

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl. Phys. Bernd Umann
aus Krefeld

Tag der mündlichen Prüfung: 16.06.2004

**Atmosphärische Untersuchungen der Wechselwirkung von
Mineralstaub mit den Spurengasen HNO₃ und SO₂**

Gutachter:

Prof. Dr. Frank Arnold
Prof. Dr. Kurt Roth

Atmosphärische Untersuchungen der Wechselwirkung von Mineralstaub mit den Spurengasen HNO₃ und SO₂

Die Spurengase HNO₃ und SO₂ haben Anteil an vielen klimarelevanten Prozessen in der Erdatmosphäre. Einen bislang weitgehend unerforschten Einfluss auf ihre Konzentrationen kann Mineralstaub, eines der häufigsten atmosphärischen Aerosole, haben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde in Izaña, 2367 m üdM, Teneriffa, die Wechselwirkung von Mineralstaub mit diesen Spurengasen untersucht. In insgesamt sechs Perioden hohen Staubaufkommens wurde jeweils ein HNO₃-Rückgang bis auf die Nachweisgrenze gemessen. Aufgrund dieser Antikorrelationen konnte erstmals eine Berechnung der die HNO₃-Aufnahme charakterisierende Größe (uptake coefficient), basierend auf *in-situ*-Messungen vorgenommen werden: $\gamma_{HNO_3} = 0.033$. Im Gegensatz dazu konnte eine Mineralstaub-SO₂-Antikorrelation, wie sie in Labormessungen anderer Gruppen festgestellt wurde, *nicht* gemessen werden. Informationen über die Staubzusammensetzung und dessen Alkalinität, die entscheidenden Einfluss auf die SO₂-Aufnahme haben, liegen derzeit noch nicht vor.

Der Nachweis obiger Spurengase erfolgte mittels einer hochempfindlichen CIMS-Sonde (CIMS = Chemische-Ionisations-MassenSpektrometrie). Die Weiterentwicklung der Kalibrier-technik sowie umfangreiche diagnostische Messungen zur Optimierung der CIMS-Technik waren Bestandteil dieser Arbeit. Sie beinhaltete die Entwicklung eines neuen Einlasssystems, das einen (unerwünschten) HNO₃-Beitrag aus volatilen Aerosolen verhinderte. Schließlich konnte die CIMS-Methode im Rahmen diverser Messkampagnen erfolgreich mit den Messmethoden anderer Forschungsgruppen bezüglich HNO₃, SO₂ und H₂O₂ verglichen werden.

Atmospheric investigations of the interaction of mineral dust with the trace gases HNO₃ and SO₂

The trace gases HNO₃ and SO₂ have an influence on various atmospheric processes concerning the earth's climate. Mineral dust, one of the most abundant aerosols in the atmosphere, may have a lasting but almost unexplored effect on their concentrations. Within the scope of this work the interaction of mineral dust with these trace gases was studied in Izaña, 2367 m asl, Tenerife. During six periods of high atmospheric dustload the HNO₃ concentration decreased below the detection limit, allowing a first calculation of the uptake coefficient based on *in-situ*-measurements: $\gamma_{HNO_3} = 0.033$. In contrast and in contradiction with the results of laboratory experiments from other research teams, a mineral dust-SO₂-anti-correlation was *not* observed. A lack of information regarding the dust composition and alkalinity which have a decisive influence on the SO₂ uptake allows no profound interpretation of this result yet.

The detection of the above trace gases was performed using the highly sensitive CIMS-technique (CIMS = Chemical Ionization Mass Spectrometry). This work included the improvement of calibration, diagnostic measurements and the deployment of a newly designed blower inlet to prevent volatile aerosols from entering the CIMS probe. Finally, a successful comparison of the CIMS technique with several techniques of other research teams regarding the measurement of HNO₃, SO₂ and H₂O₂ was performed during various measurement campaigns.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Troposphärenchemie: HNO₃, SO₂ und Mineralstaub	5
2.1	Mineralstaub in der Troposphäre	5
2.2	HNO ₃ , Mineralstaub und troposphärisches Ozon	10
2.3	SO ₂ und seine Wechselwirkung mit Mineralstaub	15
3	Die Mess-Methode: CIMS	21
3.1	Reaktionskinetik	22
3.2	Spektren	27
3.3	Das Quadrupol-Massenspektrometer (QMS)	30
4	Messaufbau und diagnostische Messungen	35
4.1	Messaufbau	35
4.2	Untergrundmessungen	37
4.2.1	SO ₂ -Untergrund	38
4.2.2	HNO ₃ -Untergrund	40
4.3	Kalibration	42
4.3.1	SO ₂ -Kalibration	43
4.3.2	HNO ₃ -Kalibration	44
4.4	HNO ₃ aus der festen Phase	45
4.5	Der Gebläseeinlass	48
4.5.1	Die Aerosolquelle: Atomizer TSI-3076	51
4.6	Verluste am Gebläseeinlass	51
4.7	Probengasverluste innerhalb der Kalibrierleitung	55
4.8	Zusammenfassung	56
5	Vergleichsmessungen	59
5.1	SO ₂ -Messung: Vergleich mit einem Fluoreszenz-Analysator	60

5.2	HNO ₃ -Messung: Vergleich mit einem NO _y -Konverter	62
5.3	H ₂ O ₂ -Messung: Vergleich mit einem Chemilumineszenzgerät	66
5.4	Zusammenfassung	69
6	Die Messkampagne MINATROC B auf Teneriffa	71
6.1	Beschreibung des Projektes MINATROC	71
6.2	Ein Überblick über die gewonnenen Messdaten	75
6.3	Indizien für eine HNO ₃ -Mineralstaub-Reaktion	80
6.4	Abschätzung der Oberflächen-Reaktionswahrscheinlichkeit γ_{HNO_3}	88
6.5	HNO ₃ -Vergleich: MINATROC A und MINATROC B	103
6.6	SO ₂ -Mineralstaub-Wechselwirkung während MINATROC B	110
6.7	Einfluss auf den Ozonhaushalt in der Troposphäre	117
6.8	Anhang: Datensatz der Messkampagne MINATROC B	120
7	Zusammenfassung und Ausblick	137
	Abbildungsverzeichnis	142
	Tabellenverzeichnis	146
	Abkürzungen	148
	Literaturverzeichnis	151

Kapitel 1

Einleitung

Die Spurengase Salpetersäure (HNO_3) und Schwefeldioxid (SO_2) haben in der unteren Atmosphäre natürliche und anthropogene Quellen. Letztere gewannen mit Beginn der Industrialisierung Anfang des letzten Jahrhunderts besonders in der nördlichen Hemisphäre zunehmend an Bedeutung. Der Einfluss dieser Schadstoffe auf das Klima unserer Erde ist vielfältiger Natur. So greift HNO_3 indirekt über seine Bildung aus NO_2 und OH bzw. über dessen Rückgewinnung (Renoxifizierung der Atmosphäre) durch die photolytische HNO_3 -Spaltung besonders in der oberen Troposphäre in den Ozonhaushalt ein. Die Folge ist eine Beeinflussung des anthropogenen Treibhauseffekts. Unter dem Treibhauseffekt versteht man die Erwärmung der Atmosphäre und der Erdoberfläche aufgrund der Absorption und Re-Emission thermischer Strahlung an klimawirksamen Gasen wie Wasserdampf, Kohlendioxid, Methan, Ozon, Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) oder Distickstoffoxid (Lachgas). SO_2 hingegen kann in der Atmosphäre zu Schwefelsäure (H_2SO_4) oxidiert werden. Letztere kann aufgrund ihres sehr niedrigen Dampfdrucks durch Anlagerung weiterer Schwefelsäure- oder Wassermoleküle (homogene Nukleation) oder durch Anlagerung an natürliche, atmosphärische Ionen (ioneninduzierte Nukleation) eine Aerosol-Neubildung bewirken. Aber auch das Wachstum präexistenter Aerosole kann durch die Aufnahme von SO_2 bzw. HNO_3 unter Bildung von Sulfat bzw. Nitrat an der Aerosoloberfläche entscheidend beeinflusst werden. Insbesondere können auf diese Weise auch Wolkenkondensationskeime (cloud condensation nuclei, CCN) entstehen. Die damit einhergehende Änderung der Aerosol-Absorptions- und Streueigenschaften verändert somit auch diese Eigenschaften der Atmosphäre. Des Weiteren können zunächst hydrophobe Aerosole wie z.B. Mineralstaub oder Ruß durch die Aufnahme von HNO_3 , H_2SO_4 und möglicherweise auch von SO_2 „aktiviert“ werden, d.h. sie werden unter Bildung von (sehr löslichem) Nitrat bzw. Sulfat hydrophil. Auf diese Weise können sie gegebenenfalls sogar zu Wolkenkondensationskeimen anwachsen. Schließlich tragen SO_2 bzw. HNO_3 über die Bildung von Sulfat bzw. Nitrat durch nasse und trockene Deposition entscheidend zum sauren Regen

bei. Der SO_2 - (bzw. H_2SO_4 -) Anteil an der Acidität des Niederschlags beträgt ca. 83%, der des HNO_3 hingegen nur etwa 12% [Bliefert, 1997].

Erst vor wenigen Jahren geriet die heterogene Reaktion von HNO_3 bzw. SO_2 mit Mineralstaub in den Blickpunkt wissenschaftlichen Interesses. Jährlich werden ca. 1000 - 3000 Tg Mineralstaub aus Wüsten und wüstenähnlichen Gebieten in die Atmosphäre eingebracht. Dies entspricht 30 - 50% der troposphärischen Aerosolmasse. Schätzungen zufolge werden 51 Tg/yr Mineralstaub aus der Sahel-Zone/Sahara nach Europa und in den Mittelmeerraum transportiert [Guelle, 1998]. Auf diese Weise erreicht der Staub mit Schadstoffen belastete Regionen, wodurch heterogene Reaktionen ermöglicht werden. Andererseits können verschmutzte Luftmassen in Wüstengebiete transportiert werden und dort mit Mineralstaub reagieren. Die Aufnahme von HNO_3 bzw. SO_2 am Mineralstaub bewirkt unter anderem eine Umverteilung globaler Nitrat- bzw. Sulfat-Konzentrationen, da deren Lebensdauer, gebunden am Staub, deutlich erhöht ist gegenüber der $\text{HNO}_3(\text{g})$ - bzw. $\text{SO}_2(\text{g})$ -Lebensdauer. Auf diese Weise können an den Staub gebundene Schadstoffe auch industrieferne, unverschmutzte Regionen erreichen.

In Laborexperimenten wurden Aufnahme-Koeffizienten γ für die HNO_3 - bzw. SO_2 -Mineralstaub-Reaktion gemessen und von Modellierern in globale Klimamodelle integriert. In den Mineralstaub-Quellregionen (Sahara, Gobi usw.) wurde unter Berücksichtigung heterogener Reaktionen ein beträchtlicher HNO_3 - und SO_2 -Rückgang gegenüber mineralstaubarmen Regionen modelliert [Dentener et al., 1996; de Reus et al., 2000; Liao et al., 2003]. Die implizite verminderte Ozonproduktion (in den Staub-Quellregionen) betrage demnach zwischen 30 und 50%. Bislang gibt es allerdings erst wenige und ausschließlich im Labor arbeitende Forschungsgruppen, die sich intensiv mit der Quantifizierung der Aufnahme-Koeffizienten befassen. Prinzipiell wird eine HNO_3 - bzw. SO_2 -Aufnahme am Mineralstaub zwar von allen Laborexperimenten bestätigt. Jedoch weichen sowohl für HNO_3 als auch für SO_2 die gemessenen γ -Werte z.T. stark von einander ab [Goodman et al., 2000; Hanisch and Crowley, 2001; Underwood et al., 2001, (HNO_3)]; [Usher et al., 2002; Ullerstam et al., 2002, (SO_2)].

Im Rahmen des von der EU finanzierten Projektes MINATROC (Mineral dust and tropospheric chemistry, 5. Forschungsrahmenprogramm (EVK2-CT-1999-00003)) wurden erstmals zwei Feldmessungen, begleitet von Laborstudien und Modellierungen, zur Untersuchung des Einflusses von Mineralstaub auf Schadstoffe und klimarelevante Spurengase in der Atmosphäre durchgeführt. Der erste Teil (MINATROC A) fand von Mai - Juli 2000 auf dem höchsten Berg der nördlichen Apenninen, dem Monte Cimone statt und wird in [Umann, 2001; Hanke et al., 2003; Balkanski et al., 2003] beschrieben. Die vorliegende Arbeit befasst sich überwiegend mit der zweiten Phase des Projektes. MINATROC B fand im Juli/August 2002 in Izaña, 2367 m üdM, Teneriffa statt. Ziel von MINATROC B war es, verschmutzte

Luftmassen aus dem europäischen Raum nach dem Kontakt mit frischem, chemisch noch unverändertem Mineralstaub aus Nordafrika am Messort Izaña zu untersuchen (s. Abb. 1.1).

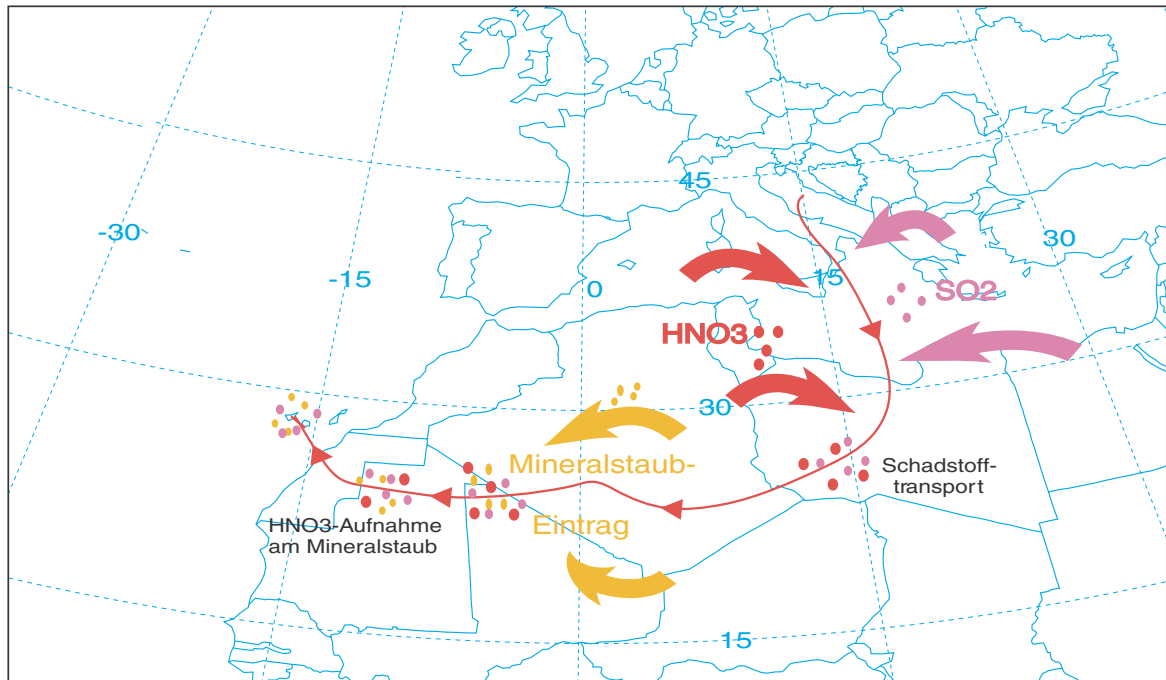


Abbildung 1.1: „Atmosphärischer Strömungsreaktor“ über Südeuropa/Nordafrika: Über Südeuropa oder Nordafrika werden Schadstoffe in die Atmosphäre injiziert. Über Nordwestafrika mischt sich die Luft mit Mineralstaub, der gegebenenfalls mit den Spurengasen reagiert. Im vorliegenden Fall wurde vor allem das Spurengas HNO_3 (rote Punkte) durch die Reaktion mit Mineralstaub abgebaut.

Die Messung der Spurengase HNO_3 und SO_2 wurde mittels einer hochempfindlichen CIMS-Sonde, die von unserer Gruppe am MPI-K entwickelt und gebaut wurde, realisiert (CIMS = Chemische-Ionisations-MassenSpektrometrie). In begleitenden Laborexperimenten wurde die Nachweisteknik, die Kalibrationsmethode sowie das Einlasssystem weiterentwickelt.

Unsere Gruppe konnte während beider MINATROC-Kampagnen erstmals in-situ eine hochsignifikante HNO_3 -Mineralstaub -Antikorrelation diagnostizieren. Bei insgesamt 7 Staubeignissen - bei einem Staubeignis wurden staubreiche Luftmassen aus Afrika an den Messort transportiert - wurde mit zunehmender Staubkonzentration jeweils ein $[\text{HNO}_3]$ -Rückgang bis auf die Nachweisgrenze beobachtet. Für MINATROC B konnte aus den gewonnenen Daten der *Feldmessung* erstmals ein Wert für den Aufnahme-Koeffizienten abgeschätzt werden ($\gamma_{\text{HNO}_3} = 0.033$). Ein Vergleich mit MINATROC A legt für γ_{HNO_3} eine starke Abhängig-

keit von der aktuellen relativen Luftfeuchtigkeit nahe.

Bezüglich SO_2 wurde kein einheitliches Bild gewonnen. In der Regel gab es keine SO_2 -Mineralstaub-Korrelation; während je einem Staubereignis war die Korrelation positiv bzw. negativ. Möglicherweise kann dieser Befund durch die Staubzusammensetzungen bzw. die pH-Werte der jeweiligen Staubereignisse erklärt werden, da γ_{SO_2} stark von diesen Parametern abhängt [Dentener et al., 1996]. Alle Ergebnisse der MINATROC-Kampagne werden in Kap. 6 präsentiert. Dort wird auch noch einmal ausführlich der Einfluss auf die troposphärische Ozonkonzentration betrachtet.

In dem folgenden Kapitel werden die Spurengase HNO_3 und SO_2 sowie deren Reaktionen mit Mineralstaub beschrieben, während sich Kap. 3 mit dem Nachweis dieser Spurengase befasst. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die CIMS-Sonde während diverser Messkampagnen mit Detektoren verschiedener Bauart anderer Forschungsgruppen verglichen werden. Die Ergebnisse bezüglich HNO_3 , SO_2 und H_2O_2 sind in Kap. 5 zusammengefasst.

Für die Messung von Spurengasen im Bereich der Nachweisgrenze, welche durch den Untergrund der Messapparatur bestimmt wird, sind intensive diagnostische Messungen erforderlich. Besonders die Bestimmung des Geräte-Untergrunds muss sorgfältig und insbesondere unter Berücksichtigung von Fremdeinflüssen (z.B. relative Feuchte) durchgeführt werden. Ein Überblick über den verwendeten Messaufbau und alle diagnostischen Messungen verschafft Kap. 4. Technische Details wurden bereits in einer im Rahmen des Projektes MINATROC B durchgeführten Diplomarbeit beschrieben und sind bei [Schaal, 2003] nachzulesen. Ebenfalls in Kap. 4 wird ausführlich der verwendete Gebläseeinlass beschrieben und gezeigt, dass mit dessen Hilfe ein Spurengasbeitrag durch Verdampfen von Aerosolen im Strömungsreaktor nicht zu erwarten ist. Schließlich werden die Ergebnisse dieser Arbeit in Kap. 7 zusammengefasst.

Kapitel 2

HNO₃, SO₂ und deren Wechselwirkung mit Mineralstaub in der Troposphäre

Die unterste Schicht der Erdatmosphäre bezeichnet man als Troposphäre. Sie vereinigt knapp 80% der atmosphärischen Gesamtmasse (das entspricht etwa $40 \cdot 10^{14}$ t) in sich. Vom Erdboden aus reicht sie in Abhängigkeit der geographischen Breite bis in eine Höhe von 10 - 18 km. Die Troposphäre ist gekennzeichnet durch eine mit der Höhe annähernd linear abfallende Temperatur mit einem negativen Gradienten von etwa 0.6 - 1.0 °C pro 100 m. In der sich an die Troposphäre anschließenden Tropopause werden so Temperaturen von etwa -50 °C in den gemäßigten und -80 °C in den tropischen Breiten erreicht. Dieses Temperaturprofil lässt sich in erster Linie durch die trocken- bzw. feuchtadiabatische Expansion aufsteigender bzw. absinkender Luftmassen erklären. Aber auch radiative Prozesse spielen eine Rolle. Die Troposphäre lässt sich weiter einteilen in die so genannte planetare Grenzschicht (planetary boundary layer, PBL) und die freie Troposphäre (free troposphere, FT). Als PBL bezeichnet man die Luftschicht, in der die atmosphärische Dynamik noch durch Bodenreibung beeinflusst wird. Sie reicht bis in eine Höhe von etwa 1000 m. Ein Großteil der (anthropogenen) Emissionen verbleibt in der PBL, während die darüber liegende FT in der Regel durch sehr saubere Luftmassen gekennzeichnet ist und von lokalen Schadstoffquellen weitgehend unbeeinflusst bleibt. Wissenschaftliche Erkenntnisse über die Atmosphärenchemie werden - wie z.B. auch bei der in Kap. 6 beschriebenen MINATROC-Kampagne - zumeist in der FT gewonnen.

2.1 Mineralstaub in der Troposphäre

Jährlich werden etwa 1000 - 3000 Tg Mineralstaub aus Wüsten und wüstenähnlichen Gebieten wie der Sahara, der Sahelzone oder den ostasiatischen Wüsten in die Atmosphäre

eingbracht^a [d'Almeida, 1987; Jonas et al., 1995; Ginoux et al., 2001]. Dies entspricht etwa 30 - 50% der troposphärischen Aerosolkonzentration [Andreae et al., 1986; Penner et al., 2001]. Der anthropogene Eingriff in die Natur wird den zukünftigen Mineralstaub-Beitrag am Aerosol-Gesamt-Volumen möglicherweise noch erhöhen, da sowohl der Treibhauseffekt (globale Erwärmung, veränderte Niederschlagsmuster) als auch die weltweite Agrarpolitik (Brandrodung mit häufig einhergehender Erosion, Überweidung, Bergbau, Land-Versalzung usw. [Sheehy, 1992]) eine Ausdehnung der ariden Zonen bewirken könnte.

Die Größenverteilung von Staubpartikel-Durchmessern liegt typischerweise zwischen 0.1 und 10 μm mit einem Schwerpunkt bei 2 - 3 μm . In größerer Entfernung von den Staubquellen sinkt der mittlere Durchmesser infolge der Sedimentation der größeren Partikel auf 0.5 - 1.5 μm [Arao and Ishizaka, 1986; Prospero et al., 1989; Eltayeb et al., 2001].

Mineralstaub kann Licht im ultravioletten, im sichtbaren und im infraroten Bereich absorbieren. Je nach Streu- und Absorptionseigenschaften des Staubs, Höhe der Staubschicht und der Albedo der Medien unter der Staubschicht kann der Mineralstaub zur Erwärmung bzw. Kühlung der Erdoberfläche bzw. der Atmosphäre beitragen [Tegen and Fung, 1995; Sokolik and Toon, 1996]. Der effektive globale Einfluss auf den Strahlungshaushalt kann beträchtlich sein. Er ist derzeit aber nur innerhalb gewisser Grenzen angebbbar, wobei selbst das Vorzeichen nicht bekannt ist. [Andreae, 1995; Tegen and Lacis, 1996; Claquin et al., 1998] geben Werte zwischen -1 und +1 W/m^2 an.

Sulfatanreicherungen auf der Mineralstauboberfläche können diesen zu effektiven Wolkenkondensationskeimen (cloud condensation nuclei, CCN) anwachsen lassen [Parungo, 1995; Levin et al., 1996; Dentener et al., 1996]. Dadurch ändern sich aber auch die globale, mittlere Wolken- bzw. Tröpfchenverteilung, die Lebensdauer von Wolken oder die optischen Eigenschaften von Wolken [Charlson et al., 1992]. Schließlich kann es infolge der häufigeren CCN zu einer geringeren Koaleszenz von Tröpfchen und damit zu weniger Niederschlag kommen [Rosenfeld et al., 2001].

Obige (natürliche) Prozesse und Einflüsse des Mineralstaubs auf das Klima der Erde können infolge heterogener Reaktionen mit atmosphärischen Spurengasen auf der Mineralstaub-Oberfläche beeinträchtigt werden. Insbesondere in Gebieten großer (anthropogener) Emissionen spielen solche Reaktionen eine Rolle. Partikel mit $d < 10 \mu\text{m}$ haben atmosphärische Lebensdauern von der Größenordnung einiger Tage [Prospero, 1999]. Sahara-Staub kann infolgedessen große Strecken zurücklegen und luftverschmutzte Regionen erreichen. So schätzt z.B. [Guelle, 1998] den jährlichen Mineralstaub-Transport von Afrika nach Europa auf 51 Tg/yr. Aber auch große Transportwege von Sahara-Staub nach Nord- und

^aVergleiche: Die Produktion von Sekundär-Aerosolen (z.B. organische Substanzen, Sulfate, Nitrate) beläuft sich auf etwa 400 Tg/yr [Preining, 1991; Tegen et al., 1996].

Südamerika werden referiert [Herman et al., 1997]. Aktuelle Modellierarbeiten berücksichtigen heterogene Reaktionen vieler Spurengase (z.B. O_3 , OH , NO_2 , NO_3 , HNO_3 , N_2O_5 , SO_2 , H_2O_2 , [Bian and Zender, 2003; Liao et al., 2003]), wodurch Einfluss auf chemische Reaktionen in der Atmosphäre genommen wird. Häufig referiert wird z.B. eine Mineralstaub-Ozon-Antikorrelation. Z.B. schätzen [de Reus et al., 2000] den Ozon-Rückgang aufgrund heterogener Reaktionen auf 30 - 40% während eines gemessenen Staubereignisses. Dieser Rückgang teile sich zu je etwa 50% auf in a) direkte Ozon-Aufnahme am Staub und b) indirekter Rückgang aufgrund NO_y -Aufnahme am Staub (hauptsächlich HNO_3). Im monatlichen Mittel hingegen betrage die Ozon-Abnahme im Vergleich mit Modellrechnungen, die keine heterogenen Reaktionen berücksichtigen, etwa 10% [Dentener et al., 1996]. Allerdings sind die meisten heterogenen Reaktionen noch unzureichend genau untersucht und die Fehler der Oberflächen-Reaktionswahrscheinlichkeiten^b (uptake coefficient γ) entsprechend groß. So werden z.B. γ -Werte für Ozon zwischen $2.0 \cdot 10^{-6}$ und $2.5 \cdot 10^{-3}$ angegeben [Underwood et al., 2001; Michel et al., 2002].

Die Aufnahme von Spurengasen am Mineralstaub-Partikel gehorcht den Gesetzen des Massentransfers in der Atmosphäre^c. Je nach Verhältnis der Partikelgröße zur mittleren freien Weglänge des stoßenden Spurengases werden 3 Regime unterschieden. Die kinetische Gastheorie beschreibt das Regime für den Fall, dass die mittlere freie Weglänge λ größer als der Partikeldurchmesser d_p ist (kinetic regime). Gilt $\lambda < d_p$, so wird der Massentransfer durch das Kontinuum-Regime beschrieben (continuum regime). Der Zwischenbereich $\lambda \approx d_p$ wird durch das Übergangsregime (transition regime) beschrieben (s. Abb. 2.1).

Für den vorliegenden Fall (HNO_3 -Moleküle stoßen mit dem Mineralstaub-Partikel) gilt das Kontinuum-Regime: Die mittlere freie Weglänge der HNO_3 -Moleküle beträgt 65 nm [Seinfeld and Pandis, 1998], wohingegen die Staubpartikel-Durchmesser ihren Schwerpunkt um 2 μm haben. Der Massentransfer vollzieht sich folgendermaßen: HNO_3 -Moleküle treffen auf die Stauboberfläche und bleiben dort haften. Um das Partikel baut sich so ein HNO_3 -Konzentrationsgradient auf, wodurch die HNO_3 -Moleküle zur Stauboberfläche diffundieren. Dies wird durch die Kontinuitätsgleichung beschrieben:

$$\frac{\partial(HNO_3)}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \tilde{J}_{HNO_3,r}) \quad (2.1)$$

$$\tilde{J}_{HNO_3,r} = -D_g \frac{d(HNO_3)}{dr} \quad (2.2)$$

Dabei steht $\tilde{J}_{HNO_3,r}$ für den molaren HNO_3 -Fluss zur Stauboberfläche unter atmosphärischen Bedingungen an einer beliebigen radialen Position r und D_g für die Diffusionskonstante

^b γ ist der Bruchteil der Gas-Aerosol-Stöße, der zu einer irreversiblen Aufnahme des Gases aufgrund chemischer Reaktionen führt.

^cAlle folgenden Formeln, Herleitungen und Erklärungen sind bei [Seinfeld and Pandis, 1998, Kapitel 11] nachzulesen.

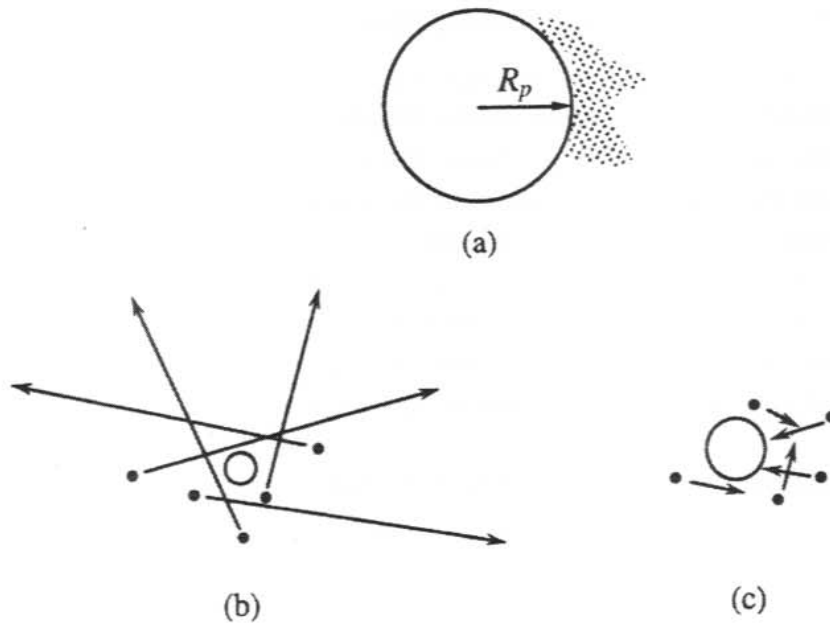


Abbildung 2.1: Regime zur Beschreibung des atmosphärischen Massentransfers: a) Kontinuum-Regime ($\lambda < d_p$), b) kinetisches Regime ($\lambda > d_p$), c) Übergangsregime ($\lambda \approx d_p$). Die unbeschrifteten Pfeile repräsentieren die mittlere freie Weglänge λ der Moleküle. (Quelle: [Seinfeld and Pandis, 1998])

von HNO_3 in Luft. Kombiniert man diese Gleichungen miteinander, berücksichtigt folgende Randbedingungen

$$c(r, 0) = c_\infty, \quad r > R_p \quad (2.3)$$

$$c(\infty, t) = c_\infty \quad (2.4)$$

$$c(R_p, t) = c_s \quad (2.5)$$

und betrachtet den Fall $t \rightarrow \infty$ (steady state), so ergibt sich für den totalen Gasfluss J_c auf die Partikel-Oberfläche

$$J_c = 4\pi R_p D_g (c_\infty - c_s). \quad (2.6)$$

Hier und im Folgenden stehen die Indizes „k“, „c“ bzw. „t“ für die 3 Regime (kinetic, continuum bzw. transition regime). c_∞ steht für die $[\text{HNO}_3]$ in einiger Entfernung von der Partikel-Oberfläche, c_s für seine Gasphasenkonzentration an der Oberfläche und R_p für den Partikelradius. Im Folgenden wird die Kondensationsrate eines Kondensats im *Übergangsregime* nach einem Ansatz von [Fuchs and Sutugin, 1971] hergeleitet. Fuchs und Sutugin bestimmten

empirisch das Verhältnis des totalen Gasflusses J_t zur Partikeloberfläche im Übergangsbereich zum totalen Gasfluss J_c im Kontinuum-Regime. Diese Formel gilt schließlich aber auch für die Grenzbereiche $Kn \rightarrow \infty$ (kinetisches Regime) und insbesondere auch für $Kn \rightarrow 0$ (Kontinuum-Regime) (Definition von Kn s. Gl. 2.8).

$$\frac{J_t}{J_c} = \frac{1 + Kn}{1 + 1.71Kn + 1.33Kn^2}. \quad (2.7)$$

Dabei ist die Knudsenzahl Kn als Quotient aus der mittleren freien Weglänge λ zum Teilchendurchmesser d_p definiert:

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p}. \quad (2.8)$$

Für die Kondensationsrate im kinetischen Regime gilt allgemein:

$$C_k = J_k \cdot S_{geom}. \quad (2.9)$$

Im Übergangsbereich wird hieraus:

$$C_t = J_t \cdot S_{geom} = J_k \cdot J_t/J_k \cdot S_{geom} = J_k \cdot S_{Fuchs} \quad (2.10)$$

$$\text{mit } S_{Fuchs} = S_{geom} \cdot J_t/J_k. \quad (2.11)$$

Um nun C_t berechnen zu können, muss die Fuchs-Oberfläche bzw. J_t/J_k bekannt sein. Multipliziert man Formel 2.11 mit J_k/J_c und stellt nach S_F um, so sind alle Größen bekannt:

$$S_{Fuchs} = \frac{J_t}{J_c} \cdot S_{geom} \cdot \frac{J_c}{J_k} \quad (2.12)$$

$$\text{mit } J_k/J_c = 3/(4Kn). \quad (2.13)$$

Formel 2.13 folgt aus der Formel für den totalen Gasfluss im kinetischen Regime, J_k , die hier nicht hergeleitet wurde [Seinfeld and Pandis, 1998, S. 600]. J_t/J_c steht in Gl. 2.7. Da die Fuchs-Oberfläche durch Gl. 2.7 für alle Regime gilt, lässt sich die Kondensationsrate auf diese Weise auch für alle Staubdurchmesser bestimmen. Unter der Fuchs-Oberfläche kann man sich die hypothetische Partikel-Fläche vorstellen, die die richtige Kondensationsrate C_k für einen Massenfluss zur (Fuchs-) Oberfläche im kinetischen Regime lieferte. Für die Berechnung des uptake coefficient γ_{HNO_3} (s. Kap. 6.4) wurde die auf diese Weise von der Gruppe vom JRC, Ispra, Italien berechnete Fuchs-Oberfläche verwendet.

Abb. 2.2 zeigt noch einmal die Gültigkeit der Fuchs-Oberfläche für *alle* Partikeldurchmesser: Für kleine d_p schmiegt sich die Kurve an die nur im kinetischen Regime gültige geometrische Oberfläche. Für große d_p schmiegt sie sich hingegen an die Oberfläche für das Kontinuum-Regime.

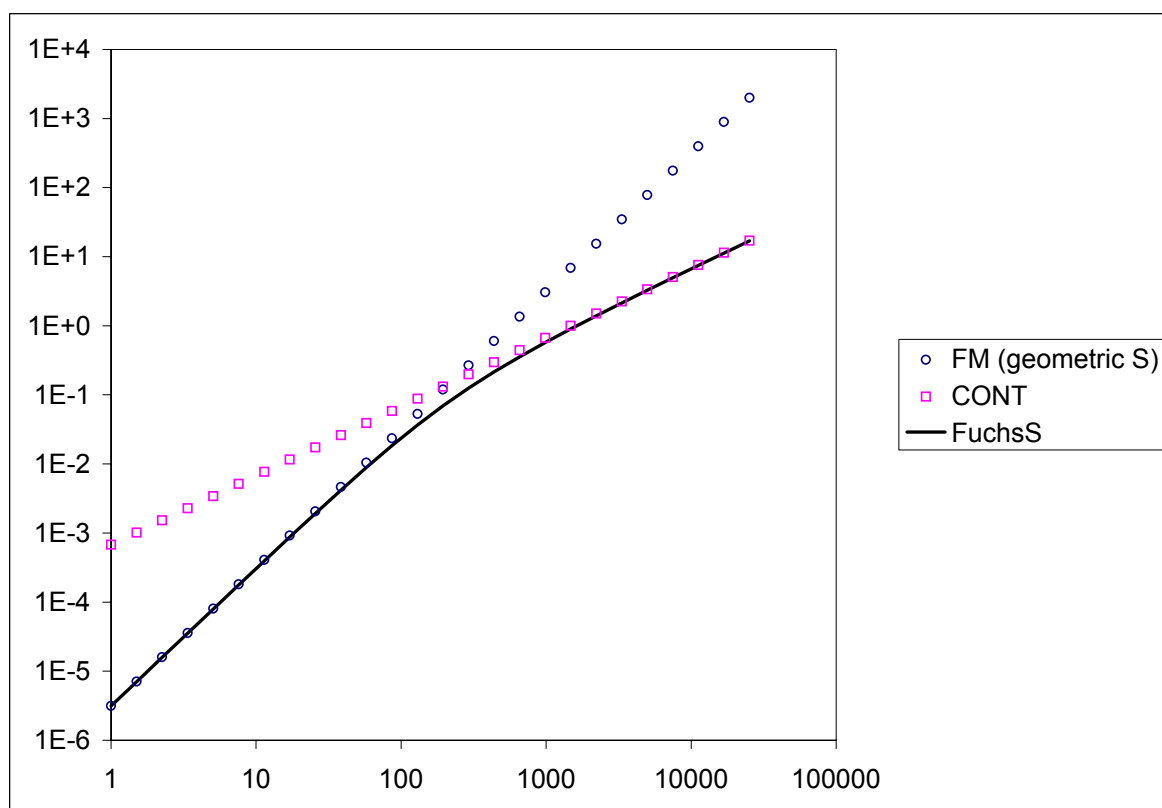
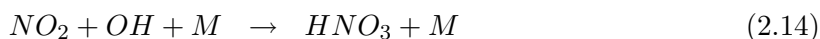


Abbildung 2.2: Dargestellt sind die Oberflächen für die jeweiligen Regime. Für kleine Partikel (FM, fine mode) gilt das kinetische Regime mit der geometrischen Oberfläche. Für große Partikel gilt das Kontinuum-Regime (CONT). Die Fuchs-Oberfläche (FuchsS) gilt für beide Regime und auch für den Übergangsbereich. y-Achse: proportional zur Oberfläche; x-Achse: Partikel-Durchmesser (nm).

2.2 HNO_3 , seine Wechselwirkung mit Mineralstaub und der Einfluss auf das klimawirksame Spurengas Ozon

HNO_3 (Salpetersäure) wird in erster Linie in der Reaktion von NO_2 mit dem Hydroxyl-Radikal OH produziert:



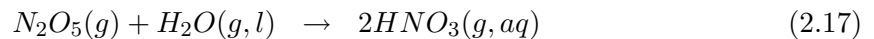
Bei dem Stoßpartner M handelt es sich zumeist um N_2 oder O_2 , die Hauptbestandteile der Luft. Reaktion 2.14 spielt nur tagsüber eine Rolle, da OH letztlich aus der Ozonphotolyse über die Produktion eines angeregten Sauerstoffatoms entsteht:



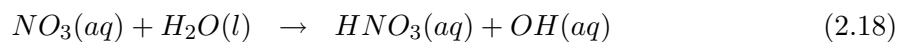


Das NO_2 in Gl. 2.14 hat anthropogene sowie natürliche Quellen. Erstere liegen überwiegend in der Verbrennung fossiler Brennstoffe und von Biomasse. Natürliche Quellen sind Photooxidation von Ammoniak, Transport aus der Stratosphäre und Blitze.

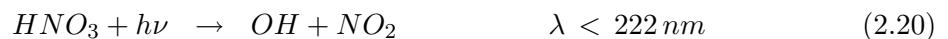
Nachts stellt die Hydrolyse von N_2O_5 auf Aerosol-Oberflächen die wichtigste HNO_3 -Quelle dar:



In HNO_3 -armen Regionen wie der oberen Troposphäre oder der Stratosphäre geht das so gebildete, gelöste HNO_3 fast vollständig in die Gasphase über [Seinfeld and Pandis, 1998]. Weitere HNO_3 -Quellen liegen in der Hydrolyse von NO_3 sowie in der Reaktion von NO_3 mit organischen Verbindungen:



Die Hauptsenke für das sehr wasserlösliche HNO_3 in der unteren Troposphäre und aufgrund des hohen Wasserdampf- bzw. Aerosolgehalts auch besonders in der planetaren Grenzschicht liegt in der feuchten bzw. trockenen Deposition. In bewölkten Luftmassen ist die HNO_3 -Lebensdauer < 1 Tag. In trockenen Luftmassen wird die Lebensdauer in erster Linie über die HNO_3 -Photolyse, aber auch über die Reaktion mit OH und über die trockene Deposition bestimmt. Sie ist hier von der Größenordnung Wochen bis 1 Monat [Brasseur et al., 1999]:



In Tabelle 2.1 sind mittlere globale HNO_3 -Konzentrationen zusammengestellt. Winterkonzentrationen sind gegenüber Sommerkonzentrationen erhöht, da u.a. durch die geringere Sonneneinstrahlung weniger HNO_3 durch Photolyse bzw. die Reaktion mit OH verloren geht. In stark industrialisierten Regionen (Europa, Nordamerika, Zentral- und Ostasien) wie auch in den Tropen über Regionen großer Biomassenverbrennung überschreitet die mittlere $[\text{HNO}_3]$ gewöhnlich 1 ppbv [Liao et al., 2003].

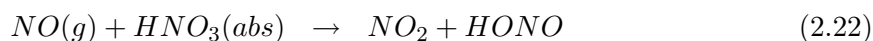
Über Nordafrika bzw. Südasien (bei 468 hPa) wurden bislang HNO_3 -Konzentrationen um 200 pptv *berechnet* [Wang et al., 1998a]. Gegenüber tatsächlich *gemessenen* HNO_3 -Werten erscheint dieser Wert erhöht [Liao et al., 2003]. Allgemein neigen Modellrechnungen dazu, das Verhältnis $[\text{NO}_y] / [\text{NO}_x]$ in der oberen Troposphäre zu überschätzen^d [Singh et al., 1996;

^d NO_y = Summe von NO und seinen atmosphärischen Oxidationsprodukten, wie NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 , HNO_4 , PAN (Peroxyacetylnitrat), RONO_2 und Nitrat-Aerosol. NO_x = NO und NO_2 .

Spezies	Höhe (km)	Sommer	Winter
HNO_3	0.5-3	258±387 (96,90)	294±277 (143,36)
	3-6	153±269 (70,155)	178±107 (140,46)
	6-9	124±241 (61,98)	206±172 (150,57)
	9-12	80±68 (64,126)	326±533 (136,33)

Tabelle 2.1: In der Tabelle sind gemessene HNO_3 Konzentrationen im globalen Mittel bei unterschiedlichen Höhen zusammengestellt [Thakur et al., 1999]. Angegeben ist der HNO_3 -Mittelwert $\pm 1\sigma$ (median, N) in pptv.

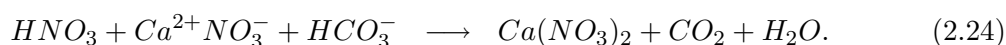
Jacob et al., 1996; Wang et al., 1998b; Thakur et al., 1999]. Um diese Diskrepanz zu erklären gibt es diverse Ansätze. Z.B. schlagen [Knipping and Dabdub, 2002] eine Renoxifizierung^e über die Reaktion von Stickstoffmonoxid mit an Siliciumdioxid gebundenem HNO_3 vor, die obiges Verhältnis näher an die gemessenen Werte führte.



Einen anderen Erklärungsversuch liefern [Douglas et al., 2003] und berichten, dass der Beitrag der Summe aller Alkyl-Nitrate (RONO_2) an der NO_y -Konzentration bislang unterschätzt wurde und statt der bisher berichteten $< 1 - 3\%$ tatsächlich eher 10 - 20% des NO_y ausmachen.

Favorisiert wird allerdings das Modell der heterogenen HNO_3 -Mineralstaub-Reaktion [Dentener and Crutzen, 1993; Dentener et al., 1996; Tabazadeh et al., 1998; Balkanski et al., 2003; Liao et al., 2003]. Neue Modellierungen, die im Gegensatz zu den älteren Modellen auch solche Reaktionen berücksichtigen, berechnen in obigem Beispiel über Nordafrika bzw. Südasien (wieder bei 468 hPa) weniger als 30 pptv. Diese Berechnungen stimmen auch deutlich besser mit $[\text{HNO}_3]$ aus Flugzeugmessungen überein [Liao et al., 2003].

Dass HNO_3 tatsächlich mit Mineralstaub reagiert, konnte bislang nur im Labor gezeigt werden [Goodman et al., 2000; Hanisch and Crowley, 2001; Underwood et al., 2001]. Die HNO_3 -Aufnahme wurde u.a. an Calciumcarbonat untersucht (bis zu 30% der Mineralstaubmasse der Sahara besteht aus CaCO_3 , [Lojé-Pilot et al., 1986]). In einer zweistufigen Reaktion wird Calciumcarbonat unter der Freisetzung von CO_2 und H_2O in Calciumnitrat umgewandelt [Clarke and Karani, 1992; Dentener et al., 1996]:



^eUnter „Renoxifizierung“ versteht man die NO_x -Rückgewinnung in der Atmosphäre.

[Goodman et al., 2000] zufolge ist diese Reaktion bereits bei sehr geringen atmosphärischen Luftfeuchten effektiv. Allerdings sei sie dann auf die Stauboberfläche beschränkt und die HNO_3 -Aufnahme damit limitiert. In einer feuchten Atmosphäre hingegen bildet sich laut Goodman ein Wasserfilm um die Staubpartikel, der das entstandene Nitrat löst^f. Auf diese Weise freigewordene CaCO_3 -Flächen stehen wieder für Reaktion 2.23 zur Verfügung. Sukzessive kann HNO_3 so in das gesamte Staubvolumen eindringen. Eine HNO_3 -Sättigung konnte bei $\text{RH} = 20\%$ nicht beobachtet werden ($\text{RH} = \text{relative humidity}$).

Zwar sind sich die verschiedenen genannten Forschungsgruppen einig, dass eine HNO_3 -Mineralstaub-Reaktion auch in der Atmosphäre stattfindet. Allerdings herrscht über die Effizienz der HNO_3 -Aufnahme noch keine Einigkeit. Die im Labor gemessenen uptake coefficients γ weichen um mehrere Größenordnungen voneinander ab und werden zwischen $2.5 \cdot 10^{-4}$ und >0.1 beziffert. Im Rahmen dieser Arbeit konnte γ erstmals aufgrund in-situ gewonnener atmosphärischer Messdaten abgeschätzt werden. Der wahrscheinlichste Wert („best guess“) liegt bei 0.033 (s. Kap. 6.4).

[Underwood et al., 2001] zeigten in einer Box-Modell-Berechnung, dass ein Wert von $\gamma > 10^{-5}$ ausreicht, um atmosphärische HNO_3 -Konzentrationen zu reduzieren. Dieser Wert wird in allen genannten Fällen (in der Regel deutlich) überschritten. Ein Einfluss auf den NO_x -Kreislauf über die Gleichungen 2.20 und 2.21^g und somit auf den Ozon-Kreislauf ist folglich zu erwarten. Aufgrund seiner atmosphärischen Relevanz als Treibhausgas und Oxidationsmittel und des offensichtlichen Einflusses von Mineralstaub und HNO_3 auf dieses, wird im Folgenden kurz die Rolle troposphärischen Ozons erläutert.

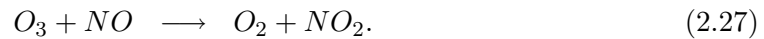
In der Troposphäre befinden sich nur etwa 10% des atmosphärischen Ozons. Typische Volumenmischungsverhältnisse liegen dort um 50 ppbv; Spitzenwerte können zur Mittagszeit 200 ppbv überschreiten. Seine Klimarelevanz bekommt Ozon in der Troposphäre über seine Eigenschaft als infrarotaktives Gas: Die von der Erdoberfläche emittierte Infrarotstrahlung (thermische Strahlung) kann von Ozon absorbiert und wieder in alle Richtungen emittiert werden. Die sonst ins Weltall entweichende Strahlung wird also zum Teil in die Atmosphäre und zur Erdoberfläche zurückemittiert, wodurch diese zusätzlich aufgeheizt werden (Treibhauseffekt). Ozon ist ein besonders effektives Treibhausgas, weil es eine Absorptionsbande im „Strahlungsfenster“ der Erdatmosphäre (etwa 8 - 13 μm) hat, also dort, wo thermische Strahlung von den wichtigsten Treibhausgasen H_2O und CO_2 nicht absorbiert wird.

Die Quellen von Ozon in der Troposphäre liegen zu geringeren Anteilen im Stratosphären-eintrag (etwa 10%). Die dominante O_3 -Quelle aber besteht in der NO_2 -Photolyse, wodurch atomarer mit molekularem Sauerstoff zu Ozon reagiert. Das bei der NO_2 -Photolyse entste-

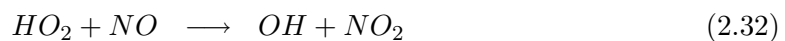
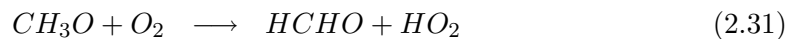
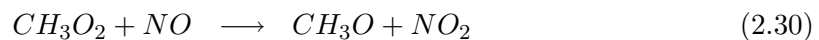
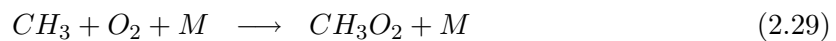
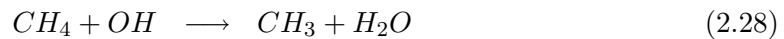
^f $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ist im Vergleich zu CaCO_3 ca. 10^5 mal wasserlöslicher.

^gNB: Das in Gl. 2.21 entstandene NO_3 ist tags eine NO_x -Quelle, da es dann sehr schnell zu NO_x photolysiert wird, siehe auch Kap. 6.7, S.118.

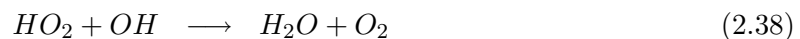
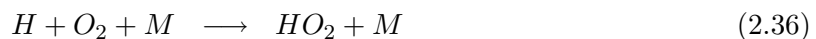
hende NO reagiert aber wiederum mit O_3 , sodass effektiv auf diese Weise noch kein Ozon produziert wird:



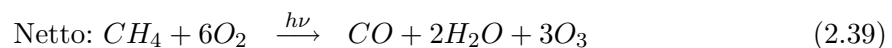
Für eine Ozonproduktion muss NO im Überschuss in NO_2 überführt werden („ NO_2 -Pumpe“). Dies geschieht in der Troposphäre häufig über folgenden Mechanismus: Kohlenwasserstoffe werden durch das OH-Radikal am Ende einer längeren Reaktionskette zu CO_2 oxidiert, wobei unter anderem ein H-Atom oder ein organischer Rest R entsteht. Letztere reagieren mit O_2 zu HO_2 bzw. RO_2 , welche schließlich die NO-Oxidation bewirken. Dies sei am Beispiel der Methan-Oxidation demonstriert, bei der auf dem Weg zum CO_2 gleich mehrere NO_2 bzw. HO_2 produziert werden, die letztlich weiter zu O_3 reagieren:



Aber auch das produzierte Formaldehyd (HCHO) kann weiter zu Ozon reagieren:



Das so entstandene NO_2 wird über Gleichungssystem 2.25 - 2.26 in 3O_3 überführt.

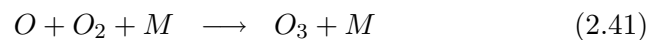
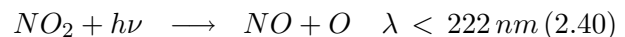


Natürlich ist dies nur eine modellhafte Reaktionskette. Z.B. kann auch das HO_2 in Gl. 2.38 mit NO zu NO_2 reagieren und damit weiteres Ozon bilden. Andererseits kann HO_2 aber auch

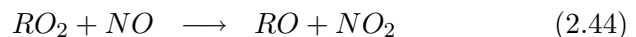
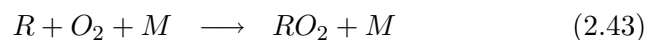
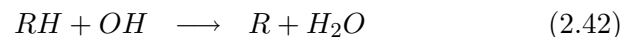
direkt mit O₃ reagieren und somit Ozon zerstören anstatt zu bilden (HO₂ + O₃ → 2O₂ + OH). Dies hängt ganz entscheidend von dem Verhältnis NO/O₃ ab: Bei Verhältnissen kleiner als etwa 1 : 5000 überwiegt die Reaktion mit Ozon [Roedel, 2000]. Schließlich kann auch das produzierte CO mit dem Hydroxyl-Radikal zu CO₂ + H reagieren, wodurch letztlich wieder HO₂ entsteht.

Allgemein lässt sich die Ozonproduktion folgendermaßen formulieren:

Ozonproduktion :



NO₂ – Regeneration (NO₂ – Pumpe) :



Zur Ozonbildung wird NO_x also nur katalytisch benötigt. Erst in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen wird effektiv Ozon gebildet. Dies erklärt z.B. auch die weniger starke Ozonzunahme in Ballungsgebieten im Vergleich zu ländlichen und Reinluftgebieten [Bliefert, 1997].

2.3 SO₂ und seine Wechselwirkung mit Mineralstaub

SO₂ (Schwefeldioxid) wird einerseits direkt in die Atmosphäre eingebracht, andererseits entsteht es dort über die Reaktion reduzierter Schwefelverbindungen mit dem Hydroxyl-Radikal OH oder photolytisch. Damit ist SO₂ sowohl ein primäres als auch ein sekundäres Spurengas in der Atmosphäre. Die Hauptquellen auf der nördlichen Hemisphäre sind anthropogenen, auf der südlichen hingegen natürlichen Ursprungs. Der anthropogene Anteil stammt zu etwa 80% aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe (140 Tg/yr). Die weiteren SO₂-Quellen liegen im Vulkanismus (10%), in der Verbrennung von Biomasse (2%) und in der Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen aus dem Ozean (DMS, Dimethylsulfid aus Phytoplankton) [Lovelock et al., 1972; Bradshaw et al., 2000; Seinfeld and Pandis, 1998].

Die SO₂-Mischungsverhältnisse liegen in der kontinentalen Hintergrundatmosphäre zwischen 20 pptv und 1 ppbv und in der unverschmutzten marinen Grenzschicht zwischen 20 und 50 pptv. In Ballungszentren können mehrere 100 ppbv erreicht werden. Eine typische globale SO₂-Verteilung wurde von [Liao et al., 2003] modelliert und ist in Abb. 2.3 dargestellt. Wie erwartet sind die [SO₂] am größten in Bodennähe und in den mittleren Breiten der nördlichen Hemisphäre (>1 ppbv).

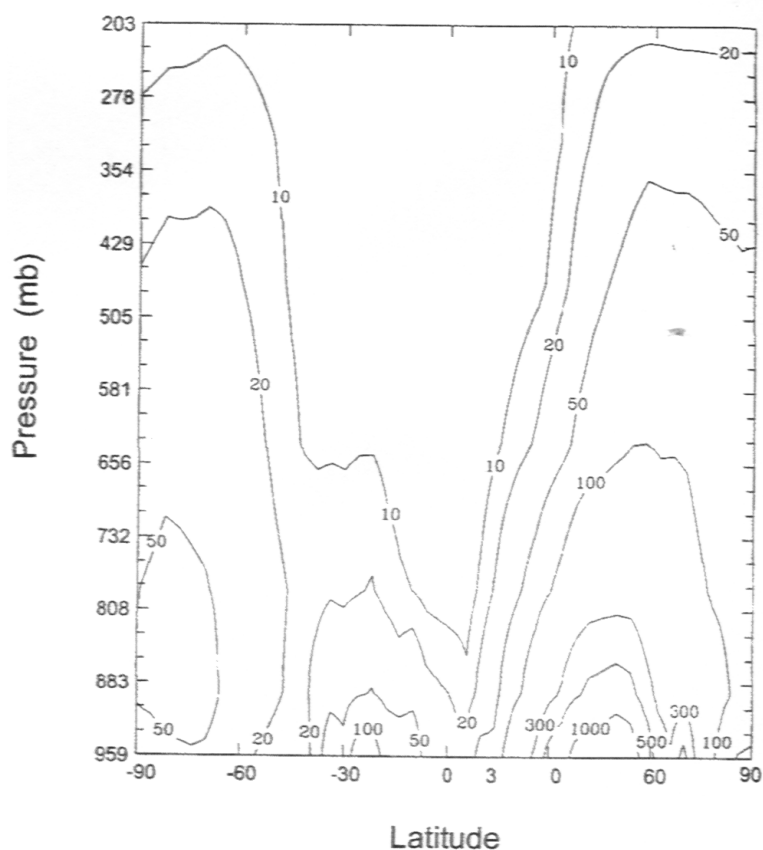
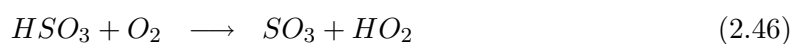
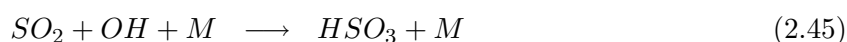


Abbildung 2.3: Globale, modellierte SO_2 -Verteilung. (Quelle: [Liao et al., 2003]).

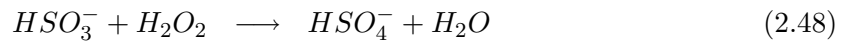
Etwa die Hälfte des atmosphärischen SO_2 wird über OH zu Schwefelsäure und Sulfat oxidiert. Die andere Hälfte wird durch trockene (überwiegend in der planetaren Grenzschicht) bzw. nasse Deposition aus der Atmosphäre ausgeschieden, wobei die nasse Deposition aufgrund der eher kleinen SO_2 -Wasserlöslichkeit nicht dominant ist. Die mittlere Lebensdauer aufgrund dieser Prozesse liegt bei 1 - 4 Tagen [Roedel, 2000]. In der Stratosphäre und der oberen Troposphäre wird SO_2 über den so genannten Stockwell-Calvert-Mechanismus in gasförmige Schwefelsäure umgewandelt [Stockwell and Calvert, 1983; Reiner and Arnold, 1993, 1994]:



Die so produzierte gasförmige Schwefelsäure wird zu etwa gleichen Anteilen heterogen aus

der Atmosphäre entfernt (also über die Anlagerung an prä-existenten Aerosolen oder an Wassertröpfchen) bzw. steht der homogenen Nukleation zur Verfügung. Über die homogene heteromolekulare Nukleation von H₂SO₄(g) mit Wasserdampf wird die Bildung und das Wachstum von Aerosolen in der Atmosphäre entscheidend beeinflusst. Der Grund dafür liegt in dem kleinen Sättigungsdampfdruck der Schwefelsäure. Denn ein verminderter Sättigungsdampfdruck erniedrigt die zur Tröpfchenbildung benötigte Aktivierungsenergie. Über dem binären Flüssigphasen-System H₂SO₄ - H₂O ist der Dampfdruck sogar noch niedriger: Z.B. sinkt er um 2 Größenordnungen, falls reiner Schwefelsäure etwa 20% Wasser beigemischt wird. Der Sättigungsdampfdruck ist außerdem stark temperaturabhängig, weshalb die Aerosolbildung über die homogene H₂SO₄-Nukleation besonders gut in der oberen Troposphäre (dort herrschen Temperaturen um 220 K) funktioniert^h.

Zusätzlich zu dieser Gasphasenoxidation kann SO₂ auch in der flüssigen Phase oxidiert werden, nämlich auf feuchten Aerosoloberflächen bzw. in Wasser- oder Wolkentröpfchen. Über die Oxidanzien H₂O₂ (dominant) und O₃ wird z.B. aus SO₂ entstandenes Hydrogensulfit (HSO₃⁻) zu Hydrogensulfat (HSO₄⁻) oxidiert:



Die Oxidation in Tröpfchen über O₃ gewinnt hingegen im Winter an Bedeutung, wenn SO₂-Emissionen hoch sind und H₂O₂ limitiert ist. Auch über diese Reaktion wird einerseits der Dampfdruck über dem Partikel gesenkt, wodurch Aerosolwachstum möglich wird. Andererseits ändern sich über die Sulfataufnahme auch die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Aerosole. Der Einfluss von Aerosolen auf das Klima wurde bereits in Abschnitt 2.1 diskutiert und wird auch weiter unten noch einmal angesprochen. Details über die homogene bzw. heterogene Nukleation sind z.B. bei [Seinfeld and Pandis, 1998; Roedel, 2000] nachzulesen.

Tabelle 2.2 zeigt die wichtigsten globalen SO₂-Quellen und -Senken angegeben (Modelldaten aus [Liao et al., 2003]). Die dominante Quelle liegt demnach in industriellen Emissionen. Die wichtigsten Senken liegen in der H₂O₂-Oxidation und in der trockenen Deposition.

In den Abb. 2.2 und 2.3 berücksichtigen [Liao et al., 2003] auch die SO₂-Aufnahme am Mineralstaub (Dust uptake) und beziffern diese mit knapp 5% der totalen SO₂-Senken. Diese 5% fehlen folglich in der SO₄²⁻ (nondust)ⁱ-Bilanz. In Quellregionen von Mineralstaub sind Liao

^hDer Sättigungsdampfdruck reiner H₂SO₄ liegt bei 296 K bei etwa 3.3 · 10⁻⁵ hPa. Bei 150 K hingegen beträgt er nur noch 10⁻²⁰ hPa. Vergleiche: Bei 293 K liegt der Dampfdruck von Wasser bei etwa 20 hPa, also um Größenordnungen über dem der Schwefelsäure [Roedel, 2000].

ⁱMit SO₄²⁻ (nondust) wird hier der Sulfatanteil bezeichnet, der *nicht* an Mineralstaub gebunden ist. Das sind die Sulfate, die einerseits als Primär-Aerosol direkt in die Atmosphäre eingebracht wurden, oder andererseits durch die SO₂-OH-Reaktion oder durch die SO₂-Oxidation in Wolken durch H₂O₂ oder O₃ produziert wurden. Im Gegensatz dazu ist SO₄²⁻ (dust) ausschließlich an Mineralstaub gebundenes Sulfat.

Sources (Tg S yr^{-1})	
Industrial emissions	64.9
Biomass burning	2.3
Volcanoes	3.4
DMS oxidation	12.4
Total sources	83.0
Sinks (Tg S yr^{-1})	
Oxidation	
by OH	7.3
by H_2O_2	31.8
by O_3	9.5
Dust uptake	3.9
Dry deposition	27.7
Wet deposition	2.8
Total sinks	83.0
Burden (Tg S)	0.26
Residence time (days)	1.1

Tabelle 2.2: Modellierte globale SO_2 -Quellen und -Senken. Die angegebenen Werte beziehen sich nur auf den Schwefel im SO_2 . Die SO_2 -Flüsse erhält man durch Multiplikation mit 2 (Quelle: [Liao et al., 2003]).

zufolge bis zu 50% des totalen Sulfats (S(VI)) an Staub gebunden. Diese SO_4^{2-} -Umverteilung hat einen direkten Einfluss auf den Sulfat-Strahlungshaushalt. Aber auch die Atmosphären-Chemie wird beeinflusst: In den Quellregionen von Mineralstaub wird durch die Sulfat(dust)-Bildung die Sulfat(nondust)-Bildung reduziert. Weniger (nondust)-Sulfate können aber weniger Ammoniak aufnehmen. Sulfat(dust) wird hingegen überwiegend von CaCO_3 und nicht von Ammoniak neutralisiert. Gleichmaßen steigt also die Ammoniak-Konzentration. Auf ähnliche Weise wird auch die NO_3^- (nondust)-Konzentration beeinflusst. NH_4^+ und NO_3^- beeinflussen aber entscheidend den Wolken-pH-Wert. Neben den bereits besprochenen Effekten der SO_2 -Mineralstaub-Reaktion wird das Klima also durch mannigfache weitere Prozesse beeinflusst [Liao et al., 2003]. Es sei aber noch angemerkt, dass die SO_2 -Aufnahme (wie übrigens auch die HNO_3 -Aufnahme) die radiativen Mineralstaub-Eigenschaften *nicht* ändert, da die SO_2 -Masse im Vergleich zur Staubpartikelmasse verschwindend gering ist.

