

Die photochemische Abbaurate des Schwefeldioxids in der unteren Atmosphäre Mitteleuropas

R.-D. Penzhorn, W. G. Filby und H. Güsten *

Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1449–1453 [1974] ; eingegangen am 27. Juni 1974)

The Photochemically Induced Homogeneous Removal Rate of Sulfur Dioxide from the Lower Atmosphere of Central Europe

The homogeneous removal rate of sulfur dioxide from the lower atmosphere of Central Europe has been calculated on the basis of the photophysical data of SO₂ within its absorption bands (2900–4000 Å) and the measured monochromatic actinic irradiance (solar quantum flux) in Central Europe. The maximum rate of the sunlight-induced photooxidation during the summer was found to be 0.25% per hour. The results are compared with those obtained from experiments in simulated and real atmospheres.

Einleitung

Die durch das Sonnenlicht induzierten photochemischen Reaktionen anthropogener Schadstoffe zu Oxidationsprodukten des photochemischen Smog^{1, 2} galten lange als ein besonderes Umweltproblem des Ballungsgebietes Los Angeles. In den letzten Jahren haben sich jedoch auf der nördlichen Halbkugel die Anzeichen gemehrt, daß auch in anderen Ballungsgebieten, wie Montreal³, Ottawa⁴, London und Südengland^{5–7}, Holland⁸ und in russischen Großstädten⁹ photochemische Oxidationsprozesse in der unteren Atmosphäre ablaufen. Auch in Deutschland wurden durch regelmäßiges Auftreten überdurchschnittlich hoher Ozonkonzentrationen^{10, 11} und charakteristischer, durch Photooxidantien verursachte Pflanzenschäden¹² Indizien für das Auftreten des photochemischen Smogs gefunden.

Neben dem den photochemischen Smogzyklus eingangsetzenden Stickstoffdioxid absorbiert von den primären atmosphärischen Schadstoffen lediglich noch Schwefeldioxid wirkungsvoll das Sonnenlicht im Bereich von 2900–4000 Å^{1, 2}. Um eine Vorstellung über die Wirksamkeit der photochemischen Reaktivität in der unteren Atmosphäre Mitteleuropas zu erhalten, haben wir die photochemische SO₂-Abbaurate aus den photophysikalischen Daten des elektronisch angeregten SO₂ und den von Bener¹³ in der Schweiz gemessenen monochromatischen UV-Bestrahlungsstärken der Sonne errechnet. Die Berechnung wurde nach einem von Calvert et al.¹⁴ vorgeschlagenen Modell durchgeführt.

Ergebnisse

Die an der kurzwelligen Grenze des Sonnenspektrums zur Erdoberfläche gelangenden Lichtquanten werden vom SO₂ im Bereich der Singlett-Singlett-Absorption von 2900–3300 Å absorbiert^{1, 2}. Wie Calvert et al.¹⁴ gezeigt haben, ist zusätzlich noch die Lichtabsorption im Bereich des „verbotenen“ Singlett-Triplett-Übergangs von 3400–4000 Å zu berücksichtigen. In diesem Spektralbereich ist von Bener¹³ in der Schweiz die monochromatische spektrale Verteilung der Sonnenbestrahlungsstärken in W/cm²·nm gemessen und unter Berücksichtigung von Faktoren, wie Ozonkonzentration in der Atmo-

Tab. 1. Die spektrale Verteilung der Globalstrahlung am Erdboden in Mitteleuropa in Abhängigkeit von der Sonnenhöhe¹³ h_0 ; Ozonkonzentration: 0,32 cm*.

