

© Rob Gutro, NASA, Goddard Space Flight Center

© NASA/GSFC/LaRC/JPL, MISR Team

Online-Überwachung

Atmosphärische anorganische Gase und Aerosole

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

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

In dieser Ausgabe können Sie den ersten Teil dieses spannenden Artikels lesen. Wollen Sie nicht auf den zweiten Teil in der Aprilausgabe warten? Kein Problem, finden Sie den zweiten Teil online über unseren Crossmediabalken am Ende des Artikels.

Teil 1 Experimente

Im Rahmen der SOAS-Studie (Southeastern Oxidant and Aerosol Study), einer großen Feldmesskampagne, die in Centreville, Alabama, USA, stattfand, kam im Sommer 2013

das Messinstrument MARGA (Monitor for AeRosol and Gases in ambient Air) zum Einsatz. Mit dem MARGA-System wurden die anorganische Zusammensetzung von Aerosolpartikeln und die wichtigsten, damit im Gleichgewicht stehenden Gase (HNO_3 , NH_3 , SO_2) gemessen. Ziel war es, die Zusammensetzung der Aerosolpartikel aufzuklären und Rückschlüsse auf ihre Herkunft zu erhalten. Durch den Vergleich dieser Daten mit denen einer Messkampagne, die im Herbst 2013 im Pazifischen Nordwesten durchgeführt wurde, wurde der Einfluss von Schwefeldioxidquellen, Luftfeuchtigkeit und Temperatur auf Zusammensetzung und Bildung von Aerosolen abgeschätzt.

Einleitung

Die in der Atmosphäre vorkommenden Aerosolpartikel nehmen im globalen Klimasystem eine Schlüsselrolle ein, über ihre Entstehungsmechanismen ist jedoch wenig bekannt. Die Erwärmung über dem südöstlichen Teil der

USA ist wesentlich geringer als über dem Rest der Vereinigten Staaten, eine Beobachtung, die nach weit verbreiteter Auffassung eine Folge des Kühleffekts durch steigende Aerosolkonzentrationen ist [1]. Die Herkunft dieser Aerosole ist unbekannt, doch wird angenommen, dass sie aus einer Kombination natürlicher und anthropogener Emissionen stammen [2]. Die chemische Zusammensetzung der Aerosolpartikel gibt Hinweise auf die Mechanismen ihrer Entstehung und den Einfluss menschlichen Handelns auf die Aerosolkonzentrationen.

Die Aerosolpartikel in der Atmosphäre bestehen im Wesentlichen aus Sulfat, Nitrat, Ammonium, Wasserstoffionen, organischen Substanzen, Meersalz, Erdkrustenstaub und Wasser. Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Schwefelsäure und ein Großteil der organischen Moleküle entstehen durch Gas-Partikel-Konversion und kommen überwiegend als Feinpartikel (Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$) vor. Dagegen treten Meersalz und Erdkrustenstaub, einschließlich damit verbundener Nitrate, sowie biogene organische Substanzen

