

2 Troposphärisches Aerosol

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Informationen über troposphärische Aerosole zusammengestellt. Zunächst werden die Aerosolproduktion, die globalen Aerosolquellen und der Lebenslauf der Aerosolpartikel beschrieben. Anschließend folgt eine kurze Übersicht über ihre chemische Zusammensetzung. Dem Einfluß der Aerosole auf atmosphärische Prozesse soll dann besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Eine detaillierte Beschreibung der Aerosoldynamik würde jedoch über den Rahmen dieser Arbeit weit hinausgehen. Eine ausführliche Darstellung findet man beispielsweise bei W. Roedel [Roedel 1994].

Das Kapitel schließt ab mit einer kurzen Beschreibung der zur Zeit üblichen Aerosolmeßtechniken und einem Ausblick auf eine neue Methode zur Aerosol-Diagnostik, die auf dem Femtosekunden-Lidar basiert und für die in dieser Arbeit eine Grundlage geschaffen werden soll.

Zunächst soll kurz geklärt werden, was unter dem Begriff Aerosol zu verstehen ist. Er beschreibt feste oder flüssige Partikel, die in einem gasförmigen Medium suspendiert sind. Im Fall von atmosphärischen Aerosolen handelt es sich also um luftgetragene Partikel. Diese haben eine Lineardimension im Bereich von 10 nm bis hin zu 50 µm. Man unterscheidet die Aerosolpartikel der Troposphäre, die den untersten Teil der Atmosphäre bis etwa 12 km beschreibt, und das Aerosol der Stratosphäre, die von 12 km bis 50 km reicht. Obwohl das stratosphärische Aerosol in Form der polaren Stratosphärenwolken eine entscheidende Rolle beim Abbau der Ozonschicht spielt, werden im folgenden nur die für das Klima wesentlich wichtigeren troposphärischen Partikel behandelt.

2.1 Entstehung atmosphärischer Aerosole

Partikel können im wesentlichen durch drei Mechanismen in die Atmosphäre gelangen. Der erste ist die sogenannte „Bulk-zu-Partikel-Konversion“ (BPC). Durch Dispersion und Aufwirbelung von Material von der Erdoberfläche, das dort schon in kondensierter Form vorliegt, entstehen so Mineralstaub oder Seesalzaerosol. Der zweite Mechanismus wird „Gas-zu-Partikel-Konversion“ (GPC) genannt. Entweder kann es zu einer homogenen

Nukleation übersättigter Dämpfe aus der Gasphase heraus kommen oder aber zu einer Kondensation auf bereits existierende Partikel. Verbrennungsprozesse werden durch einen dritten Prozeß beschrieben [Heintzenberg 1994].

2.1.1 BILDUNG VON SEESALZAEROSOL

Vor allem bei stärkerem Wind bilden sich in den sich brechenden Wellenkämmen kleine Luftblasen knapp unter der Meeresoberfläche. Die Blasen erzeugen beim Zerplatzen einen zentralen Jet, der dann in Tropfen mit einem Durchmesser zwischen 1 µm und 100 µm zerfällt. Zum Teil verdampfen diese Tropfen an der Luft und verlieren damit bis zu zwei Drittel ihrer Größe. So entstehen Seesalzpartikel, die über große Strecken transportiert und auch noch weit im Landesinneren nachgewiesen werden können. Chemische Analysen der Seesalzkerne ergaben, daß neben NaCl noch 50 weitere Substanzen in ihnen enthalten sind [Heintzenberg 1994]. Da einige dieser Verbindungen, insbesondere MgCl, sehr hygroskopisch sind, spielen die Seesalzaerosole eine wichtige Rolle als Kondensationskeime bei der Wolkenbildung.

2.1.2 DISPERSION VON FESTEN PARTIKELN

Bei dem zweiten wichtigen BPC-Prozeß werden die Aerosole durch Aufwirbelung erzeugt. Zunächst kommt es zu Erosionsprozessen an der Erdoberfläche, wodurch das Erdkrustenmaterial in kleine Teilchen aufgebrochen wird. Die Schubspannung des Windes führt dann zu einer Aufwirbelung der festen Materie. Bei der Dispersion vom Erdboden müssen die Adhäsionskräfte zunächst von der durch den Wind verursachten Schubspannung überwunden werden. Das Partikel wird horizontal beschleunigt und durch Stöße in die Höhe befördert. Der überwiegende Teil der Dispersionsaerosole ist in einem Radienbereich zwischen 1 µm und 10 µm zu finden. Die Größenverteilung wird nach unten hin durch die bei leichteren Partikeln relativ stärkeren Adhäsionskräfte begrenzt. Zu große Partikel sind dagegen aufgrund der Schwerkraft nicht in der Lage, die untersten laminaren Strömungsschichten zu verlassen, um von der turbulenten Strömung erfaßt und weggetragen werden zu können.

2.1.3 PARTIKELBILDUNG AUS DER GASPHASE

Für den Massetransport von der Gasphase hin zu festen Partikeln gibt es zwei entscheidende Prozesse. Durch die Kondensation aus der Gasphase können bereits

existierende Partikel anwachsen oder aber es kommt zu einer Bildung von neuen Partikeln durch homogene Nukleation. Die zwei wichtigen Parameter für diesen Prozeß sind die Krümmung der Grenzfläche zwischen Gas und Partikel und die Übersättigung

$$S_p = \frac{p}{p_0} , \quad (2.1)$$

das Verhältnis des Partialdrucks p eines Gases zu dem Gleichgewichtsdampfdruck p_0 über einer ebenen Oberfläche der entsprechenden Flüssigkeit.

