

2 Aerosole und Schwefelkreislauf in der Troposphäre

2.1 Der troposphärische Schwefelkreislauf

Abbildung 2.1 zeigt eine vereinfachte schematische Darstellung des atmosphärischen Schwefelkreislaufs. Atmosphärischer Schwefel stammt aus verschiedenen Quellen. Man unterscheidet natürliche und anthropogene, d.h. durch Aktivitäten des Menschen verursachte, Emissionen. Schwefel aus anthropogenen Quellen stammt hauptsächlich aus der Verbrennung fossiler Energieträger und aus der Verhüttung von Erzen. Bei diesen Prozessen wird Schwefeldioxid (SO_2) in großen Mengen emittiert (ca. 80-100 Mt/a), weiterhin Carbonylsulfid (COS), Carbondisulfid (CS_2) und Schwefelwasserstoff (H_2S). Die wichtigste natürliche Quelle ist Dimethylsulfid (DMS = $(\text{CH}_3)_2\text{S}$), das von Phytoplankton in den Ozeanen produziert wird (15-25 Mt/a [Sei98]). Sulfat, das in Seesalzpartikeln enthalten ist, wird ebenfalls in großen Mengen in die Atmosphäre eingebracht. Da diese Partikel aber relativ groß sind, wird Seesalzsulfat hauptsächlich in die Maritime Grenzschicht eingetragen und von dort schnell wieder ins Meer zurücktransportiert. Die dritte wesentliche Quelle für Schwefel ist der "explosive" Vulkanismus, der episodisch große Mengen von Schwefelverbindungen, hauptsächlich SO_2 , freisetzen kann.

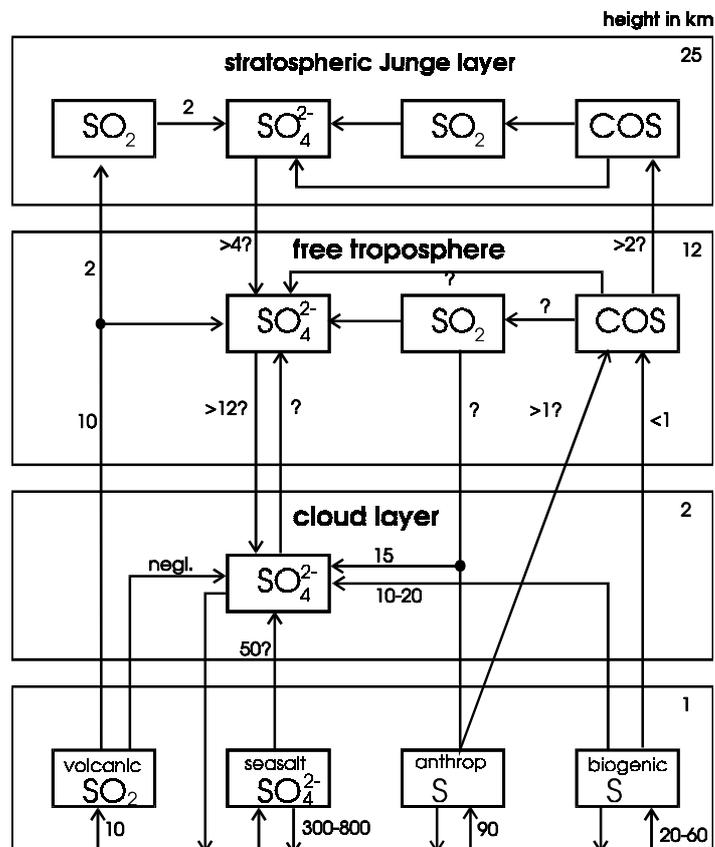


Abbildung 2.1: Schematischer Überblick über den atmosphärischen Schwefelkreislauf. Die Stoffflüsse zwischen den einzelnen Reservoiren sind in Mt S pro Jahr am Rand der Pfeile angegeben, aus [Möl95].

Einen Vergleich der emittierten SO₂-Mengen in der Entwicklung der letzten 150 Jahre zeigt die Abbildung 2.2. Die anthropogenen SO₂-Emissionen haben sich parallel zu den anthropogenen CO₂-Emissionen entwickelt und übertreffen heute die natürlichen Quellen um mehr als das dreifache. 94% der anthropogenen Emissionen werden in der Nordhemisphäre freigesetzt [Cha92]. Allerdings haben umfangreiche Maßnahmen der letzten Jahre, beispielsweise zur Entschwefelung von Kraftwerksemissionen, in Nordamerika und in Westeuropa inzwischen zu einem deutlichen Rückgang der anthropogenen SO₂-Emissionen in diesen Regionen geführt [Hus98].

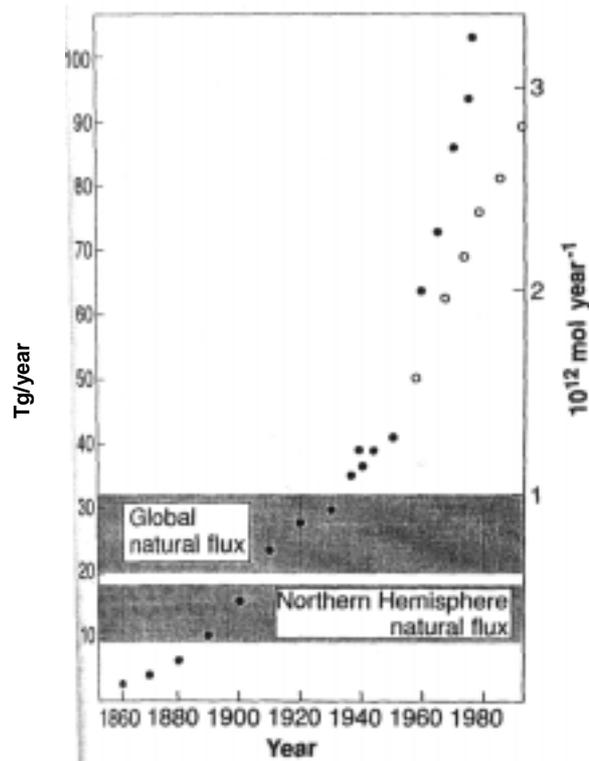
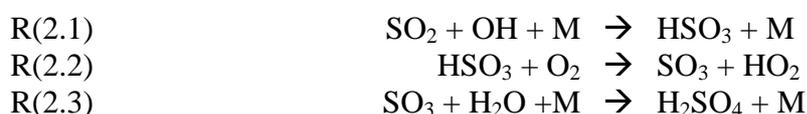
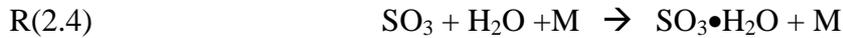


Abbildung 2.2: Vergleich zwischen anthropogenen (gefüllte Kreise aus [Rya83], weiße Kreise aus [Möl84]) und natürlichen SO₂-Emissionen in der zeitlichen Entwicklung. Abbildung aus [Cha92].

