

Kapitel 3

Atmosphärisches Aerosol²

Coulier (1824-1890) und Aitken (1839-1919) demonstrierten Mitte letzten Jahrhunderts in einer Nebelkammer die wichtige Rolle von Staubpartikeln als Kondensationskeime. Sie konnten zeigen, daß es in einer weitgehend partikelfreien Atmosphäre nur bei starker Übersättigung zur Kondensation von Wasserdampf kommt. Damit war die herausragende Rolle des atmosphärischen Aerosols für die Bildung von Wolken und Niederschlag belegt. Seit-her ist die Untersuchung von Aerosolen ein wichtiger Bestandteil der Atmosphärenfor-schung. Zunächst wollen wir in diesem Kapitel nach den Quellen von Partikeln suchen und anschließend deren weitere Entwicklung studieren. Einige grundlegende mikrophysikali-sche Betrachtungen führen uns zu einem Modell für troposphärische Aerosole, mit dessen Hilfe die in dieser Arbeit vorgestellten Lidarmessungen interpretiert werden können.

² Das Wort "Aerosol" ist aus dem griechischen abgeleitet und bedeutet "in Luft gelöst". Es beschreibt damit das, was gemeint ist, nicht ganz korrekt. Gemeint sind feste oder flüssige Partikel, die in einem gasförmigen Medium suspendiert - nicht gelöst - sind. Im Allgemeinen ist also jedes Gemisch aus Gas und Partikeln eine Aerosol, z.B. Rauch, Wolken, Sprays etc.. Da in der Luft immer und überall Partikel in unterschiedlicher Anzahl und Größe ent-halten sind, ist in diesem Sinne die Luft kein reines Gasgemisch, sondern ein Aerosol. In der Atmosphärenforschung bezieht sich der Begriff Aerosol dagegen meist auf die Partikel selbst, wobei Wolken und Nebeltropfen nicht mit einbezogen werden.

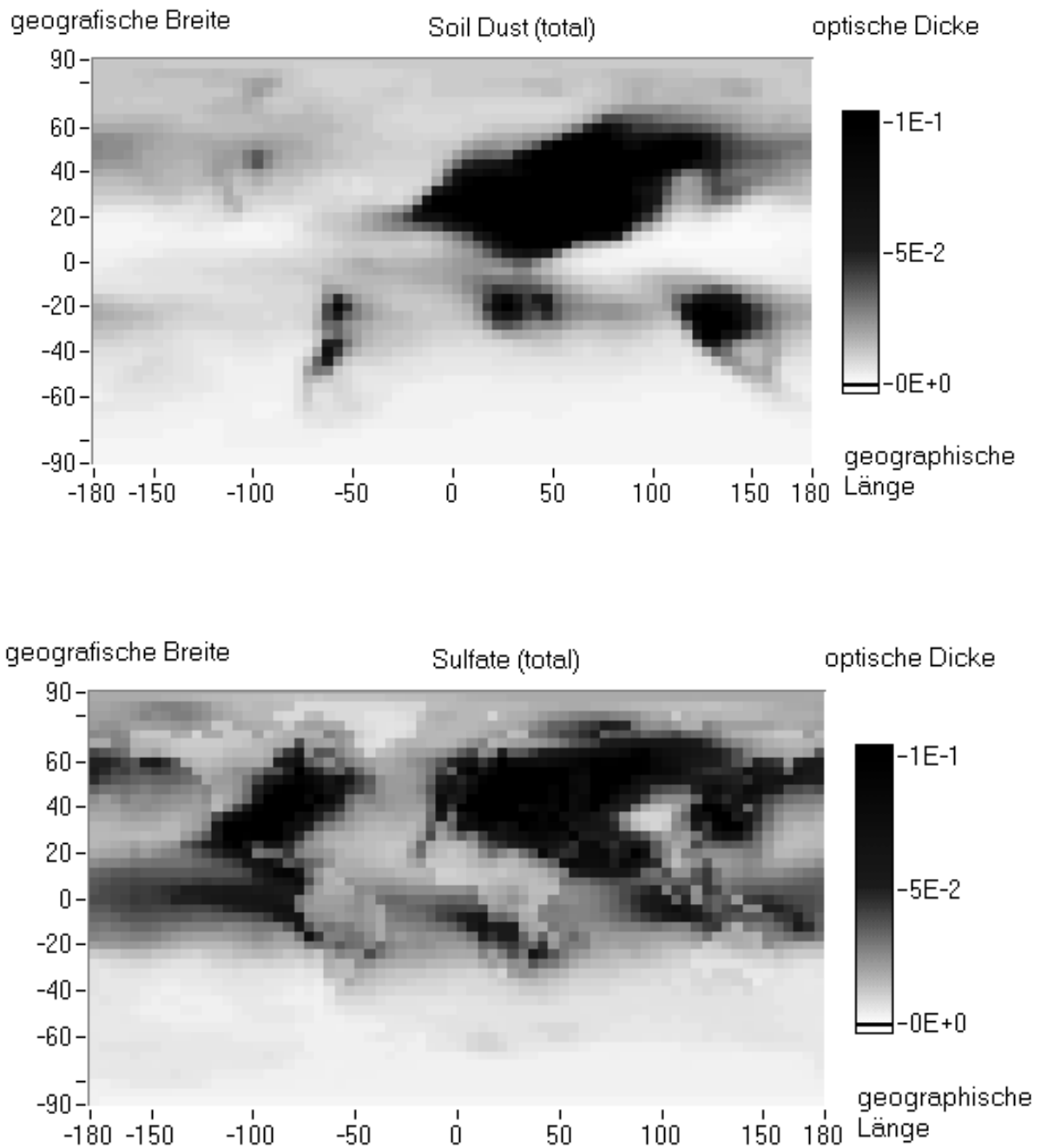


Abbildung 3.1 Globale Verbreitung von Aerosolen. Oben kontinentales Dispersionsaerosol, unten Sulfataerosol. Modellrechnung für den September nach Tegen et al.[1997]. Während Staub in großen Mengen über den Kontinenten, über den Ozeanen dagegen kaum auftritt, zeigt sich das Sulfataerosol gleichmäßiger über den Globus verteilt, aber auch hier findet man die höchsten Konzentrationen über den Kontinenten. Aufgrund der überwiegend kontinentalen Herkunft sieht man in beiden Fällen ein deutliches Nord-Süd-Gefälle.

3.1 Aerosolquellen

In Abbildung 3.1 ist die Verbreitung von Sulfat- und kontinentalem Aerosol gezeigt, basierend auf Modellrechnungen des Goddard Institute for Space Studies [Tegen et al., 1997]). Diese sind neben dem maritimen Aerosol die beiden wichtigsten Aerosolklassen. Man erkennt deutlich, daß über der Nordhemisphäre - und hier insbesondere über den Kontinenten - am meisten dieser Aerosole zu finden ist. Daraus läßt sich schließen, daß Aerosol hauptsächlich auf oder über den Kontinenten entsteht. Zwei Prozesse der Partikelbildung sind hierbei denkbar:

- Die Dispersion von Partikeln von der Erdoberfläche
- Die Entstehung von Partikeln durch homogene Nukleation ("Gas-to-particle-conversion", GPC).

Beide Prozesse spielen auch über den Ozeanen eine Rolle, denn diese emittieren Gase, wie z.B. Schwefel in Form von Methylsulfat, das in der Atmosphäre zu Säure oxidiert und dann zu Partikeln kondensieren kann.

Ein geringer Teil des Aerosols kommt aus dem All. Verglühende Meteoriten hinterlassen z.T. kondensierte Materie in der - meist höheren - Atmosphäre. Etwa 0,5 - 50 Tg/Jahr an Material sammelt die Erde auf diese Art im Weltraum ein [Pruppacher, 1976]. Für die Troposphäre spielt diese Partikelquelle jedoch keine Rolle. Im Folgenden werden die physikalischen Grundlagen der wichtigsten Prozesse der Aerosolentstehung kurz skizziert. Einen fundierten und aktuellen Überblick über dieses Thema findet man bei Walter Roedel [1994].

3.1.1 Homogene Nukleation

Homogene Nukleation aus der Gasphase ist in der Regel ein sehr ineffektiver Prozeß, der erst bei sehr hohen Übersättigungen schnell genug abläuft, um in Betracht zu kommen. Für Wasser spielt dieser Prozeß daher in der Atmosphäre kaum eine Rolle, da die nötigen Übersättigungen so gut wie nie erreicht werden. Schwefelsäure dagegen ist eine Substanz mit sehr niedrigem Dampfdruck, daher ist die homogene Nukleation von Schwefelsäuretröpfchen unter atmosphärischen Bedingungen durchaus möglich.

Moleküle aus der Gasphase kondensieren zu einem Partikel, wenn die freie Enthalpie (manchmal auch Gibb'sche freie Energie genannt) dabei abnimmt, also $\Delta G < 0$ ist. Für ΔG kann aus thermodynamischen Überlegungen der folgende Ausdruck gewonnen werden:

$$\Delta G_{\text{Dampf} \rightarrow \text{Tröpfchen}} = -n k T \ln(p/p_0) + \sigma A \quad (3-1)$$

(n: Anzahl der Moleküle, p_0 : Sättigungsdampfdruck, σ : Oberflächenspannung, A: Oberfläche).

Aus dieser Gleichung läßt sich die bekannte Formel von Thomson (Lord Kelvin) herleiten, die den Zusammenhang zwischen dem Radius r eines Tröpfchens und dem Dampfdruck im thermodynamischen Gleichgewicht beschreibt:

$$p/p_0 = \exp\left(\frac{2 \sigma M}{\rho_{\text{Fl}} R T r}\right) \quad (3-2)$$

M: Molmasse, ρ_{Fl} : Dichte der Flüssigkeit, R: allg. Gaskonstante

Dies bedeutet, daß der Dampfdruck über einer gekrümmten Fläche größer ist als über einer ebenen Fläche, man nennt dies auch den Kelvin-Effekt. Diese Gleichung bringt ein grundsätzliches Dilemma der Teilchenbildung aus der Gasphase zum Ausdruck: Je kleiner der Radius, desto größer die Übersättigung, die nötig ist, damit es nicht gleich wieder verdampft. Oder: Aller Anfang ist schwer. Damit ist auch die obige Aussage begründet, wonach homogene Nukleation ein ineffektiver Prozeß ist. Um die Nukleationsrate zu berechnen, muß man sich nun die Wahrscheinlichkeit überlegen, daß sich genügend Moleküle durch Fluktuation an einem Ort begegnen und so die Barriere, die durch den Kelvin-Effekt entsteht zu überschreiten. Ein experimentell bestätigter Ausdruck hierfür geht auf Zeldovich [1942] zurück:

$$J = \left(\frac{p}{kT}\right)^2 \frac{1}{\rho_{\text{Fl}}} \left(\frac{2m\sigma}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\Delta G/kT) \quad (3-3)$$

Für Wasser läßt sich hieraus berechnen, daß die Nukleationsrate bei einer Übersättigung von $4 \times p_0$ weniger als $10^{-3} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ beträgt und bei 5 schon über $10^3 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ liegt, die homogene Nukleation bei einer Übersättigung um die 4.5 also schlagartig einsetzt - ein Wert allerdings, der in der Atmosphäre praktisch nie auftritt. Aber was, wenn nicht Wasserdampf, kommt für homogene Nukleation dann überhaupt in Frage?

Der Sättigungsdampfdruck von H_2SO_4 beträgt bei 23°C $3,3 \times 10^{-5} \text{ hPa}$ [Roedel, 1979]. In der Gegenwart von Wasserdampf sinkt dieser Wert nochmals um etwa 2 Größenordnungen, was mit der stark exothermen Reaktion beim Mischen der beiden Substanzen zusammenhängt. Die heteromolekulare homogene Nukleation ist in diesem Fall im Vergleich zur homomolekularen stark begünstigt. Schwefelsäure entsteht in der Atmosphäre durch die Oxidation von schwefelhaltigen Verbindungen wie H_2S , SO_2 und Dimethylsulfat (DMS) z.B. durch das OH-Radikal in der Gasphase. Typische Konzentrationen von Schwefeldioxid liegen zwischen $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in reiner Luft und $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in stark verschmutzten Regionen. Nehmen wir an, daß dieses vollständig in H_2SO_4 umgewandelt wird, so läge der Dampfdruck zwischen $1,25 \times 10^{-6} \text{ hPa}$ und $1,25 \times 10^{-4} \text{ hPa}$. Die Bedingungen für homogene Nukleation können also gegeben sein, sobald das Mischungsverhältnis von Schwefelsäure etwa durch starke photochemische Aktivität den Schwellenwert überschreitet, der in der Gegenwart von Wasserdampf bei lediglich 10^{-7} hPa liegt.

In der Realität sind die Verhältnisse natürlich viel komplexer, als diese einfache Rechnung suggeriert. So erfolgt zum Beispiel die Oxidation von SO_2 zum großen Teil nicht in der Gasphase, sondern in wäßrigen Lösungen in bereits vorhandenen Partikeln, insbesondere in Wolkentropfen [Möller, 1996]. Diese Reaktion führt zu dem vielzitierten sauren Regen und wurde in diesem Zusammenhang auch eingehend untersucht. Für die Partikelbildung steht das dabei entstandene Sulfat nicht mehr zur Verfügung. Des Weiteren wird Schwefelsäure in der Gegenwart von Ammoniak schnell neutralisiert. Das dabei entstehende Ammoniumsulfat liegt in der Atmosphäre allerdings auch vorwiegend in kondensierter Form vor. Die

Tabelle 3-1 Abschätzungen globaler Schwefelemissionen (aus [Möller, 1996])

Quelle	Emission in Tg/Jahr
Vulkane	10 (± 5)
Boden und Pflanzen	2,5 ($\pm 1,5$)
Ozean	36 (± 20)
Verbrennung von Biomasse	2,5 ($\pm 1,5$)
Summe natürlicher Quellen	51 (± 28)
Anthropogen	103

genauen Entstehungsmechanismen dieser Partikel sind nicht bekannt, möglicherweise spielen aber auch hier homogene Kondensationsprozesse, an denen alle drei Moleküle beteiligt sind, eine Rolle.

Insgesamt kann aus diesen Überlegungen abgeleitet werden, daß homogene Nukleation eine relevante Beschreibung für die Entstehung von Sulfataerosolen darstellt. In der Tat entsteht ein großer Teil des kontinentalen Aerosols durch homogene Kondensation (vgl. Tabelle 3-2). Auch andere Säuren können in entsprechender Weise zur Partikelbildung beitragen. Verallgemeinern wir die obigen Daten, so liegt die Schwelle für das Eintreten homogener Nukleation von Schwefelsäure in Gegenwart von Wasserdampf in der Größenordnung von 10^{-7} hPa oder 0,1 ppb (in Bodennähe). Messungen des Zentrums für Umweltforschung (ZUF) der Universität Frankfurt während der BERLIOZ-Kampagne ergaben Werte in diesem Bereich und deutlich darüber für Salpetersäure und einige organische Säuren wie Ameisen-, Ethan und Propionsäure. Ein Großteil der organischen Vorläufersubstanzen (VOC) stammt aus biogenen Quellen, deren Fähigkeit zur Aerosolbildung kürzlich experimentell nachgewiesen wurde [Griffin et al., 1999]. Ihr Beitrag zur globalen Aerosolproduktion wird auf 18,5 Tg/Jahr geschätzt. In urbanen Regionen sollten daher neben SO_2 auch VOCs aus anthropogenen Quellen für die Aerosolproduktion in Betracht gezogen werden.

Eine besonders wichtige Rolle spielt die homogene Kondensation in der Stratosphäre, da sie dort eine singuläre und wegen der Druck- und Temperaturverhältnisse effiziente Quelle für Aerosole darstellt. In ca. 15 km bis 25 km Höhe befindet sich aufgrund des Eintrages von Schwefeldioxid eine Schicht von Schwefelsäuretröpfchen, die oft nach ihrem Entdecker als Junge-Schicht bezeichnet wird. Starke Vulkaneruptionen, wie zuletzt die des Mount Pinatubo auf den Philippinen am 15.6.1991, injizieren große Mengen an SO_2 in die Stratosphäre und können so diese Schicht enorm verstärken - mit bedeutenden Auswirkungen auf den Strahlungshaushalt [Labitze, 1992] sowie die Bildung polarer Stratosphärenwolken. Da eine Reihe von Schlüsselreaktionen der Ozonchemie in der Stratosphäre nur heterogen, d.h. auf Oberflächen oder in kondensierten Tröpfchen ablaufen [Crutzen, Arnold, 1986], spielen diese Aerosole eine bedeutende Rolle beim Ozonabbau [Wedekind, 1998].

