Verdünnung der Lösung eintritt, die durch Begrenzung des Angebots an Spurenstoffen bedingt ist. Das ist besonders plau-

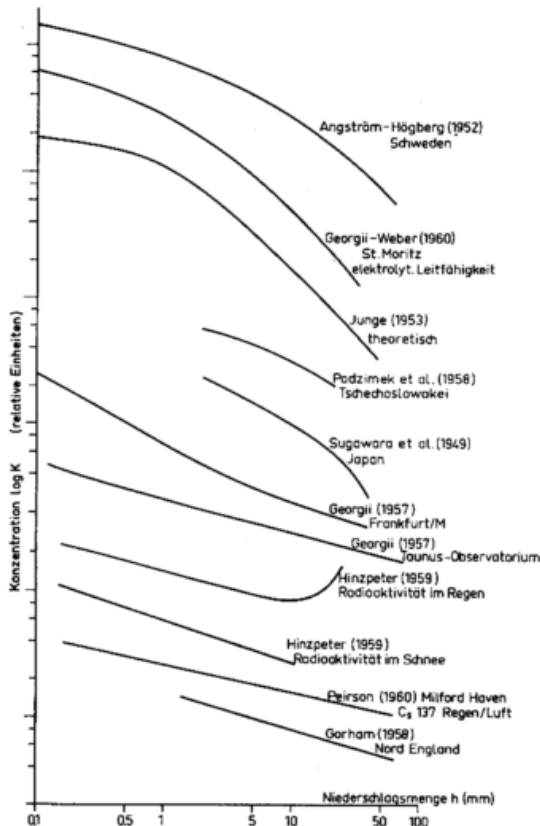


Abb. 10 Zusammenhang zwischen der Spurenstoffkonzentration im Regen und der Niederschlagsmenge auf Grund der Meßergebnisse verschiedener Autoren

sibel in Junges theoretischer Kurve, da sie rainout nicht berücksichtigt und ihr nur der Auswaschvorgang mit beschränktem Aerosolgehalt der Atmosphäre zugrunde liegt. Die beiden folgenden Verteilungsfunktionen, nämlich Georgii's Kurven für Frankfurt/M. und das Taunus-Observatorium, wurden bereits oben diskutiert. Eine sehr gute Übereinstimmung mit diesen Funktionen, die die Abnahme natürlicher Spurenstoffe im Regenwasser bei zunehmender Regenmenge beschreiben, haben die weiteren Funktionen, die in Abbildung 10 dargestellt sind. Es handelt sich dabei um die Verteilungen, die Hinzpeter, Becker und Reifferscheid (24) sowie Peirson, Crooks und Fisher (25) auf Grund der Konzentration radioaktiver Spaltprodukte im Regen ermittelten. Das gleiche gilt für den von Gorham (zitiert in (6)) in Nordengland bestimmten Zusammenhang. Man kann aus dieser Darstellung den Schluß ziehen, daß der Zusammenhang zwischen Spurenstoffkonzentration in Einzelniederschlägen und der Regenmenge weitgehend davon abhängig ist, ob es sich bei den inkorporierten Substanzen um natürliche, natürlich radioaktive Spurenstoffe oder um Spaltprodukte gehandelt hat. Neben dem Angebot an Spurenstoffen dürfen der Flüssigwassergehalt der Wolken, Nachschub an Flüssigwasser und der Verdampfungseffekt die die Konzentration bestimmenden Faktoren sein. Über jeden einzelnen dieser Parameter ist jedoch unsere Kenntnis noch sehr gering.

Dingle und Gatz (26) haben kürzlich das Auswaschen radioaktiver Spaltprodukte durch den Regen untersucht. In ihrer Arbeit diskutieren sie u. a. die

Beziehung zwischen Spurenstoffkonzentration im Regen und Regenmenge, die sich bei unseren Taunus-Messungen in reiner Luft zu

$$K = \text{const.} \times h^{-0.28}$$

ergab.

Diese von den beiden Autoren als „Georgii-Beziehung“ bezeichnete Formel ist nach ihrer Auffassung nur auf ein großes Kollektiv von Einzelregenfällen anwendbar. Von vier Niederschlägen, die Dingle und Gatz im Jahre 1962 analysierten, würden drei der Beziehung

$$K = 4,4 \times h^{-0.26}$$

genügen, während der vierte Meßpunkt stark abweicht. Wir stimmen mit Dingle und Gatz darin voll überein, daß sich ein formelmäßig ausdrückbarer Zusammenhang nur dann in guter Annäherung finden läßt, wenn man die Ergebnisse der über einen längeren Zeitraum analysierten Niederschläge verarbeitet. Es ist weiterhin zu bedenken, daß in reiner Luft das Spurenstoffangebot konstanter ist als dies für das Angebot radioaktiver Spaltprodukte — besonders in den Jahren 1960, 1961 und 1962 — zu erwarten ist. Die Streuung unserer Werte dürfte daher von Natur aus geringer sein als die der von Dingle und Gatz verarbeiteten.

#### 2.4. Verteilung der Spurenstoffkonzentration im Regen innerhalb der Wolken.

Im Rahmen der Untersuchungen des Projektes „Schauer“ wurden im Jahre 1955 Niederschlagsanalysen in unterschiedlicher Höhe auf Hawaii vorgenommen. Abbildung 11 zeigt einen schematischen Querschnitt durch den Mauna Loa — Mauna Kea Sattel mit der typischen Lage der Stauwolke nach Mordy (27). Längs der Sattelstraße waren mehrere Regensammler aufgestellt. Im allgemeinen wurde der Regen täglich gesammelt und auf seinen Salzgehalt analysiert. Die Ergebnisse der Analysen wurden von E. Eriksson (28) publiziert. Für unsere Betrachtungen haben wir vier der Regensammler ausgewählt, die sich dadurch auszeichnen, daß sich zwei der Geräte stets unterhalb, die beiden anderen innerhalb der orographischen Wolke befinden. Die betreffenden Regensammler sind in Abbildung 12 durch Pfeil gekennzeichnet; sie befinden sich in 300 m, 600 m und 2000 m Höhe. Wenn man die Ergebnisse der Salzgehaltanalysen in der bisher geübten

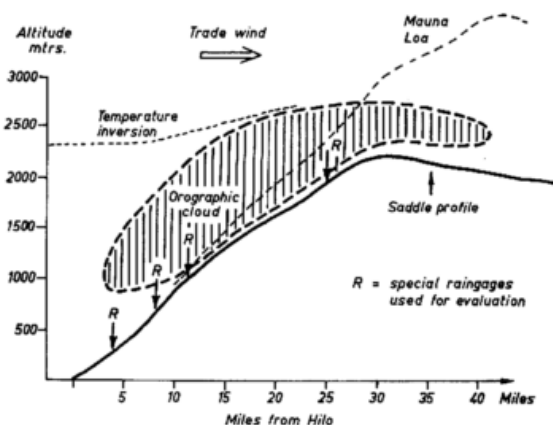


Abb. 11 Die geographische Lage des Mauna Loa — Mauna Kea Sattels auf Hawaii (nach Mordy)

Weise darstellt, ergibt sich Abbildung 12. Der Salzgehalt der Einzelniederschläge wurde in Abhängigkeit von der Regenmenge aufgetragen. Es ist zu berücksichtigen, daß es sich im vorliegenden Falle nicht immer um Einzelregenfälle handeln wird, da die Leerung der Sammelgeräte nur in 24stündigen Zeitintervallen erfolgen konnte. Man erkennt, daß in 300 m Höhe und in

600 m Höhe, d. h. unterhalb der Wolkenbasis, eine Beziehung zwischen Salzgehalt des Regens und Niederschlagshöhe existiert, wenngleich die Streuung größer ist als bei unseren Ergebnissen. In 1000 m und in 2000 m Höhe, d. h. in der Wolke selbst, ist jedoch keinerlei Zusammenhang zwischen Salzkonzentration und Regen-

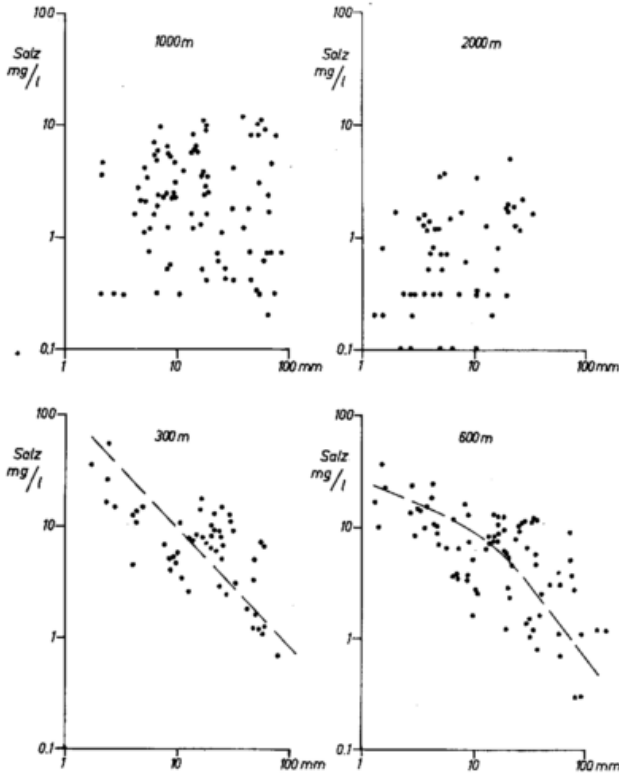


Abb. 12  
Zusammenhang zwischen Salzgehalt und Regenmenge an Meßstellen in unterschiedlicher Höhe auf Hawaii

menge festzustellen. An den beiden höher gelegenen Stationen wurde der Regen in der Wolke selbst, in der er produziert wurde, gesammelt. Die Salzkonzentration der Regentropfen innerhalb der Wolke wird lediglich durch „rainout“ bestimmt. Dieses Ergebnis führt zwangsläufig zu dem Schluß, daß erst die unterhalb der Wol-

