

© Rob Gutro, NASA, Goddard Space Flight Center

© NASA/GSFC/LaRC/JPL, MISR Team

# Online-Überwachung

## Atmosphärische anorganische Gase und Aerosole

J.L. Fry, H. Allen, B. Ayres, D.C. Draper, S. Kappes und A. Steinbach

**A**tmosphärische Aerosole üben einen großen, aber noch unklaren negativen Strahlungsantrieb (Kühlungseffekt) auf das regionale Klima aus. Ihre chemische Zusammensetzung beeinflusst diesen Klimaantrieb über die Hygroskopizität der Aerosole und die Wolkenwechselwirkungen, die sich daraus ergeben. Außerdem gibt sie Hinweise auf den chemischen Ursprung des Aerosols.

In dieser Ausgabe können Sie den zweiten Teil dieses spannenden Artikels genießen. Wollen Sie beide Teile lesen? Kein Problem, finden Sie den gesamten Artikel online über unseren Crossmediabalken am Ende des 2. Teils

### Teil 2 Resultate

#### Aerosolphase

Abbildung 2 zeigt die Ionenzusammensetzungen der Aerosole über einen Monat am ländlichen Messstandort Alabama (oben)

und am städtischen Messstandort Portland (unten). Am Standort Alabama tritt eine höhere Sulfatkonzentration auf, eine Folge des regional höheren Beitrags von kohlebetriebenen Kraftwerken, die große Mengen an  $\text{SO}_2$ -Gasen emittieren. Das diesem Standort nächstgelegene Kohlekraftwerk ist Alabama Power's Miller Steam Plant, das sich etwa 80 km nordöstlich befindet. Es ist eines von vielen in der näheren Umgebung. Dagegen ist in Portland die Aerosol-Nitratkonzentration höher, die aus einer ganzen Reihe von in diesem städtischen Umfeld vorherrschenden Verbrennungsquellen stammt; überwiegend sind dies Emissionen von Fahrzeugen und privaten Kaminheizungen (die im Verlauf des gezeigten Monats bei fallenden Temperaturen anstiegen). Die nächstgelegenen Kohlekraftwerke befinden sich 150 km nördlich (das Kraftwerk Centralia Big Hanaford in Centralia, WA) und -250 km östlich (das Kohlekraftwerk Boardman Coal Plant in Boardman, OR). In dieser Region stammt ein Großteil der Elektrizität

jedoch aus kohleunabhängigen Quellen (z. B. Wasser- und Windkraft), was trotz der höheren Bevölkerungsdichte (über 2 Millionen im Großstadtgebiet von Portland gegenüber unter 500.000 in Birmingham, Tuscaloosa und Montgomery, Alabama zusammen) zu niedrigeren Mengen an luftgetragenen  $\text{SO}_2$ -Aerosolen führt.

Die Ammoniumkonzentration ist in Portland etwas höher als in Alabama, was sich, wie in Abbildung 2 dargestellt, in der unterschiedlichen Ionenbilanz widerspiegelt. In Portland neutralisiert  $\text{NH}_4^+$  die Anionen  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  vollständig. In Alabama dagegen werden die Anionen  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  nicht vollständig von  $\text{NH}_4^+$  neutralisiert. Dies lässt vermuten, dass an diesem Standort andere Kationen in den wässrigen Aerosolen vorhanden sind und dass die Aerosole insgesamt säurehaltig sind. Werden alle gemessenen Kationen ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) in den Ionenbilanzen einbezogen, ergibt sich eine Steigung von 0,85. Dass die Steigung kleiner 1 ist, deutet auf einen Konzentrationsüberschuss