3.1.2 Dispersion, kontinentales und maritimes Aerosol

Die Schubspannung des Windes an der Erdoberfläche führt zu - je nach Bodenbeschaffenheit und Windgeschwindigkeit stark unterschiedlicher - Aufwirbelung von fester Materie. Ein prominentes Beispiel ist der Saharastaub, der bei geeigneten Wetterverhältnissen lange

Zerplatzen einer Blase

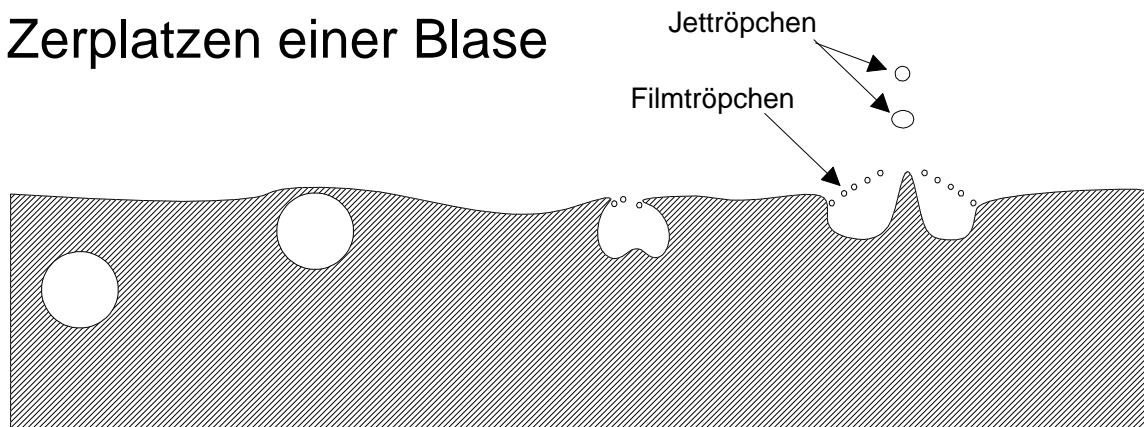


Abbildung 3.2 Entstehung von Seesalz-Aerosol durch das Zerplatzen von Bläschen. [Heintzenberg, 1994]

in der Atmosphäre verbleiben und so über weite Strecken transportiert werden kann. Den Prozeß der Dispersion vom Erdboden kann man sich so vorstellen, daß ein Partikel bei einer durch den Wind verursachten Schubspannung, die die Adhäsionskräfte überwindet, zunächst horizontal beschleunigt und durch einen Stoß oder die Auftriebskräfte in der Luft in die Höhe befördert wird. Dieser Prozeß ist allerdings recht schwierig zu modellieren. Die Aufwirbelung von Partikeln größer als $10\mu\text{m}$ erfordert aufgrund des Gewichtes wohl überdurchschnittlich große Windgeschwindigkeiten, während bei sehr kleinen Partikeln ($<1\mu\text{m}$) die Adhäsionskräfte dominieren. Typische Radien des Dispersionsaerosols sollten daher im Bereich von $1 - 10\mu\text{m}$ liegen. Messungen zeigen dagegen, daß kleinere Partikel durchaus in kontinentalem Aerosol vorkommen, so daß dieses einfache Modell die Wirklichkeit wohl nur sehr ungenügend beschreibt. Von Jaenicke [1988] stammt die folgende Parametrisierung der Massenkonzentration des Aerosols in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit v :

$$M = 52.77\mu\text{g cm}^{-3} \exp(0,3 v) \quad (0,5\text{ms}^{-1} < v < 18\text{ms}^{-1}) \quad (3-4)$$

Unterhalb von $0,5\text{ m/s}$ Windgeschwindigkeit kann die Partikelproduktion durch diesen Prozeß vernachlässigt werden, da durch die Adhäsionsenergie eine Barriere vorliegt, die dann nicht überwunden werden kann.

Etwas anders funktioniert die Bildung von Partikeln über den Wasseroberflächen. Der Mechanismus wird in Abbildung 3.2 dargestellt. Beim Zerplatzen eines Bläschen (typische Größenordnung: $0,1-1\text{ mm}$ Durchmesser) an der Wasseroberfläche tritt ein zentraler Jet auf, der in mehrere Tröpfchen zerfällt, welche mehrere Zentimeter hochgeschleudert werden können. Der Durchmesser beträgt etwa 10% des Bläschendurchmessers. Zusätzlich zerfällt der Trennfilm in Tröpfchen, die deutlich kleiner sind als die Jet-Tröpfchen. Ihr Radius liegt im μm -Bereich und daher weisen sie eine beträchtliche Lebensdauer in der Atmosphäre auf, obwohl sie nicht so weit nach oben befördert werden. Die Tropfen trocknen an der Luft aus und verlieren daher an Größe. So entstehen Seesalz-Partikel, die über große Strecken transportiert und auch noch weit im Landesinneren nachgewiesen werden können.

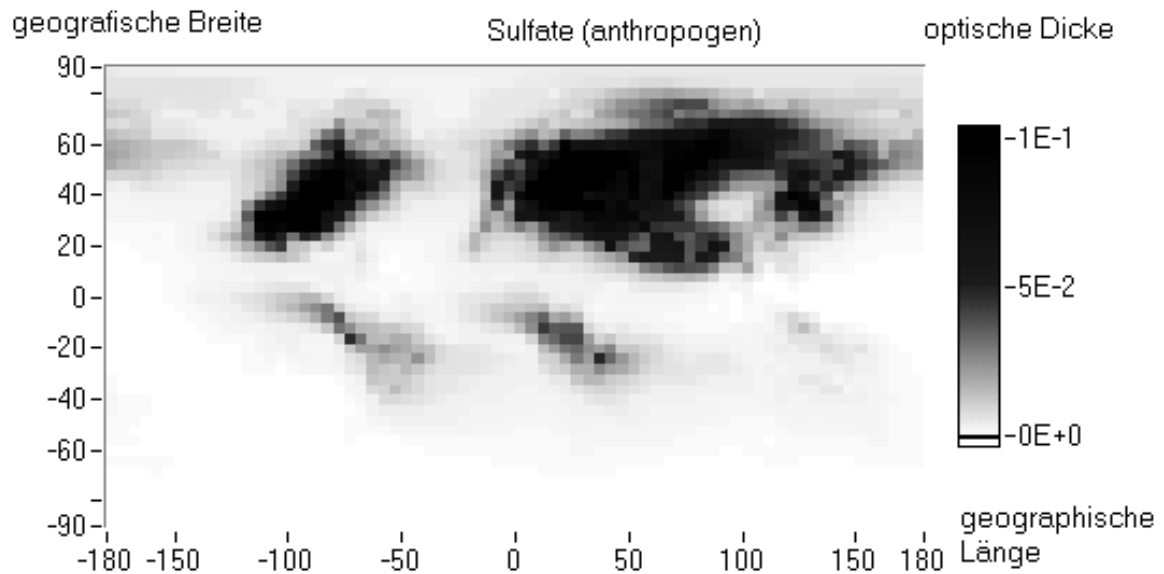


Abbildung 3.3 Globale Verbreitung von Sulfataerosol aus anthropogenen Quellen im September. Der Vergleich mit dem gesamten Sulfataerosol (Abbildung 3.1) zeigt, daß ein Großteil der Verbreitung dieser Aerosolklasse auf Industrie- und Verkehrsemissionen zurückgeht.

Die Konzentration hängt nach einer Parametrisierung von Jaenicke [1988] wieder exponentiell von der Windgeschwindigkeit ab:

$$M = 2,82 \mu\text{g cm}^{-3} \exp(0,152 v) \quad (1 \text{ms}^{-1} < v < 35 \text{ms}^{-1}) \quad (3-5)$$

Dies gilt für eine Höhe von 10-600 m über dem Meer, darüber nimmt die Konzentration schnell ab. Chemische Analysen der Seesalzkerne ergaben, daß neben NaCl noch 50 weitere Verbindungen nachgewiesen werden können [Stumm W. Morgan J.J., 1981]. Da einige dieser Substanzen, insbesondere MgCl und NaCl, sehr hygroskopisch sind, kommt den Seesalzkerne eine wichtige Rolle als Kondensationskeime für die Wolkenbildung zu.

3.1.3 Anthropogene Quellen

Wie man aus Abbildung 3.1 erkennt, liefert das Sulfataerosol (hier im Vergleich zum kontinentalen Aerosol) einen erheblichen Beitrag zur globalen Aerosollast. Die Quellen dafür sind überall dort zu suchen, wo schwefelhaltige Verbindungen emittiert werden. Die Ozeane emittieren u.a. H₂S aus anaeroben Abbauprozessen und Dimethylsulfat (DMS) aus dem Stoffwechsel des Phytoplanktons. Ähnliche biologische Prozesse führen auch auf dem Land zur Emission von Schwefelverbindungen in die Atmosphäre. Eine weitere natürliche Quelle sind Vulkane. Da heftige Eruptionen SO₂ manchmal direkt in die Stratosphäre injizieren, sind Vulkane insbesondere auch für die Entstehung stratosphärischen Aerosols bedeutsam. Die Angaben in der Literatur über die globalen Emissionen natürlicher Quellen schwanken erheblich zwischen global 20 und 75 Tg/Jahr [Möller, 1996].

Tabelle 3-2 Globale natürliche und anthropogene Aerosolquellen in Tg/Jahr nach [Roedel, 1994]

Natürliche Quellen	
Direkte Partikelemissionen	
Seesalz	1000
Mineralstaub	200-500
Vulkane (ohne Gasemission)	10-20
Biomasseverbrennung	3-30
biogenes Material	80
Produktion durch homogene Nukleation	
Sulfat (meist aus DMS und H ₂ S)	100-200
Nitrat	75-400
Ammonium	250
organische Substanzen	75-200
Anthropogene Quellen	
Direkte Emissionen	
Stäube	90-135
Produktion durch homogene Nukleation	
Sulfat	100-200
Nitrat	30-40
organische Substanzen	30

Die höchsten Konzentrationen an SO₂ finden wir jedoch über den Kontinenten der Nordhemisphäre, wobei hier ein großer Anteil aus anthropogenen Quellen stammt (Abbildung 3.3). Hauptursache dafür ist die Verwendung fossiler Brennstoffe, bei der stets auch SO₂ entsteht. Global werden aus anthropogenen Quellen etwa um die 100 Tg/Jahr Schwefel in die Atmosphäre emittiert [Warneck, 1988]. Der größte Teil der Schwefelverbindungen in der Atmosphäre stammt somit aus Industrie und Heizung. Entsprechend hoch muß der menschliche Einfluß auf das troposphärische Aerosol eingeschätzt werden. In Abbildung 3.3 spiegelt sich dieser Sachverhalt durch die hohen Aerosolbelastungen über den industrialisierten Regionen der Nordhemisphäre wieder. Die Folgen dieses Eingriffs in die Natur werden weiter unten besprochen.

Neben Sulfat findet sich im Aerosol auch Nitrat. Ähnlich wie das SO₂ wird NO_x durch photochemische Prozesse zu HNO₃ oxidiert. Auch diese Säure könnte in Gegenwart von Wasserdampf homogen kondensieren. Da der Dampfdruck von Schwefelsäure deutlich niedriger ist, ist es aber wahrscheinlicher, daß der Nukleationsprozeß von H₂SO₄ ausgelöst wird und das Nitrat dann auf das vorhandene Partikel kondensiert, sofern schwefelhaltige Verbindungen vorhanden sind. Dieser Mechanismus ist insbesondere in der Stratosphäre relevant und führt dort bei sehr niedrigen Temperaturen zur Bildung von polaren Stratosphärenwolken (PSC). In urbanen Regionen, wo stets neben NO_x große - wenn auch zurückgehende - Mengen an SO₂ emittiert werden, sollte die Partikelbildung durch Nitrate keine große Rolle spielen. Die Zahlen, die man hierüber in der Literatur findet, sind aber nicht eindeutig und daher nicht sonderlich aussagekräftig.

Neben Sulfataerosol spielt auch die direkte Emission von Staub und Rußpartikeln aus Industrie, Verkehr und Hausbrand eine erhebliche Rolle (vgl. Tabelle 3-2). Besondere Aufmerksamkeit erfordert die Entwicklung von Rußemissionen, deren Hauptquelle neben dem Hausbrand der Dieselmotor darstellt. Während im Allgemeinen die Rußbelastung analog zu den SO₂-Emissionen wegen der zurückgehenden Bedeutung der Kohleheizungen zurückgeht, nimmt wegen des ständig wachsenden Verkehrs trotz verbesserter Filter- und Katalysertechniken die Rußbelastung an verkehrsreichen Standorten zu. Ruß enthält neben elementarem Kohlenstoff (EC) eine Reihe polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), die im Verdacht stehen Krebs zu erregen. Die Partikel, die direkt beim Verbrennungsprozeß entstehen, sind sehr klein (<10 nm) und können daher beim Menschen weit in die Lungen eindringen und sich dort ablagern. Der Grenzwert der Bundes-Immissions-Schutz-Verordnung (BImSchV) wurde deshalb im Juli 98 von vorher 14 auf 8 µg/m³ (Jahresmittelwert) gesenkt. Dieser Grenzwert wird in Berlin an nahezu allen verkehrsnahen Meßstationen überschritten [BLUME, 1994]. In den Wohngebieten liegen die Werte derzeit bei 3-8 µg/m³.

Darüber hinaus besitzt Ruß wegen seiner optischen und chemischen Eigenschaften auch eine gewisse Bedeutung in Zusammenhang mit der Bildung photochemischen Smogs. Bei der Interpretation der Meßdaten (Kapitel 7) komme ich darauf zurück.

3.1.4 Weitere Aerosolquellen

Tabelle 3-2 gibt die Quellenstärken der verschiedenen Partikelemittenten an. Die eben besprochenen direkten Emissionen nehmen dabei den größten Teil ein, gefolgt von GPC Prozessen. Eine weitere beachtenswerte Quelle ist die direkte Emission aus biogenen Quellen. Hierunter fallen Sporen und Pollen, die zu den Zeiten der Blüte einen erheblichen Beitrag zur aktuellen Aerosolbelastung beitragen können und wegen ihrer allergenen Eigenschaften auf eine zunehmende Anzahl von Menschen eine besonders unerfreuliche Wirkung ausüben.

3.2 Größenverteilungen atmosphärischer Aerosole

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Entstehung von Primärpartikeln in der Atmosphäre besprochen. Diese Teilchen machen nun im Laufe ihrer Lebensdauer eine Reihe von Prozessen durch, die ihre physikalischen Eigenschaften, wie z.B. die Teilchengröße, und auch ihre Zusammensetzung erheblich verändern können. Aus den primär entstandenen Teilchen entwickelt sich ein gealtertes Misch aerosol. Die wichtigsten Prozesse dabei sind die Koagulation und die heterogene Kondensation. Schließlich werden Partikel wieder am Erdboden deponiert, entweder durch Sedimentation ("dry deposition") oder durch nasse Ausscheidung. Letztere geschieht entweder durch den sogenannten "Rain-out", das heißt der Bildung von Niederschlag durch heterogene Kondensation - das Aerosol liefert die Kondensationskeime - und anschließender Deposition, oder durch den "wash-out", bei dem die Aerosolpartikel von Niederschlag, der sich in einer darüberliegenden Schicht gebildet hat, eingefangen und dadurch deponiert wird.

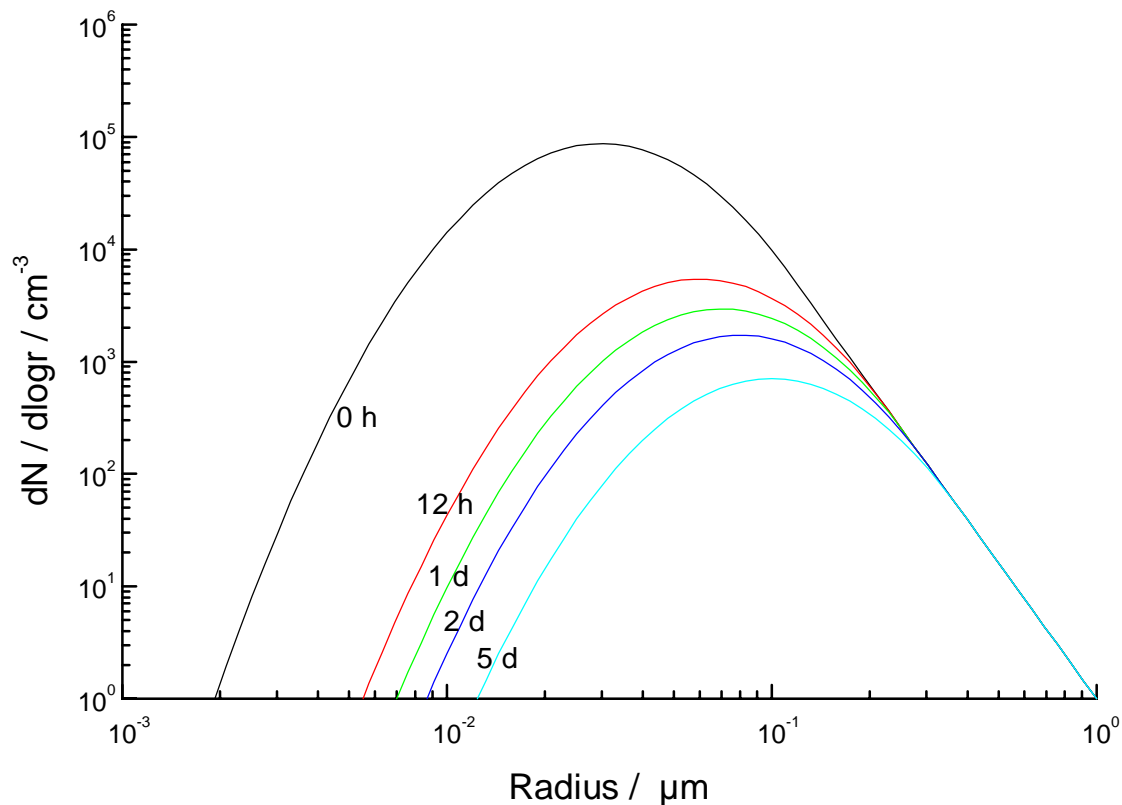


Abbildung 3.4 Entwicklung einer Aerosolgrößenverteilung (ASD) durch Koagulation (nach Junge [1963]). 12 Stunden nach Beginn hat die Nukleationsmode (bei $10^{-2} \mu\text{m}$) bereits um über 2 Größenordnungen abgenommen. Die Partikel mit einem Radius über $0,1 \mu\text{m}$ sind von der Koagulation kaum betroffen. Sie folgen hier einer Junge-Verteilung.