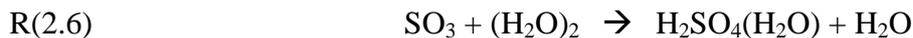
DMS wird hauptsächlich über verschiedene, komplizierte Reaktionsketten, an deren Anfang die Reaktion mit dem OH-Radikal steht, zu SO₂ aufoxidiert [Dav98]. Diese Oxidation ist schnell (\approx ein Tag) [Möl95]. Ein Teil des SO₂ wird wieder "trocken" an der Erdoberfläche deponiert ("dry deposition"). Der Rest des troposphärischen SO₂ wird zu mehr als 90% in der wässrigen Phase (gelöst in Wolkentröpfchen) in Bisulfat-Ionen HSO₄⁻ und weiter zu Sulfat-Ionen SO₄²⁻ umgewandelt [Möl95]. Diese Umwandlung in der flüssigen Phase kann über verschiedene Reaktionsmechanismen geschehen. Wichtigste Reaktionspartner oder Katalysatoren sind H₂O₂, O₃, O₂, Eisen, Mangan und OH-Radikale. *Seinfeld und Pandis*, 1998, diskutieren die Reaktionen und ihre Abhängigkeiten vom pH-Wert ausführlich [Sei98]. In der Freien Troposphäre und der Stratosphäre spielt aber auch die Umwandlung von SO₂ in Schwefelsäure in der Gasphase eine wichtige Rolle. Diese Reaktionskette wird Stockwell-Calvert-Mechanismus genannt [Cal78], [Sto83]:



Der erste Reaktionsschritt ist geschwindigkeitslimitierend. Die dritte Reaktion wurde von unserer Gruppe mit gleichzeitiger Identifikation des Reaktanden SO_3 und des Produkts H_2SO_4 nachgewiesen und der Ratenkoeffizient bestimmt [Rei93], [Rei94a], [Rei94b]. Neueren Erkenntnissen zufolge läuft die dritte Reaktion entweder über das Adukt $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ oder das H_2O -Dimer ab [Kol94], [Lov96]:



oder:



Dieses Reaktionsschema stellt die einzige bekannte atmosphärische Quelle für Gasphasen-Schwefelsäure dar. Wegen des äußerst geringen Dampfdrucks von Schwefelsäure-Wasser-Gemischen bei atmosphärischen Temperaturen geht fast keine Schwefelsäure aus der Aerosolphase in die Gasphase über. Die Gasphasenschwefelsäure wird von vorhandenen Aerosolpartikeln aufgenommen oder, bei entsprechender Übersättigung in der Gasphase und nur geringer Oberflächendichte von präexistentem Aerosol kann es zu einer Partikelneubildung durch homogene, bimolekulare Nukleation von Schwefelsäure und Wasser kommen [Bro95], [deR99], [Kul90], [Web97].

Im Aerosol bzw. in den Wolkenpartikeln liegt der Schwefel meist in der dissoziierten Form als SO_4^{2-} -Ion vor. Dieses Anion wird in englischen Veröffentlichungen meist mit "total sulfate" bezeichnet, unabhängig von der chemischen Identität der zugehörigen Kationen wie z. B. H^+ oder NH_4^+ . Durch Aufnahme von Ammoniak aus der Luft wird Schwefelsäure im Aerosol neutralisiert. Es bilden sich Ammoniumsulfate. Da Ammoniak nur Quellen am Erdboden hat (z.B. Landwirtschaft) und sehr wasserlöslich ist, gelangt gasförmiger Ammoniak nicht in größeren Konzentrationen in die obere Troposphäre [Zie86], während die gasförmige Schwefelsäure dort gebildet wird. Daher liegt das Aerosol der oberen Troposphäre häufig als Schwefelsäure-Wasser-Gemisch vor. Im weiteren Verlauf des Schwefelkreislaufs wird der in Partikeln gebundene Schwefel typischerweise innerhalb von wenigen Tagen ausgeregnet ("wet deposition"). Insgesamt ist die Aufenthaltszeit des Schwefels in der Troposphäre relativ kurz. Sie beträgt 4-8 Tage [Lan91]. Dies bedeutet, daß der von den großen Industriezentren produzierte Schwefel sich nicht global gleichmäßig verteilt, sondern typischerweise vom Wind einige hundert Kilometer verfrachtet und dann ausgeregnet wird. Ausführliche Beschreibungen des Schwefelkreislaufs geben z.B. [Lan91], [Ben94], [Möl95], [Chi96], [Fei96].

2.2 Schwefelhaltige Aerosole in der Troposphäre

Aerosolpartikel in der Freien Troposphäre haben typischerweise eine Größe von 50-200 nm. Die Partikelkonzentration ist sehr variabel, zwischen 10 cm^{-3} und einigen 10^3 cm^{-3} , bei Nukleationsereignissen sogar noch höher. Durchschnittswerte sind $200\text{-}400 \text{ cm}^{-3}$, die durchschnittliche Gesamtaerosoloberfläche beträgt $1 \mu\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$, die Gesamtmasse $1 \mu\text{g m}^{-3}$. [Sei98], [Kär98b].

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Schwefelsäure-Wasser-Tröpfchen sind in Abbildung 2.3 zusammengestellt. Hieraus kann man beispielsweise die Dichte des Gemischs oder die relative Feuchte über dem Gemisch ablesen. Schwefelsäure ist äußerst hydrophil, da die Vermengung mit Wasser wegen der großen Mischungsenthalpie stark exotherm ist. Der Dampfdruck reiner Schwefelsäure ist bei allen atmosphärischen Temperaturen sehr niedrig: bei Raumtemperatur ist $p_{\text{H}_2\text{SO}_4(T=296\text{K})} \approx 1.3 \times 10^{-8} \text{ atm}$ und liegt bei 200 K um noch 8

Größenordnungen niedriger [Roe79], [Kul90]. Auch für ein Gemisch aus Schwefelsäure und Wasser sinkt der Dampfdruck der Schwefelsäure mit zunehmendem Wasseranteil um viele Größenordnungen [Sei98].