λ (Å)	J_λ [Photonen/cm ² ·sec·nm]			
	$h_0=10^\circ$	$h_0=20^\circ$	$h_0=40^\circ$	$h_0=60^\circ$
2975			$1,73 \cdot 10^{10}$	$1,60 \cdot 10^{11}$
3000		$3,39 \cdot 10^9$	$1,16 \cdot 10^{11}$	$6,10 \cdot 10^{11}$
3025	$2,78 \cdot 10^9$	$1,76 \cdot 10^{10}$	$5,50 \cdot 10^{11}$	$1,96 \cdot 10^{12}$
3050	$1,22 \cdot 10^{10}$	$1,01 \cdot 10^{11}$	$1,80 \cdot 10^{12}$	$5,26 \cdot 10^{12}$
3075	$4,53 \cdot 10^{10}$	$3,40 \cdot 10^{11}$	$2,82 \cdot 10^{12}$	$9,33 \cdot 10^{12}$
3100	$1,10 \cdot 10^{11}$	$8,20 \cdot 10^{11}$	$6,32 \cdot 10^{12}$	$1,51 \cdot 10^{13}$
3125	$3,67 \cdot 10^{11}$	$2,15 \cdot 10^{12}$	$1,17 \cdot 10^{13}$	$2,30 \cdot 10^{13}$
3150	$7,83 \cdot 10^{11}$	$3,97 \cdot 10^{12}$	$1,62 \cdot 10^{13}$	$2,99 \cdot 10^{13}$
3175	$1,63 \cdot 10^{12}$	$5,68 \cdot 10^{12}$	$2,11 \cdot 10^{13}$	$3,78 \cdot 10^{13}$
3200	$2,35 \cdot 10^{12}$	$8,15 \cdot 10^{12}$	$2,67 \cdot 10^{13}$	$4,45 \cdot 10^{13}$
3250	$4,48 \cdot 10^{12}$	$1,26 \cdot 10^{13}$	$3,60 \cdot 10^{13}$	$6,20 \cdot 10^{13}$
3300	$7,77 \cdot 10^{12}$	$1,91 \cdot 10^{13}$	$4,67 \cdot 10^{13}$	$7,33 \cdot 10^{13}$
3400	$9,37 \cdot 10^{12}$	$2,14 \cdot 10^{13}$	$5,30 \cdot 10^{13}$	$8,15 \cdot 10^{13}$
3600	$1,18 \cdot 10^{13}$	$2,45 \cdot 10^{13}$	$6,00 \cdot 10^{13}$	$9,35 \cdot 10^{13}$
3800	$1,36 \cdot 10^{13}$	$2,72 \cdot 10^{13}$	$7,18 \cdot 10^{13}$	$1,15 \cdot 10^{14}$

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Hans Güsten, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie, D-7500 Karlsruhe, Postfach 3640.

* Die atmosphärische Totalozonkonzentration wird nach Konvention äquivalent zu der Schichtdicke von reinem Ozon unter Normalbedingungen angegeben. Der Wert von 0,32 cm Totalozon ist der Jahresmittelwert in der Schweiz¹⁵.



sphäre, Sonnenhöhe sowie Höhe über dem Meeresspiegel, theoretisch zu semi-empirischen Tabellen erweitert worden. In Tab. 1 sind die von Bener¹³ in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessene Bestrahlungsstärke der Globalstrahlung (direkte Sonnenstrahlung + Himmelsstrahlung) in Photonen pro cm² und Sekunde umgerechnet. In Abb. 1 ist die

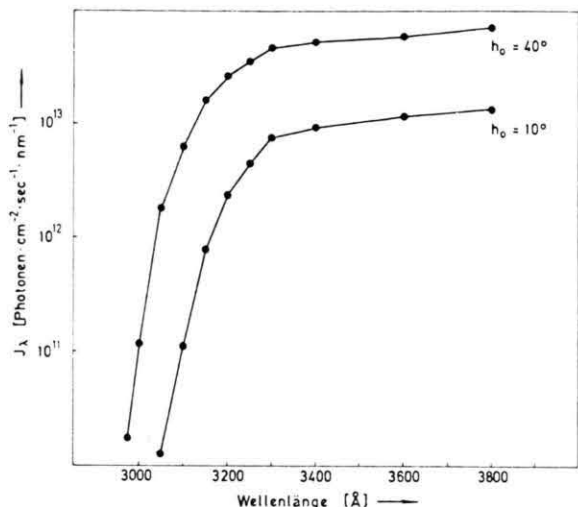


Abb. 1. Spektrale Verteilung des Photonenstroms J_λ der Sonne in Mitteleuropa bei einer Sonnenhöhe von 40° und 10° in Meereshöhe.

