

5 Messung von Aerosol-Schwefelsäure in der Troposphäre

5.1 Die Meßkampagne A CE 2

Vom 16. Juni bis zum 25. Juli 1997 fand die umfangreiche internationale Meßkampagne ACE 2 statt. ACE 2 steht für North Atlantic Regional Aerosol Characterisation Experiment. Die Hauptstützpunkte für die Vielzahl der Meßplattformen waren die Insel Teneriffa (Kanarische Inseln) und die Stadt Sagres in Portugal. Die ACE 2 Gesamtkampagne gliedert sich in fünf Unterprojekte auf, die jeweils auf die Beantwortung spezieller Fragen der atmosphärischen Aerosolforschung zielen. Insgesamt waren an der ACE 2 Kampagne fünf Meßflugzeuge, ein Forschungsschiff, zwölf Bodenmeßstationen und mehr als 300 Wissenschaftler beteiligt. Die wissenschaftliche Fragestellung des Projekts berührt alle Themen der Aerosolforschung: chemische und physikalische Eigenschaften der Partikel (optische Eigenschaften, Größenverteilungen, hygroskopische Eigenschaften, chemische Komposition), Charakterisierung der Aerosolvorläufergase, Einflüsse von Aerosolpartikeln auf den Strahlungshaushalt und das Klima, Bestimmung anthropogener Einflüsse auf das Aerosol, Partikelneubildung, Alterung des Aerosols ("life cycle"), Wechselwirkungen von Aerosolpartikeln und Wolken, etc.. Die Vielzahl der gleichzeitigen Messungen soll Synergien freisetzen und die Zusammenarbeit der beteiligten Forschungsgruppen fördern. Gleichzeitig liefern die unterschiedlichen gemessenen Größen Input-Parameter für Modellierungen aller Art, vom mikrophysikalischen bis zum globalen Modell. Der Standort Teneriffa wurde gewählt, weil dort im Sommer eine Vielzahl verschiedener Meßsituationen angetroffen werden kann. So können dort insbesondere

- anthropogen unbeeinflusstes, maritimes Aerosol,
 - Saharastaub,
 - anthropogenes Aerosol, das in Westeuropa oder Nordamerika seinen Ursprung hat und das bereits einige Tage gealtert ist,
- untersucht werden.

Koordiniert wurde die ACE 2 Kampagne vom International Global Atmospheric Chemistry Project (IGAC). Finanziert wurde das Projekt von der EU und US-amerikanischen Forschungsorganisationen. Die fünf teilnehmenden Forschungsflugzeuge sind in Abbildung 5.1 gezeigt.

Eines der fünf Unterprojekte war das Vorhaben FREETROPE (Free Troposphere Experiment), bei dem die Charakterisierung des Aerosols in der Freien Troposphäre (FT), die Entstehungs- und Alterungsprozesse von FT-Aerosol, und die Einflüsse von FT-Aerosol auf die Eigenschaften des Aerosols in der Maritimen Grenzschicht (Marine Boundary Layer MBL) im Vordergrund der Untersuchungen standen. An FREETROPE beteiligt waren Meßstationen in Izana und Punta del Hildalgo auf Teneriffa, sowie das niederländische Forschungsflugzeug Cessna Citation 2, welches von der Universität Utrecht betrieben und koordiniert wurde.



Abbildung 5.1: an ACE 2 beteiligte Forschungsflugzeuge v.l.n.r.: Hercules C-130 des UK Met. Office, DO-228 der DLR, Merlin IV der Meteo France, Cessna Citation 2 der NLR, CIRPAS "Pelican" der US-NPS mit Heckpropeller.

5.2 Instrumentierung und Meßaufgaben der Cessna Citation 2

Die zweistrahlige Citation war das einzige Flugzeug mit Düsentriebwerken, das an ACE 2 teilnahm. Die Citation operierte in Höhen zwischen 1 und 13 km, die Reichweite erlaubt Meßflüge von bis zu vier Stunden Dauer. Sie war auf dem Los Rodeos Airport, Teneriffa Norte, stationiert. Die Instrumentierung der Citation und die beteiligten Institute sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Eine wichtige Ergänzung zu den in den folgenden Abschnitten beschriebenen VACA-Messungen waren die Messungen der Aerosolgrößenverteilung durch das Meteorologische Institut der Universität Stockholm. Neben dem VACA-System kam auf der Cessna noch ein weiteres Massenspektrometer des MPI-K, Heidelberg, zum Einsatz.

| Meßgröße | Instrument | Institution |
|--|---|---|
| Ozon Non-Methane-Hydrocarbons J_{NO_2} | Chemiluminiszenzmonitor Sammler + Laboranalyse Aktinische Flußmessung | IMAU, Institute for Marine and Atmospheric research Utrecht, NL |
| Partikel > 6 und > 15 nm Partikel 20-200 nm Partikel 100-3000 nm chem. Partikelkompos. >1 μ m | 2 CN-Counter El.-Beweg.-Analys. (DMA) Optisch. Part. Zähler (OPC) Filter | MISU, Meteorolog. Institute University Stockholm, S |
| SO_2 , HNO_3 , Aceton, $H_2SO_{4(g)}$ $H_2SO_{4(aerosol)}$ | AAMAS-Sonde VACA-Sonde | MPI-K, Max-Planck-Institut für Kernphys., Heidelberg, D |
| Partikel 0.3-20 μ m | FSSP-300 | Uni. Mainz, D |
| NO_y | Gold-Konverter u. Chemilum. | MPI-C, Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, D |

Tabelle 5.1: Instrumentierung der Cessna Citation für die ACE 2 Kampagne.

