
Inhalt

Inhalt	1
1 Einleitung	3
2 Aerosole und Schwefelkreislauf in der Troposphäre	5
2.1 Der troposphärische Schwefelkreislauf	5
2.2 Schwefelhaltige Aerosole in der Troposphäre	7
2.3 Schwefelhaltige Flugzeugemissionen und Aerosolbildung im Flugzeugabgas	10
2.4 Aerosole und Salpetersäure.....	15
3 Meßmethoden und Instrumente	16
3.1 Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie.....	16
3.1.1 Reaktionskinetik	17
3.1.1.1 Folgereaktionen.....	18
3.1.1.2 Die Reaktionszeit	19
3.1.1.3 Der Ratenkoeffizient.....	20
3.1.1.4 Der H ₂ SO ₄ -Nachweis.....	20
3.1.2 Die Ionenquelle.....	21
3.2 Das Quadrupolmassenspektrometer.....	22
3.2.1 Theorie und Funktionsweise	22
3.2.2 Integral-Mode	25
3.2.3 Datenübertragung.....	27
3.2.4 Fehler	28
3.3 Das VACA-System.....	30
3.4 Eichapparatur für VACA	33
3.4.1 Das Aerosolgenerator-System	33
3.4.2 Der Elektrostatische Beweglichkeits-Analysator	34
3.4.3 Der Kondensationskernzähler	36
4 Labormessungen zur Kalibration des VACA-Systems	37
4.1 Aufbau.....	37
4.2 Massenspektren der Labormessungen	39
4.3 Temperatur-Abhängigkeit.....	41
4.4 Einfluß der Aerosolgröße und Einfluß mehrfach geladener Aerosol-Partikel.....	43
4.5 Ionenlaufzeiten und Einfluß der Ionenquelle.....	49
4.6 Wandverluste und Druck-Abhängigkeit	53
4.7 Weitere Untersuchungen.....	56
4.8 Zusammenfassung.....	59
5 Messung von Aerosol-Schwefelsäure in der Troposphäre	61
5.1 Die Meßkampagne ACE 2	61
5.2 Instrumentierung und Meßaufgaben der Cessna Citation 2.....	62
5.3 Messungen	63
5.3.1 Der Meßflug vom 15.7.1997.....	65
5.4 Diskussion.....	72
5.4.1 Aerosolschwefelsäure	72
5.4.2 Vergleich der ACE 2 VACA-Messungen mit anderen Messungen und Modellen	79
6 Messung von Schwefelsäure im Abgas von Düsenflugzeugen im Flug	82
6.1 Die Meßkampagnen SULFUR 5 und SULFUR 6	82
6.2 Messungen	84

6.2.1 Die Verfolgungsflüge S5-1 und S5-2 im Abgasstrahl der ATTAS	84
6.2.2 Der Verfolgungsflug S6-2 im Abgasstrahl der B-737	93
6.3 Diskussion und Bestimmung der Konversionsfaktoren.....	97
6.4 Zusammenfassung.....	100
7 Nachweis massiver Chemi-Ionen im Abgas eines Düsenflugzeugs im Flug	101
7.1 Hintergrund.....	101
7.2 Messung	103
7.2.1 Der Meßflug vom 16.4.1997.....	103
7.2.2 Probleme der Messung.....	104
7.2.3 Daten	105
7.3 Diskussion.....	107
7.4 Zusammenfassung.....	109
8 HNO₃-Messung in einer polaren Cirruswolke	110
8.1 Einleitung.....	110
8.2 Meßsysteme	111
8.2.1 Die Meßkampagne POLSTAR 1	111
8.2.2 Das NO _y -Meßsystem	113
8.2.3 Das HNO ₃ -Meßsystem.....	114
8.3 Meteorologische Situation	119
8.4 Meßergebnisse	119
8.5 Diskussion.....	124
8.5.1 Interpretation "HNO ₃ in der Gasphase".....	125
8.5.2 Interpretation "kein HNO ₃ in der Gasphase".....	125
8.5.3 Fehlerbetrachtung	126
9 Zusammenfassung und Ausblick.....	130
10 Anhang.....	132
10.1 Massendiskriminierung.....	132
Referenzen	134
Danksagung	148