gemessene spektrale Verteilung des Photonenstroms der Sonne in Mitteleuropa ($\sim 50^\circ$ N) für eine Sonnenhöhe von 10 und 40° aufgetragen. Wie die Abb. 1 zeigt, nimmt der Quantenstrom der Sonne unterhalb 3300 Å stark ab. Dies ist durch die starke Lichtabsorption des atmosphärischen Ozons in diesem Spektralbereich bedingt. Der Tagesmittelwert der Sonnenhöhe bei der geographischen Breite 50° N (Frankfurt, Paris) beträgt im Juni $32,9^\circ$, im Dezember $10,8^\circ$, so daß in Abb. 1 in etwa die im Sommer bzw. Winter in Meereshöhe vorliegenden Globalbestrahlungsstärken dargestellt sind.

Unter Berücksichtigung der bekannten molaren Extinktionskoeffizienten des SO₂¹⁴ im Bereich der Singlett-Singlett- und Singlett-Triplett-Absorption läßt sich die spezifische Sonnenlichtabsorptionsrate k_a^* des Schwefeldioxids berechnen, die in Abb. 2 in Abhängigkeit der Sonnenhöhe aufgetragen ist.

* k_a beschreibt die Geschwindigkeit, mit der der Quantenstrom der Sonne in der unteren Atmosphäre von der spektralen Verteilung der molaren Extinktion des SO₂ absorbiert wird. Da der zur Erdoberfläche gelangende Photo-

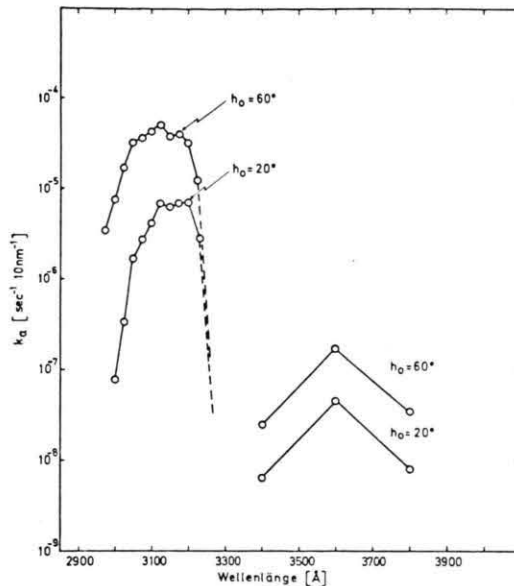


Abb. 2. Spezifische Sonnenlichtabsorptionsrate k_a des Schwefeldioxids für Mitteleuropa bei einer Sonnenhöhe von 20° und 60° in Meereshöhe.

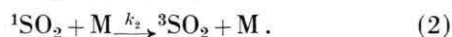
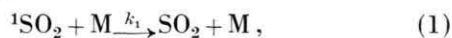
In Abb. 2 sind nur Mittelwerte der Feinstruktur im UV-Absorptionsspektrum des SO₂¹⁴ für die Berechnung von k_a berücksichtigt worden.