Ein thermodynamischer Prozeß in der Natur läuft spontan ab, wenn die freie Enthalpie ($G = U + pV - TS$) eines Systems abnimmt. Dabei bedeuten U die innere Energie und S die Entropie. Über thermodynamische Überlegungen kommt man für das vorliegende Problem zu folgendem Ausdruck für ΔG

$$\Delta G_{\text{Dampf} \rightarrow \text{Tropfen}} = -nkT \ln(S_p) + \sigma A . \quad (2.2)$$

σA ist der Beitrag der Oberflächenenergie [Roedel 1994]. So läßt sich ein Ausdruck für die Übersättigung herleiten, bei der ein Tropfen mit dem Radius r im Gleichgewicht mit der Umgebung ist, die sogenannte Kelvin-Gleichung

$$\ln S_p = \frac{2\sigma M}{\rho_{fl} R T r} . \quad (2.3)$$

M ist die molare Masse, ρ_{fl} die Dichte der Flüssigkeit und R die universelle Gaskonstante. Das bedeutet, daß mit abnehmendem Krümmungsradius des Tropfens, das heißt mit zunehmender Krümmung, der Dampfdruck, der für ein Gleichgewicht zwischen flüssiger und gasförmiger Phase erforderlich ist, immer größer werden muß. Das ist bedingt durch den zunehmenden Einfluß der – positiven - Oberflächenenergie, der die – negative - Bindungsenergie immer kleiner werden läßt.

Um die Nukleationsrate J berechnen zu können, muß man die Wahrscheinlichkeit betrachten, daß sich genügend Moleküle durch Fluktuation an einem Ort begegnen, um so die Barriere, die durch den Kelvin-Effekt entsteht, zu überschreiten [Roedel 1994]. Es ergibt sich dann

$$J = \left(\frac{p}{kT} \right)^2 \frac{1}{\rho_{fl}} \sqrt{\frac{2m\sigma}{\pi}} \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT} \right) . \quad (2.4)$$

Wie erhält man aber eine Übersättigung von kondensierbaren Spezies wie Wasser in der Atmosphäre? In der freien Troposphäre kommt die Nukleation, bei der nur eine Molekülspezies beteiligt ist, in der Regel nicht vor, da die hierzu notwendige Übersättigung nicht erreicht wird. Dagegen können in einem System mit zwei oder mehr beteiligten Komponenten, einem heteromolekularen System, bei gegebener Konzentration einer Spezies wesentlich höhere Übersättigungen zustande kommen, wenn die Mischung der Komponenten exotherm ist. In einem solchen Fall kann der Sättigungsdampfdruck über einem Gemisch um Größenordnungen niedriger sein als über der Einzelkomponente. Der Sättigungsdampfdruck von Schwefelsäure beträgt $3.3 \cdot 10^{-5}$ hPa bei 23 °C [Roedel 1994]. In der Gegenwart von Wasserdampf sinkt dieser Wert nochmals um etwa zwei Größenordnungen, was auf die stark exotherme Reaktion beim Mischen der beiden Substanzen zurückzuführen ist. Die heteromolekulare homogene Nukleation ist in diesem Fall gegenüber der homomolekularen stark begünstigt.

2.1.4 VERBRENNUNGSPROZESSE

Die Verbrennung aller kohlenstoffhaltigen Substanzen bildet Rußpartikel, welche anthropogen vor allem von Industrie, Verkehr und Hausbrand emittiert werden. Während die Rußemission analog zu der SO₂-Emission wegen der geringeren Bedeutung von Kohleheizungen zurückgeht, nimmt wegen des ständig anwachsenden Verkehrsaufkommens trotz verbesserter Filtertechniken die Rußbelastung an verkehrsreichen Standorten zu. Ruß enthält neben elementarem Kohlenstoff (EC) eine Reihe von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die im Verdacht stehen, Krebs zu erregen. Die Partikel, die direkt beim Verbrennungsprozeß entstehen, sind sehr klein (< 10 nm) und können beim Menschen weit in die Lungen eindringen. Aufgrund der hohen Gesundheitsrisiken ist daher am 19. Juli 1999 eine neue EU-Richtlinie in Kraft getreten. Der Grenzwert von 40 µg/m³ für „PM 10 Staub“ (Durchmesser < 10 µm), der in städtischen Gebieten vor allem durch die Verbrennungsprozesse in Kraftfahrzeugen freigesetzt wird, muß bis zum Jahr 2005 erreicht werden [Umwelt 1999]. Dieser Wert wird in Berlin an stark befahrenen Straße wie der Frankfurter Allee mit einer Konzentration von 50.3 µg/m³ deutlich überschritten [Lenschow, Pesch 2000].

Eine Auflistung der einzelnen Aerosoltypen und ihrer globalen Quellstärken zusammengestellt von [Raes 2000] gibt die Tabelle 2.1.

<i>Aerosol-Quelle</i>	<i>Emission [Tg/Jahr]</i>
Seesalz	5900
Staub (vor allem Erdkrustenmaterial)	
0.2 – 2 μm	250
2 – 20 μm	4875
organisch gebundener Kohlenstoff (OC)	
Verbrennung von Biomasse	54.3
Fossile Brennstoffe	28.8
elementarer Kohlenstoff (EC)	
Verbrennung von Biomasse	5.6
Fossile Brennstoffe	6.6
Sulfat (als H_2SO_4)	
natürlich	32
anthropogen	111
Nitrate	11.3
Ammonium	33.6

Tabelle 2.1: Globale Aerosolquellen in Tg pro Jahr [Raes et al. 2000].

Über die Herkunft der Aerosole lassen sich jedoch lediglich näherungsweise Angaben machen, da nur wenig Daten vorhanden sind und deren Extrapolation mit sehr großen Unsicherheiten behaftet ist.

2.2 Umwandlungsprozesse des troposphärischen Aerosols

Die homogene Nukleation führt zu sehr kleinen Primärteilchen, deren Dimensionen von der aktuellen Übersättigung abhängen und tendenziell im Nanometerbereich liegen. Die Größenspektren der Dispersionsaerosole sind dagegen sehr breit, wobei der Hauptteil der Masse in einem Größenbereich zwischen 1 μm und 10 μm vorliegt. Die primären

Eigenschaften und auch die primären Größenverteilungen bleiben während des Aufenthaltes der Partikel in der Atmosphäre nicht erhalten. Die Teilchen durchlaufen sehr vielfältige Prozesse, die zu einer Änderung der chemischen Zusammensetzung und der Größenverteilung führen.