Im Rahmen dieser Arbeit sind vor allem die Prozesse von Bedeutung, die zur Bildung des mit dem Lidar beobachteten Aerosols führen und deren Eigenschaften bestimmen. Da aus den Lidar-Meßdaten nicht alle Aerosol-Eigenschaften bestimmt werden können, müssen die Prozesse, die hinreichend gut verstanden sind, in die Datenauswertung miteinbezogen werden, um so den Satz freier Parameter zu reduzieren. Eine ausführliche Darstellung der Aerosoldynamik würde über den Rahmen dieser Arbeit weit hinausgehen. Wesentliche Arbeiten zu diesem Thema wurde von Christian E. Junge und S. K. Friedlander geleistet, eine ausführliche Darstellung findet man bei Pruppacher [1978].

3.2.1 Koagulation und Sedimentation

Durch die homogene Nukleation entstehen zunächst sehr kleine Partikel im Bereich $r < 10 \text{ nm}$. Diese können nun durch weitere Kondensationsprozesse heranwachsen. Da die Partikel auf Grund der Brown'schen Bewegung über kinetische Energie verfügen, besteht die Möglichkeit, daß zwei Partikel aufeinander treffen und ein neues, größeres Teilchen bilden. Unter der Annahme, daß die Partikel mit den Radien r_1 und r_2 bei einem Stoß immer aneinander haften bleiben, ergibt sich für die Koagulationsrate J die Beziehung:

$$J = 4\pi r(r_1 + r_2)(D_1 + D_2) n(r_1) n(r_2) \quad (3-6)$$

$n(r)$: Anzahlkonzentration der Partikel.

Da die Diffusionskoeffizienten D_1 und D_2 mit zunehmendem Radius deutlich abnehmen, ist J gerade dann besonders groß, wenn kleine und große Teilchen aufeinandertreffen. Die Koagulation hat zur Folge, daß in einem gealterten Aerosol der Anteil der kleinen Partikel gering ist. Werden keine neuen Teilchen nachgebildet, so verschwinden binnen von Stunden Partikel mit Radien unter 10 nm nahezu vollständig (vgl. Abbildung 3.4). Größere Partikel werden durch die Koagulation kaum betroffen.

Ausgehend von einer Verteilung mit überwiegend kleinen Partikeln führt die Koagulation zur Ausbildung einer Größenverteilung mit einem Maximum bei ca. $0,1 \mu\text{m}$. Die Form dieser Verteilung wird für $r < 0,1 \mu\text{m}$ hinreichend gut von einer logarithmischen Normalverteilung (siehe nächster Abschnitt) beschrieben.

Die linke Flanke der Größenverteilung eines Aerosols wird also meist gut durch den Prozeß der Koagulation erklärt und durch eine lognormale Größenverteilung beschrieben. Schwieriger ist die Beschreibung der rechten Flanke, also das Spektrum der Partikel mit $r > 0,1 \mu\text{m}$. Der Prozeß der Sedimentation ist vor allem für Teilchen über etwa $5 \mu\text{m}$ Radius bestimmend. Nach dem Reibungsgesetz von Stokes ergibt sich für die Fallgeschwindigkeit eines Teilchens mit Dichte ρ und Radius r in Luft mit Dichte ρ_L und der Zähigkeit η :

$$v = \frac{2gr^2(\rho - \rho_L)K}{9\eta} \quad (3-7)$$

Da für Mikropartikel die Voraussetzungen der Kontinuumsmechanik nicht mehr korrekt gültig sind, muß hier eine Korrektur angebracht werden. Aus dem "slip-flow"-Ansatz wird der Faktor $K = 1 + A K_n$ hergeleitet. Hierbei ist K_n die Knudsen-Zahl und A ein Korrekturfaktor in der Größenordnung von 1. Näheres siehe Pruppacher [1978].

Für Partikel von einigen μm Radius und einer Dichte von $1,5 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich hieraus eine Fallgeschwindigkeit von einigen cm/s . Diese Teilchen verlassen eine Aerosolschicht von 100 m Mächtigkeit in der Größenordnung von Stunden oder schneller. Für die Stratosphäre und die freie Troposphäre bei stabiler Schichtung ist dieses Modell sinnvoll. In der Mischungsschicht der Troposphäre ist allerdings noch die Turbulenz zu berücksichtigen, die die trockene Deposition des Aerosols entscheidend beeinflusst. Wo die turbulenten Vertikalgeschwindigkeiten größer sind, als die Fallgeschwindigkeit der Partikel kommt die Sedimentation als Depositionsmechanismus nicht mehr zum Zuge. Dagegen erhöht Turbulenz die Deposition großer Partikel.

Abbildung 3.5 zeigt den Mechanismus der dafür verantwortlichen Trägheitsdeposition. Die exakte Modellierung der Dynamik ist aber schwierig. Insgesamt führt die Turbulenz dazu, daß das Größenspektrum steiler ausfällt, als in der von (3-7) suggerierten r^2 -Abhängigkeit, da große Teilchen über $1 \mu\text{m}$ Radius sehr viel effizienter ausgeschieden werden als kleine.

Häufig wird für den Teil des Spektrums mit $r > 0,1 \mu\text{m}$ ein Potenzgesetz angenommen der Form:

$$\frac{dN(r)}{d \log r} = C r^{-j} \quad (3-8)$$

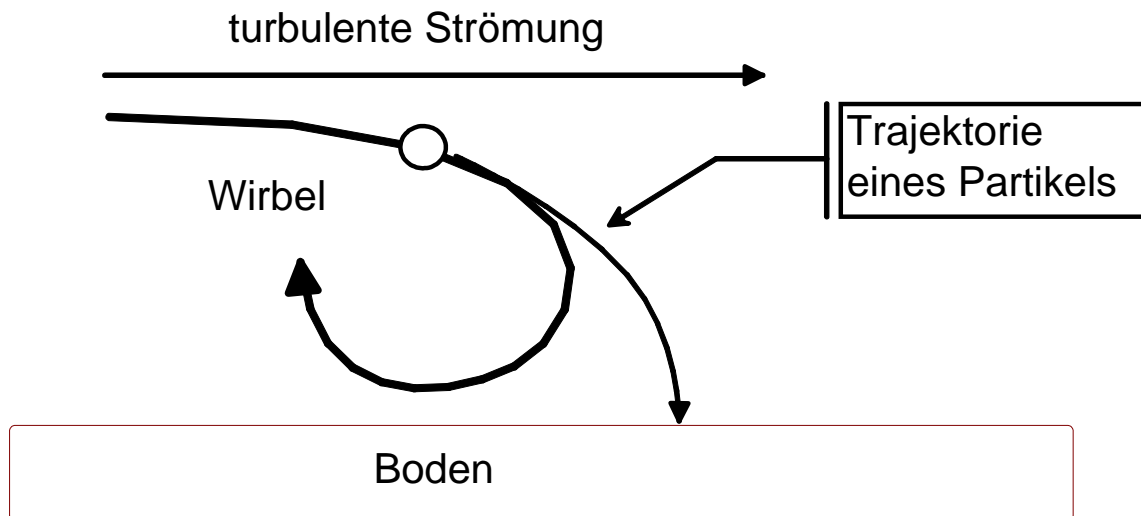


Abbildung 3.5 Trägheitsdeposition eines Aerosolpartikels. Größere Teilchen können wegen ihrer Masseträgheit mikroskaligen Turbulenzen nicht folgen und werden auf die Oberfläche abgeschieden.

mit $j \approx 2,5 \pm 1$. Diese Verteilung wird Junge-Verteilung genannt. Viele Messungen von Aerosolspektren zeigen, daß diese Beziehung für $r > 0,1 \mu\text{m}$ eine recht gute Näherung darstellt [Pruppacher, 1976]. j liegt meist in der Gegend von 3 (vgl. Abbildung 3.7). Eine Modellierung der oben beschriebenen Prozesse (Nukleation, Kondensation, Koagulation und Sedimentation) führt dagegen zu Größenverteilungen, die mit einer logarithmischen Normalverteilung beschrieben werden. Allerdings wird dieser Gleichgewichtszustand erst nach fünf bis zehn Stunden erreicht [Pirjola, 1999]. Daher hat man es meistens mit einem Mischtyp von neu gebildetem und gealtertem Aerosol - fern eines dynamischen Gleichgewichtszustandes - zu tun. Dazu kommt noch die Unkenntnis über die Quellenstärken, die ebenfalls oft schwer zu modellieren sind. Wenn man sich für die aktuelle Aerosolbelastung der Atmosphäre interessiert, ist man daher insbesondere in der Troposphäre, auf Messungen angewiesen.

3.2.2 Modelle für Größenverteilungen trockener Aerosole

Wir hatten im vorigen Abschnitt gesehen, daß die Größenverteilung (ASD, für "Aerosol size distribution") und Zusammensetzung des Aerosols zum einen von den Quellen, zum anderen von Prozessen, die sich in der Atmosphäre abspielen, bestimmt werden. Wegen der Komplexität der Abläufe und der Ungewißheit über einige der Parameter ist eine Modellierung des troposphärischen Aerosols schwierig. Dennoch ist man oft auf die Verwendung von Modellen angewiesen, da aktuelle Meßwerte oft schwierig zu ermitteln sind. Auch für die Auswertung von Lidar-Rückstreuersignalen ist man an einzelnen Punkten auf die Verwendung von Modellannahmen angewiesen (vgl. Kap.4.1). Aus diesen Gründen wurden eine Reihe von Aerosolmodellen entwickelt, von denen einige hier kurz vorgestellt werden.

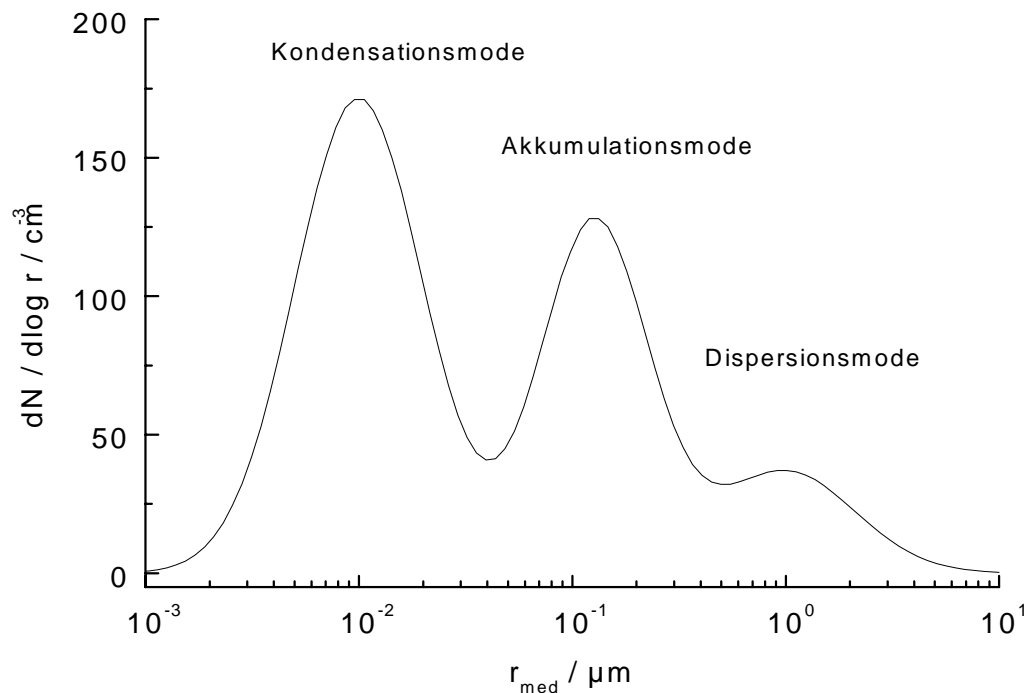


Abbildung 3.6 Trimodale Aerosolgrößenverteilung.

Wie im vorigen Abschnitt bereits erwähnt wurde, kann für den Größenbereich $0,1 \mu\text{m} < r < 10 \mu\text{m}$ eine Verteilung nach einem Potenzgesetz, der Junge-Verteilung (3-8), angenommen werden. Wegen der einfachen mathematischen Form und wegen der oft guten Übereinstimmung mit Meßresultaten ist dies oftmals eine recht nützliche Annahme. Allerdings wird der Größenbereich unterhalb von $0,1 \mu\text{m}$ falsch wiedergegeben. Die aus der Verteilung errechnete Anzahlkonzentration A hängt nun aber direkt davon ab, an welcher Stelle r_{\min} die Verteilung abgebrochen wird:

$$A = \frac{1}{\ln 10} \frac{r_{\min}^{-j}}{j}, \quad \text{für } r_{\max} = \infty \quad (3-9)$$

Diese Defizite der Junge-Verteilung und der Umstand, daß das Spektrum der Nukleations- und Akkumulationspartikel gut von logarithmischen Normalverteilungen, oder kurz Lognormalverteilung, beschrieben wird, sind der Grund dafür, daß diese gegenüber der Junge-Verteilung oft bevorzugt werden. Die Grundlage für die gängigen Modellvorstellungen ist die folgende Überlegung:

Aufgrund der Nukleation werden ständig Nanopartikel gebildet. Durch Kondensation und Koagulation wachsen diese schnell auf etwa 10 nm große Teilchen an. Ab dieser Größe können sie effektiv als Kondensationskeime zur Wolkenbildung dienen, weswegen diese Teilchen auch Kondensations- oder Aitkenkerne genannt werden. Wegen der fortwährenden Koagulation wachsen diese Teilchen langsam weiter an, so daß sie nach einigen Stunden einen Radius um die $0,1 \mu\text{m}$ erreichen, man spricht dann von der Akkumulationsmode.

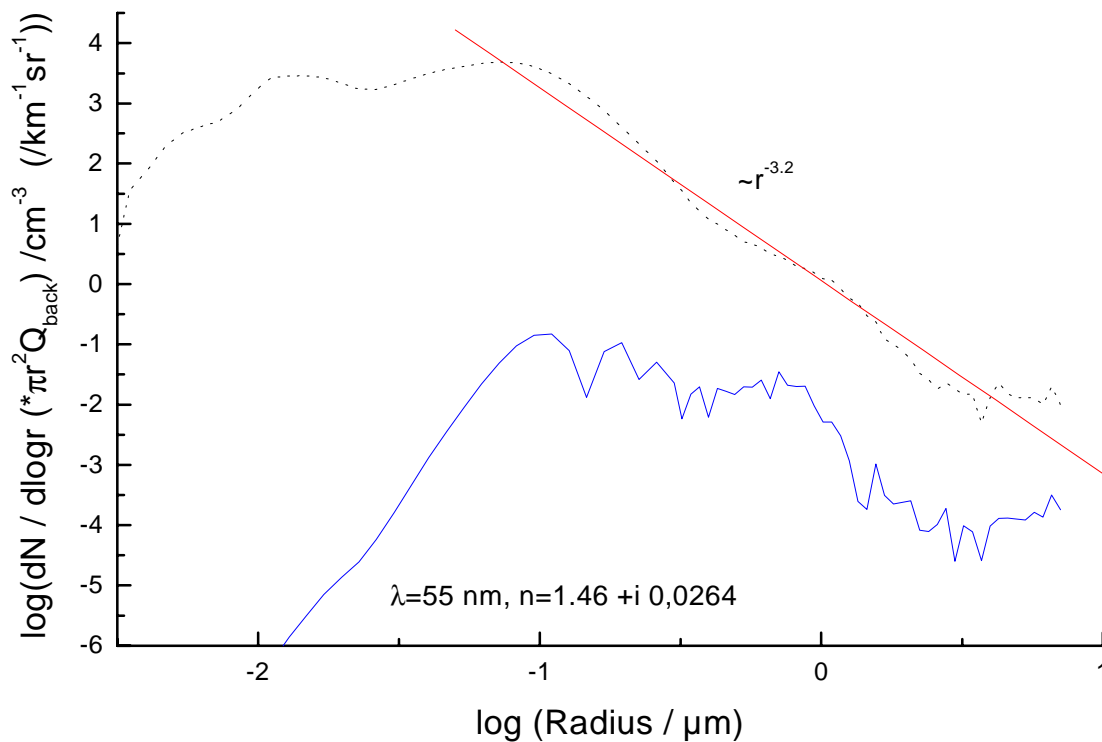


Abbildung 3.7 Gemessene Aerosolgrößenverteilung vom 8.8.98, Lindenberg (gestrichelt, freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Heike Wex, Institut für Troposphärenforschung, Leipzig). Die Gerade gibt eine angepasste Junge-Verteilung für $r > 0,1 \mu\text{m}$ an. Der Junge-Parameter j ergibt hier 3,2. Die untere durchgezogene Linie ist der partielle Rückstreuquerschnitt ($dN * r^2 \pi * Q_{back}$) der Partikel mit Radius r . Zur Rückstreuung des Aerosols tragen hauptsächlich die Partikel mit $0,1 \mu\text{m} < r < 1 \mu\text{m}$ bei.