Bei gekrümmter Oberfläche, wie sie bei flüssigen Aerosolpartikeln vorliegt, hat ein Molekül an der Flüssigkeitsoberfläche weniger Nachbarmoleküle, die das Molekül an die flüssige Phase binden, als bei einer ebenen Oberfläche. Daher kann ein Molekül leichter aus der flüssigen Phase verdampfen, als aus einer ebenen Oberfläche. Dieses Verhalten wird als Kelvineffekt bezeichnet. Je stärker die Oberfläche gekrümmt ist, desto stärker der Effekt. Durch diesen Effekt ist auch die H_2SO_4 -Gleichgewichtskonzentration eines H_2SO_4 - H_2O -Aerosols abhängig von der Partikelgröße. Diese Abhängigkeit illustriert die Abbildung 2.4. Die H_2SO_4 -Gleichgewichts-Konzentration nimmt bei Partikeldurchmessern kleiner als 10 nm deutlich zu.

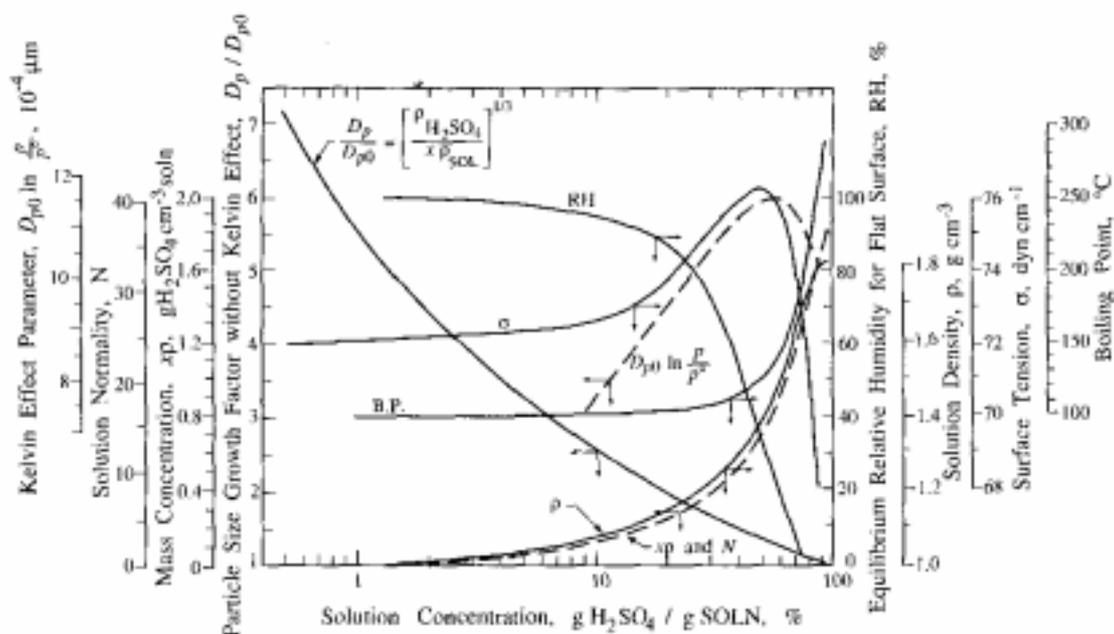


Abbildung 2.3: Eigenschaften von Schwefelsäure-Wasser-Tröpfchen, abhängig von der Konzentration der Schwefelsäure, aus [Sei98].

Sulfataerosolpartikel streuen kurzwelliges Licht stark, absorbieren aber kaum. Daher wird von Sulfataerosolen ein Teil des Sonnenlichts ins All zurückgestreut und es kommt weniger Gesamtstrahlung an der Erdoberfläche an. Dies wird als direkter negativer Klimaantrieb durch Sulfataerosolpartikel ("negative climate forcing") bezeichnet. Die Änderung des Strahlungshaushalts durch Klimaeffekte infolge anthropogener Aktivitäten wird häufig als die geänderte Strahlungsleistung angegeben, die im globalen Jahresmittel pro Quadratmeter auf der Erdoberfläche ankommt. Die im Report des International Panel of Climate Change (IPCC) veröffentlichte Abschätzung der verschiedenen anthropogen verursachten Komponenten eines zusätzlichen Klimaantriebs sind in Abbildung 2.5 gezeigt [IPCC96]. Für Sulfataerosole wird als beste Abschätzung aus mehreren Modellrechnungen der Effekt mit -0.4 W m^{-2} angegeben, mit einer Unsicherheit von einem Faktor 2. Der Effekt durch Sulfataerosole ist nach dem sogenannten "Treibhauseffekt" durch CO_2 und andere Klimagase (CH_4 , N_2O , FCKW etc.) dem Betrag nach der zweitgrößte, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen. Da der Schwefel jedoch durch seine kurze atmosphärische Aufenthaltszeit und seine regional stark unterschiedlichen Quellen nicht homogen in der Atmosphäre verteilt ist,

darf man nicht einfach von einer Kompensation des durchschnittlichen Strahlungsantriebs von CO₂ durch den Strahlungsantrieb von Sulfataerosolen ausgehen. Vielmehr kommt es durch die inhomogene Verteilung zu verstärkten Temperaturgradienten, die möglicherweise das Wettergeschehen verstärken; außerdem treten zwischen Nord- und Südhemisphäre unterschiedlich starke Gesamt-Klimaeffekte auf. Ein weiterer Unterschied zum Klimaantrieb durch die Treibhausgase ist, daß das Sulfataerosol nur während der Sonneneinstrahlung, also tagsüber seinen Klimaeffekt entfaltet (die langwellige Wärmestrahlung der Erde wird durch die Sulfatpartikel kaum absorbiert oder gestreut), während der Treibhauseffekt rund um die Uhr wirksam ist [Har95]. Neuere Abschätzungen des direkten Klimaeffekts bestätigen die Aussagen des IPCC-Reports und von *Charlson et al.*, 1992. Sie verdeutlichen auch, daß der negative Strahlungsantrieb durch Sulfataerosole für 30-40° Nördlicher Breite am stärksten ist [Schu97a].