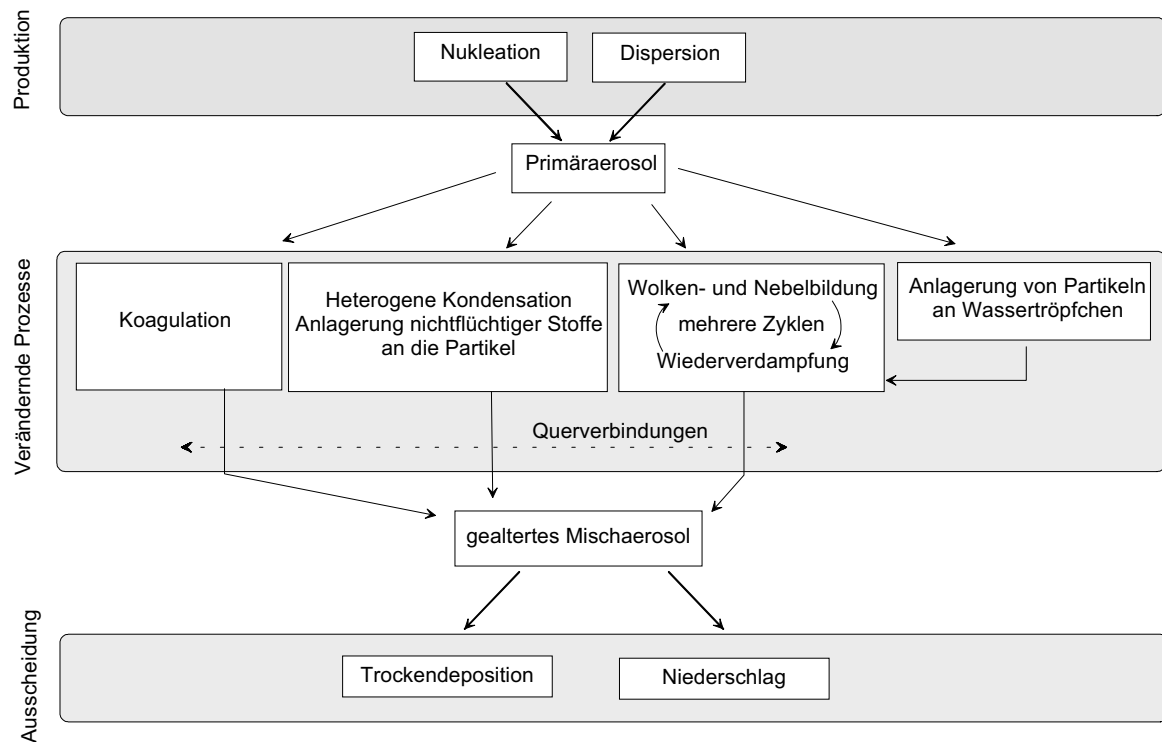


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einiger wichtiger Umwandlungsprozesse von Partikeln in der Atmosphäre [Roedel 1994].

Die Abbildung 2.1 soll an dieser Stelle einen Eindruck vermitteln, wie sich das ursprünglich gebildete Aerosol durch Koagulation, heterogene Kondensation und Wolkenbildung verändert, bis schließlich nach einigen Tagen ein gealtertes Misch-aerosol entsteht. Schließlich kommt es zu einer Deposition der Partikel am Erdboden. Das geschieht entweder durch Sedimentation oder nasse Ablagerung. Es kann sich durch heterogene Kondensation ein Niederschlag bilden, bei dem die Aerosole als Kondensationskeime dienen, oder es kommt zu einem Auswaschen, bei dem die Aerosole in von darüberliegenden Schichten gebildetem Niederschlag mit zum Boden gezogen werden.

2.3 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols spiegelt den starken Einfluß der Partikelquellen und die durchlaufenen Umwandlungsprozesse wieder. Man kann sagen, daß die Hauptkomponenten des feinen Aerosols ($0.01 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$) vor allem Wasser, Sulfate, Nitrate, Ammonium, organische Verbindungen und Ruß sind. Die Abbildung 2.2 zeigt die global gemittelte Zusammensetzung eines feinen, ländlichen Aerosols. Das grobe Aerosol ($> 1 \mu\text{m}$) besteht hauptsächlich aus Calciumcarbonat, Silikaten, Metalloxiden und Seesalz.

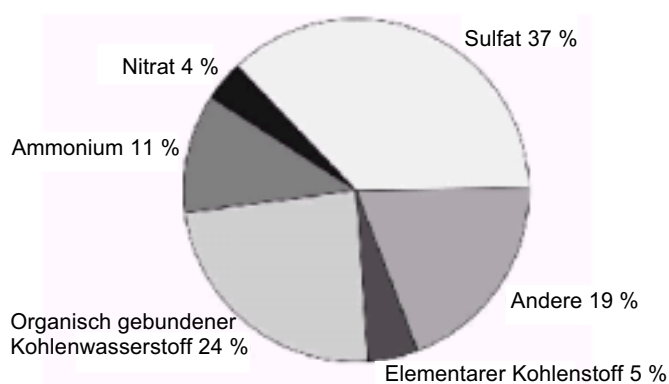


Abbildung 2.2: Zusammensetzung des feinen Aerosols in ländlicher Umgebung [Jacob 2000].

Die genaue Zusammensetzung von Aerosolen kann dann je nach Umgebung sehr stark variieren. Ein Beispiel für die elementare Zusammensetzung gibt die Tabelle 2.2. Proben wurden an einer innerstädtischen und einer ländlichen Station entnommen [Weber et al. 2000].

<i>Element</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>
Stadt	21	190	780	2900	47	160	27	98	100	21	13	37	15	1900
Land	14	90	260	880	7	150	18	32	130	200	19	4	1	44
<i>Element</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Zr</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Br</i>	<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>Cd</i>	<i>Sn</i>	<i>Hg</i>	<i>Pb</i>
Stadt	0.2	33	39	240	0.2	0.1	1	16	0.1	6	0.9	17	7	33
Land	0.1	44	63	34	0.1	0.06	0.2	11	0.07	0.4	0.5	7	0.1	0.3

Tabelle 2.2: Elementare Zusammensetzung des troposphärischen Aerosols in einem städtischen Gebiet und einem ländlichen Gebiet [Weber et al. 2000]. Die Konzentration ist in ng/m^3 angegeben.