Auf den ersten Blick zeigt die Abb. 2, daß die Absorption der Sonnenlichtquanten in der langwelligen „verbotenen“ Singlett-Triplett-Bande nur einen zu vernachlässigenden Anteil von weniger als 1% an der elektronischen Anregung des SO₂ beiträgt. Zur vollständigen Abschätzung der photochemischen Abbaurate des SO₂ in der unteren Atmosphäre sind jedoch, wie Calvert *et al.*¹⁴ gezeigt haben, noch die photophysikalischen Vorgänge des elektronisch angeregten SO₂ zu berücksichtigen. Nach Calvert *et al.*¹⁴ ist nur der Triplett-Zustand des Schwefeldioxids (³SO₂) für die photochemische Reaktivität in Betracht zu ziehen, so daß eine GesamtabSORptionsrate k_a (³SO₂) für die Photoreaktivität des SO₂ in der Atmosphäre errechnet werden muß.

Während Lichtabsorption im Bereich des Singlett-Triplett-Übergangs zwischen 3400 und 4000 Å direkt zu einem reaktiven ³SO₂ führt, müssen für die Lichtabsorption im Bereich von 2900–3400 Å folgende Reaktionen des elektronisch angeregten

nenstrom der Sonne vom Sonnenstand über dem Horizont, h_0 , und dieser wiederum von der geographischen Breite abhängig ist, ist k_a eine tages- und jahreszeitlich abhängige Größe¹.

Singlett-Zustands des Schwefeldioxids (¹SO₂) in Betracht gezogen werden:



Unter Berücksichtigung der strahlungslosen Desaktivierung (Reaktion 1) und der Interkombination (Reaktion 2) zum Triplett-Zustand durch Stöße mit anderen Molekülen in der Atmosphäre erhält man für die Gesamtrate der ³SO₂-Bildung, k_a (³SO₂), durch das Sonnenlicht im Spektralbereich von 2900 bis 4000 Å:

$$k_a(^3\text{SO}_2) = ^1k_a \left(\frac{k_2}{k_1 + k_2} \right) + ^3k_a, \quad (3)$$

wobei ¹k_a und ³k_a die in Abb. 2 gegebene indirekte und direkte SO₂-Absorptionsrate im Bereich von 2900–3300 und 3400–4000 Å ist. Calvert et al.^{14, 17} haben für die Quantenausbeute der Interkombination den Wert $k_2/(k_1 + k_2) = 0,09$ bestimmt.

Die für verschiedene Sonnenhöhen errechneten Gesamtbildungsraten für ³SO₂ und die bei verschiedener Luftfeuchtigkeit errechneten homogenen Abbauraten des SO₂ in der unteren Atmosphäre Mitteleuropas sind in Tab. 2 zusammengestellt. Dabei wurden die von Calvert et al.¹⁴ gemessenen Löschraten des ³SO₂ durch die wichtigsten Atmosphärenkomponenten berücksichtigt.

Obwohl die molaren Extinktionen des SO₂ im Bereich der „verbotenen“ Absorptionsbande von 3400 bis 4000 Å im Mittel um den Faktor 10⁴ niedriger als im Singlett-Singlett-Absorptionsbereich liegen¹⁴, beträgt der Anteil der direkten ³SO₂-Bildung durch Sonnenlichtabsorption je nach der Sonnenhöhe 7 bis 29% der durch Interkombination entstehenden Bildungsrate. Dies ist einmal durch den niedrigeren Photonenstrom im Bereich von 2900–3300 Å

(s. Abb. 1), zum anderen durch die kleine Quantenausbeute der Interkombination bedingt. Diese Verhältnisse zeigen, daß die Beurteilung der photochemischen Aktivität eines atmosphärischen Schadstoffs allein aus dem UV-Absorptionsspektrum und ohne Berücksichtigung des photophysikalischen Verhaltens seiner elektronischen Anregungszustände nicht zulässig ist.