Die Messungen von Spurengasen mit dieser Sonde wurden bereits in der Arbeit von *Sierau, 1997*, und in *de Reus et al., 1999*, beschrieben und sollen in der vorliegenden Arbeit nicht weiter behandelt werden [Sie97], [deR99].

Die Anordnung der Meßinstrumente ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Einlässe befinden sich bei der Cessna alle in der Notausgangstür (unten rechts in der Abbildung).

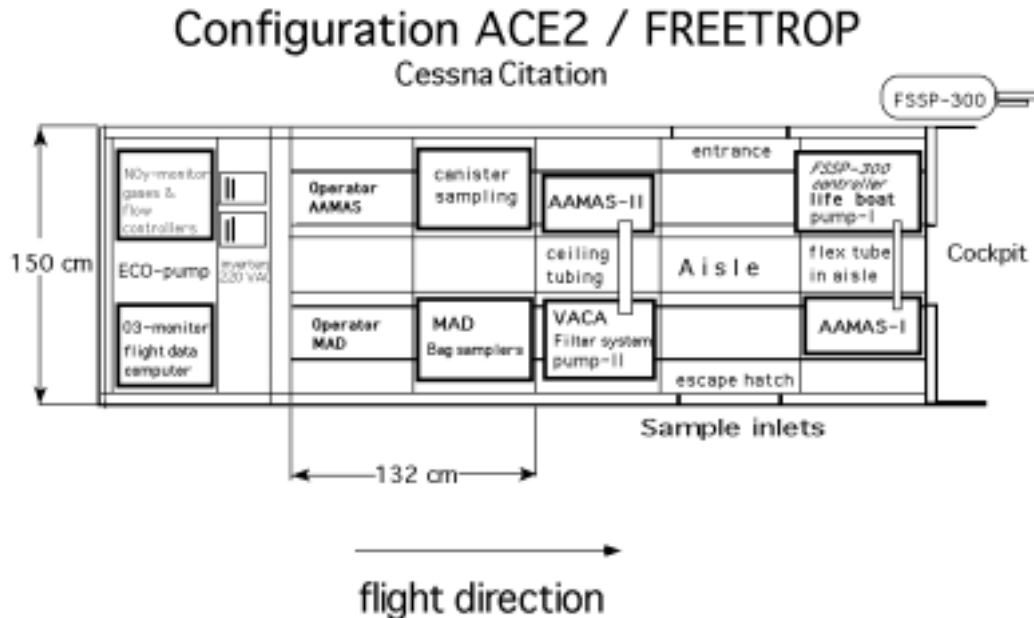


Abbildung 5.2: Anordnung der Instrumente in der Kabine der Cessna Citation.

5.3 Messungen

Im Rahmen der Messkampagne wurde das VACA-System erstmalig für flugzeuggetragene Messungen in der Freien Troposphäre eingesetzt. Der für das VACA-System verwendete Einlaß ist rückwärtsgerichtet, mit einem Durchmesser von 6 mm an der Spitze. Nach dem Einlaß weitet sich das Strömungsrohr auf einen Durchmesser von 4 cm auf (s. Abbildung 5.3) und wird ins Innere des Flugzeugs geleitet. Hier schließt sich die kritische Öffnung an, mit der der Strömungsrohrdruck reduziert wird. Das Probengas wird nun durch das VACA-Rack geleitet, von dort über den Mittelgang des Flugzeugs hinweg zu dem mit AAMAS 2 bezeichneten Massenspektrometer, zurück zur Strömungsrohrpumpe im VACA-Rack und von dort in den allgemeinen Gasauslaß. Vor dem Massenspektrometer wird das Probengas überall in KF-40 Edeldstahlrohrleitungen geführt.

Um die VACA-Messungen mit den Partikelmessungen der Universität Stockholm vergleichen zu können, muß der Aerosoleinlaß des VACA-Systems genauer charakterisiert werden. Da der Einlaß rückwärts gerichtet ist, werden größere Partikel wegen ihrer Trägheit nur mit reduzierter Transmission, bzw. ab einer bestimmten Größe gar nicht mehr, in das Strömungsrohr gesogen. Um den Durchmesser zu bestimmen, bei dem noch 50% der Teilchen den Einlaß passieren, wurde der in [Schr97] beschriebene Ansatz nach [Vin89] benutzt. Es gilt:

$$Stk = \frac{\rho_p C_c d_p^2 v_0}{18 \eta_{air} d_{int}}$$

VACA-Aerosol-Einlaß Cessna

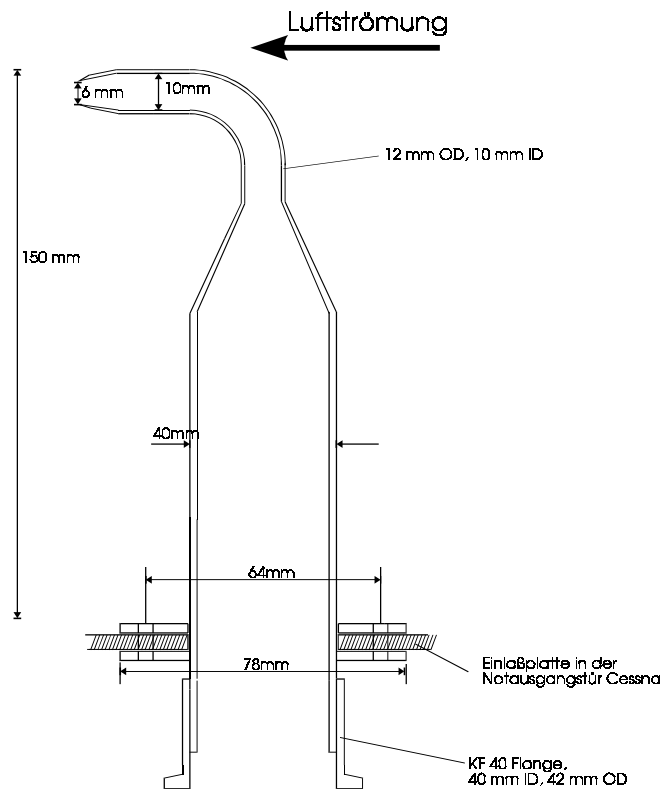


Abbildung 5.3: Einlaß des VACA-Systems.