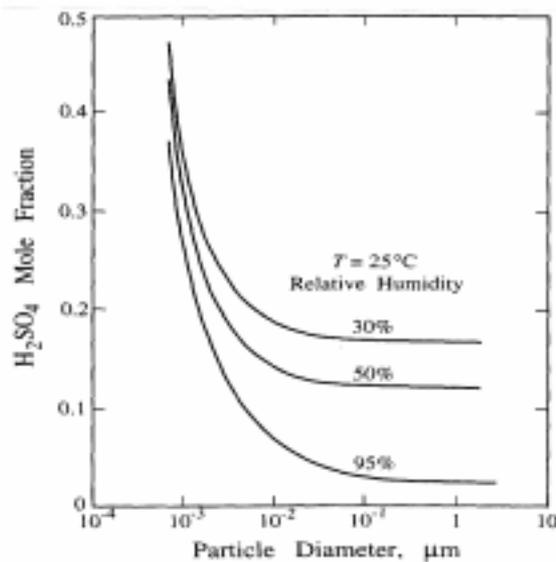


Abbildung 2.4: H₂SO₄-Gleichgewichtskonzentration von H₂SO₄-H₂O-Tröpfchen als Funktion der Partikelgröße für verschiedene relative Feuchten, aus [Sei98].

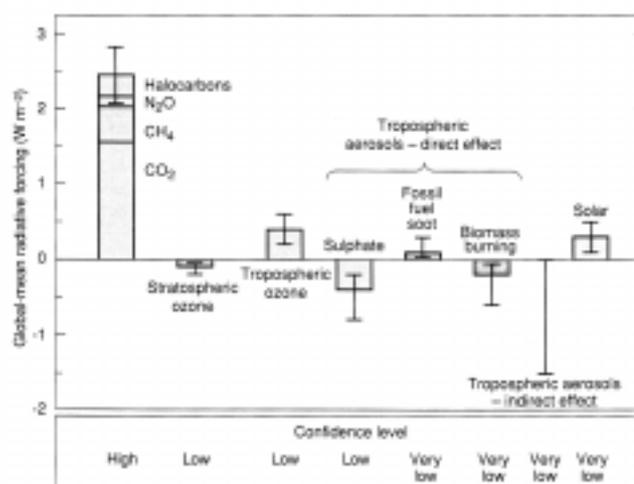


Abbildung 2.5: Abschätzungen des durchschnittlichen globalen Klimaantriebs durch verschiedene anthropogene Einflüsse (Unterschiede zwischen 1850 und heute). Der Nettoeffekt durch Sulfataerosole ist dem zusätzlichen Antrieb durch Treibhausgase wie CO₂ entgegengesetzt. Die letzte Kolumne gibt eine Abschätzung der Veränderung der "Solarkonstanten" in diesem Zeitraum, [IPCC96].

Weiterhin könnten die Sulfataerosole auch zu einem indirekten Klimaeffekt führen. Da die Partikel als Wolkenkondensationskeime wirken, ist es möglich, daß eine geänderte Anzahl von Partikeln zu veränderten Konzentrationen und anderen optischen Eigenschaften der Wolken führt. Wenn das vorhandene Wasser an mehr Keimen kondensiert, so bilden sich nur kleinere Tröpfchen, die erst später ausregnen (Sedimentationsgeschwindigkeit $\sim r^2$). Dies könnte zu einem veränderten Wolkenbedeckungsgrad und geändertem Wettergeschehen führen. Quantitative Abschätzungen dieser Effekte sind derzeit noch sehr unsicher [Cha92], [IPCC96]. Satellitenbilder von Abgasfahnen von Schiffen belegen jedoch eindrücklich, daß sich die optischen Eigenschaften von Wolken durch die Partikelemissionen der Schiffe deutlich ändern [Kin95].

2.3 Schwefelhaltige Flugzeugemissionen und Aerosolbildung im Flugzeugabgas

In jedem Jahr fliegen etwa 1.38 Mrd. Passagiere mit dem Flugzeug. Die globale, kommerzielle Flugzeugflotte besteht aus 13 000 Flugzeugen. Diese Flugzeuge verbrauchen pro Jahr ca. 140-160 Mt Treibstoff (1992), was etwa 4.5% des gesamten globalen Rohölverbrauchs entspricht. Der Flugverkehr wächst pro Jahr mit einer Rate von etwa 6%, der Treibstoffverbrauch wächst auf Grund sparsamerer Triebwerke mit "nur" etwa 3% pro Jahr [Schu94]. Bis zum Jahr 2015 wird mit einer Verdoppelung des Kerosinverbrauchs gerechnet [Bra98].

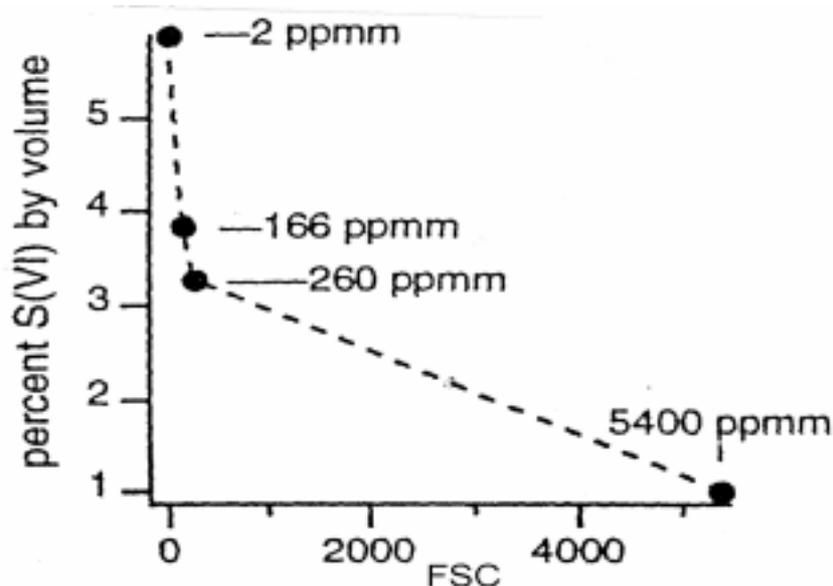


Abbildung 2.6: Berechnete Konversionseffizienzen abhängig vom Schwefelgehalt des Treibstoffs, aus [Bro96a].