In Ballungszentren stellen Industrie und Verkehr die Hauptemissionsquelle für Aerosole dar, wodurch es zu Anreicherungen von Schwermetallen wie Eisen und Blei kommt. Aufgrund von Beiträgen verschiedenster Quellen kann die Zusammensetzung in städtischen Regionen sehr unterschiedlich sein.

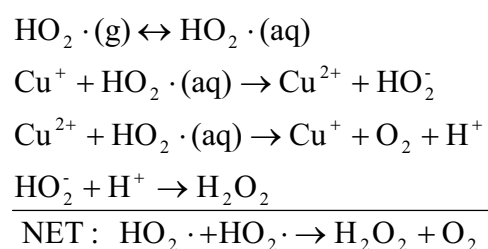
2.4 Auswirkungen auf atmosphärische Prozesse

Das Aerosol spielt eine bedeutende Rolle im Spurenstoff-Kreislauf der Atmosphäre und löst durch seine physikochemischen Eigenschaften wichtige atmosphärische Prozesse aus. Außerdem beeinflussen Aerosole direkt und über Wolkenbildung indirekt den Strahlungshaushalt der Atmosphäre. Ein Überblick über einige Aspekte der wichtigsten Auswirkungen gibt der kommende Abschnitt.

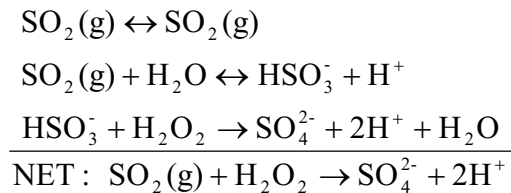
2.4.1 EINFLUSS AUF DEN SPURENSTOFF-KREISLAUF

Zum einen stellen atmosphärische Partikel Oberflächen für heterogene chemische Reaktionen bereit, die die Gasphasenchemie der Troposphäre stark beeinflussen können. An Ruß beispielsweise kommt es zu Oberflächenreaktionen mit Ozon unter der Bildung von O_2 , CO und CO_2 . Mittlerweile ist das Vorhandensein von Rußpartikeln eine anerkannte Senke für troposphärisches Ozon [Kotzick et al. 1997]. Zusätzlich ändert sich durch die am Ruß gebildeten Hydroxyl- und Keto-Gruppen das hygroskopische Verhalten der Partikel, so daß sie auch als Kondensationskeime in das atmosphärische Geschehen eingreifen können.

Zum anderen zeigt sich die bedeutende Rolle der flüssigen Aerosole für die Atmosphärenchemie in Reaktionen, bei denen Wasser als Lösungsmittel auftritt. Beispielsweise sind häufig Metallionen beteiligt, die als Katalysator wirken können. So kann es durch gelöstes Kupfer zu einer HO_2 -Aufnahme in die wäßrigen Aerosolpartikel kommen. Das Peroxyradikal wird dann über einen katalytischen Mechanismus abgebaut und es entsteht Wasserstoffperoxid [Jacob 2000].



Das entstandene Wasserstoffperoxid kann dann wiederum weitere Reaktionen eingehen. In Wolkentropfen kommt es durch Wasserstoffperoxid zu einer Oxidation von Schwefeldioxid.



Dieser Prozeß bildet die Grundlage für den „Sauren Regen“ [Daum et al. 1984].

Auch Seesalzpartikel spielen eine wichtige Rolle sowohl in der Troposphärenchemie als auch beim Strahlungstransfer. Aufgrund ihrer großen Oberfläche und ihrem typischerweise geringen Säuregehalt sind sie die wichtigsten Träger für Schwefelverbindungen und andere gasförmige Komponenten in der maritimen Grenzschicht. Die Reaktionen, die in den Seesalzaerosolen ablaufen, erzeugen viele Spezies, die wichtig für die Atmosphärenchemie sind. Vor allem zu nennen sind dabei Salzsäure [Kerminen et al. 1998] und die Freisetzung von photochemisch aktiven Halogenverbindungen. Durch so erzeugte Bromverbindungen werden beispielsweise troposphärische Ozonsenken im arktischen Frühling hervorgerufen [Dickerson et al. 1999].

Die Liste der heterogenen chemischen Reaktionen, die nur aufgrund der in der Troposphäre vorhandenen Aerosolpartikel ablaufen können, ist noch lang. Die aufgezeigten Beispiele sollen einen Eindruck vermitteln, wie sich durch die Aerosolpartikel die chemische Zusammensetzung in der Troposphäre verändern kann.

2.4.2 EINFLUß AUF DEN STRAHLUNGSHAUSHALT

Das globale Klimasystem wird durch die solare Einstrahlung angetrieben. Demzufolge sind alle Prozesse, welche die optischen Eigenschaften der Atmosphäre modifizieren, von Bedeutung für die Beschreibung und Vorhersage des Klimas.

Um zu verstehen, wie Aerosole auf das Klima Einfluß nehmen können, muß man sich zunächst den Strahlungshaushalt der Erde verdeutlichen, wie er in der Abbildung 2.3 dargestellt ist. Die solare Einstrahlung an der Atmosphärenobergrenze beträgt 342 W/m^2 . Auf ihrem Weg durch die Atmosphäre werden dann etwa 19 % der Strahlung absorbiert und 26 % zurückgestreut, so daß direkt und über Streuprozesse noch 55 % der Sonnenstrahlung am Erdboden ankommen. Neben 4% Reflexion von der Erdoberfläche

werden dann 51 % von ihr absorbiert. Zusammengefaßt beträgt das planetare Rückstrahlvermögen (Albedo) somit 30 %. Die Erdoberfläche gibt die Energie über nichtradiative Prozesse, wie Wärmeleitung und latenten Energietransport in verdunstetem Wasser, und durch infrarote Strahlung an die Atmosphäre zurück. Von der thermischen Strahlung gelangen jedoch nur 6 % direkt in den Weltraum zurück. Der Rest wird in der Atmosphäre absorbiert und zu einem Teil zurückreflektiert. Diese atmosphärische Gegenstrahlung ist die Grundlage für den natürlichen Treibhauseffekt und ermöglicht uns ein Leben in einem Temperaturbereich, der 30 - 33 K über dem liegt, den wir ohne den beschriebenen Rückstreueffekt hätten. Zum Ausgleich der Gesamtbilanz emittiert das aus Atmosphäre und Erboden bestehende System dann 226.8 W/m² (70 %) in Form von thermischer Strahlung in den Weltraum.