Der Aufnahmeprozess von SO_2 am Mineralstaub ist komplizierter als beim HNO_3 . [Ullerstam et al., 2002] untersuchten und modifizierten z.B. eine von [Beilke and Gravenhorst, 1978] und [Maahs, 1983] vorgeschlagene zweistufige Reaktion: Im ersten Schritt wird SO_2

reversibel unter Bildung eines Metall-Sulfito-Komplexes an der Stauboberfläche adsorbiert. Im zweiten Schritt folgt die irreversible Oxidation des adsorbierten SO₂ durch O₃:



„Me“ steht hier für ein Metallatom (z.B. Aluminium) und die geschweiften Klammern repräsentieren an die Oberfläche gebundene Spezies. Diese Reaktion ist allerdings stark vom pH-Wert des Mineralstaubs und von der relativen Luftfeuchtigkeit abhängig: MeOOH ist alkalisch und wird durch Schweflige Säure neutralisiert; das gebildete MeOHSO₄ ist eher neutral. Der basische Charakter des Staubs nimmt somit ab und Reaktion 2.49 wird immer langsamer. Das bedeutet im Umkehrschluss: Je basischer der Staub ist, desto schneller kann obige Reaktion stattfinden. Laut [Dentener et al., 1996] wird die Oxidation von S(IV) zu S(VI) ab pH >8 so schnell, dass die SO₂-Mineralstaub-Reaktion nur noch von der Diffusionsrate des SO₂ auf das Staubpartikel abhängt. Effektiv ist die Reaktion aber nur in der flüssigen Phase, weshalb [Dentener et al., 1996] eine SO₂-Aufnahme erst bei relativen Feuchten um 50% erwarten. NB: Die Oxidation über H₂O₂ (im Gegensatz zum besprochenen O₃) ist Dentener zufolge erst bei sehr großen Wassergehalten und damit nur in Wolkenröpfchen, nicht aber auf Mineralstauboberflächen relevant. Schließlich ist die SO₂-Aufnahme am Mineralstaub auch von dessen Zusammensetzung abhängig. [Usher et al., 2002] zufolge ist eine SO₂-Aufnahme an Siliciumdioxid (SiO₂) nicht zu erwarten und eine Aufnahme an SiO₂-reichen Partikeln (z.B. Chinalöß) infolgedessen nur klein. Eine große Aufnahme hingegen sei z.B. an MgO zu erwarten.

Kapitel 3

Die Mess-Methode: CIMS

Die CIMS-Methode (CIMS = Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie) wurde 1966 von Munson et al. eingeführt [Munson and Field, 1966] und von Arnold et al. erstmals für die Messung atmosphärischer Spurengase angewandt [Arnold and Henschen, 1978; Arnold and Fabian, 1980; Arnold and Viggiano, 1980; Knop and F. Arnold, 1985]. Das Prinzip ist das Folgende (siehe auch Abb. 3.1): Neutrale, atmosphärische Spurenstoffe reagieren in einem Strömungsreaktor mit selektiv erzeugten Ionen. Ausgenutzt wird dabei der hohe Wirkungsquerschnitt für Reaktionen zwischen Ionen und Molekülen mit permanentem bzw. induzierbarem Dipolmoment: Für viele solcher Reaktionen liegt der Reaktionsratenkoeffizient k im Bereich der Stoßrate, d.h. bei jedem Stoß findet eine Reaktion statt.

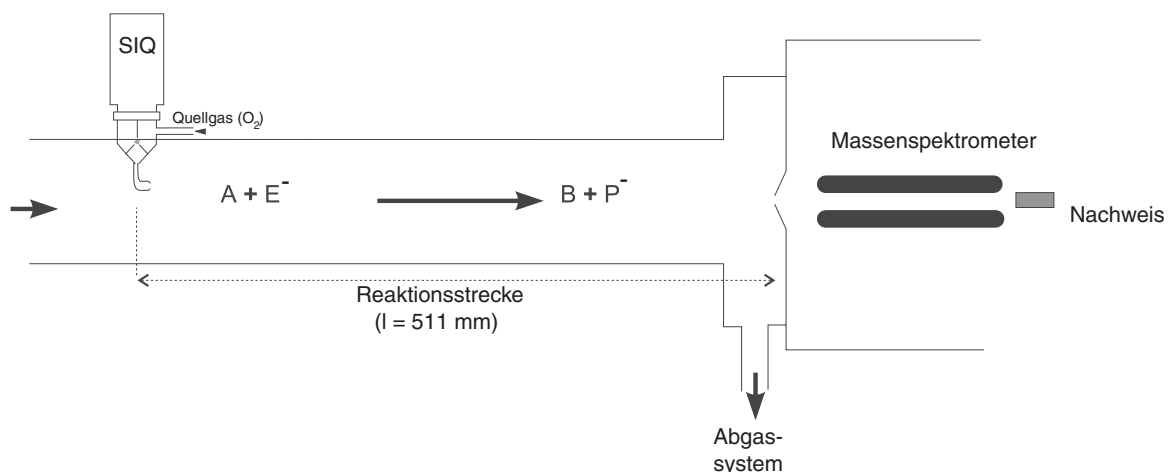


Abbildung 3.1: Schema der CIMS-Apparatur. In einer Strömungskanal-Ionenquelle (SIQ) werden selektiv Eduktionen E^- erzeugt, die mit den atmosphärischen Spurengasen A zu den Produktionen P^- reagieren. Der Nachweis erfolgt hinter dem Massenspektrometer im Channeltron.

Mittels der CIMS-Methode wurden im Rahmen dieser Arbeit die Spurengaskonzentrationen von Salpetersäure (HNO_3) Schwefeldioxid (SO_2) und bedingt auch Wasserstoffperoxid (H_2O_2) („bedingt“: s. Kap. 5.3) bestimmt. Für deren Messung wird Atmosphärenluft durch eine kritische Düse angesaugt und gelangt durch eine Kalibrierleitung in den Strömungsreaktor. Dort befindet sich eingangs eine Strömungskanal-Ionenquelle^a, SIQ, die aus extern zugeführtem O_2 mittels einer Hochfrequenz-Gasentladung die Eduktion CO_3^- erzeugt. In dem stromabwärts folgenden Strömungsreaktor finden die Ionen-Molekül-Reaktionen statt. Die Eduktionen und die entstehenden Produktionen ($\text{CO}_3^- \cdot \text{HNO}_3$ bzw. SO_5^- sowie deren hydratisierte Formen, z.B. $\text{CO}_3^- (\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{SO}_5^- \cdot \text{H}_2\text{O}$) werden im Massenspektrometer selektiert und von einem Kanalelektronenvervielfacher (Channeltron) nachgewiesen.

In diesem Kapitel werden zunächst die für diese Arbeit relevanten Reaktionen zum Nachweis der Spurengase HNO_3 , SO_2 und H_2O_2 besprochen. Weiter wird die ACIMS-Formel, mittels der die Spurengaskonzentrationen berechnet werden, hergeleitet (ACIMS = Aktive Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie). Schließlich wird die Funktionsweise des linearen Quadrupol-Massenspektrometers (QMS) erläutert.

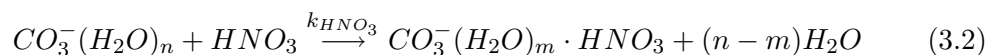
3.1 Reaktionskinetik

Die Messung von Spurengasen mittels CIMS erfolgt über folgende bimolekulare Umwandlungsreaktion:



Die Eduktionen E^\pm reagieren mit den Spurengasen A zu den Produktionen P^\pm , wobei ein Folgeprodukt B entsteht. „k“ ist der Ratenkoeffizienten obiger Reaktion. Im vorliegenden Fall der Messung von HNO_3 , SO_2 und H_2O_2 werden als Eduktionen Carbonationen (CO_3^-) verwendet. Unter Strömungsreaktor-Bedingungen ist die Luft noch genügend feucht, um die Carbonationen zu hydratisieren. Unter diesen Umständen kommt es zu folgenden Reaktionen:

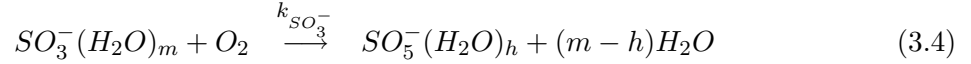
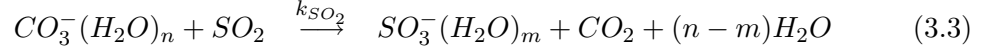
- Salpetersäure, HNO_3 (123 + 141 amu):



Der Ratenkoeffizient dieser Reaktion für $n > 0$ wurde in unserer Arbeitsgruppe bestimmt ([Möhler and Arnold, 1991]) und von L. G. Huey um 20 % nach oben zu $k_{\text{HNO}_3} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s} \pm 40\%$ korrigiert, [Huey, 1996]. Mit den verwendeten Einstellungen am Massenspektrometer lassen sich aufgrund der Massendiskriminierung (siehe Abschnitt 3.3) Hydrate der Eduktionen mit $n > 4$ und der Produktionen mit $m > 1$ nicht messen.

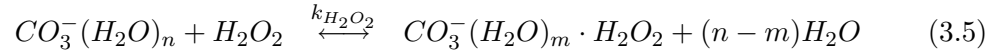
^aDie Strömungskanal-Ionenquelle wurde in unserer Arbeitsgruppe entwickelt. Weiterführende Informationen sind z.B. bei [Möhler, 1989] nachzulesen.

- Schwefeldioxid, SO₂ (112 + 130 amu):



Der Nachweis für SO₂ geschieht über eine 2-stufige Reaktion. Im ersten Schritt wird SO₂ in SO₃⁻ umgewandelt, das wiederum im zweiten Schritt in SO₅⁻ umgewandelt wird. Der effektive Ratenkoeffizient für beide Reaktionen wurde ebenfalls in unserer Gruppe gemessen [Möhler et al., 1992] und von [Seeley et al., 1997] bestätigt: $k_{SO_2,eff} = 1.6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s} \pm 30\%$.

- Wasserstoffperoxid, H₂O₂ (94 + 112 amu):



Ionen der Masse 94 amu wurden bereits in früheren flugzeuggetragenen Messungen unserer Gruppe im Massenspektrum festgestellt [Reiner, T., 1992]. Anschließende Laborexperimente befassten sich mit diesem Ion und mit Reaktion 3.5 [Konzelmann, 1995]. Für $n = 0, 1, 2$ gibt Konzelmann den Ratenkoeffizienten zu $k_{H_2O_2} = 4.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ an. Bei typischen atmosphärischen H₂O₂-Konzentrationen können trotz dieses kleinen Wertes (ca. 40 mal kleiner als k_{HNO_3} und k_{SO_2}) akzeptable Zählraten erreicht werden (im Rahmen dieser Arbeit: [H₂O₂] = 1000 - 3000 pptv statt zum Teil um 50 pptv bei HNO₃ und SO₂). Bei H₂O₂-armen Luftmassen muss aber der hier auf die HNO₃- und SO₂-Messung optimierte Messaufbau überdacht und neu gestaltet werden.

Der in beide Richtungen weisende Reaktionspfeil in Gl. 3.5 deutet eine nicht zu vernachlässigende Rückreaktions-Wahrscheinlichkeit an [Konzelmann, 1995], die es bei H₂O₂-Messungen zu berücksichtigen gilt. Schließlich sei auf eine Problematik hingewiesen, der sowohl bei der SO₂- als auch bei der H₂O₂-Messung Rechnung getragen werden muss: Das erste Hydrat der Masse 94 liegt auf der Masse 112 amu. Es überlagert somit das Kernion der SO₂-Messung, SO₃⁻. Dadurch wird [H₂O₂] unter- und [SO₂] überschätzt. Bei der SO₂-Messung wird diese „Maskierung“ allerdings erst bei kleinen [SO₂] relevant. Der von der Masse 94 stammende Beitrag zur 112 und dessen Einfluss auf den SO₂-Untergrund wurde bereits im Rahmen einer Diplomarbeit während MINATROC B^b ausführlich untersucht. Es konnte eine hochsignifikante Korrelation des SO₂-Untergrunds mit der relativen Feuchte festgestellt werden, die ausschließlich auf den Zuwachs des ersten Hydrats der 94 zurückzuführen ist. Eine Korrektur diesbezüglich konnte vorgenommen werden. Details sind bei [Schaal, 2003] nachzulesen.

^bDie Messkampagne MINATROC wird ausführlich in Kap. 6 beschrieben.

Die Konzentrationen der Produktionen in den Gleichungen 3.2, 3.4 und 3.5 lassen sich mittels der **ACIMS-Formel** berechnen. Für deren Herleitung wird die Notation aus Gl. 3.1 verwendet. Allgemein ist der Betrag der Reaktionsgeschwindigkeit v gleich der Änderungsgeschwindigkeit der [Edukt-] bzw. [Produktionen]. Weiterhin ist sie proportional zur Anzahl der Stöße der Eduktionen und Spurengase miteinander und damit zu deren Konzentrationen:

$$v = -\frac{d[E^\pm]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P^\pm]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \quad (3.6)$$

$$= k \cdot [E^\pm][A]. \quad (3.7)$$

Es folgt:

$$\frac{d[E^\pm]}{dt} = -k \cdot [E^\pm][A]. \quad (3.8)$$

Die Konzentration des zu messenden Spurengases [A] ist in der Regel 100 - 1000 mal höher als die der Eduktionen. Es ist daher gerechtfertigt, [A] als zeitlich konstant anzunehmen. Da aber auch k zeitunabhängig ist, lässt sich Gl. 3.8 direkt integrieren zu

$$[E^\pm] = [E^\pm]_0 e^{-k[A]t}, \quad (3.9)$$

wobei $[E^\pm]_0$ die anfängliche Eduktionenkonzentration zur Zeit $t = 0$ beschreibt. Die Summe aus Edukt- und Produktionen ist konstant:

$$[E^\pm]_0 = [E^\pm] + [P^\pm] = \text{const.} \quad (3.10)$$

Mit (3.9) folgt:

$$[P^\pm] = [E^\pm]_0 (1 - e^{-k[A]t}). \quad (3.11)$$

Stellt man diese Gleichung nach [A] um, so ergibt sich die **ACIMS-Formel**:

$$[A] = \frac{1}{kt} \ln \left(1 + \frac{[P^\pm]}{[E^\pm]} \right). \quad (3.12)$$

Die Reaktionszeit t wird über ein Flügelradanemometer und die bekannte Länge des Strömungsreaktors bestimmt. $[P^\pm]$ bzw. $[E^\pm]$ werden inklusive ihrer hydratisierten Formen mit dem Linear-QMS (s. Abschnitt 3.3) bestimmt.

In der Regel findet Reaktion 3.1 *nicht* mit nur *einem* Spurengas A statt. Z.B. reagieren oben genannte Spurengase alle mit demselben Eduktion CO_3^- . In diesem Fall gilt statt der ACIMS-Formel die allgemeinere **Parallel-ACIMS-Formel**:

$$[A]_i = \frac{1}{kt} \frac{[P_i^\pm]}{\sum_{j=1}^n [P_j]} \ln \left(1 + \frac{\sum_{j=1}^n [P_j]}{[E^\pm]} \right). \quad (3.13)$$

„n“ gibt die Anzahl der konkurrierenden Spurengase an. Es ist zu beachten, dass der Ratenkoeffizient in dieser Formel für alle Spurengase gilt. Die Herleitung der Parallel-ACIMS-Formel kann z.B. bei [Knop, 1989; Wollny, 1998]) nachgelesen werden.

Schließlich sind in Tabelle 3.1 einige der negativen Ionen zusammengestellt, die bislang mit der CIMS-Technik identifiziert werden konnten (aktualisiert aus [Schaal, 2003]). Unbekannte Linien, die außerdem üblicherweise in den Spektren detektiert werden (z.B. 89 amu), wurden nicht berücksichtigt.

Masse	Ion	Referenz
16	O^-	
32	O_2^-	[Grimm, 2000]
48	O_3^-	[Grimm, 2000]
50	$O_2^- \cdot (H_2O)$	[Grimm, 2000]
60	CO_3^-	[Grimm, 2000]
61	HCO_3^-	[Grimm, 2000; Möhler, 1989]
62	NO_3^-	[Grimm, 2000]
68	$O_2^- \cdot (H_2O)_2$	[Grimm, 2000]
77	$HO_2^- CO_2$	[Grimm, 2000; Möhler, 1989; Wincel et al., 1995]
78	$CO_3^- \cdot (H_2O)$	[Grimm, 2000]
79	$HCO_3^- \cdot (H_2O)$	[Möhler, 1989]
79	$NO_3^- OH \cdot (H_2O)$	[Möhler, 1989]
80	$NO_3^- \cdot (H_2O)$	[Grimm, 2000]
80	SO_3^-	[Wincel et al., 1995]
87	$CO_3^- HCN$	[Reiner et al., 1998]
94	$CO_3^- H_2O_2$	[Reiner et al., 1998]
95	$HO_2^- CO_2 \cdot (H_2O)$	[Grimm, 2000; Möhler, 1989; Wincel et al., 1995]
96	$CO_3^- \cdot (H_2O)_2$	[Grimm, 2000]
96	$HO_2^- HNO_3$	[Wincel et al., 1995]
96	SO_4^-	[Wincel et al., 1995]
97	$HCO_3^- \cdot (H_2O)_2$	[Möhler, 1989]
97	HSO_4^-	[Wincel et al., 1995]
98	$NO_3^- \cdot (H_2O)_2$	[Grimm, 2000]
112	SO_5^-	[Grimm, 2000; Seeley et al., 1997]
113	$HO_2^- CO_2 \cdot (H_2O)$	[Grimm, 2000; Möhler, 1989; Wincel et al., 1995]
114	$CO_3^- \cdot (H_2O)_3$	[Grimm, 2000]
115	$HCO_3^- \cdot (H_2O)_3$	[Grimm, 2000; Möhler, 1989]
116	$NO_3^- \cdot (H_2O)_3$	[Grimm, 2000]
120	$CO_3^- CH_3COOH$	[Grimm, 2000; Reiner et al., 1998]
123	$CO_3^- HNO_3$	[Grimm, 2000; Möhler, 1989; Miller et al., 2000]
130	$SO_5^- \cdot (H_2O)$	[Grimm, 2000; Seeley et al., 1997]
132	$CO_3^- \cdot (H_2O)_4$	[Grimm, 2000]
133	$HCO_3^- \cdot (H_2O)_4$	[Grimm, 2000; Möhler, 1989]
141	$CO_3^- HNO_3 \cdot (H_2O)$	[Grimm, 2000; Möhler, 1989; Miller et al., 2000]

Tabelle 3.1: Identifizierung einiger negativer Ionen aus dem Beispielspektrum in Abb. 3.2. Massenlinien, die direkt an der Berechnung der Mischungsverhältnisse von HNO_3 und SO_2 beteiligt sind, wurden hervorgehoben.

3.2 Spektren

Typische Spektren, wie sie bei der Messkampagne MINATROC B gewonnen wurden, sind in Abb. 3.2 und 3.3 dargestellt. Ein Massenscan läuft von 10 - 200 amu und die Scanzeit beträgt 3.2 s. Die gemessenen Zählraten (gemessen in cps, counts per second) werden in insgesamt 4096 Kanäle einsortiert, wodurch eine Masse normalverteilt auf etwa 21 Kanälen erscheint. Um eine bessere Statistik bezüglich der Linienform zu erlangen, wurden jeweils 20 Spektren aufaddiert, so dass sich eine Integrationszeit von 64 s ergab.

Dargestellt sind die Spektren einer atmosphärischen Messung auf Izaña (08.08.02, 16:53 UTC) in der Form integrierte Zählrate vs. atomare Masseneinheit. Diese Spektren sind noch unbearbeitet. Für die Auswertung erfolgte eine Glättung, d.h. die Bildung eines arithmetischen Mittels für jeden Kanal über die beiden benachbarten Kanäle. Im oberen Teilbild von Abb. 3.2 sind das Kern-Eduktion CO_3^- ($m = 60$ amu) und dessen Hydrate ($m = 78, 96, 114, 132$ amu) deutlich zu erkennen. In Abb. 3.3 ist die x-Achse aufgespreizt. Hier sind zusätzlich zu den Eduktlinien auch die Produktlinien erkennbar: HNO_3 : 123 & 141 amu; SO_2 : 112 & 130 amu; H_2O_2 : 94 amu. Die hier gemessenen Konzentrationen (HNO_3 : 250 pptv; SO_2 : 200 pptv; H_2O_2 : 2500 pptv) heben sich um 1 - 2 Größenordnungen vom Untergrundsignal ab.

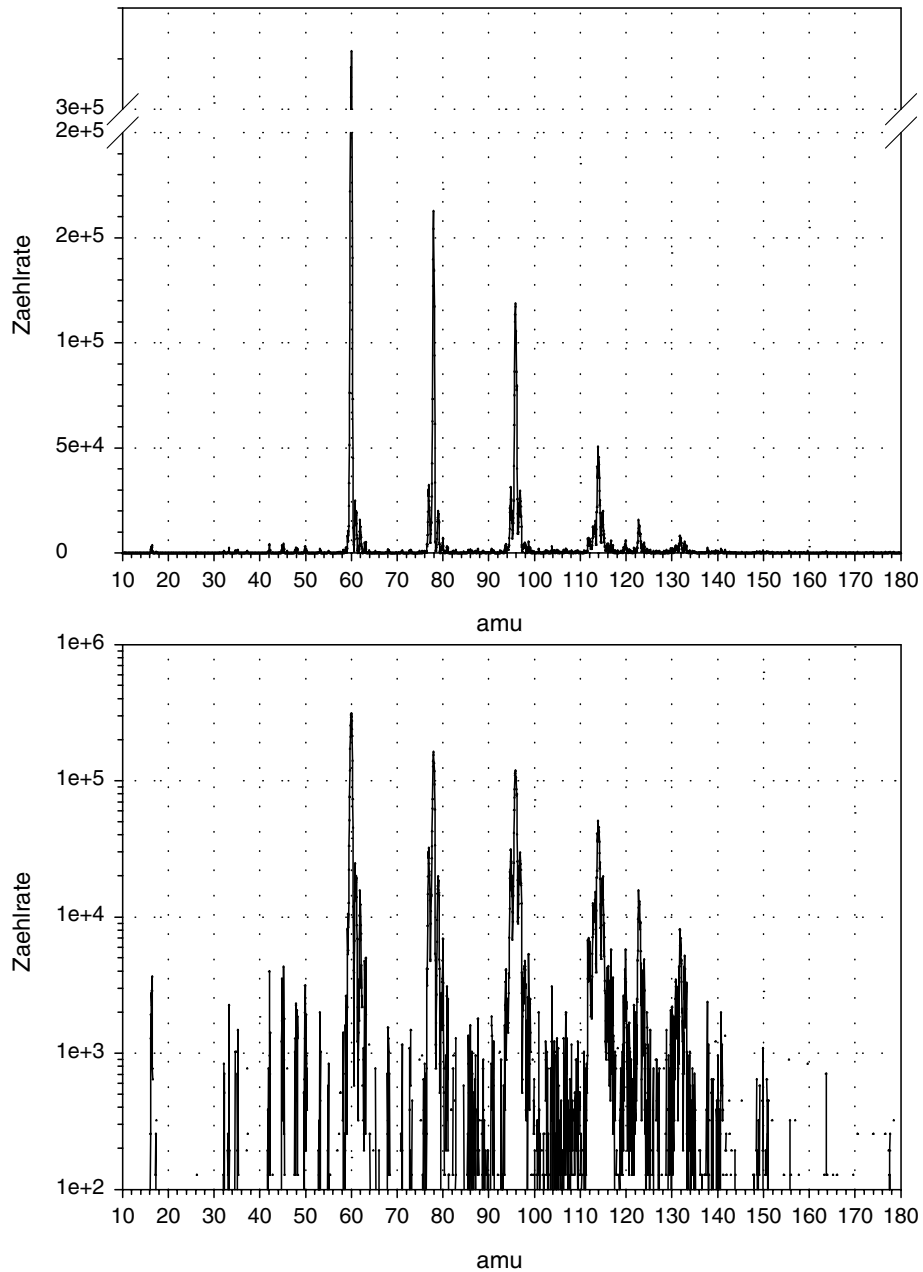


Abbildung 3.2: Spektrum einer atmosphärischen Messung vom 08.08.02, 16:53 UTC in Izaña. Das obere Bild zeigt eine lineare und das untere Bild eine logarithmische Auftragung der über 64 s integrierten Zählrate gegen m/z . Deutlich sind im oberen Bild die Massenlinien der Eduktionen mit angelagerten Wassermolekülen $\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ bei $m = 60 + 18 \cdot n$ zu erkennen. Ausschnitte des logarithmischen Spektrums sind in Abbildung 3.3 zu sehen. (Quelle: [Schaal, 2003].)

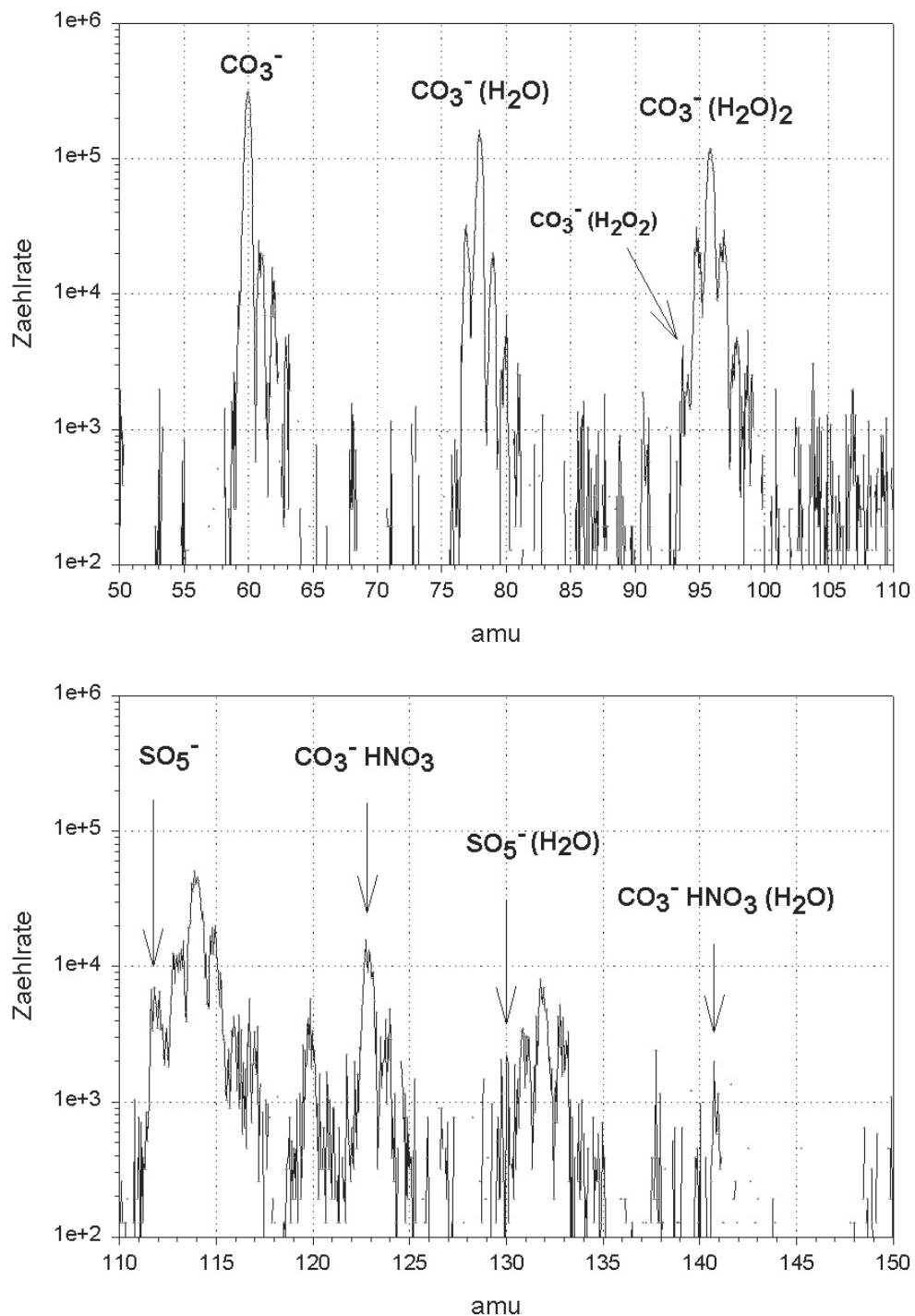


Abbildung 3.3: Ausschnitte des logarithmischen Spektrums aus Abbildung 3.2 für den Bereich von 50-110 amu (oberes Bild) und 110-150 amu (unteres Bild). In den Abbildungen sind die für den HNO_3 , SO_2 und H_2O_2 -Nachweis wichtigen Massen markiert. (Quelle: [Schaal, 2003].)

3.3 Das Quadrupol-Massenspektrometer (QMS)

Natürliche und anthropogene Spurengase kommen in der Atmosphäre in zum Teil sehr geringen Konzentrationen vor. Die Volumenmischungsverhältnisse von Salpetersäure und Schwefeldioxid liegen im pptv- bis ppbv-Bereich. Um derart geringe Konzentrationen messen zu können, muss das Massenspektrometer sehr hohen Anforderungen genügen. In der Arbeitsgruppe „Atmosphärische Spurenstoffe“ am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg wurden für diesen Zweck hochempfindliche CIMS-Sonden entwickelt [Arnold et al., 1978; Arnold, 1982; Arnold and Hauck, 1985; Arnold et al., 1997a,b]. Diese arbeiten mit linearen Quadrupol-Massenspektrometern (QMS), die im Gegensatz zu den klassischen Massenspektrometern für die Messung des Verhältnisses e/m ausschließlich von elektrischen Feldern Gebrauch machen. Vorgestellt wurde diese Art der Massenselektierung erstmals von W. Paul, wofür er 1989 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde [Paul and Steinwedel, 1953; Paul and Raether, 1955; Paul, 1990]. Über die Weiterentwicklung kann z.B. bei [Dawson, 1976] nachgelesen werden. Im Folgenden werden kurz die wichtigsten Aspekte des QMS diskutiert, detailliertere Informationen findet man in zahlreichen Arbeiten unserer Gruppe, z.B. bei [Schulte, 1991; Klemm, 1997].

Idealerweise besteht das Linear-QMS aus vier unendlich langen, zylindrischen Stabelektroden hyperbolischen Querschnitts. In der Praxis sind sie ca. 30 cm lang und rund, s. Abb. 3.4. An dem Stabsystem liegt eine hochfrequente Wechselspannung, die die Massen aufgrund ihrer unterschiedlichen Beschleunigungen im elektrischen Feld aussortiert. Ein dafür geeignetes Feld wird durch ein in seinen Ortskoordinaten rein quadratisches Potenzial realisiert. Die allgemeinste Form eines solchen Potenzials ist gegeben durch

$$\Phi(x, y, z, t) = f(t)(ax^2 + by^2 - cz^2). \quad (3.14)$$

Aufgrund der Ladungsfreiheit innerhalb der Elektroden gilt die Laplacegleichung $\Delta\Phi = 0$, woraus direkt $a + b = c$ folgt. Die Bewegungsgleichungen von Ionen in einem solchen Feld führen auf periodische Differentialgleichungen mit stabilen und instabilen Lösungen: Ionen, die sich auf stabilen Bahnen befinden, erreichen hinter dem Stabsystem den Detektor, wohingegen die Amplitude solcher auf instabilen Bahnen außerordentlich rasch zunimmt. Letztere stoßen mit den felderzeugenden Elektroden und werden aussortiert. Ob eine Bahn stabil oder instabil ist, hängt allein von der spezifischen Ladung e/m des Ions ab und ist (theoretisch, siehe weiter unten) unabhängig vom Anfangsort sowie von der Richtung bzw. Größe der Anfangsgeschwindigkeit der Ionen.

In einem Spezialfall wird in Gl. 3.14 $a = 0$ (d.h. $b = c$) gewählt, wodurch ein zur x-Achse

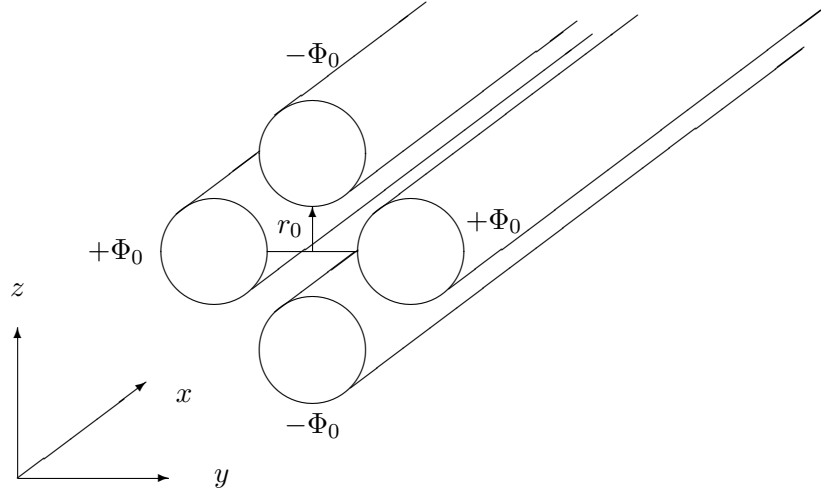


Abbildung 3.4: Das Stabsystem des linearen Quadrupolmassenspektrometers. An jeweils gegenüberliegenden Elektroden liegt ein Potenzial von gleichem Vorzeichen (aus [Grimm, 1997]).

symmetrisches Feld generiert wird. Wählt man für das Potenzial

$$\Phi(y, z, t) = \Phi_0 \frac{y^2 - z^2}{r_0^2}, \quad (3.15)$$

$$\text{mit } \Phi_0(t) = U + V \cos(\omega t), \quad (3.16)$$

wobei U bzw. V die Amplituden einer Gleichspannung (im vorliegenden Fall ca. 20 V) bzw. einer Wechselspannung (kV-Bereich, 1.4 MHz) sind, so ergeben sich folgende Bewegungsgleichungen:

$$\ddot{x} = 0 \quad (3.17)$$

$$\ddot{y} - \frac{2e}{mr_0^2} \Phi_0 \cdot y = 0 \quad (3.18)$$

$$\ddot{z} + \frac{2e}{mr_0^2} \Phi_0 \cdot z = 0. \quad (3.19)$$

Aus Gl. 3.17 folgt $\dot{x} = \text{const.}$, d.h., ein Ion fliegt in der x-Richtung mit konstanter Geschwindigkeit. Gl. 3.18 und 3.19 sind Spezialfälle der Mathieschen Differentialgleichung:

$$\frac{d^2 r}{d\zeta^2} + (a + 2q \cos(2\zeta)) r = 0, \quad (3.20)$$

$$a_y = -\frac{8eU}{mr_0^2 \omega^2}, \quad a_z = \frac{8eU}{mr_0^2 \omega^2}, \quad q = \frac{4eV}{mr_0^2 \omega^2}. \quad (3.21)$$

Aus den Mathieuschen Differentialgleichungen ergeben sich viele Intervalle um q , für die es Wertepaare (a, q) mit stabilen Lösungen (= stabile Ionen-Bahnen) gibt. In Abb. 3.5 ist der erste Stabilitätsbereich mit stabilen Bahnen für $q = [0, 0.92]$ angegeben. In diesem Stabilitätsdiagramm entspricht die obere Halbebene der z -Richtung, die untere der y -Richtung. Stabile Bahnen kommen logischerweise nur dann zustande, wenn sowohl in y - als auch in z -Richtung Stabilität herrscht. Die Arbeitsgeraden $u = \frac{a}{q} = \pm 2\frac{U}{V}$ definieren den (in der Abbildung schraffierten) Bereich stabiler Wertepaare. Gibt man die Molekülmasse m in ganzzahligen Vielfachen von 1 amu an, so werden durch m diskrete Wertepaare (a, q) definiert, die auf den beiden Arbeitsgeraden liegen (konstante Amplitude und Frequenz der Wechselspannung vorausgesetzt). In der Abbildung passieren somit alle Massen, die durch das Intervall $[q_1, q_2]$ definiert werden das Stabsystem, während größere bzw. kleinere Massen aussortiert werden. Die Steigung der Geraden und damit die Intervallgröße stabiler Massen wird durch das Verhältnis U/V vorgegeben. Je steiler die Geraden, desto kleiner wird das Intervall der Massen auf stabilen Bahnen. Stellt man das Verhältnis so ein, dass nur noch genau eine Masse das Stabsystem passiert, so kann ein Massenscan durchgeführt werden, indem U und V variiert werden derart, dass $U/V = \text{const.}$ bestehen bleibt. Denn das durch die (konstante) Steigung definierte Massenfenster bleibt in der (a, q) -Ebene an derselben Stelle. Bei Veränderung von U und V ändert sich das zu stabilen Bahnen gehörende m folglich im selben Maß wie U und V . Im vorliegenden Fall wurden so Massen zwischen 0 und 200 amu detektiert.

Die Methode, ein Massenspektrometer nach obigem Konzept zu betreiben, nennt man **Linienmode**. Eine andere Mode, die hier nur erwähnt werden soll, ist die **Integralmode**, auch **Hochpass-Mode** genannt. In dieser wird die Gleichspannung U Null gesetzt, was zur Folge hat, dass alle Massen ab einer bestimmten Grenzmasse das Stabsystem passieren. Durch Verändern der Wechselspannungsamplitude V kann diese Grenzmasse variiert werden. Ein in diesem Sinne zu verstehender Massenscan bewirkt, dass innerhalb eines Scans in Abhängigkeit von der Zeit sukzessive alle kleinen Massen aussortiert werden.

Aufgrund der endlichen Stablänge wird jede Masse nicht nur bei genau einer Spannung U bzw. V , sondern innerhalb eines Intervalls gemessen. Das führt zu einer Aufweichung der Massen-Linie, die also nicht scharf gepeakt, sondern gaußförmig erscheint. Unter dem **Auflösungsvermögen R** versteht man das Verhältnis aus $m/\Delta m$, wobei Δm die Halbwertsbreite der Linie darstellt.

Eine weitere das QMS charakterisierende Größe ist die **Spektrometertransmission T** . Das ist das Verhältnis der Ionenströme, die aus dem Stabsystem aus- bzw. in dieses eintreten. Beeinflusst wird dieses wiederum durch das *reale* Stabsystem, das Feldverzerrungen an dessen Enden im Vergleich zum unendlich langen System aufweist. Ionen mit eigentlich stabilen Bahnen können verloren gehen, wenn die Rand- und Anfangsbedingungen $y = z = \dot{y} = \dot{z}$

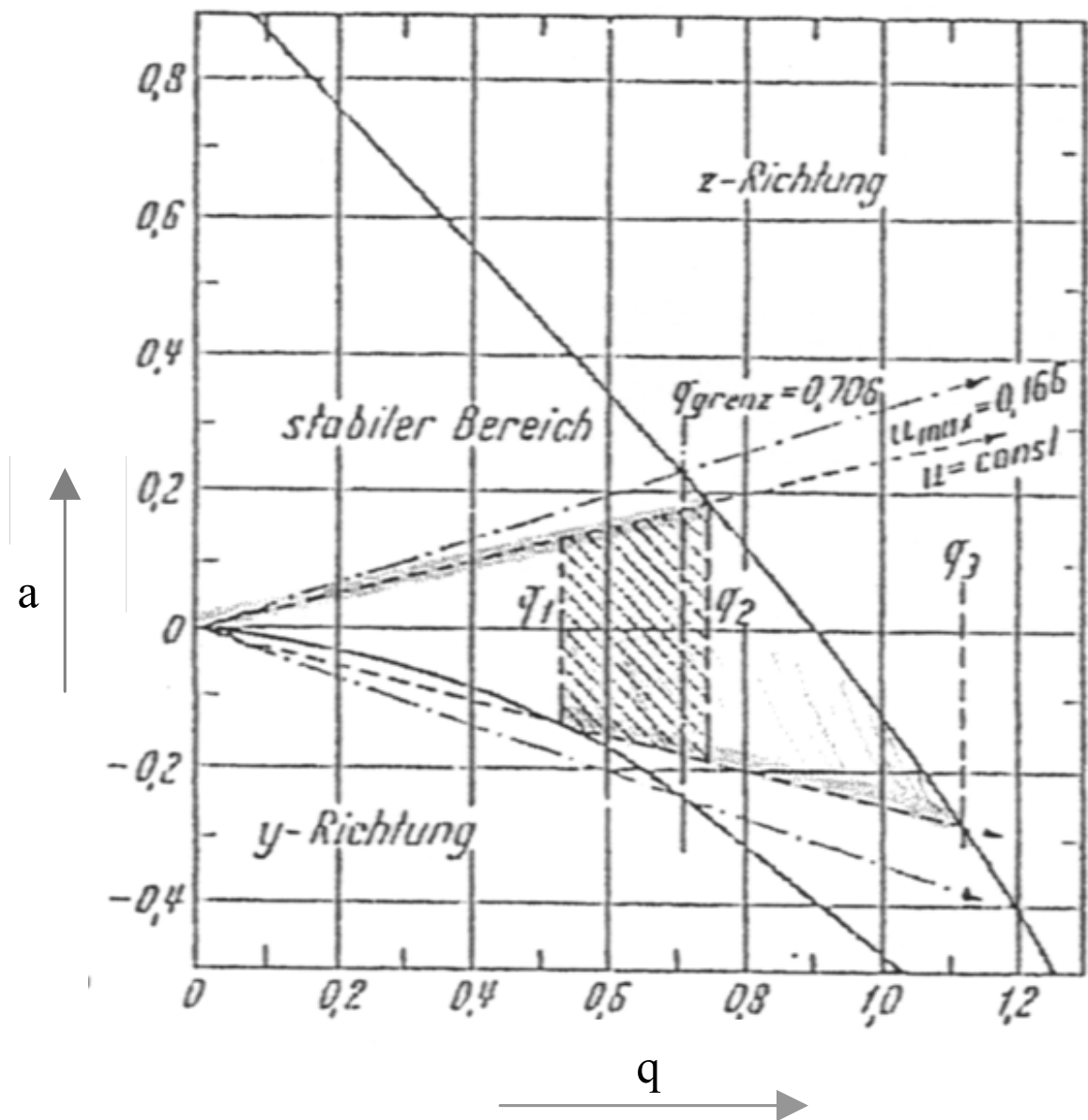


Abbildung 3.5: Stabilitätsdiagramm des Stabsystems aus [Paul and Raether, 1955]. Die obere Halbebene beschreibt Ionenbahnen in z -Richtung, die untere in y -Richtung. Nur wenn beide Bahnen stabil sind (schraffierter Bereich), passieren die Ionen das Stabsystem.

= 0 nicht erfüllt sind. Das ist für einen gewissen Anteil der eintretenden Ionen immer der Fall, da der Ionenstrahl nicht optimal gebündelt werden kann. Um die Einflüsse von Randfeldern gering zu halten, wird dem Stabsystem eine so genannte Brubaker-Linse vorgeschaltet, die den Strahl fokussiert, siehe auch [Brubaker, 1968; Möhler, 1989]. Weiterhin erfahren Io-

nen unterschiedlicher Masse durch die angelegte Gleichspannung auch eine unterschiedliche Beschleunigung. Schwere Ionen werden somit -bei gleicher Scanzeit- weniger effektiv nachgewiesen. Nach [Dawson, 1980] gibt es einen Zusammenhang zwischen der Transmission T und der Auflösung R , falls R genügend groß ist:

$$T \propto \frac{1}{R^2} = \frac{\Delta m^2}{m^2} \quad (3.22)$$

Die Transmission sinkt also quadratisch mit steigender Masse. Dieser Effekt wird als **Mas-sendiskriminierung** bezeichnet und muss experimentell quantifiziert und korrigiert werden.

Kapitel 4

Messaufbau und diagnostische Messungen für MINATROC B

In diesem Kapitel wird zunächst der für die Messkampagne MINATROC B verwendete Messaufbau vorgestellt. Weiter wird die Notwendigkeit von Untergrundmessungen und Kalibrationen der Apparatur motiviert. Diese diagnostischen Messungen wurden bereits sehr ausführlich in einer im Rahmen von MINATROC B stattfindenden Diplomarbeit besprochen [Schaal, 2003]. Daher werden hier diesbezüglich nur die wichtigsten Ergebnisse zusammengetragen. Technische Details bezüglich der Durchführung von Untergrund- und Kalibrationsmessungen, des Zustandekommens von Feuchteabhängigkeiten, der Variation des Sauerstoffflusses für die Ionenquelle usw. sind dort nachzulesen.

Die Messung *gasförmiger* Salpetersäure stellt einen besonderen Anspruch an das Einlasssystem einer Messapparatur. Die Betonung liegt deshalb auf „gasförmig“, weil unter Umständen ein (unerwünschter) HNO_3 -Beitrag aus der festen Phase kommen kann, nämlich aus nitrat-haltigen Aerosolpartikeln. In Abschnitt 4.4 wird kurz erläutert, unter welchen Umständen es zu solchen Beiträgen kommen kann und experimentell gezeigt, dass sie mit dem hier verwendeten Gebläseeinlass unterdrückt werden können. Weiterhin wird der Gebläseeinlass auf mögliche Spurengasverluste an seiner Edelstahlwand untersucht. Schließlich wird ein potenzieller Einfluss der Kalibrierleitung, die den Gebläseeinlass mit dem Strömungsreaktor verbindet, auf die zu messenden Spurengase HNO_3 und SO_2 untersucht.

4.1 Messaufbau

Der allgemeine Aufbau, wie er bei MINATROC B verwendet wurde, ist in Abb. 4.1 dargestellt. In dem Gebläseeinlass (links im Bild) erzeugen zwei in Reihe geschaltete Ventilatoren einen starken Luftstrom von ca. $72 \text{ m}^3/\text{min}$. Senkrecht dazu wird Atmosphärenluft durch eine kritische Düse (Einlassdüse, $d = 1.7 \text{ mm}$) angesaugt und gelangt über die Kalibrierleitung

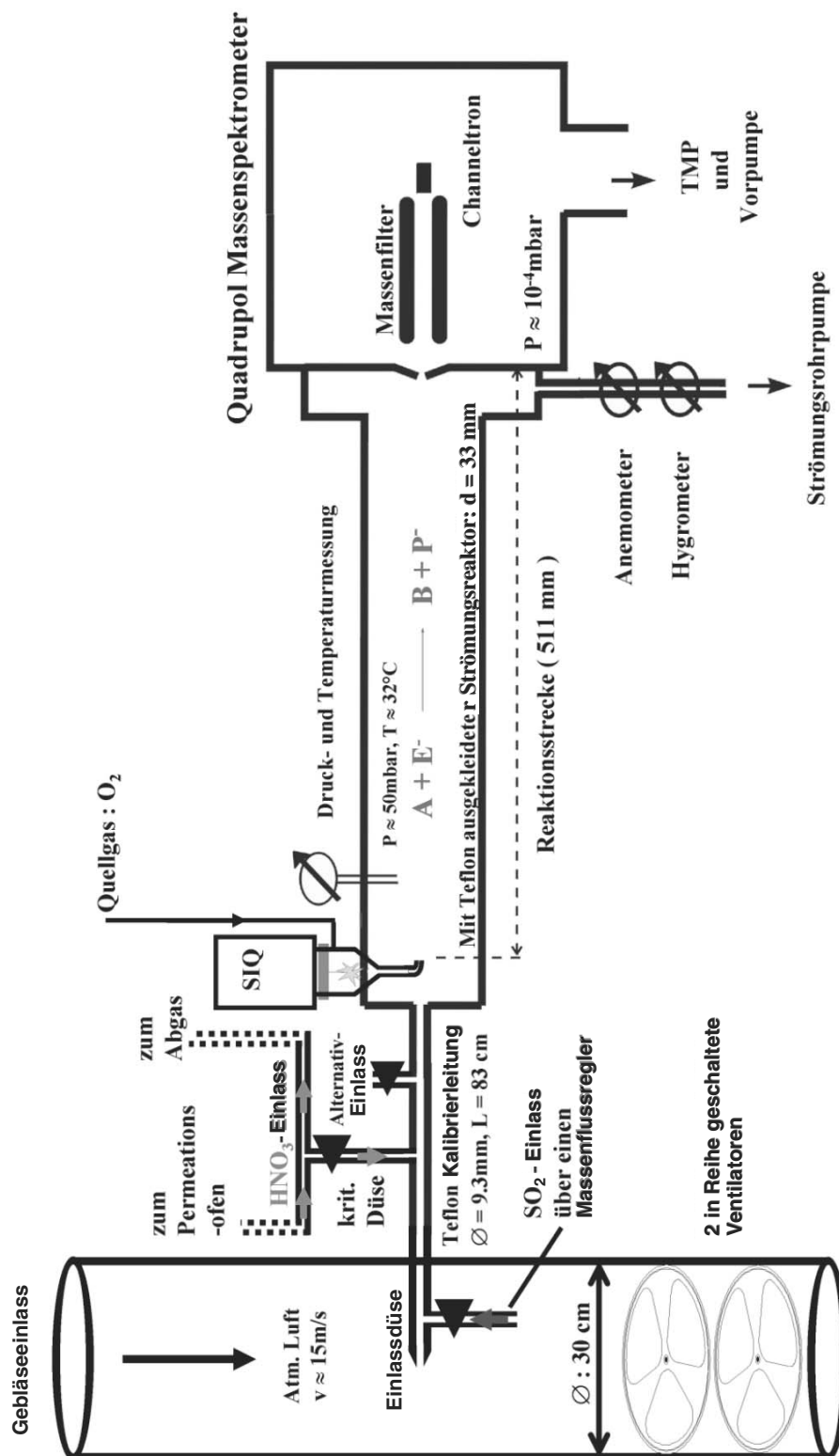


Abbildung 4.1: Der bei MINATROC B verwendete Messaufbau (schematisch). Erläuterungen sind im Text zu finden.

(830 x 9.3 mm) in die Messapparatur. Der Strömungsreaktor besteht aus einem 511 mm langen Edelstahlrohr, das mit Teflon ausgekleidet ist. Der Innendurchmesser beträgt 33 mm. Hier werden die in der Ionenquelle (SIQ) produzierten Eduktionen E^- eingelassen, welche mit den Spurengasen A zu den Produktionen P^- reagieren. Über eine weitere Düse (0.15 mm) gelangt ein kleiner Bruchteil der Luft in das QMS (rechts). Der größte Teil wird - nachdem die Strömungsgeschwindigkeit und die relative Luftfeuchtigkeit gemessen wurden - über eine Strömungsrohrpumpe in das Abgassystem geleitet.

Sowohl die Kalibrierleitung als auch der Strömungsreaktor werden mit Heizbändern konstant auf einer Temperatur von etwa 32 °C gehalten. Als optimaler Gasdruck für diese Bereiche (bei dem die Transmission sowohl der Edukt- als auch der Produktionen maximal ist) wurde im Labor 50 hPa ermittelt. Für die Kalibration der Apparatur werden kurz hinter der Einlassdüse die Kalibriergase HNO_3 und SO_2 durch PFA^a-Schläuche ($d_{innen} = 4$ mm) über 3-Wege-Ventile zugeschaltet.

4.2 Untergrundmessungen

MINATROC B fand in Izaña in einer Höhe von 2367 m statt. Folglich wurden häufig Messungen in der freien Troposphäre erwartet, und zwar besonders nachts, da dann die planetare Grenzschicht aufgrund der niedrigeren Temperatur absinkt. Die freie Troposphäre ist in der Regel durch sehr saubere Luftmassen charakterisiert und $[HNO_3]$ bzw. $[SO_2]$ um 100 pptv oder kleiner sind nicht selten. Folglich ist es von großer Wichtigkeit, den Untergrund der Messapparatur bezüglich der Gase HNO_3 und SO_2 einerseits sehr niedrig zu halten und andererseits präzise zu bestimmen.

Störquellen, die das eigentlich zu messende Signal überlagern, resultieren häufig aus benachbarten Linien (aufgrund deren Linienbreite) und zwar besonders dann, wenn das Messsignal klein im Verhältnis zur Nachbarlinie ist. Weiterhin werden in der Ionenquelle nicht ausschließlich die gewünschten Eduktionen produziert, sondern auch unbekannte Ionen, die unter Umständen dieselbe Masse wie die Messgase haben. Auch hydratisierte Formen von Kernionen können unerwünschte Beiträge liefern. Ein solcher Kandidat wurde in der Masse 94 amu bereits angesprochen (s. Kap. 3.1). Das erste Hydrat dieses Ions ($94 + 18 = 112$ amu) hat dieselbe Masse wie das Kernion der SO_2 -Messung. Weiter Quereinflüsse resultieren z.B. aus dem elektronischen Rauschen der CIMS-Sonde oder aus verunreinigten Quellgasen für die Ionenquelle.

Untergrundmessungen wurden sowohl bezüglich HNO_3 als auch SO_2 mittels eines kommerziellen Nullluftgenerators der Firma Breitfuß durchgeführt. Die von diesem erzeugte, spu-

^aPFA = Perfluoralkoxy-Copolymer, eine Teflonart.

rengasfreie Reinluft (Nullluft) wurde über die Einlassdüse in die Messapparatur eingelassen, während gleichzeitig die atmosphärische Messung abgeschaltet wurde. Da der HNO_3 - bzw. SO_2 -Untergrund von der relativen Feuchte abhängt (s.o.), bestand die Möglichkeit, die Nullluft zu befeuchten und so der jeweils aktuellen atmosphärischen relativen Feuchte anzupassen. Des Weiteren zwang uns ein technisches Problem, insbesondere bei kleinen relativen Feuchten, den die Ionenquelle speisenden Sauerstofffluss zu variieren. Auch hier bestand ein Zusammenhang mit der Höhe des Untergrunds, welchem in der Datenauswertung Rechnung getragen wurde.

NB: Das technische Problem „teilte“ die Kampagne MINATROC B bezüglich des SO_2 -Untergrunds in drei Blöcke, da es in zwei Schritten gelöst wurde: Zunächst wurde die Ionenquelle (SIQ) gewechselt^b (24.07.02) und schließlich die Nachweiselektronik neu justiert (27.07.02). Block 1 beinhaltet somit den Zeitraum vom 15.07. - 24.07., Block 2 vom 24.07. - 27.07. und Block 3 vom 27.07. - 15.08.2002. Die HNO_3 -Messung ist hingegen weniger empfindlich von der SIQ und deren Einstellungen abhängig. Der SIQ-Wechsel hatte folglich keinen Einfluss auf den HNO_3 -Untergrund. Der Übersicht halber wird aber durchgehend (d.h. sowohl für SO_2 als auch für HNO_3) obige Konvention der 3 Blöcke beibehalten. Bezüglich der HNO_3 -Messung werden dann lediglich Block 1 und 2 zusammengefasst.

Die oben erwähnte Diplomarbeit [Schaal, 2003] befasst sich ausschließlich mit dem 3. Block, weshalb hier die (noch nicht besprochenen) Blöcke 1 und 2 gegebenenfalls etwas ausführlicher betrachtet werden.

4.2.1 SO_2 -Untergrund

In Tabelle 4.1 sind die in den 3 Blöcken gemessenen SO_2 -Untergründe zusammengefasst. Der Sauerstofffluss wurde erst im 3. Block variiert. Während sich bei großen Sauerstoffflüssen (ab 0.80 slpm^c) für *alle* drei Blöcke ein feuchteunabhängiger Untergrund einstellte, ergab sich bei $\Phi_{\text{O}_2} < 0.80$ slpm eine Feuchteabhängigkeit. Für die bei MINATROC B herrschende mittlere Feuchte (≈ 5000 ppmv) wurde für die kleinen Sauerstoffflüsse (mit der in der Tabelle angegebenen Formel) ein mittlerer SO_2 -Untergrund von 41 pptv berechnet. Die anderen Untergründe liegen zwischen 35 und 59 pptv und sind nur in der kurzen Phasen des 2. Blocks deutlich erhöht (109 pptv). In der dritten Spalte der Tabelle steht die Standardabweichung bzw. der „standard error of estimate“. Letzterer wird für zwei korrelierte Größen benutzt. Er gibt hier den Fehler des berechneten SO_2 -Untergrunds bei einer jeweiligen Feuchte an. Die SO_2 -Nachweisgrenze wird schließlich als die 2-fache Standardabweichung (2σ) in Spalte

^bEin Wechsel der SIQ bewirkt eine Veränderung in der Produktion des Ions der Masse 94 amu, dessen 1. Hydrat sich der SO_2 -Linie (112 amu) überlagert (siehe auch Kap. 3.1).

^cslpm = Standardliter pro Minute, d.h. bei den so genannten Standardbedingungen, $p = 1013.25$ hPa und $T = 273.15$ K.

Sauerstofffluss (slpm)	SO ₂ -Untergrund (pptv) (H: H ₂ O-Mischungsverhältnis (ppmv))	Standardabweichung bzw. Standard error of estimate σ (pptv)	Nachweisgrenze (pptv)
Block 1 (15.07. – 24.07.2002) :			
1.23	59	9	18
Block 2 (24.07. – 27.07.2002) :			
1.43	109	5	10
Block 3 (27.07. – 15.08.2002) :			
0.33	$29.98 + 2.16 \cdot 10^{-3} \cdot H$	7	14
0.41			
0.49			
0.80	35	19	38
1.05	58	7	14
1.12	58	4	8
1.35	35	24	48

Tabelle 4.1: SO₂-Untergründe. Ein technisches Problem während der Kampagne erzwang die getrennte Betrachtung der Untergründe in 3 Blöcken. Dargestellt sind in Spalte 1 der die Ionenquelle speisende Sauerstofffluss, in Spalte 2 der für kleine Sauerstoffflüsse feuchteabhängige SO₂-Untergrund, in Spalte 3 die Standardabweichung/Standard error of estimate des Untergrunds und in Spalte 4 die als 2-fache Standardabweichung angenommene Nachweisgrenze.

4 angegeben und hängt somit auch vom Sauerstofffluss ab. In den Blöcken 1 und 2 sowie für die meistverwendeten Sauerstoffflüsse in Block 3 (0.41, 0.49 und 1.05 slpm) liegt sie unter 20 pptv. In allen Fällen liegt sie aber unterhalb von 50 pptv. Detaillierte Beschreibungen der Feuchte- bzw. Sauerstoffabhängigkeit in Block 3 sind bei [Schaal, 2003] nachzuschlagen.

In Abb. 4.2 sind alle in Block 1 gemessenen SO₂-Untergründe als Funktion des eingestellten Wasserdampf-VMR^d dargestellt. Der Sauerstofffluss betrug in Block 1 durchgehend 1.23 slpm. Die eingestellten Feuchten repräsentieren typische atmosphärische Konzentrationen für diesen Zeitraum. Eine Korrelation wurde offenkundig nicht festgestellt. Für Block 2 existieren nur 4 Untergrundmessungen bei $\Phi_{O_2} = 1.43$ slpm. Diese lagen zwischen 102 und 114 pptv, wobei das H₂O-VMR zwischen 1151 und 8119 ppmv variiert wurde. Auch hier konnte also

^dVMR = Volumenmischungsverhältnis

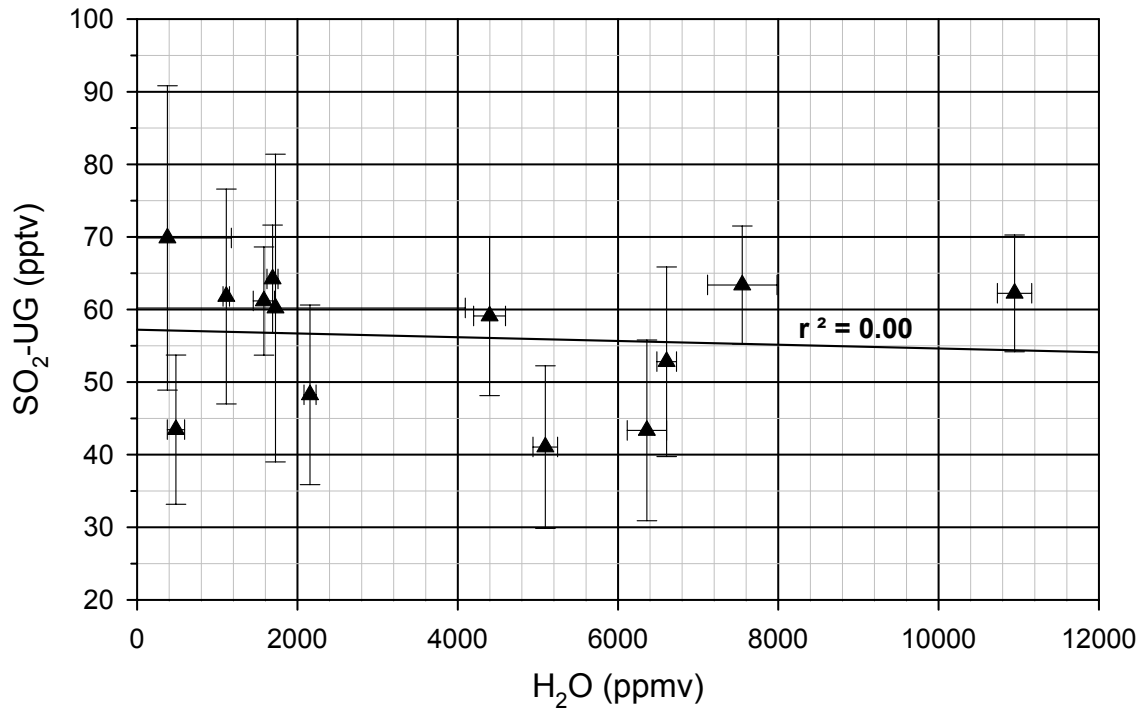


Abbildung 4.2: Dargestellt sind die SO₂-Untergründe als Funktion des H₂O-Mischungsverhältnisses aus Block 1 (15.07. - 24.07.2002, $\Phi_{O_2} = 1.23$ slpm). Eine Feuchteabhängigkeit des SO₂-Untergrunds liegt demnach nicht vor. (Gestrichelte Linie: Regressionsgerade.)

keine Korrelation festgestellt werden.

Es sei noch angemerkt, dass ein feuchteunabhängiger SO₂-Untergrund für große Sauerstoffflüsse auch bei MINATROC A festgestellt wurde. Dort betrug $\Phi_{O_2} \approx 1.34$ slpm. Der mittlere SO₂-Untergrund lag aufgrund einer anderen Methode zur Erzeugung der Nullluft allerdings noch bei 133 ± 6 pptv [Umann, 2001].

4.2.2 HNO₃-Untergrund

Die HNO₃-Untergründe für die 3 beschriebenen Blöcke sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Eine Feuchteabhängigkeit ergab sich wie auch schon beim SO₂-Untergrund ausschließlich bei den kleinen Sauerstoffflüssen in Block 3. Für diese Flüsse ($\Phi_{O_2} = 0.33, 0.41$ bzw. 0.49 slpm) beträgt der mittlere HNO₃-Untergrund (wieder bei einer mittleren Feuchte von 5000 ppmv) 64, 60 bzw. 90 pptv und liegt im Bereich der feuchteunabhängigen Untergründe. Letztere variieren zwischen 65 und 103 pptv und liegen ihrerseits im Bereich des während MINATROC A gemessenen Untergrunds (88 ± 27 pptv, [Umann, 2001]). Dort wurde bei vergleichbarem Sauerstofffluss auch keine H₂O-Abhängigkeit festgestellt.

Sauerstofffluss (slpm)	HNO ₃ -Untergrund (pptv) (H: H ₂ O-Mischungsverhältnis (ppmv))	Standardabweichung bzw. Standard error of estimate σ (pptv)	Nachweisgrenze (pptv)
Block 1 & 2 (15.07. – 27.07.2002) :			
1.23 & 1.43	122	39	78
Block 3 (27.07. – 15.08.2002) :			
0.33	$55.32 + 1.67 \cdot 10^{-3} \cdot H$	3.4	7
0.41	$51.57 + 1.68 \cdot 10^{-3} \cdot H$	7.8	16
0.49	$65.44 + 4.91 \cdot 10^{-3} \cdot H$	26.4	53
0.80	65	100	200
1.05	96	25.4	51
1.12	78	-	-
1.35	103	43.4	87

Tabelle 4.2: HNO₃-Untergründe. Dargestellt sind in Spalte 1 der die Ionenquelle speisende Sauerstofffluss, in Spalte 2 der für kleine Sauerstoffflüsse feuchteabhängige HNO₃-Untergrund, in Spalte 3 die Standardabweichung/Standard error of estimate des Untergrunds und in Spalte 4 die als 2-fache Standardabweichung angenommene Nachweisgrenze. Bei $\Phi_{O_2} = 1.12$ slpm wurde nur ein Untergrund gemessen, so dass eine Standardabweichung nicht angegeben werden kann.

Die in Spalte 4 der Tabelle angegebene Nachweisgrenze variiert in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses deutlich stärker als beim SO₂ zwischen 7 und 200 pptv. 200 pptv wurden allerdings nur für $\Phi_{O_2} = 0.80$ slpm bestimmt. Dieser Fluss wurde bei MINATROC B insgesamt für nur 12 Stunden eingestellt, davon wiederum 6 Stunden während des Hauptdustevents (s. Kap. 6), also als [HNO₃] um 0 pptv lag.

NB: Die Standardabweichung bzw. der Standard error of estimate σ ergibt sich ja aus der Schwankung der einzelnen Untergrundmessungen. Lag eine gemessene atmosphärische [HNO₃] deutlich unterhalb des entsprechenden Untergrunds (wie im oben beschriebenen Fall für $\Phi_{O_2} = 0.80$ slpm bei dem Hauptevent), so wurde statt des Untergrunds dieser atmosphärische Wert abgezogen. Denn dieser stellt sicher eine obere Grenze für den zu den Gerätebedingungen gehörenden Untergrund dar. Die Nachweisgrenze wird dann aber nicht aus der Schwankung des Untergrunds bestimmt, sondern aus der Schwankung des Signals während der Messung solcher kleinen [HNO₃]. Sie ist in diesen Fällen tatsächlich deutlich kleiner als

oben angegebene 200 pptv. Auch dieser Sachverhalt wird bei [Schaal, 2003] vertieft.