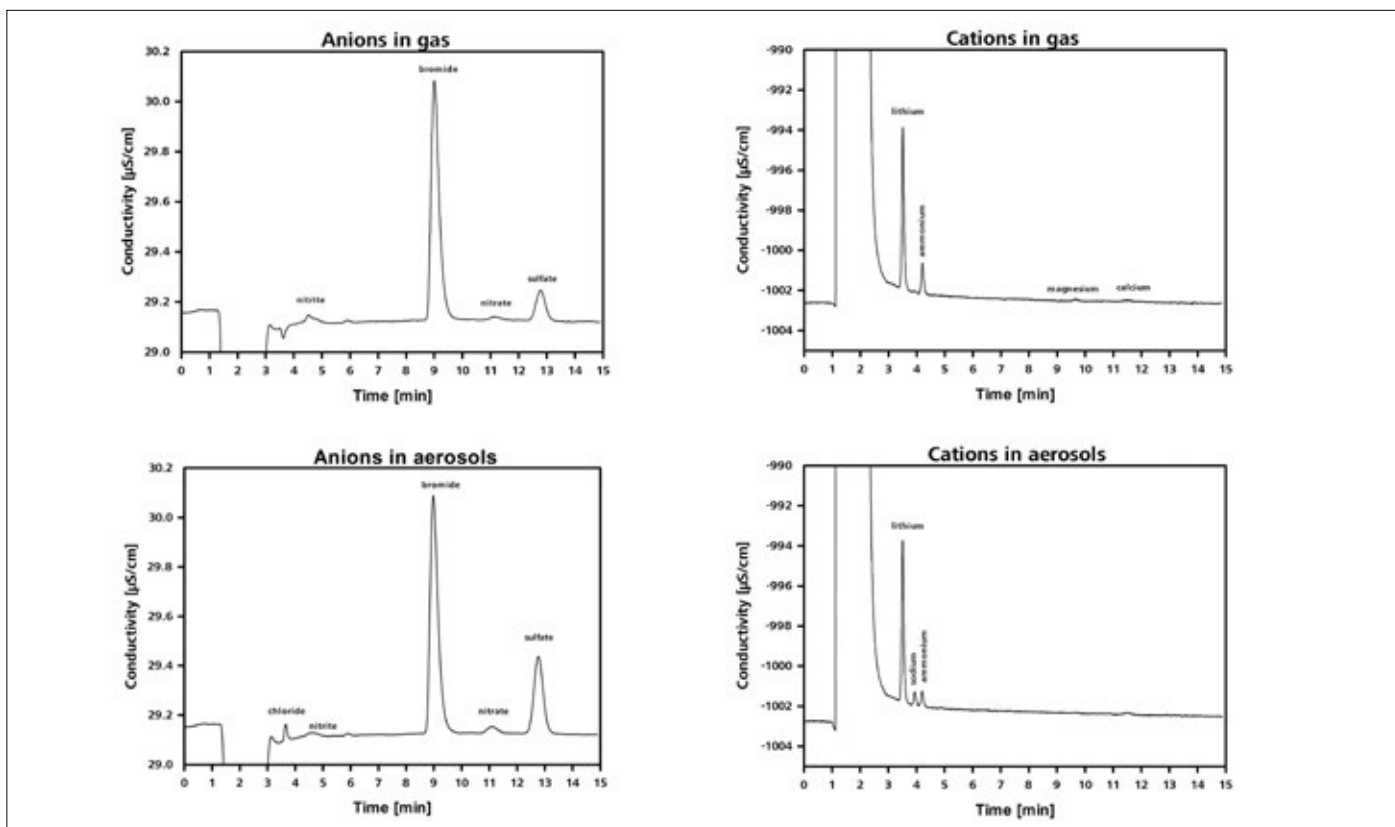


Abb. 1: Anionen- und Kationenchromatogramme der Gas- und Aerosolfractionen in einer Probe am Standort Alabama. Anionen, Säule: Metrosep A Supp 10-75/4.0; Eluent: 7 mmol/l Na_2CO_3 , 8 mmol/l NaHCO_3 , 0,7 ml/min; Säulentemperatur: 25 °C, Injektionsvolumen: 250 µl. Kationen, Säule: Metrosep C 4-100/4.0; Eluent: 3,2 mmol HNO_3 , 0,7 ml/min, Säulentemperatur: 42 °C, Injektionsvolumen: 500 µl.

(z. B. Pollen, Pflanzenfragmente) als Riesenspartikel auf ($> 1 \mu\text{m}$). Ein Wasseraustausch findet an allen Partikeloberflächen statt; bei hoher Luftfeuchtigkeit ist er beachtlich.