Kerosin enthält typischerweise 0.4 g Schwefel pro kg Treibstoff (1992) [Bus95]. Erlaubt sind Schwefelgehalte bis zu 3 g S pro kg Treibstoff. Damit werden etwa 60 000 t Schwefel pro Jahr durch den Flugverkehr in der Atmosphäre deponiert. Der größte Teil dieser Emissionen geschieht in Höhen zwischen 9-12 km. Das bedeutet, daß der emittierte Schwefel wesentlich längere Aufenthaltszeiten in der Atmosphäre hat als bodennah emittierter Schwefel, insbesondere, wenn er in der untersten Stratosphäre emittiert wird (ca. 40% des Unterschall-Flugverkehrs findet in der untersten Stratosphäre statt [Kär98c]). Der Grund ist, daß in der

unteren Troposphäre Wolkentropfchen wesentlich häufiger sind (s. "cloud layer" in Abbildung 2.1) und daher SO₂ schneller in der flüssigen Phase aufgenommen und oxidiert wird. Auch das Ausregnen des Sulfats ist in bodennahen Luftschichten ein schnellerer Prozeß. Schwefelverbindungen, die in der Stratosphäre emittiert wurden, werden wegen der stabilen Schichtung der Stratosphäre über der Tropopause hinweg nur langsam in die Troposphäre transportiert.

Der Treibstoffschwefel ist in verschiedenen organischen Verbindungen enthalten, aus denen das Kerosin besteht. Bei der Verbrennung des Treibstoffs wird der Schwefel zu SO₂ aufoxidiert. Ein kleiner Anteil dieses SO₂ wird über den Stockwell-Calvert-Mechanismus R(2.1)-R(2.3) [Cal78], [Sto83] mit OH-Radikalen, die ebenfalls vom Triebwerk emittiert werden [Tre98], zu SO₃ und weiter zu H₂SO₄ aufoxidiert [Rei93], [Rei94b], [Fre94], [Arn98a], [Cur98]. SO₃ und H₂SO₄ werden chemisch zu S (VI) zusammengefaßt, was Schwefel der Oxidationsstufe 6 bedeutet, während SO₂ zur Oxidationsstufe 4 gehört (S (IV)). Verschiedene Modellierer haben den Anteil des Treibstoffschwefels, der über diesen Mechanismus in S (VI) konvertiert wird, berechnet. Es ergeben sich Konversionseffizienzen¹ ε zwischen 0.1 und 2 % [Kär95], [Bro96b], [Mia94], [Kär96], wobei [Kär96] die Konversion ε abhängig von einer Variation des emittierten OH zwischen 1 und 100 ppmv² berechnet. Für 10 ppmv, was den von [Tre98] abgeleiteten OH-Konzentrationen am Triebwerksausgang entspricht, erhält er ein ε≈0.7 %. Eine Modellierung von [Bro96a], die weitere Oxidationsprozesse innerhalb des Triebwerks berücksichtigt, liefert für ein Triebwerk des ATTAS-Flugzeugs (Advanced Technology Testing Aircraft System) die in Abbildung 2.6 gezeigten Konversionseffizienzen. Diese variieren nichtlinear, abhängig vom Schwefelgehalt des Treibstoffs (FSC = fuel sulfur content) zwischen 6% (FSC=2ppmm) und 1% (FSC=5400 ppmm). Die Konversionsrate wird [Bro96a] zufolge hauptsächlich durch die Reaktion SO₂+O+M→SO₃+M erhöht. Entsprechende Rechnungen für ein Triebwerk der Concorde ergeben Werte von ε=2-10%.

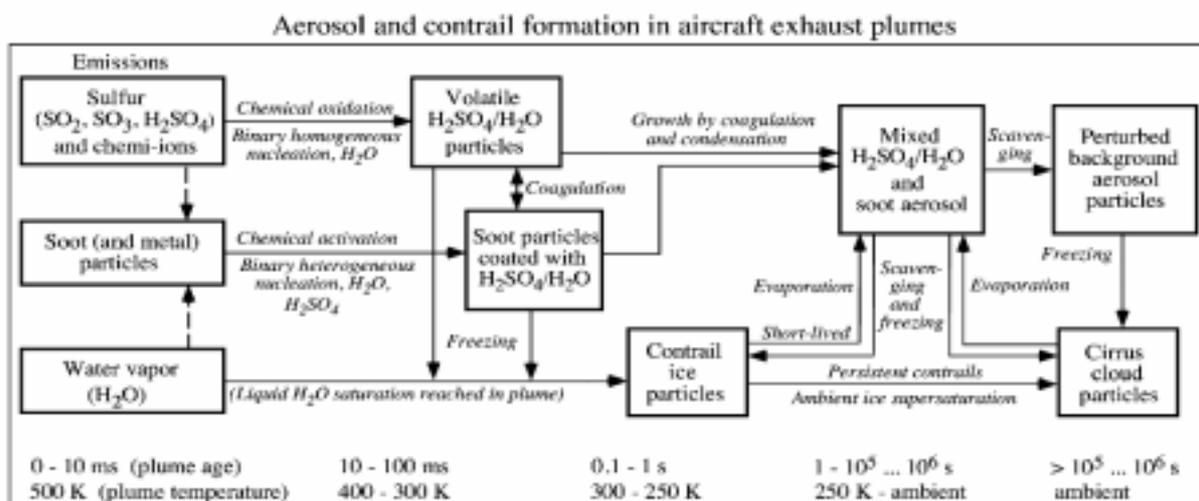


Abbildung 2.7: Entstehung und Prozessierung von Aerosolpartikeln und Kondensstreifen im Abgasstrahl von Düsentriebwerken, aus [IPCC99].

¹ Die Konversionseffizienz oder auch Konversionsrate wird in den verschiedenen Veröffentlichungen entweder mit dem griech. Buchstaben ε oder mit η bezeichnet.