Man kann sich vorstellen, daß sich bei anhaltender Neubildung ein dynamisches Gleichgewicht einstellt, aus dem dann eine Größenverteilung folgt, die zwei Moden enthält, da die Nukleationsmode ständig nachgebildet wird. Große Partikel sedimentieren zu Boden, so daß die Gesamtkonzentration konstant bleibt.

Dazu gesellt sich dann noch die von der direkten Emission herrührende dritte Mode mit Radien um oder über $1 \mu\text{m}$, so daß sich insgesamt eine trimodale Verteilung wie in Abbildung 3.6 einstellt. Wegen ihrer Herkunft aus der Dispersion fester Teile wird die größte Mode Dispersionsmode genannt (engl.: "coarse mode"). In der gemessenen Verteilung (Abbildung 3.7) kann man diese drei Moden bei $0,01$, $0,1$ und $1 \mu\text{m}$ sehr schön erkennen. In Einzelfällen, z.B. bei Sandstürmen, findet man darüber hinaus noch Riesenpartikel ("giant particles"). Damit sind herumfliegende Gesteinsbrocken mit Durchmessern über $20 \mu\text{m}$ gemeint, die aber wegen der hohen Fallgeschwindigkeiten nur eine sehr kurze Lebensdauer in der Atmosphäre aufweisen.

Die meisten Aerosol-Modelle basieren auf mehrmodalen logarithmischen Normalverteilungen, in den die drei Moden - je nach Herkunft und Alter des Aerosols unterschiedlich stark ausgeprägt - berücksichtigt werden:

$$\frac{dN(r)}{d \log r} = \sum_{i=0}^3 n_i(r) = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{\sqrt{2\pi} \log \sigma_i} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(\log r - \log r_i^{\text{med}})^2}{\log^2 \sigma_i}\right) \quad (3-10)$$

n ist die Anzahl der Moden. Die Lognormalverteilung $n(r)$ besitzt einige wichtige mathematische Eigenschaften, die an dieser Stelle kurz skizziert werden sollten.

3.2.2.1 Einschub: Die logarithmische Normalverteilung

Die Darstellung $n(r) = dN / d \log r$ wird meist vor dN/dr bevorzugt, weil dadurch $N(r)$ die gleiche Einheit wie $n(r)$ besitzt. (Für r sollte dafür eigentlich $r/[r]$, $[r] = \mu\text{m}$ geschrieben werden.) dN/dr ergibt sich unter Verwendung der Beziehung:

$$d \log r = \frac{1}{\ln 10} \frac{dr}{r} \quad (3-11)$$

Die Dichtefunktion $n(r)$ kann mit natürlichem oder dekadischem Logarithmus geschrieben werden, ohne daß sie sich dadurch verändert. Dieser Umstand führt gelegentlich zu Verwechslungen, da es mitunter (z.B. in 3-13) durchaus darauf ankommt, daß der natürliche Logarithmus verwendet wird. Ebenso ist darauf zu achten, ob mit der häufig verwendeten Angabe $\log \sigma$ der natürliche oder 10er Logarithmus des Breitenparameters gemeint ist. In dieser Arbeit meint "ln" stets den natürlichen und "log" stets den 10er-Logarithmus. Anschaulich gibt der Wert $n(r)$ die Anzahlkonzentration aller Partikel mit einem Radius in der Größenordnung von r an.

N gibt die Gesamtanzahlkonzentration der Teilchen an. Anders als bei der Junge-Verteilung ist das Integral über die Lognormalverteilung von 0 bis ∞ und damit die Anzahlkonzentration wohl definiert. r_{med} wird Median, oder auch Modenradius der Verteilung genannt. Er markiert das Maximum der Verteilung. Außerdem gilt, daß die Hälfte aller Partikel kleiner sind, die andere Hälfte ist größer als r_{med} :

$$\int_0^{r_{\text{med}}} \frac{dN}{d \log r} d \log r = \int_{r_{\text{med}}}^{\infty} \frac{dN}{d \log r} d \log r = N / 2 \quad (3-12)$$

r_{med} ist aber nicht der mittlere Radius der Verteilung. Ebenso ist σ nicht die Standardabweichung, sondern der Breitenparameter. Die statistischen Größen mittlerer Radius \bar{r} und Standardabweichung s sind über die folgenden Relationen mit r_{med} und σ verknüpft:

$$\bar{r} = r_{\text{med}} \exp\left(\frac{1}{2} (\ln \sigma)^2\right); \quad s = \sqrt{r_{\text{med}}^2 \exp(2(\ln \sigma)^2) - \bar{r}^2} \quad (3-13)$$

Eine weitere Eigenschaft ist, daß die Momente der Verteilung jeweils wieder lognormalverteilt sind, mit identischem Breitenparameter σ . Es gilt

$$\int_0^{\infty} r^i n(r) d \log r = N r_{\text{med}}^i \exp\left(\frac{(i \ln \sigma)^2}{2}\right) \quad (3-14)$$

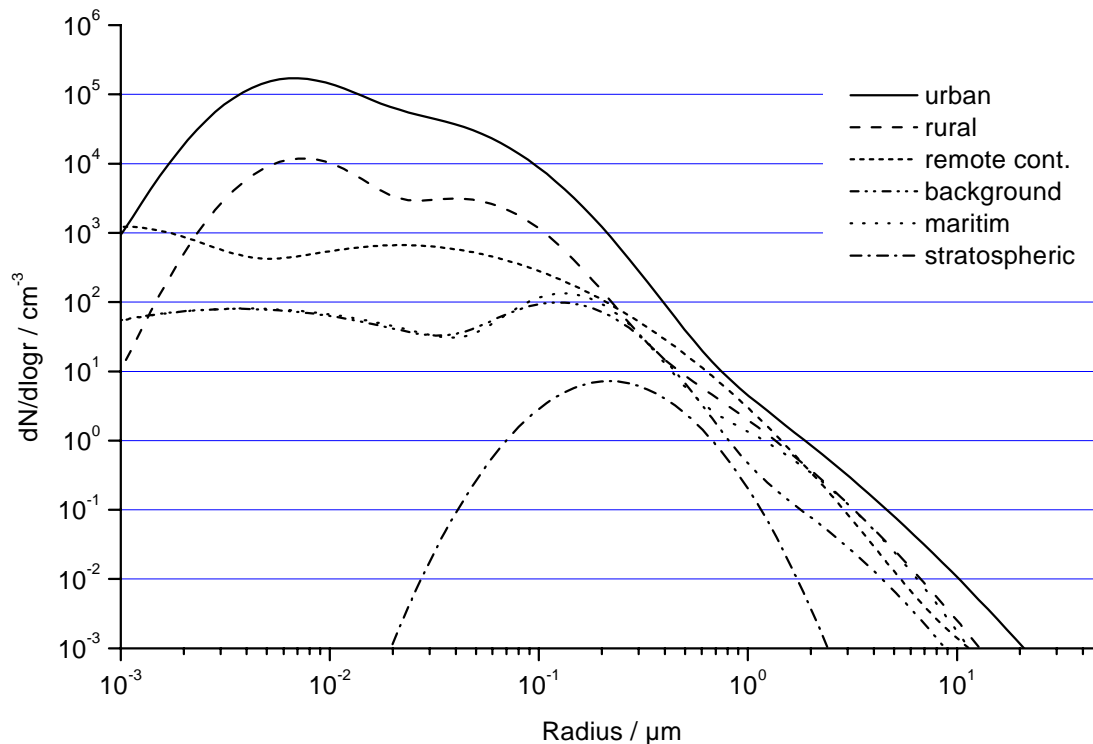


Abbildung 3.8 Aerosole Größenverteilung nach Jaenicke [1988].

Damit kann leicht die mittlere Oberflächen- oder Volumenkonzentration errechnet werden. Der Median r_i^{med} von der Verteilung $r_i^n(r)$ ist:

$$r_i^{\text{med}} = r_{\text{med}} \exp\left(i(\ln \sigma)^2\right) \quad (3-15)$$

Bei einer Verteilung $\sigma = 2$, findet man z.B. das Maximum der Oberflächenverteilung bei etwa $2,6 \cdot r_{\text{med}}$ und das der Volumenverteilung $dV/d\log r$ beim 4,2-fachen.

Zurück zu den Aerosolmodellen: Je nach Herkunft und Quellenstärken bilden sich die einzelnen Moden verschieden stark aus, so daß in den gängigen Modellen die Typen kontinentales (nukleationsdominiert) und maritimes (dispersionsdominiert) unterschieden werden, von denen dann noch Untergruppen gebildet werden. Die gebräuchlichsten Modelle stammen von Jaenicke [1988], sowie von Shettle und Fenn [1979]. Letzteres ist im wesentlichen identisch mit dem im WCP-Bericht von 1986 empfohlenen Modell.

Die Größenverteilungen der Modelle von Jaenicke sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Die Daten beruhen auf einer großen Anzahl von Messungen. Es fällt auf, daß alle Modelle für große Partikel recht ähnliche Verläufe haben, die gut einer Junge-Verteilung ($j \approx 3$) folgen. Für kleine Partikel ergeben sich aufgrund der stark unterschiedlichen Quellensituationen enorme Unterschiede. Eine Ausnahme bildet das stratosphärische Aerosol, das sozusagen von den Quellen (hier: GPC aus Schwefelverbindungen) weitgehend entkoppelt ist und ein "ideales" gealtertes Aerosol bildet. Es folgt einer monomodalen Lognormalverteilung mit $r_{\text{med}} = 0,22 \mu\text{m}$.

Das "background" Modell ("tropospheric model" bei Shettle und Fenn [1979]) beschreibt ein typisches Größenspektrum für die freie Troposphäre. Für die Auswertung von Lidar-daten ist man mitunter auf die Verwendung solcher Angaben für den Hintergrund angewiesen, deshalb werden diese Modelle in Kap 4. genauer vorgestellt.

3.2.3 Hygroskopisches Wachstum

In Abschnitt 3.1.1 hatten wir die Thomson-Formel kennengelernt, die den Dampfdruck über einer gekrümmten Fläche beschreibt ("Kelvin-Effekt"). Demnach brauchen wir eine, vom Radius des vorhandenen Tröpfchens abhängige Übersättigung, damit überhaupt Wasserdampf darauf kondensieren kann. Es wurde aber auch erwähnt, daß sich der Dampfdruck von Schwefelsäure in der Gegenwart von Wasserdampf deutlich erniedrigt. Der Grund dafür ist die Herabsetzung der freien Enthalpie durch frei werdende Energie beim Lösungsvorgang. Die Dampfdruckerniedrigung Δp über einer Lösung wird durch das Raoult'sche Gesetz beschrieben:

$$\Delta p = \frac{\rho_D}{\rho_{Fl}} RT n_L \quad (3-16)$$

ρ_D, ρ_{Fl} : Dichten des Dampfes bzw. der Flüssigkeit
 R: ideale Gaskonstante
 n_L : Anzahl gelöster Mole pro Volumen.

Da die Anzahl der gelösten Moleküle konstant bleibt und die Änderung der Dichte mit zunehmender Verdünnung der Lösung gering ist, ist also n_L proportional zu r^{-3} und damit $\Delta p/p \propto r^{-3}$. Für Dampfdruck durch den Kelvin-Effekt galt:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \ln \frac{p_0 + \Delta p}{p_0} = \frac{\text{const}}{r} \quad (3-17)$$

Entwickelt man den Logarithmus gemäß $\ln(1+x) \approx x$ so ergibt sich für die Dampfdruck-überhöhung eine r^{-1} Abhängigkeit. Zusammen also gilt:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{C_1}{r} - \frac{C_2}{r^3} \quad (3-18)$$

Das ist die Köhler-Gleichung, C_1, C_2 sind Konstanten, hier geht u.a. die Masse der löslichen Substanz ein. Das Ergebnis ist, daß auf einem löslichen Kern solange Wasser aufkondensiert, bis die Lösung so verdünnt ist, daß wieder ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Das bedeutet, daß Aerosole, sofern sie lösliche Substanzen beinhalten, auch bei relativen Feuchten unter 100% und über 0% nicht trocken vorliegen, sondern als Tröpfchen wäßriger Lösungen. Der Gleichgewichtsradius kann aus (3-18) berechnet werden. Kleine Partikel wachsen weniger stark an als große (vgl. Abbildung). Für die optischen Eigenschaften ist dieser Effekt von großer Bedeutung, da mit den Partikeln zum einen die optischen Streuquerschnitte anwachsen, sich zum anderen aber auch der Brechungsindex ändert.

Das Anwachsen der Aerosole mit der Luftfeuchtigkeit kann an schwülen Sommertagen oft ganz gut beobachtet werden. Der Himmel, der morgens noch klar und blau war, wird dann

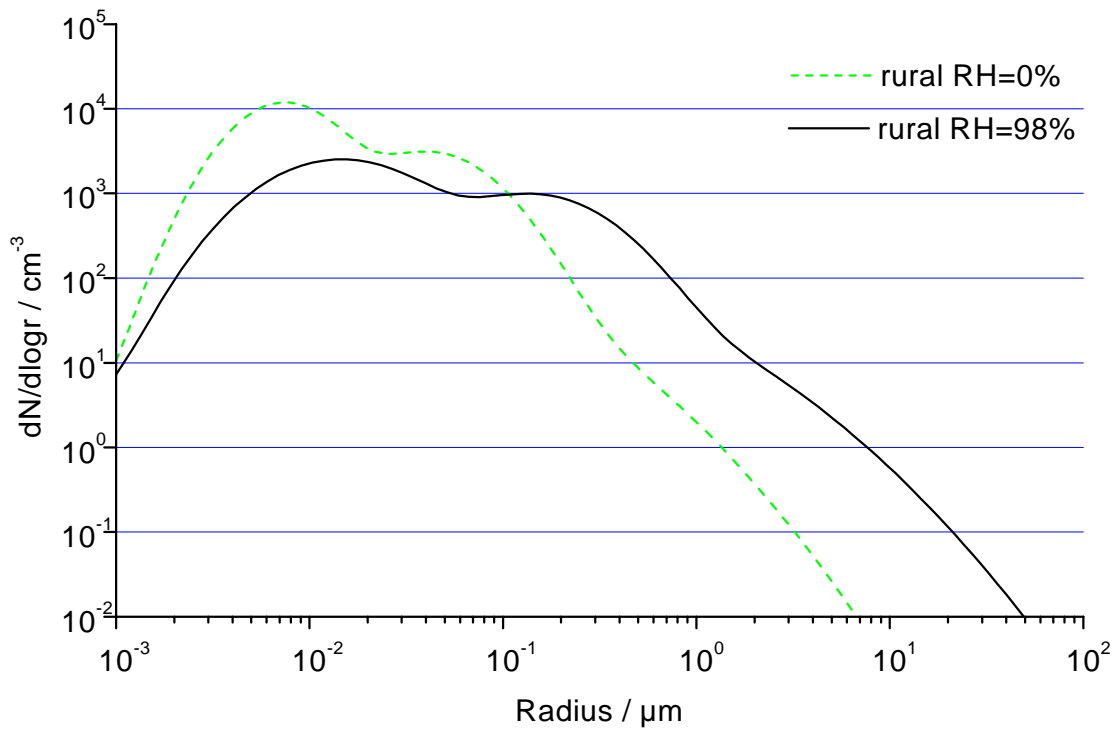


Abbildung 3.9 Aufquellen der Aerosolpartikel bei hoher Luftfeuchtigkeit. Die gestrichelte Linie gibt die Größenverteilung eines kontinentalen, trocknen Aerosols wieder. Durchgezogen ist das gleiche Aerosol, bei einer rel. Feuchte von 98%. man erkennt deutlich, daß die großen Partikel wesentlich stärker anwachsen als die kleinen.

oft "schmierig" und weißlicher. Dies ist auf die hohe Verdunstung von Wasser durch die Sonneneinstrahlung und das anschließende Aufquellen der Aerosole wegen der hohen Luftfeuchtigkeit zurückzuführen. Größere Partikel streuen stärker und weißer, d.h. der Streuquerschnitt zeigt eine geringere Abhängigkeit von der Wellenlänge, als dies bei kleineren Partikeln der Fall ist. Eine mathematische Beschreibung der Streuung von Licht durch Aerosolpartikel wird im nächsten Abschnitt gegeben.