Anorganische Aerosole (NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- und mineralische Kationen) sowie die Gase, die mit ihnen im Gleichgewicht stehen, können zur Herkunftsbestimmung von Aerosolpartikeln dienen. $\text{NH}_3(\text{g})$ - und folglich NH_4^+ -Aerosole – deuten auf eine land- oder viehwirtschaftliche Herkunft hin, $\text{SO}_2(\text{g})$ – und folglich SO_4^{2-} -Aerosole – überwiegen in den Abluftfahnen von Kohlekraftwerken; Grund dafür ist der Schwefelgehalt der Kohle; Cl^- -Aerosole deuten auf eine maritime Herkunft hin, wenn sie in Verbindung mit mineralischen Kationen im Massenverhältnis von Meersalz auftreten, also 28 : 3,4 : 1,1 : 1 für Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} bzw. K^+ [3]. Nitrat (NO_3^-) kann als Riesen- oder Feinpartikel vorkommen, was auf verschiedene Herkunftsquellen hindeutet: Riesennitratpartikel können in Verbindung mit verschiedenen mineralischen Kationen aus Mineralstaub hervorgehen. Es kann sich aber auch um ein Meersalzaerosol

handeln, das in einer NO_x -haltigen Abluftfahne gealtert ist, wobei Cl^- vom NO_3^- verdrängt wurde [4]. Feine Nitratpartikel (NO_3^-), die typischerweise als NH_4NO_3 auftreten, deuten darauf hin, dass NO_x und sein Oxidationsprodukt HNO_3 an der Aufwindchemie beteiligt waren. Die Komponenten NO_x und HNO_3 lassen auf Verbrennungsquellen schließen, die in bevölkerungsreichen Gebieten verbreitet sind – dazu zählen u. a. Kraftwerke und Kraftfahrzeuge.

Unter den anorganischen Ionen ist die Charakterisierung des anorganischen Nitrat-aerosols am kompliziertesten; die in der Studie durchgeführten ergänzenden Kationenmessungen sind für die Interpretationen sehr wichtig. Die Herkunft des Nitrats lässt sich am besten anhand von Daten zur Größenverteilung und Untersuchungen der Gegenkationen deuten. Bei NO_3^- in einem Aerosol im Sub- μm -Bereich handelt es sich am wahrscheinlichsten um sekundäres NH_4NO_3 , was durch die Messung des Kation-Anion-Gleichgewichts bestätigt werden kann: Überschüssiges NH_4^+ , dass noch nach der vollständigen Neutralisie-

rung von SO_4^{2-} vorhanden ist, weist darauf hin, dass NH_4NO_3 vorlag. Im Unterschied dazu handelt es sich bei den Riesennitratpartikeln (von denen einige einen Durchmesser unter $1 \mu\text{m}$ haben können) mit vorwiegend Na^+ als Gegenion meist um gealtertes Meersalz; eine Dominanz von Ca^{2+} bei den Kationen deutet dagegen auf Nitrat aus gealtertem Mineralstaub hin [4].

Material und Methoden

Am Feldstandort in Centreville, AL (Bodennmessstelle der SOAS-Kampagne [5]) wurde die Außenluft durch einen PM_{10} -Zyklonabscheider (teflonbeschichtet, URG, Chapel Hill, NC) in ca. 4 m Bodenhöhe mit einer Förderrate von 16,7 Normlitern pro Minute gesaugt. Die Luftprobe wurde bei Umgebungstemperatur durch ein teflonisiertes Einlasssystem von 196 cm Länge und 2,70 cm (1 1/16 Inch) Innendurchmesser, dann durch einen $\text{PM}_{2,5}$ -Zyklonabscheider (teflonbeschichtet, URG, Chapel Hill, NC) und weiter durch ein