² Das Volumenmischungsverhältnis (VMR = Volume Mixing Ratio) wird in den Einheiten ppmv, ppbv, pptv (parts per million, billion, trillion by volume) angegeben. Es ist die Anzahl der Spurengasmoleküle pro eine Million (Milliarde, Billion) Luftmoleküle und entspricht den SI-Einheiten μmol/mol, nmol/mol, pmol/mol. Das Massenmischungsverhältnis (MMR) in den Einheiten ppmm, ppbm, pptm (parts per million, billion, trillion, by mass) ist das VMR multipliziert mit dem Faktor M_{Luft}/M_{Spureng.} (M = Molmasse = 29 g/Mol für Luft). Es entspricht den SI-Einheiten μg/g, ng/g, pg/g.

Die Entstehung von Schwefelsäure im Abgas von Flugzeugen ist aus verschiedenen Gründen von Bedeutung. Im Abgasstrahl sind Aerosolpartikel in sehr großen Konzentrationen enthalten. Die Entstehung und die Prozessierung von Aerosolpartikeln im Abgasstrahl soll die Abbildung 2.7 verdeutlichen. Primär werden vom Triebwerk Wasserdampf, Rußpartikel, SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 , und Chemi-Ionen emittiert. Innerhalb der ersten Millisekunden spielen sich parallel mehrere Prozesse ab. Der Abgasstrahl vermischt sich mit Umgebungsluft, wird dadurch verdünnt und stark abgekühlt. Homogene bimolekulare Nukleation von H_2SO_4 und H_2O führt wahrscheinlich zur Neubildung zahlreicher Aerosolpartikel, z.B. [Kär95], [Bro96b], [Pet97], [Hag98], [Schr98], [Kär98a]. Vom Triebwerk emittierte Chemi-Ionen (s. Kapitel 7) können durch Clustern mit neutralen Molekülen oder mit anderen Chemi-Ionen mit entgegengesetzter Ladung ebenfalls anwachsen und eine weitere Aerosol-Mode von neugebildeten Partikeln bilden [Fre94], [Yu97], [Yu98a], [Yu98b], [Kär98a]. Die emittierten Rußpartikel sind nahezu sphärisch und haben eine typische Größe von 40 nm. Durch Koagulation können diese primären Rußkügelchen sich zu komplizierten, fraktalen Strukturen zusammenlagern. Der Ruß ist zunächst hydrophob, wird dann durch eine Beschichtung mit H_2SO_4 und H_2O "aktiviert", d.h. die Rußpartikel werden hydrophil und können als Kondensationskeime für die Entstehung von Eiskristallen dienen, die als Kondensstreifen sichtbar werden [Pet98], [And97], [Kär98c], [Kär98d], [Wys94]. Etwa 8% bis 30% der gesamten H_2SO_4 werden vom Ruß aufgenommen. Eine Aufnahme von SO_2 am Ruß oder eine Nachoxidation von SO_2 durch Rußpartikel ist unwahrscheinlich [And97], [Kär97]. Ist die Temperatur so weit abgesunken, daß bei der bestehenden Wasserdampfkonzentration Übersättigung der Gasphase gegenüber der flüssigen Phase eintritt, so entsteht ein Kondensstreifen. Dieser löst sich bei weiterer Verdünnung des Abgases wieder auf, wenn die Umgebungsluft trocken genug ist; ist sie jedoch gegenüber Eis übersättigt (ca. 15% der Fälle), so kann sich ein langlebiger Kondensstreifen ausbilden, der sich möglicherweise in eine Cirruswolke weiterentwickeln kann. Während der gesamten Zeitspanne spielen sich Koagulations- und Kondensationsprozesse aller beteiligten Aerosol- und Gasspezies ab. Die typische Größenverteilung der verschiedenen Aerosol-Moden bei einem Abgasalter von einer Sekunde zeigt Abbildung 2.8 und zum Vergleich das typische Hintergrundaerosol der Freien Troposphäre.

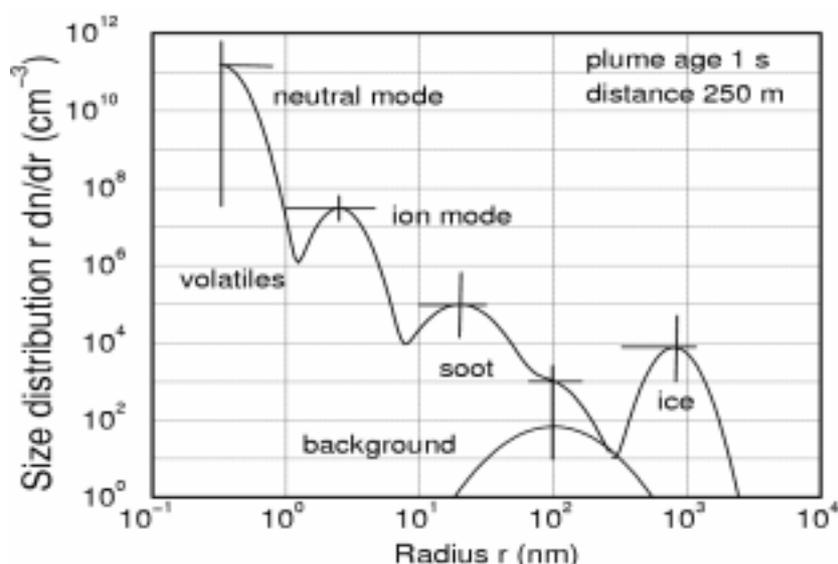


Abbildung 2.8: Größenverteilung und Häufigkeit der Partikel der verschiedenen Aerosol-Moden für ein Abgasalter von einer Sekunde. Typisches Hintergrundaerosol zum Vergleich. Bei ausreichenden Wasserdampfkonzentrationen in der Umgebungsluft bildet sich ein sichtbarer Kondensstreifen (Eis-Mode, gestrichelt), aus [Kär98b].