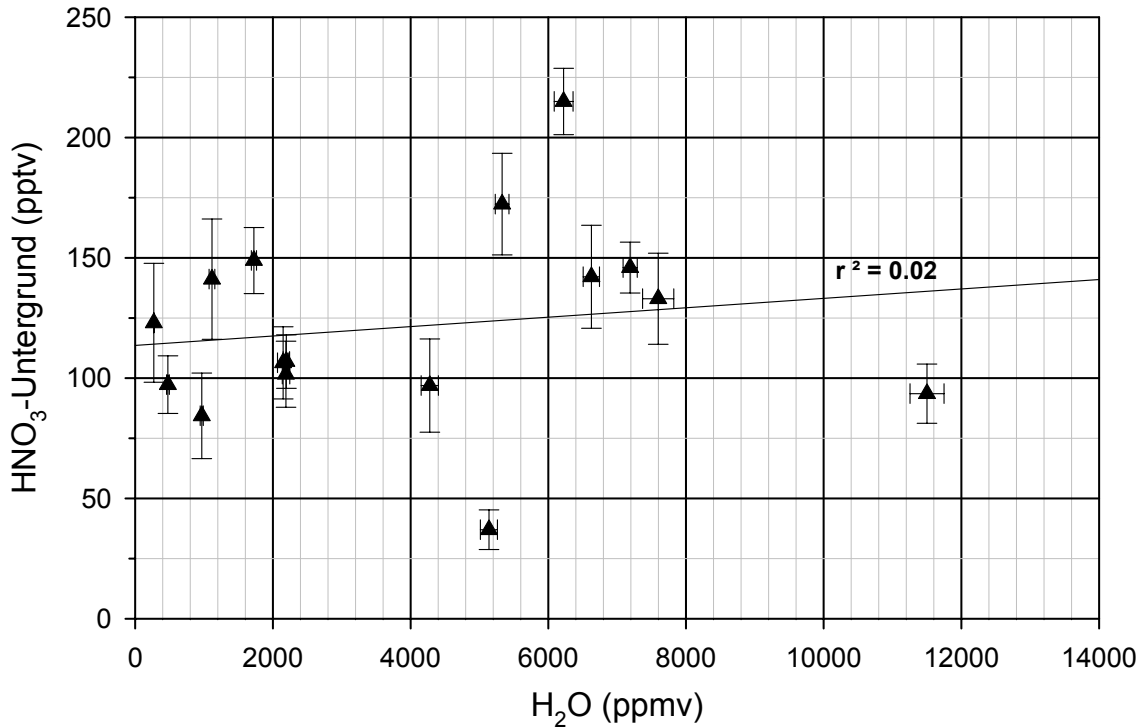


Abbildung 4.3: Dargestellt sind die HNO_3 -Untergründe als Funktion des H_2O -Mischungsverhältnisses aus Block 1 und 2 (15.07. - 27.07.2002, $\Phi_{\text{O}_2} = 1.23$ und 1.43 slpm). Eine Feuchteabhängigkeit des HNO_3 -Untergrunds liegt demnach nicht vor. (Gestrichelte Linie: Regressionsgerade).

Die HNO_3 -Untergründe aus den Blöcken 1 und 2 mit $\Phi_{\text{O}_2} = 1.23$ und 1.43 slpm unterscheiden sich in ihren Absolutwerten nicht gravierend von denen aus Block 3 bei vergleichbarem Sauerstofffluss. Auch wurde hier keine Wasserabhängigkeit festgestellt, was Abb. 4.3 demonstriert: Dargestellt sind die HNO_3 -Untergründe in Abhängigkeit vom H_2O -Mischungsverhältnis. Von 2 Ausreißern (37 bzw. 215 pptv) abgesehen streuen die Untergründe nicht allzu stark und für alle Feuchten gleichmäßig um den Mittelwert von 122 pptv. Der Regressionskoeffizient der Regressionsgeraden liegt bei 0.02.

4.3 Kalibration

Es existieren diverse Fehlerquellen, die die Güte der Spurengas-Messung mittels CIMS entscheidend beeinträchtigen können. Die größten Fehlerquellen liegen in der in Kap. 3.3 bereits beschriebenen Massendiskriminierung, in der Bestimmung der tatsächlichen Reaktionszeit

und des Ratenkoeffizienten für die Ionen-Molekül-Reaktion im Strömungsreaktor und in der Quantifizierung von Ad- und Desorptionsprozessen in der Kalibrierleitung und im Strömungsreaktor. Letzteres gilt in erster Linie für das sehr „klebrige“ Spurengas HNO_3 . Alle diese Fehlerquellen werden durch regelmäßige Kalibrationen des Instruments behoben.

Für die Kalibration werden in dem oben beschriebenen Untergrund-Messmodus die Kalibriergase HNO_3 und/oder SO_2 kurz hinter der Einlassdüse über MFC (Massenflussregler, mass flow controller) in die Kalibrierleitung eingelassen. Zur Realisierung atmosphärischer Bedingungen kann auch hier wieder die relative Feuchte entsprechend der jeweils aktuellen atmosphärischen Feuchte angepasst werden. Aus dem Verhältnis der eingelassenen zur gemessenen (d.h. mit der parallel-ACIMS-Formel berechneten) Konzentration, lässt sich ein - gegebenenfalls feuchteabhängiger - Kalibrationsfaktor bestimmen. Mittels dieses Kalibrationsfaktors werden die aus atmosphärischen Messungen gewonnenen Daten - nach Abzug des Untergrunds - korrigiert. Technische Details sind wiederum bei [Schaal, 2003] nachzulesen.

Das bereits in Abschnitt 4.2 angesprochene technische Problem teilte die Kampagne auch bezüglich der Kalibration in 3 Blöcke, wobei sich der SIQ-Wechsel am 24.07. nur marginal äußerte. Daher werden auch hier wieder die Blöcke 1 und 2 zusammengefasst und obige Konvention wird beibehalten. In Block 3 war wieder die Anpassung des Sauerstoffflusses notwendig. Eine Abhängigkeit der Kalibrationsfaktoren vom Sauerstofffluss ist aber aufgrund unterschiedlicher Ionenreaktionszeiten im Strömungsreaktor zu erwarten [Hanke, 1999; Curtius, 1999]. Folglich wurden Kalibrationen bei allen verwendeten Sauerstoffflüssen durchgeführt.

4.3.1 SO_2 -Kalibration

SO_2 ist im Gegensatz zu HNO_3 stabil lagerbar. Dies ermöglicht die Verwendung kommerzieller Gasgemische mit zertifizierter SO_2 -Konzentration als Kalibrationsgase. Bei MINATROC B wurden Gasflaschen der Firma Messer Griesheim mit einem Mischungsverhältnis von 1.04 ppmv SO_2 in N_2 verwendet. Das SO_2 -Kalibriergas wird direkt hinter der Einlassdüse eingelassen.

Die Kalibrationsfaktoren für die 3 Blöcke sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Für Block 1 existiert nur eine Kalibration, weshalb keine Feuchteabhängigkeit angegeben werden kann. Der dadurch entstehende Fehler ist aber vermutlich eher klein: Konsistent mit den Ergebnissen aus Block 3 und anderer Kampagnen (z.B. SCAVEX), wird die Feuchteabhängigkeit des SO_2 -Kalibrationsfaktors durch ein Polynom 2. Ordnung beschrieben. Der Einfluss der Feuchte steigt folglich mit steigender Feuchte. Für kleine bis gemäßigte Feuchten (0 bis 10000 ppmv) beträgt die Variation des Kalibrationsfaktors maximal 20%. Feuchten >10000 ppmv wurden in den Blöcken 1 und 2 insgesamt aber nur für 5 h gemessen. Der Fehler aufgrund der nicht berücksichtigten Feuchteabhängigkeit bewegt sich somit in einem vertretbaren Rahmen.

Sauerstofffluss (slpm)	SO ₂ -Kalibrationsfaktor (H: H ₂ O-Mischungsverhältnis (ppmv))	Standardabweichung bzw. Standard error of estimate σ (pptv)
Block 1 & 2 (15.07. – 27.07.2002) :		
1.23 & 1.43	0.87	--
Block 3 (27.07. – 15.08.2002) :		
0.33	$1.00 + 1.89 \cdot 10^{-5} \cdot H + 2.62 \cdot 10^{-9} \cdot H^2$	0.082
0.41	$0.89 + 1.51 \cdot 10^{-5} \cdot H + 3.59 \cdot 10^{-9} \cdot H^2$	0.007
0.49	$0.88 + 1.99 \cdot 10^{-5} \cdot H + 3.11 \cdot 10^{-9} \cdot H^2$	0.019
0.80	$0.67 + 6.77 \cdot 10^{-5} \cdot H + 1.06 \cdot 10^{-10} \cdot H^2$	0.015
1.05	$0.69 - 2.75 \cdot 10^{-5} \cdot H + 4.56 \cdot 10^{-9} \cdot H^2$	0.057
1.12		
1.35		

Tabelle 4.3: SO₂-Kalibrationsfaktoren. Mit diesen aus den Kalibrationen gewonnenen Faktoren wurden die atmosphärischen Messungen korrigiert. Für Block 1 existiert nur eine Kalibration, weshalb keine Standardabweichung und auch keine Feuchteabhängigkeit angegeben werden kann.

4.3.2 HNO₃-Kalibration

Das HNO₃-Kalibriergas wird in einem Permeationsofen durch Verdampfung flüssiger Salpetersäure aus einer Permeationsquelle erzeugt und in die Kalibrierleitung eingelassen. Die genaue [HNO₃] des Kalibriergases wird ionenchromatographisch bestimmt: Vor bzw. nach jeder Kalibration der Messapparatur wird das Kalibriergas für etwa 10 h durch 2 hintereinander geschaltete, mit destilliertem Wasser gefüllte Gaswaschflaschen geleitet. Aufgrund der hohen Löslichkeit von HNO₃ in Wasser verbleiben bereits etwa 99% des Gases in der ersten Gaswaschflasche. Die Konzentration der gelösten Salpetersäure wird mittels eines Ionenchromatographen der Firma Dionex im Labor in Heidelberg ermittelt. Aus der Konzentration und der Flussdauer lässt sich auf diese Weise der exakte HNO₃-Fluss aus dem Permeationsofen bestimmen.

Tab. 4.4 zeigt die HNO₃-Kalibrationsfaktoren. Ein feuchteunabhängiger Kalibrationsfaktor ergab sich wieder für große Sauerstoffflüsse, unabhängig davon, in welchem Block sie gemessen wurden. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Ergebnissen der Kampagnen MINATROC A und SCAVEX (s. auch Kap. 5.2). Durch die Neu-Justierung (Block 3) der CIMS-Sonde verringerten sich die Kalibrationsfaktoren - auch für vergleichbare Sauerstoffflüsse - auf bis zu 50%.

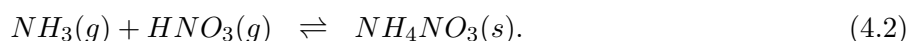
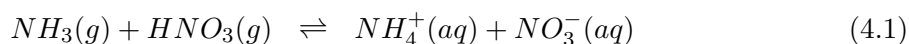
Sauerstofffluss (slpm)	HNO ₃ -Kalibrationsfaktor (H: H ₂ O-Mischungsverhältnis (ppmv))	Standardabweichung bzw. Standard error of estimate σ (pptv)
Block 1 & 2 (15.07. – 27.07.2002) :		
1.23 & 1.43	0.91	0.12
Block 3 (27.07. – 15.08.2002) :		
0.33	$0.64 + 1.73 \cdot 10^{-5} \cdot H$	0.054
0.41	$0.64 + 1.73 \cdot 10^{-5} \cdot H$	0.054
0.49	$0.72 + 2.45 \cdot 10^{-5} \cdot H$	0.017
0.80	$0.46 + 1.24 \cdot 10^{-5} \cdot H$	0.123
1.05	$0.46 + 1.24 \cdot 10^{-5} \cdot H$	0.123
1.12	0.68	0.020
1.35	0.68	0.020

Tabelle 4.4: HNO₃-Kalibrationsfaktoren. Mit diesen aus den Kalibrationen gewonnenen Faktoren wurden die atmosphärischen Messungen korrigiert.

In Abb. 4.4 wird noch einmal die Feuchteunabhängigkeit des Kalibrationsfaktors für Block 1 und 2 gezeigt. Die Werte schwanken zwischen 0.77 und 1.13 um den Mittelwert in Höhe von 0.91 ± 0.13 . Dies entspricht einer maximalen bzw. mittleren Abweichung von 25% bzw. 15%.

4.4 HNO₃ aus der festen Phase

In Luftmassen, die reich an gasförmigem Ammoniak (NH₃) und gasförmiger Salpetersäure sind, kann es auf der Oberfläche und im Volumen von Aerosolen zur Bildung von Ammoniumnitrat (NH₄NO₃) kommen, wobei dieses auch wieder zurück in die Gasphase übergehen kann:



Das Ammoniumnitrat liegt in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit entweder als Festkörper oder in wässriger Lösung als NH₄⁺ bzw. NO₃⁻ vor. Das Gleichgewicht in den Formeln 4.1 und 4.2 liegt in Abhängigkeit von der Temperatur weiter rechts oder links. Unterhalb der DRH (von engl. deliquescence relative humidity; deliquesce - zergehen, zerfließen,

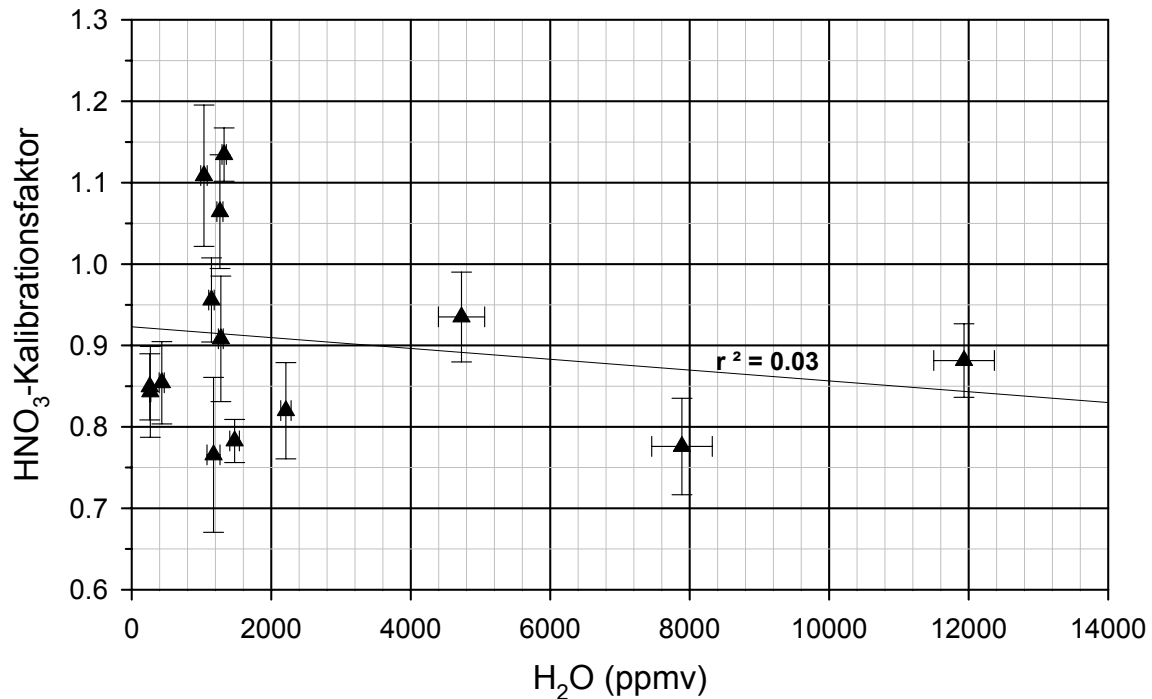


Abbildung 4.4: Dargestellt sind die HNO_3 -Kalibrationsfaktoren als Funktion des H_2O -Mischungsverhältnisses aus Block 1 und 2 (15.07. - 27.07.2002, $\Phi_{\text{O}_2} = 1.23$ und 1.43 slpm). Eine Feuchteabhängigkeit liegt demnach nicht vor.

schmelzen) ist NH_4NO_3 fest. Die DRH ist abhängig von der Aerosolzusammensetzung und gibt folgende Grenz-RH an: Bei sehr kleinen relativen Feuchten sind Aerosolpartikel, die anorganische Salze enthalten, fest. Mit ansteigender RH bleiben sie zunächst fest und lagern auch noch keine Wassermoleküle an. Erst beim Erreichen einer Grenz-RH, der DRH, absorbieren sie spontan H_2O , wobei eine mit den Salzen gesättigte wässrige Lösung entsteht. Dieser Phasenübergang kommt zustande, weil beim Erreichen der DRH die Gibbs'sche freie Energie einer gesättigten wässrigen Lösung kleiner ist als diejenige des Festkörpers.

Ob das Ammoniumnitrat in wässriger Lösung oder als Festkörper vorliegt, ist entscheidend für die Lage des Gleichgewichts in Gl. 4.1 bzw. 4.2 und damit für die Frage, ob HNO_3 aus der Aerosolphase verdunstet und sich dem eigentlich zu messenden gasförmigen HNO_3 überlagert. In wässriger Lösung liegt es dann vor, wenn die atmosphärische relative Feuchte größer als die DRH ist; andernfalls ist es fest. Mit Formel 4.3 berechnet man die DRH für NH_4NO_3 bei $T = 298$ K zu 61.8% und bei $T = 288$ K zu 67%.

$$\ln(\text{DRH}) = 723.7/T + 1.6954 \quad (4.3)$$

Liegt das NH_4NO_3 in wässriger Lösung vor, ist also die RH ausreichend hoch, so ist die HNO_3 -Messung unkritisch: Mittels Modellrechnungen für die MINATROC A-Kampagne konnte gezeigt werden, dass eine Verdampfung von HNO_3 unter Strömungsreaktorbedingungen (d.h. 50 hPa, $T = 40^\circ\text{C}$) keinen signifikanten Beitrag zum atmosphärischen HNO_3 liefert [Hanke et al., 2003]. Während MINATROC A lag die relative Feuchte fast durchgehend über 70 - 80%. Die DRH war also überschritten, das Ammoniumnitrat lag in wässriger Lösung vor, und folglich konnte ein vom Aerosol kommender HNO_3 -Beitrag vernachlässigt werden.

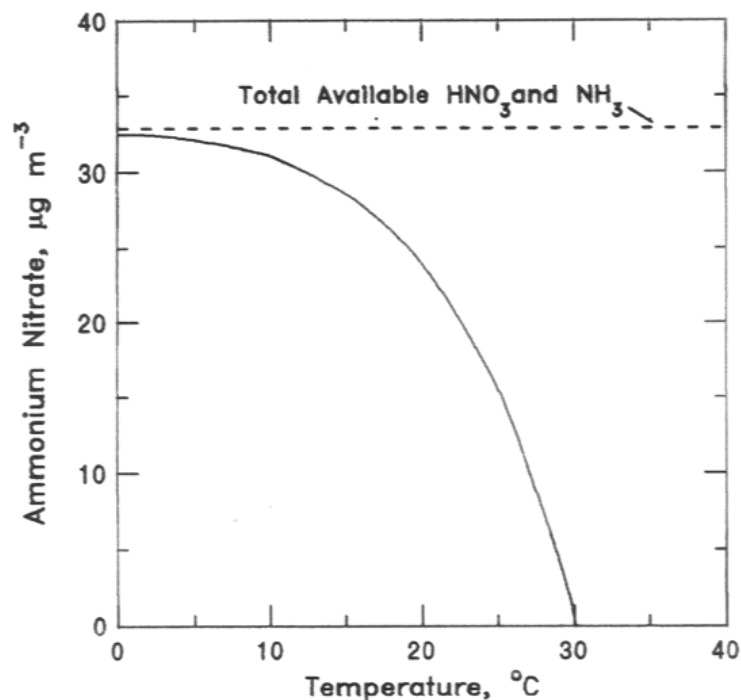


Abbildung 4.5: Konzentration des ungelösten NH_4NO_3 (s) - Aerosols (durchgezogene Kurve) als Funktion der Temperatur für ein System aus $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ NH_3 und $26.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ HNO_3 bei einer relativen Feuchte von 30%. Die Differenz zwischen der Gesamtmasse (gestrichelte Linie) und der Masse des NH_4NO_3 bleibt als $\text{NH}_3(\text{g})$ und $\text{HNO}_3(\text{g})$ in der Gasphase (entnommen aus [Seinfeld and Pandis, 1998]).

Für die Messkampagne MINATROC B, die in Izaña, Teneriffa (2367 m üdM und häufig in der freien Troposphäre) stattfand, musste mit deutlich geringeren relativen Feuchten gerechnet werden^e und damit, dass die DRH für NH_4NO_3 deutlich unterschritten würde. Die Wahrscheinlichkeit^f dafür, dass das Ammoniumnitrat im Fall derart kleiner Feuchten in fester

^eDie relative Feuchte betrug während MINATROC B durchschnittlich 19%, aber auch Feuchten $<1\%$ wurden gemessen.

^fNB: In Gl.4.3 wurde die DRH für *reines* NH_4NO_3 ausgerechnet. Ein komplexes Aerosolpartikel ist aber

Phase vorliegt, ist somit gegenüber der MINATROC A Kampagne deutlich erhöht. Nun ist aber der Sättigungsdampfdruck von HNO_3 und NH_3 über der festen Phase größer als über der Lösung. Folglich wird das Gleichgewicht in Gl. 4.1 nach links verlagert. D.h., zunächst an das Aerosol gebundenes HNO_3 geht in die Gasphase über und überlagert sich dem eigentlich zu messenden $\text{HNO}_3(\text{g})$.

Wie groß ein solcher Beitrag aus der festen Phase sein kann zeigt Abb. 4.5 (entnommen aus [Seinfeld and Pandis, 1998]). Dargestellt ist die Temperaturabhängigkeit des *reinen* Ammoniumnitrat-Aerosols im festen Zustand bei einer relativen Feuchte von 30%. Ab einer Temperatur von 30 °C (NB: die Temperatur im Strömungsreaktor unseres Messaufbaus wurde konstant bei 32 °C gehalten) ist das gesamte NH_4NO_3 -Aerosol verdampft. Die starke T-abhängigkeit der Kurve resultiert aus der starken T-abhängigkeit der Dissoziationskonstanten K von NH_4NO_3 (Variation von K über mehr als zwei Größenordnungen für einen Temperaturbereich zwischen 10 - 30 °C und RH = 50%).

4.5 Der Gebläseeinlass

Für die Messkampagne in Izaña bedeuteten obige Erkenntnisse, dass in Abhängigkeit der Aerosolzusammensetzung und der relativen Feuchte ein nicht zu vernachlässigender HNO_3 -Beitrag aus der Aerosolphase nicht ausgeschlossen werden konnte. Um dennoch reines Gasphasen- HNO_3 messen zu können musste erreicht werden, dass Aerosole erst gar nicht in die Messapparatur gelangen konnten. Gegenüber der MINATROC A Kampagne wurde zu diesem Zweck ein neues Einlasssystem entwickelt, der Gebläseeinlass (s. Abb. 4.6). Zwei in Reihe geschaltete Ventilatoren der Firma Maico erzeugen in einem Edelstahlrohr ($d = 300$ mm, $l \approx 2000$ mm) einen starken Luftstrom von ca. $72 \text{ m}^3/\text{min}$. Senkrecht zu diesem Luftstrom wird Atmosphärenluft durch eine kritische Düse angesaugt und gelangt in die Messapparatur. Die hohe Geschwindigkeit im Gebläseeinlass bewirkt, dass die vergleichsweise schweren und somit trägen Aerosolpartikel nicht den Stromlinien in die kritische Düse folgen können, sondern nur die viel leichteren und beweglicheren Luft- und Spurengasmoleküle. Das folgende Experiment sollte dies belegen.

In das Edelstahlrohr des Gebläseeinlasses und vor die Haupteinlassdüse des CIMS-Instruments wurde eine Aerosolquelle^g (Atomizer) positioniert und in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit im Gebläseeinlass das HNO_3 -Mischungsverhältnis gemessen. Zu

aus vielen Komponenten zusammengesetzt, wodurch die DRH sinkt. Z.B. gilt für Ammoniumnitrat und Natriumchlorid bei $T = 303$ K: $\text{DRH-NH}_4\text{NO}_3 = 59.4\%$ und $\text{DRH-NaCl} = 75.2\%$. Für ein System aus NH_4NO_3 und NaCl aber gilt: $\text{DRH-(NH}_4\text{NO}_3+\text{NaCl)} = 42.2\%$, [Seinfeld and Pandis, 1998]. Es kann daher nur gesagt werden, dass die *Wahrscheinlichkeit* steigt, NH_4NO_3 in fester Phase vorzufinden, insbesondere an den Tagen mit sehr geringer Feuchte.

^gDie Aerosolquelle und die Größenverteilung der produzierten Aerosole wird in Abschnitt 4.5.1 beschrieben.

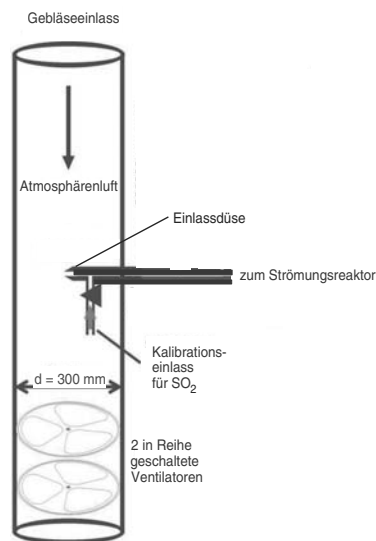


Abbildung 4.6: Der Gebläseeinlass der CIMS-Apparatur hat einen Atmosphärenluft-Durchsatz von etwa $72 \text{ m}^3/\text{min}$. Senkrecht dazu werden etwa 13 slpm durch die Einlassdüse in die Messapparatur gesaugt.

diesem Zweck wurde für die Aerosolquelle eine 0.01% ige Ammoniumnitrat-Lösung^h erstellt und von der Aerosolquelle zu NH_4NO_3 -Aerosolen zerstäubt.

In Abb. 4.7 ist das Ergebnis dieser Untersuchung dargestellt (die grauen Balken geben die Zeiten an, zu denen der Atomizer zugeschaltet wurde; „Stufe 1, 5 bzw. aus“ steht für die Leistung des Gebläses): Gegen 18:25 wurde für etwa 10 min Atmosphärenluft gemessen, wobei das Gebläse auf Stufe 1 stand, d.h. auf der kleinsten möglichen Leistung. Die atmosphärische HNO_3 -Konzentration betrug hier etwa 600 pptv. Um 18:35 wurde der Atomizer hinzu geschaltet und die Konzentration schnellte auf 1100 pptv. Ein Teil der Ammoniumnitratpartikel konnte also noch den Stromlinien folgen, wurde in der Kalibrierleitung und im Strömungsreaktor teilweise zu NH_3 und HNO_3 verdampft, und das HNO_3 wurde schließlich im Massenspektrometer detektiert. Gegen 18:45 wurde der Atomizer abgeschaltet und $[\text{HNO}_3]$ sank wieder auf den anfänglichen Wert. Dieser Zyklus wurde noch einmal wiederholt (19:15 - 20:15) und ergab prinzipiell dasselbe Ergebnis. Um 20:20 wurde das Gebläse auf Stufe 5 (maximale Leistung) gestellt und kurz darauf wieder der Atomizer hinzu geschaltet. Dieses Mal war praktisch kein Anstieg der $[\text{HNO}_3]$ zu verzeichnen. Während dieser Messphase war ein leichter Abwärtstrend der $[\text{HNO}_3]$ zu beobachten, der sich fortsetzte, als der Atomizer

^hDas entsprach $0.1 \text{ mg NH}_4\text{NO}_3 \text{ pro cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ bzw. $23 \text{ ppmv NH}_4\text{NO}_3 \text{ in H}_2\text{O}$. Es wurde ganz bewusst eine so große Konzentration gewählt, da die Verdampfungsrate von Ammoniumnitrat aus der flüssigen Phase sehr klein ist (siehe Abschnitt 4.4).

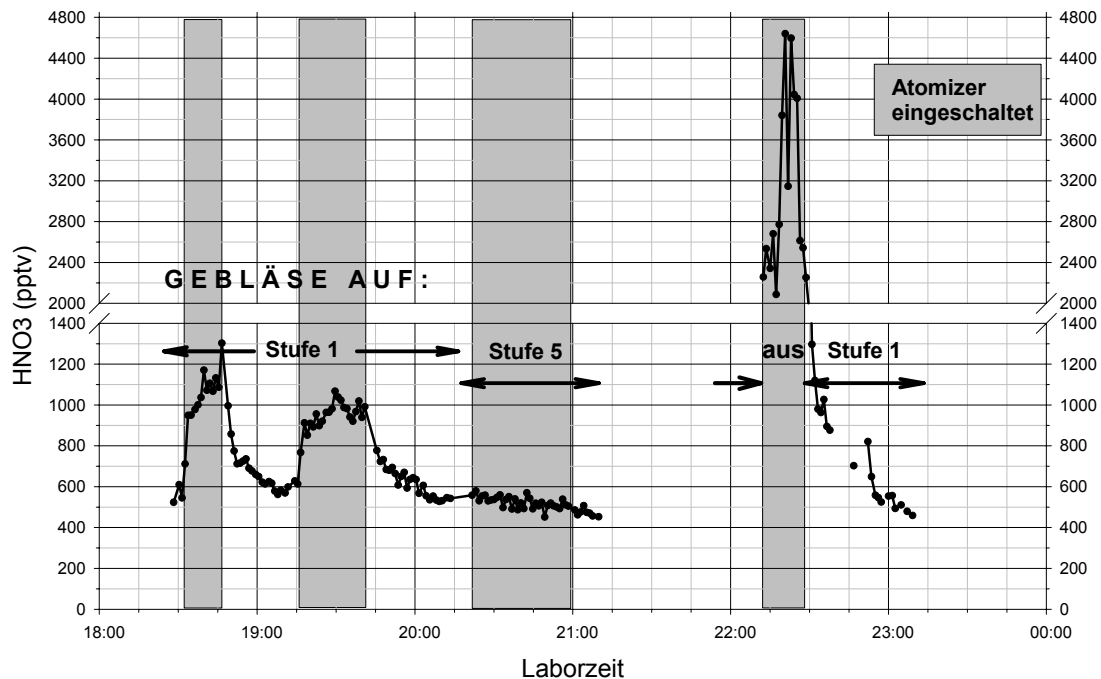


Abbildung 4.7: Experiment zur Untersuchung der (unerwünschten) Verdampfung nitrat-haltigen Aerosols im Strömungsreaktor. Die schwarze Kurve beschreibt $[HNO_3]$ und die grauen Balken stehen für die Zeiten, während denen hohe NH_4NO_3 -Aerosolkonzentrationen vor der Haupteinlassdüse der CIMS-Apparatur mittels eines Atomizers generiert wurden. „Gebälse auf 1“ steht für eine kleine, „Gebälse auf 5“ für eine große Strömungsgeschwindigkeit im Gebälseeinlass.

um 21:00 wieder abgeschaltet wurde. Mit der 21-Uhr-Abschaltung ging ein leichter HNO_3 -Rückgang um 20 pptv einher, welcher aber auch atmosphärischen Ursprungs sein kann (die Schwankung der minütlich aufgezeichneten Daten liegt in der Größenordnung von 20 pptv). Um 22:15 wurde noch einmal der Atomizer zugeschaltet, diesmal aber bei ausgeschaltetem Gebälse. Die so erreichte $[HNO_3]$ betrug 4600 pptv. Man beachte, dass für diesen Teil des Diagramms eine andere Skalenteilung gilt. Schlussfolgernd lässt sich feststellen, dass von dem maximalen Beitrag (Gebälse auf „aus“) aus der Aerosolphase von ca. 4100 pptv ($\Sigma \approx 4600$ pptv, Gasphase ≈ 500 pptv) bei maximaler Strömungsgeschwindigkeit (Gebälse auf „5“) gerade einmal maximal 20 pptv oder 0.5% übrig blieben. Dieser Fehler aber verschwindet gegenüber dem, der bei der Kalibration des Gerätes entsteht. Aerosol-Partikel lassen sich auf

diese Weise also effektiv aus der Probenluft entfernen, und mit einem HNO_3 -Beitrag aus der festen Phase (s. Kap. 4.4) ist folglich nicht zu rechnen.

4.5.1 Die Aerosolquelle: Atomizer TSI-3076

Um zu überprüfen, ob Aerosole den Strömungslinien in die Haupteinlassdüse der Messapparatur folgen können und dort einen unerwünschten Beitrag zum Gasphasen- HNO_3 liefern, wurde eine Aerosolquelle benötigt. Als Aerosolquelle zur Erzeugung von Ammoniumnitrat-Aerosolen diente ein Atomizer der Firma TSI (TSI-3076, constant output atomizer, s. Abb. 4.8). Dieser erzeugt Aerosole, indem ein Luftstrom über eine Kapillare, die in eine Flüssigkeit getaucht ist, geleitet wird. Der in der Kapillare entstehende Unterdruck bewirkt ein Aufsteigen der Flüssigkeit. Die Flüssigkeit wird schließlich über eine Düse zerstäubt und über einen Teflonschlauch dem Messort zugeführt.

Die Größenverteilung der so erzeugten Aerosole ist für Natriumchlorid mit der NaCl-Konzentration als Parameter in Abb. 4.9 zu sehenⁱ. Das Maximum liegt hier zwischen 25 und 50 nm und das Spektrum beginnt bei etwa 15 nm. Letzteres war für die folgende Untersuchung wichtig, da ausschließlich NH_4NO_3 -Aerosole, also kein NH_4NO_3 in der Gasphase erzeugt werden sollte. Wenn Gasphasen-Ammoniumnitrat mit dem Atomizer überhaupt produziert wird, so ist die Konzentration laut Abb. 4.9 *deutlich* kleiner als $10^5/\text{cm}^3$ und liegt damit weit unterhalb der Nachweisgrenze der CIMS-Sonde.

4.6 Bestimmung der Spurengasverluste im Gebläseeinlass

Ein weiterer Grund für die Verwendung des Gebläseeinlasses anstelle der etwa 4 m langen Sammelleitung, die noch während MINATROC A verwendet wurde, liegt darin, dass dann auf eine Sammelleitung komplett verzichtet werden kann. Für MINATROC B kam nur noch eine ca. 80 cm lange Kalibrierleitung zum Einsatz, wodurch irreversible Spurengasverluste an den Leitungen, sowie lange Einstellzeiten des Gleichgewichts zwischen Adsorption und Desorption von HNO_3 an der Leitungswand vermieden werden sollten^j. Andererseits wurde

ⁱNB: Diagramm 4.9 gilt für NaCl, wir benutzten jedoch NH_4NO_3 . Laut TSI-Bedienungsanleitung kann diese Verteilungskurve mit nur geringen Abweichungen aber auch für andere gelöste Stoffe als NaCl verwendet werden.

^jLeider stellte sich heraus, dass gerade letzteres nicht verbessert werden konnte. Für Kalibrationszyklen (ein Kalibrationszyklus bestand aus der Messsequenz Untergrund - Kalibration - Untergrund) mussten nach wie vor ca. zwei Stunden eingerechnet werden. Der Grund dafür ist vermutlich folgender: Die für die Sammelleitung verwendeten handelsüblichen PFA-Schläuche sind sehr inert und nehmen kaum HNO_3 auf (vgl. auch Kap. 4.11). Lange Ad- und Desorptionszeiten sind dort also kaum zu erwarten. Hingegen ist der Strömungsreaktor mit einem PTFE-Rohr ausgekleidet, das in der feinmechanischen Werkstatt des MPI-K aus einem PTFE-Vollzylinder gefräst wurde. Die Oberfläche des so gefertigten Rohres ist vergleichsweise rau und HNO_3 -Wandeffekte sind in erster Linie hier zu erwarten. Diese PTFE-Auskleidung konnte bislang noch nicht durch eine besser geeignete ersetzt werden.

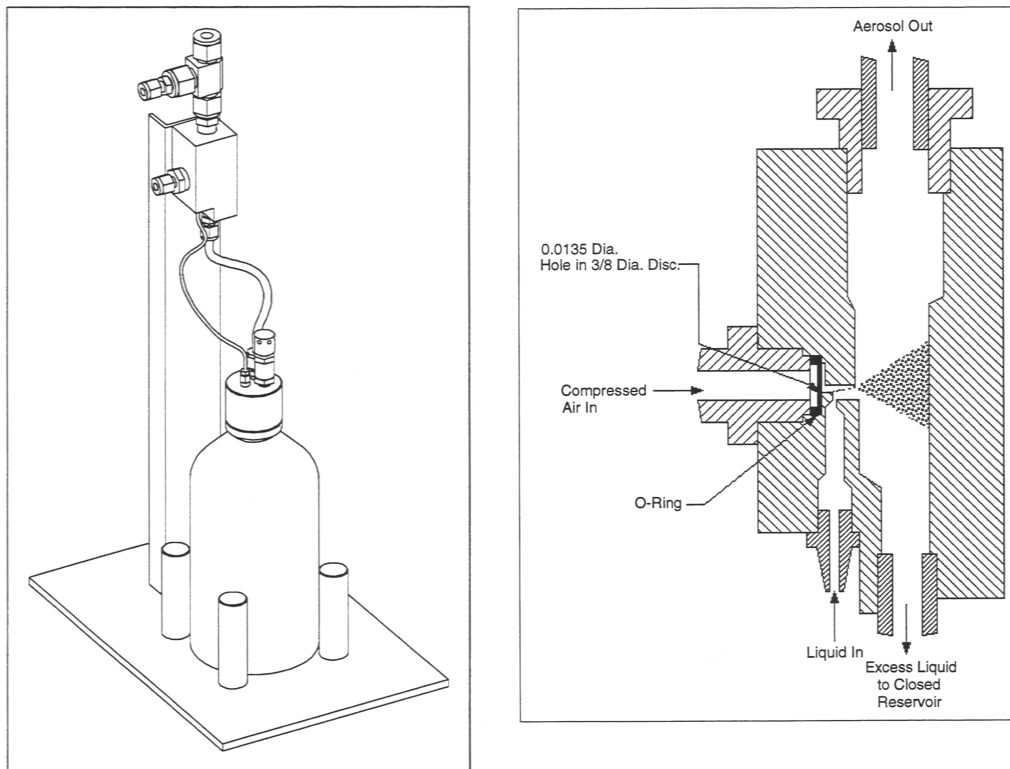


Abbildung 4.8: Aufbau (links) und Funktionsweise (rechts) des Atomizers, entnommen aus der Bedienungsanleitung des TSI-3076. Die zu zerstäubende Flüssigkeit befindet sich in der Glasflasche. Die Aerosole entweichen oben aus dem T-Stück (linke Abbildung), an das eine Teflonleitung angeschlossen wird. Nähere Angaben s. Text.

der Gebläseeinlass aus Edelstahl gefertigt, also aus einem für die HNO_3 -Messung *im Prinzip* ungeeigneten Material [Neumann et al., 1999], da hier erhöhte Wandverluste zu erwarten sind. Wandkontakte konnten aber weitgehend reduziert werden, indem ein Edelstahlrohr mit großem Durchmesser ($d = 300 \text{ mm}$) und großem Volumenfluss ($\Phi \approx 72 \text{ m}^3/\text{min}$, $v = 17 \text{ m/s}$) verwendet wurde, in dessen Mitte die Probenluft in die Messapparatur eingesaugt wurde. Bei diesen Bedingungen aber ist der Fluss durch den Gebläseeinlass hochgradig turbulent ($\text{Re} > 4 \cdot 10^5$), was wiederum Wandverluste begünstigt. Eine diesbezügliche Untersuchung war somit unerlässlich.

Für diese Untersuchung wurde Atmosphärenluft abwechselnd durch den Gebläseeinlass und einen kalibrierten Alternativeinlass angesaugt und geschaut, ob sich unterschiedliche $[\text{HNO}_3]$ ergaben. Dabei würden höhere $[\text{HNO}_3]$, gemessen mit dem Alternativeinlass, einen

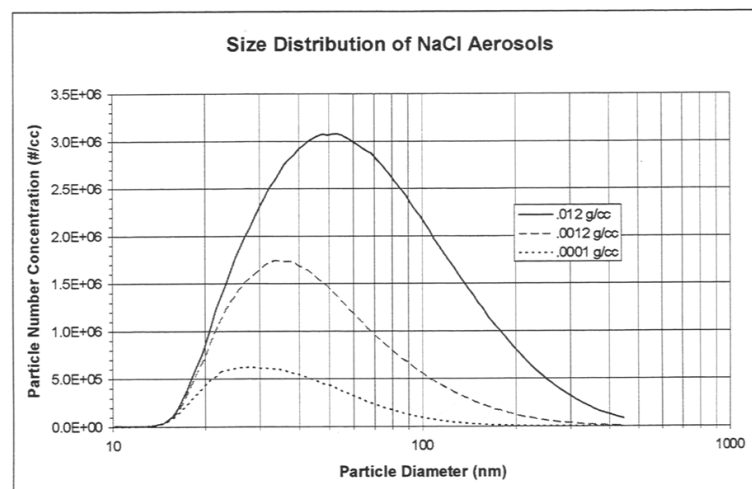


Abbildung 4.9: Größenverteilung von NaCl-Aerosolen aus dem TSI-Atomizer für verschiedene NaCl-Konzentrationen (0.12, 0.012 und 0.0001 g/cm³). Entnommen aus der Bedienungsanleitung des TSI-3076.

HNO₃-Verlust im Gebläseeinlass bedeuten. Diese Vergleichsmessung zeigte, dass keine signifikanten Verluste am Gebläseeinlass zu erwarten sind:

Der Alternativeinlass entsprach im wesentlichen dem während MINATROC A benutzten Einlass, für Details s. [Umann, 2001]. Er bestand aus einer temperierten, etwa 4 m langen Teflonleitung mit $d_{innen} = 4$ mm und mündete in die Kalibrierleitung. Er wurde inklusive seiner Ansaugdüse bezüglich HNO₃ kalibriert, so dass die genaue [HNO₃] im Rahmen der Fehler bekannt war. Die einzige Unsicherheit bestand darin, dass HNO₃ im Alternativeinlass aus dem Aerosol verdampft werden könnte (s. Kap. 4.4), was zu einem erhöhten HNO₃-Signal führte.

Diagramm 4.10 zeigt den zeitlichen Verlauf der [HNO₃] für zwei Messmodi: Während der schraffierten Bereiche wurde mit dem Gebläseeinlass gemessen, sonst mit dem Alternativeinlass. Es wird deutlich, dass sich die [HNO₃] nur zu zwei Zeitpunkten recht abrupt ändert, nämlich um 17:35 und um 19:40. Diese beiden Konzentrationsschwankungen finden aber jeweils innerhalb eines Messmodus (Gebläseeinlass) statt. Andere signifikante Schwankungen treten nicht auf, insbesondere nicht beim Umschalten von einem Messmodus zum anderen. Zu Beginn dieser Messreihe (16:20 - 19:30) finden diese Übergänge sogar sehr fließend statt. Erst gegen Ende (ca. 22:00) fällt auf, dass die mit dem Alternativeinlass gemessenen [HNO₃] stets unter den mit dem Gebläseeinlass gemessenen Konzentrationen liegen und zwar zwischen 30 und 60 pptv. Der Grund hierfür ist einfach: Da der Alternativeinlass nur für diese eine Untersuchung zur Anwendung kam, wurde für diesen auch nur ein Kalibrationszyklus

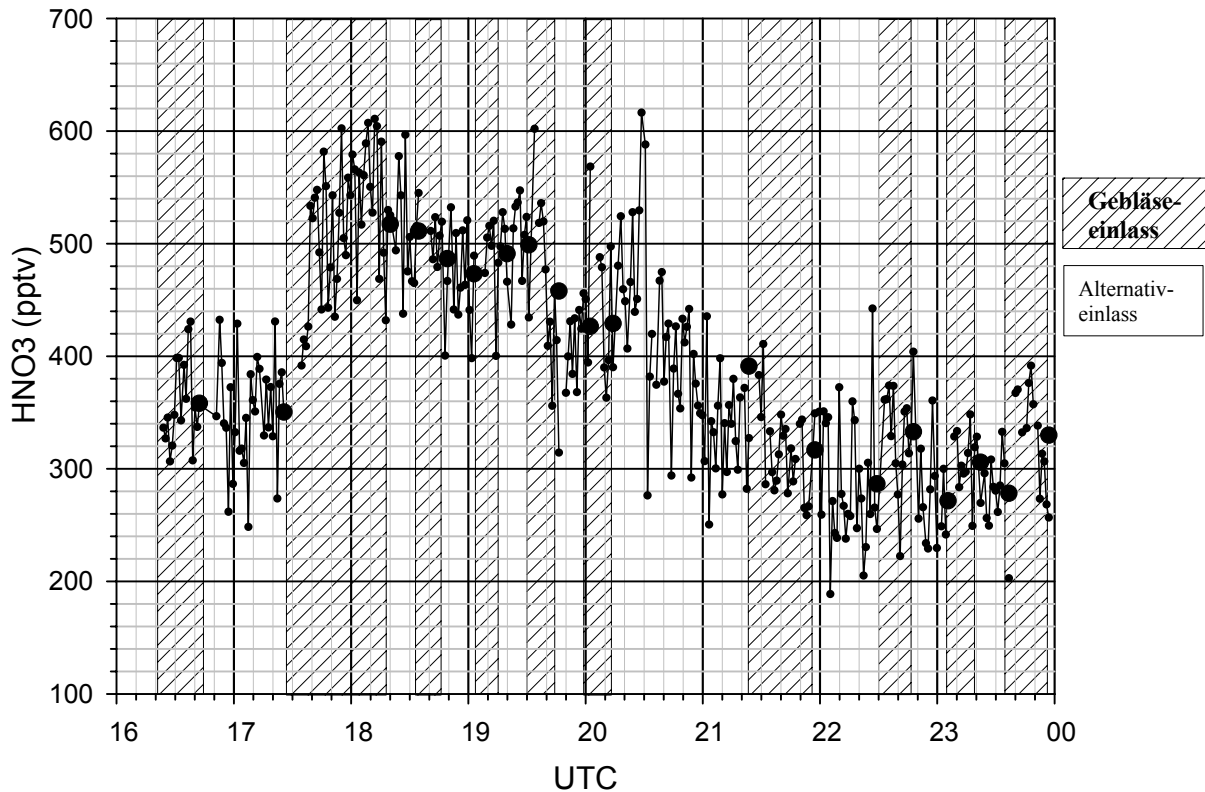


Abbildung 4.10: Zur Quantifizierung möglicher HNO_3 -Verluste an der Edelstahlwand des Gebläseeinlasses wurde über einen längeren Zeitraum abwechselnd mit dem Gebläseeinlass (schraffiert) und dem Alternativeinlass die $[\text{HNO}_3]$ bestimmt. Die großen Kreise bezeichnen die Mittelwerte des jeweils voran gehenden Intervalls.

durchlaufen. Die schon bekannten Feuchteabhängigkeiten wurden dabei nur für den Kalibrierfaktor untersucht, nicht aber für den Untergrund. Für letzteren wurde der Mittelwert aus zwei Untergrundmessungen gebildet, die aber beide bei derselben Feuchte gemessen wurden. Während obiger Untersuchung sank aber die Feuchte von 10000 ppmv auf unter 3000 ppmv. Für solche Feuchteänderungen wurden während MINATROC A^k Untergrundabnahmen von etwa 40 pptv gemessen. Das reale Untergrundniveau liegt somit voraussichtlich 40 pptv niedriger und der eigentliche Messwert um 40 pptv höher, wodurch die Schwankungen ab 22:00 geglättet werden.

^kDer Messaufbau für MINATROC A entspricht dem hier verwendeten Aufbau mit Alternativeinlass. Daher ist es gerechtfertigt, eine ähnliche Feuchteabhängigkeit anzunehmen.

Schlussfolgernd lässt sich feststellen, dass zwischen den Messungen mit dem (kalibrierten) Alternativeinlass und dem Gebläseeinlass kein wesentlicher Unterschied besteht. Die Abweichungen ab 22:00 lassen sich einerseits erklären und stehen andererseits auch nicht für Verluste im Gebläseeinlass: Sollte am Gebläseeinlass HNO_3 verloren gehen, - und das galt es mit dieser Messreihe zu untersuchen - so müsste das mit dem Gebläseeinlass gemessene $[\text{HNO}_3]$ kleiner sein, als das mit dem Alternativeinlass gemessene. Das Gegenteil aber war der Fall.

4.7 Probengasverluste innerhalb der Kalibrierleitung

Mit dem Begriff „Kalibrierleitung“ ist der Teil der Einlassleitung gemeint, der die Hauptdüse mit dem Strömungsreaktor verbindet. In die Kalibrierleitung werden die Kalibriergase HNO_3 und SO_2 eingelassen. Außerdem besteht hier die Möglichkeit, die Probenluft statt durch den regulären Einlass durch einen Alternativeinlass anzusaugen. Sinn und Aufbau des Alternativeinlasses wurden in Kapitel 4.6 erklärt.

Aus technischen Gründen war es nicht möglich, die gesamte Kalibrierleitung zu kalibrieren, da die Kalibriergaseinlässe nicht unmittelbar hinter der Haupteinlassdüse montiert werden konnten. Der Teil zwischen Hauptdüse und Kalibriereinlass blieb folglich unkalibriert, wodurch mögliche Probengasverluste innerhalb dieses Teils nicht berücksichtigt würden. Desweiteren entstanden Totvolumina¹, die einen „Memory-Effekt“ bewirken konnten: Alle Zuleitungen zur Kalibrierleitung werden im Messmodus über Ventile abgetrennt. Das Volumen zwischen Ventil und Kalibrierleitung stellt ein Totvolumen dar. Bezüglich der Spurengaskonzentrationen stellt sich in diesen Bereichen unter Umständen viel langsamer ein Gleichgewicht ein, da sie nicht durchspült werden.

Um zuverlässige Werte zu messen, mussten diese Aspekte im Labor näher untersucht werden und es konnte gezeigt werden, dass sie keine Rolle spielen. Das gilt allerdings nur, falls als Kalibrierleitungsmaterial PFA benutzt wird. Die folgende Untersuchung zur Charakterisierung der Spurengasverluste innerhalb der Kalibrierleitung wurde ausschließlich für HNO_3 durchgeführt. Für SO_2 wurde bereits mehrfach gezeigt werden, dass derartige Wandverluste ausgeschlossen werden können [Umann, 2001; Schaal, 2003].

Eine definierte HNO_3 -Konzentration wurde mittels einer PTFE-Kappe in die Messapparatur eingebracht, indem die Kappe über die Haupteinlassdüse geschoben wurde. Diese Hauptdüse wurde nun einmal direkt an den Strömungsreaktor angeschlossen und einmal wurde die Kalibrierleitung zwischengeschaltet (s. Abb. 4.11).

Das Ergebnis ist in Abb. 4.12 dargestellt. Wie aus der Abbildung hervorgeht, stellen sich

¹Unter dem Totvolumen wird hier ein Volumen verstanden, das im Messmodus nicht durchspült wird.

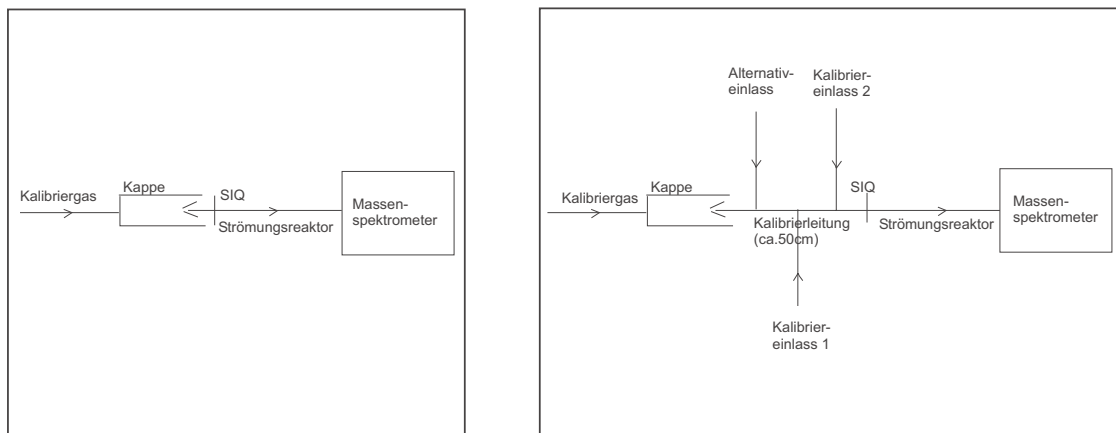


Abbildung 4.11: Schematischer Messaufbau zur Untersuchung der HNO_3 -Verluste in der Kalibrierleitung. Dargestellt sind Kalibrationen einmal ohne (links) und einmal mit (rechts) Kalibrierleitung.

dieselben HNO_3 -Konzentrationen mit und ohne Kalibrierleitung ein und zwar sowohl für die Kalibration als auch für den Untergrund. Das bedeutet aber, dass an der Bewandung der Kalibrierleitung keine irreversiblen Verluste entstehen und es ist somit gewährleistet, dass der oben beschriebene unkalibrierte Teil der Kalibrierleitung den Kalibrationsfaktor und damit die Messdaten nicht beeinflusst.

Dennoch fällt in der Abbildung auf, dass Gleichgewichtsbedingungen mit gegenüber ohne Kalibrierleitung etwas später erreicht werden, was darauf hin weist, dass die Kalibrierleitung HNO_3 adsorbiert und desorbiert. Das bedeutet eine Verschlechterung der Zeitauflösung der Messapparatur. Dieser Qualitätsverlust ist in der Praxis aber ohne Bedeutung: Im Fall ohne Kalibrierleitung wird ein Gleichgewicht etwa 10 - 15 min früher erreicht als in dem mit Kalibrierleitung. Zu diesem Zeitpunkt werden mit Kalibrierleitung aber schon mehr als 90% des Wertes ohne Kalibrierleitung gemessen. Des Weiteren sind derart abrupte Konzentrationsänderungen wie sie hier beim Umschalten von Untergrundmessung auf Kalibration und wieder zurück entstehen (hier: $\Delta \approx 700$ pptv innerhalb einer Sekunde) in der Natur nicht zu erwarten. Gemäßigteren Änderungen kann die Apparatur problemlos folgen [Umann, 2001]. Der Aufbau mit Kalibrierleitung kann folglich bedenkenlos angewandt werden.

4.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Wichtigkeit von Untergrundmessungen und Kalibrationen der CIMS-Sonde motiviert und die gemessenen Untergründe und Kalibrationsfaktoren für SO_2

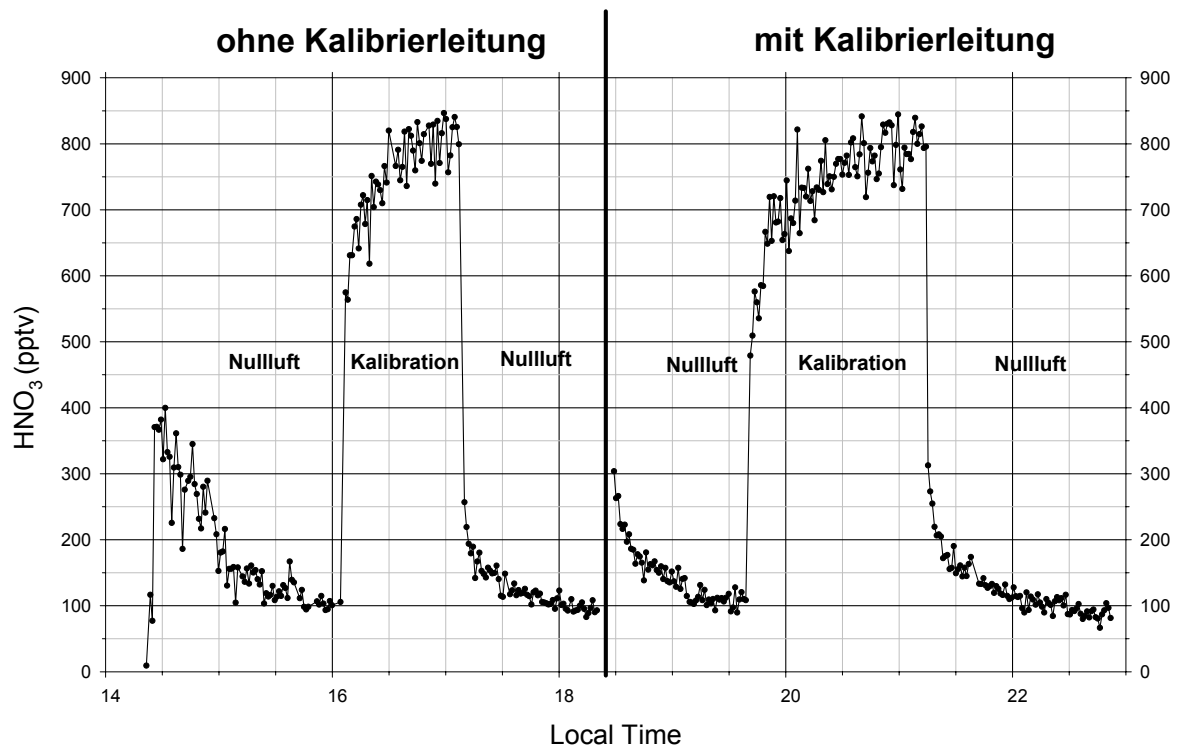


Abbildung 4.12: Untersuchung zur Charakterisierung der HNO_3 -Verluste in der Kalibrierleitung. HNO_3 -Kalibration einmal mit (rechts) und einmal ohne (links) Kalibrierleitung. Der Einfluss der Kalibrierleitung wirkt sich nur auf die Zeit aus, die benötigt wird, um Gleichgewichtsbedingungen zu erreichen und ist damit vernachlässigbar.

und HNO_3 angegeben. Eine sehr ausführliche Untersuchung diesbezüglich fand bereits im Rahmen einer Diplomarbeit über MINATROC B statt [Schaal, 2003]. Technische Details über die Durchführung von Untergrund- und Kalibrationsmessungen, über das Zustandekommen von Feuchteabhängigkeiten, über die Variation des Sauerstoffflusses für die Ionenquelle usw. sind dort nachzulesen.

Des Weiteren haben die diagnostischen Messungen ergeben, dass die Verwendung des Gebläseeinlasses eine reine *Gasphasen*- HNO_3 -Messung garantiert und dass keine Gefahr besteht, HNO_3 aus der Aerosolphase zu messen. Begründet wird dies in der Trägheit der Aerosole, die den Stromlinien in die Haupteinlassdüse der Messapparatur nicht folgen können. Weiterhin zeigte eine Vergleichsmessung mit einem kalibrierten Alternativeinlass, dass HNO_3 -Verluste an der Edelstahlwand des Gebläseeinlasses nicht zu erwarten sind. Schließlich wurde auch die Kalibrierleitung auf potenzielle HNO_3 -Verluste untersucht. Kalibrationen der CIMS-Sonde einmal mit und einmal ohne Kalibrierleitung zeigten keinen Unterschied in der Signalthöhe, wohl aber in der Zeit, die nötig ist, um einen Gleichgewichtszustand zwischen Ad- und Desorp-

tion zu erreichen. Keine *abrupten*, atmosphärischen HNO_3 -Änderungen über mehrere hundert pptv voraussetzend, hat letzteres aber keinen Einfluss auf die Güte der Messapparatur.

Kapitel 5

Vergleichsmessungen

Die von unserer Gruppe vorgestellte CIMS-Methode zum Nachweis von Spurengasen in der Atmosphäre, [Arnold and Hauck, 1985], wurde im Lauf der Jahre immer weiter entwickelt und perfektioniert. Kalibrationsmethoden und Untergrundmessungen wurden für diverse Spurengase^a eingeführt und erfolgreich sowohl in Flugzeugmesskampagnen [Grimm, 2000; Aufmhoff, 2001] als auch in Bodenmesskampagnen [Umann, 2001; Uecker, 2002] eingesetzt. Dabei konnten Nachweisgrenzen von 15 - 50 pptv für die meisten Spurengase erreicht werden, und für H₂SO₄ sogar im Bereich um 10 ppqv. Sorgfältige und regelmäßig durchgeführte Kalibrationen der CIMS-Sonde weisen auf ein hohes Maß an Authentizität der gemessenen Spurengaskonzentrationen hin. Dennoch sind Vergleiche mit anderen Messmethoden wünschenswert: Z.B. zeigte die von [Gregory et al., 1993] durchgeführte Messkampagne CITE 3, bei der mit fünf verschiedenen Methoden^b SO₂ gemessen wurde, dass die SO₂-Konzentrationen besonders im Bereich <200 pptv zum Teil stark voneinander abwichen und einheitliche Volumenmischungsverhältnisse nicht immer angeben werden konnten. Das „Gas-Phase Sulfur Intercomparison Experiment“ (GASIE) ergab hingegen deutlich bessere Ergebnisse [Stecher III et al., 1997; Luther III and Stecher III, 1997].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ergaben sich diverse Gelegenheiten, unsere CIMS-Methode mit anderen Messmethoden zu vergleichen. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Vergleichsmessungen vorgestellt.

^aDas sind z.B. Salpetersäure, Schwefeldioxid, Schwefelsäure, Methanol oder Aceton.

^bFilter-Chemilumineszenz, Filter-Ionenchromatographie, Chemilumineszenz und zwei verschiedene Gaschromatographen.

5.1 SO₂-Messung: Vergleich mit einem Fluoreszenz-Analysator

Während der Messkampagne *QUEST* im März/April 2003 konnte eine SO₂-Vergleichsmessung mit einem kommerziellen Fluoreszenz-Analysator TEI 43 BS der Firma Thermo Environmental Instruments stattfinden. *QUEST* fand in einem bewaldeten Areal bei Hyytiälä, Südfinnland (61°51'N, 24°17'E, 180 m üdM) statt. Das SO₂-Vergleichsgerät wurde vom „Department of Environmental Physics“ der Universität Helsinki betrieben. In verschiedenen Höhen zwischen 4.20 m und 67.20 m wurden insgesamt sechs Einlässe auf einem Mast der Hyytiälä Forestry Field Station SMEAR II installiert. Diese Einlässe wurden sukzessive im Minutentakt betrieben. Exemplarisch und weil sich unser Gebläseeinlass in einer ähnlichen Höhe befand, wird hier nur der Einlass bei 4.20 m betrachtet. Die in den übrigen Höhen installierten Einlässe lieferten nahezu identische [SO₂]. Unsere CIMS-Sonde war etwa 100 m Luftlinie von dem Mast entfernt in einem Messcontainer aufgestellt. Der Messaufbau war identisch dem von MINATROC B (s. Kap. 4).

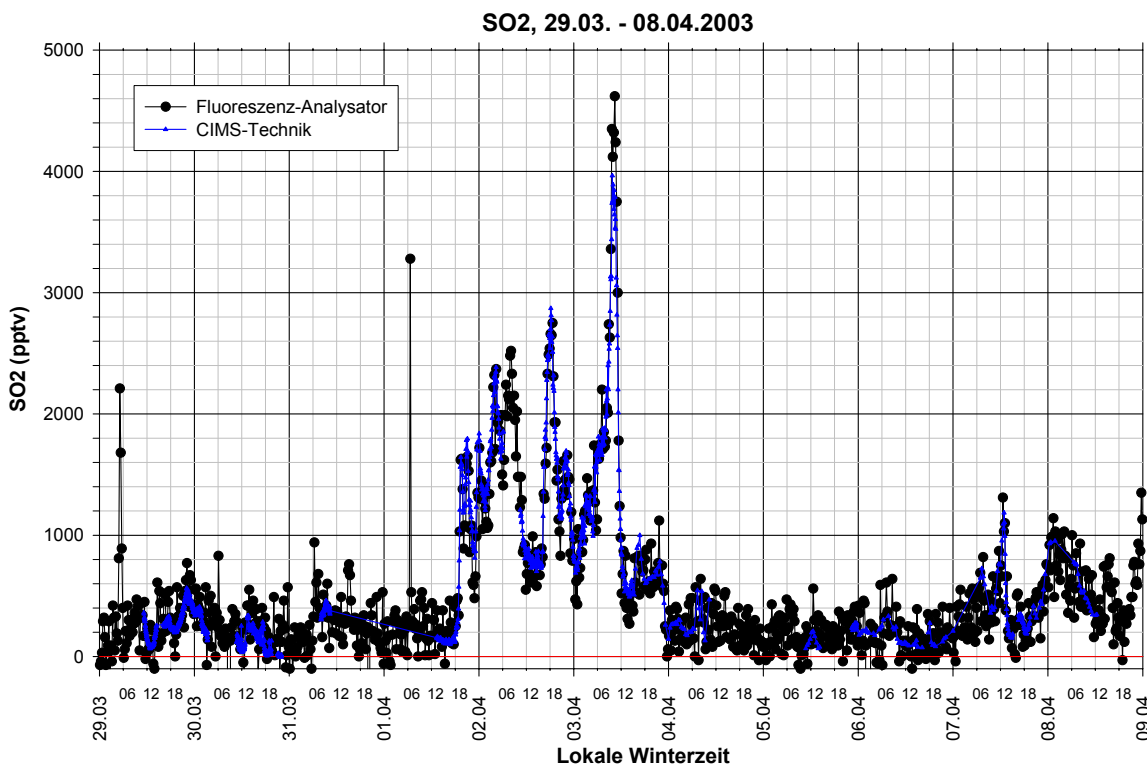


Abbildung 5.1: SO₂-Volumenmischungsverhältnis, gemessen mit zwei verschiedenen Messmethoden: a) CIMS-Technik (blau, MPI-K Heidelberg); b) Fluoreszenz-Analysator (schwarz, Universität Helsinki).