Diskussion

1972 haben Calvert et al.¹⁴ sowie Penzhorn und Güsten¹⁸ gefunden, daß der für die chemischen Reaktionen des elektronisch angeregten SO₂ verantwortliche reaktive Triplett-Zustand vom molekularen Sauerstoff nur sehr langsam gelöscht wird. Trotzdem ist bei den durchschnittlichen Konzentrationsverhältnissen von natürlichen Bestandteilen der Atmosphäre zu atmosphärischen Schadstoffen der Sauerstoff der bevorzugte Reaktionspartner des ³SO₂. Die errechneten homogenen Abbauraten des SO₂ in Tab. 2 werden deshalb als die theoretisch erreichbaren direkten Raten für das Verschwinden des SO₂ durch Photooxidation angesehen. Die Rechnungen berücksichtigen deshalb nicht einen Anteil an physikalischer Löschung des ³SO₂ durch den Luftsauerstoff. Die berechneten Abbauraten des SO₂ sind somit maximale Abbauraten.

Die Abbaurate des SO₂ in der unteren Atmosphäre wird durch den kinetischen Ansatz

$$-\frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = Q k_a [\text{SO}_2] \quad (4)$$

beschrieben, wobei Q die Quantenausbeute der Photooxidation des SO₂ und k_a die spezifische Lichtabsorptionsrate ist. Da die Quantenausbeute der Photooxidation des SO₂ eine experimentell

Tab. 2. Direkte (³k_a) und über den Singlett-Zustand entstehende (¹k_a) Absorptionsrate, Prozentanteil der indirekten Bildungsrate für Triplett-SO₂ und maximale SO₂-Abbauraten [% h⁻¹] in der unteren Atmosphäre Mitteleuropas in Abhängigkeit von der Sonnenhöhe h_0 und der relativen Luftfeuchtigkeit in Meereshöhe.

Sonnenhöhe h_0 [Grad]	SO ₂ -Bildungsrate [sec ⁻¹]		% ³ SO ₂ in der 2900–3300 Å- Bande *	³ SO ₂ -Bildungsrate [h ⁻¹]	SO ₂ -Abbauraten ** [% h ⁻¹]	
	¹ k _a (2900–3300 Å)	³ k _a (3400–3800 Å)			Luftfeuchtigkeit 0%	100%
10	1,50 · 10 ⁻⁶	5,5 · 10 ⁻⁸	71,2	6,87 · 10 ⁻⁴	0,016	0,012
20	6,38 · 10 ⁻⁶	1,16 · 10 ⁻⁷	83,2	2,49 · 10 ⁻³	0,058	0,044
40	3,00 · 10 ⁻⁵	2,90 · 10 ⁻⁷	90,3	1,08 · 10 ⁻²	0,25	0,19
60	6,35 · 10 ⁻⁵	4,53 · 10 ⁻⁷	92,7	2,22 · 10 ⁻²	0,52	0,39

* Errechnet unter Berücksichtigung von $k_2/(k_1 + k_2) = 0,09$ ¹⁷.

** Errechnet unter Berücksichtigung der Löschraten des ³SO₂ mit den Atmosphärenkomponenten¹⁴.

schwierig zu bestimmende Größe ist (s. Tab. 3), wurde in Gl. (4) statt der über alle photophysikalischen Prozesse des elektronisch angeregten SO₂ integrierenden Quantenausbeute der Photooxidation die Summe der Reaktionen 1 und 2 aus den Werten von Calvert *et al.*^{14, 17} berücksichtigt. Die in Tab. 2 angegebene Photooxidationsrate des SO₂ von 0,19 bis 0,25% pro Stunde für eine Sonnenhöhe von $h_0 = 40^\circ$ entspricht der maximalen Photooxidationsrate im Juni in Mitteleuropa, da der Tagesmittelwert der Sonnenhöhe bei der geographischen Breite 50°N $32,9^\circ$ beträgt¹⁶. Durch die Deklination der Sonne nimmt die Globalstrahlung vom Juni zum Dezember hin zwar ab, gleichzeitig aber auch das den Photonenstrom im Bereich von 2900–3300 Å stark absorbierende atmosphärische Ozon, das im Oktober sein Jahresminimum erreicht^{15, 19}. Dadurch bleibt die Bestrahlungsstärke der Globalstrahlung in der Zeit vom Mai bis Oktober in etwa konstant²⁰. Erst zum Winter hin, wenn der Tagesmittelwert der Sonnenhöhe stark abnimmt¹⁶ und gleichzeitig die Konzentration des atmosphärischen Ozons zunimmt, geht die Photooxidation des SO₂ stark zurück. Im Dezember mit einem Tagesmittelwert der Sonnenhöhe von $10,8^\circ$ (siehe¹⁶) bei 50°N beträgt die photochemische Abbaurate des SO₂ nur noch etwa ein Zehntel des Sommerwertes (s. Tabelle 2).