1 Einleitung

Der Einfluß von anthropogenen Spurenstoff-Emissionen auf die Zusammensetzung und Struktur der Atmosphäre, den Strahlungshaushalt der Erde und das globale Klima ist in den vergangenen Jahren in den Blickpunkt wissenschaftlicher und öffentlicher Diskussion gerückt. Wie die bekannten Schlagworte "Treibhauseffekt", "Ozonloch", "Sommersmog" und "saurer Regen" belegen, ist inzwischen einer breiten Öffentlichkeit bewußt, daß die Aktivitäten des Menschen Emissionen verursacht, die die Atmosphäre lokal, regional und sogar global beeinflussen. Eine detaillierte Erforschung der komplexen Zusammenhänge der atmosphärischen Spurenstoffe, der Wechselwirkungen der Atmosphäre mit den Ozeanen, der Bio- und der Geosphäre, des Strahlungshaushalts und des Klimageschehens ist erforderlich, um die Einwirkungen menschlichen Handelns beurteilen zu können und wissenschaftliche Grundlagen zu schaffen, um gravierende negative Folgen dieses Handelns abwenden oder eingrenzen zu können.

Ein wichtiger Aspekt dieser Diskussion betrifft anthropogene Schwefelemissionen aus der Verbrennung fossiler Energieträger. Die menschengemachten Emissionen von Schwefeldioxid (SO_2) übertreffen heute die natürlichen SO_2 -Einträge in die Atmosphäre um ein Vielfaches. Das SO_2 wird in der Atmosphäre in Schwefelsäure bzw. Sulfate umgewandelt (s. Kap. 2.1). Da das Gemisch von Schwefelsäure und Wasser einen sehr niedrigen Dampfdruck und eine hohe Mischungsenthalpie besitzt, liegt der überwiegende Teil der Schwefelsäure nicht in der Gasphase, sondern als Aerosolpartikel vor. Aerosolpartikel sind feste oder flüssige Schwebeteilchen, die in der Gasphase suspendiert sind. Das System aus Gas und darin suspendierten Partikeln bezeichnet man als Aerosol. Ein wesentlicher Anteil der troposphärischen und der überwiegende Teil der stratosphärischen Aerosolpartikel besteht aus Schwefelsäure oder Sulfat.

Aerosolpartikel aus H_2SO_4 und H_2O bzw. Sulfat können einen direkten Klimaantrieb bewirken. Kurzwelliges Sonnenlicht wird von diesen Partikeln zum Teil in den Weltraum zurückgestreut, die Erdoberfläche darunter somit etwas abgeschattet. Es handelt sich also grundsätzlich um einen dem zusätzlichen Treibhauseffekt durch Klimagase wie CO_2 entgegengesetzten Effekt [Cha92].

In der oberen Troposphäre und der Stratosphäre erfolgt die H_2SO_4 - H_2O -Aerosolbildung wesentlich durch bimolekulare Nukleation und Kondensation von gasförmiger Schwefelsäure. Letztere wurde von unserer Gruppe in diesen Atmosphärenschichten durch ballon- und flugzeuggetragene Messungen nachgewiesen [Arn80], [Schl87], [Möh92]. Hierbei wurde eine passive Form der IMRMS (Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie) eingesetzt.

Die gasförmige Schwefelsäure wird in der Atmosphäre durch eine hauptsächlich von SO_2 ausgehende Reaktionssequenz gebildet, deren erster Schritt die Reaktion von Hydroxylradikalen (OH) mit SO_2 ist. Der letzte, schließlich zu H_2SO_4 führende Schritt wurde erstmals von unserer Gruppe im Labor quantitativ untersucht und es konnte bewiesen werden, daß es sich bei dem Produkt dieser Reaktion tatsächlich um H_2SO_4 handelt [Rei93], [Rei94a], [Rei94b]. Somit war klar, daß H_2SO_4 - H_2O -Aerosolteilchen auch über gasförmige H_2SO_4 und nicht nur über SO_2 -Oxidation in Wassertröpfchen - mit anschließendem Verdampfen des meisten Wassers - gebildet werden können. Dies ist von erheblicher Bedeutung, da der Wassertröpfchen-Mechanismus zu einem raschen Ausregnen der H_2SO_4 führen kann.