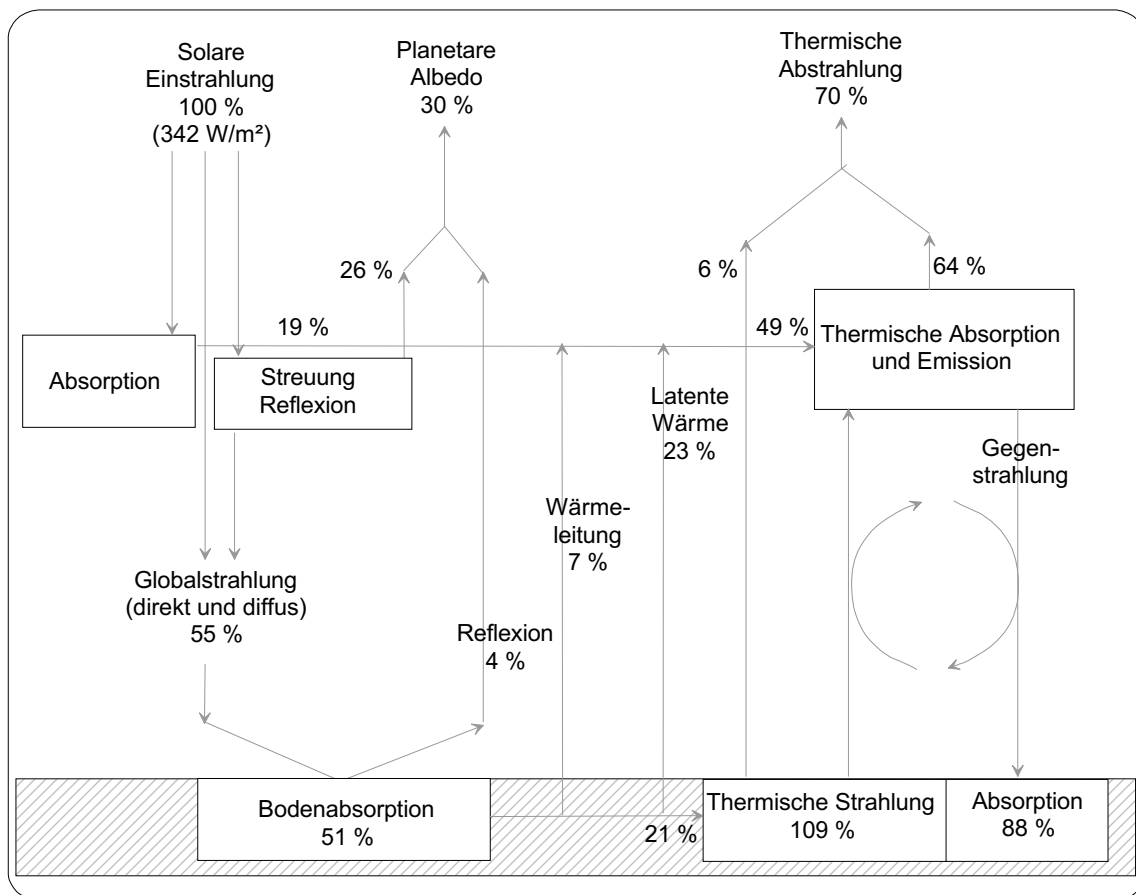


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Strahlungshaushalts der Erde. Die solare Einstrahlung von 342 W/m² wird 100 % gesetzt [Roedel 1994].

Wird nun die Konzentration der Moleküle erhöht, die im Infraroten absorbieren, kommt es zu einer globalen Erwärmung. Zu den wichtigsten infrarotaktiven Substanzen zählen dabei

Wasser, Kohlendioxid, Methan, Ozon und Distickstoffoxid. Gerade durch die starke Nutzung fossiler Brennstoffe kam es in den letzten Jahrzehnten zu einer Erhöhung der Kohlendioxidkonzentration von 280 ppm auf 330 ppm, was einen Strahlungsantrieb von 1.5 W/m^2 hervorruft. Im globalen Mittel entspricht das einer Erwärmung von etwa 0.5 K am Erdboden. Aber nicht allein die CO_2 -Konzentration ist ein Maß für eine globale Klimaveränderung. Um mögliche anthropogen bedingte Klimaänderungen modellieren zu können, muß eine Vielzahl von Prozessen berücksichtigt werden. Streuung und Absorption an Gasmolekülen sind im wesentlichen bekannt. Große Lücken bestehen dagegen bei der Beschreibung der Strahlungsmodifikation durch Aerosolpartikel und Wolken. Die Probleme, die bei der Berücksichtigung von Aerosolpartikeln auftreten, sind einerseits methodischer Natur. So können nur ungenaue Angaben über ihre Größenverteilung und ihren Brechungsindex gemacht werden, dessen Imaginärteil das Absorptionsvermögen der Aerosole beschreibt. Andererseits gibt es wie schon erwähnt ein großes Defizit bei der Beschreibung der globalen Aerosolverteilung, das durch die extreme zeitliche und örtliche Varianz bedingt ist. Diese hohe Variabilität trifft auch auf Wolken zu. Zusätzlich beeinflussen Inhomogenitäten innerhalb von Wolken deren Strahlungseigenschaften signifikant.