$$AE(d_p) = 1 - 3.2 \text{ Stk} \sqrt{\frac{v_{\text{int}}}{v_0}} + 0.44 \frac{v_{\text{int}}}{v_0} \sqrt{\text{Stk}}$$

Hier ist Stk die Stokeszahl, ρ_p die Dichte des Partikels, C_C die Cunningham Slip-Korrektur (C_C ist vom Partikeldurchmesser und von der mittleren freien Weglänge λ der Gasmoleküle abhängig, s. [Hin82], hier wurde $\lambda=0.16 \mu\text{m}$ gewählt), v_0 ist die Flugzeuggeschwindigkeit (180 m/s), η_{air} die Viskosität der Luft (Temperaturabhängigkeit s. [Hin82], hier $\eta_{\text{air}} = 1.5 \times 10^{-5}$ poise), d_{int} ist der Durchmesser des Einlasses (6 mm). $AE(d_p)$ beschreibt dann die Transmission von Aerosolpartikeln durch den Einlaß ("aspiration efficiency"). v_{int} ist die Gasgeschwindigkeit im Einlaß (20 m/s). Die Transmissionseffizienz als Funktion des Aerosoldurchmessers ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Der Partikeldurchmesser d_{cut} bei dem die Transmissionseffizienz 50% beträgt, ist $d_{\text{cut}} = 1.30 \mu\text{m}$.

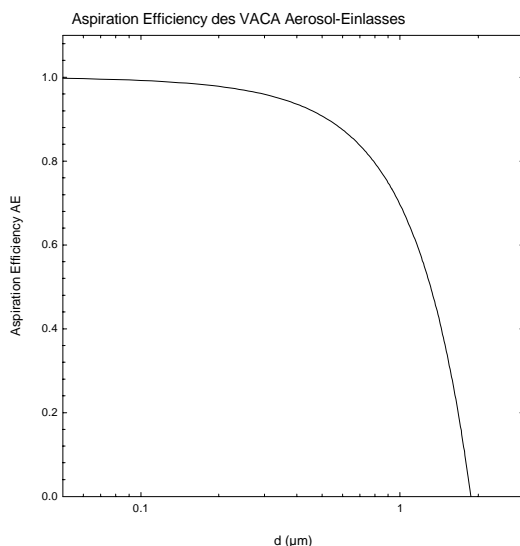


Abbildung 5.4: Sammeleffizienz AE des VACA-Einlasses für eine Meßsituation in 8 km Höhe. Der Durchmesser d_{cut} bei dem AE = 50% gilt, beträgt $1.30 \mu\text{m}$.

Abbildung 5.4: Sammeleffizienz AE des VACA-Einlasses für eine Meßsituation in 8 km Höhe. Der Durchmesser d_{cut} bei dem AE = 50% gilt, beträgt $1.30 \mu\text{m}$.

Insgesamt wurden während ACE 2 zehn Meßflüge von der Cessna Citation absolviert. Die Auswertung der ersten vier Flüge ist zum Teil noch nicht abgeschlossen, zum Teil traten Probleme mit dem Spektrometer auf, so daß die Daten nicht ausgewertet werden konnten. Wir beschränken uns hier auf sechs Meßflüge in der Zusammenschau und wollen besonders den den achten Flug (15.7.97) genauer betrachten.

5.3.1 Der Meßflug vom 15.7.1997

Der achte Citation-Flug der ACE-Kampagne, durchgeführt am 15.7.1997, stellte einerseits einen "typischen" Flug dar, d.h. er repräsentiert Flugmuster und atmosphärische Situationen, wie sie bei den meisten ACE-Flügen üblich waren; andererseits wurden bei diesem Flug die ausgeprägtesten Variationen der VACA-Messungen und der Messungen des Optischen Particle Counters (OPC, Modell PCASP der Firma PMS) der Stockholmer Forschungsgruppe festgestellt. Diese Messung eignet sich daher besonders gut zur Demonstration der Möglichkeiten und Eigenschaften des VACA-Systems.