Die experimentellen Beobachtungen zur Konversionsrate ϵ reichen über einen großen Bereich. 1994 wurde von *Frenzel und Arnold* erstmals der Nachweis von gasförmiger Schwefelsäure im Triebwerksabgas bei Bodenmessungen beschrieben. Es wurde eine Untergrenze der Konversion von 0.4% aus der spektralen Messung von Chemi-Ionen mit einem Massenspektrometer abgeschätzt. Aus ähnlichen massenspektrometrischen Messungen im Abgas des ATTAS-Triebwerks am Boden konnte von [Arn98a] ein ϵ von 1.2% ermittelt werden. Im Jahre 1995 wurde von *Fahey et al.* ein ϵ von 12-46% veröffentlicht. Dieser Wert wurde aus Messungen im Abgas einer Concorde im Flug abgeleitet. Die Messungen wurden mit einem Zwei-Kanal-CN-Counter durchgeführt. Aus der Differenz zwischen der Anzahl der Partikel $> 9\text{nm}$ beheizt auf 192°C und der Partikelanzahl, die im unbeheizten Kanal gemessen wurde, konnte die Masse der volatilen Aerosolpartikel abgeschätzt werden. Dies geschah unter der Annahme, die volatilen Partikel bestünden ausschließlich aus Schwefelsäure und Wasser. Aus ähnlichen Studien des Anteils von Aerosolpartikeln, die bei etwa 200°C volatil sind, wurden in jüngster Zeit mehrere weitere ϵ -Werte veröffentlicht, die im Abgasstrahl im Flug jeweils in Abhängigkeit vom FSC des verfolgten Flugzeugs bestimmt wurden [And98], [Hag98], [Schr98], [Kär98a]. Einen Überblick über die verschiedenen experimentell bestimmten ϵ -Werte und die Bedingungen der Experimente gibt Tabelle 2.1. Die Werte von [Fre94], [Arn98a] und der für den Hochschwefelfall abgeschätzte Wert von [Kär98a] liegen im Bereich der von den Modellierern erwarteten 0.1-2%. Die anderen Werte liegen deutlich über den aus dem OH-Reaktionsschema erwarteten Wert von 0.1-2% und auch deutlich über den erweiterten Modellierungen von [Bro96a].

| ϵ | FSC ppmm | t_{pl} s | Flugzeug | Instrument | Referenz |
|------------------|-------------|------------------|----------|-------------------------------------|----------------------|
| >0.4 % | 1000 | 0.2 | ? | IOMAS | [Fre94] |
| 12-46 % | 230 | 780-3360 | Concorde | volat., CNC | [Fah95] |
| 1.2 % | 212 | ≈ 0.0066 | ATTAS | IOMAS | [Arn98a] |
| 6 und 31 % | 72 und 672 | 0.2-80 | B-757 | SO ₂ -CIMS | [Mia98] |
| >8 und >15 % | 72 und 672 | 0.2-80 | B-757 | volat., CNC | [And98] |
| 37 und 10-26% | 72 und 672 | ≈ 33 | B-757 | wire impactor. +SEM+X-ray+volat. | [Pue98] |
| 19 und 26 % | 72 und 672 | 10-100 | B-757 | volat., DMA | [Hag98] |
| <55 und 1.8% | 22 und 2700 | 0.8-10 | ATTAS | volat., CNC | [Schr98] [Kär98a] |

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der experimentell bestimmten ϵ -Werte.

Neben den Untersuchungen zur Volatilität wurde noch mit Hilfe zweier weiterer Techniken ϵ bestimmt. [Mia98] führten Messungen von SO₂ mit Chemischer-Ionisations-Massenspektrometrie durch (das Instrument ähnelt der von unserer Gruppe eingeführten Instrumentierung). Durch Abziehen des gemessenen SO₂ von der Menge SO₂, die aus der Bestimmung des Treibstoffschwefels erwartet würde, schließen sie auf ein SO₂-Defizit von 6-31%, das sie als S (VI) interpretierten. [Pue98] sammelten Partikel im Flugzeugabgas auf einem Draht-Impaktor. Die Impaktorproben wurden nach dem Flug mit Ammoniak behandelt, um Schwefelsäure in Ammoniumsulfat zu überführen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen lieferten Bestimmungen der Größenverteilung des Aerosols, Röntgenanalysen wiesen Schwefel als dominierende Aerosolkomponente nach, die Verdampfungstemperatur der Hauptmasse des Aerosols war mit Ammoniumsulfat kompatibel.

Beachtenswert ist, daß [Mia98], [And98], [Pue98] und [Hag98] alle ein ansteigendes ϵ mit ansteigendem FSC feststellen, im Gegensatz zur Erwartung nach [Bro96a]. Dies wäre nur durch einen Prozeß zweiter Ordnung in $[\text{SO}_2]$ oder durch heterogene Prozesse zu erklären. Diese Prozesse müßten aber bei einem Abgasalter von 0.2 s bereits abgeschlossen sein [Mia98].

Nur wenige der Veröffentlichungen geben detaillierte Angaben zum Fehler der gemessenen Werte an. In Einzelfällen wird auf bestimmte Fehlerquellen und Probleme hingewiesen, so erklärt z.B. *Pueschel et al.*, 1998, daß große Korrekturen angewandt werden müssen, um die Sammelwahrscheinlichkeit kleiner Partikel auf dem Draht-Impaktor zu charakterisieren. Aus zwei verschiedenen Proben, die beide bei einem FSC von 675 ppmm aufgenommen wurden, bestimmen [Pue98] ein ϵ von 10% und ein ϵ von 26%. Die ϵ -Bestimmung von [Mia98] leidet darunter, daß hier die Differenz zweier großer Zahlen gebildet wird; der angegebene Fehler der SO_2 -Messung als Prozentwert des erwarteten SO_2 ist 94% (+6% -28%) für FSC = 75 ppmm und 69% (+15% -21%), entsprechend variiert ϵ innerhalb der Fehlergrenzen zwischen 0 % und 50 %.

Keine der Messungen, mit Ausnahme der massenspektrometrischen Bodenmessungen unserer Gruppe ([Fre94] und [Arn98a]), identifiziert die Schwefelsäure direkt. Stattdessen wird jeweils die Annahme gemacht, daß es sich um Schwefelsäure handeln müßte. [Pue98] identifiziert lediglich den atomaren Schwefel. In Kapitel 6 dieser Arbeit werden Messungen mit dem VACA-System vorgestellt, bei denen die Schwefelsäure direkt und on-line im Abgas von Düsenflugzeugen im Flug gemessen wurde.

Aus mehreren Gründen interessiert man sich für die Schwefelsäureemissionen von Flugzeugtriebwerken. Langfristig wird zwar ohnehin alles emittierte SO_2 zu H_2SO_4 aufoxidiert (innerhalb von ca. 20 Tage in der oberen Troposphäre), aber an der Entstehung von Kondensstreifen durch Rußaktivierung oder an der massiven Partikelneubildung im Abgasstrahl ist nur die sofort gebildete H_2SO_4 beteiligt.