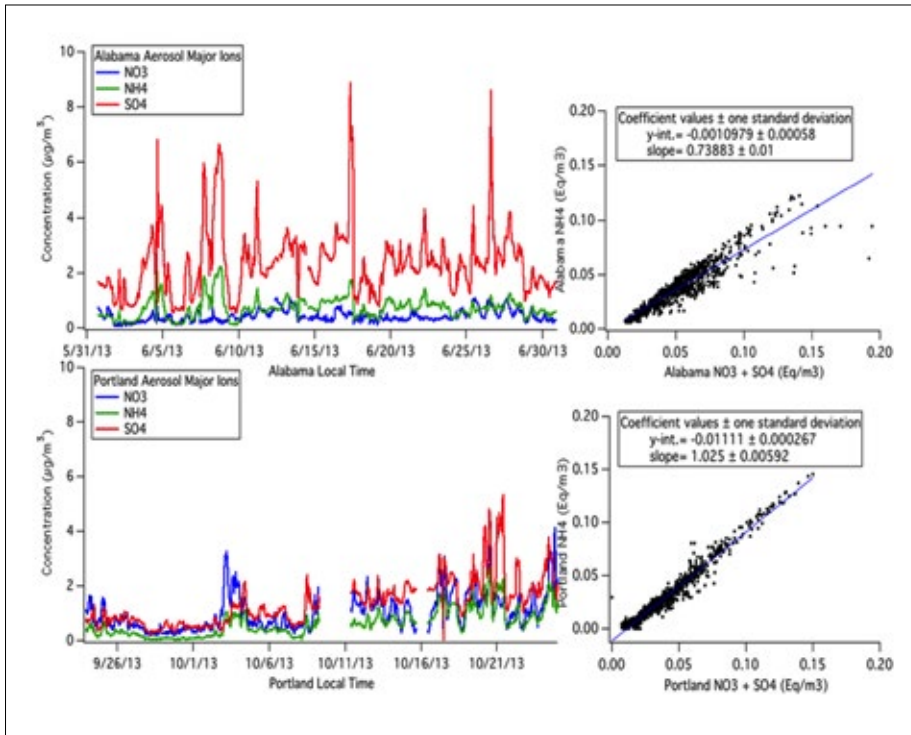


Abb. 2: Über einen Monat stündlich bestimmte Nitrat-, Ammonium- und Sulfatkonzentrationen an den Standorten Centreville, Alabama (oben, Sommer 2013) und Portland, Oregon (unten, Herbst 2013). Rechts ist die Ionenbilanz der wichtigsten Aerosolbestandteile für den jeweiligen Standort dargestellt, wobei die Äquivalente des Ammoniumkations gegen die Äquivalente der Nitrat- und Sulfatanionen aufgetragen sind (verantwortlich für die zweifach negative Ladung des Sulfations) bei einer Steigung von 0,74 für Alabama und 1,03 für Portland.

an Wasserstoffionen in den Aerosolpartikeln in Alabama hin. Wir halten fest: Der höhere Säuregehalt in Alabama kann durch den höheren Gesamtflüssigkeitsgehalt der Aerosolpartikel begünstigt sein – unter den hohen Temperatur- (20–32 °C während der Feldkampagne) und Luftfeuchtigkeitsbedingungen (50–100 %) kann dieses anorganische Aerosol durch die Aufnahme eines großen Wasservolumens zerfließen.

#### Gasphase

Die an den jeweiligen Standorten durchgeführten Messungen umfassten die Gasphasenspezies  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$ . Da angenommen wird, dass diese als Quellen von bzw. im Austausch für die Aerosole  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_3^-$  auftreten, kann das Verhältnis zwischen diesen Gas- und Aerosolphasen Aufschluss über das Alter des Aerosols geben. Ferner führten wir durchschnittliche tägliche Zeitreihenanalysen dieser Spezies durch, um die Unterschiede zwischen den Messstandorten zu untersuchen (Abb. 3).

In Portland befindet sich Nitrat während des gesamten Tages in der Aerosolphase. In Alabama ist dagegen ein Anstieg von  $\text{HNO}_3$ , das mit  $\text{NO}_3^-$  im Gleichgewicht steht, zu beobachten. Das in Portland

stattfindende starke Partitionieren von Nitrat ist möglicherweise zum Teil auf überschüssiges Ammonium zurückzuführen, das für die Neutralisierung von  $\text{NO}_3^-$  zur Verfügung steht, die durch erhöhtes  $\text{NH}_3$  in der Gasphase (im Gegensatz zur höheren Konzentration von  $\text{NH}_4^+$  gegenüber  $\text{NH}_3$  in Alabama) gefördert wird. An beiden Standorten ist die Sulfatkonzentration in der Aerosolphase höher als in der Gasphase und über den Tageszyklus in etwa konstant. Aufgrund der zahlreichen kurzfristigen, hochkonzentrierten Abluftfahrten, wie in Abb. 2 zu sehen, sind die Fehlerbalken der Tagesdurchschnittswerte groß.