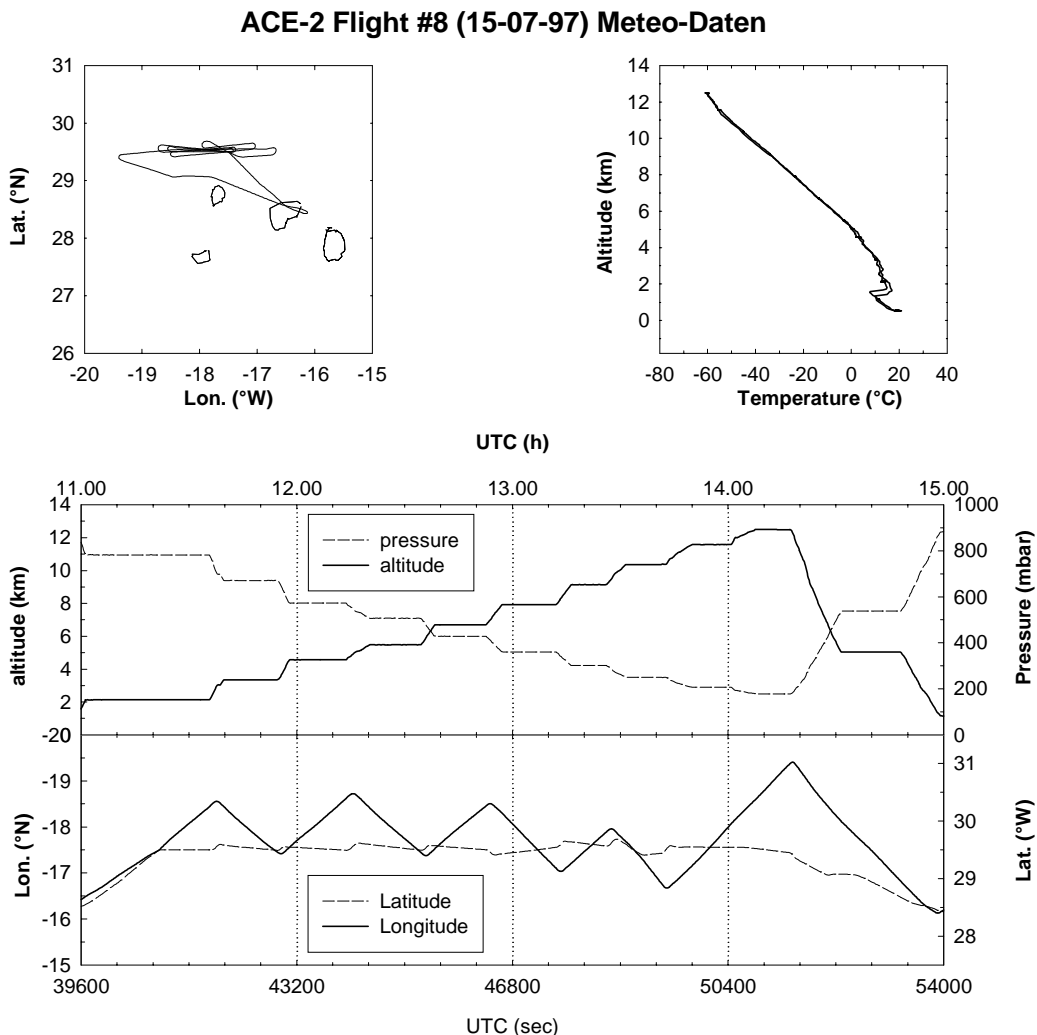


Abbildung 5.5: Flugtrajektorie und meteorologische Daten des achten ACE 2 Fluges.

Es handelte sich bei diesem Flug um einen sogenannten "stack¹³ flight", das bedeutet, daß ein Vertikalprofil der Freien Troposphäre zwischen 3 und 13 km Höhe stufenförmig abgeflogen wurde. Die Flugtrajektorie lag nordwestlich von Teneriffa, es wurde entlang von 29.5° Nördlicher Breite auf den unterschiedlichen Flugniveaus hin- und hergeflogen (Abbildung 5.5). Das Temperaturprofil zeigt oberhalb von 1.5 km eine stetige Abnahme, die Tropopause wurde (wie bei allen ACE 2-Flügen) nicht erreicht. Dies ist für die geographische Breite und die Jahreszeit bei maximalen Flughöhen von 13 km auch nicht zu erwarten. Bei ca. 1.5 km Höhe zeigt das Temperaturprofil eine Inversion, die den Übergang zwischen Maritimer Grenzschicht und Freier Troposphäre kennzeichnet.