3.3 Streuung von Licht in Aerosolen

Nach dem Gesetz von Beer und Lambert nimmt die Intensität von Licht, das ein optisch dichtes Medium passiert, exponentiell ab:

$$I = I_0 \exp\left(-\int_{r_1}^{r_2} \alpha(r) dr\right) \quad (3-19)$$

α wird Extinktionskoeffizient (EK) genannt, der Wert des Integrals wird als optische Dicke τ bezeichnet. Ein Aerosolpartikel in der Atmosphäre kann eintreffendes Licht absorbieren oder in eine andere Richtung streuen. Beide Prozesse tragen zur Extinktion bei. Die Streuung von kleinen Teilchen wird oft als Mie-Streuung bezeichnet. Der Grund dafür ist im nächsten Abschnitt nachzulesen, die Parameter der Aerosolstreuung tragen deshalb hier immer den Index "Mie".

Ein Aerosol besteht aus einer Vielzahl von Partikeln mit verschiedenen Größen. Geht man davon aus, daß alle Partikel mit Radius r bei der Wellenlänge λ den gleichen Extinktionsquerschnitt $\sigma_{\text{Mie}}^e(\lambda, r)$ besitzen³, so wird die Gesamtextinktion $\alpha(\lambda)$ durch das Integral der Streuquerschnitte über die Größenverteilung bestimmt:

$$\alpha_{\text{Mie}}(\lambda) = \int_0^{\infty} \sigma_{\text{Mie}}^e(\lambda, r) n(r) d \log r; \quad \left(\text{mit } n(r) = \frac{dN(r)}{d \log r} \right) \quad (3-20)$$

Statt des Extinktionsquerschnittes σ_{Mie}^e wird die Streuung an Teilchen oft als Extinktionseffizienz Q_{ext} angegeben, das ist der auf den Partikelquerschnitt normierte Extinktionsquerschnitt.

Zunächst müssen die Streueigenschaften des einzelnen Partikels bestimmt werden. Für homogene sphärische Streuzentren gibt es dafür eine geschlossene Theorie, die Mie-Theorie, die im nächsten Abschnitt kurz besprochen wird. Partikel in der flüssigen Phase sind in dem hier interessanten Radiusbereich $r < 10 \mu\text{m}$ immer in sehr guter Näherung sphärisch, da die Oberflächenspannung in diesem Fall immer deutlich größer ist als alle von außen angreifenden Kräfte. Da, wie weiter oben dargestellt, Partikel - auch unterhalb des Sättigungsdampfdruckes von Wasserdampf - in den meisten Fällen als Lösungen vorliegen, ist die Annahme sphärischer Streuer für die Mehrzahl der in Frage kommenden Aerosolklassen gerechtfertigt.

Im Fall unlöslicher Aerosole (oder sehr niedriger relativer Feuchtigkeit) ist von festen Partikeln auszugehen. Die Streuung von Licht an solchen Teilchen ist theoretisch schwierig zu behandeln. Zwar kann man im Prinzip die Streuung elektromagnetischer Strahlung an Zentren beliebiger Form berechnen (wenn auch mit zum Teil sehr hohem numerischen

³ Die Angabe der Partikelgröße mit dem Radius setzt zunächst voraus, daß es sich um sphärische Partikel handelt. Bei nichtsphärischen Teilchen wird je nach Meßmethode ein effektiver Radius definiert (vgl. 3.5). Die Annahme, daß alle Partikel mit dem gleichen effektiven Radius den gleichen Streuquerschnitt besitzen, ist dann jeweils zu überprüfen (vgl. 3.3.2).

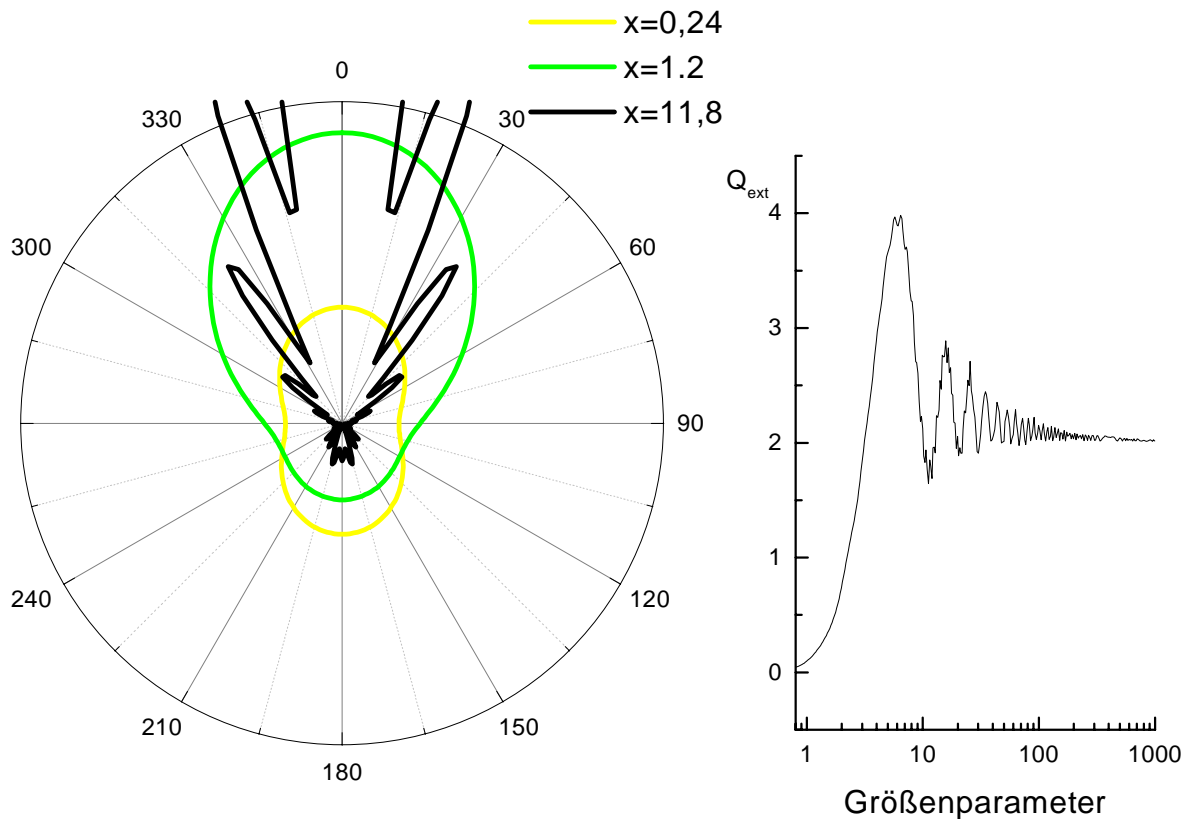


Abbildung 3.10 Differenzieller Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega(x)$ der Mie-Streuung. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde $d\sigma/d\Omega(11,8)$ um den Faktor 10 verkleinert, $d\sigma/d\Omega(0,24)$ um 10 vergrößert dargestellt. Die Keule der Vorwärtsstreuung für $x=11,8$ geht dennoch etwa um das zehnfache über das Ende der Skala hinaus. Rechts ist die Extinktionseffizienz als Funktion des Größenparameters x dargestellt.

Aufwand), allerdings setzt dies voraus, daß man die Form hinreichend genau kennt. Davon kann für atmosphärische Partikel in der Regel keine Rede sein. Am Ende dieses Kapitels muß aus diesen Gründen diskutiert werden, wie gut wir die optischen Eigenschaften nichtsphärischer Partikel beschreiben können.

3.3.1 Streuung an sphärischen Teilchen: Mie-Theorie

Die von Gustav Mie [1908] veröffentlichte analytische Lösung des Problems der Streuung einer ebenen monochromatischen elektromagnetischen Welle an einer homogenen dielektrischen Kugel ist allgemein bekannt und braucht hier nicht im Einzelnen repetiert zu werden. Eine ausführliche Darstellung findet man bei Bohren und Huffmann [1983]. Hier seien nur die wichtigsten Ergebnisse dargelegt.

Die Streueffizienz hängt nicht explizit vom Radius des Tröpfchens ab, sondern vom sogenannten Größenparameter $x = 2\pi r/\lambda$. Die Mie-Streuung ist damit eine Funktion von x und dem komplexen Brechungsindex n . Für $x \ll 1$ nähert sich das Streuverhalten der Rayleigh-Streuung. In Abbildung 3.10 ist der differentielle Streuquerschnitt $d\sigma(x)/d\Omega$ der Mie-Streuung für verschiedene Größenparameter dargestellt. Für $x = 0,24$ sieht die Phasen-

funktion der der Rayleigh-Streuung sehr ähnlich, Vor und Rückwärtsstreuung sind gleich stark ausgeprägt. Daran erkennt man, daß die Mie-Theorie für $x \rightarrow 0$ in die Rayleigh-Näherung übergeht. Bei $x = 1,2$ (z.B. $r = 100$ nm, $\lambda = 532$ nm) ist die Vorwärtsstreuung schon deutlich stärker ausgeprägt. Für größere x -Werte dominiert zunehmend die Vorwärtsstreuung und es bilden sich mehrere Maxima aus.

Ähnliche Maxima findet man, wenn man die Extinktionseffizienz als Funktion von x aufträgt (Abbildung 3.10, rechts). Man spricht hier von den Mie-Resonanzen, die immer ungefähr dann auftreten, wenn der Umfang des Körpers ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Für $x \rightarrow \infty$ geht Q_{ext} gegen 2, was zunächst erstaunen mag. In der Tat ist es aber so, daß auch makroskopische Objekte das Strahlungsfeld in einem Bereich beeinflussen, der dem doppelten ihrer tatsächlichen räumlichen Ausdehnung entspricht. Man nennt dies Beugung.

Der differentielle Streuquerschnitt bei Rückwärtsstreuung, also $\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\theta=\pi} = c_{\text{back}}$ wird Rückstreuquerschnitt genannt. Das Integral über eine Größenverteilung (analog zu 3-20) heißt Rückstreukoeffizient (RSK) und trägt die Einheit $\text{m}^{-1}\text{sr}^{-1}$. Er spielt eine wichtige Rolle bei Lidarmessungen.

3.3.2 Streuung an sphärischen Partikeln - Depolarisation

Linear polarisiertes Licht wird durch Mie-Streuung an einem sphärischen Partikel nicht depolarisiert. Experimente und Rechnungen [Krämer, 1998] zeigen, daß dies einen empfindlichen Nachweis für die Sphärizität der Streuzentren darstellt, da schon bei geringen Abweichungen von der sphärischen Geometrie Depolarisation auftritt. Daher kann man mit einer Messung der Depolarisation, welche durch den Streuprozess verursacht wird, die Phase der Partikel feststellen.

Mathematisch läßt sich das Verhalten der Polarisation mit Hilfe der T-Matrix beschreiben, welche die E-Feldvektoren des Fernfeldes der einfallenden \vec{E}_e und der gestreuten Welle \vec{E}_s miteinander verknüpft:

$$\begin{pmatrix} E_s^- \\ E_s^\perp \end{pmatrix} = \frac{i \exp(-ikr)}{r} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_e^- \\ E_e^\perp \end{pmatrix} \quad (3-21)$$

Die Matrixelemente S sind Funktionen der Streuwinkel, sowie der Geometrie und der optischen Konstanten des Partikels. Im Fall eines sphärischen Streuzentrums und nur dann⁴, ist die T-Matrix diagonal [Bohren und Huffmann, 1983]. Wie man der Gleichung leicht ansieht, kann die Matrix mit Hilfe von linear polarisiertem Licht auf Diagonalität überprüft werden. Tritt keine Depolarisierung auf, so ist das Partikel sphärisch und die Mie-Theorie ist damit gültig.

In heuristischer Argumentationsweise kann diese Annahme auch auf den Fall geringer Depolarisation ausgeweitet werden. Die Mie-Theorie sollte dann immerhin noch eine gute

⁴ Es gibt Ausnahmen von dieser Regel bei speziellen Geometrien der Partikel. Bei einem polydispersen Aerosol kommen diese aber nicht in Betracht, weil die T-Matrix auch dann von der Größe abhängt und in der Summe über die Größenverteilung bei nichtsphärischen Partikeln nie diagonal ist.

Näherung des Streufeldes liefern. Für kleine Partikel ($x \ll 1$) läßt sich dies mit Hilfe der elektrostatischen Näherung auch mathematisch begründen [Bohren und Huffmann, 1983]. Als Beispiel hierfür kann man die Rayleigh-Streuung an Luftmolekülen anführen, die von der Mie-Theorie korrekt beschrieben wird. Wegen der Anisotropie der Moleküle zeigt diese eine geringe Depolarisation von 0.3%.

Im Fall stark depolarisierender Streuung, wie man sie z.B. an Zirkus-Wolken feststellen kann, kann die Einzelpartikelstreuung nicht mit der Mie-Theorie errechnet werden. Zwar gibt es auch Berechnungen von dafür in Frage kommende Geometrien, wie z. B. hexagonale Eispartikel [Muinonen, 1989], [Macke, 1993], dennoch wollen wir uns in dieser Arbeit auf rein qualitative Aussagen in diesen Fällen beschränken, da auch die Interpretation der Lidardaten wegen der in Betracht zu ziehenden Mehrfachstreuung Probleme aufwirft.

3.3.3 Streuung in polydispersen Aerosolen

Die Streuung an einzelnen Teilchen kann also in der Regel mit Hilfe der Mie-Theorie berechnet werden. Die Extinktion des Gesamtaerosols ergibt sich dann aus Gleichung (3-20), sofern die Größenverteilung und der Brechungsindex bekannt sind.

Geht man von einer Junge-Verteilung aus, so läßt sich eine einfache Beziehung zwischen dem Junge-Parameter und dem spektralen Verhalten der Streukoeffizienten herleiten. Setzt man nämlich (3-8) in (3-20) ein, so ist:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Mie}}(\lambda) &= C \int_0^{\infty} \pi r^2 Q_{\text{ext}}(x, n) r^{-j} d \log r = \frac{C\pi}{\ln 10} \int_0^{\infty} Q_{\text{ext}}(x, n) r^{-j+2} dr = \\ &= \frac{C\pi}{\ln 10} \left(\frac{\lambda}{2\pi} \right)^{-j+2} \int_0^{\infty} Q_{\text{ext}}(x, n) x^{-j+1} dx \end{aligned} \quad (3-22)$$

Damit ist das Integral unabhängig von λ auswertbar und man erhält bei Zusammenfassung aller Konstanten in C' :

$$\alpha_{\text{Mie}}(\lambda) = C' \lambda^{2-j} \quad (3-23)$$

(Bemerkung: schreibt man die Junge-Verteilung in der Form $dN/dr = c^* r^{-j^*}$, statt $dN/d \log r = C r^{-j}$, so gilt wegen $d \log r = (1/\ln 10) dr/r$: $j^* = j+1$, und $\alpha_{\text{Mie}}(\lambda) = C^* \lambda^{3-j^*}$).

Das spektrale Verhalten der Extinktion gehorcht demnach einem Potenzgesetz:

$$\alpha_{\text{Mie}} \propto \lambda^{-A} \quad (3-24)$$

Für den typischen Junge-Parameter von $j = 3 \pm 1$ beträgt der sogenannten Angströmkoefizient $A = -(j-2) \approx 0,5 \pm 1$, häufig findet man in der Literatur den Wert 1,3. Für die ASD-Messung in Abbildung 3.7 ist für die eingezeichnete Regressionsgerade $j = 3.2$ und damit ergäbe sich für $A = 1,2$. Rechnet man dagegen den Angströmkoefizienten unter Verwendung der gemessenen Größenverteilung und der Mie-Theorie konkret nach, so erhält man Werte zwischen 1,3 und 1,5, je nachdem welche Wellenlängen und welchen Brechungsindex

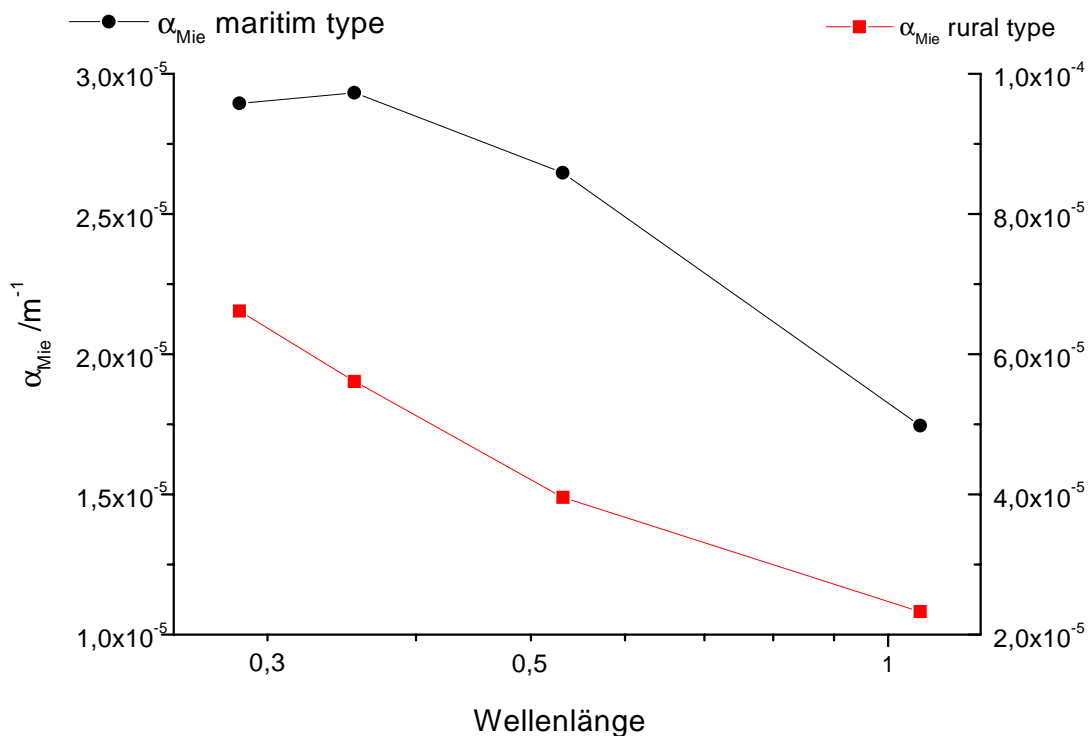


Abbildung 3.11 Extinktionskoeffizient von verschiedenen Aerosolen in halblogarithmischer Darstellung gegen die Wellenlänge. Für den ruralen Typ (vgl. Abbildung 3.8) ist eine lineare Beziehung zum Logarithmus der Wellenlänge (3-24) noch recht gut erfüllt. Bei Aerosolen mit stärkerer Präsenz großer Teilchen wie dem maritimen Aerosol knickt die Kurve dagegen deutlich ab.