Ein Vergleich der errechneten Abbauraten mit den im Labor gemessenen Photooxidationsraten des SO₂ (s. Tab. 3) zeigt, daß trotz der großen Schwankungen der experimentellen Werte eine Abbaurate von unter 0,5% pro Stunde von der Mehrzahl der Autoren gemessen wird.

Tab. 3. Photooxidationsraten und Quantenausbeuten der Photooxidation des Schwefeldioxids.

Reaktanden	Wellenlänge [nm]	Quantenausbeute $Q \cdot 10^3$	Abbau-rate [% h ⁻¹]	Lit.
SO ₂ +O ₂	Sonnenlicht	1,5	0,05	21
SO ₂ +feuchte Luft	295–365	3	0,23	
	Sonnenlicht	1–10	0,1–0,2	22
SO ₂ +feuchte Luft	Hg-Lampe	300	24	23
SO ₂ +feuchte Luft	310–420	—	0,1	24
SO ₂ +O ₂	313	7	0,5	
	285–384	5	0,4	25
SO ₂ +feuchte Luft	Sonnenlicht	10	0,04–0,65	26
SO ₂ +O ₂	313	17	1,0	
	220–420	3	0,2	27
SO ₂ +O ₂	313	7,6		
	288–384	5,8	0,35	28
SO ₂ +O ₂ /Luft	313	0,4–28	0,1–0,3	29
	290–400	1,7–5,5		
SO ₂ +feuchte Luft	240–400	<10 ⁻⁶		30

Nach Untersuchungen von Cox und Penkett³¹ ist die Photooxidation des SO₂ sehr empfindlich gegenüber geringen Verunreinigungen von Stickoxiden und Olefinen. Konzentrationen beider Verunreinigungen im Sub-ppm-Bereich erhöhen die Photooxidationsrate um den Faktor 10, so daß die mit feuchter Laborluft gemessenen Photooxidationsraten aus Tab. 3 zum Teil mit größerer Vorsicht zu beurteilen sind. Außerdem ist die Quantenausbeute der Photooxidation des SO₂ offensichtlich von der Konzentration des SO₂ abhängig²⁹. Vor kurzem wurde von Friend *et al.*³⁰ durch kinetische Messungen des bei der photochemischen Oxidation des SO₂ auftretenden Aerosols eine Quantenausbeute von <10⁻⁹ bestimmt. Die in Tab. 2 errechneten maximalen SO₂-Abbauraten können durch physikalische Löschprozesse des ³SO₂ mit dem Sauerstoff (Reaktion 1, M=O₂) erniedrigt werden. So haben z. B. Davidson und Abrahamson³² gezeigt, daß ³SO₂ durch Sauerstoff zum Teil auch durch Energieübertragung unter Bildung von Singlett-Sauerstoff gelöscht wird. Die niedrigste Quantenausbeute in SO₂-O₂-Gemischen wurde von Cox²⁹ für relative SO₂-Konzentrationen bestimmt, wie sie in der Atmosphäre auftreten. Akzeptiert man den von Cox²⁹ aus der Konzentrationsabhängigkeit der Photooxidationsquantenausbeute des SO₂ extrapolierten untersten Wert von $3 \cdot 10^{-4}$ ($\cong 0,02\% \text{ h}^{-1}$) für die Photooxidation des SO₂ in der Atmosphäre, so ergibt sich aus unserem theoretischen Wert der maximalen Photooxidation, daß über 90% der ³SO₂-Moleküle durch physikalische Löschung deaktiviert werden. Die von den anderen Autoren beobachteten erhöhten Abbauraten des SO₂ in Tab. 3 und in der unteren Atmosphäre werden – soweit sie nicht durch heterogen katalytische Prozesse erfolgen – vermutlich durch die Beteiligung von Radikalen aus dem Photo-smogzyklus verursacht³³.