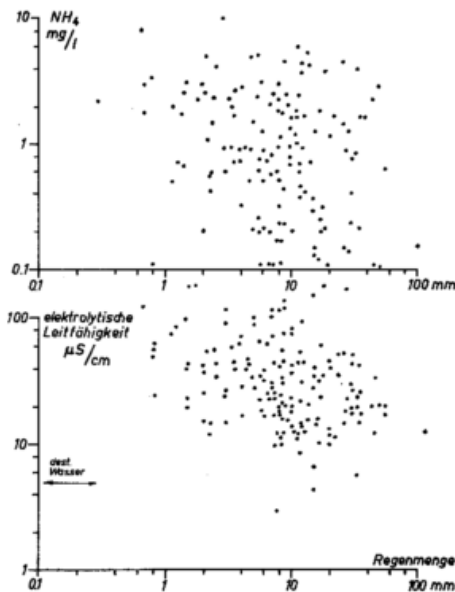


Abb. 13  
Auswertung der  $\text{NH}_4$ -Konzentration und der elektrolitischen Leitfähigkeit des Niederschlages auf der Zugspitze in Abhängigkeit von der Regenmenge

kenbasis wirksamen Prozesse, nämlich „washout“ und teilweise Tropfenverdampfung zu dem Ergebnis führen, daß sich uns als Beziehung zwischen Abnahme der Spurenstoffkonzentration bei Zunahme der Niederschlagsmenge darstellt. Da wir annehmen dürfen, daß die Tropfenverteilung heftiger Regen eine andere ist als die leichter Niederschläge, ergibt sich weiterhin, daß innerhalb der Wolke die Spurenstoffkonzentration der Tropfen unabhängig von deren Größe ist.

Um diesen Effekt weiter zu verfolgen, wurden von April 1961 bis einschließlich April 1962 auf der Bergwetterwarte auf dem Zugspitzgipfel in 2966 m Höhe Proben von 156 Einzelniederschlägen gesammelt und analysiert. Bei dieser Arbeit leistete uns das Personal des Deutschen Wetterdienstes auf der Zugspitze freundliche Unterstützung, die wir hier dankbar anerkennen möchten. In Abbildung 13 haben wir die Meßergebnisse einiger der analysierten Komponenten eingetragen. Das Bild der übrigen Komponenten unterscheidet sich hier-

von nicht. Sowohl im Falle des  $\text{NH}_4$  als auch der elektrolitischen Leitfähigkeit zeigt sich kein Zusammenhang zwischen Konzentration der Spurenstoffe im Regenwasser und der Regenmenge. Das Ergebnis zeigt Übereinstimmung mit den Hawaii-Analysen in Höhen über 1000 m. Ähnlich wie dort steckt der Gipfel der Zugspitze fast immer in Wolken, wenn Niederschlag fällt, und auch an dieser Meßstelle zeigt sich wiederum, daß der rainout in den Wolken allein nicht ausreichend ist, um eine funktionelle Beziehung zwischen Spurenstoffkonzentration und Regenmengen herzustellen.

Wir können die Ergebnisse der Kapitel 2.3. und 2.4. folgendermaßen zusammenfassen. In erster Näherung lassen sich vier Typen des Zusammenhanges zwischen Spurenstoffkonzentration einzelner Niederschläge und der Regenmenge aufstellen, die in Abbildung 14 schematisch wiedergegeben sind:

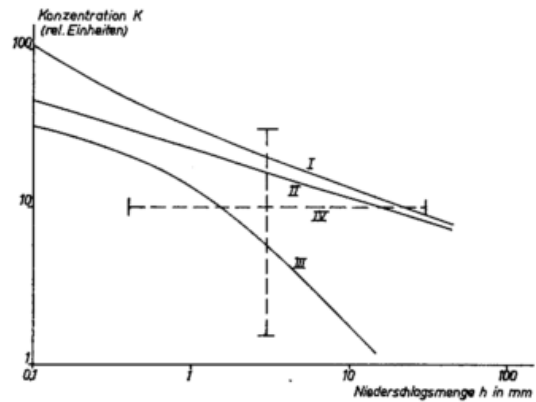


Abb. 14  
Die vier Typen der Beziehung zwischen Spurenstoffkonzentration und Regenmenge

- I Frankfurt a. M. (Georgii)
- II a) Kleiner Feldberg/Taunus (Georgii)
- b) 7 deutsche Stationen (Hinzpeter)
- c) Milford Haven (Peirson)
- d) Bedford (USA) (Martell)
- e) Nord-England (Gorham)
- III a) Ultuna (Anderson-Högberg)
- b) St. Moritz (Georgii-Weber)
- c) Hawaii (600 m) (Proj. „Shower“)
- d) theoretische nach Junge
- e) Japan (Sugawara)
- IV a) Zugspitze (3000 m) (Georgii)
- b) Hawaii (2000 m) (Proj. „Shower“)

Typ I wurde im Rahmen unserer Untersuchungen in Frankfurt/M. in stark verunreinigter Luft gefunden. Die Abnahme der Spurenstoffkonzentration mit ansteigender Regenmenge ist bei Regenfällen unter 1 mm stärker als bei größeren Regenmengen, wo sich die Kurve an Typ II anschmiegt. Die Differenz zwischen Typ I und Typ II dürfte durch das Auswaschen der anthropogenen Spurenstoffe in der Grundsicht der Atmosphäre zu erklären sein.

Typ II entspricht dem Verlauf, wie er auf dem Taus-Observatorium, Kleiner Feldberg, gefunden wurde, das in 800 m Höhe oberhalb der verunreinigten bodennahen Luftschicht liegt. Die Verteilung läßt sich durch eine einfache Potenzfunktion wiedergeben. Der negative Exponent liegt zwischen 0,25 und 0,35. Eine entsprechende Verteilung wurde von anderen Forschern an anderen Meßstellen ebenfalls gefunden. Es sind in diesem Zusammenhang zu nennen M. Hinzpeter, der die Niederschlagsaktivität an sieben deutschen Stationen untersuchte, Peirson und Martell, die die Konzentrationen radioaktiver Spaltprodukte im Regen in Milford Haven (Großbritannien) bzw. in Belford (USA) untersuchten, sowie chemische Analysen des Niederschlags durch Gorham in Nordengland.

Typ III Diese Verteilung zeichnet sich dadurch aus, daß der negative Exponent der Potenzfunktion nicht konstant ist, sondern bei zunehmender Regenmenge ebenfalls größer wird. Das deutet auf eine wachsende Verdünnung des Regenwassers bei stärkeren Niederschlägen und damit auf ein beschränktes Spurenstoffangebot hin. Entsprechend dieser Annahme wird eine Verteilung nach Typ III im allgemeinen auch nur an Meßstellen gefunden, die sich durch reine Luft auszeichnen. Es sind dies St. Moritz (Schweiz), Ultuna (Schweden), Hawaii (unterhalb der orographischen Wolke) sowie zwei Meßstellen in Japan und der Tschechoslowakei. Die theoretische Verteilungsfunktion nach Junge hat gleichfalls die Voraussetzung eines begrenzten Spurenstoffangebots.

Typ IV Mit diesem Typ soll die Feststellung beschrieben werden, daß bei Niederschlägen auf Gipfelstationen keinerlei Zusammenhang zwischen Spurenstoffkonzentration in Niederschlag und Niederschlagshöhe auftritt, wenn die Bergmeßstelle in Wolken steckt. Beobachtungen dieser Art liegen vor von der Zugspitze und aus Hawaii bei Messungen innerhalb der orographischen Wolke.

**2.5. Detailanalyse der Spurenstoffkonzentration im Verlauf einzelner Niederschläge.**

Im vorangegangenen Kapitel haben wir das Gesamtvolumen des Niederschlagswassers eines jeden Einzelalles betrachtet. Jede Analyse eines Regenfalles gibt in einem Koordinatensystem mit der Spurenstoffkonzentration als Ordinate und der Regenmenge als Abszisse somit nur einen Meßpunkt. Es ist jedoch von besonderem Reiz, zu untersuchen, wie sich die Spurenstoffkonzentration während des Verlaufs dieser Regenfälle verhält, ob sie fluktuiert und welcher Art diese Schwankungen sind. Es bestand die Hoffnung, durch solche Detail- oder Differentialanalysen einen besseren Einblick in den äußerst komplexen Mechanismus des Auswaschprozesses zu gewinnen.

Die Untersuchungen wurden zunächst damit begonnen, daß Niederschlagsproben im Verlauf einzelner Regenfälle gesammelt und analysiert wurden. Gleichzeitig wurde die Regenintensität (mm/h) und bei einigen Messungen auch die Konzentration der Aitkenkerne und der großen Kerne bestimmt. Die Aitkenkernzahl wurde mit einem automatischen Kernzähler nach Verzar, die Konzentration der großen und der Rieskerne mit einem kontinuierlich registrierenden Konimeter eigener Konstruktion gemessen. Abbildung 15 zeigt das typische Beispiel eines winterlichen Warm-

frontregens, der am 25. Februar 1960 von 13 bis 18 Uhr in Frankfurt/M. niederging. Die Konzentration von  $\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4$  zeigt kurz nach Beginn des Regens bei gleich-