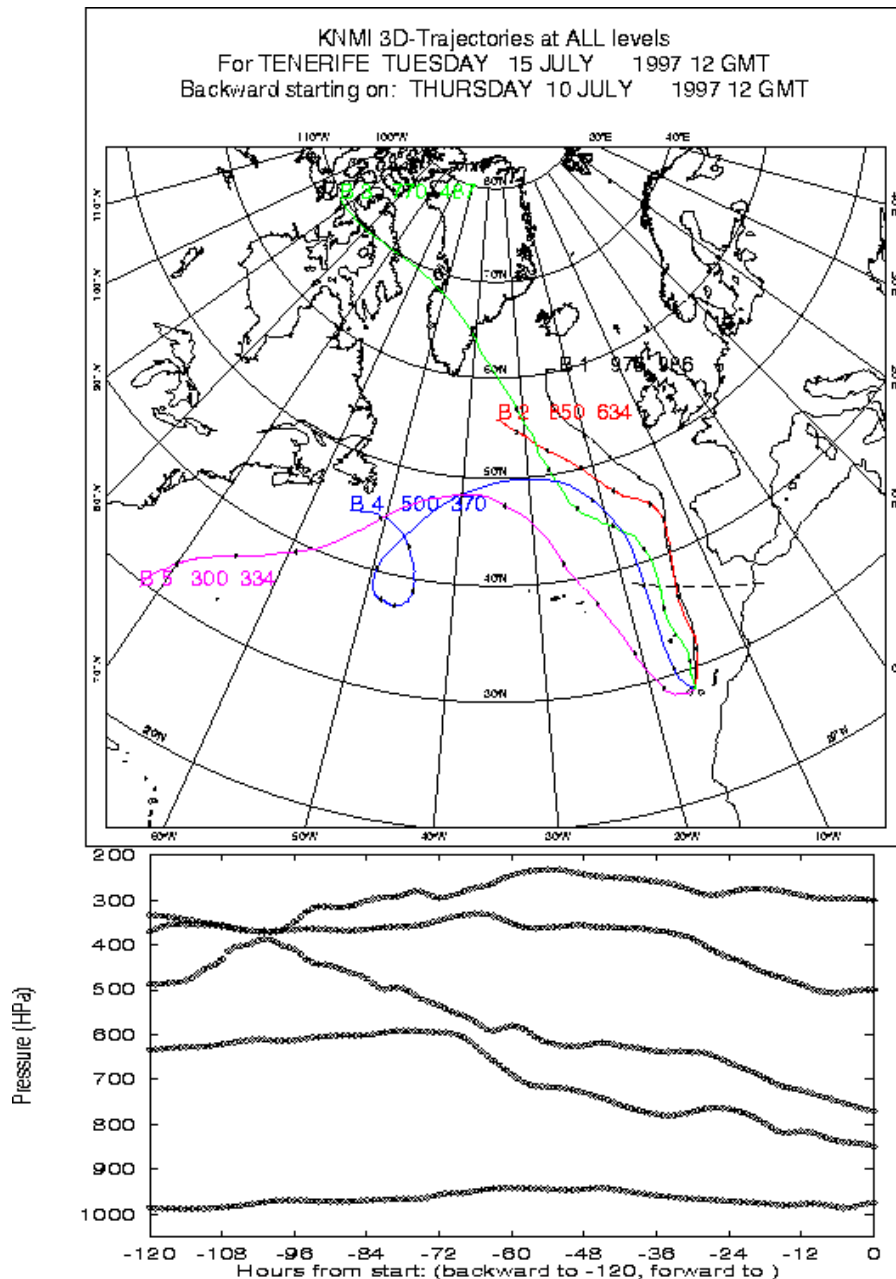


Abbildung 5.6: Rückwärts-Trajektorien (5 Tage) für den 15.7.97, 12:00 UTC, Teneriffa, für die Druckniveaus 975, 850, 770, 500, 300 hPa.

¹³ engl. stack: Stapel.

Leider liegen für diesen Flug bisher nur Rückwärts-Trajektorienrechnungen der Luftmassen über Teneriffa für den 15.7.97 12:00 UTC vor, und nicht für exakt die Luftmassen, die im Meßflug beprobt wurden. Wegen der begrenzten räumlichen und zeitlichen Auflösung des globalen Modells, dürften die exakten Modellrechnungen aber keine wesentlich anderen Ergebnisse liefern. Die Trajektorien für Teneriffa sind in Abbildung 5.6 dargestellt: sie zeigen, daß die Luftmassen von 975 bis 770 hPa (entspricht 0-2.5 km Höhe) polaren Ursprungs sind, während die Luftmassen aus größeren Höhen (500 und 300 hPa, entspricht 5 und 9 km Höhe von Westen herantransportiert wurden. Diese Luftmassen stammen von der Ostküste der USA und aus dem karibischen Raum. Während des Transports über den Atlantik bewegten sie sich ständig oberhalb von 5 km Höhe und erlebten in dieser Zeit keine ausgeprägten Vertikalbewegungen. Die Trajektorien wurden mit einem Modell des KNMI (Königlich Niederländisch Meteorologisches Institut) berechnet, für Einzelheiten des Modells sei auf [Sche96] verwiesen.

Abbildung 5.7 zeigt Massenspektren, die mit dem VACA-System während des Meßfluges aufgenommen wurden. Oben (a) abgebildet ist ein Spektrum, das die Addition von 45 Einzelspektren darstellt, die zwischen 12:11 und 12:13 UTC (Höhe etwa 4.3 km) aufgenommen wurden, einem Zeitintervall in dem besonders hohe H_2SO_4 -Signale beobachtet wurden. Darunter sieht man ein Spektrum, das in 11 km Höhe um 13:46 UTC aufgenommen wurde, zu diesem Zeitpunkt waren die H_2SO_4 -Signale besonders klein. Um die Höhen der Linien untereinander ins Verhältnis zu setzen, muß noch die Massendiskriminierung (Anhang 10.1) berücksichtigt werden. Die Spektren wurden bei Strömungrohrtemperaturen um 100°C aufgenommen und bei einem SIQ-Fluß von 1.9 slm. Die Spektren sind sehr klar und übersichtlich. Über den gesamten Massenbereich konnte eine Halbwertsbreite der Linien von weniger als 1 amu erreicht werden. Die Linienform ist ebenfalls gut mit schmalen Fußbreiten der Linien und ohne Einbrüche des Channeltrons bei Linien mit hohen Zählraten. Der Untergrund ist sehr gering, der dynamische Bereich des Spektrometers umfaßt fast vier Größenordnungen, wenn man die größte Linie mit einer Zählrate von $3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ mit der minimalen Zählrate, die zur Detektion einer Massenlinie ausreicht von $5 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ ins Verhältnis setzt. Zu sehen sind in den Spektren die Massenlinien der Edukt-Ionen NO_3^- bei m62 und $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)$ bei m125, sowie deren Hydrate $\text{NO}_3^- (\text{H}_2\text{O})$ (m80) und $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (m143), weiterhin sind die uns interessierenden Produkt-Ionen HSO_4^- (m97) und $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)$ (m160) in beiden Spektren gut sichtbar. Auch die Schwefelsäure-Linien $\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)$ (m195), $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)_2$ (m223) und $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (m178) lassen sich im oberen Spektrum noch erkennen, sind aber relativ zu den Hauptlinien m97 und m160 wesentlich kleiner. Die Linie m80 wird ausschließlich als $\text{NO}_3^- (\text{H}_2\text{O})$ und nicht als SO_3^- (Fragment von HSO_4^-) interpretiert, da alle Labormessungen mit dem VACA-System zeigen, daß die Höhe der Linie einerseits mit zunehmendem H_2O -Partialdruck zunimmt, andererseits nicht von der Schwefelsäurekonzentration abhängt.