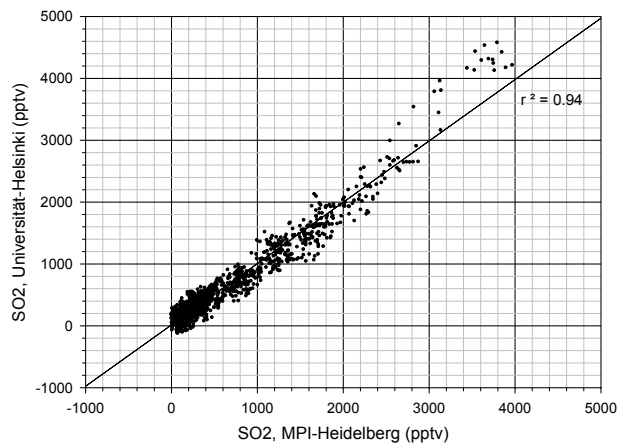


Abbildung 5.2: Korrelationsplot der $[SO_2]$ aus der SO_2 -Vergleichsmessung (CIMS, MPI-K bzw. Fluoreszenz, Universität Helsinki). Die Volumenmischungsverhältnisse stimmen bis etwa 2500 pptv gut überein.

Die Funktionsweise eines Fluoreszenz-Gerätes ist die Folgende: In einer Lichtquelle werden Photonen einer bestimmten Wellenlänge produziert. Diese Wellenlänge entspricht einer der Wellenlängen, die das zu detektierende Spurengas elektronisch anregen. Wird dieses Spurengas nun in den Strahlengang gebracht, so absorbiert es in Abhängigkeit seiner Konzentration Photonen. Das emittierte, längerwellige Fluoreszenzlicht wird durch ein optisches Filter von gestreutem Anregungslicht getrennt und in einem optischen Detektor nachgewiesen. Detailliertere Informationen finden sich z.B. bei [Brasseur et al., 1999].

Diagramm 5.1 zeigt den zeitlichen Verlauf von $[SO_2]$, gemessen mit den beiden beschriebenen Methoden (blau: CIMS-Sonde, MPI-Heidelberg, schwarz: Fluoreszenz-Analysator, Universität Helsinki) vom 29.03. - 08.04.2003. Nicht nur die relativen, sondern auch die absoluten Konzentrationen stimmen gut überein. Zur Verdeutlichung zeigt Diagramm 5.2 den Korrelationsplot der beiden Messmethoden. Die Regressionsgerade schneidet die y-Achse bei 15 pptv, hat eine Steigung von 0.99 und einen Korrelationskoeffizienten $R = 0.97$. Außer diesen für eine exzellente Korrelation stehenden Parametern geht aus diesem Plot aber auch hervor, dass Abweichungen von bis zu 200 pptv nicht selten sind. Schaut man sich Abb. 5.1 genauer an, so fällt eine recht große Variabilität der SO_2 -Helsinki-Werte im Vergleich zu den Heidelberg-Werten auf, insbesondere im Bereich <500 pptv. Über die Probleme kommerzieller Geräte gerade bei kleineren SO_2 -Konzentrationen wurde schon häufiger berichtet [Gregory et al., 1993]. Dennoch scheinen die Werte häufig nur um einen Mittelwert zu streuen, wobei die relativen Verläufe exzellent übereinstimmen.

Der Korrelationsplot deckt aber noch eine weitere Schwäche auf und zwar für Konzentra-

tionen $>2500 - 3000$ pptv. Ab dieser Konzentration wird SO_2 entweder von der CIMS-Sonde unterschätzt oder von der Fluoreszenz-Methode überschätzt. Der Grund könnte in einem ungenauen Kalibrationsfaktor seitens der CIMS-Technik zu finden sein, da die CIMS-Sonde für $[\text{SO}_2] > 2000$ pptv nicht kalibriert wurde. Folglich sind Konzentrationen um 3000 pptv mit einem größeren Fehler behaftet. Es bleibt hinzuzufügen, dass $[\text{SO}_2] > 2500$ pptv während der gesamten MINATROC B-Kampagne (und im Wesentlichen geht es im Rahmen dieser Arbeit nur um MINATROC B) nicht ein Mal gemessen wurden und während der QUEST-Kampagne nur ein einziges Mal.

Obiger Vergleich erstreckte sich über einen Zeitraum von 11 Tagen. Während dieser Zeit wechselten sich Sonne, Wolken, Regen und Schnee ab, es gab sehr saubere und verschmutzte Luftmassen, die Außentemperatur schwankte zwischen -12 °C und $+10$ °C und die relative Feuchte variierte zwischen 20 und 100%. Von den verschmutzten Luftmassen mit $[\text{SO}_2] > 2500$ pptv einmal abgesehen, waren die Korrelationen über alle Bereiche obiger Parameter sehr gut. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass die in Kapitel 4.3 gewonnenen Kalibrationsfaktoren auch unter atmosphärischen Bedingungen ihre Gültigkeit haben. Insbesondere wird auch die starke Abhängigkeit der Kalibrationsfaktoren vom atmosphärischen Wasserdampfgehalt und vom in die Ionenquelle eingelassenen Sauerstofffluss bestätigt.

5.2 HNO_3 -Messung: Vergleich mit einem NO_y -Konverter + Nylonfilter

Eine HNO_3 -Vergleichsmessung fand im April 2001 während der Messkampagne *SCAVEX* auf der Zugspitze statt und zwar mit einem HNO_3 -Messgerät des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR). Das Messprinzip von $\text{HNO}_3(\text{g})$ beruhte beim DLR auf der abwechselnden Messung von NO_y und NO_y minus HNO_3 . Aus der Differenz erhält man HNO_3 . Das Messprinzip von NO_y war das Folgende: In einem beheizten Goldkonverter wird NO_y unter Zugabe von CO zu NO reduziert, welches in einem Chemilumineszenz-Detektor nachgewiesen wird. Dieser Nachweis geschieht durch die Zugabe von Ozon, wodurch u.a. angeregtes NO_2^* entsteht. Dieses emittiert beim Übergang in den Grundzustand Licht ($590 < \lambda < 3000$ nm), das z.B. mit einem Photomultiplier nachgewiesen werden kann. Eine detaillierte Beschreibung von Chemilumineszenz-Detektoren findet sich z.B. bei [Brasseur et al., 1999].

Die DLR- HNO_3 -Messung ist eine indirekte Messung. Sie erfolgt über zwei parallel geschaltete NO_y -Konverter wie sie oben beschrieben sind, wobei mit dem einen unbehandelte Atmosphärenluft gesammelt wird, mit dem anderen HNO_3 -freie Atmosphärenluft. Der HNO_3 -Anteil der Atmosphärenluft wird mit einem Nylonfilter entfernt. Nylonfilter entfernen aus NO_y ausschließlich die HNO_3 -Komponente [Roiger, 2001].

Die Abbildungen 5.3 und 5.4 zeigen das Ergebnis dieser Vergleichsmessung. Aus dem Hi-

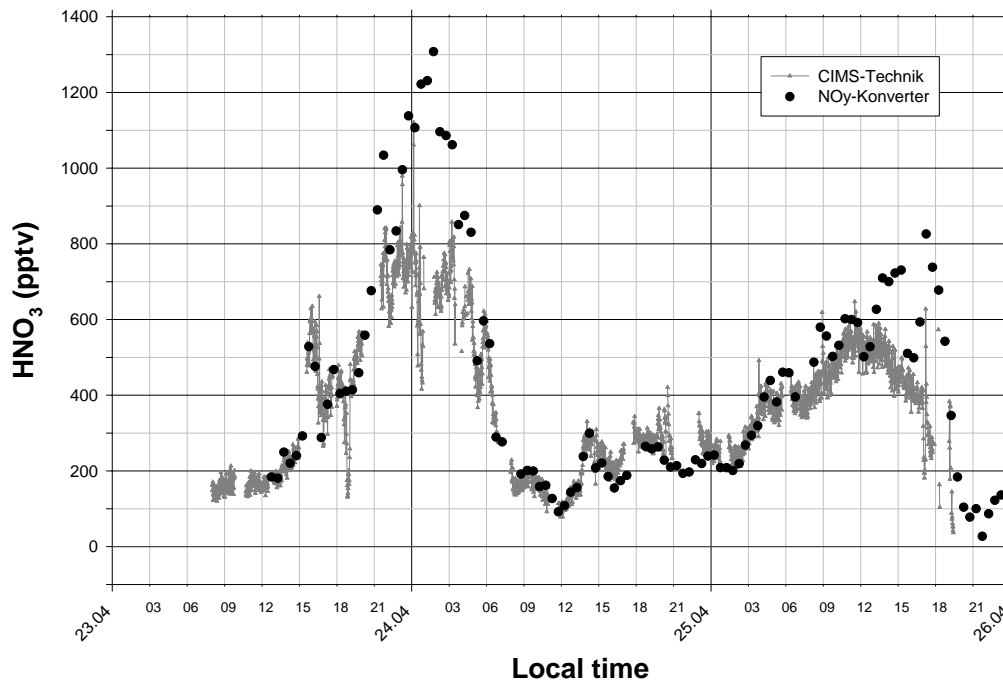


Abbildung 5.3: HNO_3 -Volumenmischungsverhältnis, gemessen mit zwei verschiedenen Messmethoden: a) CIMS-Technik (graue Linie, MPI-K-Heidelberg); b) NO_y -Konverter + Nylonfilter (schwarze Punkte, DLR-Oberpfaffenhofen).

stogramm geht hervor, dass die $[\text{HNO}_3]$ sehr gut übereinstimmen, solange 600 pptv nicht überschritten werden und zwar sowohl die relativen als auch die absoluten Verläufe. Dies gilt bis zum 25.04., 13:00 Uhr. Danach sind die $[\text{HNO}_3]$ kurzzeitig gegenläufig: HNO_3 -CIMS sinkt, während HNO_3 - NO_y -Konverter steigt. Allerdings ist hier auch die kritische $[\text{HNO}_3]$ von etwa 600 pptv erreicht. Um etwa 16:00 Uhr ist die Übereinstimmung wieder kurzzeitig zufriedenstellend, während die Abweichungen ab 17:00 Uhr enorm sind. Diese Abweichungen können folgendermaßen erklärt werden: Ab 17:00 Uhr waren der Zugspitzgipfel und damit auch die Einlasssysteme von einer dichten Wolkenschicht umhüllt und um 17:14 begann es zu schneien. Für Messungen in Wolken ist der beschriebene CIMS-Aufbau nicht geeignet, da sich dann Wassertröpfchen an der Einlassdüse niederschlagen, die eingesaugt und im Vakuumbereich der Messapparatur verdampft werden können. Außerdem kann Wasserdampf an den Wänden der Kalibrierleitung und des Strömungsreaktors kondensieren, wodurch die HNO_3 -Ad- und Desorptionsrate beeinflusst wird. Messungen, die innerhalb von Wolken statt-

fanden, sind jedenfalls sehr kritisch zu bewerten. Über die Qualität von in Wolken gewonnenen HNO_3 -Daten mit dem NO_y -Konverter ist dem Autor nichts bekannt. Wenigstens die eklatanten Abweichungen der beiden Messmethoden ab 17:00 sind also über den „Wolkeneffekt“ zu erklären.

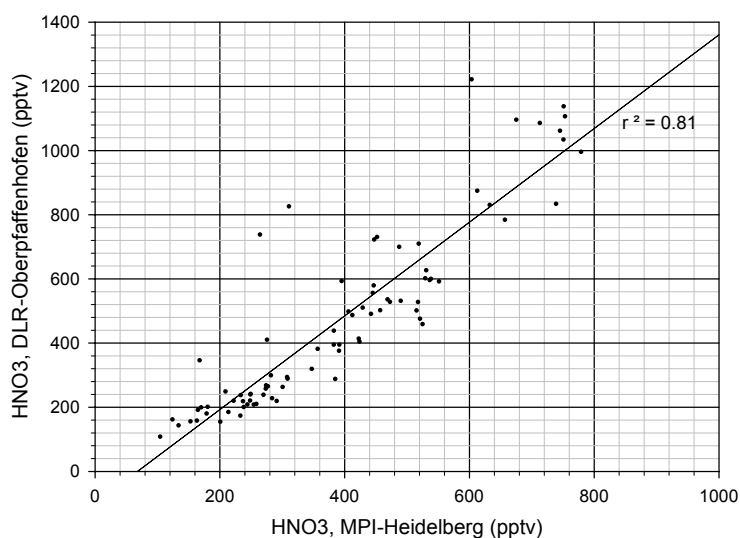


Abbildung 5.4: Korrelationsplot der HNO_3 -Messmethoden.

Die allgemeineren Abweichungen ab einer $[\text{HNO}_3]$ von 600 pptv, die immerhin bis zu 80% betragen, konnten bislang nicht erklärt werden. Querempfindlichkeiten durch meteorologische Parameter wie relative und absolute Feuchte, Temperatur und Niederschlag können ausgeschlossen werden, ebenso wie Querempfindlichkeiten durch ungewöhnliche Konzentrationen von Ozon^c. Alle diese Parameter nahmen zu den fraglichen Zeiten typische Werte an, wie sie auch an anderen Tagen schon gemessen wurden (vgl. Abb. 5.5). Die Ursache scheint systematischer Natur zu sein und allein in der vergleichsweise hohen $[\text{HNO}_3]$ zu liegen.

Die Güte des dynamischen Bereichs der CIMS-Sonde lässt sich über so genannte „Linearchecks“ überprüfen: Ein Permeationsofen erzeugt einen HNO_3 -Standard-Fluss, der sich beliebig verdünnen lässt. So können verschiedene HNO_3 -Standard-Konzentrationen eingestellt und in die Kalibrierleitung eingelassen werden. Die Konzentration des jeweiligen Standards wird mit einem hohen Maß an Reproduzierbarkeit ionenchromatographisch bestimmt. Auf diese Weise lässt sich ein Kalibrationsfaktor^d bestimmen, mit dem alle atmosphärischen Mes-

^cDie NO_y -Messung basiert u.a. auf der Zugabe von Ozon. Ein Quereinfluss von atmosphärischem Ozon wäre somit denkbar.

^dDer Kalibrationsfaktor ist der Quotient aus eingelassener zu gemessener Konzentration.

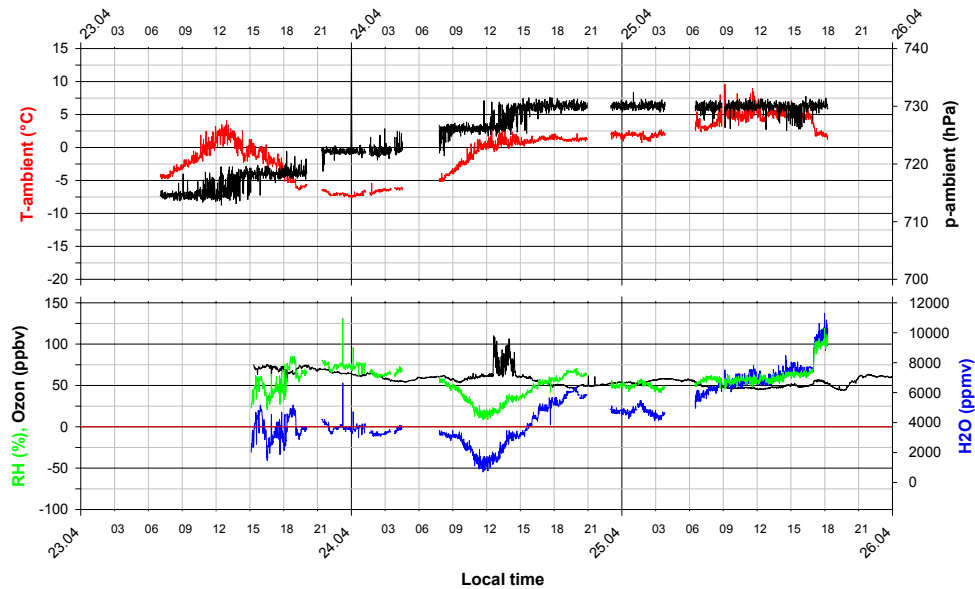


Abbildung 5.5: Verlauf von Temperatur, Ozon, RH, H_2O und Atmosphärendruck während der HNO_3 -Vergleichsmessungen. Weder die meteorologischen Daten noch die Ozonwerte geben Aufschluss über die Diskrepanz der beiden HNO_3 -Messmethoden bei $[\text{HNO}_3] > 600$ pptv.

sungen korrigiert werden. Eine detailliertere Beschreibung der Kalibrationsmethode findet sich in Kap. 4.3. Abb. 5.6 zeigt einen solchen Linearcheck, bei dem vier verschiedene $[\text{HNO}_3]$ zwischen 600 und 4000 pptv eingelassen wurden. Es wird deutlich, dass der dynamische Bereich des Instruments sehr linear ist und auch hohe $[\text{HNO}_3]$ zuverlässig gemessen werden können. Der mittlere Kalibrationsfaktor beträgt $0.980 \pm 3.5\%$. Sein Fehler ist damit um Größenordnungen von der oben erwähnten 80%-Abweichung entfernt. Solche Linearchecks wurden regelmäßig wiederholt und der Fehler lag immer unter 10%.

Bedienungsfehler und zufällige Fehler sind zwar eher unwahrscheinlich, können aber nicht ganz ausgeschlossen werden. Über den Fehler und die Güte des dynamischen Bereichs des NO_y -Konverters ist dem Autor nichts bekannt.

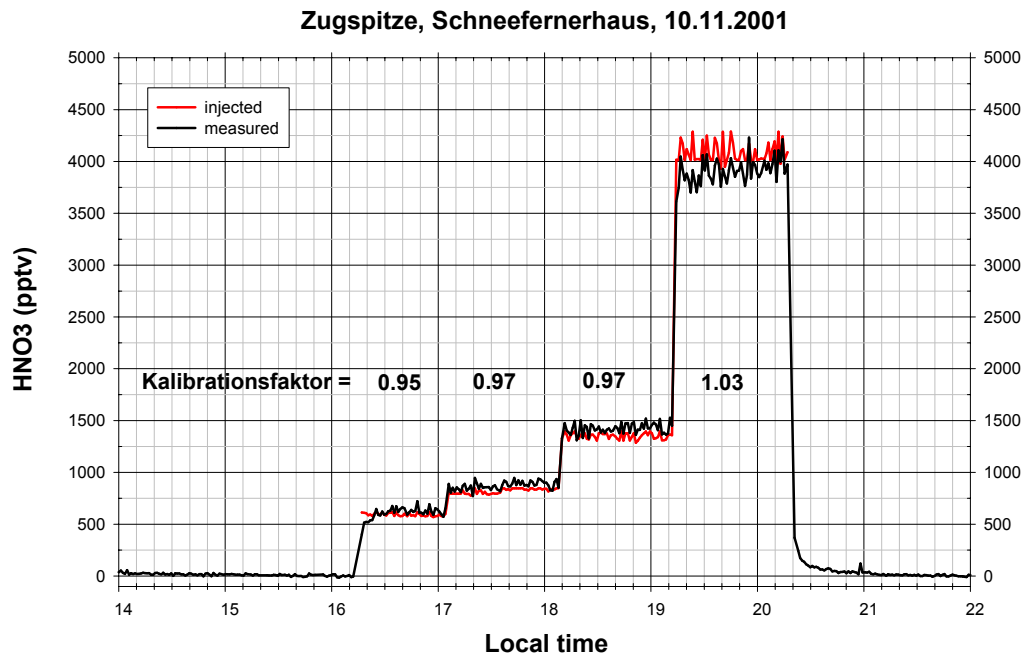


Abbildung 5.6: Zur Bestimmung der Güte des dynamischen Bereichs der CIMS-Sonde wurden verschiedene $[HNO_3]$ eingelassen. Der Kalibrationsfaktor ist der Quotient aus „injected“ (rot) und „measured“ (schwarz).

5.3 H₂O₂-Messung: Vergleich mit einem Flüssigphasen - Chemilumineszenz - Instrument

Eine Wasserstoffperoxid- (H₂O₂-) Parallelmessung fand während der MINATROC B-Kampagne 2002 in Izaña, Teneriffa statt. Allgemeine Informationen zu MINATROC B sind in Kap. 6 nachzulesen. Es sei vorweggenommen, dass es sich bei der H₂O₂-Messung während dieser Kampagne um das Resultat eines Nebenproduktes des dortigen CIMS-Aufbaus handelte. Die eigentlichen Anstrengungen galten den Messungen von HNO₃ und SO₂. Der Nachweis dieser Spurengase im Strömungsreaktor basiert auf der chemischen Reaktion mit künstlich erzeugten CO₃⁻-Ionen. Prinzipiell kann auf diese Weise auch H₂O₂ nachgewiesen werden, vgl. Kap. 3.1. H₂O₂-Rohdaten wurden somit quasi automatisch mitgemessen. Der wesentliche Punkt ist aber, dass die CIMS-Sonde bezüglich H₂O₂ nicht kalibriert wurde; ein Untergrund hingegen wurde mittels des Nullluftgenerators bestimmt und abgezogen.

Das Vergleichsgerät wurde vom Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut) betrieben. Dabei handelt es sich um ein kommerzielles Flüssigphasen-Chemilumineszenz-Instrument der Firma Aero Laser (AL20xx). Die Nachweisgrenze des Instruments beträgt 60 pptv und der Messfehler inklusive der Verluste im Einlasssystem wird mit 20% angegeben. Das Messprinzip eines Chemilumineszenz-Instruments wurde bereits in Kap. 5.2 erläutert. Details sind z.B. bei [Finlayson-Pitts and Pitts, Jr., 2000] zu finden.

H_2O_2 -Vergleichsmessungen im obigen Sinne fanden während der gesamten MINATROC-B-Kampagne, also über einen Zeitraum von vier Wochen statt. Exemplarisch wurden zwei Perioden herausgegriffen und in Abb. 5.7 dargestellt. Es wurden die Abschnitte vom 20.07. - 23.07.2002 und vom 07.08. - 11.08.2002 gewählt, weil sie das oben angesprochene Problem veranschaulichen, nämlich dass H_2O_2 -Messungen mit der CIMS-Sonde prinzipiell möglich sind, aber nicht en passant bei der Messung von HNO_3 und SO_2 gewonnen werden und dass sorgfältige Kalibrationen und Untergrundmessungen zwingend notwendig sind.

In den beiden oberen Bildern von Abb. 5.7 sind die VMR von H_2O_2 dargestellt, gemessen mit den beiden beschriebenen Methoden. Während in dem Graph links oben (20. - 23.07.) quasi keine Korrelationen zu erkennen ist (und zwar weder absolut noch relativ), so ist die Übereinstimmung rechts oben (07. - 11.08.) schon deutlich besser. Wie bereits in Kap. 4.3 angesprochen wurde, gab es in der ersten Hälfte der Kampagne Probleme mit der Messapparatur, die teilweise durch den Austausch der SIQ gelöst werden konnten. Der Tausch fand am 24.07.2002 statt. Genau ab diesem Zeitpunkt stimmen die H_2O_2 -VMR besser überein. Es liegt also die Vermutung nahe, dass die dem Wasserstoffperoxid entsprechende Linie (94 amu) von mindestens einem Ion überlagert wird, das in der SIQ produziert wird. In früheren Studien wurde vom Autor ein Fall untersucht, der die Reduzierung des Ions der Masse 77 amu betraf [Umann, 2001]. Diese ergaben, dass das VMR der Linie 77 amu stark von der an die SIQ angelegten Hochspannung und dem Entladestrom abhängig ist. Möglicherweise liegt bei der 94 ein ähnlicher Fall vor. Zum jetzigen Zeitpunkt kann dies nur als Befund diagnostiziert werden. Untersuchungen des VMR der 94 bei verschiedenen SIQ-Spannungen und -strömen sollten darüber Klarheit verschaffen und sind für die Zukunft geplant.

Theoretisch wäre aber auch eine andere Erklärung für das Abweichen der $[\text{H}_2\text{O}_2]$ -CIMS von $[\text{H}_2\text{O}_2]$ -CLI denkbar: Untersuchungen bezüglich HNO_3 und SO_2 ergaben, dass der die SIQ speisende Sauerstofffluss ebenso wie die relative Feuchte einen Einfluss auf den Kalibrationsfaktor und damit auf die gemessene Spurengaskonzentration haben kann. Ein solcher Einfluss wäre auch bezüglich H_2O_2 vorstellbar. Die beiden unteren Bilder in Abb. 5.7 zeigen aber, dass er höchstens marginal sein kann. Abrupte Änderungen im Sauerstofffluss (z.B. 22.07., 0:00 Uhr, 07.08., 22:00 Uhr) sowie in der relativen Feuchte (07.08., 12:00 Uhr) bewirken zum Teil zwar kleine Änderungen in der $[\text{H}_2\text{O}_2]$, können aber die enormen Differenzen in

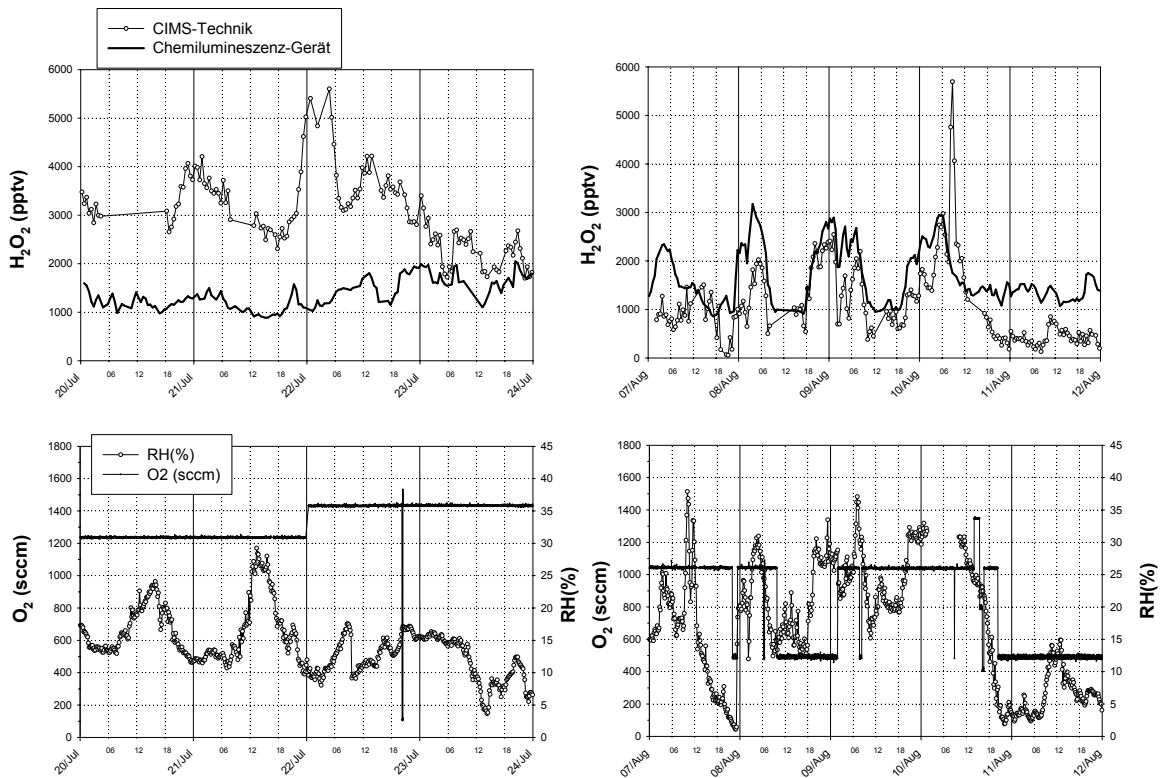


Abbildung 5.7: Oben: Messung von H_2O_2 mit unterschiedlichen Messmethoden. Die Daten des Chemilumineszenz-Instruments (CLI) wurden freundlicherweise vom MPI für Chemie zur Verfügung gestellt. Auffällig ist, dass je nach Instrumenteinstellung schlechte (links oben) bzw. gute (rechts oben) Übereinstimmung gefunden wurde. Unten: SIQ-Quellfluss O_2 (sccm) und relative Feuchte für die selben Zeiträume. Deren Einflüsse sind marginal, s. Text.

der Zeit vor dem SIQ-Wechsel nicht erklären.

Relativ unscheinbare Begebenheiten wie der Wechsel der SIQ („unscheinbar“ deshalb, weil er auf die HNO_3 - und SO_2 -Messung quasi keinen Einfluss hatte) können also dennoch einen großen Einfluss auf die Messung haben. Es sei aber noch einmal darauf hingewiesen, dass diese vermeintliche Anfälligkeit der CIMS-Technik durch geeignete Kalibrationsmethoden leicht behoben werden kann.

Abb. 5.8 zeigt noch einmal das Ergebnis der beiden Messmethoden im Korrelationsplot, allerdings nur für die Tage ab dem SIQ-Wechsel, also für die Tagen besserer Übereinstimmung (24.07. - 15.08.). Es wird deutlich, dass zwar einerseits eine hochsignifikante Korrelation vorliegt (698 Datenpunkte und $r = 0.53$), andererseits die Abweichungen zum Teil aber doch beträchtlich sind. Weiter fällt auf, dass die $[\text{H}_2\text{O}_2]$ von der CIMS-Methode unterschätzt wird.

In Abb. 5.9 ist schließlich das Verhältnis der $[\text{H}_2\text{O}_2]$ der beiden Messmethoden als Funk-

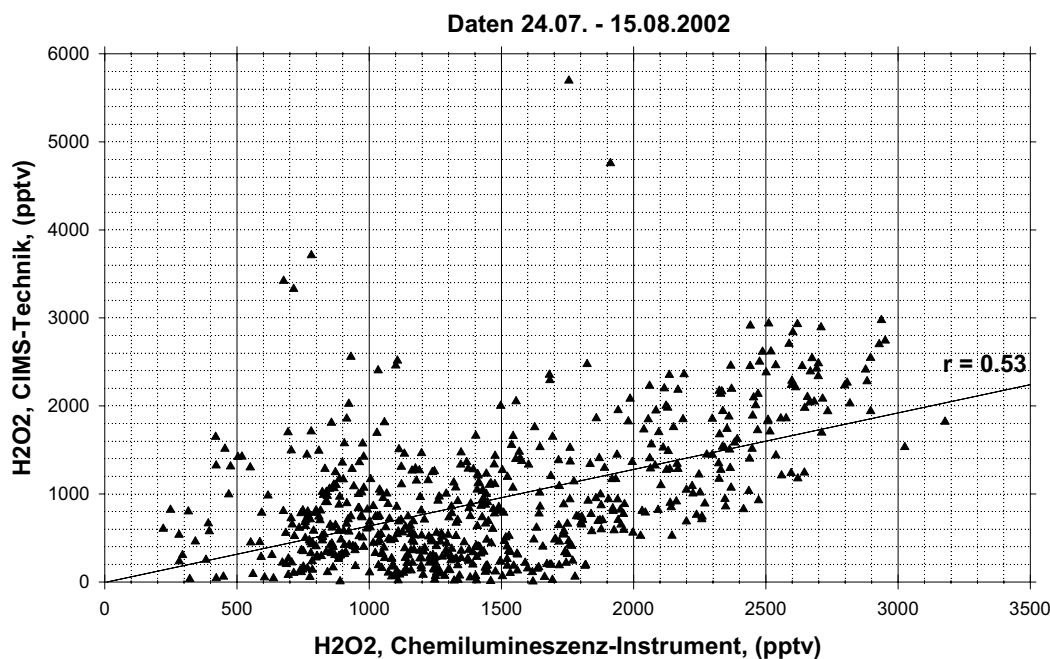


Abbildung 5.8: Korrelationsplot der H_2O_2 -Messmethoden.

tion der absoluten Wasserdampfkonzentration angegeben. Ein großer positiver Wert bedeutet dabei, dass die CIMS-Technik H_2O_2 überschätzt, ein kleiner, dass sie H_2O_2 unterschätzt. Es wird deutlich, dass die Messungenauigkeit bei sehr kleinen $[H_2O]$ groß ist. Ab einer $[H_2O]$ von knapp 2000 ppmv liegt das Verhältnis in den meisten Fällen zwischen 0 und 1. Eine Wasserdampfabhängigkeit erscheint also auch aus diesen Daten eher unwahrscheinlich und äußert sich nur in ungenauen Messwerten bei sehr kleinen Feuchten.

5.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die CIMS-Sonde mit drei anderen Messinstrumenten verglichen werden. Es handelte sich dabei um Geräte zur Messung von SO_2 (Fluoreszenz-Analysator, Universität Helsinki), HNO_3 (NO_y -Konverter + Nylonfilter, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Oberpfaffenhofen) und H_2O_2 (Chemilumineszenz-Instrument, Max-Planck-Institut für Chemie, Abt. Luftchemie). Bezüglich SO_2 ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung, die erst bei SO_2 -Konzentrationen >2500 pptv etwas schlechter wurde. Aller-

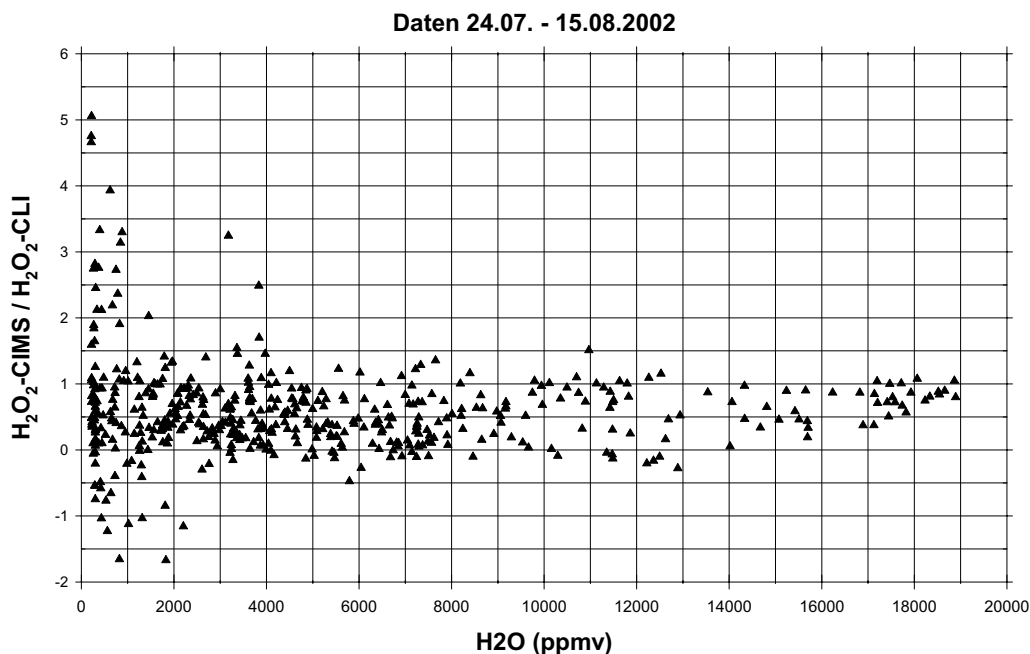


Abbildung 5.9: Wasserdampfabhängigkeit des Verhältnisses der beiden H_2O_2 -Messmethoden. CLI steht für Chemilumineszenz-Instrument.

dings wurde die CIMS-Sonde für diese Konzentrationen auch nicht kalibriert, da sie an den beschriebenen Messorten sehr selten sind und letztlich auch nur ein einziges Mal gemessen wurden. Die HNO_3 -Messungen ergaben eine sehr gute Korrelation für $[HNO_3] < 600$ pptv. Sowohl bei Konzentrationen größer 600 pptv als auch bei Messungen innerhalb von Wolken war die Übereinstimmung weder absolut noch relativ zufrieden stellend. Gründe hierfür sind bislang nicht bekannt. Der H_2O_2 -Vergleich zeigte, dass H_2O_2 mit der CIMS-Technik prinzipiell gemessen werden kann. Dennoch reagiert die CIMS-Sonde bezüglich H_2O_2 zum Teil sehr empfindlich auf ansonsten eher unkritische Parameter, wie z.B. Einstellungen an der Ionenquelle. Kalibrationen - die aus den oben erwähnten Gründen nicht stattfanden - sind also auch hier genau wie für die HNO_3 - und SO_2 -Messung unerlässlich.

Kapitel 6

Die Messkampagne MINATROC B auf Teneriffa

In diesem Kapitel wird zunächst das Projekt MINATROC beschrieben. Es folgen eine Beschreibung des Messortes Izaña auf Teneriffa und ein grober Überblick über die gewonnenen Daten. In den Abschnitten 6.3 bis 6.6 wird konkret auf die Wechselwirkung von Mineralstaub mit den Spurengasen HNO_3 und SO_2 eingegangen, und in Kapitel 6.7 der Einfluss auf das klimawirksame Spurengas Ozon diskutiert. Der vollständige Datensatz wird schließlich im Anhang dieses Kapitels präsentiert. Dort sind auch die zeitlichen Verläufe der Zusatzdaten (meteorologische Parameter, CO, NO, NO_2 , NO_y , O_3 und die Aerosoldaten) zu finden.

6.1 Beschreibung des Projektes MINATROC und des Messortes Izaña

MINATROC (MINeral dust And TROpospheric Chemistry) ist ein von der EU im 5. Forschungsrahmenprogramm (EVK2-CT-1999-00003) finanziertes internationales Projekt zur Untersuchung des Einflusses von Mineralstaub auf Schadstoffe und klimarelevante Spurengase in der Atmosphäre. Die kombinierten Ergebnisse aus Laborexperimenten, Feldmessungen und Modellrechnungen sollen die entscheidende Frage klären, ob Spurengase durch heterogene Reaktionen am Mineralstaub-Partikel aus der Atmosphäre entfernt werden können und ob dies einen direkten oder indirekten Einfluss auf das Klima haben kann.

Die erste Phase von MINATROC fand von Mai - Juli 2000 auf dem Monte Cimone in Italien statt. Ergebnisse können z.B. bei [Umann, 2001; Hanke et al., 2003; Balkanski et al., 2003; Putaud et al., 2003] nachgeschlagen werden. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der zweiten und letzten Phase des Projektes, mit MINATROC B. MINATROC B fand im Juli/August 2002 in Izaña, 2367 m üdM, Teneriffa, statt. Dieser der Sahara nahe gelegene Messort wurde ausgewählt, um folgendes Szenario zu studieren (s. Abb. 1.1, S. 3):

Spurengashaltige Luftmassen aus Nordafrika, dem Mittelmeerraum oder Südeuropa steigen konvektiv auf, ziehen angetrieben durch das sommerliche Azorenhoch und das asiatische Monsun-Tiefdruckgebiet ([Lelieveld et al., 2002]) über die Sahara und mischen sich dort mit Mineralstaub. Auf dem Weg zum Messort Izaña reagieren die Spurengase gegebenenfalls mit dem Mineralstaub, so dass schließlich auf Teneriffa eine staubkonzentrationsabhängige Spurengaskonzentration detektiert werden sollte.

Die Messstation IZO (Izaña Observatory, 28°18' N, 16°29' W) liegt auf einem Plateau des sich von südwestlicher nach nordöstlicher Richtung erstreckenden Rückens, der in nordwestlicher und südöstlicher Richtung relativ steil mit ca. 250 m/km abfällt, s. Abb. 6.1. Das IZO liegt üblicherweise oberhalb einer zwischen 1200 m und 1800 m üdM liegenden Temperatur-Inversionsschicht, die lokale Verschmutzungen vom Messort abhält. Besonders nachts, wenn die Obergrenze der planetaren Grenzschicht absinkt und das Niveau der Messstation unterschreitet, sind Messungen in der freien, ungestörten Troposphäre zu erwarten. Dennoch können aufgrund der oben beschriebenen Topologie verschmutzte Luftmassen durch lokale Aufwinde aus dem Orotava-Tal rund um die Stadt Puerto de la Cruz, aus Santa Cruz de Tenerife oder dem an der Ostküste gelegenen Industriegebiet Güimar gelegentlich zum Messort gelangen.

Seit 1989 ist die dem „Spanish National Meteorological Institute, INM, zugehörige IZO-Station Teil des GAW-Programms (GAW = Global Atmospheric Watch) und bietet als solche einen großen Teil der benötigten Zusatzdaten wie O₃, CO, CO₂, CH₄, Aerosolverteilungen und natürlich meteorologische Parameter wie Windrichtung und -geschwindigkeit, Druck, Temperatur usw. Neben den von unserer Gruppe gemessenen Spurengasen HNO₃, SO₂ und bedingt auch H₂O₂, s. Kap. 5, wurden von den Projektpartnern folgende Daten gesammelt: NO, NO₂, NO_y, H₂O₂, O₃, CO, VOC, HCHO, diverse Terpene, Methanol, Aceton, ΣRO₂, J(O¹D), J(NO₂)^a (verschiedene Gruppen des Max-Planck-Instituts für Chemie, Mainz), Aerosolkomposition, -verteilung und -größe (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CNRS-Paris und Joint Research Center, JRC, Ispra, Italien), sowie optische und physikalische Eigenschaften und Höhenprofile von Mineralstaubwolken (Istituto di Fisica dell' Atmosfera, IFA-CNR, Rom).

Das IZO befindet sich in dem Naturschutzgebiet „Parque Nacional del Teide“, jedoch nicht in unmittelbarer Umgebung der Touristenstraßen. Das Areal liegt oberhalb der Baumgrenze und ist spärlich mit niedrigem Buschwerk bewachsen. Der Boden besteht aus lockerem Gestein vulkanischen Ursprungs, siehe auch Abb. 6.2. Alle auswärtigen Messgruppen stellten entweder Messcontainer oder Messfahrzeuge auf. In unmittelbarer Umgebung unseres

^aNO_y = Summe von NO und seinen atmosphärischen Oxidationsprodukten wie NO₂, NO₃, N₂O₅, HNO₃, RONO₂, HNO₄, PAN (Peroxyacetylnitrat) und Nitrat-Aerosol; VOC = flüchtige organische Verbindungen; ΣRO₂ = Summe der organischen Peroxyradikale.

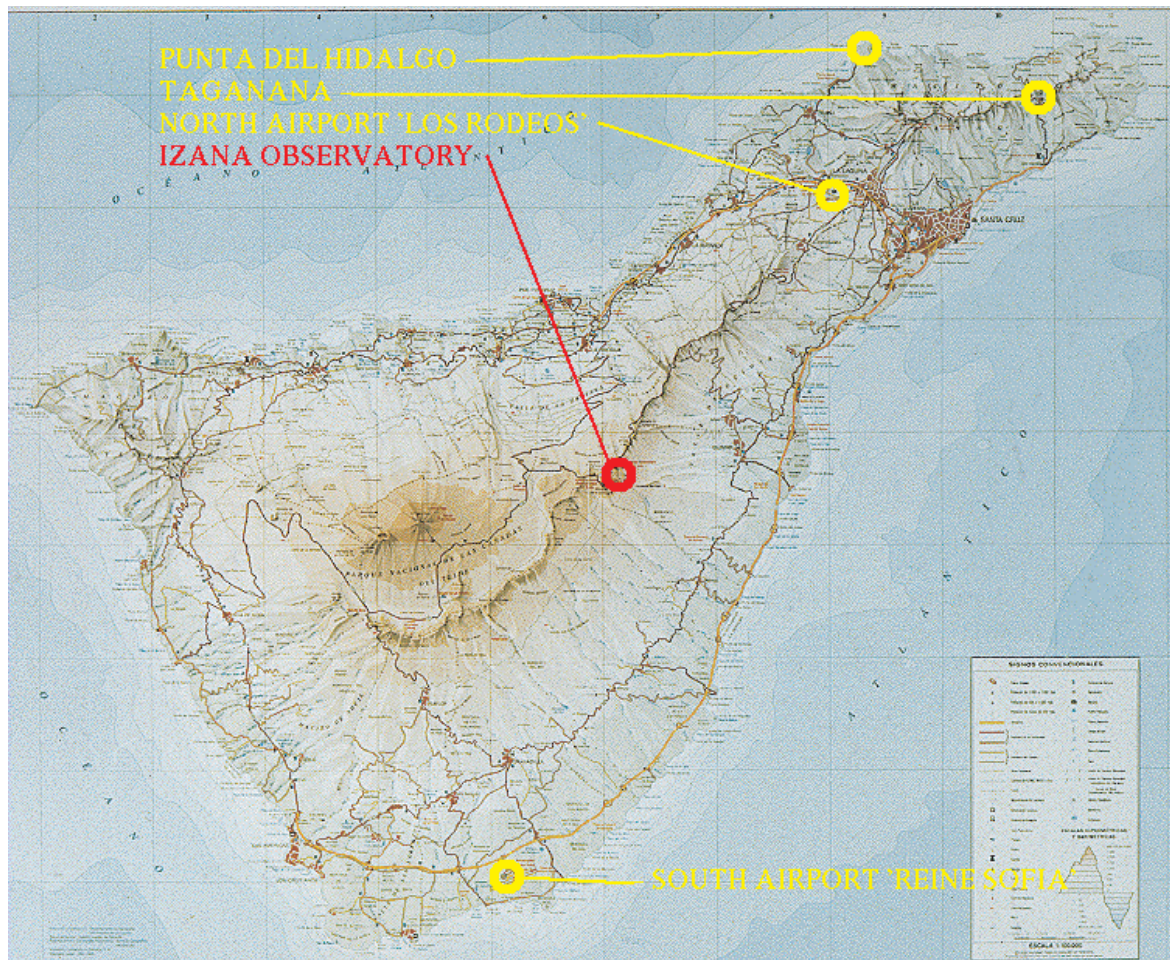


Abbildung 6.1: Die Kanarische Insel Teneriffa. Der Messort befand sich beim Izaña Observatory (roter Pfeil).

Messcontainers befanden sich in nordöstlicher Richtung die Stationsgebäude des IZO und die Messcontainer der anderen Gruppen (Entfernung ca. 100 m). Ca. 500 m hangabwärts in südöstlicher Richtung ist eine Militär-Station. In einer Linie zum ca. 10 km entfernten Pico del Teide (Höhe: 3717 m) in west- bis südwestlicher Richtung befanden sich neben unseren Büro-, Schlaf- und Transportcontainern sowie den Messtrucks einer anderen Gruppe, welche hinter einem weiteren Stationsgebäude platziert waren (Entfernung ca. 25 m), eine Sendeanlage des spanischen Fernsehens (Entfernung ca. 500 m) sowie die Observatorien des „Observatorio Astronomico del Teide“ (Entfernung ca. 1.5 km), vgl. auch Abb. 6.3 und 6.4. Die Hauptwindrichtungen auf diesem Plateau sind Nordwest, seltener West und bei Mineralstaubereignissen Südost, seltener Südwest. Wie ebenfalls aus Abb. 6.3 hervorgeht, war unser Messeinlass diesen Hauptwindrichtungen frei exponiert.

Offizieller Messzeitraum von MINATROC B war der 15.07. - 15.08.2002 mit kontinu-



Abbildung 6.2: Seitenansicht des Messcontainers. Links oben auf dem Dach wird Atmosphärenluft in den Gebläseeinlass eingesaugt und durch den runden Auslass in der Holztür links unten wieder nach außen abgeführt. Ebenfalls zu sehen sind rechts oben drei Klimaanlage, mit deren Hilfe die Containertemperatur möglichst konstant gehalten wurde. Rechts auf dem Containerdach ist unsere eigene Wetterstation für die lokale Messung der Windrichtung und Windgeschwindigkeit zu sehen, während die Messung dieser Parameter durch die Station auf dem links zu sehenden Mast in größerer Höhe erfolgte.

ierlichen Messungen von 24 h/Tag. Unterbrochen wurden die Messungen für Kalibrationen und diagnostische Messungen. Besonders tagsüber, zu Zeiten lokal verschmutzter Talaufwinde, fanden nach Absprache mit den Kampagnenpartnern Kalibrationsmessungen statt. Dies erklärt die zum Teil großen Datenlücken während des Tages. Weitere intensive diagnostische Messungen wurden jeweils innerhalb der Woche vor bzw. nach obigem Messzeitraum durchgeführt. Im Folgenden wird zunächst ein grober Überblick über die gewonnenen Daten gegeben. Anschließend werden die Spurengase HNO_3 und SO_2 gesondert betrachtet.



Abbildung 6.3: 360°-Panorama des Messortes Izaña, aufgenommen vom Dach des Messcontainers direkt von der Oberkante des Gebläseeinlasses. Zu sehen ist die direkte Umgebung des Messcontainers. Das obere Bild zeigt die südöstliche bis nordwestliche Richtung (von links nach rechts). Das untere Bild gibt den zweiten Teil des Panoramas wieder und zeigt die Umgebung des Messcontainers in nordwestlicher bis südöstlicher Richtung (von links nach rechts). Näheres siehe Text.

6.2 Ein Überblick über die gewonnenen Messdaten

Wie bereits oben erwähnt, wurden tagsüber häufig lokal bzw. über den Ferntransport zum Messort beförderte verschmutzte Luftmassen gemessen. Hingegen kam es nachts aufgrund des

Absinkens der planetaren Grenzschicht oft zu Reinluft-Messungen. Aus diesem Grund wird immer zwischen Tag- (6:00 - 21:00) und Nachtmessungen (21:00 - 6:00) unterschieden, um anthropogene von natürlichen Effekten weitestgehend zu trennen. Des Weiteren wird zwischen „Dustevents“, das sind Tage mit Mineralstaub-Transport zum Messort, und „dustfreien“ Tagen unterschieden. Insgesamt wurden während der vierwöchigen Messzeit sechs Dustevents beobachtet. Fünf dieser Events waren von etwa derselben Intensität, während das Hauptevent, Event Nr. 3, etwa zehnmal stärker war, siehe auch Abb. 6.4.



Abbildung 6.4: Während des Haupt-Dustevents (rechts) war der Pico del Teide vom Messort aus nicht mehr sichtbar.

Bei Salpetersäure wurde während aller Dustevents ein Rückgang bis in den Bereich der Nachweisgrenze detektiert. Dies wirft die entscheidende Frage auf: Sinkt $[\text{HNO}_3]$ aufgrund heterogener Reaktionen mit dem Mineralstaub, oder handelt es sich während der Mineralstaubereignisse lediglich um sehr saubere Luftmassen? Bislang sprechen alle Indizien für eine Reaktion mit dem Mineralstaub. Die $[\text{SO}_2]$ verhielt sich recht unterschiedlich: teilweise gab es sehr signifikante positive Korrelationen (d.h. sowohl die SO_2 -Konzentration als auch die des Staubs stiegen), teilweise waren die Korrelationen negativ, und bei manchen Events waren die Tag- und Nachtkorrelationen gegenphasig. Ein derart eindeutiges Verhalten wie bei HNO_3 konnte für SO_2 sicher nicht festgestellt werden. Dieses Verhalten lässt sich auch schon aus der Übersichtstabelle 6.1 ablesen:

Dargestellt sind die jeweiligen gemessenen Größen, gemittelt über *alle* mineralstaubfreien Tage bzw. über *alle* Tage mit Mineralstaubeintrag, jeweils separiert nach Tag- und Nachtwerten. Vergleicht man SO_2 mit HNO_3 , so fällt auf, dass die SO_2 -Mittelwerte mit Mineralstaub sogar etwas höher ausfallen als die Werte ohne Mineralstaub (118 (Tag) bzw. 47 (Nacht) gegenüber 94 bzw. 34 pptv), wohingegen die HNO_3 -Mittelwerte mit Mineralstaub deutlich unter denen ohne Mineralstaub liegen (114 bzw. 45 gegenüber 302 bzw. 307 pptv)^b. Besonders

^bDie Werte „nur mit Mineralstaub“ beinhalten auch die Werte während der Flanken ansteigender bzw.

	ohne Mineralstaub								mit Mineralstaub							
	Tag				Nacht				Tag				Nacht			
	mean	min.	max.	Fluk.	mean	min.	max.	Fluk.	mean	min.	max.	Fluk.	mean	min.	max.	Fluk.
SO ₂ (pptv)	94	-3	1675	138	34	-9	348	37	118	3	1585	190	47	8	208	47
HNO ₃ (pptv)	302	35	1033	137	307	59	1245	151	114	-4	592	110	45	-8	281	48
Mineralstaub (µm ³ /cm ³)	--	--	--	--	--	--	--	--	21	1	146	25	21	5	96	20
AS 6-600nm (µm ³ /cm ³)	0.8	0	7	1.5	0.5	0	9	1.2	1.7	0	10	1.7	2	0	6	1
CO (ppbv)	100	63	215	31	90	60	302	34	88	71	122	9	80	69	93	6
O ₃ (ppbv)	56	27	95	12	64	33	100	12	40	25	70	8	37	23	70	7
T (°C)	18	9	25	4	16	9	24	4	19	15	26	2	17	13	21	2
p (hPa)	773	769	780	3	773	769	780	3	775	771	779	2	775	771	778	2
Windgeschw. (m/s)	7	1	17	4	7	1	19	4	6	0	19	4	7	0	16	4
RH (%)	18	0	62	11	13	0	47	10	25	5	79	13	28	1	84	14

Tabelle 6.1: Übersichtstabelle, separiert nach allen mineralstaubfreien Tagen und allen Mineralstaubeignissen und nach Tag und Nacht. „mean“ steht für den Mittelwert, „Fluk.“ für die Fluktuation des Mittelwertes ($= 1 \sigma$) und „AS“ für „Aerosol“. NB: Negative Werte resultieren aus einem zu großen Untergrund, der jeweils von den Daten abgezogen wurde, siehe auch Kap. 4.3. (CO: MPI-Chemie, Mainz; AS+Staub: JRC, Ispra; O₃, T, p, Windgeschw., RH: IZO, Izaña)

des Nachts erkennt man eine Abnahme des HNO₃-Mittelwertes bis auf nahezu die Nachweisgrenze (45 pptv), während tags lokal verschmutzte Luftmassen die Messungen überlagern (114 pptv). Analoge Beziehungen der HNO₃- und SO₂-Mittelwerte liest man aus der Tabelle auch bezüglich der Minimal- und Maximalwerte ab.

Allein die Tatsache, dass SO₂ während der Mineralstaub-Ereignisse tendenziell eher erhöht war, spricht für eine HNO₃-Aufnahme am Staub: SO₂ ist ein Indikator für verschmutzte Luftmassen. Ist SO₂ erhöht, so erwartet man verschmutztere Luftmassen und damit auch erhöhtes NO₂^c. Letzteres wird wiederum relativ zügig in HNO₃ umgewandelt. Die erhöhten SO₂-Konzentrationen während der Dustevents sind somit ein Indiz für eine HNO₃-Aufnahme am Mineralstaub, da HNO₃ während der Dustevents keine solche Erhöhungen zeigte. Ausführlichere Betrachtungen zur HNO₃-Produktion und zur heterogenen Reaktion mit Mineralstaub folgen in den Abschnitten 6.3 und 6.4.

Ein weiterer interessanter Aspekt in Tab. 6.1 ist der Ozon-Rückgang während der abfallender Staubkonzentration zu Beginn bzw. am Ende des jeweiligen Events.

^cLt. [Dentener and Crutzen, 1993] sind anthropogene SO₂- und NO_x-Emissionen sogar stark korreliert, was durch unsere Messungen bestätigt wird.

Mineralstaub-Ereignisse. Tags beträgt der Rückgang 29%, nachts sogar 42%. Vermutlich handelt es sich hierbei zum Teil um einen indirekten Effekt, d.h. $[O_3]$ sinkt aufgrund der niedrigeren $[HNO_3]$ und nicht ausschließlich aufgrund heterogener Reaktionen mit dem Mineralstaub. Auch dieser Punkt wird in Kap. 6.7 im Detail betrachtet. Schließlich fällt ein leichter Anstieg der relativen Feuchte während der Mineralstaub-Ereignisse auf (25 bzw. 28 gegenüber 18 bzw. 13%). Besonders deutlich wird dies während des Hauptevents, Nr. 3, siehe auch Abb. 6.34 und 6.35, S. 128 und S. 129, während dessen die relative Feuchte von anfänglich etwa 12% auf maximal fast 85% anstieg. Diese Luftmasse war auch überdurchschnittlich warm, wodurch vermutlich mehr Wasser aus dem Ozean auf dem Weg nach Teneriffa aufgenommen wurde.

Wie schon erwähnt konnten während der Kampagne sechs Mineralstaubereignisse beobachtet werden. In Tabelle 6.2 sind die wichtigsten Kenngrößen dieser „Events“ und im Vergleich dazu dieselben Größen an staubfreien Tagen zusammengetragen. Hier wird nicht nach Tag- und Nachtwerten separiert, da keine nennenswerten Unterschiede auftraten. Sowohl die Volumen- als auch die Oberflächenkonzentration der Staubpartikel war während der „normalen“ Events (das sind alle bis auf Event 3) um einen Faktor 6 - 15 gegenüber den staubfreien Tagen erhöht und während des Hauptevents etwa 40- bzw. 70-fach. Die Konzentration der kleinen Partikel hatte sich hingegen nur geringfügig erhöht. Lediglich beim Hauptevent stieg sie auf das 6-fache. Wenn es im Folgenden um die heterogene Reaktion von HNO_3 mit Mineralstaub geht, wird bei der Abschätzung der Oberflächen-Reaktionswahrscheinlichkeit γ^d statt der geometrischen Oberfläche die Fuchsfläche verwendet: Bei der Bestimmung von Stoßraten (und um nichts anderes handelt es sich hier: ein HNO_3 -Molekül stößt mit einem Mineralstaub-Partikel) spielt das Verhältnis der mittleren freien Weglänge λ von Gasmolekülen (hier: HNO_3) zum Stoßpartner-Durchmesser d (hier: Mineralstaub) eine Rolle. Ist $\lambda > d$, so lässt sich die Stoßrate über die kinetische Gastheorie bestimmen, also über die Stoßwahrscheinlichkeit von Molekülen aufgrund der Braun'schen Bewegung. Ist $\lambda < d$, so wird die Stoßrate über Diffusionsprozesse aufgrund von Konzentrationsgradienten hergeleitet. Für den Übergangsbereich $\lambda \approx d$ gibt es verschiedene Ansätze. Im vorliegenden Fall beträgt die mittlere freie Weglänge der HNO_3 -Moleküle etwa 65 nm und der Durchmesser der Staubpartikel ist von der Größenordnung 1 μm . Es gilt also $\lambda < d$. Ein von Fuchs und Sutugin stammender Ansatz führt auf den empirisch gefundenen Fuchsfaktor bzw. auf die Fuchsfläche S_F [Fuchs, 1964]. Eine detailliertere Betrachtung zur Fuchsfläche und zur Aufnahme von Gasmolekülen an Partikeloberflächen erfolgte bereits in Kap. 2.2.

Wie schon mehrfach angesprochen, wurden während der Messzeit besonders tagsüber

^dDie Oberflächen-Reaktionswahrscheinlichkeit γ (uptake coefficient) ist der Bruchteil der Gas-Aerosol-Stöße, der zu einer irreversiblen Aufnahme des Gases aufgrund chemischer Reaktionen führt; siehe auch Kap. 6.3 und 6.4.

	Datum	Staub Vol.-dichte ($\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$)	Staub geom. Oberfl. ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)	Staub Fuchs-Oberfl. ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)	kleine Partikel (6 – 600 nm), Vol.-dichte ($\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$)
Event 1	22.7.-23.7.	7.0	20.7	2.5	0.7
Event 2	25.7.-26.7.	10.5	28.8	3.4	0.7
Event 3	28.7.-31.7.	51.8	142.7	17.2	3.5
Event 4	5.8.-7.8.	12.6	35.5	4.3	1.0
Event 5	9.8.-10.8.	7.9	20.8	2.4	0.9
Event 6	12.8.-13.8.	9.5	25.7	3.1	1.1
ohne Staub	Rest	0.7	3.3	0.4	0.6

Tabelle 6.2: Mittelwerte der Konzentrationen von Staub ($d > 600 \text{ nm}$) und kleinen Partikeln (6 - 600 nm) während der Dustevents. Zur Erläuterung der Fuchs-Oberfläche s. Text. (Alle Daten: JRC, Ispra.)

häufig verschmutzte Luftmassen durch Talaufwinde zum Messort transportiert. Dies konnte z.B. während des 4. Dustevents, am 05. und 06.08. sehr gut beobachtet werden, s. Abb. 6.36 & 6.37, S.130 & 131. Zu Beginn dieses Staubereignisses wehte ein Westwind (05.08., 2:00). Gegen 9:00 erwärmte sich die Insel langsam und Luftmassen begannen lokal aufzusteigen. Diese vermischten sich mit den vorherrschenden Luftmassen und die Windrichtung wechselte stetig zwischen primär Osten (dort befindet sich das Industriegebiet Güimar) und Süden, mit gelegentlichen Tendenzen nach Westen und Norden. Währenddessen stiegen die Konzentrationen von HNO_3 , SO_2 , CO , NO_y , NO_2 , NO und die relative Luftfeuchtigkeit zum Teil sehr stark an (z.B. HNO_3 von 50 auf 600 pptv, SO_2 von 50 auf 1500 pptv oder NO von 20 auf 80 pptv), alles Indikatoren verschmutzter Luftmassen. Gleichzeitig sank die Staubkonzentration zum Teil auf Werte, die man schon fast staubfreien Luftmassen zuordnen würde ($\approx 5 \mu\text{m}^3/\text{cm}^3$). Aber auch während signifikanter Staubkonzentrationen innerhalb dieser „upslope-Ereignisse“ waren insbesondere HNO_3 , aber auch die anderen Parameter erhöht. Ähnliches, aber mit etwas gemäßigteren Dimensionen, ereignete sich einen Tag später während desselben Dustevents am 06.08. oder auch an staubfreien Tagen z.B. am 03.08. oder am 08.08. Für die Untersuchung der Wechselwirkung von Mineralstaub mit den Spurengasen HNO_3 und SO_2 in den folgenden Abschnitten werden upslope-Ereignisse *nicht* berücksichtigt, da sie ein völlig anderes Szenarium darstellen: Aufgrund der verhältnismäßig kleinen Entfernungen von den Verschmutzungsquellen auf Teneriffa zum Messort Izaña (ca. 10 km), reicht die Zeit nicht aus, um HNO_3 effizient

mit dem Mineralstaub reagieren zu lassen. Z.B. erwartet man bei einer typischen Staubkonzentration von $S_F = 10 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, einer Oberflächen-Reaktionswahrscheinlichkeit $\gamma = 0.03 - 0.10$ und einer Windgeschwindigkeit von 3 - 10 m/s bei einer Reaktionsstrecke von 10 km eine HNO_3 -Abnahme von lediglich 3 - 24%. Eine ausführliche Diskussion und Berechnung der HNO_3 -Abnahme erfolgt in Abschnitt 6.4.

6.3 Indizien für eine heterogene HNO_3 - Mineralstaub - Reaktion

Im Labor wurde die Wechselwirkung von Mineralstaub mit HNO_3 bereits häufiger untersucht [Goodman et al., 2000; Underwood et al., 2001; Hanisch and Crowley, 2001] und auch Modellierarbeiten befassen sich seit geraumer Zeit mit diesem Thema [Zhang et al., 1994; Dentener et al., 1996; Liao et al., 2003]. Unter Laborbedingungen weisen zwar alle diese Arbeiten auf eine HNO_3 -Aufnahme am Mineralstaub hin. Den gesicherten Beweis für eine Aufnahme unter natürlichen Bedingungen können aber nur so genannte Lagrange-Experimente erbringen, bei denen anhand von Trajektorien-Rechnungen staubreiche Luftmassen z.B. mit einem Forschungsflugzeug begleitet werden. So kann eine potenzielle HNO_3 -Abnahme durch Staub direkt festgestellt werden. Zwei oder mehrere Messstationen, die dieselben Parameter aber an verschiedenen Orten entlang der Trajektorien messen, erfüllen denselben Zweck. Atmosphärische Messungen bezüglich dieser Thematik wurden erstmals 2000 während MINATROC A^e von unserer Gruppe durchgeführt [Umann, 2001; Hanke et al., 2003]. Sowohl MINATROC A als auch MINATROC B bestätigen die Ergebnisse der Labor- bzw. Modellierarbeiten, waren aber keine Lagrange-Experimente, da jeweils nur an *einem* Ort gemessen wurde. Somit ist es zunächst einmal möglich, dass der gemessene HNO_3 -Rückgang in staubreichen Luftmassen lediglich auf HNO_3 -arme Luftmassen zurückzuführen ist. In diesem Kapitel werden Indizien vorgestellt, die letzterem aber widersprechen.

^eMINATROC A stellt allerdings ein anderes Szenarium als MINATROC B dar. Ein Vergleich dieser Kampagnen erfolgt in Abschnitt 6.5.