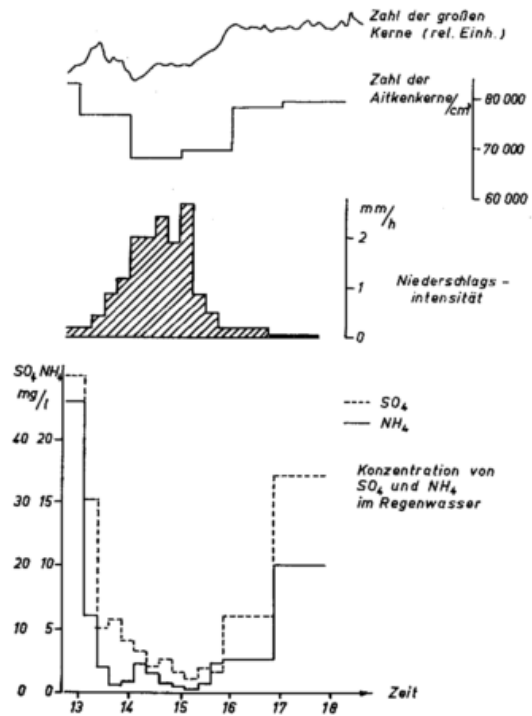


Abb. 15  
Detailanalyse eines Warmfrontregens vom 25. 2. 1960

zeitig zunehmender Regenintensität einen scharfen Rückgang und erreicht ein Minimum etwa um 15 Uhr, das mit dem Maximum der Regenintensität zusammenfällt. Mit dem Rückgang der Regenintensität ist ein erneuter Anstieg der Spurenstoffkonzentration im Regenwasser, insbesondere des  $\text{SO}_4$ , verknüpft. Die Konzentration des Aerosols in der bodennahen Luftschicht wird durch den niedergehenden Regen nur wenig beeinflusst. Die Aitkenkernkonzentration geht von 80 000/ccm auf 65 000/ccm während des Maximums der Niederschlagsintensität zurück. Wahrscheinlich ist die Spurenstoffproduktion im Gebiet einer Großstadt so intensiv, daß in der bodennahen Luftschicht stets ausreichend Nachschub zum Ersatz der ausgewaschenen Teilchen bereit steht. Es konnte ganz allgemein beobachtet werden, daß nur Niederschlagsintensitäten über 1 mm/h zu einem Rückgang der Konzentration der Aitkenkerne und der „großen“ Kerne in der bodennahen Luftschicht führen. Es darf daher die Bedeutung des Auswaschens des Aerosols durch fallende Regentropfen nicht zu hoch eingeschätzt werden.

Die Analyse einer großen Zahl Niederschlagsproben während des Verlaufs von Regenfällen auf mehrere Komponenten kostet großen Arbeits- und Zeitaufwand. Da es nicht möglich ist, die Konzentration einzelner Ionen-Konzentrationen zu registrieren, sind wir dazu übergegangen, die elektrolytische Leitfähigkeit als Indikator der Gesamtspurenstoffkonzentration während des Regens fortlaufend zu registrieren. Außerdem wurde der pH-Wert zur Angabe der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration registriert.

Der Niederschlag wurde mittels eines Kunststofftrichters von 0,5 m<sup>2</sup> Oberfläche aufgefangen, der auf dem Dach des Institutsgebäudes angebracht war und täglich gründlich gesäubert wurde. Das Regenwasser wurde durch eine Rohrleitung durch zwei Durchflußmeßzellen geleitet, die als Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes dienen. Die Platinelektroden waren mit einer dünnen Schicht Platin-

Chlorid überzogen, um Polarisation zu verhindern. Bei einigen Messungen wurde auch die  $\beta$ -Aktivität des Regenwassers im Verlauf des Niederschlags mittels eines Großflächenzählrohrs registriert. Dabei wurde ein Meßverfahren angewandt, wie es in ähnlicher Form von Jacobi (29) erprobt worden war.

Die kontinuierliche Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit im Verlauf der Niederschläge erlaubt nun einen raschen Rückschluß auf das Verhalten der Spurenstoffkonzentration im Regenwasser während des Regens. Im folgenden seien aus der großen Zahl der gewonnenen Registrierungen einige typische Fälle diskutiert.

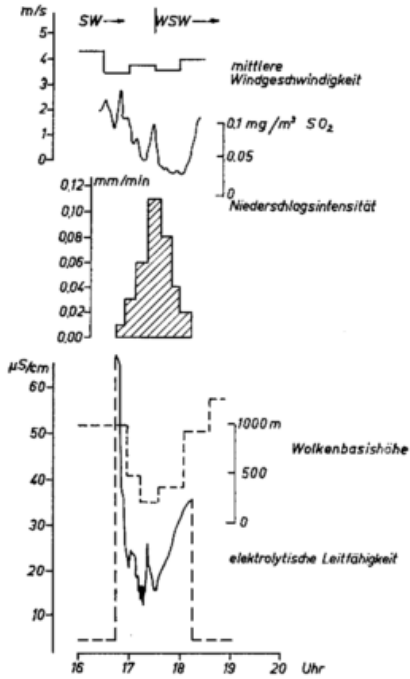


Abb. 16  
Detailanalyse eines einzelnen Schauers vom 13. 1. 1962

Abbildung 16 zeigt das Beispiel eines Schauers. Die elektrolytische Leitfähigkeit als Indikator für die Spurenstoffkonzentration fällt nach Einsetzen des Regens

rasch ab. Zu gleicher Zeit steigt die Regenintensität stark an. Mit Abnahme der Niederschlagsintensität ist ein erneuter Anstieg der Spurenstoffkonzentration im Regen verknüpft. Wir haben hier ein typisches Beispiel des inversen Verlaufs von Niederschlagsintensität und Spurenstoffkonzentration vor uns. Fortlaufende Beobachtungen der Wolkenbasishöhe, die auf dem Rhein-Main-Flughafen durchgeführt werden, zeigen weiterhin, daß die Höhe der Wolkenuntergrenze gegen Ende des Schauers anstieg. Das hat aber eine vertikale Ausdehnung der wolkenfreien Zone und damit eine Vergrößerung der Fallhöhe der Regentropfen durch einen mit Feuchte nicht gesättigten Luftraum zur Folge. Die teilweise Verdampfung der Regentropfen führt zu einer Erhöhung der Konzentration der Lösung. Der Einfluß der Änderung der Wolkenbasishöhe auf die Tropfenverdampfung und damit auf die Spurenstoffkonzentration im Regen ist von Hosler, Salter und Kruger (30) diskutiert worden. Die Ergebnisse dieser Registrierung sind in guter Übereinstimmung mit den Anschauungen der oben genannten Autoren, wenngleich wir auf Grund der zahlreichen untersuchten Fälle der Überzeugung sind, daß die Höhe der Wolkenbasis und ihre Schwankungen während des Niederschlags keinen dominierenden Faktor für die Spurenstoffkonzentration im Regen darstellen. Eingehende Untersuchungen über die Tropfenverdampfung während des Falles von Regentropfen im wolkenfreien Raum werden zur Zeit durchgeführt.

Abbildung 17 zeigt die Schwankungen der Spurenstoffkonzentration während einer Folge von mehreren Schauern. Aus der Fluktuation der Niederschlagsintensität läßt sich leicht das Auftreten von 6 stärkeren schauerartigen Niederschlägen entnehmen, die durch leichten Zwischenregen verknüpft sind. Die elektrolytische Leitfähigkeit des Regenwassers reagiert spontan auf das Einsetzen eines jeden neuen Schauers durch eine Konzentrationsspitze. Diese deutet darauf hin, daß jeder Schauer einer eigenen Zelle, d. h. einem eigenen Wolkensystem entstammt, und daß während des Entwicklungsstadiums eine Anreicherung von Spurenstoffen in der Wolkenuft durch „rainout“ stattgefunden hat. Im Verlauf des Schauers sinkt die Spurenstoffkonzentration im Regenwasser wieder stark ab.