Man verwendet. Eine Beziehung der Form eines Potenzgesetzes (3-24) ist für konkrete Aerosole nicht erfüllt, wie man Abbildung 3.11 entnehmen kann.

Die eben hergeleitete Beziehung zwischen der Wellenlängenabhängigkeit der Streukoeffizienten und dem Junge-Parameter (3-23) besticht zwar durch ihre Einfachheit und ist sicherlich geeignet um "über den Daumen gepeilt" aus optischen Daten eine Aussage über die Form der Größenverteilung zu erhalten, hält einer kritischen Betrachtung aber nicht stand. Bei der Herleitung wurde ignoriert, daß die Junge-Verteilung erst ab $r > 0,1 \mu\text{m}$ gültig ist. Aus Abbildung 3.12 läßt sich aber ablesen, daß die kleinen Partikel durchaus zum Gesamtergebnis beitragen würden, wenn sie denn entsprechend der Junge-Verteilung existierten.

Des weiteren wird nicht berücksichtigt, daß der Brechungsindex n eine Funktion der Wellenlänge ist. Interessiert man sich für einen größeren Spektralbereich, so ist die Änderung des Brechungsindex mit der Wellenlänge erheblich (Abbildung 3.13). Beides führt dazu, daß das Integral in 3-22 eine Funktion der Wellenlänge bleibt und nicht als konstant angenommen werden kann.

Aus diesen Gründen wurde die Verwendung von (3-23) zur Herleitung von Aerosol-Größenverteilungen aus - hier mit dem Lidar gemessenen - Extinktionsdaten, wie sie von Rajeev et al. [1998] vorgeschlagen wird, verworfen. Dies insbesondere, weil wir hier Wel-

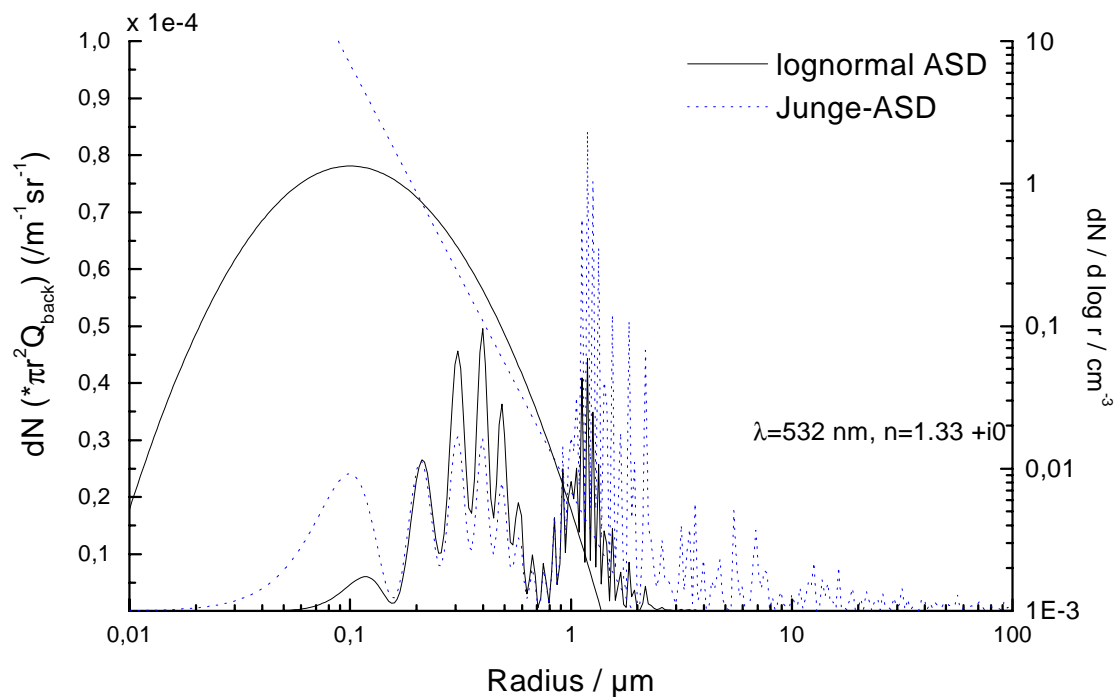


Abbildung 3.12 Extinktionseigenschaften von Größenverteilungen. Anhand der rechten (logarithmischen) Skala sind die Größenverteilungen dargestellt (oben links). Die beiden unteren Kurven zeigen die Integranden aus (3-20) unter Verwendung der Mie-Theorie, also $\pi r^2 Q_{\text{ext}} dN(r)$, für eine lognormalverteilte und eine Junge-verteilte ASD. Daraus läßt sich ablesen, welcher Teil der ASD zur Gesamtextinktion beiträgt.

lenlängen im Bereich von $0,280 \mu\text{m}$ bis $1 \mu\text{m}$, also einen weiten Spektralbereich verwenden wollen, in dem wir die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge nicht vernachlässigen können (vgl. Abbildung 3.13).

Die gleiche Kritik gilt für das von Khovorostyanov und Curry [1999] vorgeschlagene Aerosolmodell, die das hygroskopische Wachstum (vgl. Abschnitt 3.2.3) in das Junge-Modell einbauen. Die Berechnung der optischen Konstanten folgt aber im Prinzip dem gleichen Ansatz wie in (3-22), so daß sich auch hier wieder eine exponentielle Beziehung für die Wellenlängenabhängigkeit der Extinktion ergibt, wobei die Dispersion wieder nicht berücksichtigt wird.

Die Konsequenz aus dieser Betrachtung ist, daß der Angströmkoefizient A stets eine Funktion der Größenverteilung, der Wellenlänge und des wellenlängenabhängigen, komplexen Brechungsindex bleibt und entsprechend aufwendig berechnet werden muß.

Die Umkehrung der Problemstellung, nämlich die Herleitung einer Größenverteilung aus optischen Eigenschaften, ist unter diesem Blickwinkel dann besonders problematisch, da aus (3-20) für lognormale ASDs keine analytische Beziehung zwischen den optischen Eigenschaften und den Verteilungsparametern hergeleitet werden kann. Im nächsten Abschnitt wird deshalb versucht, die in diesem Kapitel dargestellten Erkenntnisse über atmo-

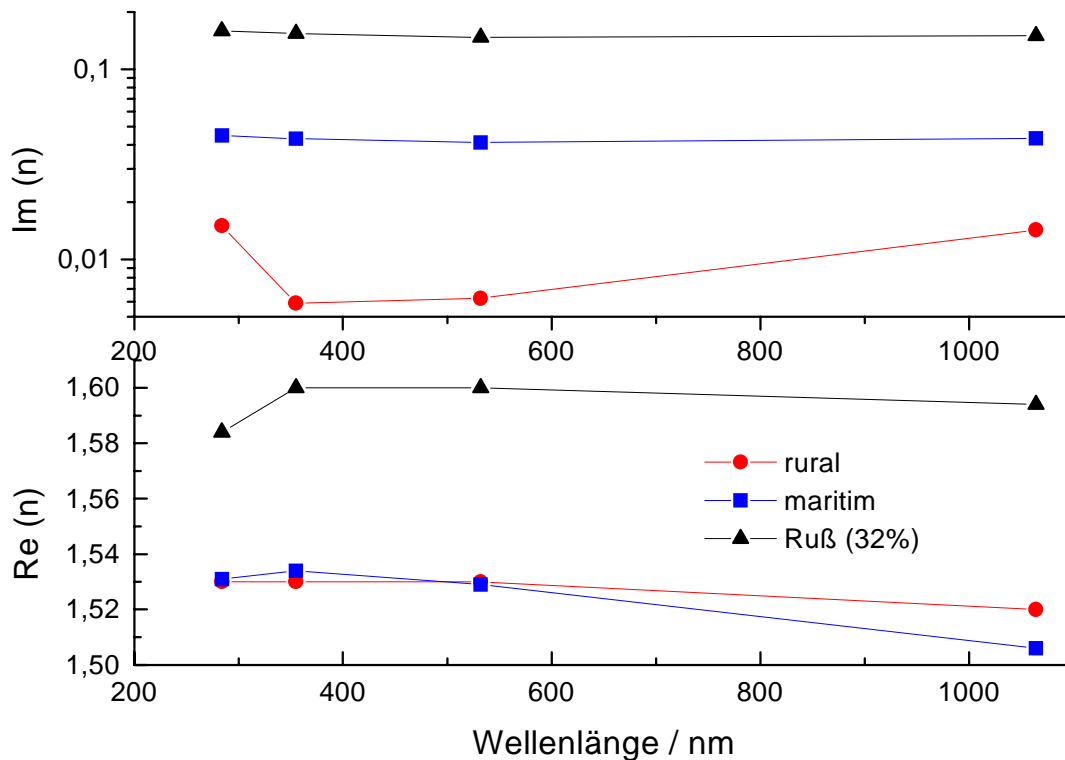


Abbildung 3.13 Real- und Imaginärteil des Brechungsindex von Aerosolen nach Shettle und Fenn [1979] als Funktion der Wellenlänge.

sphärisches Aerosol so in ein Modell zusammenzufassen, daß man dieser Problemstellung gerecht werden kann.

Aus Abbildung 3.12 läßt sich ablesen, welcher Teil der Größenverteilung zur Gesamtextinktion beiträgt, sie zeigt den Integranden von (3-20) also $\pi r^2 Q_{\text{ext}} d \log r$. Im Fall einer lognormalen ASD mit $r_{\text{med}} = 0,1 \mu\text{m}$ und $\log \sigma = 0,3$ sind dies alle Partikel im Bereich von etwa $0,1 \mu\text{m}$ bis $2 \mu\text{m}$, während die Teilchen mit $r < r_{\text{med}}$ kaum beitragen. Obwohl die Partikel mit Radien über $1 \mu\text{m}$ um drei bis vier Größenordnungen weniger an der Zahl sind, spielen sie für die optischen Eigenschaften doch eine wichtige Rolle. Ähnlich sieht es auch für die Junge-Verteilung ($j=3$) aus. Auch hier wird die Extinktion von den Teilchen im Bereich zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und $2 \mu\text{m}$ verursacht. Die Kurve fällt im gleichen Bereich um etwa 3 Größenordnungen. Der auffälligste Unterschied liegt darin, daß für die Radien $< 0,1 \mu\text{m}$ und $> 2 \mu\text{m}$ im Fall der Junge-Verteilung die Extinktion nicht verschwindet, wie es für die lognormalverteilte ASD der Fall ist. Legt man also eine tatsächliche Verteilung, wie sie in Abbildung 3.7 gezeigt wird, zugrunde und versucht die optischen Parameter mit Hilfe eines angepaßten Junge-Modells auszurechnen, so wird man den Beitrag der kleinen Partikel ($r_{\text{med}} < 0,1 \mu\text{m}$) überschätzen. Verwendet man dagegen eine lognormalverteilte Größenverteilung, so werden die großen Partikel etwas unterrepräsentiert. Bei einem überwiegend von der Kondensationsmode bestimmten Aerosol, wie wir es in einer urbanen Umgebung erwarten, bietet ein lognormales Modell die bessere Ausgangsbasis.

3.3.4 Strahlungstransfer

Nehmen wir nun an, wir kennen den Extinktionskoeffizienten a_{Mie} einer Aerosolschicht, die von Höhe h_1 bis h_2 reicht. Die optische Dicke τ der Schicht ist dann:

$$\tau(\lambda) = \int_{h_1}^{h_2} \alpha_{\text{Mie}}(\lambda, h) dh = \alpha_{\text{Mie}}(\lambda)(h_2 - h_1) \quad (3-25)$$

Der Faktor $\exp(-\tau)$ gibt an, welcher Teil des Lichts auf direktem Wege das Medium passieren kann. Er sagt damit nichts darüber aus, wieviel Strahlung insgesamt durch das Aerosol dringt, da der Teil der Strahlung, der auf indirektem Wege, also diffus durch das Aerosol gelangt nicht berücksichtigt wird.

Im Fall eines sehr dichten, nichtabsorbierenden Aerosols ($\tau \rightarrow \infty$) geht durch eine Vielzahl von Streuprozessen alle Richtungsinformation verloren, die Schicht strahlt daher das Licht zu gleichen Teilen nach oben und unten wieder ab. Die Hälfte des einfallenden Lichts kann daher diffus die Schicht durchdringen. Wolken entsprechen in allererster Näherung diesem einfachen Strahlungstransfermodell, in dem die Beer-Lambert-Gleichung (3-19) nicht mehr in seiner Einfachen Form angewendet werden kann hat.

Für die optisch deutlich dünneren Aerosole müssen die Streueigenschaften der einzelnen Partikel ebenso berücksichtigt werden wie die Absorption durch die Teilchen und durch das sie umgebende Medium. Die Berechnung des Transfers durch die Atmosphäre, d.h. die Berechnung der Strahlungsflüsse im dreidimensionalen Raum durch dieses komplexe Medium ist, das deutet sich hier schon an, eine anspruchsvolle Aufgabe, die nur mit einem hohen mathematischen Aufwand und leistungsstarken Rechenanlagen bewältigt werden kann [Pinty und Verstraete, 1998]. Wir hatten diese Problematik im letzten Kapitel im Zusammenhang mit der UV-B Strahlung und Ozon bereits angesprochen.

Die optischen Eigenschaften der Aerosole werden in den Strahlungstransfermodellen meist mit Hilfe einiger wellenlängenabhängiger Parameter zusammengefaßt. Dazu gehören, neben der optischen Dicke, der Asymmetriefaktor $\langle \cos \theta \rangle$, sowie die Einfachstreu-Albedo ("Single-Scattering-Albedo") ω . Der Asymmetriefaktor $\langle \cos \theta \rangle$ ist der Mittelwert des Kosinus des Streuwinkels θ über die Phasenfunktion. ω gibt das Verhältnis von Streuung zu Extinktion an

$$\omega = \frac{\sigma}{\alpha} \quad (3-26)$$

wobei σ das Integral über den differentiellen Streuquerschnitt, ohne Berücksichtigung der Absorption, ist. Diese Größe gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Licht absorbiert wird ($\omega = 0$ alles wird absorbiert, $\omega = 1$ alles wird gestreut). Diese Größen lassen sich mit Hilfe der Mie-Theorie bei bekannter ASD berechnen.

Es wäre wünschenswert, wenn mit Hilfe von Lidarmessungen, neben der Schichtung der Aerosole auch Angaben über die, für Strahlungstransportmodelle wichtige Parameter gewonnen werden könnten. Hierzu ist der Weg über die Verwendung geeigneter Aerosol-Modelle unerlässlich, da mit dem Lidar diese optischen Parameter nicht direkt gemessen werden können. Es ist daher nötig, aus den Lidardaten zunächst ein geeignetes Aerosolmo-

dell abzuleiten, mit dessen Hilfe die für den Strahlungstransfer nötigen Größen dann bestimmt werden.

3.4 Das Aerosolmodell für die Lidar-Auswertung

Mit dem im nächsten Kapitel beschriebenen Rückstreulidar können wir Rückstreuoeffizienten (RSK) und Extinktionskoeffizienten (EK) von Aerosolen bei verschiedenen Wellenlängen messen (Kap 4.1). Es ist klar, daß das Aerosol mit diesen wenigen Meßgrößen nicht vollständig charakterisiert werden kann. Die Zahl der Unbekannten (Größenverteilung, chemische Zusammensetzung, Wassergehalt, Brechungsindex, etc.) ist zu groß.

Aus diesem Grund müssen für einige dieser Unbekannten begründbare Annahmen gemacht werden. Aus den vorigen Abschnitten wurde ersichtlich, daß man aus Messungen und physikalischen Betrachtungen einige allgemeingültige Aussagen über atmosphärische Aerosole erhält. Diese sollen nun zu einem Aerosolmodell zusammengefaßt werden, das so konstruiert ist, daß man mit Hilfe gemessener optischer Eigenschaften Rückschlüsse auf unbekannte Aerosolparameter ziehen kann. Das Modell sollte die allgemeinen Aerosoleigenschaften hinreichend genau beschreiben und gleichzeitig diejenigen Parameter offenlassen, die dann mit Hilfe einer Lidarmessung bestimmt werden können.