Nitrat kann im Aerosol als  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  oder in Form mineralischer Nitrate ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  etc.) auftreten, die aus alternden Meersalz- oder Mineralstaubaerosolen entstehen können. Natrium ist eher charakteristisch für Meersalz, während Calcium und Kalium im Mineralstaub reichlicher vorhanden sind. Abbildung 4 stellt die Nitratmessungen über einen repräsentativen Zeitraum für beide Standorte dar. Ebenso ist der Konzentrationsverlauf der Gegenkationen des Nitrats und der begleitenden Chloridionen dargestellt. In Portland beobachtet man neben dem Nitrat wenige

andere Kationen. Ist die  $\text{Na}^+$ -Konzentration hoch, steigt auch die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration an. Das deutet darauf hin, dass  $\text{Na}^+$  als ein vor relativ kurzer Zeit eingeführtes (gering gealtertes) Meersalzaerosol vorhanden ist. Dies spricht dafür, dass an diesem Standort, wo das Aerosol vollständig neutralisiert vorliegt, das Nitrat fast ausschließlich als  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  vorkommt.

Dagegen ist in Alabama der Zeitraum hoher Nitratkonzentrationen um den 9.–14. Juni charakterisiert durch hohe Konzentrationen an  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$ , mit wenig  $\text{Cl}^-$ . Diese Kationen bleiben mehrere Tage erhalten, zeigen aber einen mit Nitrat gut übereinstimmenden Konzentrationsverlauf. Dies legt einen Transportzeitraum aus einer Region nahe, in der diese Kationen entstehen. Da das Kationenverhältnis nicht dem im Meersalz vorhandenen entspricht, stammt das während dieser Zeiträume vorkommende Nitrat am wahrscheinlichsten vom Mineralstaub. Der überwiegende Teil der Staubaerosole wird im  $\text{PM}_{2,5}$ -Zyklonabscheider entfernt, dennoch deutet diese Beobachtung auf einen Riesenpartikelschweif hin, der bis zu Partikeln unter  $2,5 \mu\text{m}$  Durchmesser reicht. Daher enthalten die Riesenpartikel an diesem Standort innerhalb dieses Zeitraums große Mengen Nitratpartikel über  $2,5 \mu\text{m}$ , die im Rahmen der Messungen nicht erfasst wurden.

### Fazit

Zukünftige Analysen werden die Untersuchung der Herkunftsrichtung von Luftmassen einschließen, um diese Bewertung der Nitratquellen sowie die thermodynamische Modellierung der vollständigen Zusammensetzung und Partitionierung der anorganischen Bestandteile zu stützen. Dieses Partitionierungsmodell wird gut abgrenzbar sein, da sowohl die Gas- als auch Aerosolphasen vieler der wesentlichen anorganischen Spezies bereits gemessen wurden.

Das vom Marga-System abgedeckte breite Spektrum an anorganischen Ionen macht es zu einem wertvollen Instrument zur Bestimmung von Aerosolzusammensetzungen, indem es zur Aufklärung der chemischen Herkunft und Hygroskopizität der Partikel – ein Schlüsselparameter für das Verständnis des Einflusses von Aerosolen auf das Klima – beiträgt.