Ein weiteres Problem bei der Beschreibung der Modifikation der atmosphärischen Strahlungsübertragung durch Aerosole und Wolken besteht in den Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Komponenten und den entsprechenden, indirekten Konsequenzen für die Strahlungsübertragung. So beeinflusst die chemische Zusammensetzung der Aerosole den Prozeß der Aktivierung bei der Wolkenbildung. Wenn Wasser auf eine große Anzahl von Aerosolpartikeln aufkondensieren kann, führt das zu einer Abnahme der gemittelten Tropfengröße von Wolken. Die Querschnittsfläche summiert über eine große Anzahl von kleinen Tropfen ist größer als über eine kleine Anzahl großer Tropfen. Da die Reflektivität von der Querschnittsfläche abhängt, kommt es zu einer Erhöhung der Wolkenalbedo. Die Abnahme der Tropfengröße hat auch eine geringere Sedimentation zur Folge, wodurch zusätzlich die Lebenszeit der Wolken erhöht wird.

Alle möglichen direkten und indirekten Effekte der Aerosolpartikel auf den Strahlungshaushalt zusammengenommen ergeben einen großen Unsicherheitsfaktor bei der Modellierung der globalen Erwärmung. Bei der Darstellung der Einflußfaktoren, die in einem Bericht des IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change) veröffentlicht

wurde, ist der Beitrag der troposphärischen Aerosole für den mittleren globalen Strahlungsantrieb mit dem größten Fehler behaftet (Abb. 2.4).

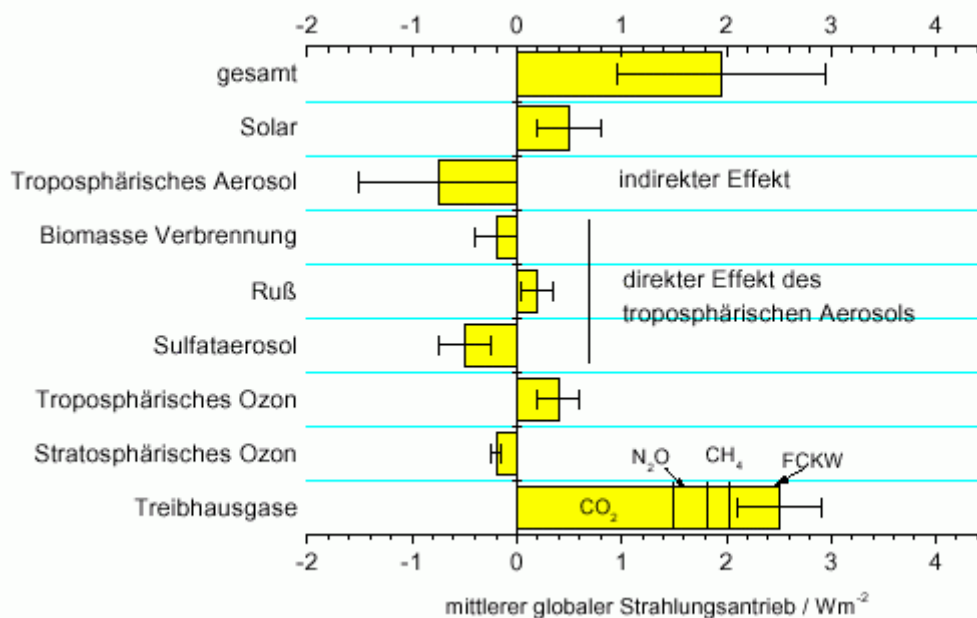


Abbildung 2.4: Strahlungsantrieb unterschiedlicher Komponenten mit der Angabe des Fehlerbereichs. Während der Effekt der Treibhausgase recht genau angegeben werden kann, besteht eine große Ungewißheit über den Einfluß der Aerosole [IPCC 1998].

Auch wenn als sicher gilt, daß die globale Erwärmung durch einen erhöhten Aerosolanteil merklich gebremst - allerdings auf keinem Fall vermieden - wird, muß die Atmosphärenforschung sich verstärkt auf den Bereich der Aerosolpartikel konzentrieren. Um die Modellierungen des Energietransferprozesses fehlerfrei unterstützen zu können, müssen die räumliche und zeitliche Variation sowie die Anzahl, die Größenverteilung, die Form, die Benetzbarkeit, die größen aufgelöste chemische Zusammensetzung, der komplexe Brechungsindex und der Mischungs Zustand für die verschiedenen atmosphärischen Aerosole gemessen und verstanden werden.

2.5 Meßverfahren

Es gibt zum einen optische Aerosol-Meßverfahren, deren einfachste Methode die Messung der Sichtweite ist. Durch Aerosole wird die Entfernung verringert, in der Gegenstände noch deutlich wahrgenommen werden können. Es kann dafür eine einfache Beziehung hergeleitet werden, nach der die Sichtweite etwa das Vierfache des Kehrwerts des

Extinktionskoeffizienten beträgt. Das erlaubt eine grobe Abschätzung der Aerosoldichte in der Luft. Eine genauere Methode stellen Radiometermessungen dar. Wenn die Atmosphäre aerosolfrei ist und damit das Sonnenlicht nur an Molekülen und sehr kleinen Partikeln ($< 0.1 \mu\text{m}$) gestreut wird (Rayleighstreuung), dann erscheint der Himmel blau. Das liegt daran, daß die Intensität der Rayleigh-Streuung proportional zu λ^{-4} ist. λ beschreibt die Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Kurzwelliges Licht wird also viel stärker gestreut als langwelliges. Mit zunehmendem Einfluß der Aerosolpartikel auf die Streuung erscheint der Himmel immer weißer. Die Mie-Streuung, d. h. die Streuung von Licht an Partikeln (Kapitel 3.2), hat eine viel schwächere Wellenlängenabhängigkeit als die Rayleigh-Streuung. Als mittlerer Regelfall gilt für atmosphärisches Aerosol eine $\lambda^{-1.3}$ -Abhängigkeit der Mie-Extinktion. Das kann nun dazu genutzt werden, die Aerosollast in der Atmosphäre über sogenannte passive Radiometermessungen zu bestimmen. Dabei wird bei verschiedenen Wellenlängen vom nahen Infrarot bis ins nahe UV die solare Strahlung in einem bestimmten Zenithwinkel gemessen und daraus die gesamte optische Dicke bestimmt. Die beschriebene Meßmethode zählt zu den Fernerkundungsmethoden. Im