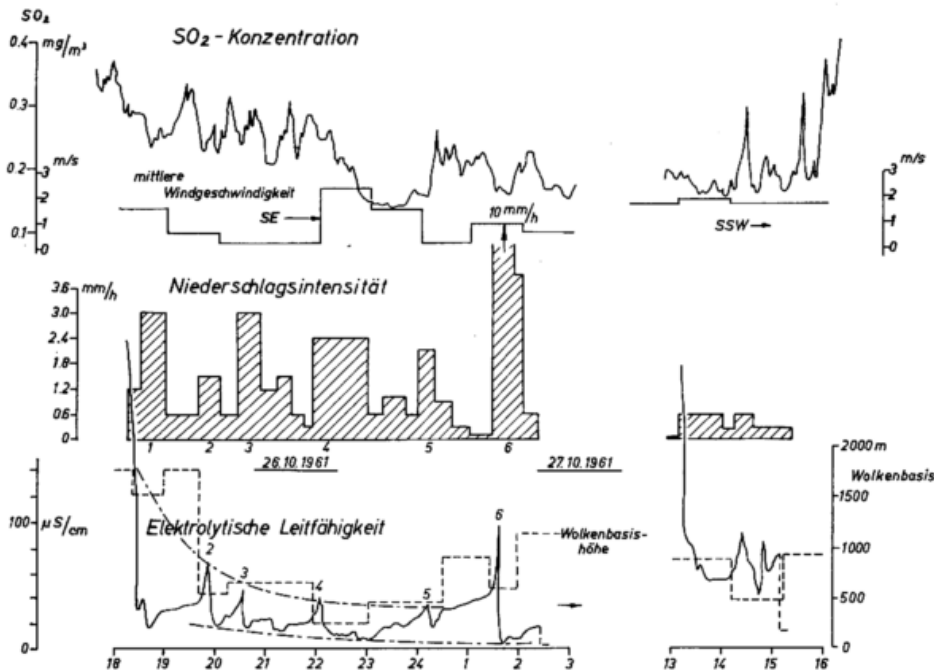


Abb. 17  
Detailanalyse einer Folge von Schauern vom 27. 10. 1961

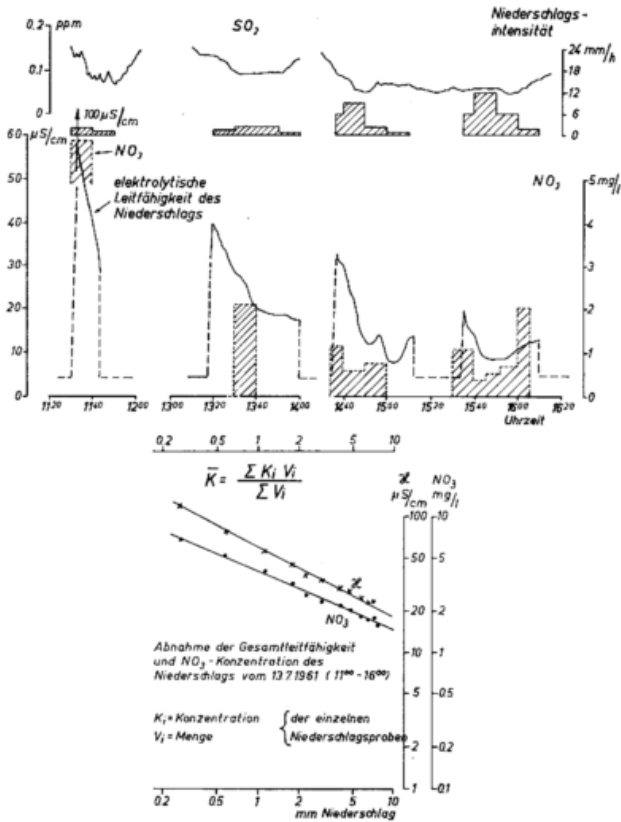


Abb. 18

Detailanalyse von vier Rückseitenschauern vom 13. 7. 1961

Man erkennt weiterhin, daß im Verlauf der Schauerreihe diese Spitzenwerte der elektrolytischen Leitfähigkeit einen abnehmenden Trend aufweisen, ein Zeichen dafür, daß die Nachlieferung von Spurenstoffen in die Wolke begrenzt ist. Nur Schauer Nr. 6 bildet eine Ausnahme durch überhöhte Spitze der Spurenstoffkonzentration. Er weist allerdings auch eine extrem hohe Niederschlagsintensität auf. Wir haben in Abbildung 17 außerdem noch die SO<sub>2</sub>-Konzentration der Außenluft und die Windgeschwindigkeit eingetragen.

Abbildung 18 zeigt wiederum eine Folge von Schauern, die zwischen 11 Uhr und 16 Uhr niedergegangen sind. In diesen Fällen handelt es sich um isolierte Schauer, die nicht durch einen Zwischenregen verbunden waren. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei allen Schauern fällt die elektrolytische Leitfähigkeit im Verlauf und erreicht schließlich Werte, die von denen des destillierten Wassers nicht mehr stark abweichen. Beachtung verdient jedoch die Tatsache, daß die elektrolytische Leitfähigkeit zu Beginn des nachfolgenden Schauers jeweils höher ist als am Ende des vorangegangenen. Zwei Umstände dürften hierfür maßgebend sein. Einmal findet in der regenfreien Zwischenperiode eine erneute Zufuhr von Spurenstoffen statt, zum anderen dürfte, wie bereits oben erwähnt, jeder Schauer sich in einer eigenen Zelle entwickelt haben. Während des Reifeprozesses dieser Schauerwolke haben die verschiedenen Vorgänge der Inkorporation von Spurenstoffen in die Wolken-elemente innerhalb der Wolke stattgefunden. Neben der elektrolytischen Leitfähigkeit des Regenwassers sind einige Kontrollanalysen seiner NO<sub>3</sub> Konzentration eingetragen, die sich gut in das Gesamtbild einfügen. Die gleichfalls eingetragene SO<sub>2</sub>-Konzentration der Außenluft zeigt eine geringe Abnahme während der Schauer und einen erneuten Anstieg unmittelbar nach Ende des Schauers. Es sei darauf hingewiesen, daß in Abbildung 18 die SO<sub>2</sub>-Konzentration in ppm angegeben ist, wobei 0,1 ppm = 0,28 mg/m<sup>3</sup> entspricht. In der unteren Darstellung der Abbildung 18 haben wir die

Gesamtleitfähigkeit der vier Schauer sowie die Gesamt-NO<sub>3</sub>-Konzentration in Abhängigkeit von der Regenmenge aufgetragen. Mit Zunahme des Gesamtniederschlags geht eine Verdünnung des Spurenstoffgehaltes einher. Diese Interpretation über die Gesamtregenmenge zeigt, daß wir es im vorliegenden Fall mit einem wirklichen Auswaschprozeß zu tun haben, mit einer nach einem Potenzgesetz verlaufenden Abnahme der Spurenstoffkonzentration. Die elektrolytische Leitfähigkeit des Regenwassers zu Beginn des ersten Schauers ist um den Faktor 5 höher als die des Regenwassers, das am Ende des letzten Schauers analysiert wurde.

Abbildung 19 zeigt ein Beispiel eines Landregens. Wir haben wiederum die vier gleichzeitig registrierten Komponenten Windgeschwindigkeit (m/sec), SO<sub>2</sub>-Konzentration (mg/m<sup>3</sup>), Regenintensität (mm/h) und die elektrolytische Leitfähigkeit des Regenwassers (μS/cm) dargestellt. Dieser Aufgleitregen war mit dem Durchzug einer Warmfront verknüpft. Man erkennt, daß die elektrolytische Leitfähigkeit zunächst während der ersten beiden Stunden des Regens abnimmt und dann

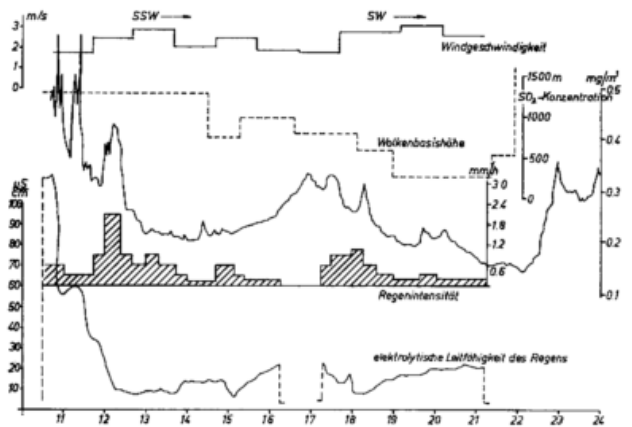


Abb. 19

Detailanalyse eines Landregens vom 23. 10. 1961

mehr oder weniger konstant bleibt. Dieses Verhalten ist typisch für die Fälle, in denen die Spurenstoffkonzentration im Warmfrontregen registriert wurde. Die Fluktuationen der elektrolytischen Leitfähigkeit sind weitaus geringer als bei Schauern.

Es ist interessant, festzustellen, daß die SO<sub>2</sub>-Konzentration der Außenluft einen ähnlichen Trend aufweist wie die Spurenstoffkonzentration im Regenwasser. Während der ersten beiden Stunden nimmt die SO<sub>2</sub>-Konzentration bei heftiger Fluktuation von 0,6 mg/m<sup>3</sup> auf 0,2 mg/m<sup>3</sup> ab. Nach 15 Uhr bei sehr geringer Niederschlagsintensität und besonders während der regenfreien Perioden zwischen 16 Uhr und 17 Uhr ist ein Anstieg der SO<sub>2</sub>-Konzentration zu beobachten, die nach erneutem Einsetzen des Regens rasch wieder zurückgeht.

Abbildung 20 zeigt einen ähnlichen Fall eines Warmfrontregens. Der Verlauf der elektrolytischen Leitfähigkeit ist dem in Abbildung 19 wiedergegebenen sehr ähnlich. Die Wolkenbasishöhe scheint bei Aufgleitregen von wesentlich geringerem Einfluß auf die Spurenstoffkonzentration zu sein als bei Schauern. Einzelheiten über Zusammenhänge zwischen dem Verlauf der SO<sub>2</sub>-Konzentration im Aufgleitregen und der Spurenstoffkonzentration im Niederschlagswasser wurden von Georgii (31) an anderer Stelle beschrieben.

Zu den von uns gemessenen Werten der elektrolytischen Leitfähigkeit und den dadurch ausgedrückten Spurenstoffkonzentrationen zeigt ein Vergleich mit den Werten anderer Autoren, daß die elektrolytische Leitfähigkeit des Regenwassers an unseren Meßstellen

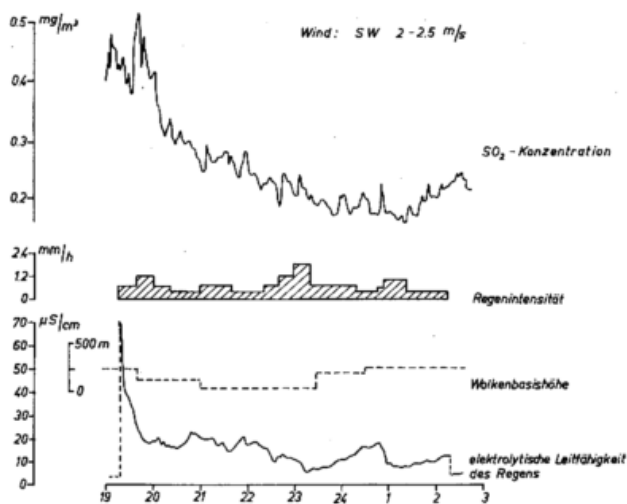


Abb. 20  
Detailanalyse eines Landregens vom 7./8. 11. 1961

etwa um den Faktor 2 höher ist als von Siksnā (15) in Schweden und um den Faktor 3—5 höher als von Mukherjee (32) in Indien gefunden.