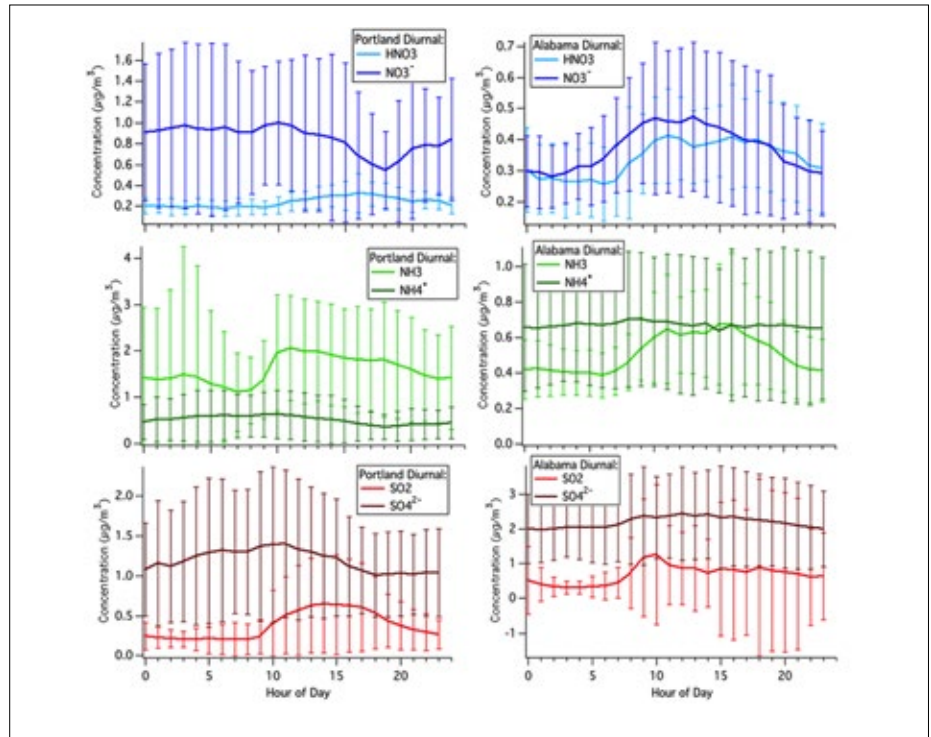


Abb. 3: Durchschnittliche Tageszyklen der Gas- und Aerosolphasen von Nitrat, Ammonium und Sulfat an den Standorten Portland (links) und Alabama (rechts).

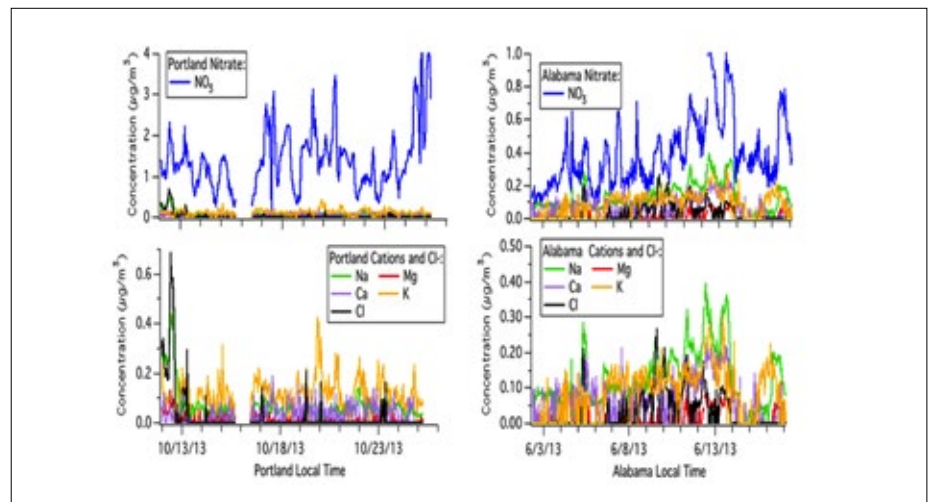


Abb. 4: Nähere Betrachtung repräsentativer Ergebnisse innerhalb von 2 Wochen für  $\text{NO}_3^-$  an beiden Standorten (oben), mit einer detaillierten Übersicht der Gegenkationen sowie von  $\text{Cl}^-$  zur Identifizierung des Meersalzes (unten).

### Autoren

Juliane L. Fry, Hannah Allen,  
Danielle Draper, Ben Ayres,  
Reed College in Portland, Oregon

Stephanie Kappes, Alfred Steinbach,  
Metrohm, Herisau, Schweiz

### KONTAKT |

Alfred Steinbach  
Metrohm AG  
Herisau  
ast@metrohm.com  
www.metrohm.com