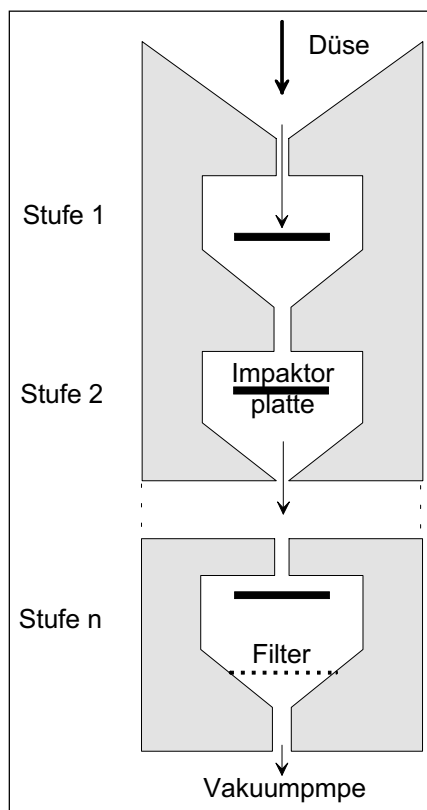


Abbildung 2.5: Design eines Kaskadenimpaktors [Adams 1994].

Gegensatz dazu gibt es auch sogenannte „in-situ“-Messungen, bei denen die Proben direkt vor Ort entnommen werden. Hierzu gehört der Partikelzähler, der die Lichtstreuung einzelner Partikel ausnutzt. Das Aerosol strömt mit einem Trägergas durch eine Düse in einen Laserstrahl und das von den Partikeln gestreute Licht wird nahe der Vorwärtsrichtung detektiert. In Abhängigkeit von der Signalstärke läßt sich damit eine Aussage über die Partikelanzahl und ihre Größe treffen.

Um die chemische Zusammensetzung von Aerosolen untersuchen zu können, sind bestimmte Filter- und Impaktorverfahren entwickelt worden. Bei der einfachen Filtertechnik wird mit einer Vakuumpumpe die Luft durch Filter mit einem definierten Porendurchmesser gesogen, so daß dann Partikel ab einer bestimmten Größe daran

hängen bleiben. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, daß immer nur ein bestimmter Größenbereich der Untersuchung zugeführt werden kann. Eine neuere Methode ist das Impaktorverfahren. Dabei wird die aerosolhaltige Luft so an einer Oberfläche vorbeigeleitet, daß die Teilchen analog dem Prinzip der Trägheitsdeposition darauf deponiert werden. Durch den Umstand, daß die Effektivität der Deposition größenabhängig ist, können die Partikel in verschiedenen Größen-Fractionen gesammelt werden. Bei dem Kaskadenimpaktor sind die einzelnen Stufen aerodynamisch so gestaltet, daß die Fließgeschwindigkeit und die Krümmung der Stromlinien immer größer werden (Abb. 2.5). Große Teilchen werden so schon auf der ersten Stufe abgeschieden, kleine erst auf den letzten [Adams 1994].

Anschließend werden die gesammelten Partikel von den Filtern bzw. Impaktorstufen gelöst und mit verschiedenen analytischen Verfahren untersucht. Zur Analyse der anorganischen Verbindungen werden vor allem Röntgenstrahl-Fluoreszenz (XRF), Partikelinduzierte Röntgenstrahlemission (PIXE), Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), Induktiv gekoppelte Plasma-Emissionsspektroskopie (ICP-AES) und Massenspektroskopie eingesetzt. Die organischen Substanzen werden zunächst über Gas- oder Flüssigchromatographie getrennt und anschließend über Massenspektroskopie oder Flammenionisation identifiziert. Eine weitere Möglichkeit zur Klassifizierung bietet die Elektronenmikroskopie [Fréjafon et al. 1997]. Insgesamt kann so ein recht vollständiges Bild über die gesammelten Aerosole gewonnen werden.

Trotz der beschriebenen Methoden ist der derzeitige Wissensstand über die Zusammensetzung der troposphärischen Aerosolpartikel noch sehr gering. Durch das Sammeln der Aerosole können leicht Veränderungen der Partikeleigenschaften hervorgerufen werden. Außerdem entstammt ein Großteil der verfügbaren Daten Proben, die unmittelbar über der Erdoberfläche entnommen wurden. Der Wert dieser Messungen ist begrenzt, da es einen großen Gradienten in der vertikalen Aerosolverteilung gibt. Ein starkes Interesse besteht vor allem für die planetare Grenzschicht, die sich in einem Bereich zwischen 800 und 1300 m befindet. Bis jetzt stehen nur sehr kostspielige und zeitlich begrenzte Flugzeug- oder Ballonmessungen zur Verfügung, um etwas über die Aerosole in diesen Bereichen erfahren zu können.

Eine Ausnahme bildet das Lidar-Verfahren (Light Detection and Ranging), das zu den optischen Methoden zu zählen ist und dessen großer Vorteil in seiner Höhenauflösung

liegt. Dabei wird gepulstes Laserlicht in die Atmosphäre gesendet, wo es durch Rayleigh- und Mie-Streuung zu einem Teil zurückgestreut wird. Mehrfrequenzrückstremessungen geben dabei aufgrund der Rückstreuabhängigkeit von der verwendeten Laserwellenlänge Aufschluß über die Menge und die Größenverteilung der Aerosolpartikel entlang des Laserstrahls. Über die Laufgeschwindigkeit des Lichtes ergibt sich eine Höhenauflösung, die von der Geschwindigkeit der Detektion abhängt. Mit einem Photomultiplier und anschließendem Transientenrekorder erreicht man typische Höhenauflösungen von 7.5 m bis 30 m. Zusätzlich kann über den Anteil des depolarisiert zurückgestreuten Lichtes eine Aussage darüber getroffen werden, ob es sich um sphärische Streuer handelt oder die Partikel fest sind und das Laserlicht zum Teil depolarisieren [Immler 1999]. Bislang ist es jedoch noch nicht möglich, mit dem Lidar-Verfahren gesicherte Aussagen über die chemische Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols zu treffen.