Vergleiche der in der freien Atmosphäre gemessenen Photooxidationsraten des SO₂ mit unseren theoretischen Werten ergeben große Unterschiede. Während Katz³⁴ in Sudbury, Canada, eine Photooxidationsrate von 2,1% pro Stunde gemessen hat, geben Gartrell *et al.*³⁵ Werte von 6–30% pro Stunde in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit an, Shirai *et al.*³⁶ für eine Industriezone Tokios sogar einen Wert von 11,7% pro Minute. Die stark differierenden Werte lassen vermuten, daß in der freien Atmosphäre die örtlichen Abgasgegebenheiten sowie andere Abbaumechanismen für die

zum Teil hohen SO₂-Abbauraten verantwortlich sind. So wurden die Messungen von Gartrell³⁵ in der Abgasfahne eines konventionellen Kohle verbrennenden Kraftwerks vorgenommen. Vermutlich sind hier heterogene katalytische und heterogene photokatalytische SO₂-Abbauprozesse an den im Abgas emittierten Aerosolen neben dem reinen homogenen photochemischen SO₂-Abbau wirksam. Für erstere werden sehr unterschiedliche SO₂-Abbauraten in Laborexperimenten gemessen³⁷. Aus Labormessungen für den heterogenen katalytischen SO₂-Abbau wurde durch Extrapolation auf die Konzentrationen

einer industriell belasteten Atmosphäre eine SO₂-Abbaurate von 2% pro Stunde errechnet³⁸. Daraus ergibt sich die Folgerung, daß der SO₂-Abbau in der unteren Atmosphäre durch heterogene Katalyse mindestens um den Faktor 10 größer ist als der homogene photochemische SO₂-Abbau.

Wir danken Herrn Dr. P. Bener vom Physikalisch-Meteorologischen Observatorium Davos für die Übersendung seiner Meßwerte und wertvolle Anregungen. Herrn Prof. C. Junge vom Max-Planck-Institut in Mainz danken wir für seinen Hinweis auf die Arbeit von J. P. Friend³⁰.