Abbildung 21 zeigt einen schauerartigen Warmfrontregen, der mit einem labilen Aufgleitprozeß verbunden ist. Er setzt als leichter Regen mit geringer Niederschlagsintensität ein. Im Verlauf dieses ersten Teils

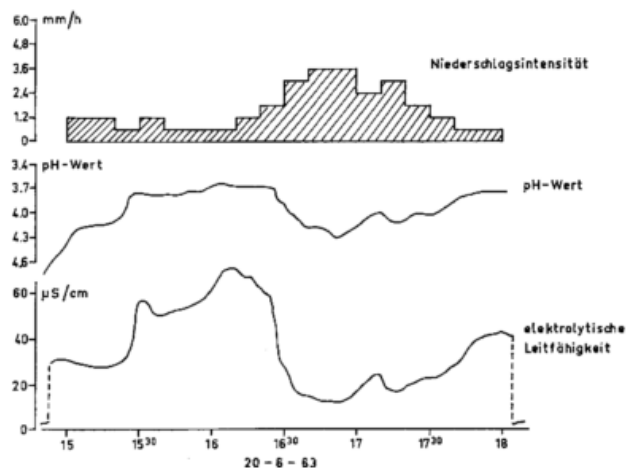


Abb. 21  
Detailanalyse eines Schauers vom 20. 6. 1963

des Regens — etwa bis 16,10 Uhr — ist ein Anstieg der elektrolytischen Leitfähigkeit festzustellen, gleichzeitig verschiebt sich der pH-Wert des Regenwassers zu saueren Werten. Erst mit stärkerer Zunahme der Regenintensität, d. h. mit dem schauerartigen Charakter, nimmt der Spurenstoffgehalt des Regenwassers ab, was sich in dem Rückgang der elektrolytischen Leitfähigkeit und der Zunahme des pH-Wertes ausdrückt. Änderungen der elektrolytischen Leitfähigkeit gehen mit Änderungen des pH-Wertes einher und runden dadurch das Bild über die Spurenstoffkonzentration des Niederschlags ab. Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß in der vorliegenden Darstellung die Zeitskala um den Faktor 3 gedehnt wurde.

Abschließend sei eine besonders interessante Registrierung dargestellt (Abb. 22), die die Änderung der Spurenstoffkonzentration beim Übergang von Regen in Schnee zeigt. Neben der elektrolytischen Leitfähigkeit und dem pH-Wert wurde im vorliegenden Falle auch die Gesamt-beta-Aktivität registriert. Bemerkenswert ist der Anstieg der Radioaktivität im Niederschlag von Regen über Schneeregen zu Schneefall, während die elektrolytische Leitfähigkeit zu gleicher Zeit stark zurückgeht. Die Niederschlagsintensität steigt während

des Rückganges der elektrolytischen Leitfähigkeit an und fluktuiert stärker, ein Ausdruck des schauerartigen Charakters des Niederschlags.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Spurenstoffkonzentration im Verlauf von über 60 Einzelniederschlägen lassen sich folgendermaßen zusammenfassend darstellen: Zu diesem Zweck werden die Niederschläge

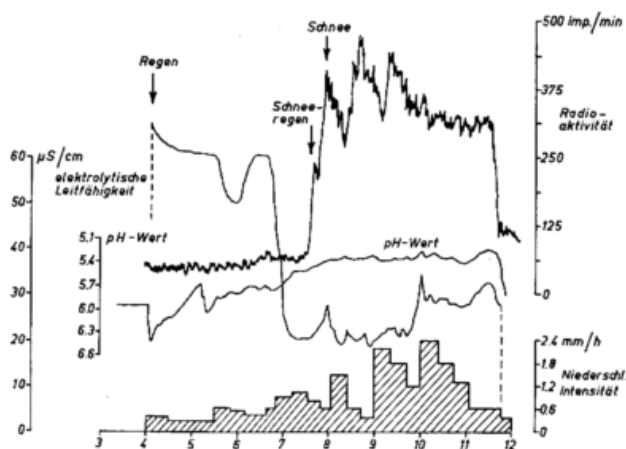


Abb. 22  
Detailanalyse eines Schneefalles vom 18. 12. 1962

in drei Typen eingeteilt: 1) Schauer, 2) eine Folge mehrerer Schauer und 3) Landregen. Bei Niederschlägen dieser Typen zeigt die Spurenstoffkonzentration im Verlauf der Regenfälle einen charakteristischen Verlauf, der in Abbildung 23 dargestellt ist. Naturgemäß ist hier von einer Vereinfachung und Schematisierung Gebrauch gemacht worden, um das typische Verhalten des Verlaufs der elektrolytischen Leitfähigkeit und damit des Spurenstoffgehaltes des Regenwassers herauszustellen.

Einzelschauer zeigen immer einen Verlauf der Spurenstoffkonzentration invers zur Intensität des Niederschlags. Im Verlauf einer Serie von mehreren Schauern zeigt die Spurenstoffkonzentration insgesamt eine Abnahme. Entsprechend der starken Variation der Niederschlagsintensität sind auch die Fluktuationen der elektrolytischen Leitfähigkeit sehr stark. Diese Schwankungen sind verknüpft mit der Zunahme bzw. Abnahme der Niederschlagsintensität, wobei sich die einzelnen Schauer der Folge zuordnen lassen. Meist drückt sich das Einsetzen eines weiteren Schauers durch eine

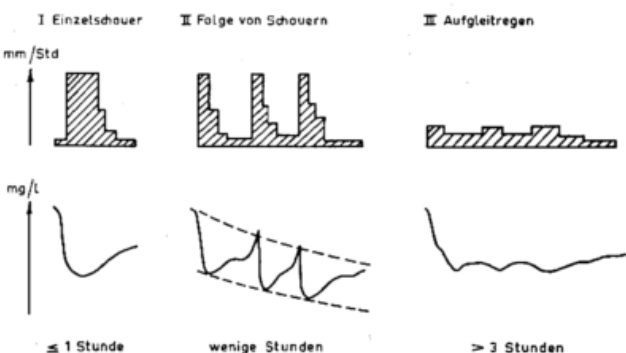


Abb. 23  
Schematische Darstellung des Zusammenhanges zwischen Intensität und Spurenstoffkonzentration bei verschiedenen Niederschlagstypen

Konzentrationspitze aus, der ein rascher Abfall der elektrolytischen Leitfähigkeit folgt. Im Gegensatz hierzu ist der Verlauf der Spurenstoffkonzentration bei länger währendem Landregen viel gleichmäßiger. Im allgemeinen wird zu Beginn eine zunächst rasche, dann langsame Abnahme der Spurenstoffkonzentration

beobachtet, die dann im weiteren Verlauf des Regens konstant bleibt. Weder die Niederschlagsintensität noch die elektrolytische Leitfähigkeit zeigen kurzperiodische heftige Fluktuation. Es darf aus diesen Ergebnissen wohl geschlossen werden, daß der Zusammenhang zwischen Niederschlagsintensität und Spurenstoffkonzentration besonders bei Schauern sehr eng ist. Die Schwankungen der Niederschlagsintensität wiederum besitzen eine enge Beziehung zu Prozessen, die im Bereich der Schauerwolken selbst wirksam sind. Es wird daraus geschlossen, daß die Fluktuation der Spurenstoffkonzentration im Regenwasser bei Schauern hauptsächlich durch Änderungen der Anlagerungszeit und Bedingungen im Innern der Wolke verursacht werden und weniger durch Vorgänge, die sich unterhalb der Wolkenbasis abspielen.

**2.6. Zusammenhang zwischen der Niederschlagsintensität und der Spurenstoffkonzentration im Regenwasser.**

Die Registrierungen der Spurenstoffkonzentration im Verlauf von Schauern zeigten, daß in der Mehrzahl der Fälle hohe Spurenstoffgehalte des Regenwassers bei geringer Niederschlagsintensität auftreten und umgekehrt. Dieser Befund wurde für eine größere Zahl Schauer genauer untersucht. Die in diese Darstellung eingetragenen Beispiele sind nach steigender Regenintensität angeordnet. Alle Fälle zeigen eine Abnahme der Spurenstoffkonzentration bei Zunahme der Intensität des Niederschlages. Im rechten Teil der Abbildung wurden die zehn Beispiele zusammengefaßt. Die aus den 10 Fällen gemittelte Kurve zeigt, daß zwischen Spurenstoffkonzentration und Intensität der Schauer die Beziehung besteht

$$K = \text{const} \times J^{-0,33}$$

Diese Gleichung beschreibt die Beziehung zwischen Intensität der Schauer und Spurenstoffkonzentration nur in erster Näherung. Man erkennt nämlich sofort, daß sich der Zusammenhang nicht durch eine einfache Potenzfunktion wiedergeben läßt. Bei höherer Niederschlagsintensität ist eine stärkere Abnahme der Spu-

renstoffkonzentration festzustellen, die wieder im Sinne einer stärkeren Verdünnung der Spurenstoffkonzentration bei Starkregen zu deuten ist. Bei Starkregen übertrifft die in kurzer Zeit ausregende Wassermenge das bereitstehende Spurenstoffangebot. Neben der den mittleren Verlauf darstellenden Kurve haben wir zwei Verteilungen eingetragen, die von Jacobi (33) auf Grund theoretischer Überlegungen gefunden wurden. Jacobi berücksichtigt bei seinen Berechnungen aber nur die Wirkung des „rainout“ und die des Abfangens von Wolkentropfen durch Niederschlagselemente im Innern der Wolke. Die Jacobi'schen Kurven zeigen den Zusammenhang zwischen Niederschlagsintensität und der Konzentration radioaktiver Spurenstoffe im Niederschlag. Er geht von der Annahme aus, daß sich die Tropfenverteilung in Cumulus- bzw. Stratuswolken während des Verlaufs des Regens nicht ändert. Trotz der Einschränkung der Voraussetzungen, die in Jacobi's Verteilungsfunktionen eingehen, zeigt sich ein guter Zusammenhang der Verteilungsfunktion für Cumuluswolken mit den von uns experimentell gefundenen Konzentrationsverteilungen der Spurenstoffe in Schauern. Diese Feststellung erlaubt den Rückschluß, daß dem Prozeß des „rainout“ bei Schauern eine dominierende Bedeutung zukommt.