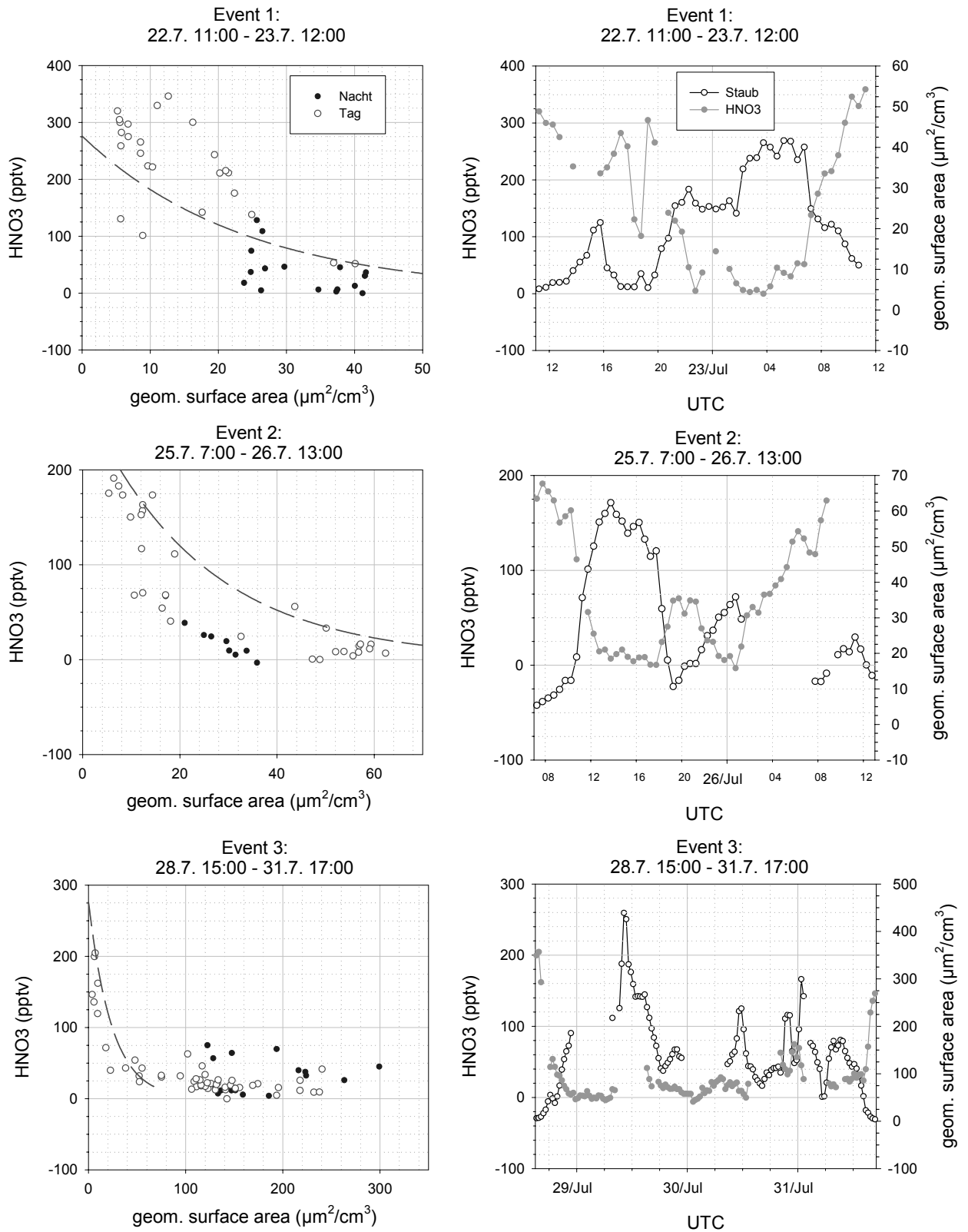


Abbildung 6.5: Staubereignisse 1-3: Korrelationsplots (links): HNO₃ vs. geometrische Stauboberfläche. Die gestrichelte Regressionskurve gilt für die Tagwerte und steht exemplarisch auch für die Nachtwerte. Histogramm: HNO₃ und geom. Stauboberfläche. Bei allen sechs beobachteten Dustevents sank HNO₃ bis auf die Nachweisgrenze.

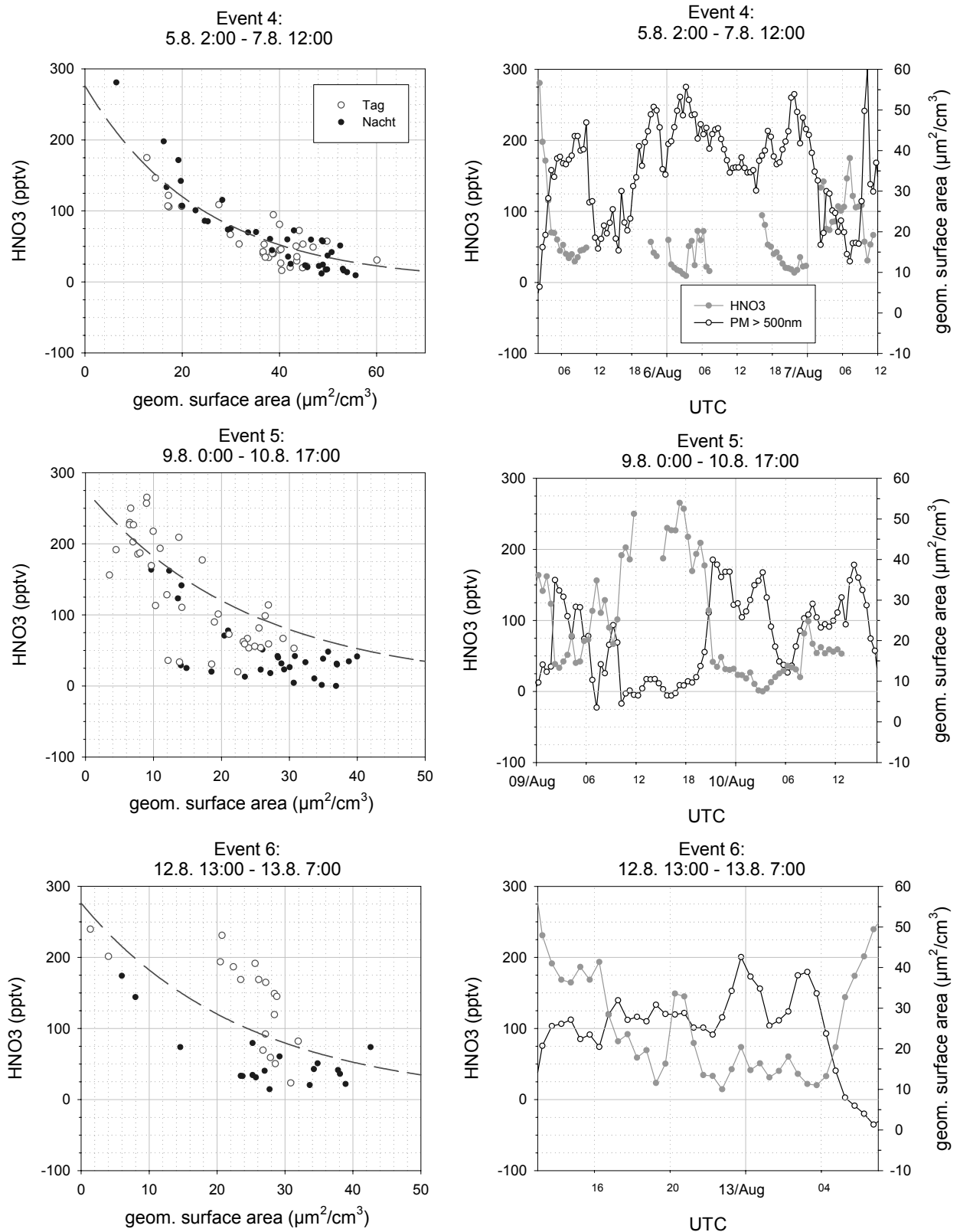


Abbildung 6.6: Staubereignisse 4 - 6: Korrelationsplots (links): HNO_3 vs. geometrische Stauboberfläche. Die gestrichelte Regressionskurve gilt für die Tagwerte und steht exemplarisch auch für die Nachtwerte. Histogramm: HNO_3 und geom. Stauboberfläche. Bei allen sechs beobachteten Dustevents sank HNO_3 bis auf die Nachweisgrenze.

In den Abb. 6.5 und 6.6 sind die zeitlichen Verläufe der HNO₃-Volumenmischungsverhältnisse und der Staubkonzentrationen (rechts) zusammen mit den zugehörigen Korrelationsplots HNO₃ vs. Stauboberfläche (links) für die sechs gemessenen Dustevents dargestellt. Entfernt wurden solche Messwerte, die eindeutig lokal verschmutzten Luftmassen zugeordnet werden konnten, da diese keine Aussagekraft bezüglich der HNO₃-Mineralstaub-Untersuchung besitzen. Da solche Verschmutzungseinträge nicht immer eindeutig identifiziert werden konnten, wird zusätzlich zwischen Tag- und Nachtmessungen unterschieden. Denn einerseits sind nachts die lokalen Emissionen geringer, andererseits werden diese zusätzlich von der bereits angesprochenen Inversionsschicht vom Messort abgehalten (vgl. Kap. 6.2). Die Nachtmessungen können somit quasi als Reinluftmessungen betrachtet werden. Für alle dargestellten Korrelationsplots gilt: Offene Kreise bzw. gestrichelte Regressionskurven repräsentieren Tagmessungen; gefüllte Punkte repräsentieren Nachtmessungen. In den Abb. 6.5 und 6.6 stehen die Regressionskurven der Tagwerte exemplarisch auch für die Nachtwerte. Auf diese Regressionskurven wird erst in Kap. 6.5 eingegangen.

Während aller Staubeignisse sank [HNO₃] mit steigender Staubkonzentration bis auf die Nachweisgrenze. Aus den Abb. 6.5 und 6.6 ist deutlich der gegenläufige Trend von [HNO₃] und Staub zu erkennen: mit steigender Staubkonzentration sinkt [HNO₃] und umgekehrt. Besonders gut zu beobachten ist diese Antikorrelation für Staubkonzentrationen < 25 - 30 μm²/cm³, bei denen sowohl kleinere als auch größere Peaks in der Staubkonzentration von [HNO₃] widergespiegelt werden.

Oberhalb von etwa 30 μm²/cm³ Staub ist [HNO₃] immer im Bereich der Nachweisgrenze (0 - 50 pptv). Die Tatsache, dass dieses Verhalten bei *allen* Mineralstaub-Ereignissen beobachtet wurde, ist ein erstes Indiz für eine heterogene HNO₃-Mineralstaub-Reaktion, denn die mittlere [HNO₃] an staubfreien Tagen betrug sowohl tags als auch nachts etwa 300 pptv. Besonders nachts lagen die HNO₃-VMR während aller Dustevents fast immer unter 200 pptv, meistens sogar unter 100 pptv. Die mittleren 300 pptv während staubfreier Nächte wurden hingegen nicht ein einziges Mal gemessen.

Ein mittleres HNO₃-VMR von 300 pptv unter staubfreien Bedingungen wurde insbesondere auch an solchen Tagen gemessen, an denen die Luftmassen afrikanischen Ursprungs waren. Abb. 6.7 zeigt dies am Beispiel der Rückwärtstrajektorien für den 19.07.2002. Das Luftpaket befand sich einige Tage über Nordwest-Afrika, ehe es den Messort mit etwa 300 pptv HNO₃ erreichte. Ähnliche Szenarien ließen sich auch am 15.07., 18.07., 21.07., 24.07. oder 01.08. beobachten. Der HNO₃-Rückgang an staubreichen Tagen kann also nicht darauf zurückgeführt werden, dass afrikanische Luftmassen *per se* HNO₃-arm sind. Vielmehr wurde an allen oben genannten staubfreien Tagen [HNO₃] ≈ 300 pptv gemessen. Bestätigung für HNO₃-haltige Luftmassen aus Afrika findet man z.B. bei [Liao et al., 2003], die zeigten, dass

HNO_3 -VMR von 200 - 500 pptv in Höhen zwischen 0 - 4000 m aus ihren Modellrechnungen sehr gut mit den Ergebnissen aus Flugzeugmessungen übereinstimmen.

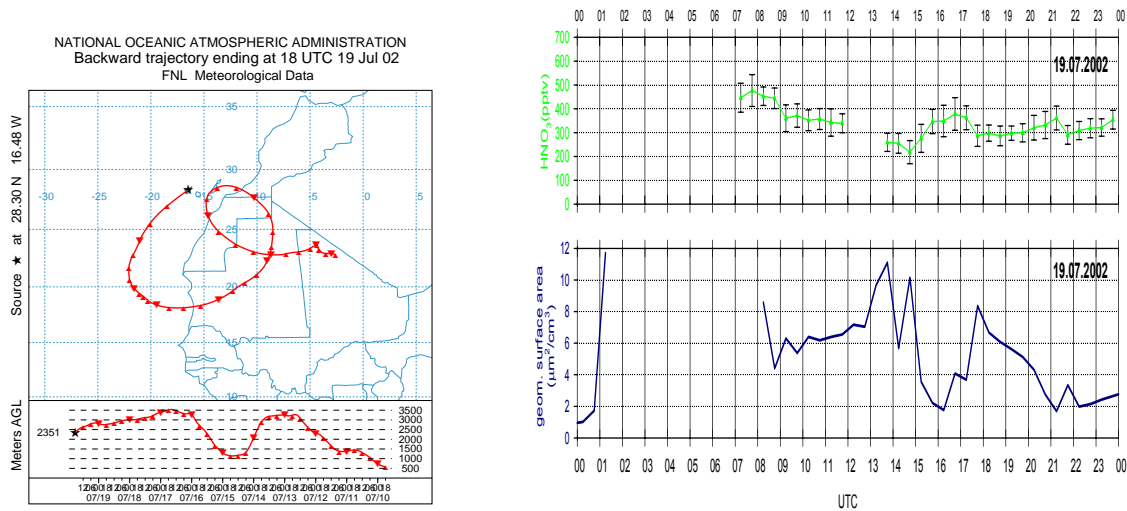


Abbildung 6.7: Links: Rückwärtstrajektorie eines staubfreien Luftpakets afrikanischen Ursprungs. Rechts: HNO_3 -VMR und Staubkonzentration für den letzten Tag dieser Trajektorie in Izaña. Exemplarisch für viele weitere Messtage zeigt die Abbildung, dass staubfreie afrikanische Luftmassen nicht per se HNO_3 -frei sind. NB: Diagramm rechts unten: Typische mittlere Staubkonzentrationen bei MINATROC B betragen $> 20 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, vgl. Tab. 6.2, S.79.

Abb. 6.8 liefert weitere Indizien für eine HNO_3 -Mineralstaub-Reaktion: Links bzw. in der Mitte sind die Korrelationen von HNO_3 mit CO bzw. SO_2 an staubfreien Tagen bzw. an Tagen mit Mineralstaubeignis dargestellt; rechts ist jeweils das Verhältnis von HNO_3 zu CO bzw. SO_2 in Abhängigkeit von der Staubkonzentration aufgetragen, wobei alle Tage berücksichtigt wurden, also sowohl staubfreie Tage (geom. Oberfl. $< 5 - 10 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$) als auch Dustevents (geom. Oberfl. $> 10 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$). SO_2 und CO sind Indikatoren für verschmutzte Luftmassen. In verschmutzten Luftmassen erwartet man aber auch erhöhtes NO_x und damit auch erhöhtes HNO_3 . Tatsächlich konnte an staubfreien Tagen eine positive Korrelation von HNO_3 mit SO_2 bzw. CO beobachtet werden, d.h. mit steigender SO_2 - bzw. CO-Konzentration stieg auch HNO_3 (linker Teil der Abbildung). Eigentlich erwartet man keine lineare Korrelation zwischen den gemessenen Größen, da deren Quellen, Senken und Lebensdauern nicht in allen Parametern übereinstimmen. Die in der Abbildung eingetragenen Fitgeraden sind daher eigentlich unzulässig und die Korrelationskoeffizienten r folglich eher klein. Dennoch machen diese Fitparameter deutlich, dass die Korrelationen aufgehoben sind, sobald staubreiche Luftmassen betrachtet werden (Mitte): die Steigungen der Geraden sind dann im Fall von SO_2 deutlich kleiner und im Fall von CO sogar negativ. Die Korrelationskoeffizienten r liegen

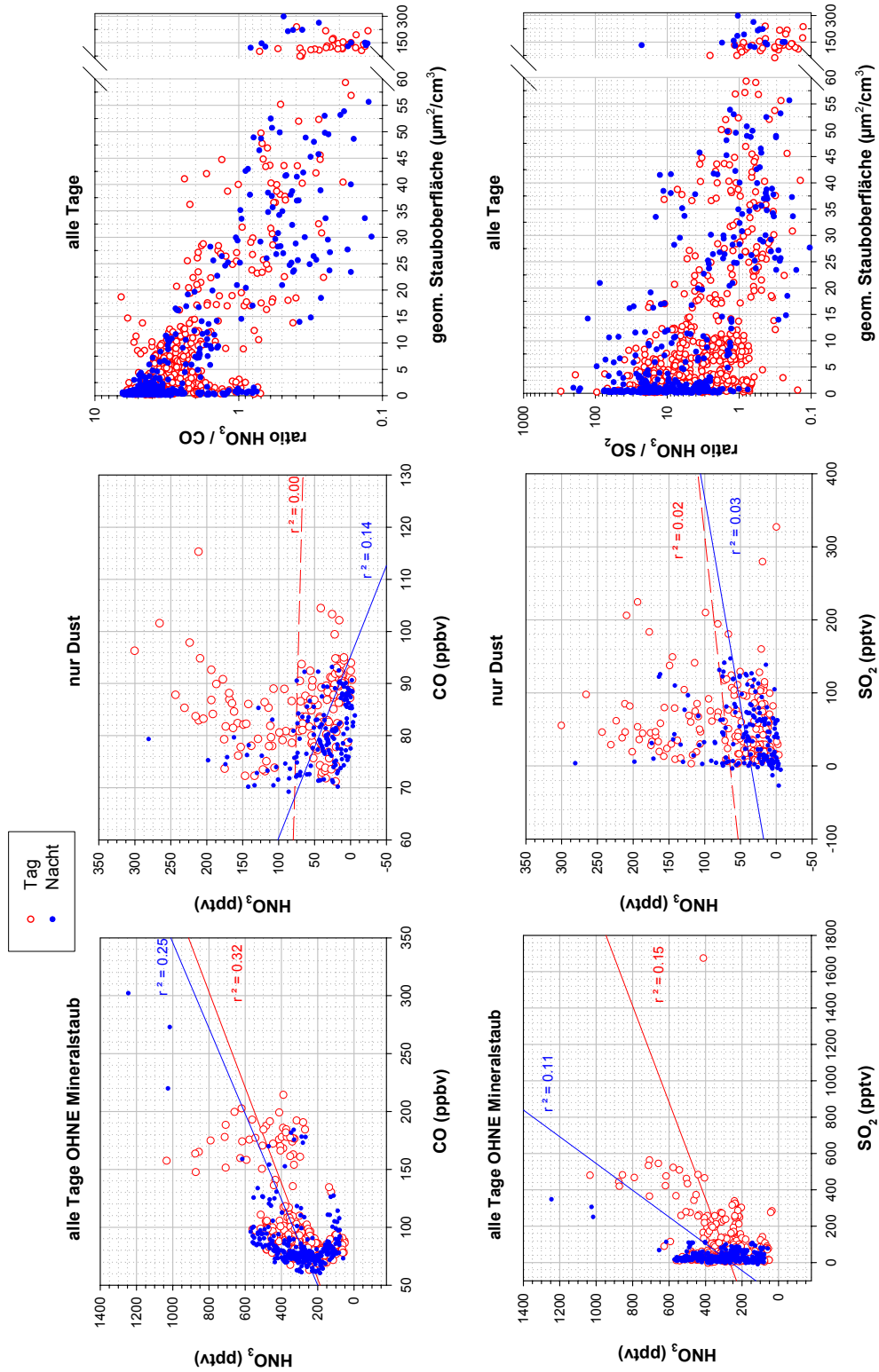
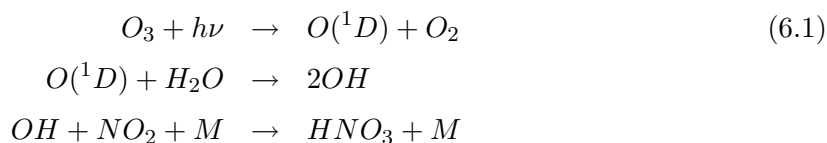


Abbildung 6.8: Ein weiterer Hinweis für eine heterogene HNO₃-Mineralstaub-Reaktion: Ohne Mineralstaub (links) korreliert HNO₃ besonders gut mit CO, aber auch mit SO₂. Mit steigender Staubkonzentration (ab etwa 10 µm²/cm³, rechts) sinkt das Verhältnis HNO₃ zu CO bzw. zu SO₂ und die Korrelationen lösen sich auf (Mitte).

dann im Bereich um Null. Vergleicht man die x-Achsen der mittleren und linken Bilder für CO bzw. SO₂ miteinander, so wird der Anschein erweckt, dass die staubhaltigen Luftmassen sauberer als die staubfreien sind, was konsequenter Weise auch einen HNO₃-Rückgang bedeutete. Wie aber bereits oben erläutert wurde, ist es sinnvoll, das Hauptaugenmerk auf die Nachtwerte zu richten, da diese relativ frei von lokalen Verschmutzungen sind. Die CO- bzw. SO₂-Schwerpunkte der Nachtmessungen haben sich aber nicht verschoben. Hingegen ist der HNO₃-Schwerpunkt der Nachtmessungen von etwa 300 pptv bei staubfreien Luftmassen auf 0 - 50 pptv bei staubreichen gesunken. Der rechte Teil der Abbildung spiegelt den Sachverhalt der beiden linken Bilder nochmals wider, allerdings in Abhängigkeit der Staub-Oberflächenkonzentration. Ab einer Oberfläche von 25 - 30 μm²/cm³ sank das HNO₃/CO-Verhältnis von zuvor 1 - 10 auf 0.1 - 1 bzw. für SO₂ von 1 - 100 auf 0.1 - 10, jeweils also um einen Faktor 10. Schlussfolgernd lässt sich feststellen: Die Tatsache, dass HNO₃ bei allen Dustevents trotz weiterhin durchschnittlichem Verschmutzungsgrad der Luftmassen bis auf die Nachweisgrenze gesunken ist, spricht für eine heterogene HNO₃-Mineralstaub-Reaktion.

Einen weiteren Anhaltspunkt bezüglich der Frage, ob HNO₃ vom Staub aufgenommen wird oder nicht, bietet die Betrachtung der HNO₃-Vorläufer, NO_x^f und OH. Bei einer im Vergleich zu staubfreien Tagen unveränderten Konzentration dieser Vorläufer an staubreichen Tagen würde man auch eine tendenziell unveränderte HNO₃-Produktion erwarten. Sollten die HNO₃-Vorläufer-Konzentrationen hingegen während der Staubeignisse signifikant gesunken sein (z.B. OH aufgrund einer verminderten Sonneneinstrahlung bedingt durch den Mineralstaub), so würde das auch eine geringere HNO₃-Produktion bedingen^g. OH wurde während der Messkampagne nicht gemessen. Daher muss auch dessen Produktionsmechanismus^h berücksichtigt werden:



Um die Variationen der OH-Vorläufer (die damit indirekt auch HNO₃-Vorläufer sind) J(O(¹D)) - das ist die Ozon-Photolysefrequenz -, H₂O und O₃ im Vergleich mit und oh-

^fDer eigentliche HNO₃-Vorläufer ist nicht NO_x sondern NO₂. Da aber NO und NO₂ schnell ineinander umgewandelt werden, wird häufig nur deren Summe NO_x betrachtet.

^gEigentlich müsste das HNO₃-Vorläufer-Verhalten nicht erst am Messort Izaña sondern schon einige Tage zuvor untersucht werden. Aber besonders nachts, wenn Izaña frei von lokalen Verschmutzungen ist, erwartet man über wie einige 100 km um Teneriffa ähnliche [NO_x]. Ein starker NO_x-Rückgang über Afrika sollte somit auch über Teneriffa gemessen worden sein. Dasselbe gilt für die tagsüber stattfindende OH-Produktion.

^hOH kann auch über andere Mechanismen produziert werden, z.B. über die Reaktion von HO₂ mit NO oder von HO₂ mit O₃. In der unteren Troposphäre stellt Gl. 6.1 aber die OH-Hauptquelle dar.

ne Staub zu untersuchen, sind deren zeitlichen Verläufe in Abb. 6.9 für die gesamte Messkampagne dargestellt. Staubereignisse sind gestrichelt-orange unterlegt. Mit Ausnahme des Hauptevents (Beginn: 28.07., Abnahme von $J(O(^1D))$ um knapp 20%) unterliegt $J(O(^1D))$ keinen nennenswerten Schwankungen bezüglich der Maxima und der Linienform. Die relative Feuchte ist während der Staubereignisse eher erhöht, was die OH-Produktion eher begünstigt. Ozon hingegen sinkt üblicherweise während der Dustevents, und zwar - ausgehend vom staubfreien Ozonmittelwert (56 pptv) - um durchschnittlich 38%.

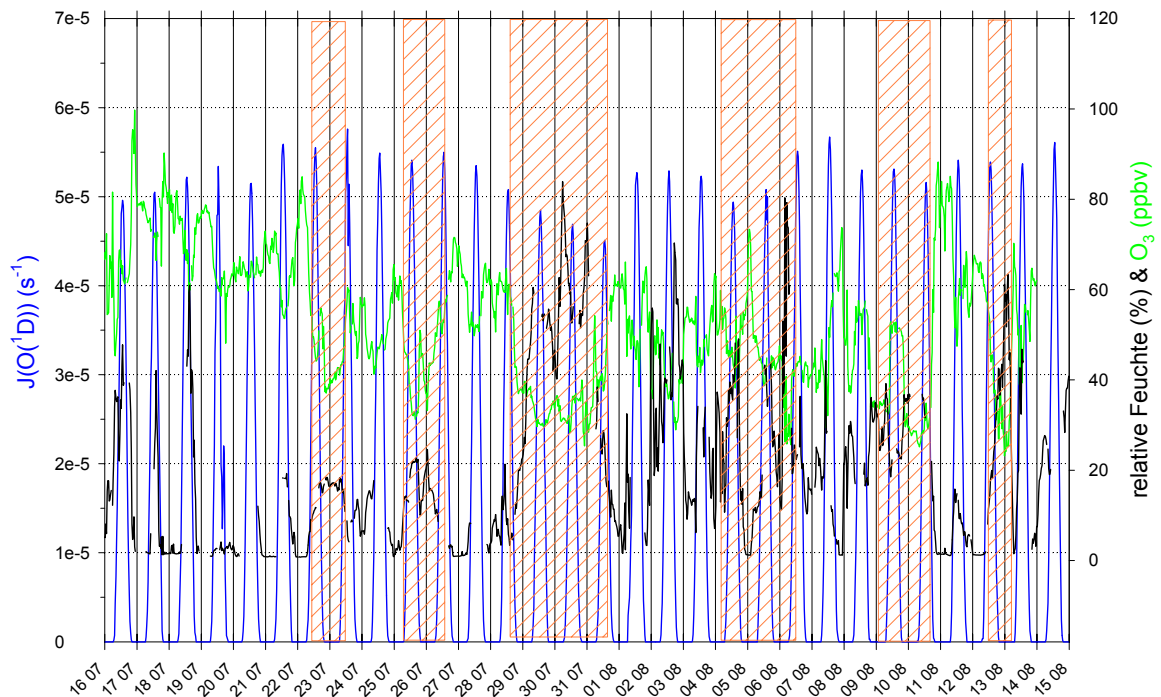


Abbildung 6.9: Während der Dustevents (gestrichelt-orange unterlegt) verhalten sich die OH-Vorläufer (die damit indirekt HNO₃-Vorläufer sind) $J(O(^1D))$, O₃ und H₂O unterschiedlich: $J(O(^1D))$ sinkt signifikant lediglich während des Hauptdustevents (Beginn: 28.07.). H₂O ist während der Staubereignisse tendenziell eher erhöht und O₃ tendenziell erniedrigt.

Abb. 6.10 zeigt die Korrelationen von HNO₃ mit dem zweiten HNO₃-Vorläufer, NO_x, jeweils mit und ohne Mineralstaub. Eine direkte Korrelation ist nicht erkennbar, aber immerhin ein Trend: bei höheren NO_x-Konzentrationen werden kleine HNO₃-Konzentrationen immer unwahrscheinlicher. Z.B. liegt HNO₃ nachts und ohne Staub ab NO_x ≈ 140 pptv immer oberhalb von 200 pptv. Viel auffälliger ist aber, dass HNO₃ ohne Staub einerseits nie unter 50 pptv sinkt und andererseits sowohl tags als auch nachts auf bis zu knapp 600 pptv steigt. Die [NO_x] liegt dabei im Mittel nachts bei 104 pptv und tags bei 247 pptv. Mit Mineralstaub

wurden häufig HNO_3 -Werte um 0 pptv gemessen und sowohl der Mittelwert als auch das Maximum sind deutlich gesunken, während die NO_x -Mittelwerte quasi unverändert blieben (nachts: 103 pptv, tags: 196 pptv).

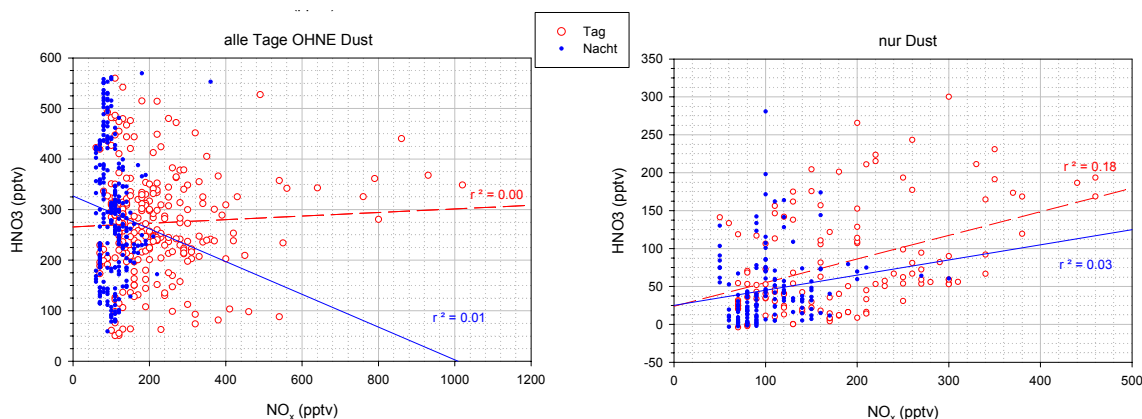


Abbildung 6.10: HNO_3 vs. NO_x , ohne (links) und mit (rechts) Staub. Der HNO_3 -Vorläufer NO_x korreliert nicht mit HNO_3 . Dennoch spricht die im Vergleich mit/ohne Staub nachts recht konstant bleibende NO_x -Konzentration (50 - 150 pptv) bei gleichzeitig sinkender HNO_3 -Konzentration (von mittleren 300 pptv auf ca. 50 pptv) für eine HNO_3 -Aufnahme am Mineralstaub.

Resümierend lässt sich feststellen, dass sich die HNO_3 -Vorläufer $\text{J}(\text{O}^1\text{D})$ und NO_x mit Staub kaum anders verhalten als ohne. Die steigende $[\text{H}_2\text{O}]$ würde eher einen HNO_3 -Anstieg begünstigen. Der Ozon-Abfall von etwa 38% während der Staubereignisse allein kann hingegen nicht den starken HNO_3 -Rückgang um mehr als 90% und häufig auf 0 pptv erklären, zumal nicht während jedes Staubereignisses ein O_3 -Rückgang gemessen wurde, wohl aber ein HNO_3 -Rückgang. Das HNO_3 -Vorläufer-Verhalten ließe somit ein unverändertes HNO_3 -Signal während der Dustevents erwarten. Dass dies nicht der Fall ist, lässt sich nur durch größere HNO_3 -Senken erklären. Da es aber auch während der Staubereignisse wolkenfrei blieb, kommt als Senke, die einen solchen HNO_3 -Rückgang erklären könnte, nur noch der Mineralstaub in Frage.

6.4 Abschätzung der Oberflächen-Reaktionswahrscheinlichkeit

$$\gamma_{\text{HNO}_3}$$

Die Oberflächen-Reaktionswahrscheinlichkeit γ (uptake coefficient) ist der Bruchteil der Gas-Aerosol-Stöße, der zu einer irreversiblen Aufnahme des Gases aufgrund chemischer Reaktionen führt. Im vorliegenden Fall ist sie also ein Maß dafür, wie effektiv gasförmige Salpetersäure vom Mineralstaub aufgenommen wird. Globale Klimamodelle, die auch hetero-

gene Reaktionen berücksichtigen, verwenden bislang γ -Werte, die aus Laborexperimenten stammen, um atmosphärische HNO_3 - bzw. NO_y -Konzentrationen zu berechnen. Allerdings weichen die γ -Werte aus unterschiedlichen Messungen zum Teil stark voneinander ab: So bestimmten z.B. [Goodman et al., 2000] einen feuchteabhängigen uptake coefficient für die Reaktion von HNO_3 mit dem häufigen Mineralstaub-Bestandteil CaCO_3 (bis zu 30% der gesamten Mineralstaubmasse der Sahara besteht aus CaCO_3 , [Loÿe-Pilot et al., 1986]), der unter trockenen Bedingungen ($\text{RH} = 0\%$) bei $\gamma = (2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ lag und als untere Grenze für γ betrachtet wurde. Unter atmosphärischen Bedingungen ($\text{RH} = 20 - 90\%$) wird $\gamma = 2.5 \cdot 10^{-3}$ als untere Grenze vorgeschlagen. Als obere Grenze wird $\gamma = \alpha^i = 0.071$ ($T = 293$ K) angenommen, nämlich wenn sich so viele Wasserschichten um das Staubteilchen gebildet haben, dass es sich quasi wie ein Wassertröpfchen verhält [van Doren et al., 1990]. [Hanisch and Crowley, 2001] bestimmten mit einem ähnlichen Messaufbau wie Goodman γ -Werte, die 40 - 400 mal höher waren. Des Weiteren konnten sie durch Wasserdampfzufuhr keine Feuchteabhängigkeit von γ feststellen und auch zwischen getrocknetem und ungetrocknetem Staub bestand ein vergleichsweise kleiner Unterschied (Faktor 1.27 statt bei Goodman >10). In-situ-Messungen unserer Gruppe bei MINATROC A ergaben einen deutlich höheren Wert für γ als bei Goodman bzw. Hanisch angegeben. Dies kann bislang nur durch eine starke Feuchteabhängigkeit von γ erklärt werden. (Die durchschnittliche relative Feuchte während des Staubereignisses bei MINATROC A betrug knapp 70%.) Diverse Unwägbarkeiten, insbesondere eine große Unsicherheit in der Bestimmung der tatsächlichen Reaktionszeit für die Salpetersäure-Mineralstaub-Reaktion, lassen aber noch keine Quantifizierung von γ für MINATROC A zu (s. Kap. 6.5). Die Resultate der im Rahmen dieser Arbeit besprochenen MINATROC-B-Kampagne legen einen uptake coefficient von $\gamma = 0.033$ nahe und liegen damit eher im Bereich des von Hanisch im Labor gemessenen uptake coefficient. Wie bei Hanisch konnte auch hier keine Feuchteabhängigkeit festgestellt werden. Allerdings legen die Ergebnisse von MINATROC A nahe, dass die atmosphärischen Feuchten während MINATROC B mit durchschnittlich etwa 21% während der Staubereignisse zu gering waren, um bereits einen Einfluss auf γ zu haben. Im Folgenden wird erklärt, wie und unter welchen Voraussetzungen $\gamma = 0.033$ für MINATROC B bestimmt wurde.

Der uptake coefficient γ wird hier ermittelt, indem an die gemessenen HNO_3 -Daten während der Staubereignisse eine Kurve gelegt wird, die die HNO_3 -Konzentration in Abhängigkeit von der Staubkonzentration simuliert. In diese Kurve geht γ als Parameter ein. Trifft man sinnvolle Annahmen für die weiterhin benötigten Parameter, so definiert die am besten zu den Messdaten passende Kurve einen Wert für γ .

ⁱ α ist der so genannte Anlagerungskoeffizient (mass accommodation coefficient) und gibt den Bruchteil der Gas-Aerosol-Stöße an, der zu einer Aufnahme des Gases am Aerosol führt. (Definition von α , γ : [Finlayson-Pitts and Pitts, Jr., 2000]).

Um den HNO_3 -Verlauf simulieren zu können, muss zunächst eine HNO_3 -Bilanz aufgestellt werden, in die alle relevanten HNO_3 -Quellen und -Senken eingehen. Neben der heterogenen Mineralstaub-Reaktion sind die wichtigsten HNO_3 -Senken in der unteren Atmosphäre feuchte und trockene Deposition. Weitere Senken sind die HNO_3 -Photolyse, die Reaktion mit einem OH-Radikal oder die Reaktion mit Ammoniak. Die dominierende HNO_3 -Quelle ist die Reaktion von NO_2 mit OH. Weniger bedeutende Quellen liegen in den Reaktionen von N_2O_5 mit Wasser und von Nitrat mit organischen Säuren, die Wasserstoff abspalten können. Gegebenenfalls können auch Blitze einen indirekten, nicht zu vernachlässigen HNO_3 -Beitrag liefern, nämlich über die Bildung von NO_x . Einzelheiten bezüglich der Quellen und Senken sind in Kap. 2.2 nachzulesen. Die HNO_3 -Lebensdauern bezüglich obiger Abbauprozesse unterscheiden sich zum Teil stark voneinander. Für eine Übersichtsrechnung zur Bestimmung von γ ist es daher sinnvoll, die erwarteten Lebensdauern und Reaktionszeiten abzuschätzen, wodurch gewisse Abbauprozesse und Quellterme gegebenenfalls vernachlässigbar werden.

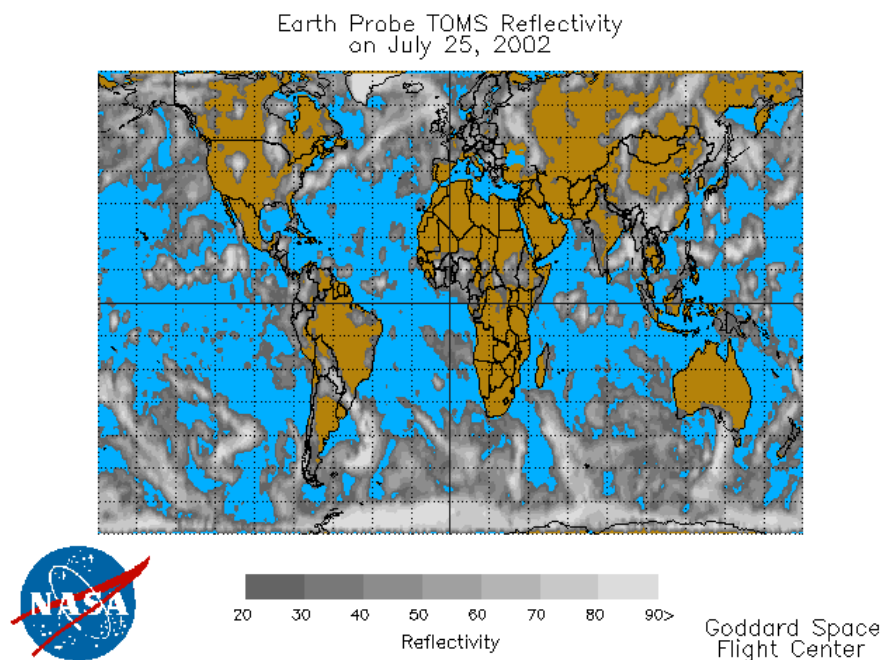


Abbildung 6.11: *Wolkenbedeckung für den ersten Tag des zweiten Dustevents, exemplarisch für alle Staubereignisse. Nasse Deposition als Senke für HNO_3 ist hiernach nicht zu erwarten (Aufnahme des Satelliten TOMS, NASA, Goddard Space Flight Center).*

In bewölkten Luftmassen dominiert die feuchte Deposition. Die HNO_3 -Lebensdauer ist in diesem Fall <1 Tag. In trockenen Luftmassen wird die Lebensdauer hingegen in erster Linie über die Reaktion mit OH, aber auch über die HNO_3 -Photolyse bestimmt und liegt in der

Größenordnung von Wochen bis 1 Monat [Brasseur et al., 1999]. Nun zeigen Satellitenbilder und Rückwärtstrajektorien für die hier gemessenen Dustevents fast immer einen wolkenfreien Luftmassen-Transportweg^j, so dass feuchte Deposition als HNO_3 -Senke ausgeschlossen werden kann (s. Abb. 6.11). Der langsame Abbauprozess über die Reaktion mit OH trägt aufgrund der vergleichsweise kurzen lapse time^k kaum zum HNO_3 -Abbau während der Dustevents bei und kann in erster Näherung vernachlässigt werden. Die anderen beschriebenen Abbauprozesse sind eher noch langsamer und können ebenfalls außer acht gelassen werden.

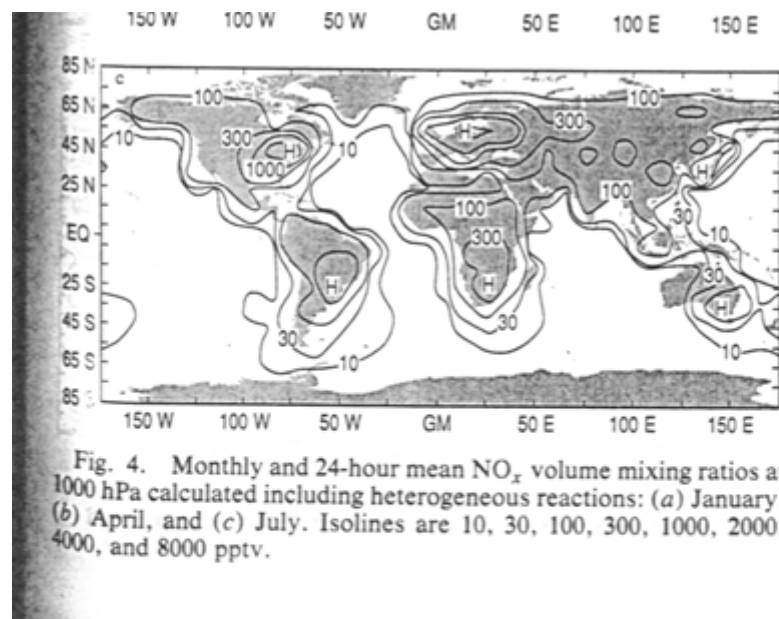


Fig. 4. Monthly and 24-hour mean NO_x volume mixing ratios at 1000 hPa calculated including heterogeneous reactions: (a) January, (b) April, and (c) July. Isolines are 10, 30, 100, 300, 1000, 2000, 4000, and 8000 pptv.

Abbildung 6.12: Globale NO_x -Verteilung im Juli bei 1000 hPa. Die Isolinien stellen NO_x in pptv dar. Über der hier relevanten Region (NW-Afrika, Küstennähe) liegt NO_x zwischen 10 und 30 pptv. (Quelle: [Dentener and Crutzen, 1993])

In dieser ersten Näherung zur Simulation des HNO_3 -Verlaufs können außerdem alle HNO_3 -Quellen weitestgehend vernachlässigt werden: Die wesentliche Quelle besteht in der $\text{OH} + \text{NO}_2$ -Reaktion. Weiter unten wird gezeigt, dass die Mineralstaubaufnahme vermutlich nahe der Atlantikküste und auf der Höhe der Kanarischen Inseln stattfand (bei dem roten Spot in Abb. 6.14, S. 95). In diesem Bereich beträgt die NO_x -Konzentration auf Meereshöhe Modellrech-

^jHerangezogen wurden die „Reflectivity“-Bilder des von der NASA betriebenen Satelliten „TOMS“ (Total Ozone Mapping Spectrometer), aus denen man sehr deutlich die Wolkenverteilung über den gesamten Globus ablesen kann. Während der Staubereignisse 1 - 4 waren Nordafrika und der Mittelmeerbereich in der Regel vollständig wolkenfrei. Für die Kanarischen Inseln werden zwar recht häufig Wolken angezeigt, jedoch lagen diese immer unterhalb der Messstation Izaña. Für die Events 5 & 6 liegen keine Satellitendaten vor. Exemplarisch ist in Abb. 6.11 ein Reflectivity-Bild dargestellt.

^kDie lapse time ist die Zeit, die für die Reaktion HNO_3 - Mineralstaub bis zum Erreichen des Messortes zur Verfügung steht. Sie betrug für die gemessenen Staubereignisse 0.5 - 3.5 Tage; s. weiter unten.

nungen von [Dentener and Crutzen, 1993] zufolge 10 - 30 pptv (Abb. 6.12). Bestätigt werden diese Werte durch Modellrechnungen von [Thakur et al., 1999] und [Emmons et al., 1997]. Abb. 6.13 ist schwer lesbar, soll aber lediglich verdeutlichen, dass NO_x -Konzentrationen bei 700 hPa (das entspricht einer Höhe von etwa 3000 m) im Vergleich zu Abb. 6.12 eher geringer ausfallen. Da sich die Messstation bei Izaña auf etwa 2400 m befand, dürften 10 - 30 pptv eine obere Grenze darstellen. Die 10 - 30 pptv HNO_3 , die hieraus maximal gebildet werden können, liegen aber im Bereich des Fehlers der zur γ -Berechnung angenommenen HNO_3 -Start-Konzentration (s. weiter unten). Im Folgenden wird also für die HNO_3 -Simulation während der Staubereignisse nur die durch die HNO_3 -Mineralstaub-Reaktion bedingte Abnahme berücksichtigt.

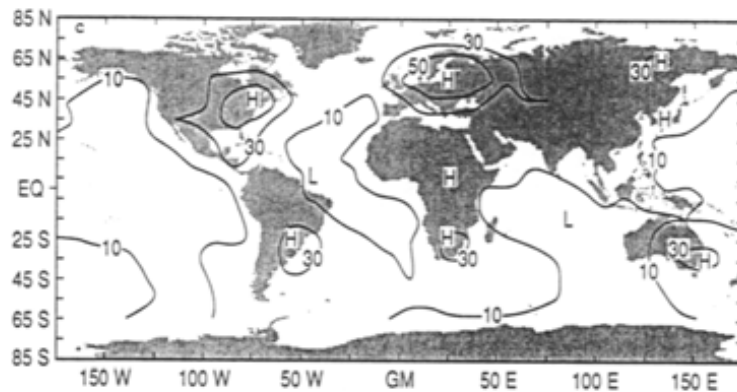


Fig. 5. Monthly and 24-hour mean NO_x volume mixing ratios at 700 hPa calculated including heterogeneous reactions: (a) January, (b) April, and (c) July. Isolines are 10, 30, 50, 100, 150, and 200 pptv. Note that daytime concentrations can be 50% higher through photolysis of N_2O_5 and NO_3 .

Abbildung 6.13: Globale NO_x -Verteilung im Juli bei 700 hPa. Die $[\text{NO}_x]$ sind in der Regel deutlich niedriger als bei 1000 hPa in Abb. 6.12. Quelle: [Dentener and Crutzen, 1993])

Die Änderung der HNO_3 -Konzentration $[\text{HNO}_3]$ in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, die der Salpetersäure zur Reaktion mit dem Mineralstaub zur Verfügung steht, und mit der Staubkonzentration als Parameter ist proportional zum noch vorhandenen $[\text{HNO}_3]$. Damit ergibt sich wie z.B. beim radioaktiven Zerfallsgesetz eine Differentialgleichung, die durch einfache Integration auf eine exponentielle HNO_3 -Abnahme führt:

$$\begin{aligned}
 \text{HNO}_3(t_l) &= \text{HNO}_{3,t=0} \cdot \exp(-t_l/t_u) & (6.2) \\
 &= \text{HNO}_{3,t=0} \cdot \exp(-t_l \cdot \gamma/t_c) \\
 &= \text{HNO}_{3,t=0} \cdot \exp(-t_l \cdot S_{\text{Fuchs}} \cdot v_{\text{mean}} \cdot \gamma/4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{HNO}_{3,t=0} &= \text{HNO}_3\text{-Konzentration zu Reaktionsbeginn} = 300 \text{ pptv} \\
t_l &= \text{lapse time} = \text{Reaktionszeit: HNO}_3\text{-Mineralstaub} \\
t_u &= \text{uptake time} = t_c / \gamma \\
t_c &= \text{collisional life time} = 4 / (S_{\text{Fuchs}} \cdot v_{\text{mean}}) \\
S_{\text{Fuchs}} &= \text{Fuchs-Oberfläche des Staubs pro m}^3 \text{ Luft} \\
v_{\text{mean}} &= \text{mittlere Geschwindigkeit der HNO}_3\text{-Moleküle} \\
&= (8kT/\pi m_{\text{HNO}_3})^{1/2} \\
&= 302 \text{ m/s} \\
k &= \text{Boltzmann-Konstante} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \\
T &= \text{absolute Temperatur (hier: 273 K)} \\
m_{\text{HNO}_3} &= 1.05 \cdot 10^{-25} \text{ kg pro Molekül}
\end{aligned}$$

Den 10-Tage-Rückwärtstrajektorien zufolge überquerten die Luftmassen vor den sechs gemessenen Dustevents Nordwestafrika und damit die Sahara. In der Regel stammten sie ursprünglich aus Nordafrika (Libyen, Algerien, Marokko), gelegentlich auch aus dem Mittelmeerraum und der Iberischen Halbinsel, seltener aus Südeuropa (Balkan, Italien, Frankreich) bzw. aus der südlichen Region Westafrikas (Guinea, Elfenbeinküste, Ghana, Nigeria). Typische $[\text{HNO}_3]$ über Afrika und im Mittelmeerraum liegen bei etwa 300 pptv (vgl. Abschnitt 6.3). Dieser Wert wird als erste Annahme für die Abschätzung von γ auch als HNO_3 -Startwert verwendet. Die nächste Annahme betrifft den Zeitpunkt des Mineralstaubeintrags in die HNO_3 -haltigen Luftmassen, wodurch die so genannte „lapse time“, t_l , definiert wird: Die lapse time ist die Zeit, die der Salpetersäure und dem Mineralstaub zur Reaktion zur Verfügung steht, bis sie am Messort Izaña nachgewiesen werden. Wann der exakte Mineralstaubeintrag in die Luftmasse stattfand, ist nicht eindeutig festzulegen. Aber spätestens beim Verlassen des afrikanischen Kontinents muss der Staubeintrag abgeschlossen sein, wodurch ein minimales $t_{l,\text{min}}$ vorgegeben ist. Bilder des von der NASA betriebenen Satelliten TOMS zeigen, dass $t_{l,\text{min}}$ dem tatsächlichen t_l möglicherweise recht nahe ist: Während aller Dustevents war ein fast statisches Staubmaximum nahe der afrikanischen Westküste und auf der Höhe der Kanarischen Inseln zu beobachten, das von den HNO_3 -haltigen Luftmassen durch- oder überquert werden musste. „Fast statisch“ soll hier bedeuten, dass sich dieses Staubmaximum nicht oder nur wenig mit den Luftmassen mitbewegte, also zeitlich an Ort und Stelle blieb. Es liegt somit nahe, dass die Luftmassen erst kurz vor Erreichen des Atlantiks größere Mengen an Mineralstaub aufnahmen. Exemplarisch ist im oberen Teil von Abb. 6.14 die von TOMS gemessene Aerosol-Konzentration für den 22.07.2002 angegeben. Deutlich erkennbar ist der

rote Spot nahe der Atlantikküste auf der Höhe der Kanarischen Inseln. Auch Modellrechnungen von [Tegen and Fung, 1994] ergeben höchste Staubkonzentrationen in derselben Region¹ (unterer Teil von Abb. 6.14). Daher ist $t_l \approx t_{l,min}$ vermutlich gar nicht so unwahrscheinlich. $t_l = t_{l,min}$ ist die zweite Annahme, die in der Berechnung von γ getroffen wurde. Dennoch muss betont werden, dass das tatsächliche t_l durchaus größer als $t_{l,min}$ sein kann, nämlich falls ein Staubeintrag - mit kleinerer Intensität - schon vorher stattfand, z.B. falls der rote Spot unterhalb der schließlich detektierten Luftmasse lag und somit gar keinen Kontakt zu dieser hatte. Der hier abgeschätzte γ -Wert kann diesbezüglich also nur eine obere Grenze darstellen.

Die lapse time wurde anhand der Rückwärtstrajektorien bestimmt und zwar wie schon erwähnt ab Verlassen des Kontinents. Ein Beispiel ist in Abb. 6.15, wieder für den 22.07.2002 dargestellt. Die kleinen Dreiecke repräsentieren Abstände von 6 h, die großen somit von 24 h. In diesem Beispiel wurde folglich mit einer lapse time von etwa 60 h gerechnet. Solche Rückwärtstrajektorien liegen alle 6 h vor, so dass täglich 4 Werte für die lapse time bestimmt werden konnten. Diese wurden den im 30-Minuten-Takt vorliegenden HNO_3 -Daten entsprechend zugeordnet. Die für die einzelnen Dustevents mittleren lapse times sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Event:	1 22.7.-23.7.	2 25.7.-26.7.	3 28.7.-31.7.	4 5.8.-7.8.	5 9.8.-10.8.	6 12.8.-13.8.
lapse time (Tage):	2.1	4.4	0.9	1.5	2.1	2.8

Tabelle 6.3: Mittelwerte der lapse times für die sechs Dustevents.

Schließlich muss zur Bestimmung von γ die so genannte collisional life time t_c bekannt sein. t_c gibt die Lebensdauer von Molekülen gegenüber Stößen mit vorhandenen Oberflächen an. Im vorliegenden Fall ist t_c also ein Maß dafür, wie schnell HNO_3 vom Mineralstaub aufgenommen wird. t_c beinhaltet die Stauboberfläche und die mittlere Geschwindigkeit der HNO_3 -Moleküle (s. Formel 6.2). Die Stauboberfläche wird hier durch die Fuchs-Oberfläche S_{Fuchs} repräsentiert (s. Kap. 2.2). Fuchs-Oberflächen wurden von der Gruppe vom JRC, Ispra, Italien, aus den gemessenen Aerosol-Größenverteilungen berechnet und zur Verfügung gestellt. Für v_{mean} wurde ein Einheitswert von 302 m/s bei $T = 273$ K angesetzt. Da hier nur \sqrt{T} als Parameter eingeht, ist der Fehler für tag-/nachtbedingte Temperaturschwankungen mit maximal 0.3% vernachlässigbar gering.

Mittels dieser Informationen wurde nun für jeden gemessenen Wert $[\text{HNO}_3]_{Mess}$ aus den

¹Das referierte Modell ist zwar schon einige Jahre alt, wird aber noch aktuell von renommierten Modelliergruppen benutzt [Liao et al., 2003].

6.4. ABSCHÄTZUNG DER OBERFLÄCHEN-REAKTIONSWAHRSCHEINLICHKEIT γ_{HNO_3} 95

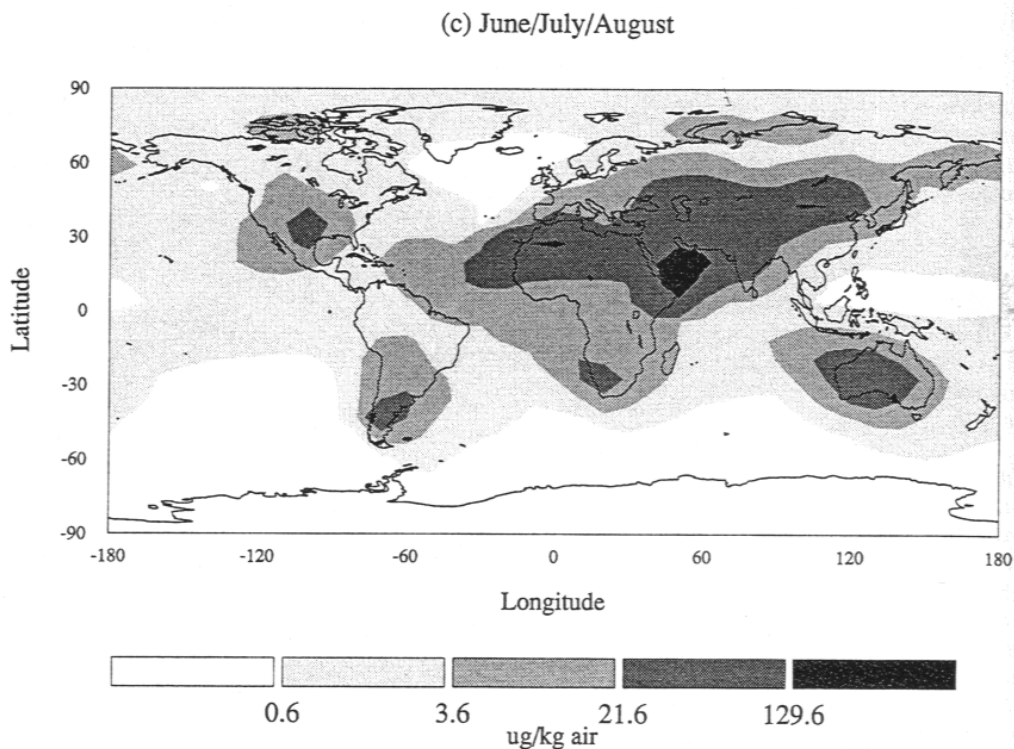
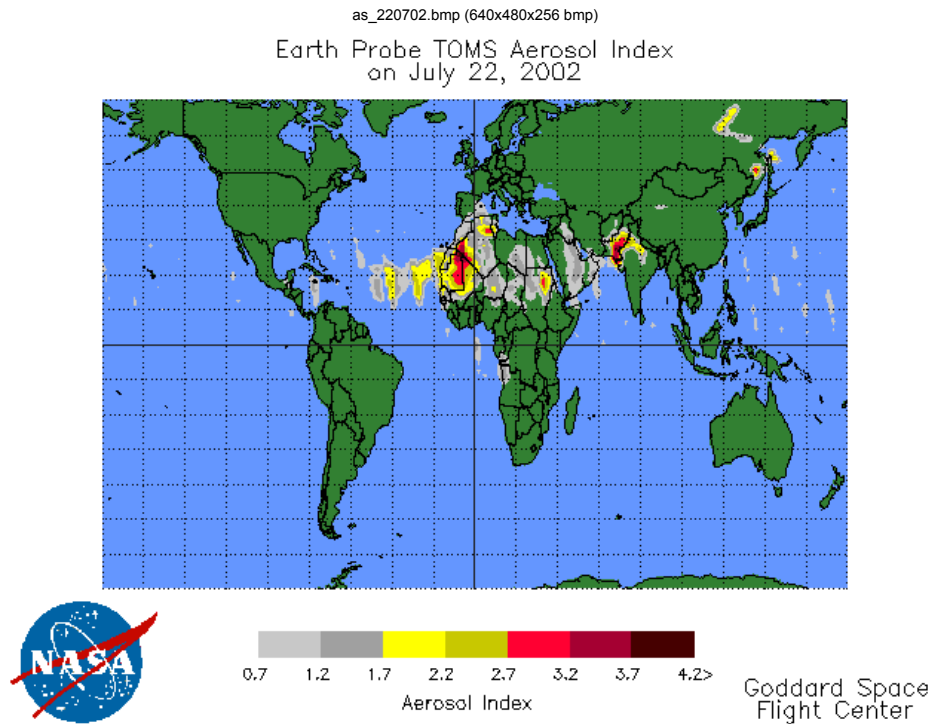


Abbildung 6.14: Oben: Globale Aerosol-Konzentration für den 22.07.2002., exemplarisch für die meisten Staubtage. Deutlich erkennbar ist der den Kanarischen Inseln vorgelagerte rote Spot hoher Staubintensität (Quelle: Satellit TOMS). Unten: Auch Mineralstaub-Modellen zufolge befindet sich die größte Staubkonzentrationen in derselben Region wie sie TOMS detektierte [Tegen and Fung, 1994].

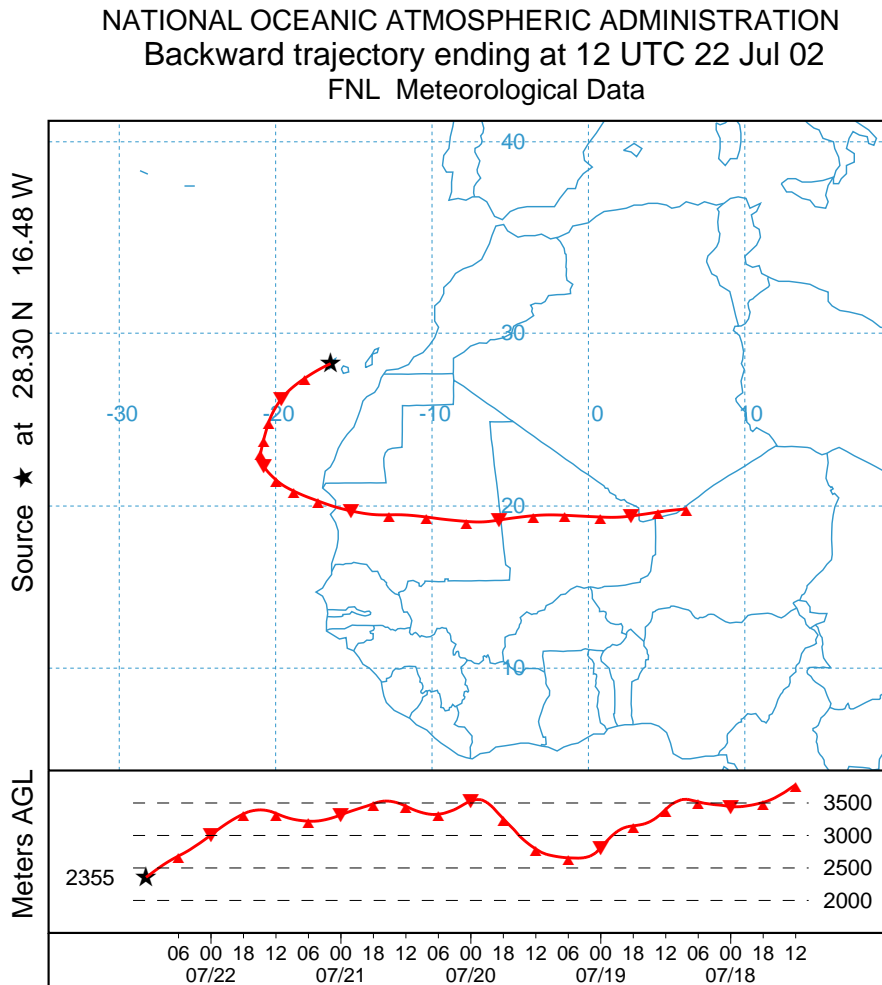


Abbildung 6.15: 5-Tage-Rückwärts-Trajektorie für den 22.07., 12:00 Uhr. Der obere Teil der Abbildung stellt die geographische Zugbahn der Luftmasse dar, während der untere das Höhenprofil für denselben Zeitraum zeigt. Große Dreiecke folgen im Abstand von 24 h. Anhand solcher Trajektorien wurde die lapse time bestimmt.

zum entsprechenden Zeitpunkt bestimmten bzw. gemessenen Zusatzdaten t_l bzw. S_{Fuchs} ein Wert $[\text{HNO}_3]_{sim}$ berechnet mit γ als Parameter. Abb. 6.16 zeigt das Ergebnis für $\gamma = 0.01$ bzw. 0.1 für alle Dustevents. Kleine Werte für die collisional lifetime auf der x-Achse repräsentieren große Staubkonzentrationen und umgekehrt. Werte mit $t_c > 20000$ s entsprechen sehr kleinen Staubkonzentrationen und wurden außer acht gelassen. Die berechneten Werte für die sechs Dustevents sind farblich dekodiert dargestellt. Weder für den kleinen (0.01) noch für den großen uptake coefficient (0.1) wird das Experiment nachgezeichnet: $\gamma = 0.01$ bedeutet demnach eine zu kleine HNO_3 -Aufnahme-Geschwindigkeit, da die simulierten Werte über

6.4. ABSCHÄTZUNG DER OBERFLÄCHEN-REAKTIONSWAHRSCHEINLICHKEIT γ_{HNO_3} 97

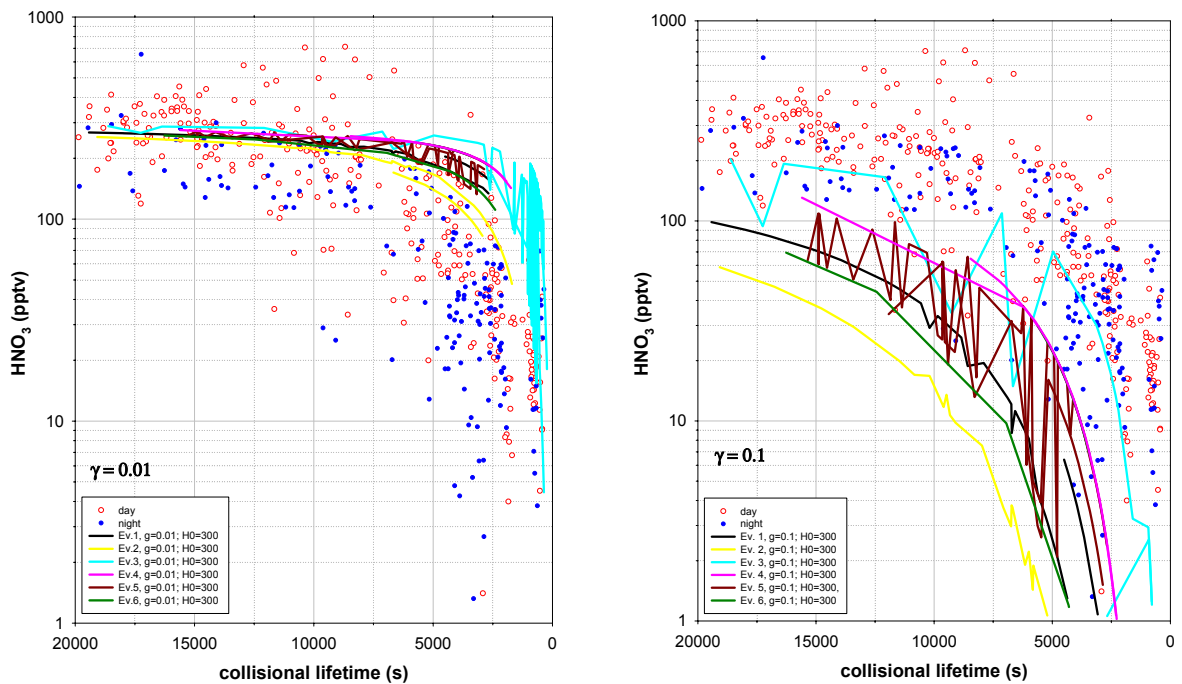


Abbildung 6.16: Gemessene bzw. simulierte HNO_3 -Konzentrationen für die sechs Dustevents (Punkte bzw. Linien). Links: $\gamma = 0.01$ (Aufnahme-Wahrscheinlichkeit klein); rechts: $\gamma = 0.1$ (Aufnahme-Wahrscheinlichkeit groß). In beiden Fällen stimmen Simulation und Experiment nicht überein. Eine gute Übereinstimmung findet sich für $\gamma = 0.033$ in Abb. 6.17. Erläuterungen s. Text.

den tatsächlich gemessenen liegen. Bei $\gamma = 0.1$ hingegen liegen die simulierten Werte unterhalb der gemessenen, d.h. die simulierte HNO_3 -Aufnahme läuft zu effektiv. Der tatsächliche γ -Wert liegt für diese Messwerte folglich zwischen 0.01 und 0.1.