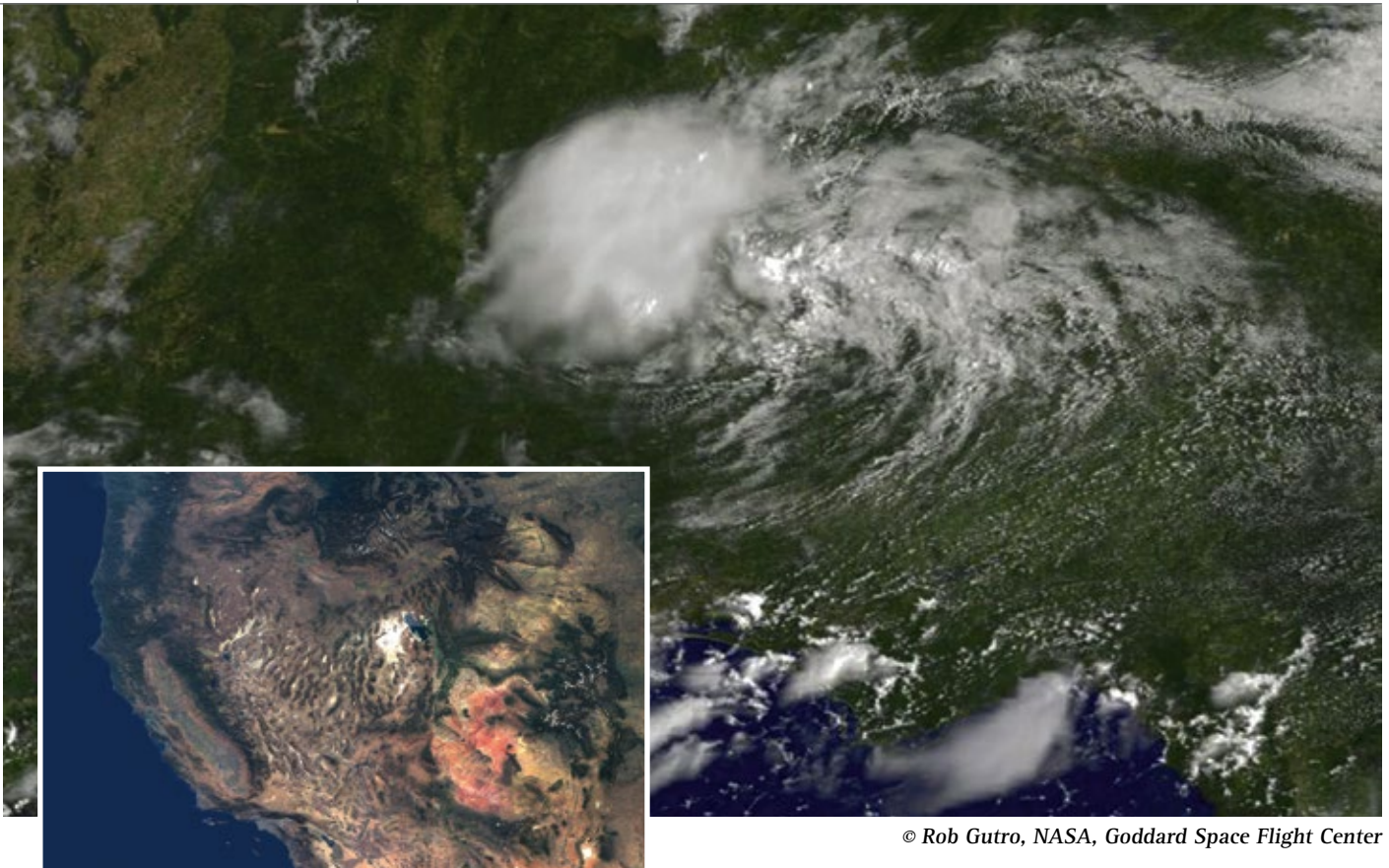
Mehr Informationen:
<http://bit.ly/Klimaforschung>
<http://bit.ly/Aerosolmessung>