- ¹ P. A. Leighton, *Photochemistry of Air Pollution*, Academic Press, New York 1961.
- ² H. Güsten u. R.-D. Penzhorn, *Naturwiss. Rundschau* **27**, 56 [1974].
- ³ L. Varfaly u. Z. Jegier, *Chemosphere* **1**, 35 [1974].
- ⁴ N. Quickert u. L. Dubois, *Sci. Total. Environ.* **2**, 81 [1973].
- ⁵ E. H. Steinberger u. Y. Bamor, *Nature London* **241**, 341 [1973].
- ⁶ R. G. Dervent u. H. N. M. Stewart, *Nature London* **241**, 342 [1973].
- ⁷ D. H. F. Atkins, R. A. Cox u. A. E. J. Eggleton, *Nature London* **235**, 372 [1972].
- ⁸ "Analyse van de smogsituatie in de Randstad Holland", IG-NTO Bericht G 500 (1971), Instituut voor Gezondheidstechniek, Delft, Niederlande.
- ⁹ M. T. Dmitriev, L. Yu. Ivanova u. Ch. EnDe, *Gig. Sanit.* **1973**, No. 2,8.
- ¹⁰ K. H. Becker u. U. Schurath, *Umschau* **73**, 310 [1973].
- ¹¹ M. Birkle, Siemens AG, Karlsruhe, private Mitteilung.
- ¹² Umweltschutz-Dienst **4**, (Nr. 9) 7 [1974].
- ¹³ P. Bener, Techn. Report DAJA 37-68-C-1017 (1972), Physikalisch-Meteorologisches Observatorium Davos, Davos Platz, Schweiz.
- ¹⁴ H. W. Sidebottom, C. C. Badcock, G. E. Jackson, J. Calvert, G. W. Reinhardt u. E. K. Damon, *Environ. Sci. Technol.* **6**, 72 [1972].
- ¹⁵ J. London, *Beitr. Phys. Atmos.* **36**, 254 [1963].
- ¹⁶ R. Schulze, "Strahlenklima der Erde", Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1970.
- ¹⁷ A. Horowitz u. J. G. Calvert, *Int. J. Chem. Kinet.* **5**, 243 [1973].
- ¹⁸ R.-D. Penzhorn u. H. Güsten, *Z. Naturforsch.* **27 a**, 1401 [1972].
- ¹⁹ H. U. Dütsch u. Ch. Ch. Ling, *Pure Appl. Geophys.* **106**—**108**, 1151 [1973].
- ²⁰ P. Bener, in: "The Biologic Effects of Ultraviolet Radiation", F. Urbach (Editor), S. 351, Pergamon Press, Oxford und New York 1969.
- ²¹ T. C. Hall Jr., Dissertation, University of California, Los Angeles 1953.
- ²² E. R. Gerhard u. H. F. Johnstone, *Ind. Eng. Chem.* **47**, 972 [1955].
- ²³ N. A. Renzetti u. G. J. Doyle, *Int. J. Air Pollut.* **2**, 327 [1960].
- ²⁴ P. Urone, H. Lutsep, C. M. Noyes u. J. F. Parcher, *Environ. Sci. Technol.* **2**, 611 [1968].
- ²⁵ R. D. McQuigg u. E. R. Allen, Vortrag: Ninth Informal Conference on Photochemistry, Columbus, Ohio 1970.
- ²⁶ R. A. Cox u. S. A. Penkett, *Atmos. Environ.* **4**, 425 [1970].
- ²⁷ D. S. Setbi, *J. Air Pollut. Control. Assoc.* **21**, 418 [1971].
- ²⁸ E. R. Allen, R. D. McQuigg u. R. D. Cadle, *Chemosphere* **1**, 25 [1972].
- ²⁹ R. A. Cox, *J. Phys. Chem.* **76**, 814 [1972].
- ³⁰ J. P. Friend, R. Leifer u. M. Trichon, *J. Atm. Sciences* **30**, 465 [1973].
- ³¹ R. A. Cox u. S. A. Penkett, *Nature London* **229**, 486 [1971].
- ³² J. A. Davidson u. E. W. Abrahamson, *Photochem. Photobiol.* **15**, 403 [1972].
- ³³ R. A. Cox, persönliche Mitteilung.
- ³⁴ M. Katz, *Anal. Chem.* **22**, 1040 [1950].
- ³⁵ F. E. Gartrell, F. W. Thomas u. S. B. Carpenter, *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.* **24**, 113 [1963].
- ³⁶ T. Shirai, S. Hamada, H. Takahashi, T. Ozawa, T. Ohmura u. T. Kawakami, *Kogyo Kagaku Zasshi* **65**, 1906 [1962].
- ³⁷ siehe: P. Urone u. W. H. Schroeder, *Environ. Sci. Technol.* **3**, 436 [1969].
- ³⁸ R. T. Cheng, M. Corn u. J. O. Frohlinger, *Atmos. Environ.* **5**, 987 [1971].