Gasförmige Schwefelsäure kann auch durch Flugzeuge in die Atmosphäre eingetragen werden. Dieser Eintrag erfolgt größtenteils in Höhen von 9-12 km. Hierbei wird ein Anteil ϵ

des im Treibstoff enthaltenen Schwefels durch Radikalreaktionen in gasförmige H_2SO_4 umgewandelt. Gasförmige H_2SO_4 wurde erstmals von unserer Gruppe bei der Verbrennung von Düsentreibstoff im Labor [Fre94] und im Abgas eines Düsentriebwerks am Boden [Arn98a] nachgewiesen und auf ein $\epsilon \approx 1.2\%$ geschlossen. Außerdem zeigen Flugzeugmessungen unserer Gruppe, daß gasförmige H_2SO_4 im Abgasstrahl sehr rasch abgebaut wird, und daß dieser Abbau sehr wahrscheinlich durch bimolekulare Nukleation und Kondensation erfolgt [Arn98b], [Woh99]. Dies wird auch durch Modellrechnungen nahegelegt [Kär95], [Mia94], [Yu98b], [Bro96b], [Kär98c]. Aerosolmessungen in Abgasfahnen von Düsenflugzeugen zeigen, daß ein großer Massenanteil der Aerosolpartikel volatil ist und es wird angenommen, daß es sich bei der volatilen Komponente hauptsächlich um H_2SO_4 und H_2O handelt. Allerdings können volatile organische Verbindungen ebenfalls von Bedeutung sein [Yu99], [Kär98a], [Kie99b]. Abschätzungen von ϵ aus Messungen der volatilen Aerosolmasse ergaben Werte zwischen 8 und 46% [Fah95], [And98], [Hag98]. Modellrechnungen ergaben hingegen nur Werte zwischen 0.1 und 10% [Bro96a], [Bro96b], [Kär96]. Angesichts der potentiell großen Bedeutung von H_2SO_4 bei der Aerosol- und Kondensstreifenbildung bestand dringender Bedarf für einen Nachweis von Gesamt-Schwefelsäure (Gasphase und Aerosolphase) in der Abgasfahne eines Düsenflugzeugs und für eine quantitative Bestimmung von ϵ .

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, eine in situ Analyse für Aerosol-Schwefelsäure zu entwickeln und anzuwenden. Bislang existieren nur wenige Messungen zum Schwefelsäureanteil im Aerosol der Freien Troposphäre (s. Kap. 5.4.2). Das gebräuchlichste Verfahren sind Filtermessungen, bei denen das Aerosol während der Meßflüge auf Filtern gesammelt und anschließend im Labor ionenchromatographisch analysiert wird. Diese Methode beinhaltet die Gefahr einer Kontamination oder chemischen Alterung der Filter durch Lagerung und Transport. Auch ist die zeitliche Auflösung dieser Messungen gering und es wird eine relativ große Aerosolmenge benötigt. Neue Verfahren, wie das von *Murphy et al.*, 1998, vorgestellte Laser-Ionisations-Massenspektrometer vermeiden diese Probleme und bieten vielversprechende neue Möglichkeiten. Dennoch ist eine quantitative Analyse auch bei diesem Verfahren schwierig, da es sich um eine Einzelpartikelanalyse handelt, oft nur Molekülfragmente beobachtet werden, und die Ionisationsenergien der chemischen Spezies eine Rolle spielen [Mur98].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das 1995 erstmalig für eine ballongetragene Messung von stratosphärischer Aerosol-Schwefelsäure eingesetzte VACA-System (Volatile Aerosol Component Analyzer [Cur96], [Arn98]) weiterentwickelt und für die Anforderungen von Flugzeugmessungen angepaßt. Begleitende Laboruntersuchungen zur Kalibration und Charakterisierung des VACA-Systems wurden durchgeführt. Es wurden innerhalb der Arbeit vier umfangreiche Flugzeug-Meßkampagnen eigenständig durchgeführt, deren Ergebnisse hier vorgestellt werden. Räumlich hoch aufgelöste Messungen von Aerosol-Schwefelsäure in der Freien Troposphäre im Höhenbereich zwischen 2 und 13 km zeigten eine ausgeprägte Schichtung des Schwefelsäure-Aerosols. Weiterhin gelang ein erster direkter Nachweis von Aerosolschwefelsäure im Abgas von Düsenflugzeugen im Flug, sowie eine Abschätzung des Konversionsfaktors ϵ , der angibt, in welchem Maße im Treibstoff enthaltener Schwefel in Schwefelsäure umgewandelt wird.

Parallel zu den Messungen der Aerosol-Schwefelsäure wurden massereiche Chemi-Ionen im Abgasstrahl von Düsenflugzeugen nachgewiesen. Diese Cluster-Ionen, deren Kern-Ionen nach schneller chemischer Evolution wahrscheinlich HSO_4^- -Ionen sind, bilden Nukleationskeime, an denen Schwefelsäure, Wasser, und möglicherweise auch weitere organische Substanzen kondensieren können.