Folgende Bemerkung dient der Erklärung des Zusammenhanges zwischen Niederschlagsintensität und der Spurenstoffkonzentration im Regenwasser, wie er sich in Abbildung 24 bietet. In erster Annäherung kann man annehmen, daß eine Änderung der Tropfengröße bei gleichbleibender Tropfenzahl/Volumeneinheit verursacht wird. Das heißt, die Verteilungsbeziehung  $K \sim J^{-2}$  kann auch ausgedrückt werden durch

$$K \sim r^{-2}$$

Die Spurenstoffkonzentration ist nicht nur der Intensität, sondern auch der Tropfengröße umgekehrt proportional. In unserem speziellen Fall ergäbe sich:

$$K \sim (r^3)^{-0,3} = K \sim r^{-0,9}$$

Dieser Zusammenhang erinnert an ähnliche Beziehungen, die von Turner (34) bei Untersuchungen des Salzgehaltes von Tropfen gefunden worden waren und

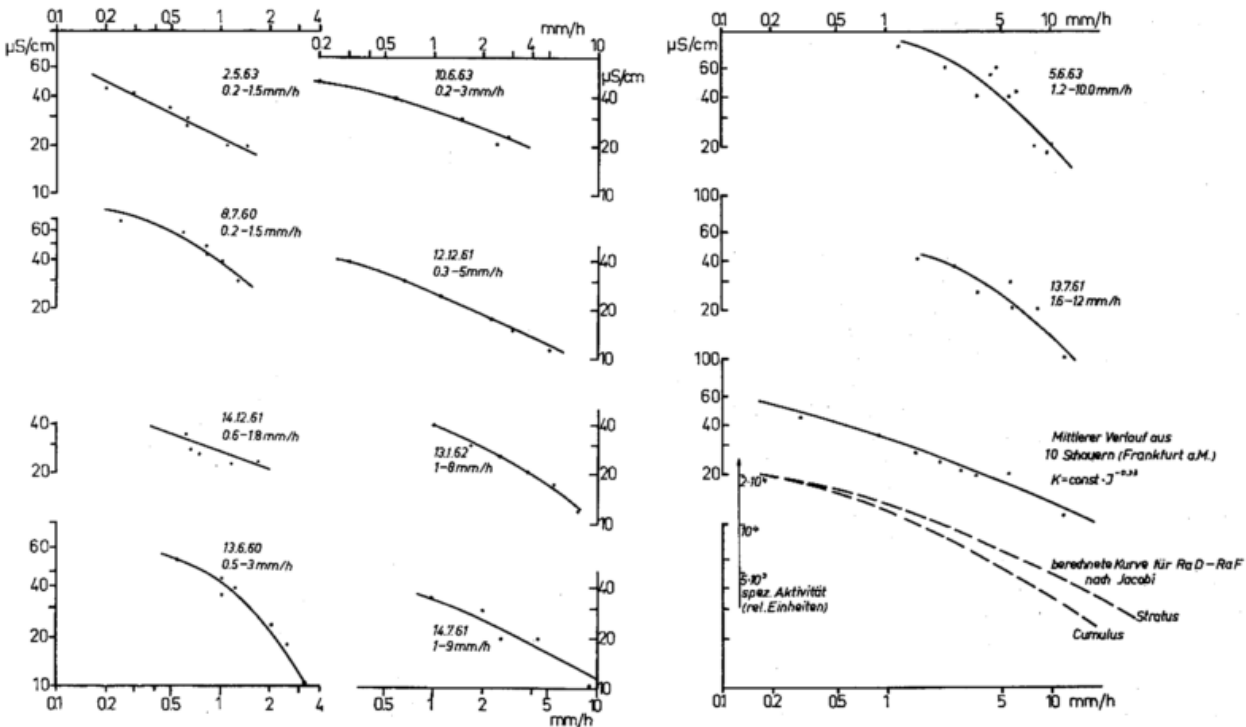


Abb. 24  
Beziehung zwischen Niederschlagsintensität und Spurenstoffkonzentration von 10 Schauern

die zu den Ergebnissen geführt hatten, daß der Salzgehalt kleiner Tropfen größer ist als der von großen.

Stierstadt und Kadereit (35), die ein Regentropfenspektrometer eigener Konstruktion verwendeten, führten kürzlich eine Untersuchung der spezifischen Aktivität des Regenwassers in Abhängigkeit von der Tropfengröße durch. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen Turners fanden sie, daß die spezifische Radioaktivität der Regentropfen eine Funktion von deren Größe ist. Die genannten Autoren geben die folgenden Werte an, wobei die spezifische Aktivität der Tropfen mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 mm gleich 1 gesetzt wird:

Mittlerer Tropfendurchmesser	Spezifische Radioaktivität
0,5 mm	1,0
0,65 mm	0,74
0,9 mm	0,73
1,2 mm	0,61

Wir waren von der Annahme ausgegangen, daß eine Abnahme der Spurenstoffkonzentration im Regen bei zunehmender Niederschlagsintensität auf Änderungen der Tropfengröße zurückgeführt werden kann. Diese Annahme wird bestätigt durch Arbeiten von Best, der bei Jacobi (32) zitiert, folgende empirische Beziehung für die Zunahme der Tropfengröße mit steigender Niederschlagsintensität aufstellt:

$$\bar{r} \text{ (mm)} = 0,53 \times J^{0,199} \text{ (mm/h)}$$

Grunow (36) hat sich in jüngerer Zeit ebenfalls mit diesem Problem befaßt. Er fand bei seinen Untersuchungen, daß im Falle von Aufgleitregen Änderungen der Niederschlagsintensität mit entsprechenden Änderungen der mittleren Regentropfengröße einhergehen, während sich die Tropfenzahl/Volumeneinheit nur geringfügig ändert. Bei Schauern findet er sowohl Änderungen der Tropfengröße als auch der Tropfenzahl, die mit Intensitätsänderungen des Regens verknüpft sind, während im speziellen Falle des Rückseitenschauers in der Mehrzahl der Fälle bei Änderungen der Niederschlagsintensität eine Zunahme bzw. Abnahme der Tropfenzahl/Volumeneinheit beobachtet wird, die Größenänderung der Tropfen jedoch offensichtlich erst in zweiter Linie von Bedeutung ist. Die Ergebnisse Grunows, die auf dem Bergobservatorium Hohenpeißenberg/Obb. gewonnen wurden, zeigen ein ziemlich komplexes Bild der Variation der Struktur der Niederschläge in ihrer Abhängigkeit von Tropfenzahl und Tropfengröße, dessen Gültigkeit auch im Flachland durch weitere Studien untersucht werden sollte.

Bei Betrachtungen über die Intensität der Niederschläge stellt sich unwillkürlich die Frage, wie der Spurenstoffgehalt der bodennahen Luftschicht auf Änderungen der Niederschlagsintensität reagiert. Zur Klärung dieser Frage haben wir die Registrierungen eines automatischen Aitkenkernzählers, der während der Jahre 1959 und 1960 in Frankfurt/M. laufend in Betrieb war, in geeigneter Weise ausgewertet. Abbildung 25 zeigt die Beziehung zwischen der Aitkenkernkonzentration der Luft in Frankfurt/M. und der Niederschlagsintensität. Die eingeklammerten Zahlen geben die Anzahl der Fälle an. Während die durchschnittliche Aitkenkernkonzentration in der regenfreien Zeit im Durchschnitt 68 000/cm<sup>3</sup> beträgt, ist bei Regen mit zunehmender Niederschlagsintensität eine laufende Abnahme der Aitkenkernkonzentration feststellbar, bei einer Regenintensität von 2,5 mm/h beträgt die Aitkenkernkonzentration noch 57 000/cm<sup>3</sup>. Eine Abnahme der Kernzahl um 20% mag gering erscheinen, doch müssen folgende Gesichtspunkte beachtet werden:

1) Es findet im Rhein-Maingebiet eine ständige starke Produktion von Aitkenkernen aus industriellen Quel-

len statt, die Ersatz für die an Wolken und Regentropfen angelagerten Kerne bildet.

2) Die geringe Abnahme der Aitkenkernzahl in der bodennahen Luftschicht bei Regen weist wiederum darauf hin, daß die Anlagerung von Spurenstoffen vorwiegend in der Wolke durch „rainout“ an Wolken-elemente und weniger unterhalb der Wolkenbasis durch „washout“ an Regentropfen stattfindet, zumindest soweit Teilchengrößen unter 0,1 μ betroffen sind. Diese Feststellung steht im Einklang mit der Theorie.

### 3. Der Spurenstoffhaushalt im Niederschlag.

Die in den vorangegangenen Kapiteln berichteten Ergebnisse über die Spurenstoffkonzentration im Niederschlag wurden in den Jahren 1960 bis 1962 durch gleichzeitig vorgenommene Analysen an drei Stationen

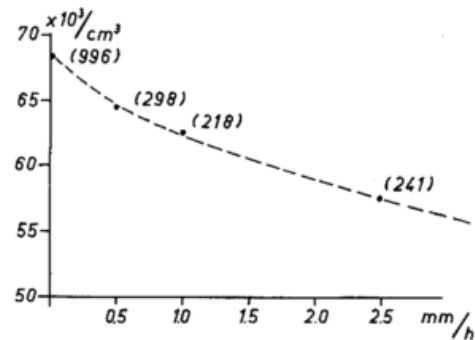


Abb. 25  
Abhängigkeit der Aitkenkernkonzentration der Luft von der Niederschlagsintensität (Frankfurt/M.)

in unterschiedlicher Höhe ergänzt. Es handelt sich dabei um simultane Untersuchungen, die in Frankfurt/M. auf dem Taunus-Observatorium, Kleiner Feldberg (800 m ü. M.) und auf der Zugspitze (2 966 m ü. M.) vorgenommen wurden. An den beiden Bergstationen wurden neben Analysen des Niederschlags auch solche des Wolkenwassers vorgenommen, wenn die Wolkenbasis unterhalb der Gipfel lag. Hierzu ist zu bemerken, daß in diesen Fällen der Kleine Feldberg/Taunus in der Nähe der Wolkenbasis liegt, während die Zugspitze tief in die Wolken hineinragt. Auf Grund der Ergebnisse dieser Analyse soll in der folgenden Darstellung (Abb. 26) der Kreislauf der Spurenstoffe in regnenden und nicht-regnenden Wolken gezeichnet werden. Es wurden in Abbildung 26 die Durchschnittswerte der elektrolytischen Leitfähigkeit im Wolkenwasser in nichtregnenden Wolken und im Niederschlagswasser an den drei Sammelstellen eingetragen. Die elektro-

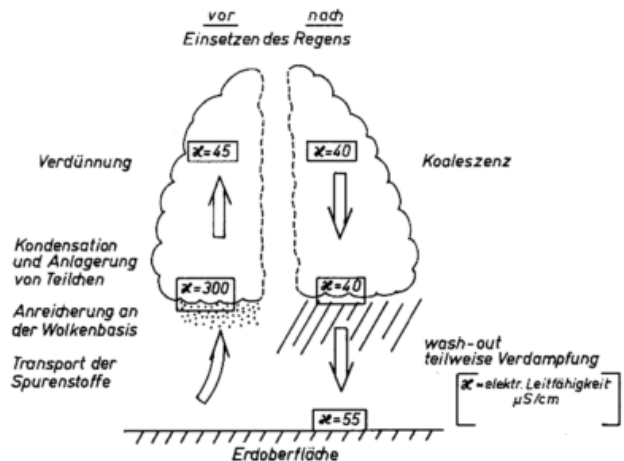


Abb. 26  
Schematische Darstellung des Spurenstoffhaushaltes im Niederschlag

lytische Leitfähigkeit vermittelt ein Bild der Gesamtspurenstoffkonzentration des Wolken- bzw. des Niederschlagswassers.