Da - mit Berücksichtigung der Massendiskriminierung - die Peakhöhen von m62 und m97 in gleicher Größenordnung sind, wie die Höhen der Linien m125 und m160, und damit die Reaktion von NO_3^- zu HSO_4^- ähnlich bedeutsam ist für die Schwefelsäurebestimmung, wie die Reaktion von $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)$ zu $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)$ vgl. (R(3.4) und R(3.5)). Daher wurde zur Auswertung aller ACE-Flüge der effektive Ratenkoeffizient k_{eff} als gewichtetes Mittel aus den beiden temperaturabhängig berechneten Ratenkoeffizienten k_1 und k_2 benutzt. Die Gewichtungen g_i ergeben sich aus den Verhältnissen $g_1 = \text{CR}_{97}/(\text{CR}_{97} + \text{CR}_{160})$ und $g_2 = \text{CR}_{160}/(\text{CR}_{97} + \text{CR}_{160})$, wobei CR die Zählrate der Linie darstellt. Die so berechneten Ratenkoeffizienten liegen meist zwischen 1.80×10^{-9} und $1.90 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

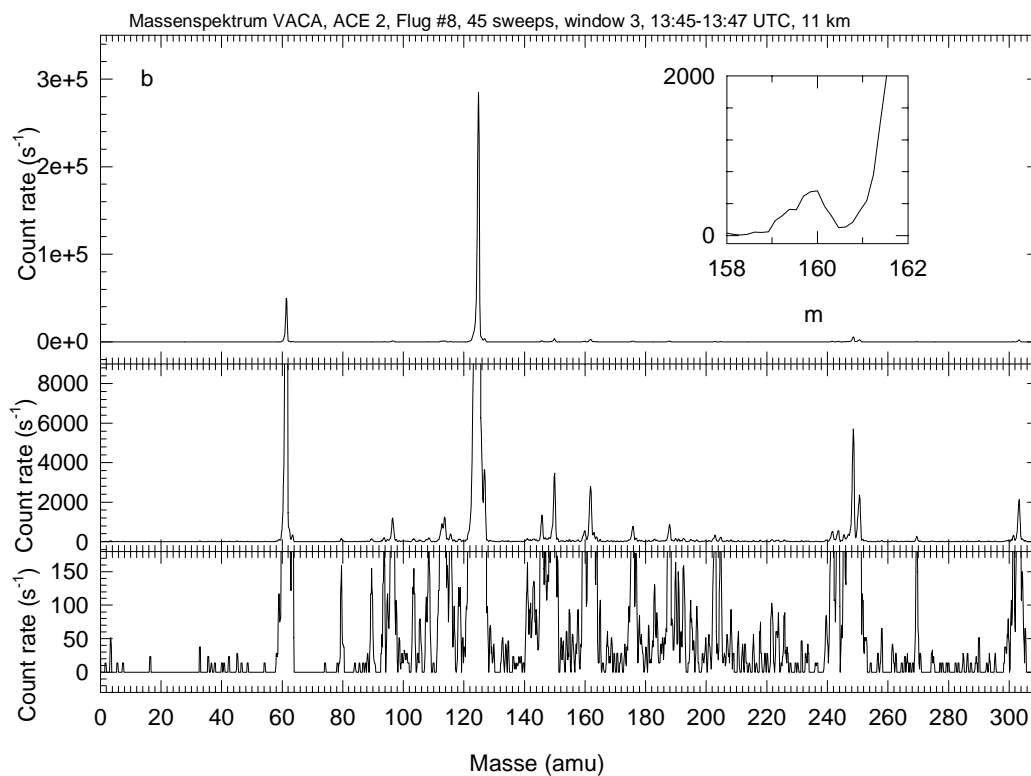
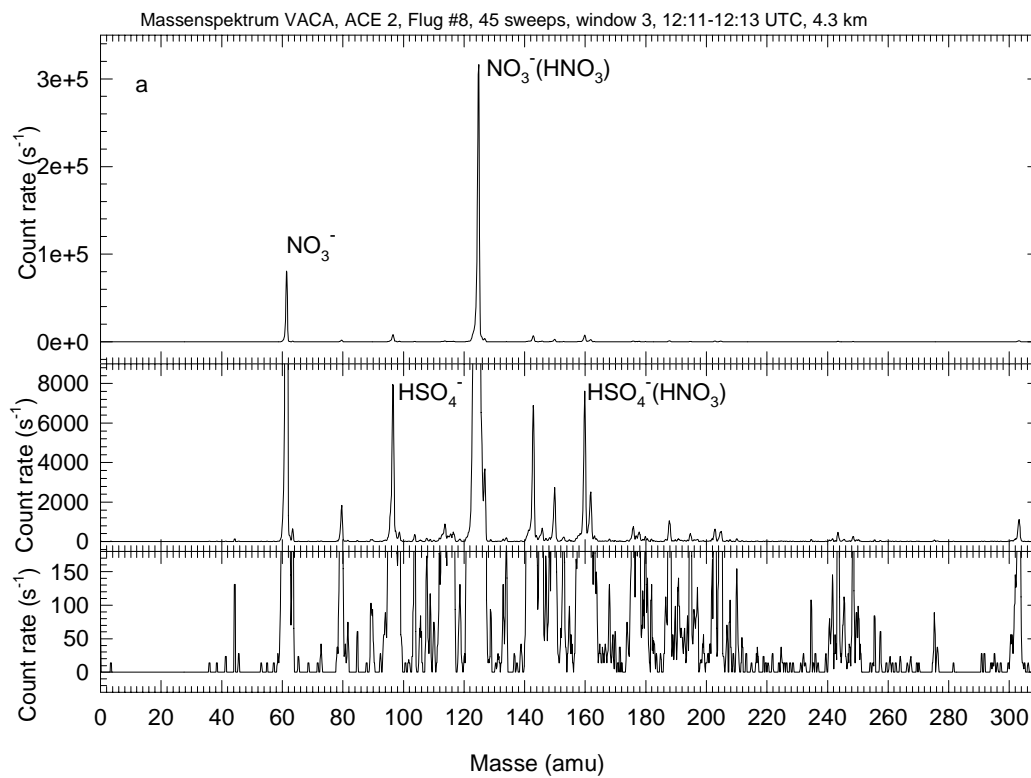