2. Teil des Artikels:
<http://bit.ly/Metrohm-Teil2>



Literatur unter:
<http://bit.ly/Metrohm-Literatur>



© Rob Gutro, NASA, Goddard Space Flight Center

© NASA/GSFC/LaRC/JPL, MISR Team

Online-Überwachung

Atmosphärische anorganische Gase und Aerosole

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

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

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

Teil 2 Resultate

Aerosolphase

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

und am städtischen Messstandort Portland (unten). Am Standort Alabama tritt eine höhere Sulfatkonzentration auf, eine Folge des regional höheren Beitrags von kohlebetriebenen Kraftwerken, die große Mengen an SO_2 -Gasen emittieren. Das diesem Standort nächstgelegene Kohlekraftwerk ist Alabama Power's Miller Steam Plant, das sich etwa 80 km nordöstlich befindet. Es ist eines von vielen in der näheren Umgebung. Dagegen ist in Portland die Aerosol-Nitratkonzentration höher, die aus einer ganzen Reihe von in diesem städtischen Umfeld vorherrschenden Verbrennungsquellen stammt; überwiegend sind dies Emissionen von Fahrzeugen und privaten Kaminheizungen (die im Verlauf des gezeigten Monats bei fallenden Temperaturen anstiegen). Die nächstgelegenen Kohlekraftwerke befinden sich 150 km nördlich (das Kraftwerk Centralia Big Hanaford in Centralia, WA) und -250 km östlich (das Kohlekraftwerk Boardman Coal Plant in Boardman, OR). In dieser Region stammt ein Großteil der Elektrizität

jedoch aus kohleunabhängigen Quellen (z. B. Wasser- und Windkraft), was trotz der höheren Bevölkerungsdichte (über 2 Millionen im Großstadtgebiet von Portland gegenüber unter 500.000 in Birmingham, Tuscaloosa und Montgomery, Alabama zusammen) zu niedrigeren Mengen an luftgetragenen SO_2 -Aerosolen führt.

Die Ammoniumkonzentration ist in Portland etwas höher als in Alabama, was sich, wie in Abbildung 2 dargestellt, in der unterschiedlichen Ionenbilanz widerspiegelt. In Portland neutralisiert NH_4^+ die Anionen NO_3^- und SO_4^{2-} vollständig. In Alabama dagegen werden die Anionen NO_3^- und SO_4^{2-} nicht vollständig von NH_4^+ neutralisiert. Dies lässt vermuten, dass an diesem Standort andere Kationen in den wässrigen Aerosolen vorhanden sind und dass die Aerosole insgesamt säurehaltig sind. Werden alle gemessenen Kationen (NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+) in den Ionenbilanzen einbezogen, ergibt sich eine Steigung von 0,85. Dass die Steigung kleiner 1 ist, deutet auf einen Konzentrationsüberschuss