Wie man Abbildung 26 entnimmt, ist die Spurenstoffkonzentration in der Nähe der Wolkenbasis in nicht-regnenden Wolken sehr hoch. Diese hohen Werte der elektrolytischen Leitfähigkeit werden verursacht durch den Spurenstofftransport aus der bodennahen Luftschicht, wobei die Aerosole und Gaspuren in den Wolkenröpfen akkumuliert werden und durch den geringen Flüssigwassergehalt der Wolke in der Nähe der Basis. Mit zunehmender Höhe in der Wolke nimmt die elektrolytische Leitfähigkeit ab und beträgt nach unseren Zugspitzmessungen in 3000 m Höhe in nicht-regnenden Wolken noch 15% des in 800 m Höhe gefundenen Wertes. Diese Verdünnung des Wolkenwassers wird bedingt durch die Zunahme des Flüssigwassergehaltes der Wolke mit der Höhe und das Fehlen eines weiteren Spurenstoffangebots innerhalb der Wolke. In regnenden Wolken ist in 3000 m Höhe die Spurenstoffkonzentration im Regenwasser von gleicher Größenordnung wie im Wolkenwasser. Dies ist zu erwarten, da die Bildung der Niederschlags Elemente in höheren Teilen der Wolke einsetzt. Beim Fall durch die Wolken verändert sich die Spurenstoffkonzentration in den Niederschlags Elementen offenbar nur wenig, wie die Ergebnisse der Niederschlagsanalysen vom Taunus-Observatorium zeigen, wenn diese Station während des Regens oberhalb der Wolkenbasis lag. Erst beim Fall durch den wolkenfreien Raum nimmt die Spurenstoffkonzentration durch Auswaschen und Schrumpfung der Tropfen bei teilweiser Verdampfung zu. Diese Erhöhung beträgt im Mittel 20 — 40% des Wertes der in der Nähe der Wolkenbasis gemessen wurde. Diese Übersicht berechtigt zu der Annahme, daß etwa 2/3 der Konzentration der an der Bodenstation im Regenwasser angebotenen Spurenstoffe innerhalb der Wolke durch den Vorgang des „Ausregens“ an die Wolkenelemente angelagert wurden, und für etwa 1/3 der Konzentration die unterhalb der Wolkenbasis wirksamen Prozesse verantwortlich gemacht werden können. Dieses Verhältnis schwankt natürlich sehr stark von Fall zu Fall. Die Auswertung von 94 Regenfällen auf der Zugspitze und 70 auf dem Kleinen Feldberg aus den Jahren 1961/62 sowie von 27 Wolkenwasseranalysen auf der Zugspitze und 40 auf dem Kleinen Feldberg während des gleichen Zeitraumes zeigt, daß das Verhältnis des Beitrages des Ausregens und Auswaschens zur Spurenstoffkonzentration sehr stark durch die Regenmenge beeinflusst wird. Bei Niederschlagsmengen unter 1 mm können Auswaschen und Verdampfungseffekte einen Beitrag bis zu 60% der Gesamtspurenstoffkonzentration im Regen bilden, bei Niederschlagsmengen über 5 mm kann dieser Beitrag dagegen unter 20% absinken.

Die in Abbildung 26 angegebenen Werte dürfen nur als rohe Abschätzung des Spurenstoffhaushaltes in Niederschlag und Wolkenwasser aufgefaßt werden. Ihr hauptsächlichster Mangel liegt in der großen Entfernung der Meßstellen voneinander. Es war daher ein nahe liegender Wunsch, ein Meßstellennetz mit großen Höhenunterschieden zwischen den einzelnen Meßstellen bei nur geringer horizontaler Entfernung aufzubauen. Mit der freundlichen Unterstützung von Herrn Professor Dr. H. H o i n k e s und seinen Mitarbeitern gelang uns dies während der Sommer 1963 und 1964 in der Umgebung von Innsbruck, Österreich. Wie das Vertikalprofil in Abbildung 27 zeigt, wurden vier Sammelstationen eingerichtet, die sich durch einen Höhenunterschied von 1800 m unterscheiden bei einer horizontalen Entfernung von 6,5 km. Die Basisstation wurde am Meteorologischen Institut der Universität Innsbruck aufgebaut, die Gipfelstation lag auf dem Hafelekar mit Zwischenstationen auf der Hungerburg und der Seegrube. Unter diesen Voraussetzungen ist die Gewähr

gegeben, daß der Regen, der gleichzeitig an den vier Sammelstellen fällt, dem gleichen Wolken system entstammt. Außerdem befinden sich die beiden Stationen Seegrube und Hafelekar zumeist innerhalb der Wolken, wenn es regnet. Wir können daher auf Grund der Analyseergebnisse an den vier Stationen den Anteil des „Ausregens“ von dem des „Auswaschens“ trennen.

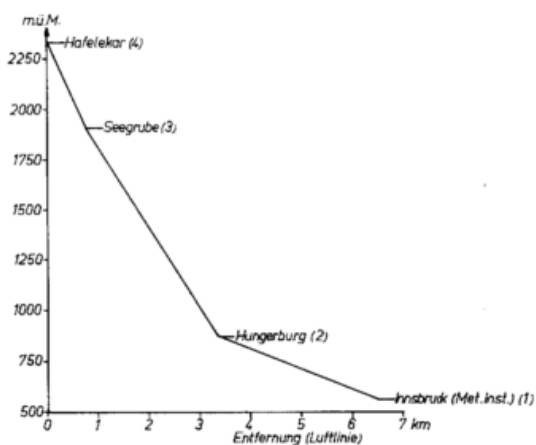


Abb. 27  
Vertikalprofil der bei Innsbruck eingerichteten Wolkenwasser- und Niederschlagsammelstationen

Während der Sommer 1963 und 1964 wurden 15 Regenfälle untersucht, die gleichzeitig an den vier Meßstellen niedergegangen waren. An den beiden hochgelegenen Stationen wurden außerdem 15 Wolkenwasserproben analysiert. Die Analyse erstreckte sich auf die elektrolytische Leitfähigkeit als Indikator für den Gesamtspurenstoffgehalt. Zusätzlich wurde die Konzentration der Ionen  $\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  und  $\text{NH}_4^+$  bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 28

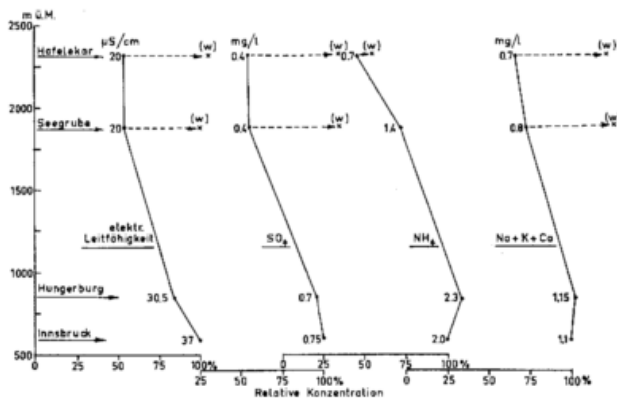


Abb. 28  
Ergebnisse der Innsbrucker Untersuchungen:  
Abhängigkeit der Spurenstoffkonzentration in Niederschlag und Wolkenwasser (W) von der Höhe

wiedergegeben. Es wurde jeweils die Konzentration (in relativen Einheiten) in Abhängigkeit von der Höhe eingetragen. Die Konzentration an der Bodenstation wurde willkürlich = 100% gesetzt. Die tatsächlich gemessenen Konzentrationswerte wurden jeweils in der Höhe der Meßstellen neben den Verteilungskurven eingetragen. Bei den Stationen Seegrube und Hafelekar wurden auch noch die Ergebnisse der Wolkenwasseranalysen eingetragen und durch Pfeile den Niederschlagskonzentrationen zugeordnet. Wenden wir uns zunächst der Abnahme der elektrolytischen Leitfähigkeit im Niederschlagswasser zu, so erkennt man, daß die Gesamtspurenstoffkonzentration im Niederschlag an der Hungerburg und in Innsbruck höher ist als an der Seegrube und auf dem Hafelekar. Innerhalb der Wolken findet offenbar keine weitere Abnahme der Spurenstoffkonzentration im Regen statt. Die Gesamt-

spurenstoffkonzentration beträgt an der Bergstation 55% der an der Bodenstation gemessenen; dies dürfte der Anteil des „rainout“ sein. Die Spurenstoffkonzentration im Wolkenwasser ist höher als im Regen und entspricht der Spurenstoffkonzentration im Regen an der Bodenstation. Die Vertikalverteilung der einzelnen analysierten Komponenten weist deutliche Unterschiede auf. Während die Abnahme der  $\text{SO}_4$ -Konzentration im Niederschlag mit der Höhe in etwa gleicher Weise verläuft wie die Gesamts Spurenstoffkonzentration, zeigt die  $\text{NH}_4$ -Konzentration eine stärkere Abnahme. Insbesondere ist es bemerkenswert, daß die  $\text{NH}_4$ -Konzentration zwischen 1800 m und 2300 m weiter stark abnimmt. Die Ursache könnte in dem Umstand zu suchen sein, daß  $\text{NH}_4$  vorwiegend Quellen entstammt, die nur im Vegetationsraum zu finden sind. Da die Höhenstufe von 1800 m etwa mit der Vegetationsgrenze an der Innsbrucker Nordkette zusammenfällt, ist die  $\text{NH}_4$ -Abnahme mit größerer Höhe auf diese Weise deutbar. Im Gegensatz zu den anderen Komponenten ist die  $\text{NH}_4$ -Konzentration im Wolkenwasser gleich der im Regenwasser an der gleichen Meßstelle.