Abbildung 5.7: Massenspektren, aufgenommen mit dem VACA-System im ACE 2-Flug #8. Addition von je 45 Spektren auf ca. 4.3 km (a) und 11 km (b) Höhe.

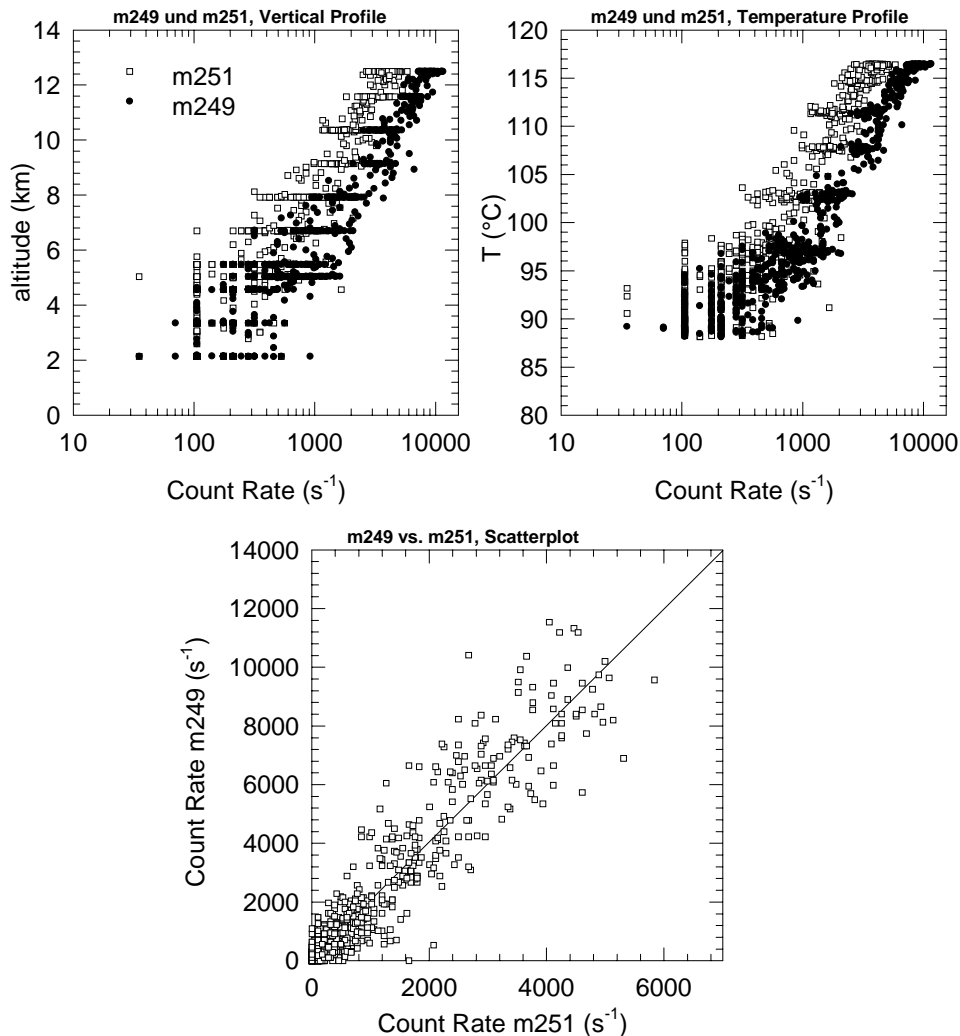


Abbildung 5.8: Zählraten der Linien m249 und m251 aufgetragen gegen die Flughöhe (a), gegen die Temperatur (b). Einen Scatterplot der Zählraten der Linie m251 gegen die Linie m249 zeigt (c).