Abb. 6.17 zeigt obigen Plot noch einmal für $\gamma = 0.033$. Anders als oben wird hier aber zusätzlich zwischen Tag- und Nachtmessungen unterschieden. Außerdem sind hier nun auch die *gemessenen* Daten farblich nach den einzelnen Dustevents aufgeschlüsselt. Auf den ersten Blick erkennbar passen nun die simulierten HNO_3 -Verläufe deutlich besser zu den gemessenen Daten. Aber auch separiert nach den einzelnen Staubeignissen passen simulierte und gemessene Werte erstaunlich gut zueinander, besonders nachts. Tags (rechts in Abb. 6.17) liegen die simulierten Kurven in einigen Fällen unterhalb der gemessenen Werte. Ein Grund dafür könnte in den bereits diskutierten lokalen Verschmutzungen liegen (vgl. Abschnitt 6.2). Zwar wurde versucht, lokale Verschmutzungseinträge außer acht zu lassen. Dennoch ließen sich solche Ereignisse nicht immer eindeutig identifizieren, so dass die Tages-Messdaten vermutlich auch solche Daten beinhalten. Die Simulation erfasst diese natürlich nicht. Bei den

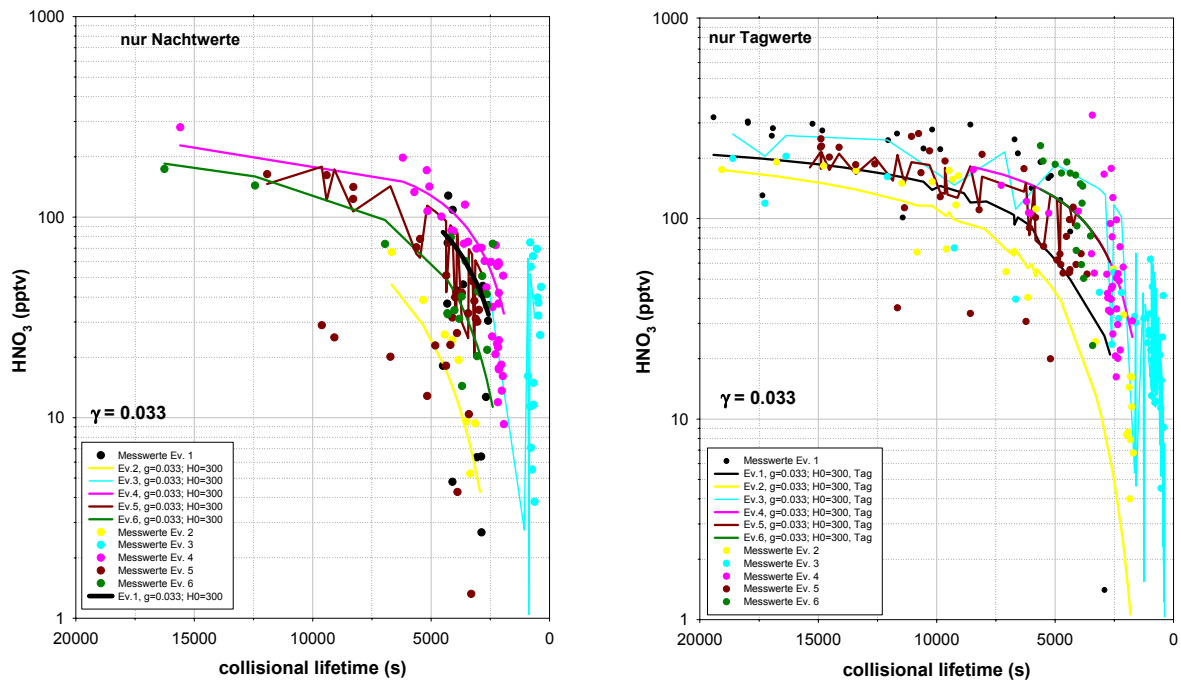


Abbildung 6.17: Gemessene (Punkte) und simulierte (Linien) HNO_3 -Konzentrationen für die sechs Dustevents für $\gamma = 0.033$. Links: Nachtwerte; rechts: Tagwerte.

Nachtmessungen fällt hingegen besonders für die Events 1, 4 & 5 (schwarz, pink und dunkelrot) auf, dass die gemessenen Daten bei kleinen HNO_3 -Konzentrationen von der Simulation überschätzt werden. Zum Teil lässt sich diese scheinbare Diskrepanz durch die logarithmische Darstellung erklären: Eine lineare Darstellung der Plots verdeutlicht, dass die simulierten Verläufe für Event 1 & 4 auch im Bereich kleiner $[\text{HNO}_3]$ den Mittelwerten der zu den entsprechenden Staubkonzentrationen gehörigen gemessenen Daten entsprechen. Dies ist bei genauerer Betrachtung auch aus den logarithmischen Plots erkennbar. Die jeweils 4 „Ausreißer“ bei den Tag- und Nachtmessungen für Event 5 lassen sich so jedoch nicht erklären. Sie stammen alle aus dem Zeitraum vom 10.08., 4:15 - 7:45. Abb. 6.38, S. 132, zeigt, dass genau zu dieser Zeit ein relativ zügiger Rückgang in der Staubkonzentration auf $<50\%$ verzeichnet wurde. $[\text{HNO}_3]$ stieg währenddessen leicht an, allerdings lange nicht so stark, wie der Theorie zufolge erwartet würde. Dass die Messapparatur zu Zeiten hoher Staubkonzentrationen aufgrund passivierter Bewandungen unempfindlich ist und auf große HNO_3 -Schwankungen träge reagiert, kann ausgeschlossen werden, wie z.B. ebenfalls aus Abb. 6.38 hervorgeht: Am Ende des Staubereignisses steigt $[\text{HNO}_3]$ innerhalb von 3.5 h - das entspricht obigem Zeitraum - von 107 auf 430 pptv. Möglicherweise war für den fraglichen Zeitraum die tatsächliche lapse time größer als die minimale lapse time. Leider lieferte der Satellit TOMS vom 03. - 12.08., also

genau für dieses Event, keine Daten, so dass eine gründlichere Abschätzung der lapse time mittels der Aerosol-Daten nicht möglich ist. Es ist aber auch denkbar, dass die betrachtete Luftmasse schlichtweg HNO_3 -ärmer war.

Aus den simulierten HNO_3 -Verläufen ergibt sich ein uptake coefficient von $\gamma = 0.033$. Dieser Wert bedarf einiger Kommentare:

1.) Zur Bestimmung von γ wurde *immer* die *minimale* lapse time angenommen. Das ist die Zeit, die eine Luftmasse ab Verlassen des afrikanischen Kontinents bis zur Messstation Izaña benötigte. Die *reale* lapse time kann folglich nur größer sein. Damit die zum Teil exzellente Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen HNO_3 -Werten erhalten bleibt, muss das Produkt aus t_l und γ konstant sein (vgl. Formel 6.2). D.h. $\gamma = 0.033$ definiert eine *obere Grenze*.

2.) Eine *untere Grenze* für γ kann ebenfalls abgeschätzt werden. Anhand der Rückwärts-Trajektorien und der globalen Aerosol-Verteilungen (gemessen von TOMS) lässt sich abschätzen, welche lapse time maximal möglich war. An einem Beispiel wird dies verdeutlicht: Die lapse time zu Beginn des ersten Dustevents (22.07.) betrug $t_{l,\min} \approx 2$ Tage. Angenommen es gelte $t_{l,\text{tatsächlich}} = 3t_{l,\min} = 6$ Tage, so müsste die tatsächliche Staubaufnahme am 16.07. stattgefunden haben. Anhand der Rückwärts-Trajektorien lässt sich nun der Ort der Luftmasse am 16.07. feststellen und mittels der TOMS-Daten die Aerosol-Intensität an eben diesem Tag und Ort. Im Fall vom 22.07. lässt sich auf diese Weise schlussfolgern, dass ein Staubeintrag in die Luftmasse vor sechs Tagen auszuschließen ist, da vor sechs Tagen am Ort der Luftmasse von TOMS kein Staub detektiert wurde. Erst am 18.07. durchkreuzte die Trajektorie laut TOMS ein Gebiet signifikanten Staubaufkommens, wodurch ein $t_{l,\max} = 4$ Tage definiert wird. Auf diese Weise konnten für fast^m alle Dustevents *maximale* lapse times mit den zugehörigen minimalen uptake coefficients (aus $\gamma \cdot t_l = \text{const.}$) abgeschätzt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.4 angegeben. Die sich so ergebenden Werte für γ_{\min} betragen minimal ein Drittel des berechneten Wertes. Der Mittelwert von γ_{\min} liegt bei 0.016 und beträgt damit die Hälfte des berechneten. Auf diese Weise lässt sich der uptake coefficient in den Bereich 0.010 - 0.033 einordnen. Dennoch erscheint $\gamma = 0.033$ als wahrscheinlichster Wert, da sich mit diesem Wert *alle* Dustevents *gleichzeitig* simulieren lassen. In den anderen Fällen muss ein variierender uptake coefficient vorausgesetzt werden, um die Messdaten korrekt nachzuzeichnen. Dies ist eher unwahrscheinlich, da der Staubeintrag vermutlich immer nahe der afrikanischen Nordwestküste stattfand und der Mineralstaub somit immer gleicher Zusammensetzung war (was auch einen ähnlichen uptake coefficient nahelegt).

3.) Im folgenden Abschnitt 6.5 wird eine Feuchteabhängigkeit des uptake coefficient bei

^mFür die Zeit vom 03.08.-12.08. liegen keine TOMS-Daten vor, so dass obige Argumentation Lücken aufweist, sobald die maximale lapse time in diesen Zeitraum fällt.

Event:	1 22.7. - 23.7.	2 25.7. - 26.7.	3 28.7. - 31.7.	4 5.8. - 7.8.	5 9.8. - 10.8.	6 12.8. - 13.8.
minimale lapse time (Tage):	2.1	4.4	0.6 - 2.3	1.5	1.5 - 3	2.8
maximale lapse time (Tage):	4	7	2 - 6	2	? - 9	?
γ -min:	0.017	0.021	0.010 - 0.013	0.025	? - 0.011	?

Tabelle 6.4: Aus den Rückwärts-Trajektorien und den Aerosol-Verteilungen bestimmte maximale lapse times mit den entsprechenden minimalen γ -Werten. γ -min folgt aus $t_l \cdot \gamma = \text{const}$. Die Rückwärts-Trajektorien und die Staubverteilungen innerhalb der einzelnen Dust-events variierten zum Teil, weshalb ein minimales und maximales $t_{l,max}$ angegeben wird. Fiel die maximale lapse time in den Zeitraum der Datenlücke des Satelliten TOMS, so konnten keine Werte angegeben werden („?“).

MINATROC A nahe gelegt und zwar derart, dass γ mit größeren Feuchten steigt. Eine solche Abhängigkeit konnte hier über einen Bereich von $RH = 10 - 33\%$ nicht festgestellt werden. Allerdings war die mittlere relative Feuchte mit $RH_{mean} = 21\%$ auch deutlich geringer als bei MINATROC A. $\gamma = 0.033$ sollte daher bei größeren relativen Feuchten als untere Grenze betrachtet werden (s. Abschnitt 6.5).

4.) Eine Unsicherheit bei der Berechnung des γ -Wertes bestand in der Bestimmung einer HNO_3 -Startkonzentration (weiter oben wird $[\text{HNO}_3]_{t=0} = 300$ pptv begründet). Abb. 6.18 zeigt, dass der Einfluss dieses Parameters auf γ von nicht allzu großer Bedeutung ist. Dargestellt sind die schon bekannten Plots mit variierender HNO_3 -Start-Konzentration (v.l.n.r.: $\text{HNO}_{3,t=0} = 200, 500$ bzw. 1000 pptv). Um die Messdaten dennoch gut simulieren zu können, wurde zusätzlich γ angepasst ($0.025, 0.038$ bzw. 0.060). Der linke und der mittlere Plot sind vermutlich nicht viel unrealistischer als der bislang diskutierte Fall. Sie werden mit nur geringen Abweichungen des γ -Wertes gut simuliert: $\Delta\gamma = 24\%$ bzw. 15% . Der rechte Plot hingegen zeigt, dass selbst eine unrealistisch hohe HNO_3 -Startkonzentration von 1000 pptv (es ist zumindest unrealistisch, dass sie für alle sechs Dustevents derart erhöht war) mit $\gamma = 0.060$ simuliert werden kann, vgl. auch Punkt 7.)

5.) Für die Bestimmung von γ wurde allein der Mineralstaub als HNO_3 -Senke angenommen und alle HNO_3 -Quellen wurden vernachlässigt. In erster Näherung sind diese Annahmen zulässig. Dennoch können temporäre Quellen und Senken (z.B. HNO_3 -Eintrag aus der oberen Troposphäre, HNO_3 -Verlust an Seesalzen über dem Ozean [Tabazadeh et al., 1998], lokale Verschmutzungsquellen auf Teneriffa usw.) den HNO_3 -Verlauf beeinflussen. Dass aber die Simulation für alle Staubereignisse in guter Übereinstimmung mit den Messdaten ist, rechtfertigt die Annahme, dass der Einfluss obiger eher zufälliger Quellen und Senken kein

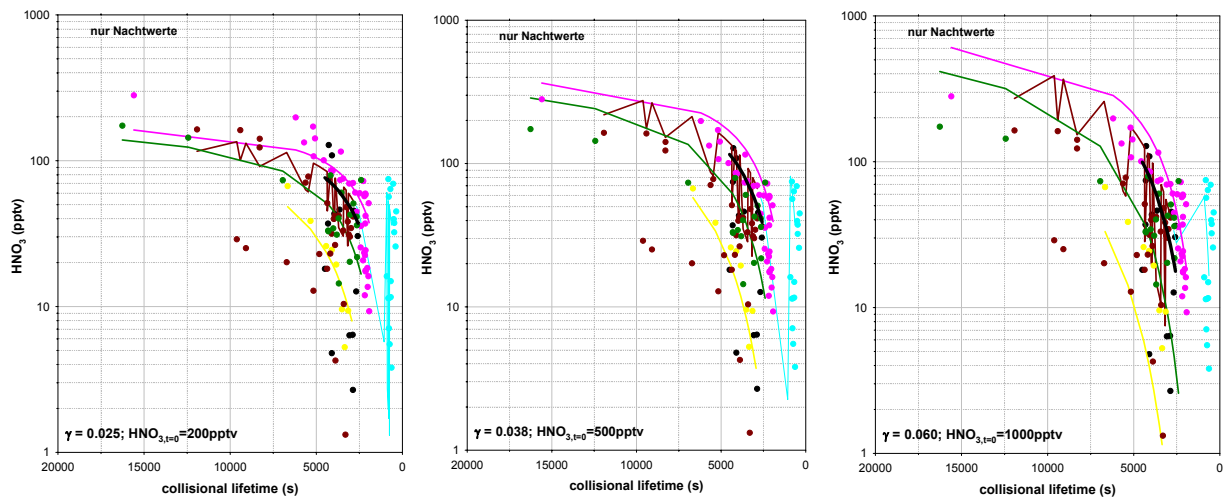


Abbildung 6.18: (Links bzw. Mitte: Unterschiedlich hohe HNO_3 -Startkonzentrationen (200 bzw. 500 pptv statt im Modell 300 pptv) können mit nur wenig abweichenden γ -Werten (0.025 bzw. 0.038 statt 0.033) simuliert werden. Rechts: Auch bei unrealistisch hohen Startwerten (1000 pptv) kann der HNO_3 -Verlauf mit $\gamma = 0.060$ noch passabel simuliert werden, also mit einem Wert, der deutlich kleiner als der von [Hanisch and Crowley, 2001] gemessene Wert ist (dort war $\gamma = 0.1$).

entscheidender ist.

6.) Die Bestimmung der lapse times basiert auf der Analyse der Rückwärtstrajektorien. Die Qualität dieser Daten scheint ausgezeichnet: Für alle Staubeignisse konnte anhand der Aerosol-Daten des Satelliten TOMS die Herkunft der Luftmassen aus staubreichen Gebieten verifiziert werden. Fehler in der lapse time sind *diesbezüglich* folglich *nicht* zu erwarten. Unsicherheiten kommen erst bei der Bestimmung von $t_{l,max}$ auf, da die dort betrachteten Trajektorien zum Teil sieben Tage und länger zurückreichen. Ab etwa fünf bis sechs Tagen beginnen die Berechnungen der Zugbahnen aber ungenau zu werden [Balkanski, 2003]. γ_{min} ist somit im Fall einer lapse time $t_{l,max} > 5$ Tage mit einem größeren Fehler behaftet.

7.) Der hier bestimmte γ -Wert liegt mit 0.033 zwischen den oben zitierten Laborwerten von Hanisch et al. ($\gamma = 0.1$) und Goodman et al. ($\gamma = 0.00025$). In Tabelle 6.5 werden die Ergebnisse dieser Arbeitsgruppen miteinander verglichen. Die Werte von Hanisch und Goodman beziehen sich auf die Reaktion von HNO_3 mit CaCO_3 , also mit einem häufigen Mineralstaubbestandteil. Der von Goodman gemessene uptake coefficient wird durch die Feldmessungen nicht bestätigt. Selbst das unter feuchten Bedingungen gemessene γ_{max} liegt noch um mehr als eine Größenordnung unter den Vergleichswerten. Der von Hanisch gemessene Wert liegt in derselben Größenordnung wie der von unserer Gruppe gemessene, erscheint aber dennoch etwas zu hoch. Wie in Abb. 6.16 gezeigt, werden die gemessenen Daten von den simulierten für

Arbeitsgruppe	γ (best guess)	$\gamma_{\min} / \gamma_{\max}$	Feuchteabhängigkeit
Hanisch et al. (Labor)	0.100	0.097 / 0.123	klein
Goodman et al. (Labor)	0.0025	0.00025 / 0.0025	groß bereits bei RH = 20%
MPI-K MINATROC B (Feldmessung)	0.033	0.010 / 0.033	keine (Die Feuchte variierte zwischen 10 und 33%.)
MPI-K MINATROC A (Feldmessung)	vermutlich $\gg 0.033$	nicht bekannt	??? Vermutlich groß! Anders läßt sich die schnelle HNO ₃ -Aufnahme bislang nicht erklären.

Tabelle 6.5: Vergleich der uptake coefficients γ , gemessen von verschiedenen Arbeitsgruppen im Labor ([Hanisch and Crowley, 2001] und [Goodman et al., 2000]) bzw. bei verschiedenen Messkampagnen (MPI-K). Bei MINATROC A gibt es noch zu viele Unsicherheiten, als dass präzise Abschätzungen bzw. Aussagen möglich wären (s. Text).

$\gamma = 0.1$ deutlich unterschätzt und in Punkt 4.) dieser Auflistung wurde gezeigt, dass bereits $\gamma = 0.06$ zu unrealistischen Ergebnissen führt. Der kleinere γ -Wert von Hanisch resultiert aus trockenen CaCO₃-Proben, der größere aus feuchten. Der Unterschied ist zwar signifikant, aber klein (21% statt 1000% bei Goodman). Die von Goodman konstatierte sehr große Feuchteabhängigkeit von γ konnte mit den Ergebnissen von MINATROC B nicht bestätigt werden: Die RH schwankte während der Staubereignisse zwischen 10% und 33%. Dennoch werden die gemessenen Daten am besten mit einem konstanten $\gamma = 0.033$ simuliert. Allerdings weist einiges darauf hin, dass γ bei MINATROC A deutlich größer als 0.033 ist, was bislang nur durch die im Vergleich zu MINATROC B hohe Luftfeuchtigkeit (RH $\approx 70\%$) erklärt werden kann. Insofern lässt sich erst mit den Ergebnissen aus *beiden* Messkampagnen eine starke RH-Abhängigkeit diagnostizieren.

6.5 Vergleich der HNO₃-Mineralstaub-Korrelationen bei MINATROC A und MINATROC B

Der erste Teil der MINATROC-Kampagne (MINATROC A) fand von Mai - Juli 2000 auf dem Monte Cimone, dem höchsten Berg der nördlichen Apenninen, Italien statt. Detaillierte Beschreibungen zum Beitrag unserer Gruppe an MINATROC A sind bei [Umann, 2001] und [Hanke et al., 2003] nachzulesen. Im Vergleich zu MINATROC B wurde bei MINATROC A ein anderes Szenario erwartet: Während bei MINATROC B gealterte, *schadstoffreiche* Luftmassen mit „frischem“ Mineralstaub reagierten, reagierten bei MINATROC A gealterte, *staubreiche* Luftmassen mit verschmutzten Luftmassen, die zum Teil erst kurz vor Erreichen des Messortes in den Mineralstaub eingebracht wurdenⁿ. Die Reaktionszeit für die Reaktion solcher frisch eingebrachten Spurengase mit Mineralstaub bewegt sich dann auf einer Skala von Stunden (die Entfernung Monte Cimone - Golf von Genua beträgt etwa 50 km Luftlinie), während sie bei MINATROC B 1 - 3 Tage betrug.

Während der MINATROC A-Kampagne wurde nur ein Staubereignis gemessen. Seine Intensität war vergleichbar mit den 5 „normalen“ Events bei MINATROC B. Abb. 6.19 zeigt die Korrelationsplots von HNO₃ mit der geometrischen Stauboberfläche für MINATROC A & B, wobei bei MINATROC B alle sechs Dustevents berücksichtigt wurden. (Für MINATROC A liegen leider keine Informationen über die Fuchsoberflächen vor, daher wurde hier wie auch schon zuvor die geometrische Oberfläche gewählt.) Der besseren Übersicht halber wurden gleiche Achsenskalen gewählt und bei MINATROC B nur Staubgrößen bis $70 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ berücksichtigt, da bei $S_{geom} > 70 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ die HNO₃-Nachweisgrenze schon lange erreicht war und keine zusätzlichen Informationen gewonnen werden. Weiterhin eingetragen sind die an die Daten gefitteten Regressionskurven.

Bei der näheren Betrachtung von Abb. 6.19 fallen 3 Besonderheiten auf: 1) Die HNO₃-Startkonzentration liegt bei MINATROC B deutlich unterhalb der von MINATROC A. 2) Bei MINATROC B liegt eine exponentielle HNO₃-Abnahme vor; bei MINATROC A hingegen eine lineare. 3) Bei MINATROC B wird die HNO₃-Nachweisgrenze bei einer Staubkonzentration von etwa $30 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ erreicht; bei MINATROC A ist diese selbst bei $60 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ noch nicht sicher erreicht. Punkt 1) und 3) harmonisieren: Um eine größere [HNO₃] in einer kleineren Zeit (s.o.) abzubauen, ist eine größere Reaktionsfläche nötig. Um zu verifizieren, ob sich die bei MINATROC A gemessene HNO₃-Abnahme mit der von MINATROC B vergleichen lässt, müssen verschiedene Annahmen getroffen werden. Unter anderem wird dabei versucht, den

ⁿDie ganze Region um den Monte Cimone ist vergleichsweise stark verschmutzt. In der näheren Umgebung liegen Großstädte wie Pisa, Bologna, Modena, Parma und auch eine der verschmutztesten Regionen Europas, die Po-Ebene, liegt noch im Einzugsbereich des Monte Cimone. Das äußerte sich unter anderem im HNO₃-Mittelwert, der über die gesamte Messzeit bei etwa 900 pptv lag und damit dreimal so hoch wie auf Teneriffa war.

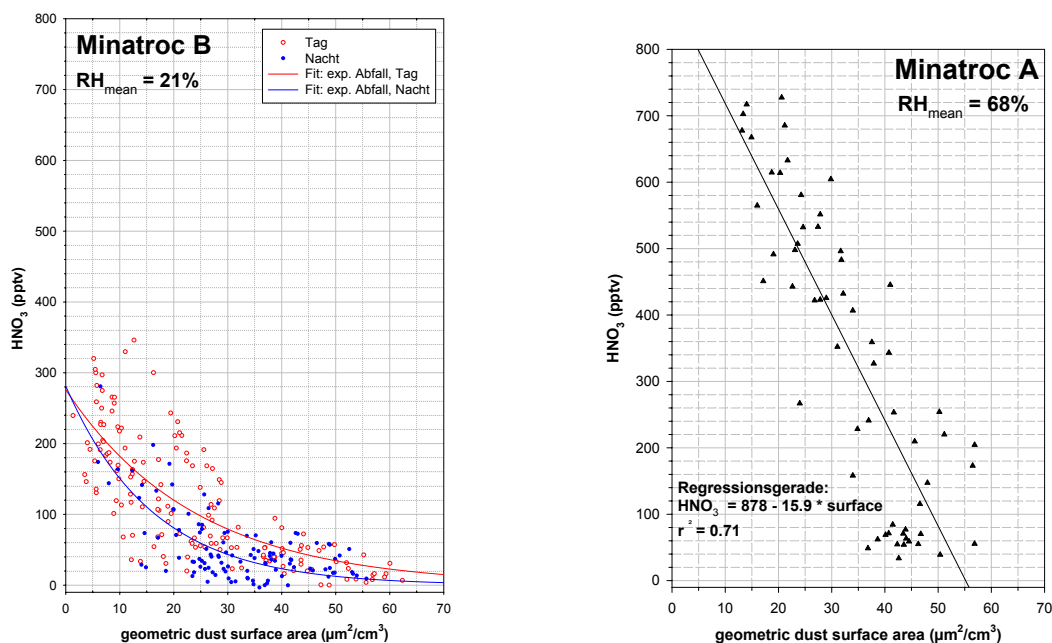


Abbildung 6.19: Vergleich der HNO_3 -Mineralstaub-Korrelationsplots von MINATROC B (links) und MINATROC A (rechts). Grund für den unterschiedlichen Verlauf der HNO_3 -Abnahme (exponentiell bzw. linear) könnte die bei MINATROC A deutlich höhere relative Luftfeuchtigkeit sein (s. Text).

zunächst widersprüchlich erscheinenden Punkt 2) zu klären:

Wie in Abschnitt 6.4 bereits gezeigt wurde, ließ sich die HNO_3 -Abnahme bei MINATROC B bedingt durch den Mineralstaub zum Teil exzellent unter den dort getroffenen Annahmen mittels eines exponentiellen Abfalls beschreiben (Erläuterungen sind dort (S. 92) nachzuschlagen):

$$\begin{aligned} HNO_3(t_l) &= HNO_{3,t=0} \cdot \exp(-t_l/t_u) \\ &= HNO_{3,t=0} \cdot \exp(-t_l \cdot S_{Fuchs} \cdot v_{mean} \cdot \gamma/4) \end{aligned} \quad (6.3)$$

Für MINATROC A scheint dieser Zusammenhang allerdings nicht gültig zu sein. Denn setzt man in Gl. 6.3 verschiedene Parameter innerhalb sinnvoller Grenzen ein, so lässt sich die tatsächlich gemessene $[HNO_3]$ in keinem der Fälle reproduzieren. Die Tabelle in Abb. 6.20 bezieht sich auf den rechten Teil von Abb. 6.19 und veranschaulicht dies: Für eine exemplarische Staubkonzentrationserhöhung von $\Delta S_{geom.} = 40 \mu m^2/cm^3$ wird der HNO_3 -Rückgang der berechneten Konzentration mit der gemessenen verglichen. Der berechnete bzw. gemessene HNO_3 -Rückgang wird durch einen Schwächungsfaktor angegeben. Als Reaktionszeit (\equiv

lapse-time) wurde 1 bzw. 5 Stunden gewählt: Die durchschnittliche Windgeschwindigkeit auf dem Monte Cimone (2165 m üdM!) betrug während des Staubereignisses 14.6 m/s (≈ 50 km/h) und war im Tal bzw. in der Küstenregion vermutlich eher geringer. Bei einer Distanz von 50 km Luftlinie beträgt die minimale Reaktionszeit somit 1 h. Mit 5 h maximaler lapse time wurde großzügig gerechnet, da die Rückwärtstrajektorien der staubreichen Luftmassen eher die minimale Reaktionszeit erwarten ließen (vgl. Abb. 6.21, S. 109, rote Kurve). Der uptake coefficient γ wurde in Abschnitt 6.4 zu 0.033 bestimmt und in Labormessungen im Rahmen des MINATROC-Projektes zu 0.100 ([Hanisch and Crowley, 2001]); folglich wird hier mit diesen Werten gerechnet. In dem grau unterlegten Teil der Tabelle steht ein konkretes Beispiel mit den obigen Parametern für 2 Stauboberflächen, nämlich für 10 bzw. $50 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ (also $\Delta S = 40 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$), mit den zugehörigen berechneten bzw. gemessenen $[\text{HNO}_3]$. Die mittlere Geschwindigkeit v_{mean} der HNO_3 -Moleküle wurde bei $T = 273$ K zu 302 m/s berechnet. Außer in der ersten Zeile ist keine Übereinstimmung zwischen $[\text{HNO}_3]_{Mess}$ und $[\text{HNO}_3]_{Sim}$ zu finden. Allerdings stellt die erste Zeile den am wenigsten realistischen Fall dar: Die Reaktionszeit ist vermutlich zu groß gewählt und es wurde mit der geometrischen statt der eigentlich gültigen Fuchs-Oberfläche gerechnet. Der Zusammenhang zwischen geometrischer und Fuchs-Oberfläche ist im unteren Teil von Abb. 6.20 für alle Staubereignisse während MINATROC B dargestellt. Die Fuchs-Oberfläche ist dieser Abbildung zufolge ca. 10 mal kleiner als die geometrische. Setzt man einen ähnlichen Zusammenhang für MINATROC A voraus, so bewirken sowohl eine kleinere Reaktionszeit als auch eine kleinere Oberfläche einen kleineren HNO_3 -Rückgang als in Zeile 1 beschrieben. Der wohl wahrscheinlichste Fall steht in der letzten Zeile der Tabelle. Hier wurde mit einer aus der geometrischen Oberfläche abgeschätzten Fuchs-Oberfläche (denselben Zusammenhang wie bei MINATROC B vorausgesetzt) und einer Reaktionszeit von 1 h gerechnet. Experiment und Simulation finden hier jedoch keine Übereinstimmung. Mit diesen Parametern würde man der Theorie zufolge einen HNO_3 -Rückgang von etwa 4% statt der gemessenen 89% erwarten.

Eine mögliche Ursache für die Diskrepanz zwischen Experiment und Simulation wurde weiter oben bereits angedeutet: Während der MINATROC A-Kampagne wurde eine im Mittel deutlich höhere relative Luftfeuchtigkeit während des Dustevents gemessen als bei MINATROC B (68% statt 21%; NB: Für diese Mittelwerte wurden nur die Feuchten berücksichtigt, bei denen die HNO_3 -Nachweisgrenze noch nicht erreicht war. Bei MINATROC A sind das alle Werte und bei MINATROC B alle mit $S_{geom} < 30 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. Für die Untersuchung des HNO_3 -Abfalls in Abhängigkeit der Staubkonzentration spielen Werte mit $S_{geom} > 30 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ und die zugehörigen RH keine Rolle.). [Goodman et al., 2000] untersuchte die HNO_3 -Aufnahme am Mineralstaub im Labor und beobachtete eine starke Feuchteabhängigkeit: Mit steigender RH kann die Salpetersäure anstatt nur mit der Stauboberfläche auch mit dem Staubvolumen

Lapse time t_i (h)	Oberflächenzunahme ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)	uptake coefficient γ	Schwächungsfaktor (berechnet)	Schwächungsfaktor (gemessen)	Beispiel		
					Oberfläche ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)	HNO_3 , berechnet (pptv)	HNO_3 , gemessen (pptv)
5	$\Delta S_{\text{geom.}} = 40$	0.033	6.49	9	10 bzw. 50	720 bzw. 111	720 bzw. 80
1	$\Delta S_{\text{geom.}} = 40$	0.033	1.45	9	10 bzw. 50	720 bzw. 497	720 bzw. 80
5	$\Delta S_{\text{Fuchs}} = 4$	0.033	1.21	9	1 bzw. 5	720 bzw. 595	720 bzw. 80
5	$\Delta S_{\text{Fuchs}} = 4$	0.100	1.76	9	1 bzw. 5	720 bzw. 409	720 bzw. 80
1	$\Delta S_{\text{Fuchs}} = 4$	0.033	1.04	9	1 bzw. 5	720 bzw. 692	720 bzw. 80

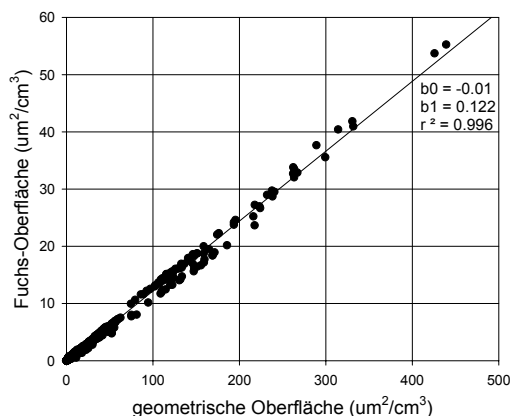


Abbildung 6.20: Oben: Die Tabelle vergleicht die berechnete mit der gemessenen HNO_3 -Abnahme bei MINATROC A für verschiedene Parameter und eine exemplarische Staubkonzentrationszunahme um $40 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. Die realistischsten Parameter (letzte Zeile) können die Messergebnisse nicht erklären. Unten: Der lineare Zusammenhang zwischen geometrischer und Fuchs-Oberfläche bei MINATROC B wurde auch für die Abschätzung von S_F in der Tabelle vorausgesetzt. (Hier wurden nur Staubpartikel, also keine kleinen Aerosole mit $d < 600 \text{ nm}$, berücksichtigt. Daher ist der Zusammenhang in der Abbildung linear. Vgl. auch Abb. 2.2).

reagieren. Dadurch erhöht sich die Wasserlöslichkeit des Staubs, wodurch wiederum eine weitere HNO₃-Aufnahme begünstigt wird. Eine detailliertere Betrachtung hierzu erfolgte bereits in Kap. 2.2. Laut Goodman würde eine RH von 20% bereits ausreichen, um eine HNO₃-Aufnahme am Mineralstaub im Vergleich zu trockenen Luftmassen mindestens zu verzehnfachen. Allerdings wurden die Experimente mit HNO₃-Konzentrationen durchgeführt, die um mehr als 2 Größenordnungen über den atmosphärischen liegen. Dadurch werden schneller größere effektive Reaktions-Oberflächen geschaffen.

Folgende Betrachtung unterstützt die Theorie eines feuchteabhängigen uptake coefficient: Unter Verwendung der bei MINATROC B gewonnenen Daten lässt sich die Anzahl n der HNO₃-Schichten (so genannte mono layers) abschätzen, die sich aufgrund der heterogenen HNO₃-Mineralstaub-Reaktion auf einem Staubpartikel bilden würden. Denn für $n \gg 1$ würde man eine HNO₃-Reaktion erwarten, die nicht nur auf der Stauboberfläche, sondern auch im Staubvolumen stattfindet. Die Reaktion mit dem Staubvolumen ist aber stark feuchteabhängig (s. [Goodman et al., 2000] und Kap. 2.2). Zur Berechnung der Anzahl der HNO₃-mono-layer wird angenommen, die Staubpartikel seien sphärisch und die Reaktion beschränke sich nur auf die (geometrische) Stauboberfläche. Die durchschnittlich aufgenommene HNO₃-Konzentration betrug während der sechs Staubevents etwa 300 pptv (s. Abschnitt 6.4). Das entspricht etwa $8 \cdot 10^9$ HNO₃-Molekülen/cm³. Ein HNO₃-Molekül ist etwa doppelt so schwer wie ein Luftmolekül und somit ist $r_{HNO_3} \approx \sqrt[3]{2} \cdot r_{Luft}$. Aus $r_{Luft} = 1.73 \cdot 10^{-10}$ m (gewichteter Mittelwert aus O₂- und N₂-Radius, [Seinfeld and Pandis, 1998]) ergibt sich für die Querschnittsfläche eines HNO₃-Moleküls $A_{HNO_3} \approx 1.5 \cdot 10^{-19}$ m². Die Querschnittsfläche aller HNO₃-Moleküle/cm³ beträgt damit $1.2 \cdot 10^{-9}$ m². Die mittlere Stauboberfläche beträgt etwa $25 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3 = 2.5 \cdot 10^{-11}$ m²/cm³ (s. Tab. 6.2, S. 79). Hieraus ergibt sich, dass ein Staubpartikel von etwa 50 HNO₃-mono-layers ummantelt wäre. Aus der Einleitung dieses Absatzes folgt die Feuchteabhängigkeit von γ_{HNO_3} .

In diesem Fall ist die HNO₃-Mineralstaub-Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr proportional zur Stauboberfläche, sondern zum Staubvolumen. Die [HNO₃]-Abnahme-Geschwindigkeit bei MINATROC A in Abb. 6.19 steigt somit umso schneller, je größer die Stauboberfläche ist. Die Feuchteabhängigkeit des uptake coefficient könnte so - gemeinsam mit der dort gemessenen größeren Feuchte - den nicht-exponentziellen Abfall bei MINATROC A erklären. Leider liegen zur Zeit weder die Staubvolumenkonzentrationen, noch Daten bezüglich der Aerosolverteilung bei MINATROC A (aus der man die Volumenkonzentration berechnen könnte) vor, so dass mit der Oberfläche vorlieb genommen werden musste. NB: Aufgrund der kleineren Feuchte bei MINATROC B ist der Volumen-Effekt dort nicht so ausgeprägt und der HNO₃-Abfall der (feuchteunabhängigen) Theorie entsprechend eher exponentziell.

Unter der Prämisse, dass ausschließlich die Feuchteabhängigkeit der HNO₃-Mineralstaub-

Reaktion Ursache für eine entweder exponentielle HNO_3 -Aufnahme oder aber für eine stark beschleunigte lineare Aufnahme ist, führen unsere Messungen zu folgendem Ergebnis: Der uptake coefficient γ bzw. die effektive Reaktionsoberfläche des Mineralstaubs scheint stark feuchteabhängig zu sein. Zwar haben Variationen der RH zwischen 10 und 33% (Izaña) unter atmosphärischen Bedingungen noch keinen entscheidenden Einfluss auf die HNO_3 -Aufnahme; bei 70% (Monte Cimone) ist der Einfluss hingegen so groß, dass trotz wesentlich kürzerer Reaktionszeit HNO_3 nahezu komplett aus der Atmosphäre entfernt wird. Über den Zwischenbereich kann keine Aussage getroffen werden, insbesondere darüber nicht, ab welcher RH der uptake coefficient signifikante Änderungen erfährt.

Folgende andere Vorgänge, die die schnelle HNO_3 -Aufnahme während MINATROC A erklären könnten, sind zwar möglich, aber - wie sich zeigt - unwahrscheinlich. So könnte z.B. die tatsächliche Reaktionszeit auch deutlich größer als 1 - 5 h gewesen sein, und zwar einerseits, falls die Windgeschwindigkeit in der Küstenregion, wo der HNO_3 -Eintrag vermutlich stattfand, deutlich kleiner als angenommen war. Das würde allerdings den Rückwärtstrajektorien (s. Abb. 6.21) widersprechen, die eine Reaktionszeit von 1 h nahelegen. Andererseits könnte der HNO_3 -Eintrag auch schon im Mittelmeer- oder Nordafrika-Raum stattgefunden haben. Dann würde sich den Rückwärtstrajektorien zufolge die Reaktionszeit auf mehr als einen Tag verlängern. Aber auch diese Möglichkeit erscheint eher unwahrscheinlich, da dann ab dem Zeitpunkt des HNO_3 -Eintrags kein zusätzliches HNO_3 zu späteren Zeiten eingebracht worden sein dürfte - wovon gerade in Norditalien kaum ausgegangen werden kann (siehe Fußnote n, S. 103). Beiden Vorschlägen zur Verlängerung der Reaktionszeit widerspricht zusätzlich der *lineare* HNO_3 -Abfall, der eher für einen anderen bzw. zusätzlichen Aufnahme-Mechanismus spricht. Schließlich ist es nicht auszuschließen und sogar wahrscheinlich, dass die staubreichen Luftmassen *vor* dem Eintreffen an der vermutlich stark verschmutzten italienischen Küstenregion durch heterogene HNO_3 -Mineralstaub-Reaktionen bereits HNO_3 -frei oder wenigstens HNO_3 -ärmer waren. Auf den letzten 50 km bis zum Messort mischten sich diese HNO_3 -armen Luftmassen mit der verschmutzten, lokalen Luft, so dass effektiv ein HNO_3 -Abfall erwartet würde. Da aber sowohl die Windrichtung als auch die Windgeschwindigkeit vor und während des Dustevents dieselben waren, führt auch dieser Erklärungsversuch nicht zu einer größeren Reaktionszeit, sondern kann höchstens den nicht-exponentiellen HNO_3 -Abfall erklären und das auch nur in dem Übergangsbereich Staub / kein Staub, also zwischen etwa 0 und $10 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. Ein feuchteabhängiger uptake coefficient bzw. eine feuchteabhängige effektive Reaktionsfläche, die sich mit steigender Feuchte stark vergrößert, erscheint aus den Ergebnissen dieser Arbeit am wahrscheinlichsten. Es sei aber nochmals betont, dass eine exakte Bestimmung der tatsächlichen Reaktionszeit insbesondere für MINATROC A schwierig ist: Ab Verlassen des afrikanischen Kontinents konnte die Salpetersäure quasi zu jedem Zeit-

punkt in die Staubwolke eingebracht worden sein. (Dass $[\text{HNO}_3] \approx 800$ pptv bereits über Afrika eingebracht wurde ist unwahrscheinlich, da von dort eher saubere Luftmassen erwartet werden.) Obige Argumentationen zur Begründung einer eher kurzen Reaktionszeit sind zwar schlüssig, basieren aber auf Wahrscheinlichkeitsaussagen und sind damit nicht zwingend. Die Feuchteabhängigkeit von γ , die ja ausschließlich aus den Ergebnissen von MINATROC A resultierte, würde sich im Fall einer deutlich längeren Reaktionszeit aber mindern oder ganz auflösen.

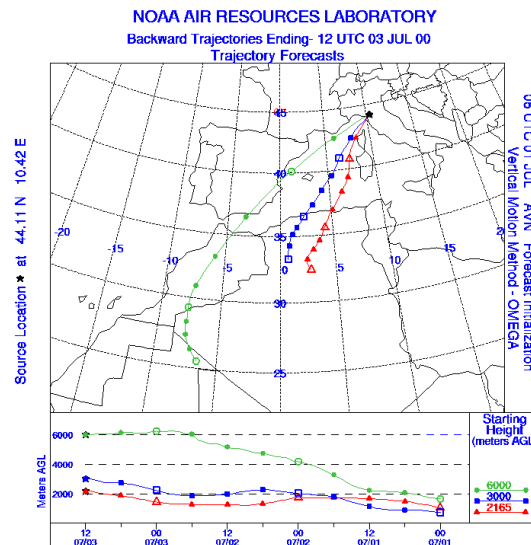


Abbildung 6.21: Rückwärtstrajektorien des Staubereignisses von MINATROC A für 3 verschiedene Höhen, beginnend am 01.07.00, 0:00 Uhr in Algerien bzw. Marokko und endend am 03.07.00, 12:00 Uhr, am Messort Monte Cimone (schwarzer Stern). Die Verweilzeit über der Küstenregion westlich vom Monte Cimone beträgt hiernach etwa 1 h.

Schließlich sei noch angemerkt, dass die HNO_3 -Abnahme während des Dustevents bei MINATROC A *nicht* durch nasse Deposition aufgrund der erhöhten relativen Feuchte ($\text{RH}_{\text{mean}} = 68\%$) erklärt werden kann. Abb. 6.22 zeigt den Korrelationsplot von HNO_3 mit der relativen Feuchte für alle Tage während MINATROC A, wobei Messungen, die in Wolken stattfanden, nicht berücksichtigt wurden. Sie verdeutlicht, dass eine HNO_3 -Abnahme auch bei höheren Feuchten nicht stattfindet. Die nasse Deposition wirkt demnach erst innerhalb von Wolken als entscheidende HNO_3 -Senke. Zwar wurde während des Staubereignisses kurzzeitig in Wolken gemessen, allerdings erst zu einem Zeitpunkt, an dem $[\text{HNO}_3]$ schon im Bereich der Nachweisgrenze war [Umann, 2001].

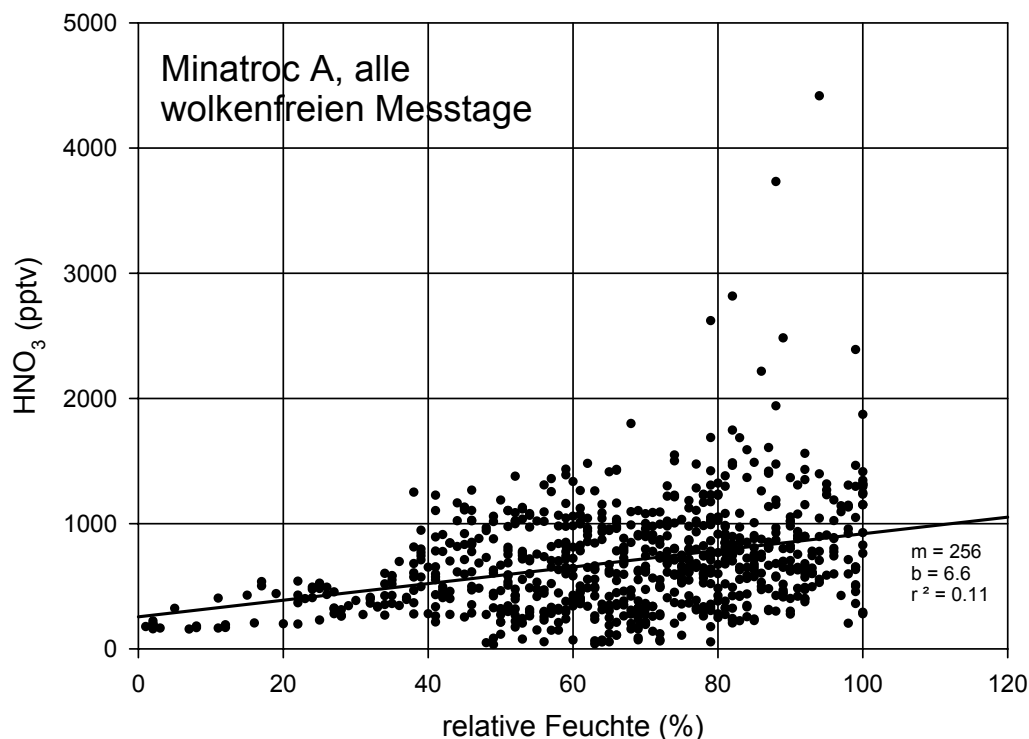


Abbildung 6.22: HNO_3 vs. RH bei MINATROC A. Feuchte Deposition findet demnach außerhalb von Wolken ($\text{RH} < 100\%$) nicht statt).

6.6 Die Wechselwirkung von SO_2 mit Mineralstaub während MINATROC B

Die heterogene Reaktion von Schwefeldioxid mit Mineralstaub wurde *in situ* bislang nur von unserer Gruppe im Rahmen von MINATROC untersucht. Hingegen existieren sowohl Modellierarbeiten (z.B. [Dentener et al., 1996; Liao et al., 2003]) als auch Laborexperimente (z.B. [Usher et al., 2002; Ullerstam et al., 2002]) zu dieser Thematik, allerdings mit zum Teil recht uneinheitlichen Ergebnissen. So gibt Dentener einen extrem feuchteabhängigen uptake coefficient γ_{SO_2} an, der zudem stark vom pH-Wert des Mineralstaubs abhängt: $\gamma_{\text{SO}_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ bei $\text{RH} < 50\%$; $\gamma_{\text{SO}_2} = 0.1$ bei $\text{RH} > 50\%$, jeweils unter der Prämisse, dass die Alkalinität des Staubs den Säuregehalt übersteigt (andernfalls ist laut Dentener eine SO_2 -Aufnahme per se *nicht* möglich). Usher hingegen gibt einen uptake coefficient an, der sowohl von der Masse der untersuchten Staubprobe als auch von der Staubkomposition abhängt. Ersteres erklärt Usher mit einer SO_2 - Mineralstaub-Reaktion, die nicht nur auf die Stauboberfläche beschränkt

sei, sondern auch auf inneren Staubflächen wirke. Die γ -Werte liegen je nach Probenmaterial zwischen $7 \cdot 10^{-4}$ (China Löß) und $575 \cdot 10^{-4}$ (kommerzielles MgO), falls nur die geometrische Oberfläche betrachtet wird. Unter Berücksichtigung auch der inneren Oberflächen beträgt γ_{SO_2} zwischen $0.3 \cdot 10^{-4}$ (China Löß) und $5.1 \cdot 10^{-4}$ (MgO). Ullerstam hingegen gibt feuchteabhängige γ -Werte an (nur geom. Oberfläche: $\gamma_{SO_2} = 10^{-3}$; inkl. innere Oberflächen: $\gamma_{SO_2} = 10^{-7}$). Im Vergleich zu trockenen Proben betrug die Zunahme der aufgenommenen SO₂-Menge bei RH = 80% allerdings nur 47% (im Gegensatz zu 33300% bei Dentener).

Allen Untersuchungen ist aber eines gemein: Es konnte immer eine SO₂-Aufnahme am Mineralstaub diagnostiziert werden. Dies widerspricht den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit: In Kapitel 6.2 wurde bereits darauf hingewiesen, dass SO₂ während der Dustevents bei MINATROC B in der Regel nicht mineralstaub-korreliert war (vgl. auch Tab. 6.1, S. 77). In den Abb. 6.24 und 6.25 am Ende dieses Abschnitts sind die [SO₂]-Mineralstaub-Korrelationen (links) und die zugehörigen Histogramme (rechts) für die sechs gemessenen Staubereignisse dargestellt. Die in Abschnitt 6.2 beschriebenen upslope-Events verschmutzter Luftmassen sind - so weit sie eindeutig identifiziert werden konnten - bereits eliminiert. Lediglich während Event 1 wurde eine sehr signifikante Antikorrelation beobachtet und SO₂ sank mit zunehmender Staubkonzentration bis auf die Nachweisgrenze. Bei den Events 2 - 4 und Event 5, tags, konnte keine Korrelation festgestellt werden. Nachts weist Event 5 zwar eine Antikorrelation auf. Allerdings steigen hier die [SO₂] bei großen Mineralstaub-Konzentrationen wieder an, was nicht der Theorie der SO₂-Mineralstaub-Reaktion entspricht. Leider liegen für diese großen Staubkonzentrationen bei Event 5, Nacht, keine meteorologischen Daten vor, sodass der entsprechende [SO₂]-Peak nicht auf upslope-Ereignisse hin untersucht werden konnte. Klammert man diesen Peak aufgrund der potenziellen upslope-Unsicherheit aus, so ist diese Korrelation signifikant negativ. Bei Event 6 hingegen wurde sogar eine signifikante positive Korrelation festgestellt, d.h. mit steigender Staubkonzentration stieg auch [SO₂].

Bislang sind im Wesentlichen zwei Ursachen bekannt, die die Rate der SO₂-Aufnahme am Mineralstaub beeinflussen können. Das sind einerseits die vorherrschende relative Luftfeuchtigkeit und andererseits die Staubkomposition. Die relative Feuchte kann eine entscheidende Rolle spielen: [Dentener et al., 1996] zufolge ist der uptake coefficient bei Feuchten <50% sehr klein ($\gamma_{SO_2} = 0.0003$). Dies ist auch der Wert, der noch heute von renommierten Modellergruppen verwendet wird [Liao et al., 2003]. Da die Feuchte bei allen sechs Dustevents fast durchgehend und meistens deutlich <50% war (s. Tab. 6.6), kann dies die nicht beobachtete [SO₂]-Mineralstaub-Korrelation erklären.

In Tab. 6.7 wurde die prozentuale SO₂-Abnahme mit für MINATROC B typische bzw. extreme Werte für die lapse time bzw. für die Fuchs-Oberfläche des Mineralstaubs mit $\gamma_{SO_2} =$

Event-Nr.	1	2	3	4	5	6
RH, Tag, mean (min/max) (%)	16 (12/18)	16 (9/23)	43 (5/79)	22 (10/74)	33 (26/39)	28 (6/43)
RH, Nacht, mean (min/max) (%)	17 (15/18)	17 (13/25)	47 (20/84)	25 (1/80)	31 (24/37)	45 (12/63)

Tabelle 6.6: *Relative Feuchte während der sechs Staubereignisse. Die häufig kleinen Werte lassen eine SO₂-Aufnahme am Mineralstaub nicht erwarten [Dentener et al., 1996].*

0.0003 berechnet^o. Außer im Fall sehr großer Staubkonzentrationen ($55 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$), wie sie nur für wenige Stunden während Event 3 auftraten, ist der so *berechnete* SO₂-Rückgang mit maximal 13% marginal. Zudem beträgt die tatsächlich gemessene Staubkonzentration - von Event 3 einmal abgesehen - maximal $7.5 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ und im Mittel sogar nur $3 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. Auch die lapse time ist realistischerweise eher kleiner als die angegebenen 7 Tage (vgl. Tab. 6.4, S. 100), sodass selbst die maximalen 13% noch eine obere Grenze darstellen. Aber auch bei den höchsten gemessenen Staubkonzentrationen während Event 3 beträgt der berechnete SO₂-Rückgang nur 10 - 50%. Mit diesem von Dentener vorgeschlagenen Wert für kleine Feuchten ($\gamma_{\text{SO}_2} = 0.0003$) würde man folglich eine SO₂-Aufnahme mit den Parametern unserer Feldmessungen auch nicht erwarten.

Lapse-Time (Tage)	1	7	1	7	1	7	1	3	7
Fuchs-Oberfläche ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)	3	3	5	5	10	10	55	55	55
SO ₂ -Abnahme (%)	0.6	4.2	1.0	6.9	2.0	13.3	10.6	28.5	54.3

Tabelle 6.7: *Mit dem von [Dentener et al., 1996] für kleine relative Feuchten angenommenen uptake coefficient $\gamma_{\text{SO}_2} = 0.0003$ wurde für diverse lapse times bzw. Stauboberflächen der prozentuale SO₂-Rückgang aufgrund heterogener Mineralstaub-Reaktionen berechnet. Der Rückgang ist demnach in den meisten Fällen - wie auch beobachtet - nur marginal.*

Dass in Ausnahmefällen (Event 1 und Event 5, Nacht) dennoch ein SO₂-Rückgang mit steigender Staubkonzentration gemessen wurde, kann verschiedene Ursachen haben:

1) Wie schon beim HNO₃ kann auch hier die triviale Erklärung nicht ausgeschlossen werden: Möglicherweise waren diese staubreichen Luftmassen lediglich SO₂-arm. Diese Annahme zeigt sich wenigstens für Event 1 bestätigt, da gleichzeitig auch ein CO-Rückgang gemessen

^oDie Berechnungen und Bezeichnungen erfolgen analog der γ_{HNO_3} -Berechnung in Kap. 6.4.

wurde (vgl. Abb. 6.23). Ein mit steigender Staubkonzentration verknüpfter CO-Rückgang lässt auf weniger verschmutzte Luftmassen schließen, wodurch auch weniger [SO₂] erwartet wird. Der bei Event 5, Nacht, gemessene SO₂-Rückgang lässt sich auf diese Weise allerdings nicht erklären.

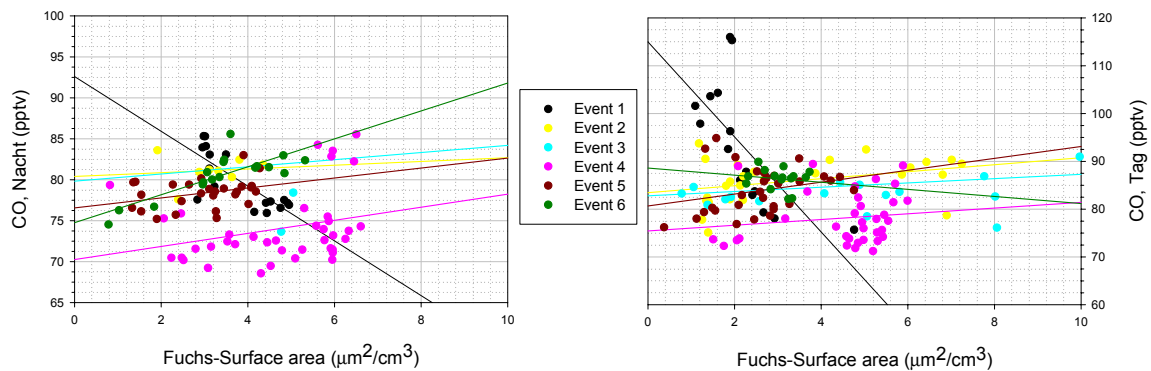


Abbildung 6.23: Korrelationsplot CO vs. Staub, separiert nach Nacht- (links) und Tagmessungen (rechts). Für Event 1 existiert sowohl tags als auch nachts eine hochsignifikante CO-Staub-Antikorrelation. Für alle anderen Events ist die Korrelation tendenziell eher positiv.

2) Unsere Daten legen die Vermutung nahe, dass die von Dentener angegebene Theorie eines extrem variablen uptake coefficient γ_{SO_2} tatsächlich komplizierter und nicht ausschließlich auf eine Feuchteabhängigkeit der SO₂-Mineralstaub-Reaktion zurückzuführen ist. Denn gerade bei den Staubeignissen mit einer SO₂-Abnahme (1 bzw. 5) lag die RH mit mittleren 17% (min/max: 15/18%) bzw. 33% (26/39%) deutlich unter den von Dentener geforderten 50%, ab denen eine SO₂-Aufnahme effektiv wird. Andererseits ist bei Event 3 die mittlere RH mit etwa 45% nur geringfügig kleiner als 50%, sodass hier eine SO₂-Aufnahme wiederum wahrscheinlich wäre. Ähnliches gilt für Event 4 und Event 6, Nacht, während denen RH = 50% zum Teil deutlich überschritten wird. Gerade für diese Ereignisse ist die gemessene SO₂-Mineralstaub-Korrelation aber tendenziell eher positiv, d.h. es fand sicher *keine* SO₂-Aufnahme statt. Eine schlichte Feuchteabhängigkeit von γ_{SO_2} kann das gemessene Verhalten folglich *nicht* erklären.

3) Entscheidenden Einfluss auf die Rate einer potenziellen SO₂-Aufnahme am Mineralstaub kann auch die Staubzusammensetzung haben. Oben wurde bereits darauf hingewiesen, dass die SO₂-Aufnahme an China-Löß sehr ineffizient ist. China-Löß besteht zu großen Teilen aus Siliciumdioxid (SiO₂ = Quarz), das [Usher et al., 2002] zufolge quasi kein SO₂ aufnimmt. Auf quarzhaltigem Mineralstaub aus der Sahara würde somit auch nur eine verminderte SO₂-Aufnahme erwartet. Sowohl [Falkovich et al., 2001] als auch [de Tomasi et al., 2003] präsentieren Messungen, nach denen der Quarz- bzw. Siliciumanteil von Sahara-Mineralstaub zwischen

<10 und $\approx 30\%$ betragen kann. Vermutlich hängt der Quarzanteil (und auch der Anteil anderer Materialien, die eine SO_2 -Aufnahme begünstigen bzw. vermindern) im Sahara-Staub eng mit der konkreten Staubherkunft zusammen. Staubmassen unterschiedlichen Ursprungs könnten somit unterschiedlich viel SO_2 aufnehmen.

4) Der Theorie zufolge kann Mineralstaub um so mehr SO_2 bzw. HNO_3 aufnehmen, je basischer er ist. Der basische Charakter wird bestimmt durch den CO_3^{2-} -Gehalt (im häufigen Staubbestandteil Calciumcarbonat, CaCO_3 , enthalten) und durch die Aufnahme von Ammoniak (NH_3). Verringert wird die Basizität hingegen durch das an den Staub gebundene Sulfat bzw. Nitrat. Je nach Anteil dieser Komponenten kann Mineralstaub SO_2 bzw. HNO_3 aufnehmen oder nicht. Ist der Staub ausreichend alkalisch, so präferiert er entweder die SO_2 - oder die HNO_3 -Aufnahme: Zwar ist die Sulfatbildung am Mineralstaub gegenüber der Nitratbildung generell bevorzugt. Dennoch kann im Fall größerer atmosphärischer HNO_3 -Konzentrationen die Alkalinität des Staubs zunächst durch die Aufnahme von HNO_3 abgesättigt werden, wodurch eine weitere SO_2 -Aufnahme unterbunden wird. Somit beeinflusst auch die atmosphärische $[\text{HNO}_3]$ die Rate der SO_2 -Aufnahme. Damit üben aber auch alle Gase einen indirekten Einfluss aus, die die HNO_3 -Konzentration beeinflussen (z.B. NH_3 (Ammoniumnitratbildung aus HNO_3), NO_x (HNO_3 -Bildung) usw.) [Liao et al., 2003]. Auch hier kann also die Staubzusammensetzung, aber auch die HNO_3 -Konzentration einen entscheidenden Einfluss auf die SO_2 -Aufnahme am Mineralstaub haben.

Leider liegen derzeit noch keine Informationen über die bei MINATROC B gemessene Staubzusammensetzung bzw. über den Staub-pH-Wert vor, sodass Schlussfolgerungen über den Wert von γ_{SO_2} nur hypothetischer Natur sein können. Der Aufnahmeprozess erscheint im Vergleich zu HNO_3 komplizierter und hängt vermutlich entscheidend von Faktoren wie relative Luftfeuchtigkeit, Staubzusammensetzung, Alkalinität des Staubs oder vorherrschende $[\text{HNO}_3]$ ab. Eine derart manifeste SO_2 -Aufnahme-Tendenz am Mineralstaub wie beim HNO_3 konnte sicher nicht festgestellt werden. In lediglich einem von sechs Fällen sank SO_2 mit steigender Staubkonzentration, wobei selbst hier nicht ausgeschlossen werden kann, dass es sich schlichtweg um weniger verschmutzte Luftmassen handelte.