Weisenstein et al., 1998, untersuchen für eine projektierte Flotte von Überschallflugzeugen, wie sich die Aerosoloberflächendichte des stratosphärischen Aerosols verändert, je nachdem zu wieviel Prozent der Treibstoffschwefel als H_2SO_4 emittiert wird. Sie stellen fest, daß bei einer Emission zu 100% als H_2SO_4 die Aerosoloberfläche um 1.0 bis 2.5 $\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ zunimmt, während sie bei einer ausschließlichen Emission in Form von SO_2 nur um 0.1 bis 0.5 $\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ ansteigt. Dies entspricht einer Zunahme der Aerosoloberfläche im atmosphärischen Hintergrund (ohne Vulkaneintrag) um 200-300% bzw. im SO_2 -Fall um 25-50%. In einem Szenario, das annimmt, daß 10% der Emissionen als H_2SO_4 erfolgen, steigt die Hintergrundaerosoloberfläche um 65-75%. Demzufolge ändert sich nach ihren Berechnungen auch der Abbau von stratosphärischem Ozon: bei einer Emission von 100% H_2SO_4 ändert sich die Ozonsäulenhöhe um -0.4 bis -1.5% für 45°N [Weis98].

Aus ihren Langzeitbeobachtungen von Aerosol in 9-13 km Höhe schätzen *Hofmann et al.*, 1998, einen Anstieg der Partikelkonzentrationen um mindestens 5-13% innerhalb der letzten 25 Jahren, der auf Flugzeugemissionen zurückzuführen ist. [Kär98c] schätzt für die Nördliche Hemisphäre ab, daß die Änderung der Konzentration von Schwefelsäure-Aerosolpartikeln in der untersten Stratosphäre verursacht durch den heutigen Unterschall-Flugverkehr 105 cm^{-3} betragen könnte, bei einer Hintergrundkonzentration von 200 cm^{-3} . Die Aerosoloberfläche könnte zu 0.2 $\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ von Unterschall-Flugzeugen stammen, bei einer Hintergrundaerosoloberfläche von 1 $\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$.

Weiterhin tragen die Schwefelemissionen des Luftverkehrs auch zum direkten und indirekten Klimaeffekt durch Aerosolpartikel bei. Hierbei ist der direkte Effekt klein, verglichen mit den anderen anthropogenen Schwefelemissionen. Der Strahlungsantrieb durch Kondensstreifen wird jedoch auf 0.02 W m^{-2} geschätzt [Min99]. Der indirekte Effekt als Strahlungsantrieb

durch zusätzliche Cirruswolken, die vom Luftverkehr induziert wurden, ist noch ungewiß; [Bou99] gibt jedoch an, daß die Bedeckung des Himmels mit Cirruswolken im globalen Mittel jährlich um 1.1% über den Kontinenten und um 3.5% über den Ozeanen zunimmt. Er führt diese Zunahme auf den Luftverkehr zurück.

2.4 Aerosole und Salpetersäure

Die bisherige Darstellung befaßte sich hauptsächlich mit Schwefelsäure und Aerosolpartikeln. Aber auch Salpetersäure (HNO_3) ist im Zusammenhang mit Aerosolpartikeln und Cirrus-Eisteilchen von großem Interesse. Hierfür gibt es mehrere Gründe. In der oberen Freien Troposphäre ist HNO_3 in der Gasphase in Konzentrationen bis zu 3 ppbv vorhanden [Schn98]. Bei genügend tiefer Temperatur kondensiert in zunehmendem Maße HNO_3 am Aerosol. Da HNO_3 ebenfalls sehr hydrophil ist, kann bei vermehrter HNO_3 -Aufnahme auch mehr Wasser vom Aerosol aufgenommen werden. Insgesamt bilden sich größere Partikel. Größe und chemische Komposition entscheiden, ob ein Partikel als Wolkenkondensationskeim (CCN = "Cloud Condensation Nucleus") dienen kann. *Laaksonen et al.*, 1997, zeigen, daß sich durch die Aufnahme von HNO_3 im Aerosol die Fraktion der Aerosolpartikel, die zu CCN werden, deutlich erhöht und somit die Cirruswolkenbildung sich verändert [Laa97]. Da auch HNO_3 in der Atmosphäre zu einem Großteil auf anthropogene Emissionen zurückgeht (z.B. aus NO_x -Emissionen aus dem Straßenverkehr), könnte eine Veränderung der Cirruswolkenbildung durch HNO_3 relevant sein für die Beurteilung anthropogener Klimaeffekte.

Ein weiterer Aspekt ist, daß sich durch die Aufnahme von HNO_3 im Aerosol das chemische Gleichgewicht, in welchem die HNO_3 zu verschiedenen anderen reaktiven Stickstoffkomponenten steht (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5), verschieben kann. Das Gleichgewicht würde noch stärker und längerfristig gestört, wenn HNO_3 in großen Mengen an der Oberfläche von Cirrus-Eispartikeln aufgenommen würde. Sedimentieren diese Partikel, so wird HNO_3 aus der ursprünglichen Höhenschicht entfernt. Dieser Prozeß wird Denitrifikation genannt. *Lawrence und Crutzen*, 1998, zeigen, daß eine solche Umverteilung auch den NO_x - und OH-Haushalt ändern würde [Law98].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine HNO_3 -Messung in einer Cirruswolke in der Polaren Troposphäre durchgeführt (Kap. 8). Insbesondere das sogenannte " HNO_3 -Partitioning", d.h. die Aufteilung von HNO_3 zwischen Aerosol- und Partikelphase, wurde untersucht. Aus den genannten Gründen ist auch in der Troposphäre³ HNO_3 für die Aerosolkomposition von Wichtigkeit und fügt sich gut an die vorhergehenden Untersuchungen zur Aerosolschwefelsäure an. Eine vertiefte Einleitung in die Thematik wird in Kapitel 8.1 gegeben.

³ Bei der PSC-Bildung (PSC=Polar Stratospheric Clouds) in der Polaren Stratosphäre spielt HNO_3 ohnehin eine entscheidende Rolle.