Wir hatten in Abschnitt 3.3.3 die Berechnung der optischen Aerosoleigenschaften mit Hilfe einer Junge-Verteilung diskutiert. Dieser Ansatz erlaubt zwar eine einfache Verknüpfung von optischen und mikrophysikalischen Eigenschaften, ignoriert aber die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex. Das ist für die hier durchgeführten Messungen nicht hinnehmbar. Berücksichtigt man jedoch die optische Dispersion, so ist ein einfacher Ausdruck wie (3-24) nicht mehr gegeben, so daß man in diesem Fall auch nicht mehr von der einfachen mathematischen Form der Junge-Verteilung profitiert. Aus diesem Grund wurde als Grundlage der mathematischen Beschreibung der Aerosolgrößenverteilung die Lognormalverteilung gewählt. Die wesentlichen Grundlagen des Modells seien hier stichpunktartig dargelegt.

1. Monomodaler Ansatz, um die Zahl freier Parameter zu begrenzen.
2. Berücksichtigung der Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex n .
3. Berücksichtigung des hygroscopischen Wachstums inkl. der Auswirkungen auf n
4. Weitestgehendste Kompatibilität mit anderen Aerosolmodellen (insbesondere Shettle und Fenn [1979] und Uni-Mainz).

Der letzte Punkt ist besonders wichtig wegen des Datenaustausches mit den Kooperationspartnern. Ein Ziel dieser Arbeit ist auch, diese Modelle mit einem Schließungsexperiment zu verifizieren. Dazu werden alle gleichzeitig während BERLIOZ durchgeführten Aerosol-Messungen zusammen mit Modellrechnungen herangezogen und überprüft, ob sich daraus ein schlüssiges, bzw. geschlossenes Bild ergibt. Davon wird in Kapitel 7 berichtet. Voraussetzung dafür ist natürlich, daß alle dabei verwendeten Modellannahmen kompatibel sind. Wesentlicher Bestandteil dieser Untersuchung ist der Vergleich von Strahlungstransferrechnungen mit Radiometermessungen am Boden. Diese Rechnungen werden von Barbara Früh am Institut für Physik der Atmosphäre der Universität Mainz durchgeführt. Eingabeparameter sollen die mit dem Lidar gemessenen Aerosolparameter sein. Offensichtlich ist es

Tabelle 3-3 Zusammensetzung und Brechungsindizes bei 532 nm der Aerosolmodelle. (Die Zahl hinter dem Aerosolnamen gibt den Rußanteil an.

Aerosolname	Fraktion Sulfat	Fraktion Mineral	Fraktion Seesalz	Fraktion Ruß	Realteil n	Imaginärteil n
rural_soot00	0.70	0.30	-	0.00	1.530	0.625E-02
rural_soot08	0.62	0.30	-	0.08	1.548	0.414E-01
rural_soot16	0.54	0.30	-	0.16	1.565	0.766E-01
rural_soot24	0.46	0.30	-	0.24	1.583	0.112
rural_soot32	0.38	0.30	-	0.32	1.600	0.147
sea_dust_soot00	-	0.50	0.50	0.00	1.515	0.400E-02
sea_dust_soot05	-	0.45	0.50	0.05	1.526	0.259E-01
sea_dust_soot10	-	0.40	0.50	0.10	1.537	0.477E-01
sea_dust_soot15	-	0.35	0.50	0.15	1.548	0.696E-01
sea_dust_soot20	-	0.30	0.50	0.20	1.559	0.914E-01
sol_salt_soot00	0.30	-	0.70	0.00	1.509	0.165E-02
sol_salt_soot03	0.27	-	0.70	0.03	1.516	0.148E-01
sol_salt_soot06	0.24	-	0.70	0.06	1.522	0.280E-01
sol_salt_soot09	0.21	-	0.70	0.09	1.529	0.412E-01
sol_salt_soot12	0.18	-	0.70	0.12	1.535	0.544E-01
seasalt_soot00	-	-	1.00	0.00	1.500	0.100E-07
seasalt_soot01	-	-	0.99	0.01	1.503	0.445E-02
seasalt_soot02	-	-	0.98	0.02	1.505	0.890E-02
seasalt_soot03	-	-	0.97	0.03	1.508	0.134E-01
seasalt_soot04	-	-	0.96	0.04	1.510	0.178E-01

daher unerlässlich, daß die für die Lidarauswertung benutzten Modelle mit jenen vereinbar sind, die für die Modellstudien der Uni Mainz benutzt werden.

3.4.1.1 Trockenes Aerosol

Die in dieser Arbeit verwendeten Modelle gehen in erster Linie auf die Arbeit von Shettle und Fenn zurück [1979], allerdings wurden die dort vorgeschlagenen Modelle deutlich modifiziert. Übernommen wurden die Angaben über die Brechungsindizes und die entsprechenden Verfahren, daraus Modelle zu konstruieren.

Zunächst geht man von vier "Grundstoffen" aus, aus denen Aerosole zusammengesetzt werden. Sie ergeben sich aus den oben beschriebenen Entstehungsmechanismen für Aerosole. Es handelt sich um Sulfat-Nitrat-aerosol ("soluble"), mineralisches ("dust") und maritimes Aerosol ("seasalt"), sowie Ruß ("soot"). Messungen des Brechungsindex dieser Komponenten liegen vor [Volz, 1972],[Volz, 1973]. Shettle und Fenn setzen z.B. das kontinentale Aerosol aus 70% Sulfat und 30% Mineral zusammen und geben die Größenverteilung als bimodale Lognormalverteilung konkret an. Diese wird dann je nach relativer Feuchte modifiziert. Die weiteren Aerosoltypen sind urban (wie kontinental + 20% Ruß), maritim (Seesalz-Aerosol) und troposphärisches Aerosol (gemeint ist die freie Troposphä-

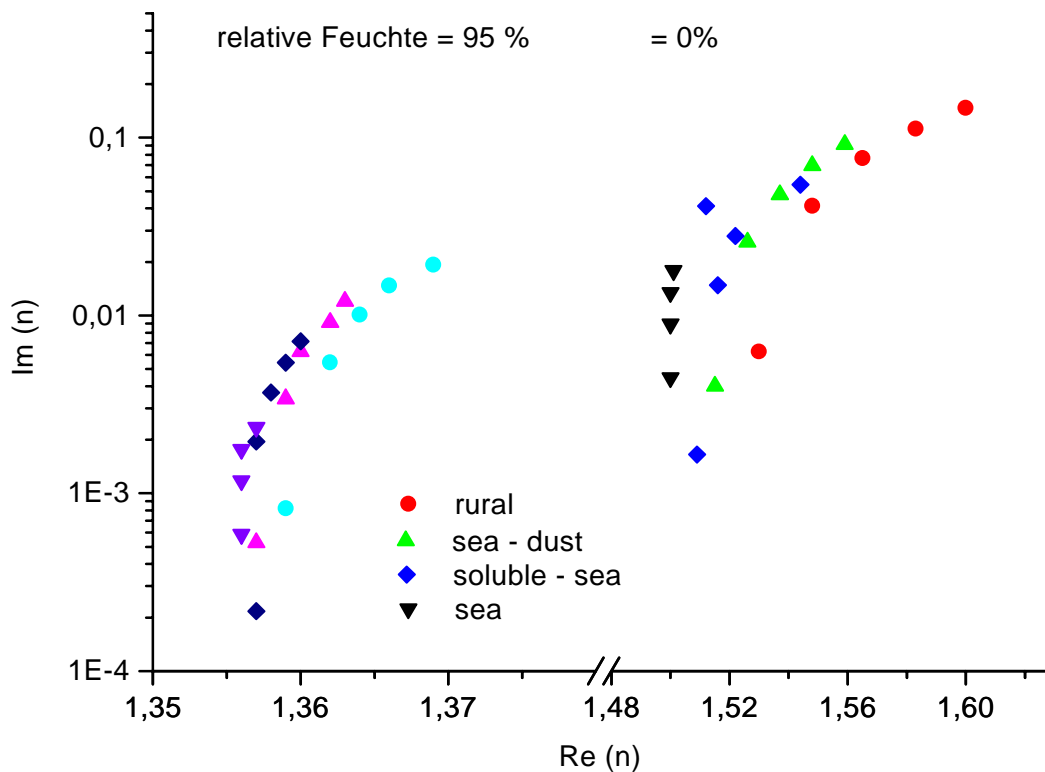


Abbildung 3.14 Brechungsindizes für die verschiedenen Aerosolmodelle (Tabelle 3-3). Der Imaginärteil wurde über den Realteil aufgetragen. Rechts sind die Brechungsindizes des trockenen Aerosol zu sehen, links (andere x-Skala) der Brechungsindex, der sich daraus bei einer relativen Feuchte von 95% ergibt.

re). Letzteres entspricht ebenfalls dem kontinentalen, nur wurde die große Mode weggelassen.

Diese Vorgehensweise der Bestimmung des Brechungsindex aus der Zusammensetzung des Modellaerosols und der Feuchte wird hier übernommen. Die Größenverteilung werden wir hier aber als monomodal annehmen, wobei wir den Medianwert offen lassen, d.h. in einem weiten Bereich variieren und den Breitenparameter σ auf 2 fixieren.

Neben den von Shettle und Fenn vorgeschlagenen Aerosolen, werden hier zunächst zwei neue Typen dazu erfunden. Der Grund dafür ist, daß wir eine "Aerosolmodelfamilie" kreieren wollen, die eine weite Palette von Brechungsindizes anbietet. Um dieses zu erreichen, wurden vier verschiedene Aerosol-Grundtypen festgelegt: Das kontinentale und maritime Aerosol von Shettle und Fenn, sowie zusätzlich zwei Mischtypen, das mineralisch-maritime und sulfat-maritime Aerosol. Jedem dieser Aerosole wird dann noch eine unterschiedliche Menge Ruß beigemischt. Auf diese Art werden 20 Grundtypen erzeugt, die in Tabelle 3-3 dargestellt sind.

In die Lidarauswertung findet lediglich der aus diesen Zusammensetzungen resultierende Brechungsindex Eingang. Dieser ergibt sich aus dem, mit der jeweiligen Gewichtsfraktion gewichtete Mittelwert der Brechungsindizes der einzelnen Komponenten. Es gibt Labor-

und In-Situ-Messungen, die diese Vorgehensweise rechtfertigen [Fischer, 1973], [Grams et al., 1973], [Pueschel et al., 1975], [Ward G. et al., 1973].

Damit wird sichergestellt, daß die verwendeten Brechungsindizes und deren Wellenlängenabhängigkeit eine physikalisch-empirische Begründung haben. Außerdem wird so ein Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Art und Herkunft des Aerosols hergestellt. Aus den Lidarmessungen wird nach dem in Kapitel 5 dargestellten Verfahren der Brechungsindex des Aerosols innerhalb der hier vorgegebenen Grenzen festgestellt. Die Ergebnisse können dann entsprechend zur Charakterisierung des Aerosols interpretiert werden.

3.4.1.2 Feuchtes Modellaerosol

Im vorangegangenen Kapitel wurden Modelle für das trockene Aerosol vorgestellt. Die Theorie des hygrokopischen Anwachsens der Partikel mit der relativen Luftfeuchtigkeit ist relativ gut verstanden. Die Köhler-Gleichung (Abschnitt 3.2.3) erlaubt den Wassergehalt des Aerosols bei einer gegebenen Feuchte und gegebenem Anteil löslichen Materials zu bestimmen. Das hat sowohl Konsequenzen für die Größenverteilung der Aerosole, wie auch für den Brechungsindex (Abbildung 3.14). Diese Theorie wurde bei den Aerosolmodellen hier mitberücksichtigt.

Dazu wird zunächst für alle Radien (in einer bestimmten Diskretisierung) unter Anwendung der Köhler-Gleichung (3-18) das Wachstum bei gegebener relativer Feuchte berechnet. Daraus ergibt sich die Größenverteilung des feuchten Aerosols. Von diesem wird nun der mittlere Wassergehalt bestimmt. Der Brechungsindex des feuchten Aerosols ergibt sich dann zu:

$$n = n_w + (n_0 - n_w) \left(\frac{r_0}{r(a_w)} \right)^3 \quad (3-27)$$

n_w : komplexer Brechungsindex des Wassers

n_0 : komplexer Brechungsindex des trockenen Aerosols

Bei gegebener relativen Feuchte (diese läßt sich in der Regel aus Radiosondenmessungen gewinnen) wird dann nur noch das entsprechende feuchte Aerosol für die Lidarauswertung in Betracht gezogen.

3.5 Meßverfahren für Aerosole

Die einfachsten Messungen von Aerosolen beruhen auf dem Effekt, durch den sie sich in erster Linie bemerkbar machen: der Trübung. Jeder von uns kennt den Unterschied zwischen klaren und trüben Tagen. Ein quantitativer Parameter hierfür ist die Sichtweite, mit der die Entfernung gemeint ist, innerhalb derer Gegenstände noch von ihrer Umgebung getrennt wahrgenommen werden können.

3.5.1 Optische Verfahren

3.5.1.1 Sichtweite, die Koschmieder'sche Formel

Eine einfache Beziehung zwischen dem Extinktionskoeffizienten α_{Mie} und der Sichtweite S wurde von Koschmieder [1924] gegeben:

$$\alpha = \frac{3,9}{S} \quad (3-28)$$

Die Sichtweite ist also etwa das vierfache des Kehrwertes des EK. Für reine Rayleigh-Streuung ergibt das etwa 200 km. In Einzelfällen (z.B. Föhnwetterlagen in Reinluftgebieten) extremer Aerosolarmut kann dieser Wert auch erreicht werden.

Die Koschmieder-Beziehung erlaubt eine schnelle, wenn auch nicht sehr präzise Abschätzung der Aerosollast der Luft. Da die Sichtweite an einigen meteorologischen Meßstationen routinemäßig notiert wird, kann man mit ihrer Hilfe zu Vergleichszwecken auf diese Datenbasis zurückgreifen.

3.5.1.2 Radiometermessungen

Neben der Begrenzung der Sichtweite verändert das Aerosol auch die Farbe des Himmels: an klaren Tagen ist dieser blau, und wird um so weißlicher, je trüber es ist. Das hängt damit zusammen, daß sich die Wellenlängenabhängigkeit der Streuung von Sonnenlicht mit zunehmendem Einfluß von Partikeln verändert. Für die reine Molekülstreuung beträgt der Angströmkoefizient $A = 4$. In Abschnitt 3.3.3 hatten wir eine Beziehung hergeleitet, die den Angströmkoefizienten mit dem Exponenten einer Junge-Verteilung verknüpft: $A = j - 2$. Ein typischer Wert ist $A = 1,3$. Mit zunehmendem Einfluß der Partikel auf die Streuung in der Atmosphäre verändert sich daher der Angströmkoefizient der Gesamtstreuung von 4 hin zu kleineren Werten und damit die Farbe von blau nach weiß. Diese Veränderung kann nun dazu genutzt werden, Aerosole zu messen.

Passive Radiometer messen bei verschiedenen Wellenlängen die solare Strahlung in einem bestimmten Zenithwinkel, des gesamten Himmels (2π -Photometer) oder der direkten Sonnenstrahlung (Sonnenphotometer) bei diskreten Wellenlängen im Bereich vom nahen Infrarot bis ins nahe UV. Aus diesen Daten kann die gesamte optische Dicke

$$\tau(\lambda) = \int_0^{\infty} \alpha(h, \lambda) dh \quad (3-29)$$

gewonnen werden. Direkte Messungen der Sonneneinstrahlung bei verschiedenen Zenithwinkeln ermöglichen auch höhen aufgelöste Extinktionsbestimmungen nach der Umkehrmethode.

Mit Hilfe der Beziehung (3-24) oder ähnlichen Argumenten können aus der Abhängigkeit von τ von der Wellenlänge Angaben über die Größenverteilung gemacht werden.

3.5.1.3 Andere optische Verfahren

Das Lidar-Verfahren verfolgt hier den gleichen Ansatz. Im Unterschied zu den passiven Verfahren erhält man hier eine feine Höhenauflösung. Dieses Verfahren wird detailliert im nächsten Kapitel beschrieben.

Als Fernerkundungsverfahren eignen sich die optischen Aerosolmeßtechniken, insbesondere die passiven prinzipiell auch zum Einsatz auf Satelliten. Die Auswertung entsprechender Daten ist aber wegen der "ungewissen" Herkunft des Lichtes, das man sieht, wenn man nach unten schaut, sehr schwierig, so daß es bis heute noch keinen satellitengestützten Detektor für troposphärische Aerosole gibt. Im Rahmen des Global Aerosol Climatology Programs (GACP, <http://gacp.giss.nasa.gov/>) wird im Moment bei der NASA intensiv an der Verbesserung der Aerosolmeßtechnik aus dem Weltraum gearbeitet. Limb-Messungen vom Satelliten ermöglichen bereits heute Messungen der Extinktion stratosphärischer Aerosole (siehe:<http://haloedata.larc.nasa.gov/>)

3.5.2 Filter und Impaktoren

Die Grundidee dieser Verfahren ist es, atmosphärische Partikel in geeigneter Weise in der Atmosphäre einzusammeln, um sie anschließend einer chemischen Analyse zuführen zu können.