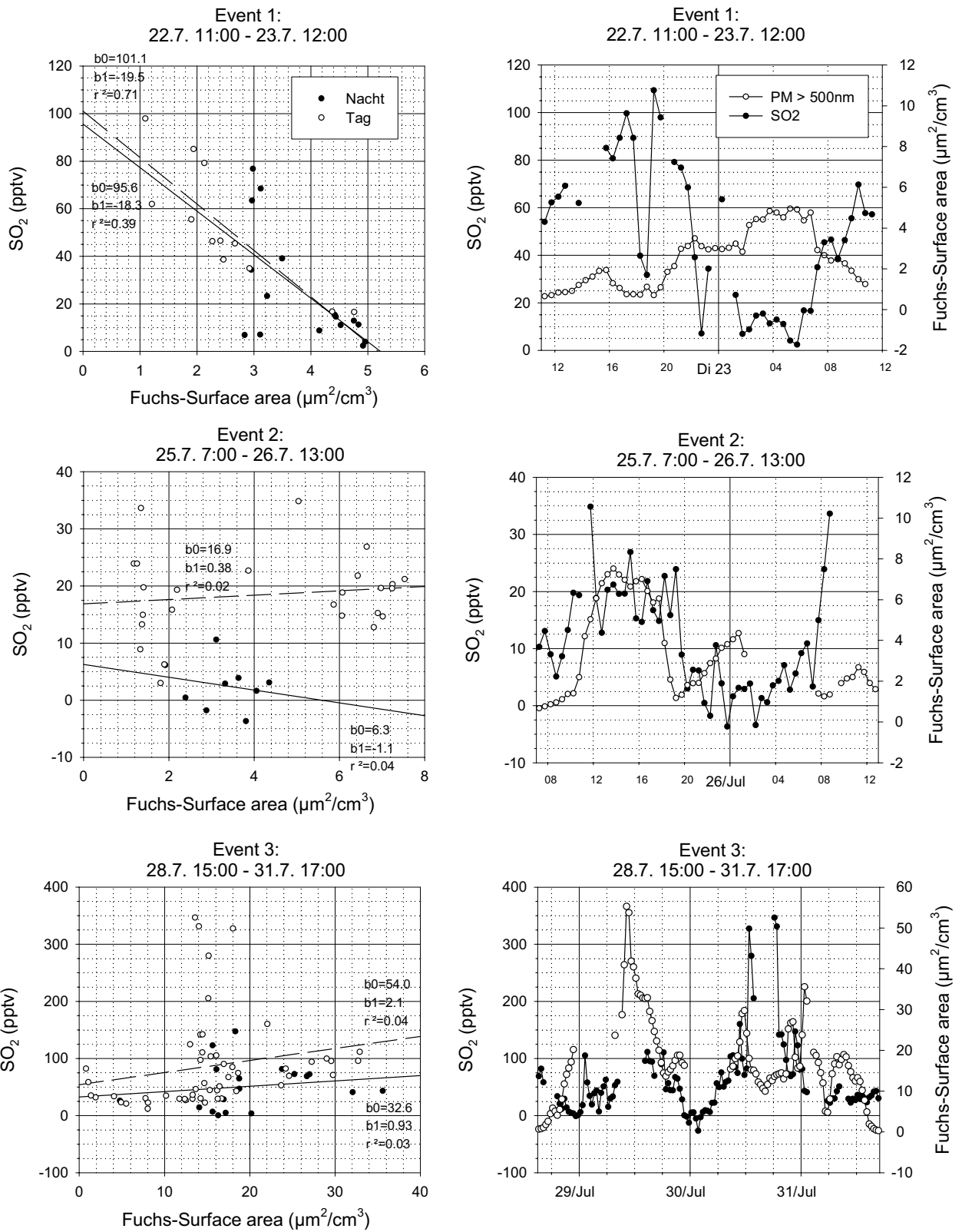


Abbildung 6.24: Staubereignisse 1 - 3: Korrelationsplots (links): SO₂ vs. Fuchs-Stauboberfläche. Regressionsgeraden: gestrichelt: Tag; durchgezogen: Nacht. Histogramm: SO₂ und geometrische Stauboberfläche.

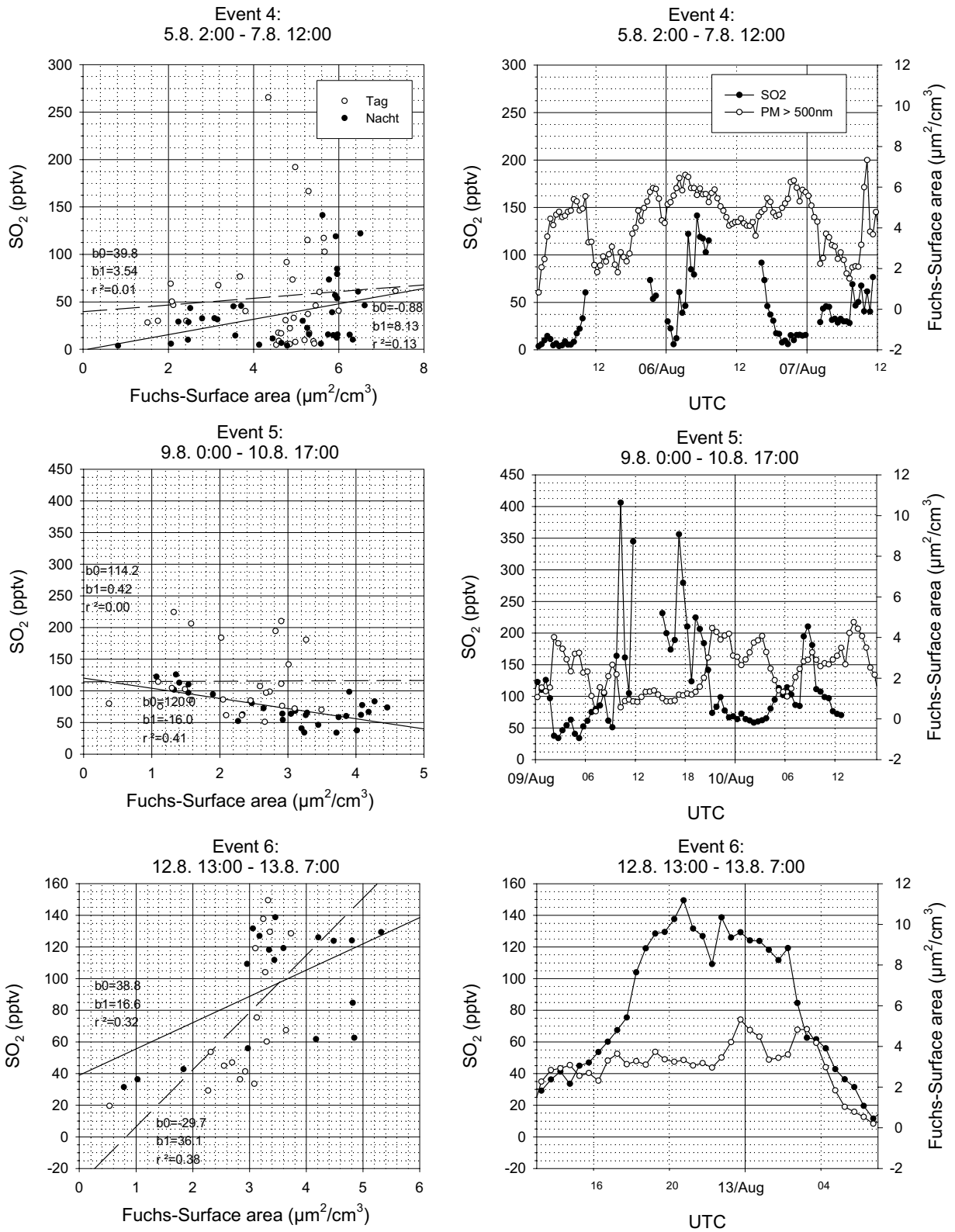


Abbildung 6.25: Staubeignisse 4 - 6: Korrelationsplots (links): SO₂ vs. Fuchs-Stauboberfläche. Regressionsgeraden: gestrichelt: Tag; durchgezogen: Nacht. Histogramm: SO₂ und geometrische Stauboberfläche.

6.7 Auswirkungen der HNO_3 -Mineralstaub-Reaktion auf den Ozonhaushalt in der Troposphäre

Die Frage, ob heterogene Reaktionen von Spurengasen mit Aerosolen den Ozonhaushalt entscheidend beeinflussen, beschäftigt Wissenschaftler bereits seit einigen Jahren [Dentener and Crutzen, 1993; Dentener et al., 1996; Tabazadeh et al., 1998; Hanisch and Crowley, 2002; Balkanski et al., 2003; Liao et al., 2003]. Eine wichtige Rolle spielen in diesem Zusammenhang die reaktiven Stickstoffverbindungen NO_y (= HNO_3 , PAN, NO, NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , RONO₂). Während z.B. [Balkanski et al., 2003] auf einen Zusammenhang zwischen NO_y und O_3 hinweisen, konnten [Singh et al., 1996] sogar eine hochsignifikante Korrelation zwischen NO_y und O_3 in den Subtropen und den mittleren Breiten feststellen (Abb. 6.26).

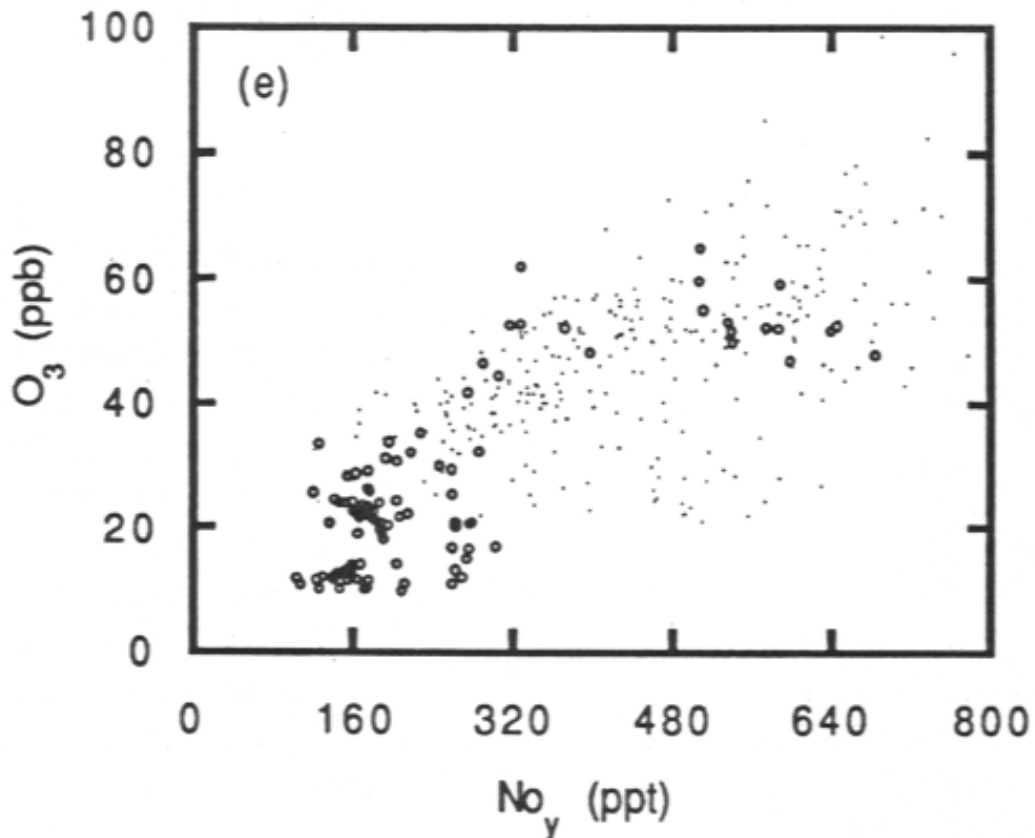
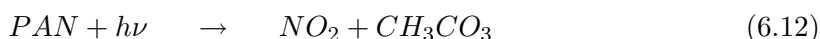
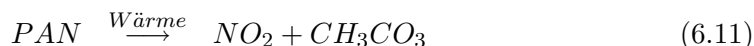
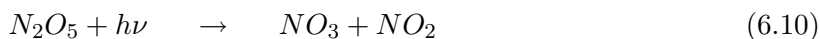
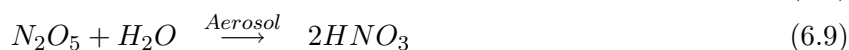
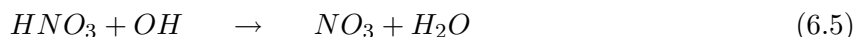


Abbildung 6.26: NO_y und O_3 sind in den Subtropen und den mittleren Breiten hochsignifikant korreliert (aus: [Singh et al., 1996]). Kreise: Messungen in der planetaren Grenzschicht, 0 - 3 km; Punkte: Messungen in der freien Troposphäre (3 - 12 km).

Viele NO_y -Komponenten sind NO_x - und damit O_3 -Quellen. Folglich beeinflussen heteroge-

ne Mineralstaub-Reaktionen reaktiver Stickstoffverbindungen auch die Ozonbilanz. Die wichtigsten Reaktionen von NO_y -Bestandteilen, die zur NO_x -Produktion beitragen, sind [Dentener and Crutzen, 1993; Jacob et al., 1996]:



Obige HNO_3 -Reaktionen sind in erster Linie in der oberen Troposphäre relevant, wo die relativen Feuchten so klein sind, dass nasse Deposition von HNO_3 keine dominante Senke mehr darstellt. Zwar sind einige Ratenkoeffizienten obiger Reaktionen eher klein. Da aber NO_x katalytisch in den Ozonkreislauf eingreift, können auch kleinere Konzentrationsänderungen einen entscheidenden Beitrag liefern: Nach einer Box-Modell-Rechnung aus den Daten der Messkampagne ACE 2 von [de Reus et al., 2000] ist die NO_x -Rückgewinnung aus Reaktion (6.4) dominant, und zwar um so stärker, je höher $[\text{HNO}_3]$ ist. Eine HNO_3 -Abnahme aufgrund heterogener Reaktionen (und damit eine NO_x -Abnahme durch Reaktion (6.4)) kann laut de Reus fast 50% des gesamten Ozonrückgangs während eines Staubereignisses erklären. Der Einfluss der Reaktionen (6.6) - (6.10) sei hingegen weniger groß. Der O_3 -Rückgang aufgrund heterogener NO_3 - bzw. N_2O_5 -Reaktionen betrage aber immerhin noch je ca. 10%. Der gesamte Ozonverlust aufgrund heterogener Reaktionen betrage während des Staubereignisses bei ACE 2 30 - 40%. Etwa 50% dieses Rückgangs seien allerdings auf eine *direkte* O_3 -Aufnahme am Mineralstaub zurückzuführen, also *nicht* auf obige Reaktionen. Bestätigt werden diese Ergebnisse von [Liao et al., 2003], die auf der nördlichen Hemisphäre in Bodennähe einen Ozonrückgang um etwa 30% modellierten, wobei die NO_x -Abnahme aufgrund heterogener Reaktionen einen größeren Einfluss auf die Ozonkonzentration habe, als die direkte Ozon-Aufnahme am Staub.

In Kap. 6.2 wurde bereits auf einen Ozon-Rückgang während der Staubereignisse bei MINATROC B hingewiesen (Tab. 6.1, S.77). Der Ozonrückgang, bezogen auf die Mittelwerte, beträgt demnach tags 29 und nachts sogar 42%. Die gemessenen bzw. modellierten

Werte von de Reus bzw. Liao werden somit bestätigt. Noch eindrucksvoller spiegelt Abb. 6.27 den Sachverhalt wider. Dargestellt ist das Ozon-VMR in Abhängigkeit von der Staub-Oberflächen-Konzentration. Ohne Staub ergeben sich relativ große Ozon-Variationen (27 - 100 ppbv) um die Mittelwerte (56 bzw. 64 ppbv tags bzw. nachts). Mit Mineralstaub sind sowohl die Variationen (23 - 70 ppbv) als auch die Mittelwerte (40 bzw. 37 ppbv) deutlich kleiner.

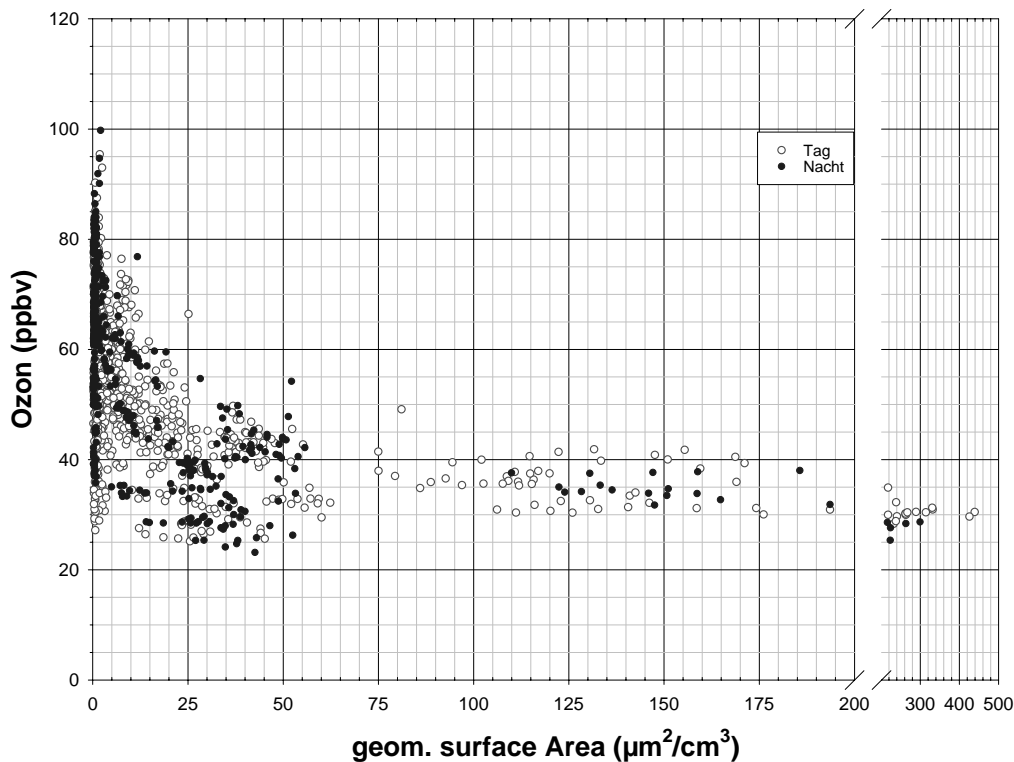


Abbildung 6.27: Korrelationsplot: Ozon vs. Fuchs-Stauboberfläche für MINATROC B. Bezogen auf die Ozonmittelwerte ohne Staub beträgt der O_3 -Rückgang während aller Staubereignisse im Mittel 29% (tags) bzw. 42% (nachts).

Welcher Pfad den Ozonrückgang bewirkte (direkte O_3 -Aufnahme am Mineralstaub oder NO_x -Rückgang aufgrund heterogener NO_y -Reaktionen) kann nicht ohne weiteres erörtert werden: Eine Ozon-Aufnahme am Mineralstaub erfolgt zwar *irreversibel*, kann aber dennoch nicht einfach diagnostiziert werden, da keine Indikatoren am Staub zurückbleiben. Bei der Aufnahme von O_3 bindet sich eines seiner äußeren O-Atome an die Stauboberfläche und bleibt zunächst dort haften, während ein O_2 -Molekül freigesetzt wird. Für das angelagerte Sauerstoffatom gibt es nun viele Reaktionspfade. Z.B. kann es mit einem weiteren O_3 reagieren und $2O_2$ freisetzen. Es kann aber auch mit einem auf gleiche Weise gebildeten O-Atom

zu O_2 reagieren. Zudem sind die Reaktionen des O-Atoms stark temperaturabhängig. (Mechanismus: [Golodets, 1983; Hanisch and Crowley, 2002].) Es existiert somit kein eindeutiger Tracer, der Aufschluss über die tatsächlich *aufgenommene* Ozonkonzentration geben könnte. Einen Hinweis liefert aber Abb. 6.27: Bei einem Anstieg der Stauboberflächenkonzentration von 0 auf etwa $25 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ nimmt [Ozon] signifikant ab. Ab ca. $25 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ bleibt der Ozonmittelwert bei konstant 35 ppbv. Ab etwa derselben Staubkonzentration ($30 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$) war HNO_3 bereits aus der Atmosphäre entfernt (s. Kap. 6.3). Es liegt somit die Vermutung nahe, dass der Ozon-Rückgang ausschließlich aus dem HNO_3 -Rückgang resultierte.

Der in der Literatur angegebene uptake coefficient γ_{Ozon} kann mit den MINATROC-B-Ergebnissen folglich nicht verifiziert werden (da eine Ozon-Aufnahme am Staub vermutlich gar nicht stattfand). Der in der Literatur gängige Wert ist abhängig von der vorherrschenden Ozonkonzentration und liegt zwischen $\gamma_{Ozon} = 3.5 \cdot 10^{-4}$ und $5.5 \cdot 10^{-6}$. Des Weiteren wird bei hohem $[O_3]$ eine Sättigung referiert [Hanisch and Crowley, 2002], ab der keine weitere Ozonaufnahme mehr möglich ist.

6.8 Anhang: Vollständiger Datensatz der Messkampagne MINATROC B

Auf den folgenden Seiten wird der vollständige Datensatz der vom MPI-K gemessenen Spurengase $\text{HNO}_3(\text{g})$ und $\text{SO}_2(\text{g})$ zusammen mit den wichtigsten Zusatzdaten als Zeitreihen präsentiert. In den Abb. 6.28 - 6.41 sind jeweils die VMR der Halbstundenmittelwerte von SO_2 und HNO_3 angegeben. Die Fehlerbalken stellen die Fluktuationen der Werte innerhalb der 30 Minuten dar. Außerdem sind die VMR von CO, NO, NO_2 und NO_y (MPI-Chemie, Mainz) und die Aerosol-Volumendichten (JRC, Ispra) für Staubpartikel (600 nm - $10 \mu\text{m}$) und kleine Partikel (6 - 600 nm) angegeben. Bei den Aerosol-Partikeln steht OPC für „Optical Particle Counter“ und DMA für „Differential Mobility Analyser“, wobei der OPC große Partikel bis $10 \mu\text{m}$ und der DMA kleine Partikel zwischen 6 - 600 nm misst. Die Differenz beider kann als Mineralstaubkonzentration betrachtet werden. Außerdem sind jeweils für denselben Zeitraum die meteorologischen Parameter sowie Ozon dargestellt (alles: IZO, Izaña). Dustevents sind gelb-schraffiert markiert. NB: In der Regel gelten für jede Kurve eigene Achsenskalierungen,

auch wenn zwei Kurven in einem Graphen stehen!

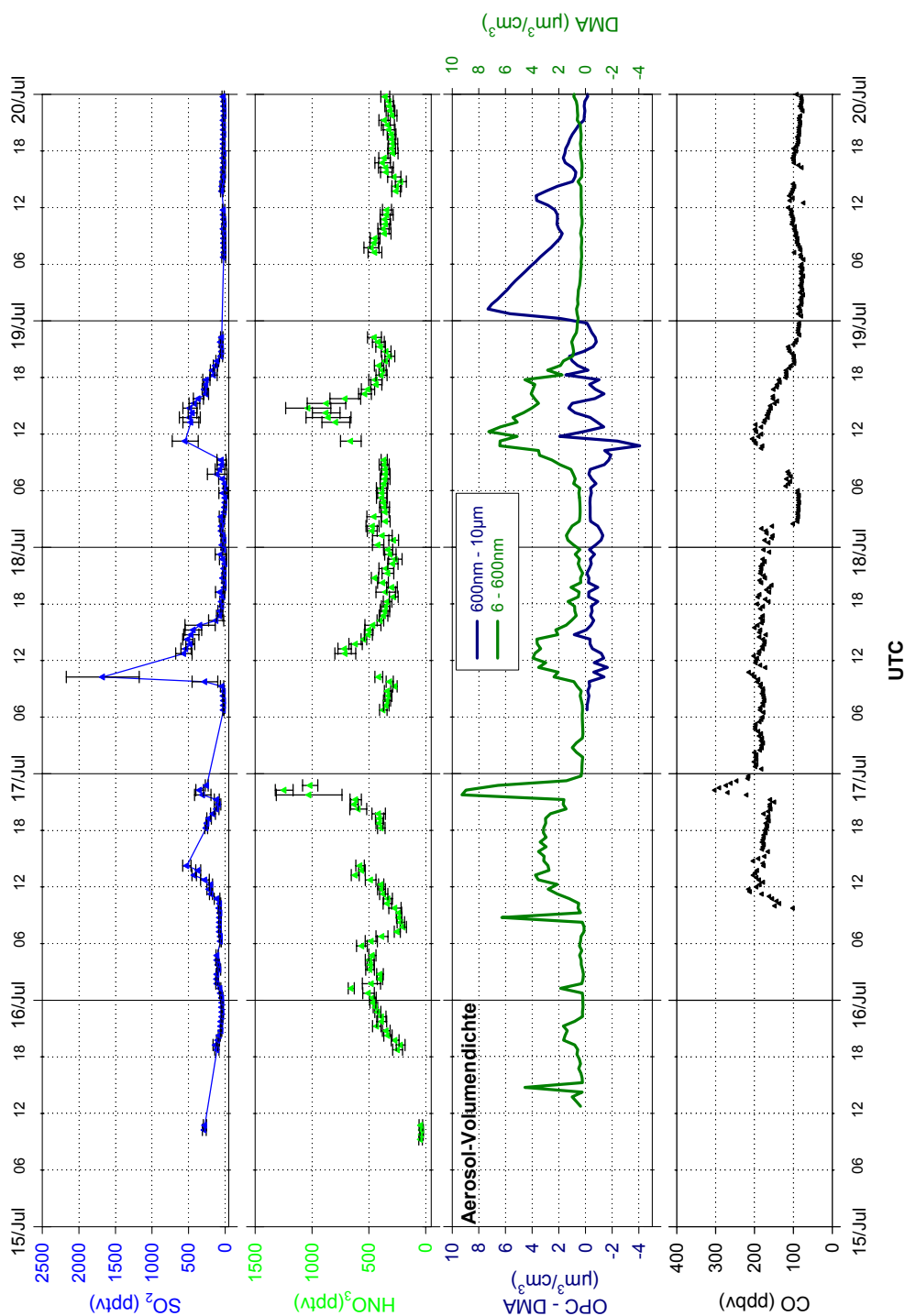


Abbildung 6.28: 15.07. - 19.07.02: Dargestellt sind die VMR der Spurengase SO_2 , HNO_3 (MPI-K, Heidelberg) und CO (MPI-Chemie, Mainz), sowie die Aerosol-Volumenkonzentrationen von Staub (OPC-DMA) und kleinen Aerosolpartikeln (DMA) (JRC, Ispra). Die SO_2 - und HNO_3 -Meßwerte entsprechen Halbstunden-Mittelwerten, deren Standardabweichungen durch die Fehlerbalken wiedergegeben werden.

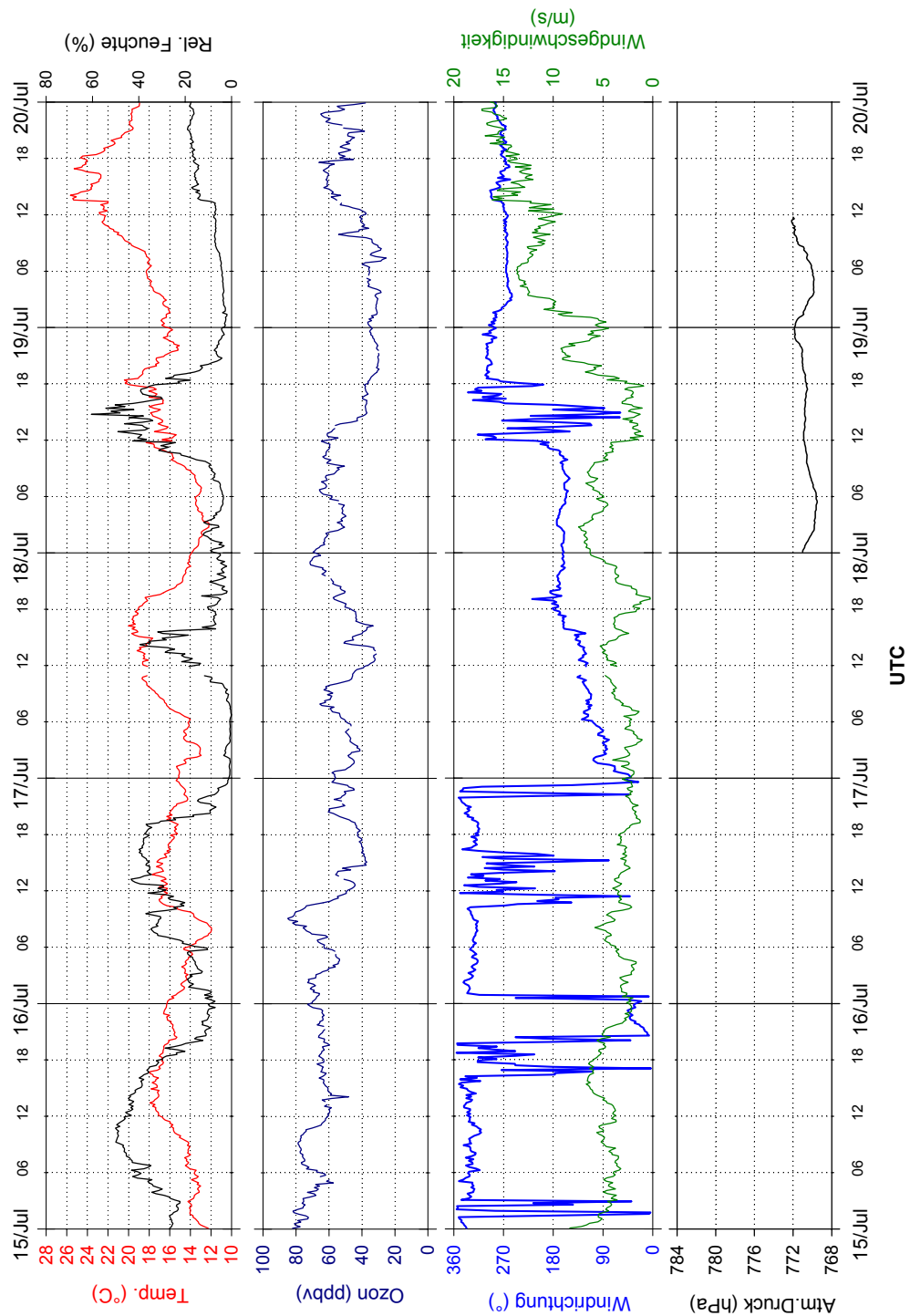


Abbildung 6.29: 15.07. - 19.07.02: Dargestellt sind die meteorologischen Zusatzdaten sowie das O_3 -VMR. Bei der Windrichtungsskala entspricht 0° bzw. 360° Norden und 90° Osten. Alle Daten stammen vom IZO, Izaña.

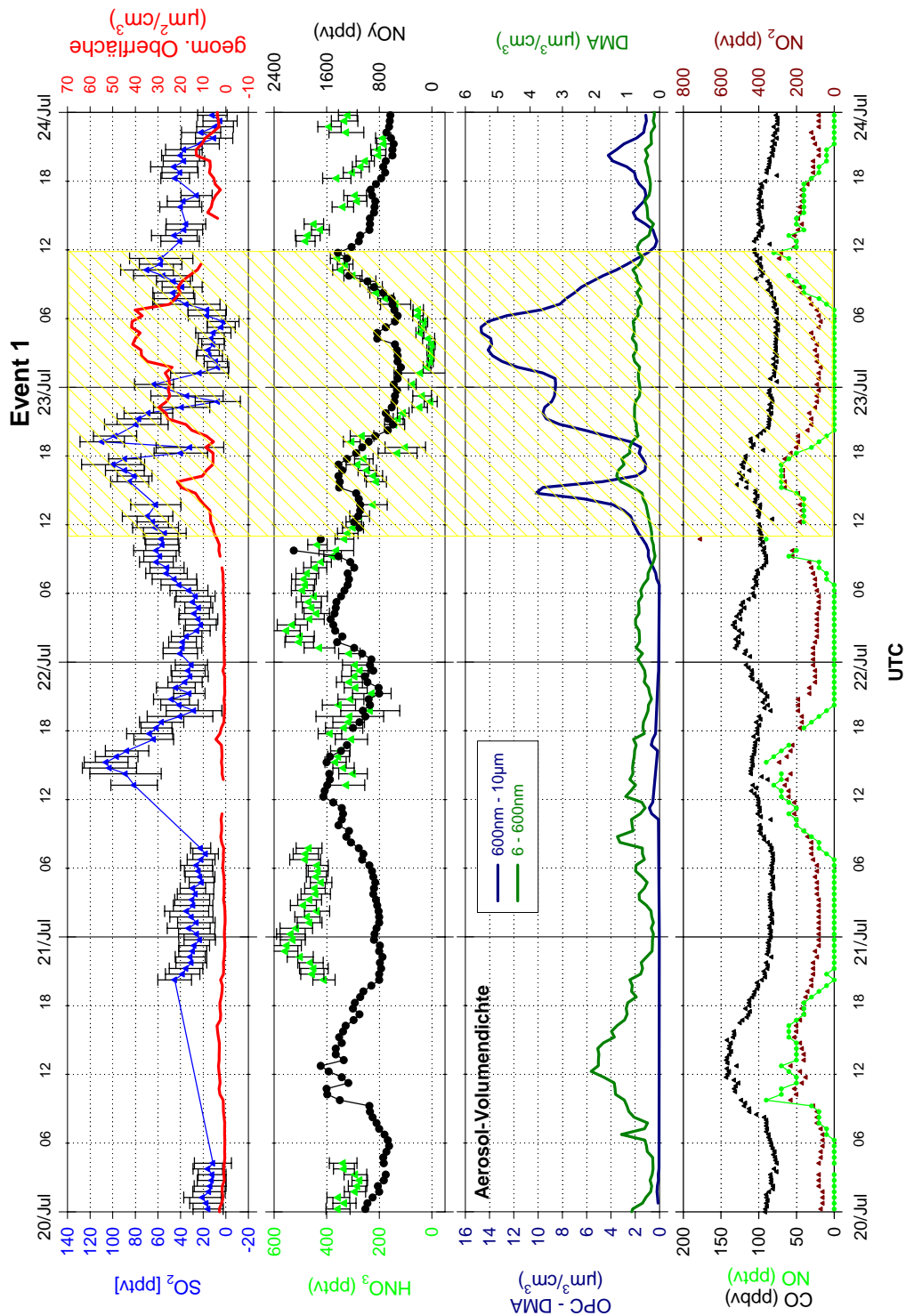


Abbildung 6.30: 20.07. - 23.07.02: Dargestellt sind die VMR der Spurengase SO_2 , HNO_3 (MPI-K, Heidelberg), CO , NO , NO_2 und NO_y (MPI-Chemie, Mainz) sowie die geometrischen Oberflächen- und Volumenkonzentrationen von Staub (OPC-DMA) und kleinen Aerosolpartikeln (DMA) (JRC, Ispra). Die SO_2 - und HNO_3 -Meßwerte entsprechen Halbstunden-Mittelwerten, deren Standardabweichungen durch die Fehlerbalken wiedergegeben werden. Dustevents sind gelb unterlegt.

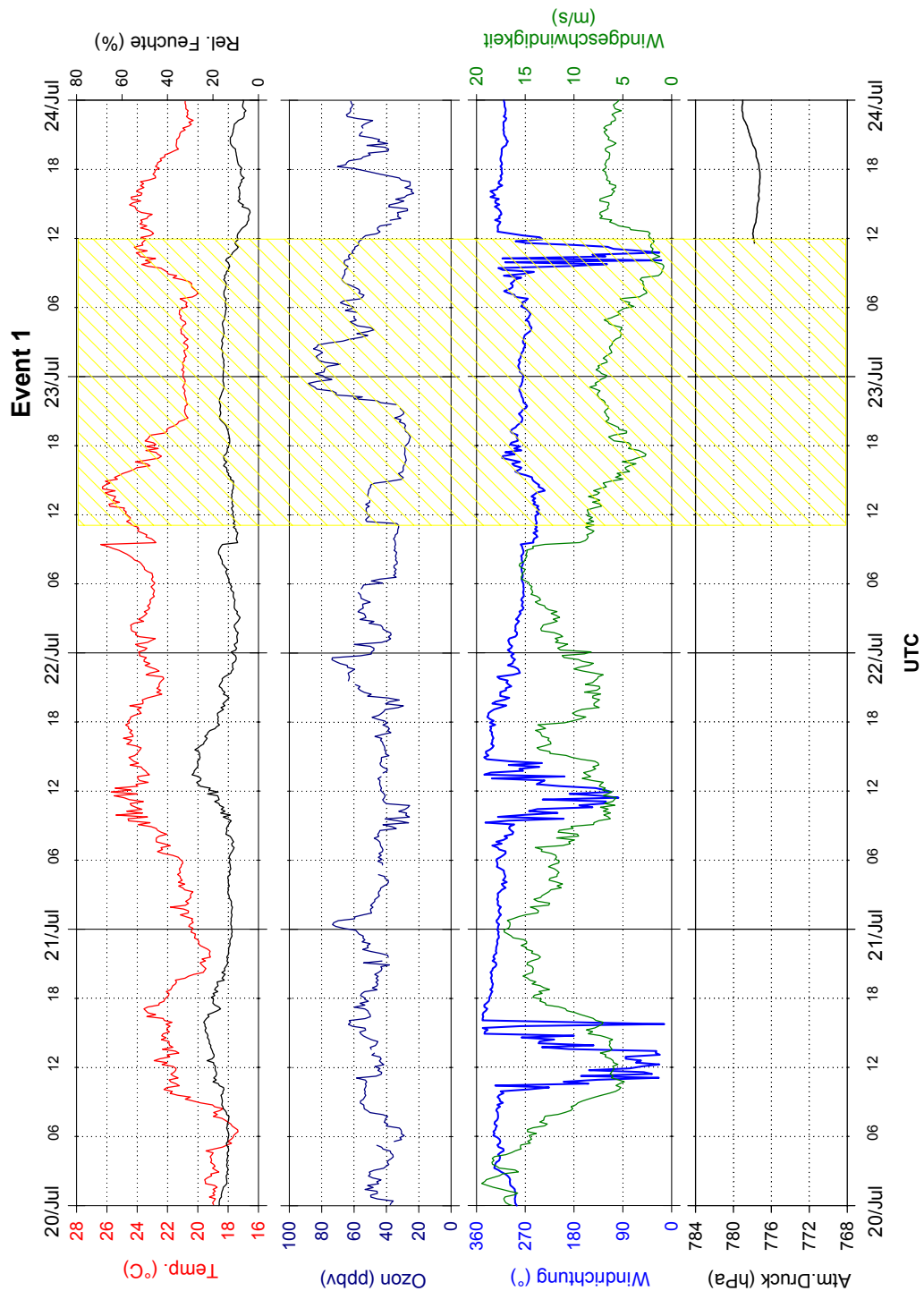


Abbildung 6.31: 20.07. - 23.07.02: Dargestellt sind die meteorologischen Zusatzdaten sowie das O_3 -VMR. Bei der Windrichtungsskala entspricht 0° bzw. 360° Norden und 90° Osten. Alle Daten stammen vom IZO, Izaña. Dustevents sind gelb unterlegt.

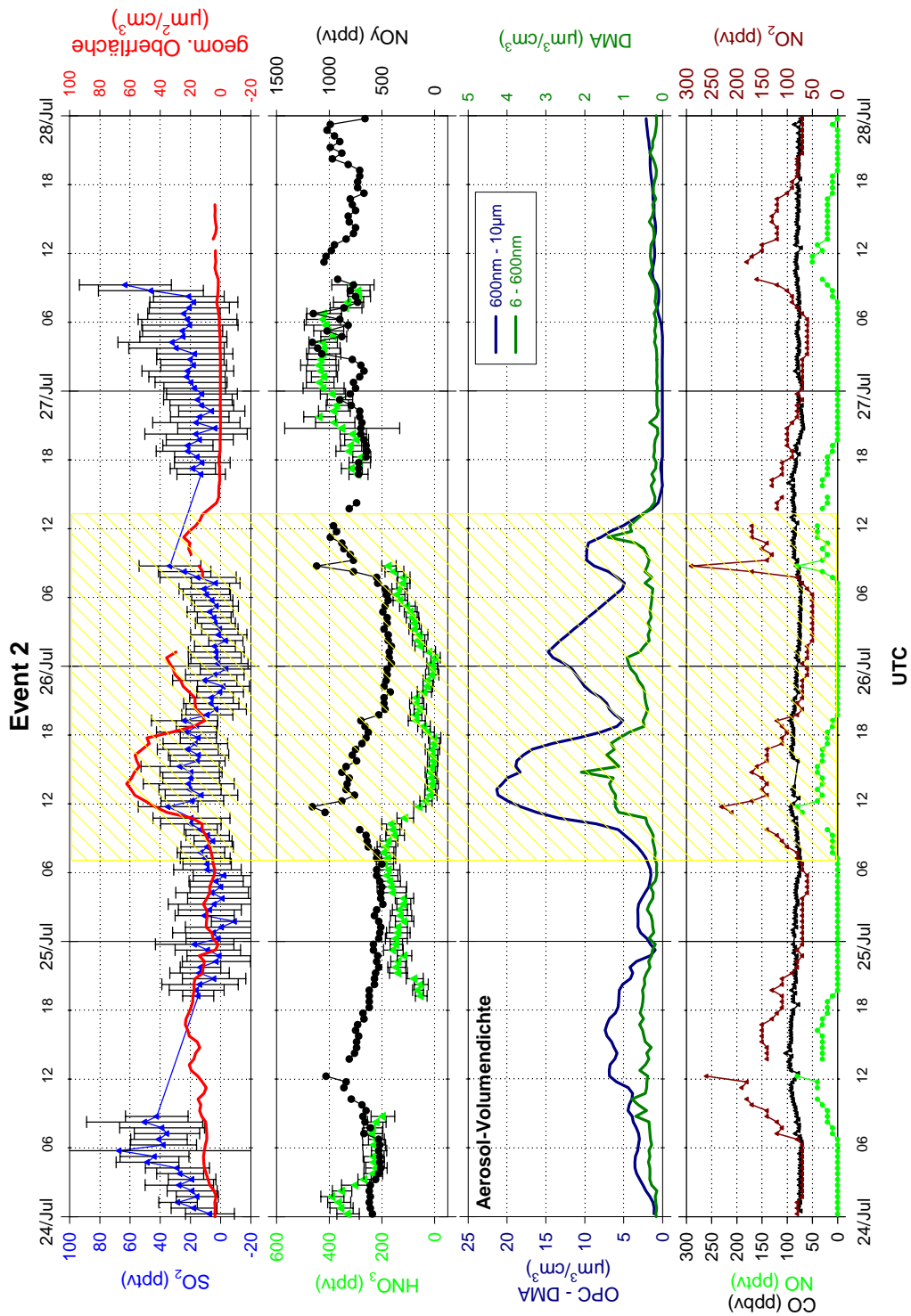


Abbildung 6.32: 24.07. - 27.07.02: Dargestellt sind die VMR der Spurengase SO₂, HNO₃ (MPI-K, Heidelberg), CO, NO, NO₂ und NO_y (MPI-Chemie, Mainz) sowie die geometrischen Oberflächen- und Volumenkonzentrationen von Staub (OPC-DMA) und kleinen Aerosolpartikeln (DMA) (JRC, Ispra). Die SO₂- und HNO₃-Meßwerte entsprechen Halbstunden-Mittelwerten, deren Standardabweichungen durch die Fehlerbalken wiedergegeben werden. Dustevents sind gelb unterlegt.

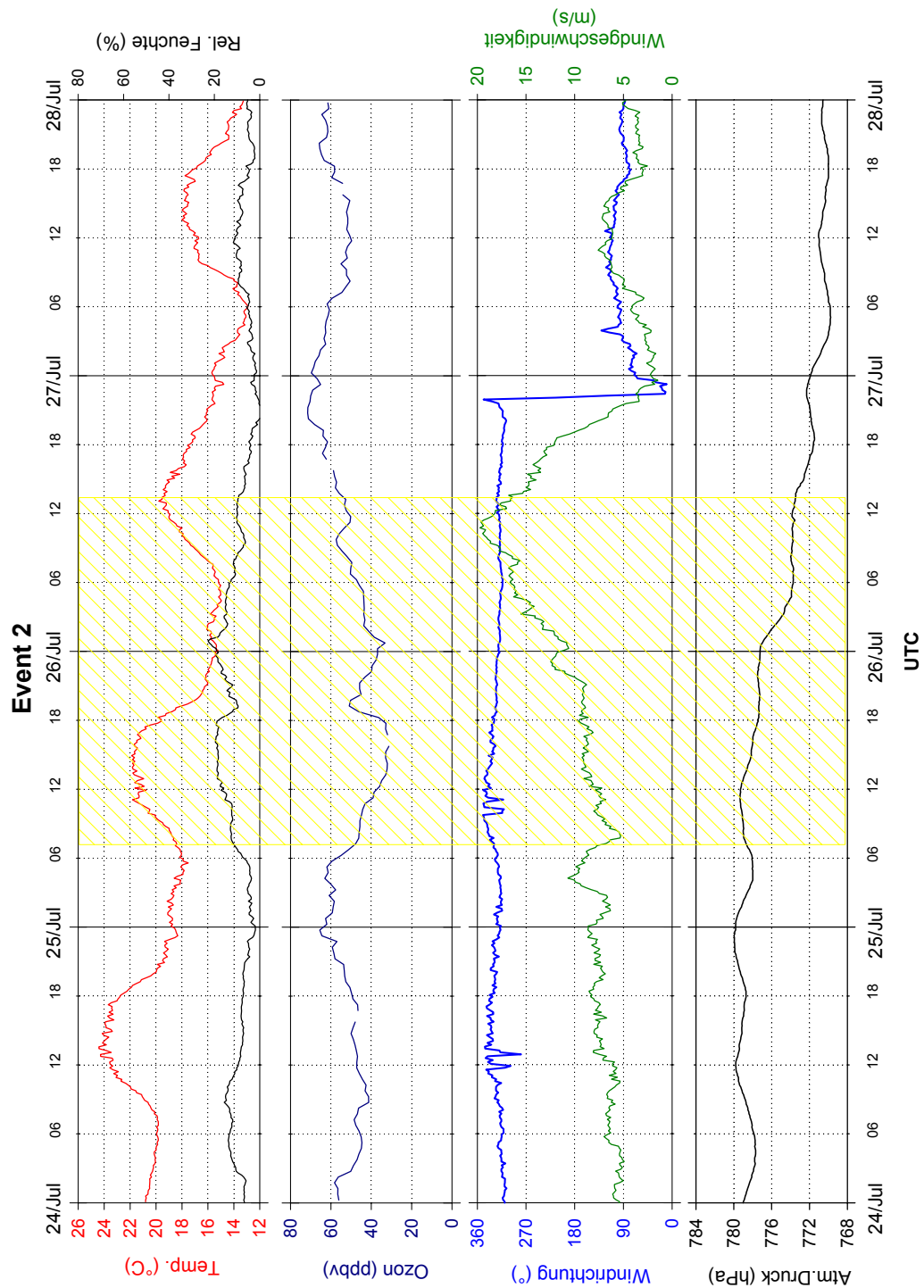


Abbildung 6.33: 24.07. - 27.07.02: Dargestellt sind die meteorologischen Zusatzdaten sowie das O_3 -VMR. Bei der Windrichtungsskala entspricht 0° bzw. 360° Norden und 90° Osten. Alle Daten stammen vom IZO, Izaña. Dustevents sind gelb unterlegt.

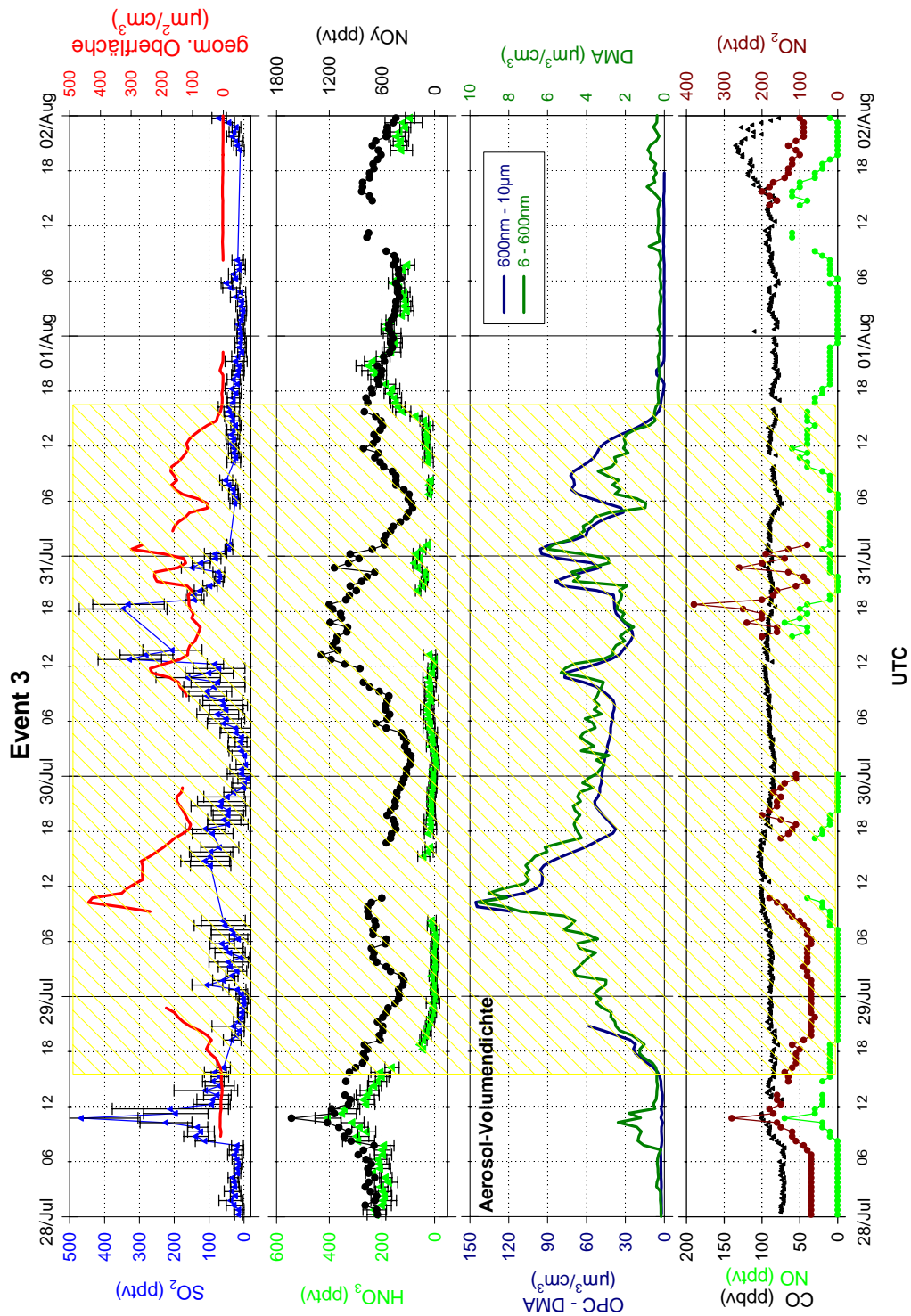


Abbildung 6.34: 28.07. - 01.08.02: Dargestellt sind die VMR der Spurengase SO_2 , HNO_3 (MPI-K, Heidelberg), CO , NO , NO_2 und NO_y (MPI-Chemie, Mainz) sowie die geometrischen Oberflächen- und Volumenkonzentrationen von Staub (OPC-DMA) und kleinen Aerosolpartikeln (DMA) (JRC, Ispra). Die SO_2 - und HNO_3 -Meßwerte entsprechen Halbstunden-Mittelwerten, deren Standardabweichungen durch die Fehlerbalken wiedergegeben werden. Dustevents sind gelb unterlegt.

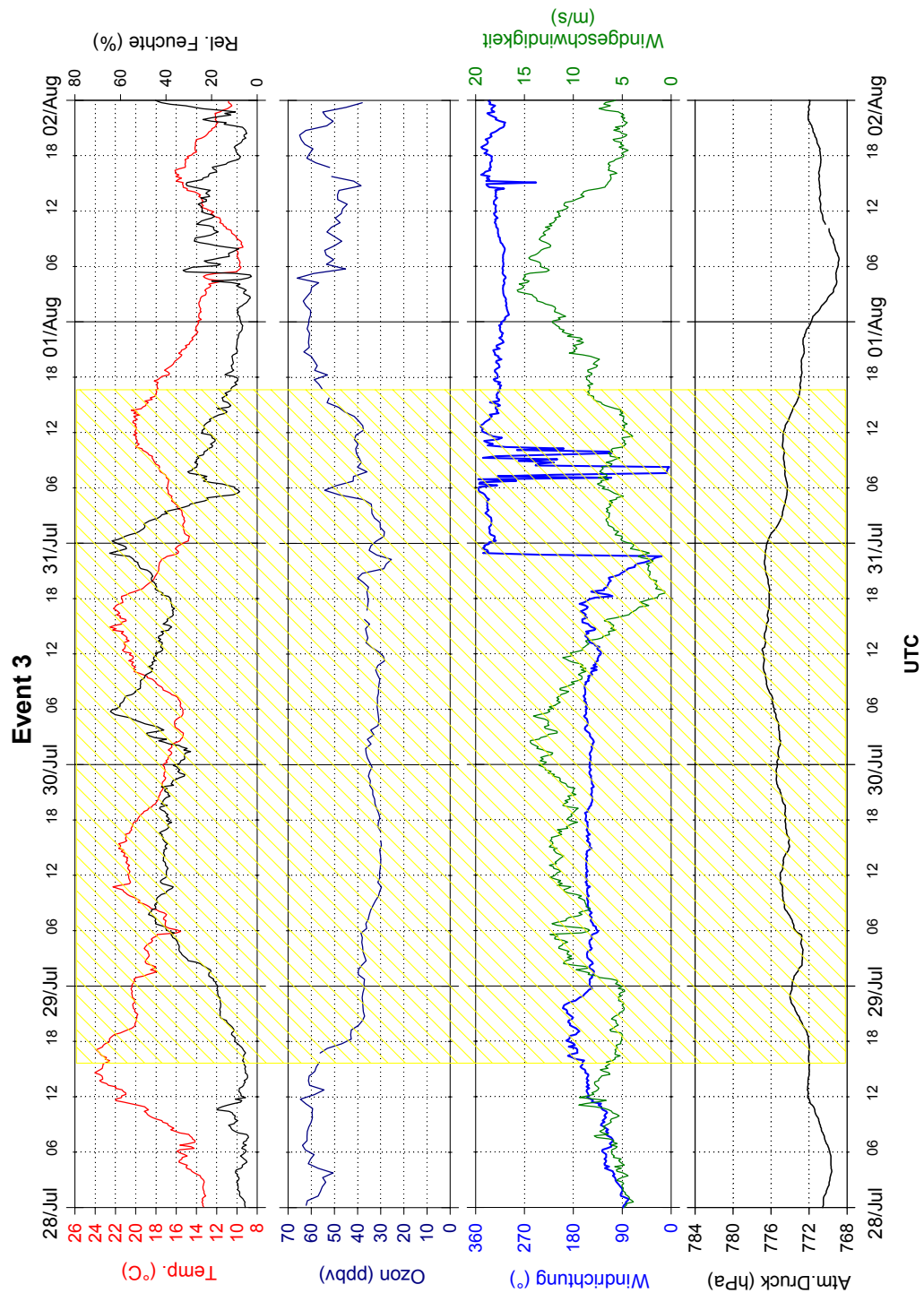


Abbildung 6.35: 28.07. - 01.08.02: Dargestellt sind die meteorologischen Zusatzdaten sowie das O_3 -VMR. Bei der Windrichtungsskala entspricht 0° bzw. 360° Norden und 90° Osten. Alle Daten stammen vom IZO, Izaña. Dustevents sind gelb unterlegt.

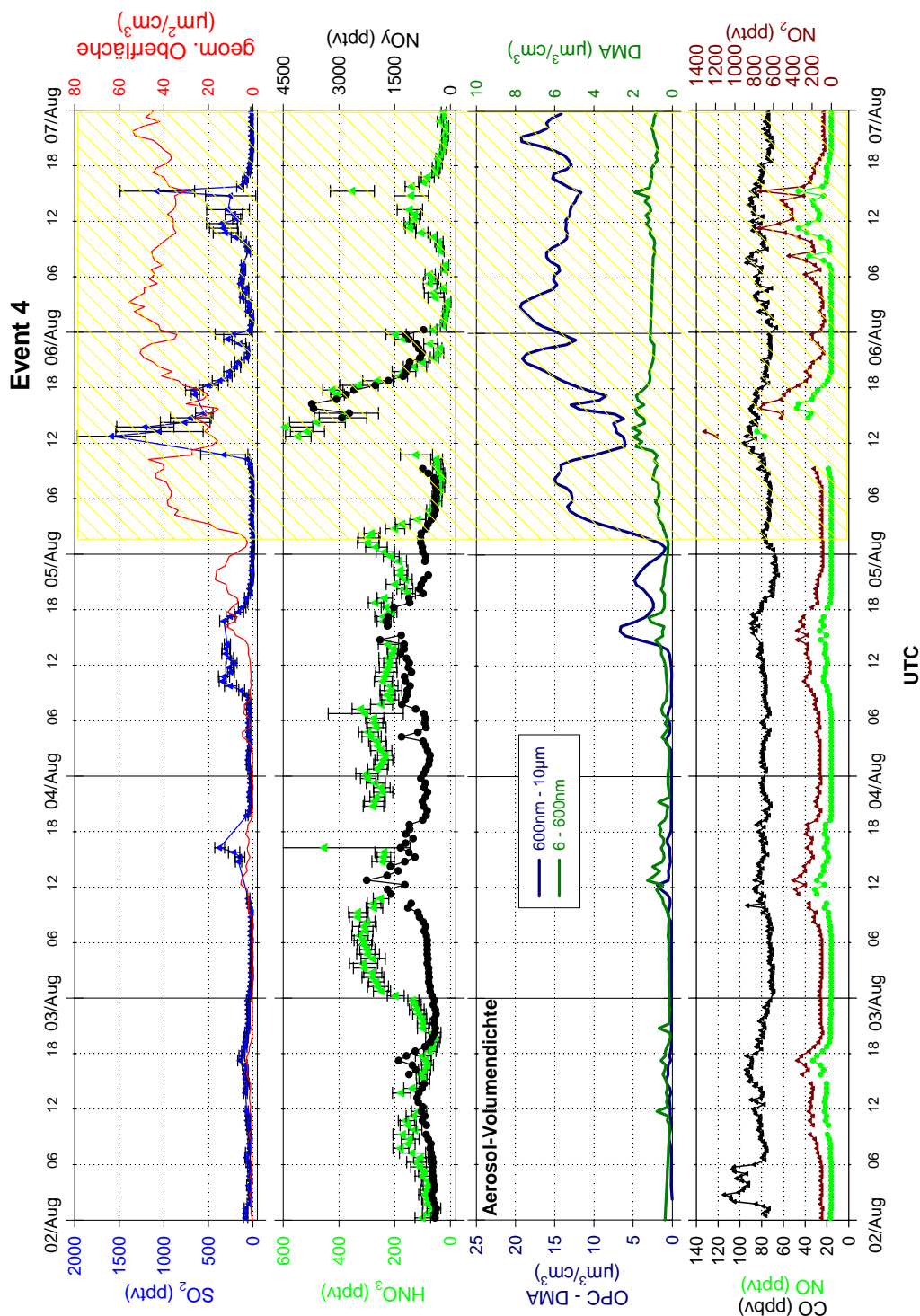


Abbildung 6.36: 02.08. - 06.08.02: Dargestellt sind die VMR der Spurengase SO₂, HNO₃ (MPI-K, Heidelberg), CO, NO, NO₂ und NO_y (MPI-Chemie, Mainz) sowie die geometrischen Oberflächen- und Volumenkonzentrationen von Staub (OPC-DMA) und kleinen Aerosolpartikeln (DMA) (JRC, Ispra). Die SO₂- und HNO₃-Meßwerte entsprechen Halbstunden-Mittelwerten, deren Standardabweichungen durch die Fehlerbalken wiedergegeben werden. Dustevents sind gelb unterlegt.

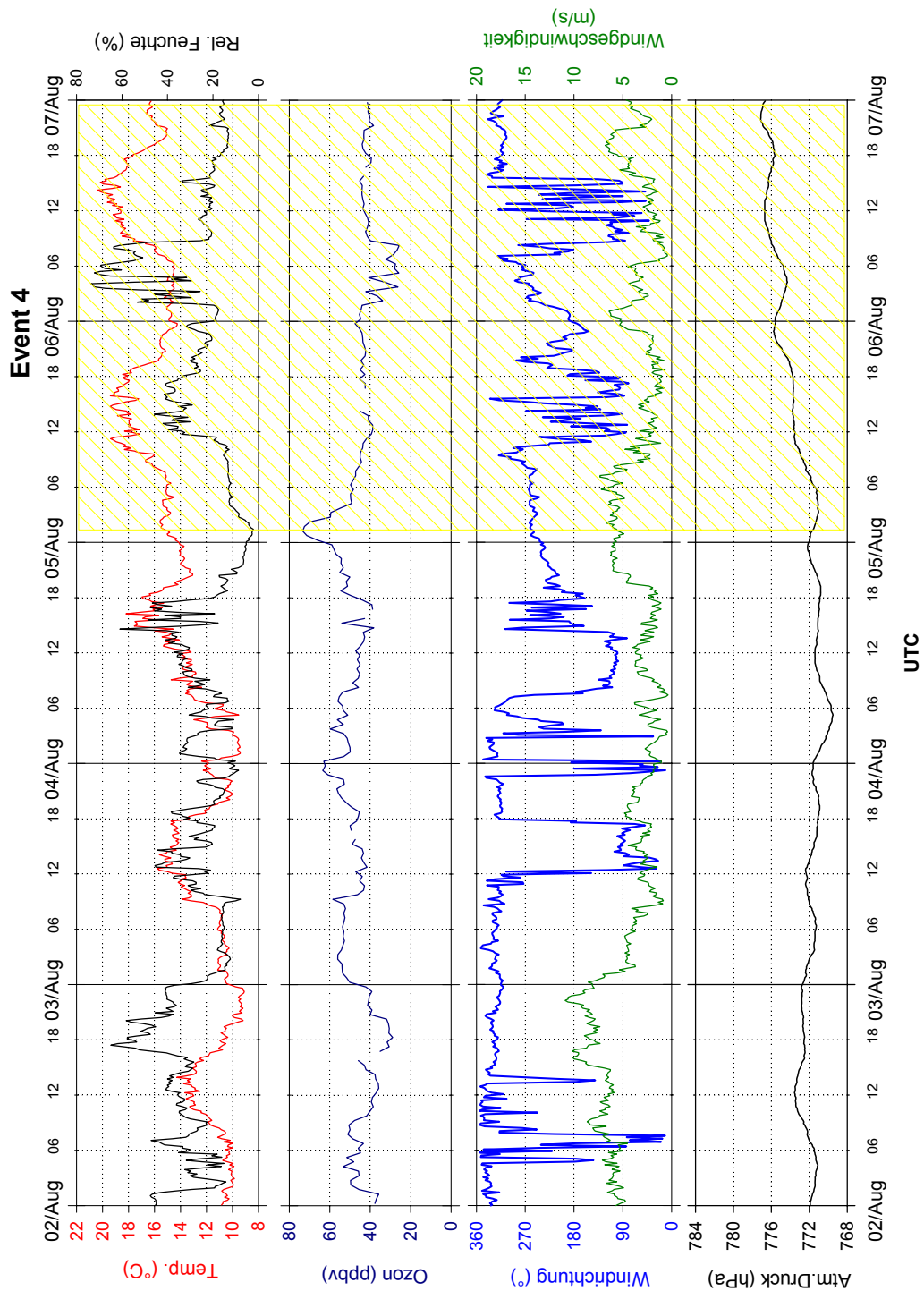


Abbildung 6.37: 02.08. - 06.08.02: Dargestellt sind die meteorologischen Zusatzdaten sowie das O_3 -VMR. Bei der Windrichtungsskala entspricht 0° bzw. 360° Norden und 90° Osten. Alle Daten stammen vom IZO, Izaña. Dustevents sind gelb unterlegt.