Die bisher erzielten Ergebnisse können nur einen ungefähren Eindruck über die Vertikalverteilung der Spurenstoffkonzentration im Regen- und Wolkenwasser vermitteln. Es wäre erwünscht, Wolkenwasserproben bei Flugzeugaufstiegen in Wolken in der freien Atmosphäre direkt zu gewinnen, wobei es möglich wäre, den Einfluß der Nähe der Erdoberfläche auszuschließen, der an Meßstellen auf Bergen die Ergebnisse verfälscht.

#### 5. Literatur

- (1) Junge, C.: Vertical profiles of condensation nuclei in the stratosphere. *J. Meteor.* 18 (1961) S. 501—509.
- (2) Georgii, H.-W., u. Jost, D.: Messung der Konzentrationsverteilung von Spurengasen in der freien Atmosphäre. *Pure and appl. Geophys.* 59 (1964) S. 217—224.
- (3) Weickmann, H.: Recent measurements of the vertical distribution of Aitken-nuclei. In: *Artificial stimulation of rain*. New York 1957. S. 81—88.
- (4) Yamamoto, G., u. Ohtake, T.: Electron microscope study of cloud and fog nuclei. *Sci. Rep. Tohoku Univ.* 5 (1953) S. 141—159.
- (5) Kuroiwa, D.: The composition of sea-fog nuclei as identified by electron-microscope. *J. Meteor.* 13 (1956) S. 408—410.
- (6) Junge, C.: *Air Chemistry and Radioactivity*. New York 1963.
- (7) Goldsmith, P., Delafield, H. S., u. Cox, L. C.: The role of diffusiophoresis in the scavenging of radioactive particles from the atmosphere. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.* 89 (1963) S. 43—61.
- (8) Langmuir, J.: The production of rain by a chain reaction in Cumulus clouds at temperatures above freezing. *J. Meteor.* 5 (1948) S. 175—192.
- (9) Greenfield, S. M.: Rain scavenging of radioactive particulate matter from the atmosphere. *J. Meteor.* 14 (1957) S. 115—125.
- (10) van den Heuvel, A. P., u. Mason, B. J.: The formation of ammonium-sulfate in waterdroplets exposed to gaseous sulfur-dioxide and ammonia. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.* 89 (1963) S. 271—275.

#### 4. Schlußfolgerungen.

Die Untersuchungen zeigen eindeutig die Zusammenhänge, die zwischen Niederschlagsmenge, Niederschlagsintensität einerseits und der Spurenstoffkonzentration im Regen andererseits bestehen. Bei der Vielfältigkeit meteorologischen Geschehens ist es nicht verwunderlich, daß sich prinzipielle Unterschiede in Abhängigkeit von dem Typ des Niederschlages und der Lage und Umgebung der Meßstelle herausstellen. Durch Messungen in unterschiedlicher Höhe konnte die jeweilige Bedeutung des Ausregens und des Auswaschens der Spurenstoffe für die Gesamts Spurenstoffkonzentration im Regenwasser zumindest näherungsweise dargestellt werden. Mehrfach wird auf das Auswaschen von Gasspuren hingewiesen, deren Bedeutung für die Spurenstoffkonzentration im Niederschlag noch nicht allgemein anerkannt zu sein scheint. Quantitative Untersuchungen über die Inkorporation von Gasspuren in Wolken- und Regentröpfchen werden zur Zeit vom Verfasser und seinen Mitarbeitern unter Laborbedingungen durchgeführt. Auch diese Versuche unterstreichen sowohl die Bedeutung der atmosphärischen Spurengase als auch die des „rainout“ für die Chemie der Niederschläge.

Abschließend ist es dem Verfasser ein Bedürfnis, seinen Mitarbeitern vom Universitäts-Institut für Meteorologie und Geophysik in Frankfurt/M., vor allem Dipl.-Met. E. Weber, für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Untersuchungen zu danken.

Sie wurde gefördert durch den Forschungskontrakt AF 61 (052) — 249 des European Office of Aerospace Research (OAR), United States Air Force, wofür der Verfasser auch an dieser Stelle seinen Dank aussprechen möchte.

- (11) Jacobi, W.: *Natural Atmospheric Radioactivity Report*, Hahn-Meitner Institut f. Kernforschung, Berlin 1960 27. S.
- (12) Houghton, H.: On the physics of clouds and precipitation. In: *Comp. Amer. Meteor. Soc.* Boston 1951. S. 165—181.
- (13) aufm Kampe, H. J., u. Weickmann, H. S.: Physical properties of cumulus clouds, *J. Meteor.* 10 (1953) S. 204—211.
- (14) Gambell, A., u. Fischer, D. W.: Occurrence of sulfate and nitrate in rainfall. *J. Geophys. Res.* 69 (1964) S. 4203—4210.
- (15) Siksnas, R.: The electrolytical conductivity of precipitation water as an aid to the chemical analysis. *Geofis. pura e appl.* 42 (1959) S. 32—40.
- (16) Georgii, H. W., u. Weber, E.: Luftchemische Untersuchungen in den Alpen. *Biol. Zbl. Aerosol-Forsch.* 10 (1962) S. 97—105.
- (17) Weber, E.: Untersuchungen atmosphärischer Spurenstoffe in den Alpen. *Geofis. e Meteor.* 11 (1963) S. 203—208.
- (18) Georgii, H. W.: Untersuchungen über atmosphärische Spurenstoffe und ihre Bedeutung für die Chemie der Niederschläge. *Geofis. pura e appl.* 47 (1960) S. 155—171.
- (19) Junge, C.: Chemical analysis of aerosol particles and trace gases on the island of Hawaii *Tellus* 9 (1957) S. 528—537.
- (20) Angström, A., u. Högberg, C.: On the content of nitrogen in atmospheric precipitation. *Tellus* 4 (1952) S. 31—42.
- (21) Junge, C.: Die Rolle der Aerosole und der gasförmigen Beimengungen der Luft im Spurenstoffhaushalt der Troposphäre. *Tellus* 5 (1953) S. 1—26.

- (22) Podzimek, J., Macku, M., u. Skramek, L.: Results of chemical analyses of precipitation collected on territory of Czechoslovak Republic in IGY. Trav. Inst. Geophys. Acad. Tschech. Sci. No. 124 (1959) S. 441 — 519.
- (23) Sugawara, K., Oana, S., u. Koyama, T.: Separation of the components of atmospheric salts and their distribution. Bull. Chem. Soc. Japan 22 (1949) S. 47 — 52.
- (24) Hinzpeter, M., Becker, F., u. Reifferscheid, H.: Atomtechnisches Aerosol und atmosphärische Radioaktivität. Schriftenreihe BMAH. 7 (1957).
- (25) Peirson, D. H., Crooks, R., u. Fisher, E. M. R.: Radioactive fallout in air and rain. Rep. AERE — R Atom. Establ. Harwell 1960.
- (26) Dingle, A. N., u. Gatz, D. F.: Rain scavenging of particulate matter from the atmosphere. Final Rep. Contract AT (11 — 1) — 739, Univ. of Michigan, Sept. 1963.
- (27) Mordey, W. A.: Geographic and climatic notes on the project "shower" area. Tellus 9 (1957) S. 509.
- (28) Eriksson, E.: The chemical composition of Hawaiian rainfall. Tellus 9 (1957) S. 509 — 520.
- (29) Jacobi, W.: Die Anlagerung von natürlichen Radionukliden an Aerosolpartikeln und Niederschlags-elemente in der Atmosphäre. Geofis. pura e appl. 50 (1961) S. 260 — 277.
- (30) Hosler, C., Salter, L. P., u. Kruger, P.: Sr<sup>90</sup>-concentration in precipitation resulting from large scale uplift. J. appl. Meteor. 1 (1962) S. 357 — 365.
- (31) Georgii, H. W.: On the effect of rainfall on the SO<sub>2</sub>-concentration in the atmosphere. Internat. J. Air and Water Poll. 7 (1963) S. 1057 — 1059.
- (32) Mukherjee, A. K.: Electrolytical conductivity of monsoon rainwater. Indian J. Meteor. Geophys. 9 (1958) S. 67 — 71 u. 11 (1960) S. 38 — 44.
- (33) Jacobi, W.: Die natürliche Radioaktivität der Atmosphäre und ihre Bedeutung für die Strahlenbelastung des Menschen. Bericht HMJ — B 21, März 1962.
- (34) Turner, J. S.: The salinity of rainfall as a function of drop-size. Quart. J. Roy. Meteor. Soc. 81 (1955) S. 418 — 429.
- (35) Stierstadt, K., u. Kadereit, H. G.: Die Verteilung der künstlichen Radioaktivität und der Menge des festen Rückstandes auf das Größenspektrum der Regentropfen Meteor. Rdsch. 14 (1961) S. 17 — 21.
- (36) Grunow, J.: Variationen der Niederschlagsstruktur im Alpenvorland Geofis. e Meteor. 11 (1963) S. 143 — 147.