Bei einem einfachen Filterverfahren wird Luft von einer Vakuumpumpe durch einen Filter gesaugt, an dem die Partikel hängen bleiben. Die Eigenschaften des Filters, seine Porösität, bestimmen den Größenbereich der Partikel, die so festgehalten werden können. Die Aerosolmasse kann dann durch Wiegen bestimmt werden. Durch Messung des Luftvolumens, das während der Meßphase durch den Filter gesaugt wurde, lassen sich die gemessenen Größen auch als Dichten angeben.

Filter haben den Nachteil, daß - abhängig vom Filtermaterial - jeweils nur ein bestimmter Teil des Aerosols nachgewiesen werden kann. Etwas mehr Spielraum hat man mit der Impaktortechnik. Dazu wird die partikelhaltige Luft so an einer Oberfläche vorbei geleitet, daß die Teilchen, analog dem Prinzip der Trägheitsdeposition darauf deponiert werden (vgl. Abbildung 3.5). Der Umstand, daß die Effektivität der Deposition größenabhängig ist, kann man nun dazu ausnutzen größenselektiv zu arbeiten. Dafür hat sich der Kaskadenimpaktor etabliert (Abbildung 3.15). Die einzelnen Stufen sind aerodynamisch so gestaltet, daß, bedingt durch höhere Fließgeschwindigkeit, die Trägheitskräfte auf die Partikel immer größer werden. Große Teilchen werden so schon auf der ersten Stufe abgeschieden, während es ganz kleine bis zur letzten Kaskade schaffen. Der Radius der Partikel kann unter Anwendung des Stokes'schen Reibungsgesetzes und einiger Korrekturen (vgl. 3.2.1) aus dem bekannten Strömungsfeld berechnet werden. Da die entsprechenden Modelle nur für kugelförmige Partikel gelten, führt man den Begriff des effektiven oder aerodynamischen Radius' ein.

Das auf Filter oder Impaktor gesammelte Material kann nun den verschiedensten Analyseverfahren unterzogen werden. Die elementare Zusammensetzung läßt sich bspw. mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie bestimmen, organische Substanzen können mit Hilfe der Gas- oder Flüssig-Chromatografie nachgewiesen werden [Adams, 1994]. Daneben kann man einzelne Partikel mittels Elektronenmikroskopie untersuchen und so verschiedene

Aerosolklassen identifizieren. Durch die Kombination dieser Methoden läßt sich insgesamt ein relativ vollständiges Bild des Aerosols gewinnen [Fréjafon et. al., 1997].

Eine interessante Neuentwicklung, die auch in diese Kategorie gehört, ist die aerodynamische Linse, die für ballongetragene Messungen an stratosphärischen Aerosolen vom Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg vorgestellt wurde [Schreiner et al., 1998]. Mittels einer pfiffigen aerodynamischen Anordnung lassen sich damit Partikel direkt aus der Luft ansaugen und in ein Vakuum fokussieren. Die Trennung der Partikel von der Luft ist so effizient, daß die Partikel, nachdem sie verdampft wurden, der Massenspektrometrie zugeführt werden können.

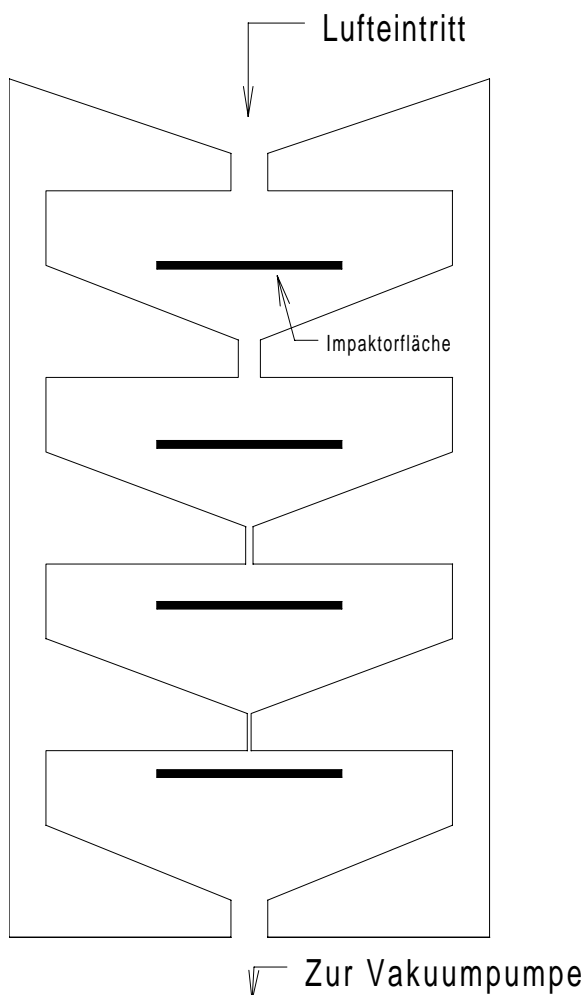


Abbildung 3.15 Schematische Darstellung eines Kaskadenimpaktors, durch die aerodynamische Gestaltung werden auf der obersten Stufe die großen und nach unten hin immer kleinere Partikel auf die Impaktorplatten abgeschieden

3.5.3 Partikelzähler

Die Fähigkeit von Teilchen, Licht zu streuen, kann dazu genutzt werden, einzelne Partikel zu detektieren und zu zählen. Das zu probende Aerosol wird hierzu durch eine Düse zu einem feinen Strahl fokussiert, der von einem Laser beleuchtet wird. Ein Partikel erzeugt ein Signal auf dem nahe der Vorwärtsrichtung angebrachten Detektor (Abbildung 3.7). Diese Impulse werden von einem numerischen Zählmodul registriert. Die Signalstärke ist eine Funktion der Partikelgröße, allerdings wegen der Komplexität der Mie-Streuung keine lineare. Aus diesem Grund wird oft die Partikelgröße durch eine aerodynamische Anordnung vorselektiert (Differential Mobility Analyzer, DMA).

Zur Detektion von sehr kleinen Partikeln, die keine ausreichende Lichtstreuung verursachen, verwendet man eine vorgeschaltete Kondensationskammer, in der die Aitkenkerne einer stark übersättigten Atmosphäre ausgesetzt werden und so bis zu einer detektierbaren Größe heranwachsen (Condensation Nuclei Counter, CPC). Durch eine geeignete Kombination der verschiedenen Ausführungen kann man mit solchen Geräten Partikel im Radiusbereich von 3 nm bis 1 μm oder darüber nachweisen [Covert, 1996]. Die Größenverteilung in Abbildung 3.7 wurde mit einem solchen

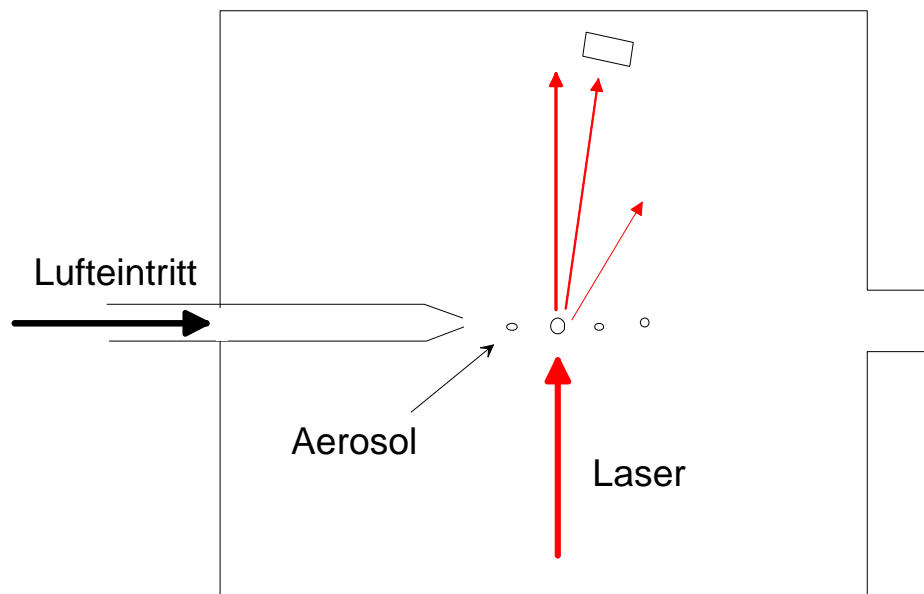


Abbildung 3.16 Funktionsprinzip des Partikelzählers

Gerät auf dieser Grundlage gemessen. Dabei handelte es sich um einen Twin Differential Mobility Particle Sizer (T-DMPS).

Partikelzähler gibt es in den unterschiedlichsten Ausführungen. Einen Überblick über den derzeitigen Stand der Technik erhält man auf der Homepage des Institutes für Troposphärenforschung in Leipzig (www.tropos.de).

3.6 Der Einfluß von Aerosolen auf das Klima

Partikel in der Atmosphäre greifen durch Streuung und Absorption in den Strahlungshaushalt ein. Diese Effekte des direkten Strahlungsantriebs hängen stark von den optischen Eigenschaften des Aerosols ab. Aus der Mie-Theorie wurde ersichtlich, daß die Phasenfunktion stark von der Teilchengröße abhängt (vgl. Abbildung 3.10). Entsprechend wichtig ist der Einfluß der Aerosol-Größenverteilung auf den Strahlungsantrieb. Noch bedeutender ist der Brechungsindex, insbesondere der Imaginärteil, der die Absorption solarer Strahlung durch die Partikel steuert.

Je nach Eigenschaften der Aerosole und der Höhe, in der sie auftreten, wird durch sie ein positiver oder ein negativer Strahlungsantrieb verursacht. Für Sulfataerosol dominiert der Rückstreueffekt, der die planetare Albedo erhöht und damit einen negativen Strahlungsantrieb zur Folge hat. Rußhaltige Aerosole absorbieren die solare Strahlung und führen so zu einer Erwärmung. Insgesamt dominiert auf der globalen Skala der negative Antrieb, auch wenn die Ungewißheit hierüber mit 60% ziemlich groß ist. Dies ist insbesondere auf eine mangelhafte Datenlage über die Verbreitung und die optischen Eigenschaften der Aerosole zurückzuführen.

Dieses Problem wird noch erheblich durch einen zweiten Effekt verstärkt, den die Aerosole auf das Klima ausüben: der indirekte Strahlungsantrieb. Aerosole spielen eine wichtige

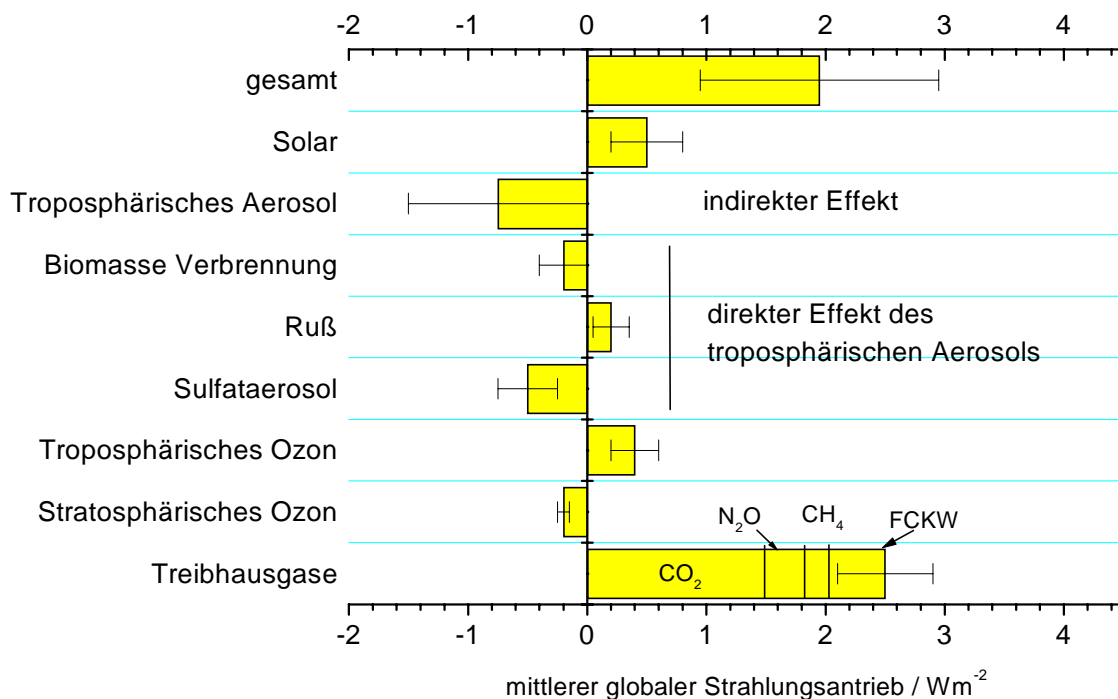


Abbildung 3.17 Strahlungsantrieb der unterschiedlichen Komponenten mit Angabe des Fehlerbereiches. Während der Effekt der Treibhausgase recht genau angegeben werden kann, besteht eine hohe Ungewißheit über den Einfluß der Aerosole. Dies ist der Hauptgrund dafür, daß der anthropogene Treibhauseffekt insgesamt noch mit einer großen Unsicherheit behaftet ist. [IPCC, 1996]

Rolle als Kondensationskeime für die Wolkenbildung. Daher haben sie auch einen deutlichen Einfluß auf die Eigenschaften der Wolken. Da Wasserdampf in der Atmosphäre immer heterogen nukleiert, also auf Kondensationskeime angewiesen ist, ist die Anzahlkonzentration von Wolkenröpfchen in einer übersättigten Atmosphäre eng mit der Anzahl von Aerosolpartikeln verknüpft. In einer partikelreichen Umgebung werden, sobald der Taupunkt unterschritten ist, viele kleine Tropfen kondensieren, während dort, wo wenig Kondensationskeime zur Verfügung stehen, entsprechend wenige, große Tropfen entstehen. Im ersterem Falle - wir erinnern uns an die Eigenschaften der Mie-Streuung - besitzen die Wolken insgesamt eine höhere Rückstreuung, so daß auch hier wieder ein negativer Strahlungsantrieb bei einer Zunahme von Partikeln zu erwarten ist. Eine Modellierung ist aber auch hier schwierig, so daß sich für die globale Skala eine große Unsicherheit ergibt. Als sicher gilt jedoch, daß die globale Klimaerwärmung durch die Aerosole merklich gebremst, wenn auch bei weitem nicht verhindert wird (Abbildung 3.18).

In dem Bericht des IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), einer wissenschaftlichen Kommission, die zur Beratung der Weltklimakonferenzen eingesetzt wird, erschien die in Abbildung 3.17 dargestellten Einflußfaktoren für die anthropogenen Klimaerwärmung. Mit dem größten Fehler ist der Beitrag der troposphärischen Aerosole behaftet. Hier besteht also noch einiger Forschungsbedarf. Aus diesem Grund wurde im Bereich

der Atmosphärenforschung den Aerosolen in letzter Zeit verstärkt Aufmerksamkeit gewidmet. Auch die vorliegende Arbeit hofft hierzu einen Beitrag leisten zu können. Mit einem Rückstreu-Lidar können die optischen Eigenschaften von Partikeln direkt gemessen werden. Diese Technik verspricht daher einige relevante Daten zu dieser Diskussion beitragen zu können.

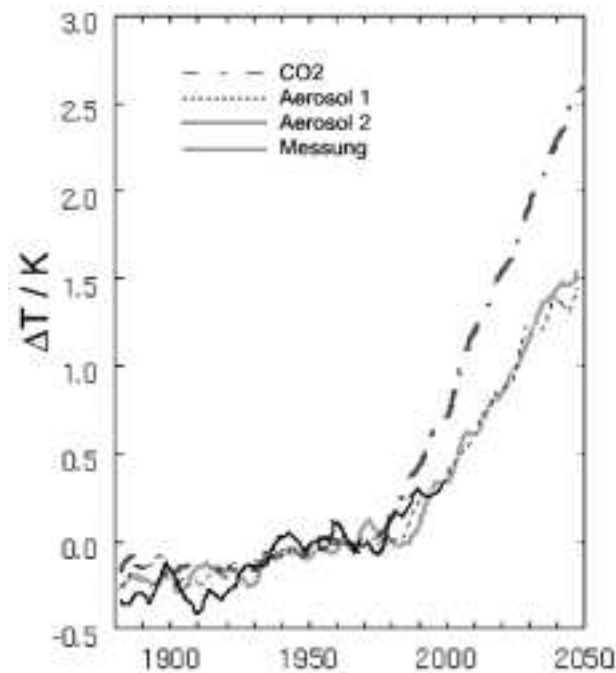


Abbildung 3.18 Modellrechnung des deutschen Klimarechenzentrums (www.dkrz.de) der globalen Erwärmung mit verschiedenen 'Aerosolszenarien'. Die schwarze durchgezogene Linie zeigt beobachtete Werte