2.5.1 FEMTOSEKUNDEN-LIDAR

Neu in dem Gebiet der Lidar-Technik ist der Einsatz von ultrakurzen, hochintensiven Laserpulsen. Seit 1999 besteht mit der Beteiligung unserer Arbeitsgruppe ein deutsch-französisches Forschungsprojekt, in dem die Weiterentwicklung des Femtosekunden-Lidars mit der Grundlagenforschung von Hochenergie-Lasern kombiniert wird [TERAMOBILE 1999]. Bei dieser neuen Lidar-Technik werden die nichtlinearen optischen Effekte genutzt, die bei der Ausbreitung von Laserpulsen mit einer Pulsleistung von mehr als 2 TW in Luft auftreten. Das Licht erreicht durch Selbstfokussierung Intensitäten, bei denen Weißlicht direkt in der Atmosphäre entsteht [Braun et al. 1995]. Ausgehend von der Grundwellenlänge des Lasers verbreitert sich das Spektrum nach einigen Metern in der Luft derart, daß es vom nahen UV bis ins mittlere Infrarot reicht [Kasparian et al. 2000]. Das entstandene Weißlicht hat eine so geringe Divergenz, daß Zirruswolken in einer Höhe von 12 km beobachtet werden konnten. Die Weißlichtbildung ermöglicht hochauflösende Absorptionsspektroskopie in der Troposphäre und damit eine simultane Messung mehrerer Spurengase, wobei die Vorteile des Lidar-Verfahrens, nämlich die Höhenauflösung, erhalten bleiben [Rairoux et al. 2000]. Eine interessante Frage ist in diesem Zusammenhang, wie solche hochintensiven Laserpulse mit den Aerosolen in der Atmosphäre interagieren (Abb. 2.6). Eröffnet das Femtosekunden-Lidar

neben der Spektroskopie an Molekülen auch die Möglichkeit, über nichtlineare optische Prozesse an Mikrotropfen das troposphärische Aerosol höhenaufgelöst zu charakterisieren? Über die Wechselwirkung von Femtosekundenlaserpulsen mit Mikrotropfen ist bislang nicht sehr viel bekannt. Daher ist es zunächst erforderlich, die Grundlagen mit Hilfe von Laborexperimenten zu untersuchen. Es ist die Frage zu klären, welche nichtlinearen optischen Effekte überhaupt ausgelöst werden können, und ob diese eine Information über die Zusammensetzung und die Größe der Tropfen zulassen. Außerdem muß geprüft werden, mit welcher Winkelabhängigkeit das Licht von den Tröpfchen emittiert wird. Wenn die Richtungscharakteristik der emittierten Strahlung durch anisotrope Streuung nicht mehr der $1/r^2$ -Abhängigkeit folgt, sondern verstärkt in Rückrichtung geht, dann wäre das ein großer Vorteil für die Lidar-Anwendung.

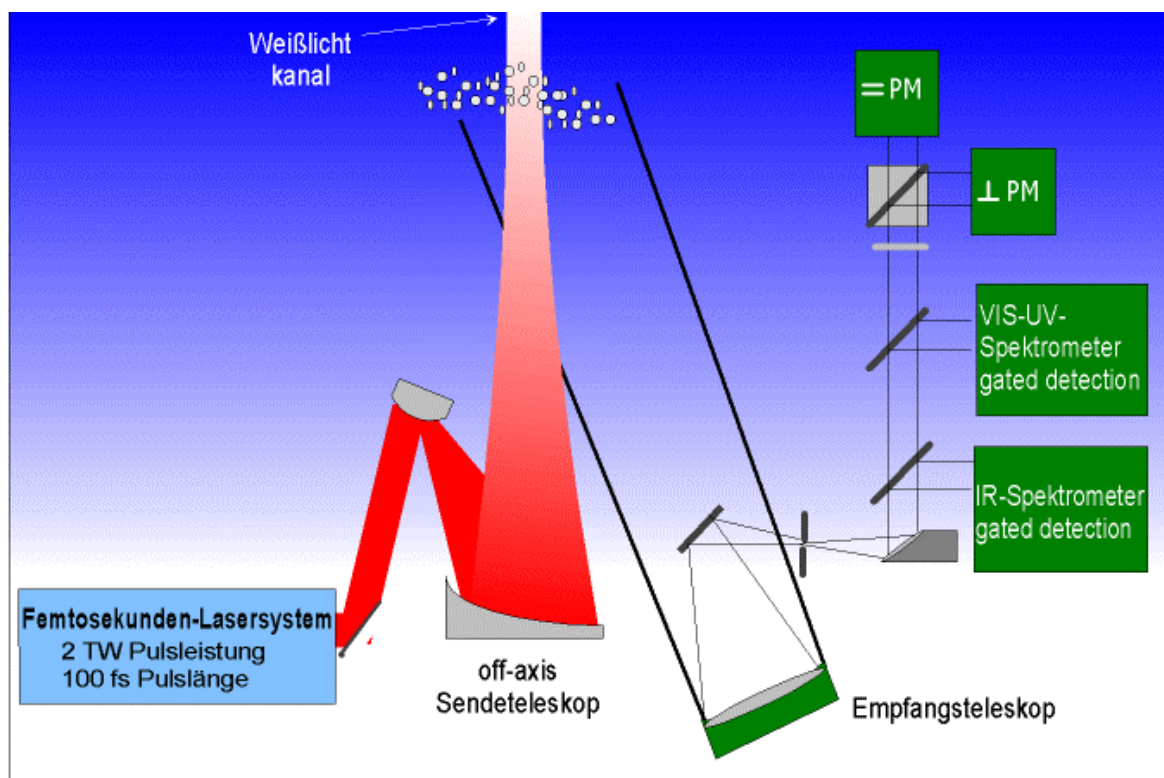


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines Femtosekunden-Lidars.