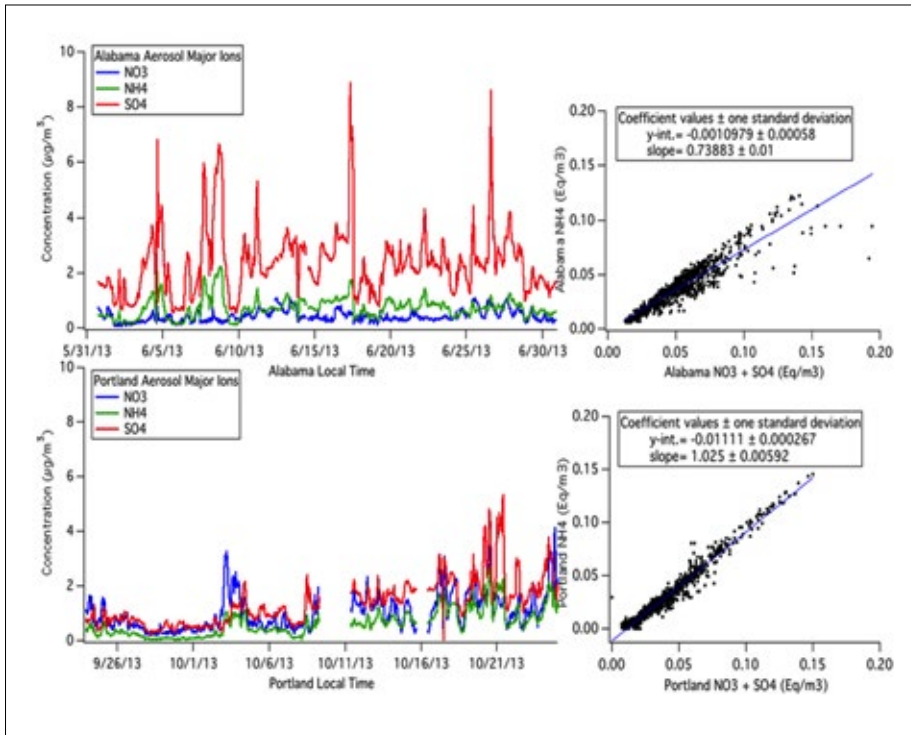


Abb. 2: Über einen Monat stündlich bestimmte Nitrat-, Ammonium- und Sulfatkonzentrationen an den Standorten Centreville, Alabama (oben, Sommer 2013) und Portland, Oregon (unten, Herbst 2013). Rechts ist die Ionenbilanz der wichtigsten Aerosolbestandteile für den jeweiligen Standort dargestellt, wobei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

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

Gasphase

Die an den jeweiligen Standorten durchgeführten Messungen umfassten die Gasphasenspezies SO_2 , NH_3 und HNO_3 . Da angenommen wird, dass diese als Quellen von bzw. im Austausch für die Aerosole SO_4^{2-} , NH_4^+ und NO_3^- auftreten, kann das Verhältnis zwischen diesen Gas- und Aerosolphasen Aufschluss über das Alter des Aerosols geben. Ferner führten wir durchschnittliche tägliche Zeitreihenanalysen dieser Spezies durch, um die Unterschiede zwischen den Messstandorten zu untersuchen (Abb. 3).

In Portland befindet sich Nitrat während des gesamten Tages in der Aerosolphase. In Alabama ist dagegen ein Anstieg von HNO_3 , das mit NO_3^- im Gleichgewicht steht, zu beobachten. Das in Portland

stattfindende starke Partitionieren von Nitrat ist möglicherweise zum Teil auf überschüssiges Ammonium zurückzuführen, das für die Neutralisierung von NO_3^- zur Verfügung steht, die durch erhöhtes NH_3 in der Gasphase (im Gegensatz zur höheren Konzentration von NH_4^+ gegenüber NH_3 in Alabama) gefördert wird. An beiden Standorten ist die Sulfatkonzentration in der Aerosolphase höher als in der Gasphase und über den Tageszyklus in etwa konstant. Aufgrund der zahlreichen kurzfristigen, hochkonzentrierten Abluftfahrten, wie in Abb. 2 zu sehen, sind die Fehlerbalken der Tagesdurchschnittswerte groß.

Nitrat kann im Aerosol als NH_4NO_3 oder in Form mineralischer Nitrate (NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ etc.) auftreten, die aus alternden Meersalz- oder Mineralstaubaerosolen entstehen können. Natrium ist eher charakteristisch für Meersalz, während Calcium und Kalium im Mineralstaub reichlicher vorhanden sind. Abbildung 4 stellt die Nitratmessungen über einen repräsentativen Zeitraum für beide Standorte dar. Ebenso ist der Konzentrationsverlauf der Gegenkationen des Nitrats und der begleitenden Chloridionen dargestellt. In Portland beobachtet man neben dem Nitrat wenige

andere Kationen. Ist die Na^+ -Konzentration hoch, steigt auch die Cl^- -Konzentration an. Das deutet darauf hin, dass Na^+ als ein vor relativ kurzer Zeit eingeführtes (gering gealtertes) Meersalzaerosol vorhanden ist. Dies spricht dafür, dass an diesem Standort, wo das Aerosol vollständig neutralisiert vorliegt, das Nitrat fast ausschließlich als NH_4NO_3 vorkommt.