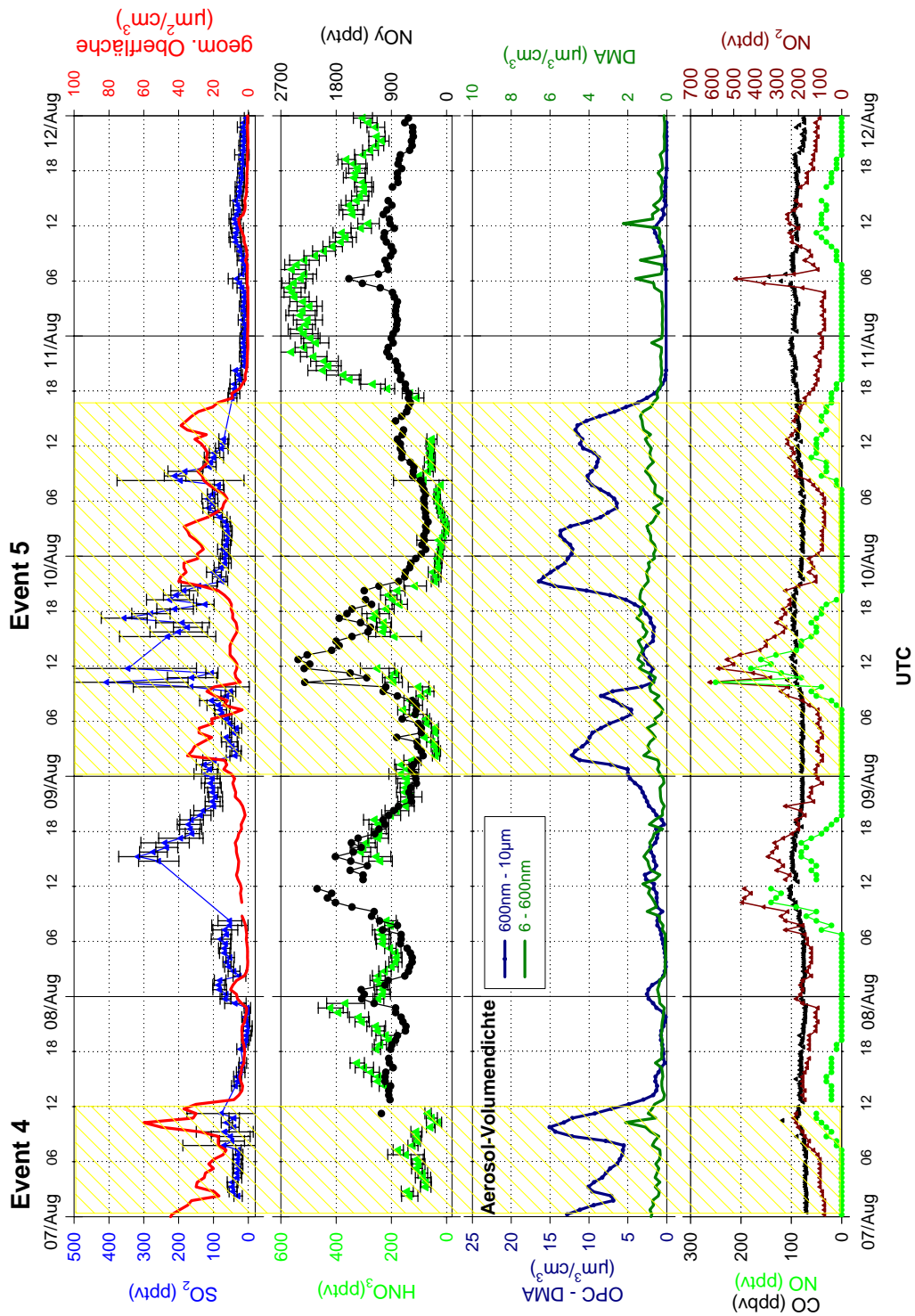


Abbildung 6.38: 07.08.-11.08.02: Dargestellt sind die VMR der Spurengase SO_2 , HNO_3 (MPI-K, Heidelberg), CO, NO, NO_2 und NO_y (MPI-Chemie, Mainz) sowie die geometrischen Oberflächen- und Volumenkonzentrationen von Staub (OPC-DMA) und kleinen Aerosolpartikeln (DMA) (JRC, Ispra). Die SO_2 - und HNO_3 -Messwerte entsprechen Halbstunden-Mittelwerten, deren Standardabweichungen durch die Fehlerbalken wiedergegeben werden. Dustevents sind gelb unterlegt.

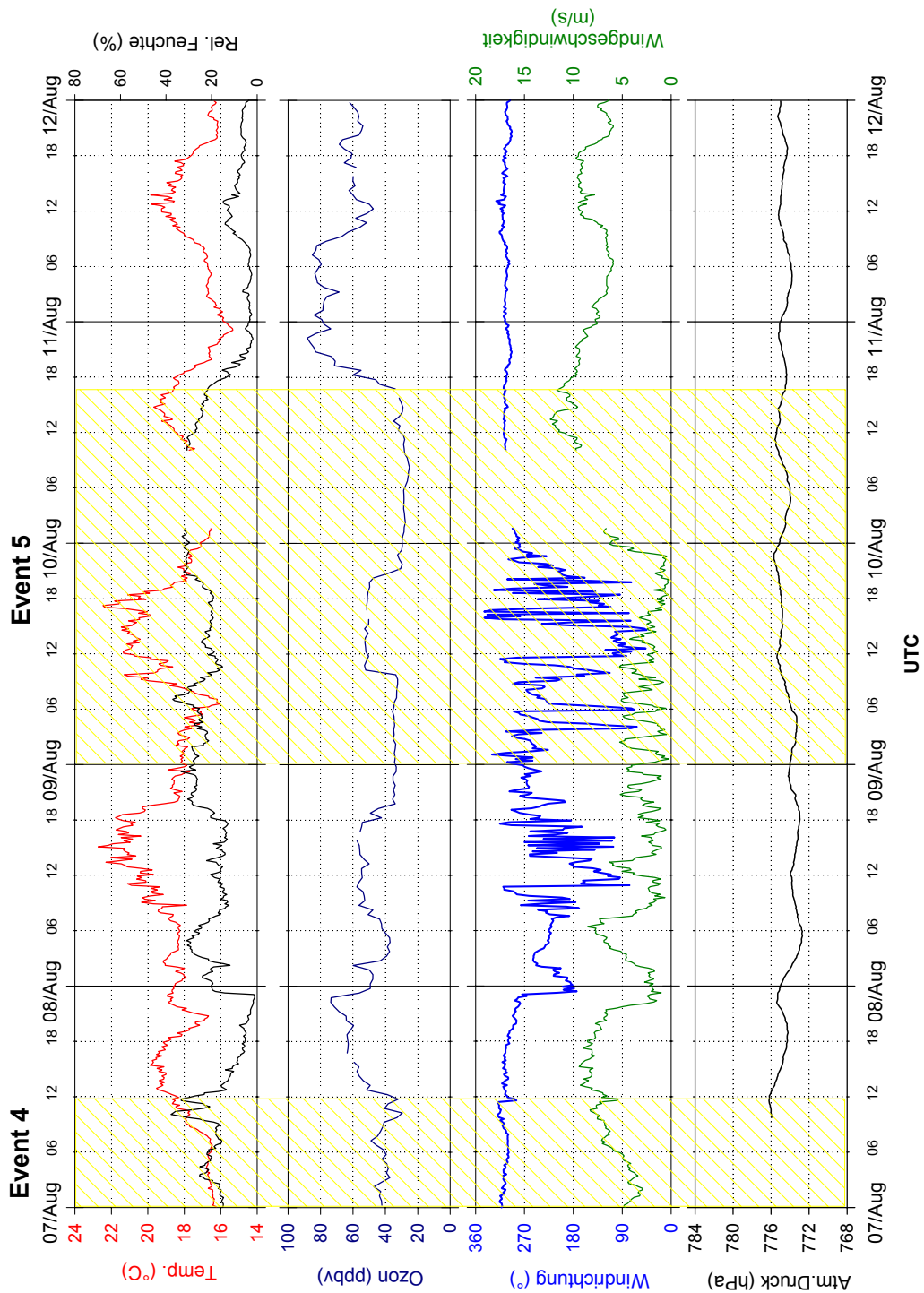


Abbildung 6.39: 07.08.-11.08.02: Dargestellt sind die meteorologischen Zusatzdaten sowie das O_3 -VMR. Bei der Windrichtungsskala entspricht 0° bzw. 360° Norden und 90° Osten. Alle Daten stammen vom IZO, Izaña. Dustevents sind gelb unterlegt.

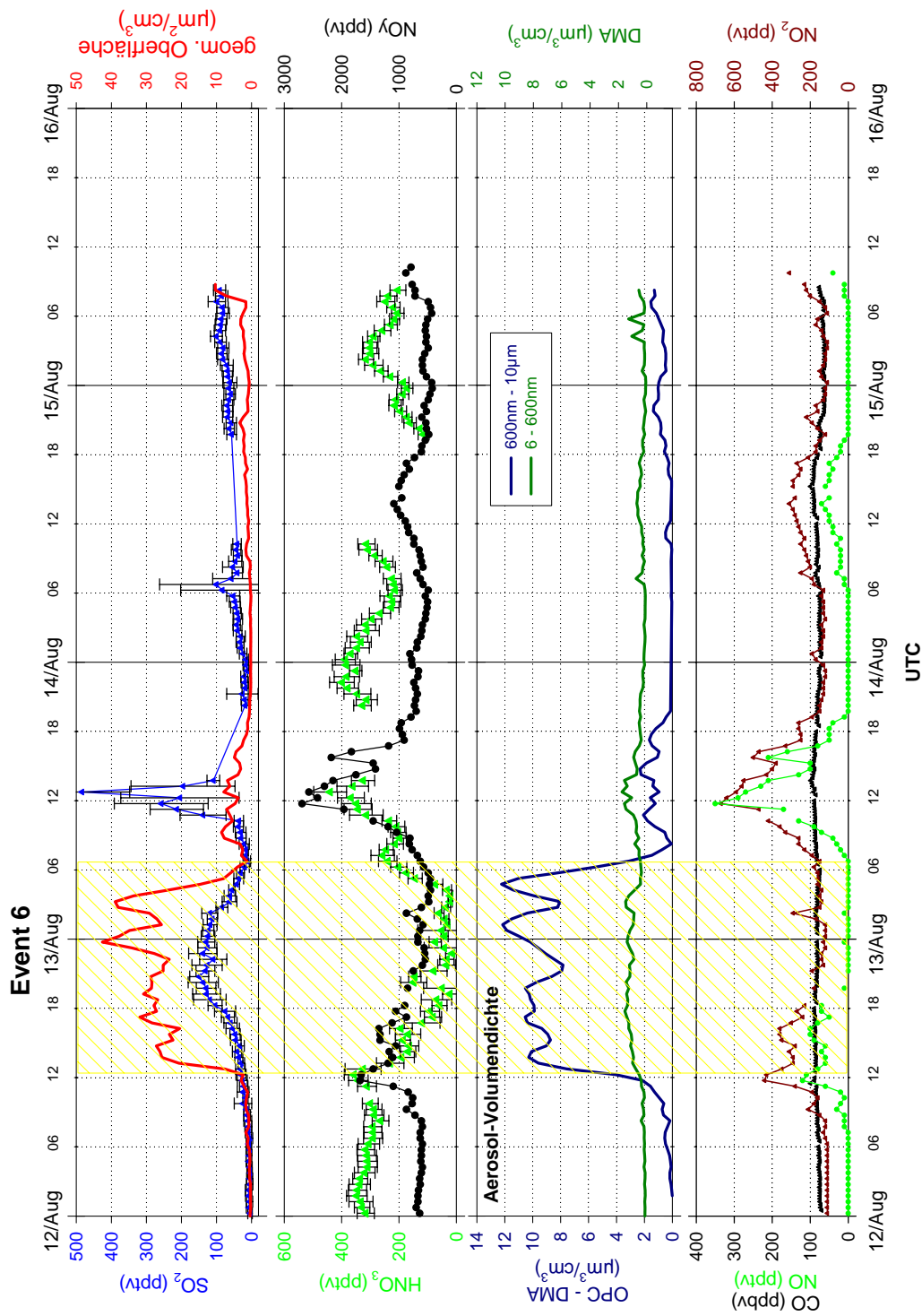


Abbildung 6.40: 12.08. - 15.08.02: Dargestellt sind die VMR der Spurengase SO_2 , HNO_3 (MPI-K, Heidelberg), CO , NO , NO_2 und NO_y (MPI-Chemie, Mainz) sowie die geometrischen Oberflächen- und Volumenkonzentrationen von Staub (OPC-DMA) und kleinen Aerosolpartikeln (DMA) (JRC, Ispra). Die SO_2 - und HNO_3 -Meßwerte entsprechen Halbstunden-Mittelwerten, deren Standardabweichungen durch die Fehlerbalken wiedergegeben werden. Dustevents sind gelb unterlegt.

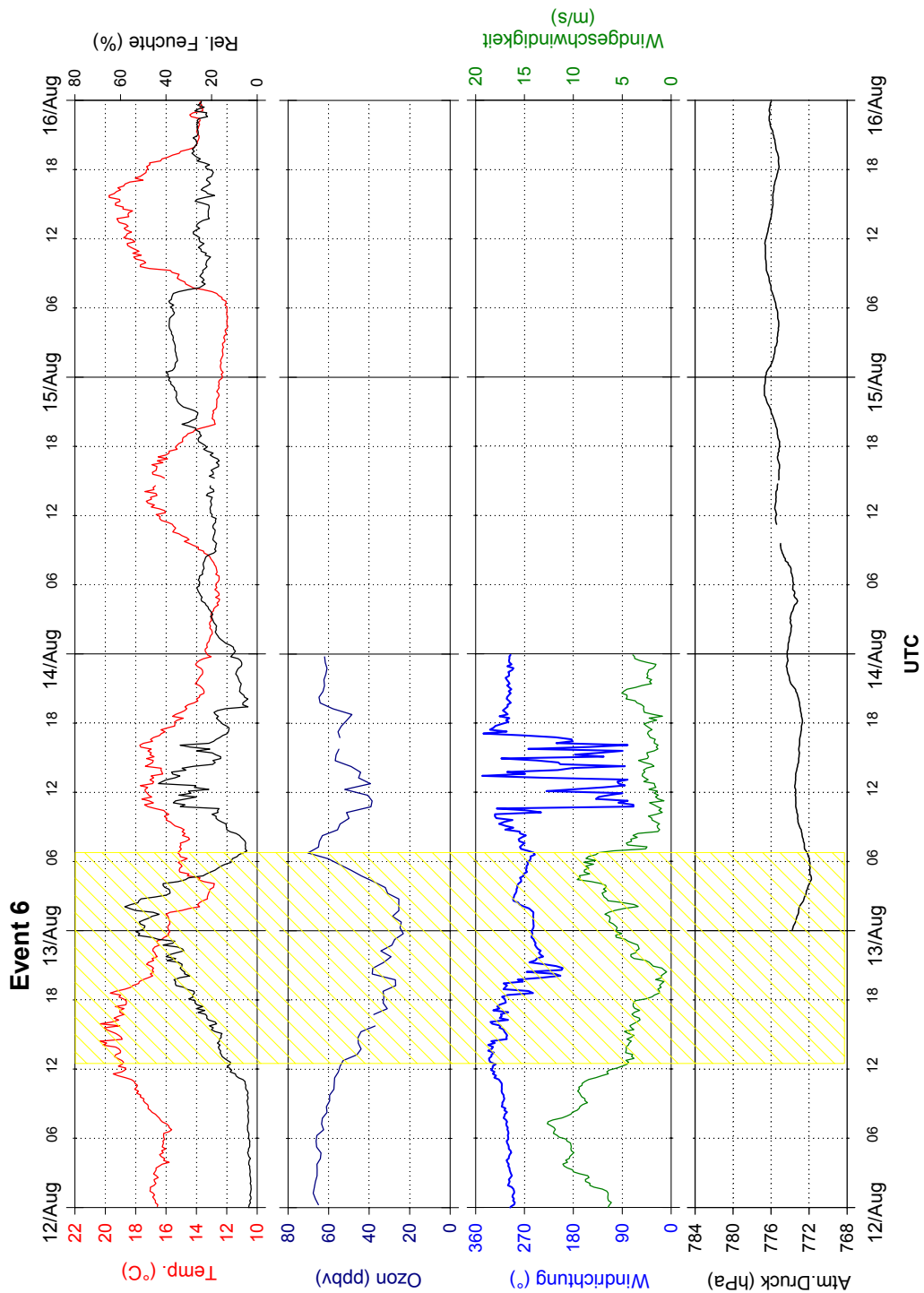


Abbildung 6.41: 12.08. - 15.08.02: Dargestellt sind die meteorologischen Zusatzdaten sowie das O₃-VMR. Bei der Windrichtungsskala entspricht 0° bzw. 360° Norden und 90° Osten. Alle Daten stammen vom IZO, Izaña. Dustevents sind gelb unterlegt.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich im Wesentlichen mit der Vorbereitung, Durchführung, Datenauswertung und Interpretation der Ergebnisse des zweiten Teils der Messkampagne MINATROC (Mineral dust and tropospheric chemistry). Bei MINATROC handelt es sich um ein von der EU finanziertes internationales Projekt (5. Forschungsrahmenprogramm (EVK2-CT-1999-00003)) zur Untersuchung des Einflusses von Mineralstaub auf Schadstoffe und klimarelevante Spurengase in der Atmosphäre.

Der erste Teil der MINATROC-Kampagne (MINATROC A) fand von Mai - Juli 2000 auf dem höchsten Berg der nördlichen Apenninen, dem Monte Cimone statt. Die Resultate von MINATROC A wurden bereits bei [Umann, 2001; Hanke et al., 2003; Balkanski et al., 2003] besprochen. Der zweite Teil der Kampagne (MINATROC B) fand im Juli/August 2002 in Izaña, 2367 m üdM, Teneriffa, statt. Ziel von MINATROC B war es, verschmutzte Luftmassen aus dem europäischen Raum nach dem Kontakt mit frischem, chemisch noch unverändertem Mineralstaub aus Nordafrika am Messort Izaña zu untersuchen. Unsere Gruppe befasste sich mit der Messung der Spurengase Salpetersäure (HNO_3) und Schwefeldioxid (SO_2).

Der Nachweis dieser Spurengase erfolgte über die CIMS-Methode (Chemische Ionisations-MassenSpektrometrie): HNO_3 und SO_2 gelangen über einen Gebläseeinlass und eine Kalibrierleitung in den Strömungsreaktor, wo sie mit in einer Ionenquelle erzeugten Eduktionen reagieren. Nach einer festen Reaktionszeit werden die Produktionen in einem in unserer Gruppe entwickelten und gebauten linearen Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) detektiert.

Das Einlasssystem (bestehend aus Gebläseeinlass und Kalibrierleitung) wurde im Rahmen dieser Arbeit entworfen und insbesondere auf die schwierige Messung des „klebrigen“ Spurengases HNO_3 angepasst. HNO_3 -Verluste an den Wänden der Rohre und Leitungen konnten durch die Verwendung eines Gebläseeinlasses, der die bislang verwendete ca. 4 m lange Sammelleitung ersetzte, reduziert werden. Des Weiteren stellte der Gebläseeinlass sicher, dass kein (unerwünschter) HNO_3 -Beitrag aus der *festen* Phase in den Strömungsreaktor

gelangte. Denn z.B. ammoniumnitratreiche Aerosolpartikel können unter Strömungsreaktorbedingungen (d.h. 50 hPa und 32 °C) verdampfen und dabei HNO_3 freisetzen, welches sich dem Gasphasen- HNO_3 überlagert. Aufgrund der großen Strömungsgeschwindigkeit im Gebläseeinlass können aber die im Vergleich zu den HNO_3 -Gasmolekülen deutlich schwereren und somit trägen Aerosolpartikel nicht den Stromlinien in die Messapparatur folgen. Dass auf diese Weise nur Gasphasen- HNO_3 gemessen wird, konnte gezeigt werden, indem mittels eines Atomizers vor der Haupteinlassdüse eine Ammoniumnitrat-Aerosolverteilung erzeugt wurde, die bei genügend großen Strömungsgeschwindigkeiten im Gebläseeinlass nicht mehr von der CIMS-Sonde nachgewiesen wurde. Schließlich wurde anhand eines (kalibrierten) Alternativeinlasses gezeigt, dass die Spurengasverluste durch Adsorptionsprozesse an der Bewandung des Gebläseeinlasses vernachlässigbar sind.

In einer weiteren Untersuchung wurde gezeigt, dass die Kalibrierleitung, und insbesondere der aus technischen Gründen nicht zu kalibrierende Teil dieser Leitung, keinen negativen Einfluss bezüglich Ad- und Desorptionsprozesse auf die Spurengasmessung hat. Experimente mit verschiedenen Längen der Kalibrierleitung ergaben keinen signifikanten Unterschied in der detektierten HNO_3 -Konzentration, was auf das inerte Leitungsmaterial (Teflon) zurückzuführen ist, welches HNO_3 -Wandverluste stark unterdrückt.

Ein technisches Problem während der MINATROC-B-Kampagne teilte diese in 3 Blöcke. Das Problem wurde durch den Wechsel der Ionenquelle und eine Neu-Justierung der Steuer elektronik für das QMS gelöst. Dies bedingte aber auch eine Auswertung der Messdaten in 3 Blöcken. Es zeigte sich, dass die unterschiedlichen Messbedingungen innerhalb der Blöcke zu verschiedenen Geräte-Untergründen und Kalibrationsfaktoren führten, was bei der Datenauswertung zu berücksichtigen war. Dies zeigt aber auch, dass regelmäßige Kalibrationen und Untergrundmessungen unerlässlich sind. Solche diagnostischen Messungen wurden vor MINATROC B im Labor und während bzw. nach der Kampagne auf Teneriffa durchgeführt. Es ergaben sich zum Teil starke Abhängigkeiten der HNO_3 - bzw. SO_2 -Untergründe und -Kalibrationsfaktoren vom jeweiligen atmosphärischen Wasserdampfgehalt. Begründet wird dies einerseits in der wasserdampfabhängigen Verteilung der Massenlinien solcher Ionen, deren Hydrate sich den HNO_3 - bzw. SO_2 -Linien im QMS überlagern und andererseits in einem feuchteabhängigen Ad- und Desorptionsverhalten insbesondere von HNO_3 an den Rohr- und Leitungswänden. Bezüglich dieser diagnostischen Messungen wurden in der vorliegenden Arbeit nur die Ergebnisse zusammengetragen. Detaillierte Beschreibungen diesbezüglich fanden bereits im Rahmen einer Diplomarbeit über MINATROC B statt [Schaal, 2003].

Bei MINATROC B konnte in insgesamt sechs Zeiträumen ein Mineralstaubtransport vom afrikanischen Kontinent zum Messort Izaña verzeichnet werden (im Folgenden als Staubereignis bezeichnet). Bezüglich $[\text{HNO}_3]$ konnte für jedes einzelne Staubereignis ein Rückgang bis

auf die Nachweisgrenze konstatiert werden. Die wichtigsten Prozesse, die generell Einfluss auf atmosphärisches HNO_3 haben können, wurden mit dem Ergebnis untersucht, dass der HNO_3 -Rückgang mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschließlich auf die heterogene Reaktion mit dem Mineralstaub zurückzuführen ist. Weiter konnte erstmals aus den Daten einer *Feld*-Messung die den Aufnahmeprozess charakterisierende Größe, der uptake coefficient γ_{HNO_3} , bestimmt werden. Dieser ist relevant für globale Modellierungen des Klimas. Verschiedene Gruppen modellierten unter Berücksichtigung heterogener Reaktionen einen Rückgang des klimawirksamen Spurengases Ozon um bis zu 30% [de Reus et al., 2000; Liao et al., 2003]. Durch eine Simulation der bei MINATROC B gemessenen HNO_3 -Abnahme während der Dustevents wurde der uptake coefficient innerhalb einer oberen und unteren Grenze bestimmt: $\gamma_{\text{HNO}_3} = 0.010 - 0.033$. Dabei ist $\gamma_{\text{HNO}_3} = 0.033$ der wahrscheinlichste Wert („best guess“). Mit diesem Wert konnte der HNO_3 -Rückgang für jedes einzelne der sechs Dustevents simuliert werden. Dies führt zu dem Schluss, dass die HNO_3 -Aufnahme entweder nicht entscheidend von der Staubzusammensetzung abhängt, oder aber dass sie bei allen Staubereignissen recht ähnlicher Natur war. Letzteres ist wahrscheinlicher, da der Staubeintrag vermutlich immer nahe der afrikanischen Nordwestküste stattfand und der Mineralstaub damit immer aus derselben Quellregion stammte. Andererseits ergab ein Vergleich mit der Messkampagne MINATROC A, dass γ_{HNO_3} dort aus bislang noch nicht einwandfrei geklärten Gründen deutlich größer war als bei MINATROC B. Als wahrscheinlichste Ursache wird eine starke Feuchteabhängigkeit von γ_{HNO_3} angenommen: Bei MINATROC B betrug die mittlere relative Feuchte während der Dustevents etwa 20%, bei MINATROC A hingegen etwa 70%. [Goodman et al., 2000] zufolge beschränkt sich die HNO_3 -Mineralstaub-Reaktion in einer feuchten Atmosphäre nicht nur auf die Stauboberfläche, sondern findet auch im Staubvolumen statt. Das führt aber zu einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit.

Im Vergleich mit der Literatur liegt der hier bestimmte uptake coefficient ($\gamma_{\text{HNO}_3} = 0.033$) im Bereich des aus Labormessungen stammenden Wertes von [Hanisch and Crowley, 2001], die $\gamma_{\text{HNO}_3} = 0.1$ maßen. Allerdings handelt es sich bei den Staubproben im Labor häufig entweder um „künstlichen“ Staub (z.B. reines CaCO_3), oder um Originalproben, die in der Sahara gesammelt wurden und infolge langer Lager- bzw. Transportzeiten bereits chemisch verändert sind. Weiterhin sind die Konzentrationen sowohl der Spurengase als auch der Staubproben im Labor aus technischen Gründen um Größenordnungen erhöht gegenüber den atmosphärischen Konzentrationen. Eine gewisse Abweichung der uptake coefficients wird folglich erwartet.

Bezüglich SO_2 ist die Situation eine ganz andere: Bei vier von sechs Staubereignissen konnte keine Korrelation zwischen SO_2 und Mineralstaub festgestellt werden. Bei einem Dustevent war die Korrelation sogar positiv und lediglich bei Event 1 wurde mit steigender Staubkonzentration ein SO_2 -Rückgang verzeichnet. Aber selbst für Event 1 gibt es Hinweise auf

einen SO_2 -Rückgang, lediglich aufgrund weniger verschmutzter Luftmassen. Für kleine relative Feuchten ist dieses Ergebnis konsistent mit der unter Modellierern gängigen Theorie eines stark feuchteabhängigen γ_{SO_2} . Aber auch bei großen Feuchten während der Staubereignisse, bei denen γ_{SO_2} [Dentener et al., 1996] zufolge von 0.0003 auf 0.1 steigen sollte, blieb das gemessene SO_2 -VMR von der Staubkonzentration unbeeinflusst. Eine mögliche Ursache dafür könnte in der Staubzusammensetzung liegen. Dentener zufolge ist eine SO_2 -Aufnahme am Mineralstaub erst dann möglich, falls dessen Alkalinität genügend groß ist. Informationen über die Staubzusammensetzung, die Schlüsse hierüber erlaubten, wurden von Kampagnenpartnern gemessen, liegen zur Zeit noch nicht vor.

Eine Spurengas-Mineralstaub-Antikorrelation wurde nur beim HNO_3 beobachtet. In dieser Arbeit wurde zwar gezeigt, dass diese Antikorrelation mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine heterogene Mineralstaub-Spurengas-Reaktion zurückzuführen ist. Den gesicherten Beweis für eine HNO_3 -Aufnahme können aber nur so genannte Lagrange-Experimente erbringen, bei denen anhand von Trajektorien-Rechnungen staubreiche Luftmassen z.B. mit einem Forschungsflugzeug begleitet werden. So kann eine potenzielle HNO_3 -Abnahme bedingt durch den Staub direkt festgestellt werden. Zwei oder mehrere Messstationen, die dieselben Parameter aber an verschiedenen Orten entlang der Trajektorien messen, erfüllten denselben Zweck. Zukünftige Messungen dieser Art wären wünschenswert, sind momentan aber nicht geplant.

Innerhalb dieser Arbeit konnte die CIMS-Methode bei diversen Kampagnen mit den Messmethoden anderer Forschungsgruppen verglichen werden. Ein SO_2 -Vergleich mit einem von der Universität Helsinki betriebenen Fluoreszenz-Analysator ergab eine exzellente Übereinstimmung für kleine und mittlere $[\text{SO}_2]$. Für $[\text{SO}_2] > 2500$ pptv wichen die SO_2 -VMR hingegen etwas voneinander ab. Allerdings wurde die CIMS-Sonde für $[\text{SO}_2] > 2000$ pptv auch nicht kalibriert, da sie an den beschriebenen Messorten sehr selten sind (und letztlich auch nur ein einziges Mal gemessen wurden). Bezüglich der HNO_3 -Messung ergab ein Vergleich mit einem vom DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Oberpfaffenhofen) betriebenen NO_y -Konverter eine sehr gute Übereinstimmung für $[\text{HNO}_3] < 600$ pptv. Aber sowohl bei Konzentrationen > 600 pptv, als auch bei Messungen innerhalb von Wolken, war die Übereinstimmung weder absolut noch relativ zufrieden stellend. Gründe hierfür sind bislang nicht bekannt. Kalibrationen der CIMS-Sonde bei 600, 850, 1400 und 4000 pptv lieferten aber in sich konsistente und reproduzierbare Ergebnisse. Letztlich fand eine $\text{H}_2\text{O}_2^{\text{a}}$ -Vergleichsmessung mit einem vom Max-Planck-Institut für Chemie, Abt. Luftchemie, betriebenen Chemilumineszenz-Instrument während MINATROC B statt. Die H_2O_2 -Messung war nicht Teil dieser Arbeit und die CIMS-Sonde folglich auch nicht für diese Messung präpariert. H_2O_2 fällt aber quasi als Nebenprodukt bei der HNO_3 - und SO_2 -Messung mit der

^a H_2O_2 = Wasserstoffperoxid.

CIMS-Methode ab, da dieselben Eduktionen im Strömungsreaktor verwendet werden. Die H_2O_2 -Daten wurden daher (allerdings nur rein qualitativ) mit ausgewertet. Der Vergleich zeigte, dass H_2O_2 -Messungen mit der CIMS-Technik prinzipiell möglich sind. Dennoch reagiert die CIMS-Apparatur bezüglich H_2O_2 zum Teil sehr empfindlich auf ansonsten eher unkritische Parameter, wie z.B. Einstellungen an der Ionenquelle. Kalibrationen - die hier nicht durchgeführt wurden - sind also für die H_2O_2 - genau wie für die HNO_3 - und SO_2 -Messung unerlässlich.

Wie schon erwähnt sind die Kalibrationsfaktoren für HNO_3 und SO_2 von der relativen Luftfeuchtigkeit, aber auch von diversen Einstellungen an der Messapparatur abhängig (z.B. von dem die Ionenquelle speisenden Sauerstofffluss oder von der Steuerelektronik für das QMS). Zwar wurde die CIMS-Sonde für viele Parameter kalibriert. Dennoch musste z.B. bezüglich der relativen Feuchte eine Interpolation des Kalibrationsfaktors vorgenommen werden, wodurch immer Ungenauigkeiten entstehen. Des Weiteren sind die bislang durchgeführten Kalibrationen zeitintensiv und folglich mit Messausfällen verbunden. Eine parallel zur atmosphärischen Messung stattfindende Kalibration kann in diesen Fällen Abhilfe leisten. Geplant sind daher *permanente* Kalibrationen mit isotopischen Kalibriergasen (z.B. H^{15}NO_3 und $^{34}\text{SO}_2$), die dieselben chemischen Eigenschaften wie die atmosphärischen Spurengase haben und somit auch in gleicher Weise auf geänderte relative Feuchten, Ad- und Desorptionseigenschaften oder elektronische Einstellungen reagieren. So wird für *jeden* einzelnen Messwert ein individueller Kalibrationsfaktor gewonnen. Lieferschwierigkeiten isotopischer Gase ließen bislang leider keine solche Kalibrationen zu. Erste SO_2 -Kalibrationen mit isotopischem ^{34}S sind aber für die Flugkampagne ITOP im Sommer dieses Jahres geplant.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Strömungsreaktor Südeuropa/Nordafrika	3
2.1	Regime zur Beschreibung atmosphärischen Massentransfers	8
2.2	Gültigkeit der Fuchs-Oberfläche in allen Regimen	10
2.3	Globale SO ₂ -Verteilung	16
3.1	CIMS-Technik, schematisch	21
3.2	Beispielspektrum	28
3.3	Ausschnitte des Beispielspektrums	29
3.4	Stabsystem des linear-QMS	31
3.5	QMS: Stabilitätsdiagramm	33
4.1	Gesamtaufbau der Messapparatur für MINATROC B	36
4.2	SO ₂ -Untergrund (UG) in Abhängigkeit des H ₂ O-Mischungsverhältnisses	40
4.3	HNO ₃ -Untergrund in Abhängigkeit des H ₂ O-Mischungsverhältnisses	42
4.4	HNO ₃ -Kalibrationsfaktor in Abhängigkeit des H ₂ O-Mischungsverhältnisses	46
4.5	NH ₄ NO ₃ als Funktion der Temperatur	47
4.6	Der Gebläseeinlass	49
4.7	Untersuchung zum Gebläseeinlass mittels eines Atomizers	50
4.8	Aufbau und Funktionsweise des Atomizers	52
4.9	Verteilungskurve von NaCl-Aerosolen aus dem Atomizer	53
4.10	Vergleichsmessung: Alternativeinlass - Gebläseeinlass	54
4.11	Einfluss der Kalibrierleitung auf die HNO ₃ -Messung	56
4.12	HNO ₃ -Histogramm mit und ohne Kalibrierleitung	57
5.1	SO ₂ -Vergleich: Histogramm: CIMS - Fluoreszenz-Analysator	60
5.2	SO ₂ -Vergleich: Korrelationsplot: CIMS - Fluoreszenz-Analysator	61
5.3	HNO ₃ -Vergleich: Histogramm: CIMS - NO _y - Konverter + Nylonfilter	63
5.4	HNO ₃ -Vergleich: Korrelationsplot: CIMS - NO _y -Konverter+Nylonfilter	64

5.5	Zusatzdaten für den HNO ₃ -Vergleich	65
5.6	HNO ₃ -Linearcheck	66
5.7	H ₂ O ₂ -Vergleich: Histogramm: CIMS - Chemilumineszenz-Instrument	68
5.8	H ₂ O ₂ -Vergleich: Korrelationsplot: CIMS - Chemilumineszenz-Instrument	69
5.9	H ₂ O ₂ -Vergleich: Wasserdampfabhängigkeit	70
6.1	Karte von Teneriffa	73
6.2	Aufnahme des Messcontainers	74
6.3	Panoramaaufnahme des Messortes	75
6.4	Pico del Teide mit und ohne Mineralstaub	76
6.5	HNO ₃ vs. Stauboberfläche, Event 1 - 3	81
6.6	HNO ₃ vs. Stauboberfläche, Event 4 - 6	82
6.7	Staubfreie Luft afrikanischen Ursprungs	84
6.8	Korrelationsplot: HNO ₃ vs. SO ₂ bzw. CO mit und ohne Staub	85
6.9	Histogramm: Die HNO ₃ -Vorläufer J(O(¹ D)), O ₃ und H ₂ O	87
6.10	Korrelationsplot: HNO ₃ vs. NO _x mit und ohne Staub	88
6.11	Globale Wolkenbedeckung	90
6.12	Globale NO _x -Verteilung bei 1000 hPa	91
6.13	Globale NO _x -Verteilung bei 700 hPa	92
6.14	Globale Aerosol-Konzentration	95
6.15	Rückwärts-Trajektorie für den 22.07., 12:00	96
6.16	HNO ₃ -Simulation, $\gamma = 0.01$ bzw. 0.1	97
6.17	HNO ₃ -Simulation, $\gamma = 0.033$	98
6.18	HNO ₃ -Simulation mit unterschiedlichen Parametern	101
6.19	Vergleich: HNO ₃ vs. Staub für MINATROC A & B	104
6.20	HNO ₃ -Abnahme bei MINATROC A & Zsh. geom. - Fuchs-Oberfläche	106
6.21	Rückwärtstrajektorien des Staubereignisses bei MINATROC A	109
6.22	Relative Feuchte vs. HNO ₃ , MINATROC A	110
6.23	Korrelationsplot: CO vs. Staub	113
6.24	Korrelationsplot: SO ₂ vs. Stauboberfläche, Event 1 - 3	115
6.25	Korrelationsplot: SO ₂ vs. Stauboberfläche, Event 4 - 6	116
6.26	Korrelationsplot: Ozon vs. reaktive Stickstoffverbindungen	117
6.27	Korrelationsplot: Ozon vs. Mineralstauboberfläche	119
6.28	Daten vom 15.07. - 19.07.02	122
6.29	Zusatzdaten vom 15.07.-19.07.02	123
6.30	Daten vom 20.07. - 23.07.02	124
6.31	Zusatzdaten vom 20.07.-23.07.02	125

6.32	Daten vom 24.07. - 27.07.02	126
6.33	Zusatzdaten vom 24.07. - 27.07.02	127
6.34	Daten vom 28.07. - 01.08.02	128
6.35	Zusatzdaten vom 28.07. - 01.08.02	129
6.36	Daten vom 02.08. - 06.08.02	130
6.37	Zusatzdaten vom 02.08. - 06.08.02	131
6.38	Daten vom 07.08.-11.08.02	132
6.39	Zusatzdaten vom 07.08.-11.08.02	133
6.40	Daten vom 12.08. - 15.08.02	134
6.41	Zusatzdaten vom 12.08.-15.08.02	135

Tabellenverzeichnis

2.1	Typische globale HNO ₃ -Konzentrationen	12
2.2	Globales SO ₂ -Budget: Quellen und Senken	18
3.1	Liste negativer Ionen aus einem Beispielspektrum im QMS	26
4.1	SO ₂ -Untergründe	39
4.2	HNO ₃ -Untergründe	41
4.3	SO ₂ -Kalibrationsfaktoren	44
4.4	HNO ₃ -Kalibrationsfaktoren	45
6.1	Übersichtstabelle der MINATROC B-Messdaten	77
6.2	Übersichtstabelle der einzelnen Dustevents bei MINATROC B	79
6.3	Mittlere lapse times der sechs Staubereignisse	94
6.4	Maximale lapse time & minimales γ	100
6.5	Vergleich der γ -Werte diverser Arbeitsgruppen	102
6.6	Relative Feuchte während der Staubereignisse	112
6.7	Berechnung der SO ₂ -Abnahme mit $\gamma_{SO_2}=0.0003$	112

Abkürzungen

- **ACIMS** Aktive Chemische-Ionisations-MassenSpektrometrie.
- **amu** *Atomic mass unit.*
- **CIMS** Chemische-Ionisations-MassenSpektrometrie.
- **CLI** Chemilumineszenz-Instrument.
- **DLR** Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt.
- **DRH** *Deliquescence Relative Humidity.*
- **IZO** *Izaña Observatory.*
- **JRC** *Joint Research Center.* Forschungszentrum in Ispra, Italien.
- **MFC** *Mass Flow Controller.* Massen-Durchfluss-Regler.
- **MINATROC** *MINeral dust And TROpospheric Chemistry.*
- **MPI-K** Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg.
- **MS** Massenspektrometer.
- **PBL** *Planetary Boundary Layer.* Planetare Grenzschicht.
- **ppmv, ppbv, pptv, ppqv** *Parts per million, billion, trillion, quadrillion by volume.*
Nicht-SI-Einheiten für das Volumenmischungsverhältnis: eine Volumeneinheit des Spurengases auf eine Million / Milliarde / Billion / Billiarde Volumeneinheiten Luft.
SI-Einheiten: 1 ppmv = 1 $\mu\text{mol/mol}$, 1 ppbv = 1 nmol/mol , 1 pptv = 1 pmol/mol , 1 ppqv = 1 fmol/mol .
- **QUEST** *Quantification of Aerosol Nucleation in the European Boundary Layer.*
- **QMS** Quadrupol-Massenspektrometer.

- **RH** *Relative Humidity*. Relative Feuchte.
- **SCAVEX** *Schneefernerhaus aerosol and reactive nitrogen experiment*.
- **sccm** *Standard cubic centimeter per minute*. Standardkubikzentimeter pro Minute, normierter Volumenfluss auf 273.15 K und 1013.25 hPa.
- **SIQ** *Strömungskanal-Ionenquelle*.
- **slpm** Standardliter pro Minute, normierter Volumenfluss auf 273.15 K und 1013.25 hPa.
- **FT** *Free troposphere*. Freie Troposphäre.
- **UG** Untergrund (der Messapparatur).
- **VMR** *Volume Mixing Ratio*. Volumenmischungsverhältnis.

Literaturverzeichnis

- Andreae, M. O. (1995). *Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels, in World Survey of Climatology: Future Climates of the World*, vol. 16, edited by A. Henderson-Sellers, pp. 341-392. Elsevier Sci., New York.
- Andreae, M. O., Charlson, R. J., Bruynseels, F., Storms, H., van Grieken, R., and Maenhaut, W. (1986). Internal mixture of sea salt, silicates and excess sulfate in marine aerosols. *Science*, 232:1620–1623.
- Arao, K. and Ishizaka, Y. (1986). Volume and mass of yellow sand dust in the air over Japan as estimated from atmospheric turbidity. *Journal Meteorol. Soc. Jpn.*, 64:79–93.
- Arnold, F. (1982). Ion nucleation - a potential source for stratospheric aerosols. *Nature*, 299:134.
- Arnold, F., Böhringer, H., and Henschen, G. (1978). Composition measurements of stratospheric positive ions. *Geophysical Research Letters*, 5:653–655.
- Arnold, F. and Fabian, R. (1980). First measurements of gas phase sulfuric acid in the stratosphere. *Nature*, 283:55–57.
- Arnold, F. and Hauck, G. (1985). Lower stratospheric trace gas detection using aircraft-borne active chemical ionization mass spectrometry. *Nature*, 315:307–309.
- Arnold, F. and Henschen, G. (1978). First mass analysis of stratospheric negative ions. *Nature*, 275:521–522.
- Arnold, F., Schneider, J., Gollinger, K., Schlager, H., Schulte, P., Hagen, D., P.D.Whitefield, and von Velthoven, P. (1997a). Observation of upper tropospheric sulfur dioxide and acetone pollution: Potential implications for hydroxyl radical and aerosol formation. *Geophysical Research Letters*, 24:57 – 60.
- Arnold, F. and Viggiano, A. A. (1980). *Pl. Space Sci.*, 30:1295.

- Arnold, F., Wohlfrom, K.-H., Klemm, M., Schneider, J., Gollinger, K., Busen, R., and Schumann, U. (1997b). First ion composition measurements in the exhaust plume of a jet aircraft in flight: Implications for gaseous sulfuric acid, aerosols, and chemiions. *Geophysical Research Letters*, 25:2137 – 2140.
- Aufmhoff, H. (2001). Atmosphärische Spurengasmessungen mit Hilfe einer verbesserten flugzeuggetragenen CIMS-Sonde: Erste Methanol-Messungen in der unteren Stratosphäre. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- Balkanski, Y. (2003). persönliche Mitteilung.
- Balkanski, Y., Bauer, S. E., van Dingenen, R., Bonasoni, P., Schulz, M., Fischer, H., Gobbi, G. P., Hanke, M., Hauglustaine, D., Putaud, J. P., Stohl, A., and Raes, F. (2003). The Mt Cimone, Italy, free tropospheric campaign: principal characteristics of the gaseous and aerosol composition from European pollution, Mediterranean influences and during African dust events. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 3:1753–1776.
- Beilke, S. and Gravenhorst, G. (1978). Heterogeneous SO₂ oxidation in the droplet phase. *Atmos. Environ.*, 12:1729–1736.
- Bian, H. and Zender, C. S. (2003). Mineral dust and global tropospheric chemistry: Relative roles of photolyses and heterogeneous uptake. *Journal of Geophysical Research*, 108, NO. D21, 4672, doi: 10.1029/2002JD003143.
- Bliefert, C. (1997). *Umweltchemie*, volume 2. WILEY-VCH.
- Bradshaw, J., Davis, D., Grodzinsky, G., Smyth, S., Newell, R., Sandholm, S., and Liu, S. (2000). Observed Distributions of Nitrogen Oxides in the remote free troposphere from the NASA Global Tropospheric Experiment Programs. *Review of Geophysics*, 38:61–116.
- Brasseur, G. P., Orlando, J. J., and Tyndall, G. S. (1999). *Atmospheric chemistry and global change*. Oxford University press, New York.
- Brubaker, W. M. (1968). An improved quadrupole mass spectrometer analyser. *J. Adv. Mass Spectr.*, 4:293–299.
- Charlson, R. J., Schwartz, S. E., Hales, J. M., Cess, R. D., Coakley, J. A., Hansen, J. E., and Hofmann, D. J. (1992). Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science*, 255:423–430.
- Claquin, T. M., Schulz, M., Balkanski, Y., and Boucher, O. (1998). Uncertainties in assessing radiative forcing by mineral dust. *Tellus*, 50:491–505.

- Clarke, A. G. and Karani, G. N. (1992). Characterization of the carbonate content of atmospheric aerosols. *J. Atmos. Chem.*, 14:119–128.
- Curtius, J. (1999). *Aerosol Schwefelsäure in der Atmosphäre und im Nachlauf von Düsenflugzeugen: Entwicklung und Einsatz einer neuartigen, flugzeuggetragenen Massenspektrometersonde*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- d’Almeida, G. A. (1987). On the variability of desert aerosol radiative characteristics. *J. Geophys. Res.*, 92:3017–3026.
- Dawson, P. (1976). *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York.
- Dawson, P. H. (1980). Ion Optical Properties of Quadrupole Mass Filters. *Advances in Electronics and Electron Physics*, 53:153 – 208.
- de Reus, M., Dentener, F., Thomas, A., Borrmann, S., Ström, J., and Lelieveld, J. (2000). Airborne observations of dust aerosol over the North Atlantic Ocean during ACE 2: Indications for heterogeneous ozone destruction. *Journal of Geophysical Research*, 105 (D12):15263–15275.
- de Tomasi, F., Blanco, A., and Perrone, M. R. (2003). Raman Lidar Monitoring of Extinction and Backscattering of African Dust Layers and Dust Characterization. *Applied Optics*, 42 (9):1699–1709.
- Dentener, F. J., Carmichael, G. R., Zhang, Y., Lelieveld, J., and Crutzen, P. J. (1996). Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere. *Journal of Geophysical Research*, 101:22869 – 22889.
- Dentener, F. J. and Crutzen, P. J. (1993). Reaction of N_2O_5 on Tropospheric Aerosols: Impact on the Global Distributions of NO_x , O_3 and OH. *Journal of Geophysical Research*, 98:7149–7163.
- Douglas, A. D., Dillon, M. B., Wooldridge, P. J., Thornton, J. A., Rosen, R. S., Wood, E. C., and Cohen, R. C. (2003). On alkyl nitrates, O_3 and the „missing NO_y “. *J. of Geophys. Res.*, 108, NO. D16, 4501, doi: 10.1029/2003JD003685.
- Eltayeb, M. A. H., Injuk, J., Maenhaut, W., and Van Grieken, R. (2001). Elemental Composition of Mineral Aerosol Generated from Sudan Sahara Sand. *J. of Atmospheric Chemistry*, 40:247–273.

- Emmons, L. K., Carrol, M. A., Hauglustaine, D. A., Brasseur, G. P., Atherton, C., Penner, J., Sillman, S., Levy II, H., Rohrer, F., Wauben, W. M. F., van Velthoven, P. F. J., Wang, Y., Jacob, D., Bakwin, P., Dickerson, R., Doddridge, B., Gerbig, C., Honrath, R., Hübler, G., Jaffe, D., Kondo, Y., Munger, J. W., Torres, A., and Volz-Thomas, A. (1997). Climatologies of NO_x and NO_y : A comparison of data and models. *Atmospheric Environment*, 31:1851–1904.
- Falkovich, A. H., Ganor, E., Levin, Z., Formenti, P., and Rudich, Y. (2001). Chemical and mineralogical analysis of individual mineral dust particles. *J. of Geophys. Res.*, 106:18029–18036.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, Jr., J. N. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, volume 1, chapter 11. Academic Press, London.
- Fuchs, N. A. (1964). *Mechanics of Aerosols*. Pergamon, New York.
- Fuchs, N. A. and Sutugin, A. G. (1971). *High dispersed aerosols*, in „Topics in Current Aerosol Research (Part 2)“, edited by G. M. Hidy and J. R. Brock. Pergamon, New York.
- Ginoux, P., Chin, M., Tegen, I., Prospero, J. M., Holben, B., Dubovik, O., and Lin, S. J. (2001). Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model. *J. of Geophys. Res.*, 106:20255–20273.
- Golodets, G. I. (1983). *Heterogeneous catalytic reactions involving molecular oxygen*. Elsevier, Amsterdam.
- Goodman, A. L., Underwood, G. M., and Grassian, V. H. (2000). A laboratory study of the heterogeneous reaction of nitric acid on calcium carbonate particles. *Journal of Geophysical Research*, 105:29053–29064.
- Gregory, G. L., Davis, D. D., Beltz, N., Bandy, A. R., Ferek, R. J., and Thornton, D. C. (1993). An Intercomparison of Aircraft Instrumentation for Tropospheric Measurements of Sulfur Dioxide. *Journal of Geophysical Research*, 98:23325–23352.
- Grimm, F. (1997). Flugzeuggetragene Messungen mittels Ionen-Molekül-Reaktions Massenspektrometrie: Grossräumige Verteilung atmosphärischer Spurengase. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- Grimm, F. (2000). *Flugzeug-gestützte Messungen atmosphärischer Spurengase in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre: Weiterentwicklung und Einsatz einer hochempfindlichen CIMS-Sonde*. PhD thesis, Universität Heidelberg.

- Guelle, W. (1998). *Comparison of global simulations of ^{210}Pb and Saharan aerosols to surface and satellite observations*. PhD thesis, Paris University.
- Hanisch, F. and Crowley, J. N. (2001). Heterogeneous Reactivity of Gaseous Nitric Acid on Al_2O_3 , CaCO_3 and Atmospheric Dust Samples: A Knudsen Cell Study. *J. Phys. Chem.*, 105:3096–3106.
- Hanisch, F. and Crowley, J. N. (2002). Ozone decomposition on Saharan dust: an experimental investigation. *Atmos. Chem. Phys.*, 2:1809–1845.
- Hanke, M. (1999). *Development of a novel method for measuring atmospheric peroxy radicals: calibration, aircraft-borne measurements and selective measurements of HO_2 and RO_2* . PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Hanke, M., Umann, B., Uecker, J., F. Arnold, and Bunz, H. (2003). Atmospheric measurements of gas-phase HNO_3 and SO_2 using chemical ionization mass spectrometry during the MINATROC field campaign 2000 on Monte Cimone. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3:417–436.
- Herman, J. R., Bhartia, P. K., Torres, O., Hsu, C., Seftor, C., and Celarier, E. (1997). Global distribution of UV-absorbing aerosols from Nimbus 7/TOMS data. *Journal of Geophys. Res.*, 102:16911–16922.
- Huey, L. G. (1996). The kinetics of the reactions of Cl^- , O^- , and O_2^- with HNO_3 : Implications for measurement of HNO_3 in the atmosphere. *Int. Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 153:145–150.
- Jacob, D. et al. (1996). Origin of ozone and NO_x in the tropical troposphere: A photochemical analysis of aircraft observations over the South Atlantic basin, *Journal of Geophysical Research*. 101:235 – 250.
- Jonas, P., Charlson, R., and Rodhe, H. (1995). *Aerosols in Climate Change 1994*, edited by Houghton et al. Cambridge Univ. Press, New York.
- Klemm, M. (1997). *Massenspektrometrische Messungen atmosphärischer Spurengase: Erkenntnisse zu Schwefel-Prozessen im Abgas von Verkehrsflugzeugen und zu Stickoxid Kreisläufen in der Troposphäre*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Knipping, E. M. and Dabdub, D. (2002). Modeling surface-mediated renoxification of the atmosphere via reaction of gaseous nitric oxide with deposited nitric acid. *Atmos. Environment*, 36:5741–5748.

- Knop, G. (1989). *Messungen der stratosphärischen Salpetersäure mittels einer neuartigen ballongetragenen Massenspektrometersonde*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Knop, G. and F. Arnold (1985). Nitric acid vapour measurements in the troposphere and lower stratosphere by chemical ionisation mass spectrometry. *Planetary Space Science*, 33/II:983–986.
- Konzelmann, G. (1995). *Massenspektrometrische Messungen von Wasserstoffperoxid und Stickoxiden in Flugzeuggasen und in der Atmosphäre*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- Lelieveld, J. et al. (2002). Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean. *Science*, 298:794.
- Levin, Z., Ganor, E., and Gladstein, V. (1996). The effects of desert particles coated with sulfate on rain formation in the eastern Mediterranean. *J. Appl. Meteorol.*, 35:1511–1523.
- Liao, H., Adams, P. J., Chung, S. H., Seinfeld, J. H., Mickley, L. J., and Jacob, D. J. (2003). Interactions between tropospheric chemistry and aerosols in a unified general circulation model. *Journal of Geophys. Res.*, 108(D1), 4001, doi:10.1029/2001JD001260.
- Lovelock, J. E., Maggs, R., and Rasmussen, R. A. (1972). Atmospheric dimethyl sulfide and the worlds natural sulfur cycle. *Nature*, 237:452–453.
- Loÿe-Pilot, M. D., MaMartin, J. M., and Morelli, J. (1986). Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature*, 321:427–428.
- Luther III, G. W. and Stecher III, H. A. (1997). Preface: Historical background. *Journal of Geophysical Research*, 102:16215–16217.
- Maahs, H. G. (1983). Kinetics and mechanisms of the oxidation of S(IV) by ozone in aqueous solution with particular reference to SO₂ conversion in nonurban clouds. *Journal of Geophysical Research*, 88:10721 – 10732.
- Michel, A. E., Usher, C. R., and Grassian, V. H. (2002). Heterogeneous and catalytic uptake of ozone on mineral oxides and dusts: A Knudsen cell investigation. *Geophys. Res. Lett.*, 29(14), 1665, doi:10.1029/2002GL014896.
- Miller, T. M., Ballenthin, J. O., Meads, R. F., Hunton, D. E., Thorn, W. F., Viggiano, A. A., Kondo, Y., Koike, M., and Thao, Y. (2000). Chemical ionization mass spectrometer technique for the measurement of HNO₃ in air traffic corridors in the upper troposphere during the SONEX campaign, journal=Journal of Geophysical Research. 105:3701 – 3707.

- Möhler, O. (1989). *Massenspektrometrische Messungen atmosphärischer Ionen und Laboruntersuchungen von Ionen-Molekül-Reaktionen*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Möhler, O. and Arnold, F. (1991). Flow Reactor and Triple Quadrupole Mass Spectrometer Investigations of Negative Ion Reactions Involving Nitric Acid: Implications for Atmospheric HNO₃ Detection by Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 13:33–61.
- Möhler, O., Reiner, T., and Arnold, F. (1992). The formation of SO₅⁻ by gas phase ion-molecule reactions. *Journal of Chemical Physics*, 97:8233–8239.
- Munson, M. S. B. and Field, F. H. (1966). *J. Am. Chem. Soc.*, 88:1621.
- Neumann, J. A., Huey, L. G., Ryerson, T. B., and Fahey, D. W. (1999). Study of Inlet Materials for Sampling Atmospheric Nitric Acid. *Environmental Science & Technology*, 33(7):1133–1136.
- Parungo, F. (1995). *Asian dust storms and their effects on radiation and climate, part 1*, Tech. Rep. TR 2906, Sci. and Technol. Corp., Hampton, VA.
- Paul, W. (1990). Elektromagnetische Käfige für geladene und neutrale Teilchen. *Physikalische Blätter*, 46:227–236.
- Paul, W. and Raether, M. (1955). Das elektrische Massenfilter. *Zeitschrift für Physik*, 140:161–273.
- Paul, W. and Steinwedel, H. (1953). Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld. *Zeitschrift für Naturforschung*, pages 448–450.
- Penner, J. E. et al. (2001). *Aerosols, their direct and indirect effects, in Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to chemical and physical characteristics*, edited by Houghton, J. T. et al. Cambridge Univ. Press, New York.
- Preining, O. (1991). Aerosol and climate - An overview. *Atmos. Environ.*, 25A:2443 – 2444.
- Prospero, J. M. (1999). Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: Impact of African dust on the environment of the southeastern United States. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96:3396–3403.
- Prospero, J. M., Uematsu, M., and Savoie, D. L. (1989). *Mineral aerosol transport to the Pacific Ocean, in Chemical Oceanography, vol. 10, SEAREX: The Sea/Air Exchange Program*, edited by J.P. Riley, R. Chester, and R.A. Duce. Academic, San Diego, Calif.

- Putaud, J., Dingenen, R. V., Dell'Acqua, A., Raes, F., Matta, E., Decesari, S., Facchini, M. C., and Fuzzi, S. (2003). Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Monte Cimone (I) during MINATROC. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 3:4097–4127.
- Reiner, T. and Arnold, F. (1993). Laboratory flow reactor measurements of the reaction $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$: Implications for gaseous H_2SO_4 and aerosol formation in the plume of jet aircraft. *Geophysical Research Letters*, 20:2659–2662.
- Reiner, T. and Arnold, F. (1994). Laboratory investigations of gaseous sulfuric acid formation via $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$: Measurements of the rate constant and products identification. *Journal of Chemical Physics*, 101:7399–7407.
- Reiner, T., Möhler, O., and Arnold, F. (1998). Improved atmospheric trace gas measurements with an aircraft-based tandem mass spectrometer: Ion identification by mass-selected fragmentation studies. *Journal of Geophysical Research*, 103:31309–31320.
- Reiner, T. (1992). Atmosphärische Spurengasmessungen mit einem neuartigen flugzeuggetragenen Tandem-Massenspektrometer. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- Roedel, W. (2000). *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*. Springer Verlag, Berlin.
- Roiger, A. (2001). persönliche Mitteilung.
- Rosenfeld, D., Rudich, Y., and Lahav, R. (2001). Desert dust suppressing precipitation: a possible desertification feedback loop. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(11):5975–5980.
- Schaal, C. (2003). Atmosphärische Messungen der Spurengase HNO_3 und SO_2 und Untersuchungen der Wechselwirkung mit Mineralstaub-Aerosol. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- Schulte, P. (1991). *Erste massenspektrometrische Messungen atmosphärischer Ionen im Höhenbereich zwischen 2.5 und 4 km*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Seeley, J. V., Morris, R. A., and Viggiano, A. A. (1997). Rate constants for the reaction of $\text{CO}_3^- (\text{H}_2\text{O})_{n=0-5} + \text{SO}_2$: Implications for CIMS detection of SO_2 . *Geophysical Research Letters*, 24:1379–1382.
- Seinfeld, J. and Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

- Sheehy, D. (1992). A perspective on desertification of grazingland and ecosystems in North China. *Ambio*, 21:303–307.
- Singh, H. B. et al. (1996). Reactive nitrogen and ozone over the western Pacific: Distribution, partitioning and sources. *Journal of Geophysical Research*, 101 (D1):1793 – 1808.
- Sokolik, I. and Toon, O. B. (1996). Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols. *Nature*, 381:681–683.
- Stecher III, H. A., Luther III, G. W., MacTaggart, D. L., Farwell, S. O., Crosley, D. R., Dorko, W. D., Goldan, P. D., Beltz, N., Krischke, U., Luke, W. T., Thornton, D. C., Talbot, R. W., Lefer, B. L., Scheuer, E. M., Benner, R. L., Wu, J., Saltzman, E. S., Gallagher, M. S., and Ferek, R. J. (1997). Results of the Gas-Phase Sulfur Intercomparison Experiment (GASIE): Overview of experimental setup, results and general conclusions. *Journal of Geophysical Research*, 102:16219–16236.
- Stockwell, W. and Calvert, J. (1983). The mechanism of the $HO-SO_2$ reaction. *Atmospheric Environment*, 17:2231–2235.
- Tabazadeh, A., Jacobson, M. Z., Singh, H. B., Toon, O. B., Lin, J. S., Chatfield, R. B., Thakur, A. N., Talbot, R. W., and Dibb, J. E. (1998). Nitric acid scavenging by mineral and biomass burning aerosols. *Geophysical Research Letters*, 25 (22):4185–4188.
- Tegen, I. and Fung, I. (1994). Modeling of mineral dust in the atmosphere: Sources, transport, and optical thickness. *J. of Geophys. Res.*, 99 (D11):22897 – 22914.
- Tegen, I. and Fung, I. (1995). Contribution to the atmospheric mineral aerosol load from land surface modification. *J. of Geophys. Res.*, 100:18707 – 18726.
- Tegen, I. and Lacis, A. A. (1996). Modeling of particle size distribution and its influence on the radiative properties of mineral dust aerosol. *J. of Geophys. Res.*, 101:19237–19244.
- Tegen, I., Lacis, A. A., and Fung, I. (1996). The influence on climate forcing of mineral aerosols from disturbed soils. *Nature*, 380:419 – 422.
- Thakur, A. N., Singh, H. B., Mariani, P., Chen, Y., Wang, Y., Jacob, D. J., Brasseur, G., Müller, J. F., and Lawrence, M. (1999). Distribution of reactive nitrogen species in the remote free troposphere: data and model comparisons. *Atmospheric Environment*, 33:1403 – 1422.
- Uecker, J. (2002). *Messungen der atmosphärischen Radikale OH, HO₂, RO₂ sowie des Ultra-spurengases H₂SO₄ - Weiterentwicklung, Kalibration und Einsatz einer hochempfindlichen massenspektrometrischen Analyse-methode*. PhD thesis, Universität Heidelberg.

- Ullerstam, M., Vogt, R., Langer, S., and Ljungström, E. (2002). The kinetics and mechanism of SO₂ oxidation by O₃ on mineral dust. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:4694–4699.
- Umann, B. (2001). Erste atmosphärische Untersuchungen der Wechselwirkung von Mineralstaub mit den Spurengasen HNO₃ und SO₂: Einsatz einer hochempfindlichen CIMS-Sonde. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- Underwood, G. M., Song, C. H., Phadnis, M., Carmichael, G. R., and Grassian, V. H. (2001). Heterogeneous reactions of NO₂ and HNO₃ on oxides and mineral dust: A combined laboratory and modeling study. *J. of Geophys. Res.*, 106:18055–18066.
- Usher, C. R., Al-Hosney, H., Carlos-Cuellar, S., and Grassian, V. H. (2002). A laboratory study of the heterogeneous uptake and oxidation of sulfur dioxide on mineral dust particles. *J. of Geophys. Res.*, 107, 4713, doi:10.1029/2002JD002051.
- van Doren, J. M., Watson, L. R., Davidovits, P., Worsnop, D. R., Zahniser, M. S., and Kolb, C. E. (1990). Temperature Dependence of the Uptake Coefficients of HNO₃, HCl and N₂O₅ by Water Droplets. *J. Phys. Chem.*, 94:3265–3269.
- Wang, Y., Jacob, D. J., and Logan, J. A. (1998a). Global simulation of tropospheric O₃-NO_x-hydrocarbon chemistry, 1. Model formulation. *Journal of Geophysical Research*, 103:10713–10725.
- Wang, Y., Logan, J. A., and Jacob, D. J. (1998b). Global simulation of tropospheric O₃-NO_x-hydrocarbon chemistry, 2. Model evaluation and global ozone budget. *Journal of Geophysical Research*, 103:10727–10755.
- Wincel, H., Mereand, E., and Castleman, Jr., A. W. (1995). Gas-Phase Reactions of HO₂⁻·CO₂ with Molecular Species of Possible Atmospheric Interest. *Journal of Physical Chemistry*, 99:6601–6607.
- Wollny, A. (1998). Flugzeugmessungen atmosphärischer Spurengase mittels Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie: Methodische Untersuchungen zur Reaktionskinetik. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- Zhang, Y., Sunwoo, Y., Kotamarthi, V., and Carmichael, G. R. (1994). Photochemical oxidant processes in the presence of dust: An evaluation of the impact of dust on particulate nitrate and ozone formation. *J. Appl. Met.*, 33:813 – 824.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Dem Direktorium des Max-Planck-Instituts für Kernphysik in Heidelberg, das mir die Durchführung dieser Promotionsarbeit am MPI-K ermöglicht hat.
- Herrn Professor Dr. Frank Arnold, der mir ein sehr interessantes Thema gab und mich bei der Ausführung der Arbeit durch reges Interesse und hilfreiche Diskussionen unterstützte.
- Herr Professor Dr. K. Roth hat die Aufgabe übernommen, ein Gutachten der vorliegenden Arbeit zu erstellen.
- Den Kollegen der Arbeitsgruppe „Atmosphärische Spurengase“, die immer ein offenes Ohr für Fragen hatten und für ein ausgezeichnetes Arbeitsklima sorgten:
Hank, Micha, Christian, Jens U., Klaus, Sascha, Rainer, Verena, Heinfried, Jens H., Tanja, Frank, Astrid, Sven, Karl-Heinz, Stefan, Gunter und Helge.
- Verena, Peter, Christoph, Oliver und Jochen.
- Den Elektronikern Bernhard Preissler und Ralph Zilly.
- Ute Schwan, die mich in allen chemischen Angelegenheiten liebenswert unterstützte.
- Den an den MINATROC-, SCAVEX- und QUEST-Projekten beteiligten Partnern.
- Gertrud Hönes für ein gewissenhaftes Korrekturlesen dieser Arbeit.
- Micha, Christian, Stephan, Namibier, Hans, Tischi, Tania und Roman.
- Besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinem Bruder Frank, die bei Problemen jedweder Art ein offenes Ohr hatten und auf deren Unterstützung ich immer zählen konnte.