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

Fazit

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

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

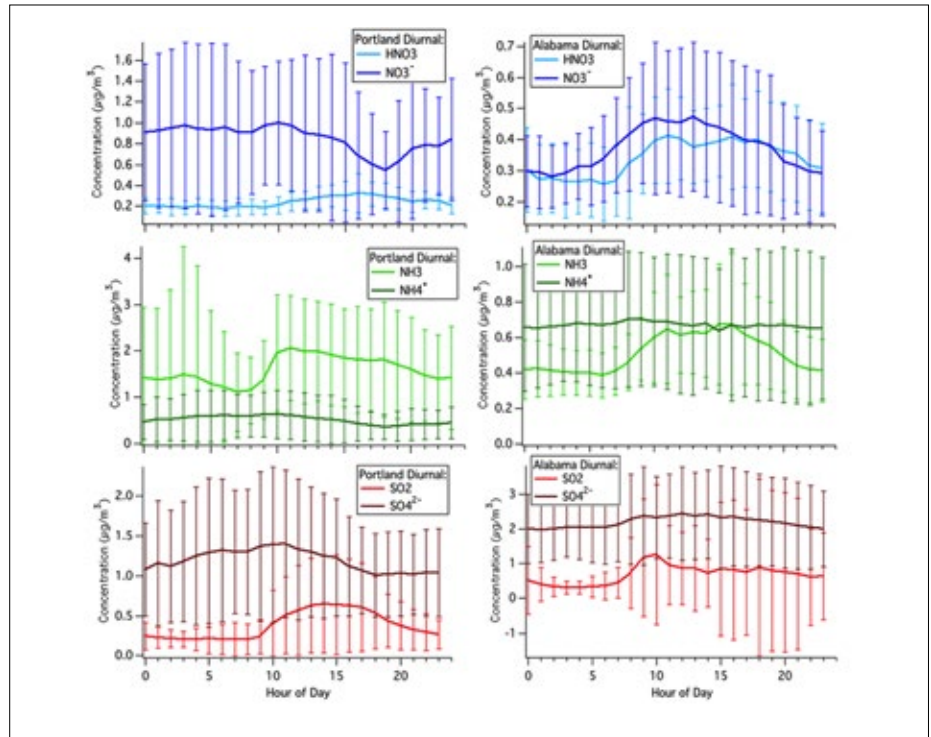


Abb. 3: Durchschnittliche Tageszyklen der Gas- und Aerosolphasen von Nitrat, Ammonium und Sulfat an den Standorten Portland (links) und Alabama (rechts).

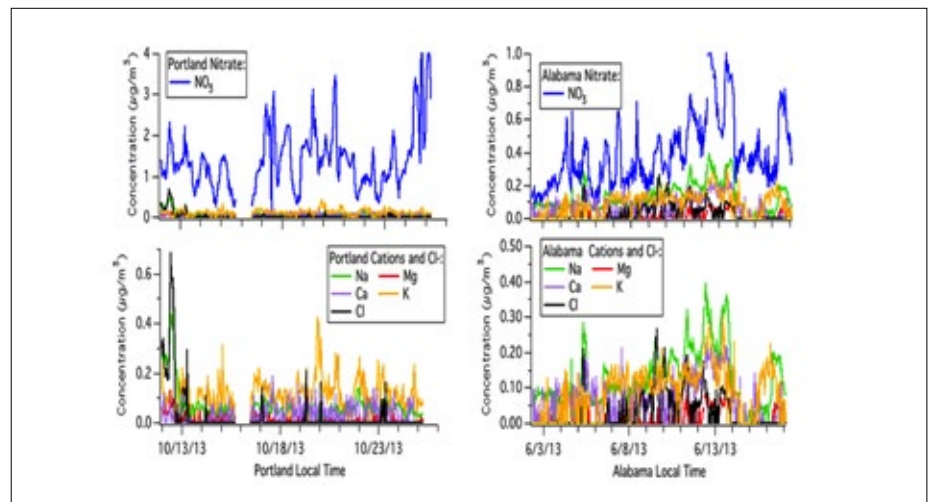


Abb. 4: Nähere Betrachtung repräsentativer Ergebnisse innerhalb von 2 Wochen für NO_3^- an beiden Standorten (oben), mit einer detaillierten Übersicht der Gegenkationen sowie von Cl^- zur Identifizierung des Meersalzes (unten).

Autoren

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

Stephanie Kappes, Alfred Steinbach,
Metrohm, Herisau, Schweiz

KONTAKT |

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