In den Spektren sind noch weitere Linien zu erkennen. Die Massen m150, m162, m146 und m304 tauchen in allen NO₂-SIQ Spektren auf, auch in den Labormessungen (s. Abbildung 4.2 mit Erläuterungen). Das Liniendublett bei m249 und m251 taucht jeweils in den Spektren auf, die in größerer Höhe gewonnen wurden. Hier wäre es denkbar, daß es sich um Produkt-Ionen von Spurengasen atmosphärischen Ursprungs handelt. Allerdings steigt mit zunehmender Höhe auch die Gastemperatur leicht an. Die Abbildung 5.8 zeigt den Anstieg der Linien m249 und m251 mit zunehmender Höhe; daneben sind die Zählraten der Linien als Funktion der Temperatur aufgetragen. Beide Zählraten verlaufen exakt parallel. Das Verhältnis der m251 zur m249 beträgt sehr konstant 1:2. Dies ist ein starker Hinweis, daß das Liniendublett von einem Molekül erzeugt wird, welches ein Atom enthält, dessen zwei häufigste Isotope im Verhältnis 1:2 auftreten. Hierfür kommt Kupfer in Frage, mit einem Verhältnis von ⁶⁴Cu zu ⁶²Cu von 0.46. Der Anstieg der Zählraten mit der Höhe könnte bedeuten, daß es sich um einen Stoff handelt, dessen Konzentration mit zunehmender Höhe ansteigt. Der Anstieg der Zählraten mit der Temperatur könnte aber darauf hinweisen, daß der Stoff bei steigender Temperatur verstärkt gebildet wird, oder stärker aus der Wand ausgeheizt wird. Die Tatsache, daß die Massenlinien m249 und m251 im Labor (Spektrum (a) der Abbildung 4.2) beobachtet wurden, ist ein Hinweis, daß es sich nicht um einen atmosphärischen Spurenstoff handelt.

Dennoch wäre eine Klärung der Identität der Linien interessant. Ionisiertes Kupfervitriol $\text{Cu}(\text{HSO}_4)^- \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ hätte die richtige Massenzahl, aber es konnte nicht geklärt werden, ob dieses Ion sich überhaupt stabil bildet und was seine thermischen Eigenschaften sind. Es wäre zu erwarten, daß bei Kupfervitriol auch weitere Linien in Abständen von 18 amu aufträten (m231, m233, m213, m215 usw.), die dann weniger Wassermoleküle angelagert hätten; dies ist nicht der Fall. Der Ursprung des Kupfers könnten einzelne CF-Kupferdichtungen im Strömungsrohr sein, oder Verunreinigungen des Strömungsrohrs, die noch von der Benutzung des Kupferheizblocks stammen.

Alle beobachteten unbekanntenen Linien scheinen aber nicht im Zusammenhang mit Schwefelsäure zu stehen.

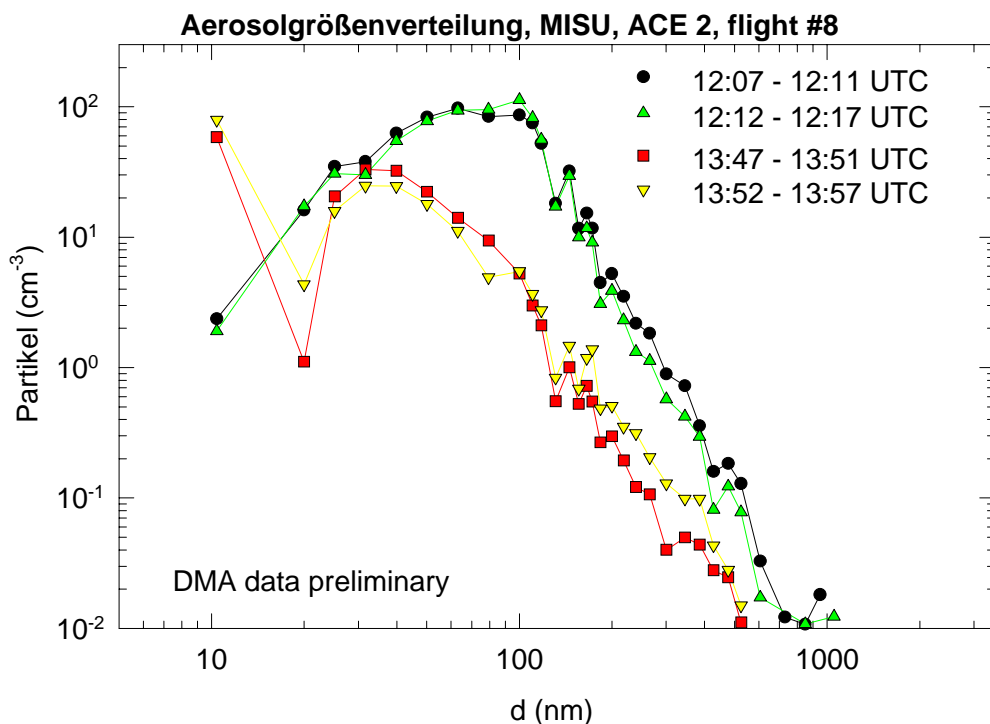


Abbildung 5.9: Partikelgrößenverteilungen, aufgenommen mit CNC, DMA und OPC vom MISU in ca. 4.3 und 11 km Höhe. Im Größenbereich, in dem OPC und DMA überlappen (100-200 nm) wurden die OPC Daten benutzt (eingehende DMA-Messungen (20-100 nm) des MISU sind vorläufig, M. de Reus, pers. Mittlg.).

In Abbildung 5.9 sind Partikelgrößenverteilungen gezeigt, die aus den Messungen des MISU, Stockholm, bestimmt wurden. Da der DMA von der Stockholmer Gruppe bei dieser Meßkampagne erstmalig flugzeuggetragen eingesetzt wurde, sind auch die DMA-Daten (Meßwerte zwischen 20 und 100 nm) noch nicht endgültig kalibriert (Datenstatus "preliminary"). Die Verteilungen wurden zu etwa den gleichen Zeiten aufgenommen, wie die in Abbildung 5.7 gezeigten Massenspektren. Die beiden zwischen 12:07 und 12:17 auf 4.3 km Höhe bestimmten Partikelspektren zeigen eine unimodale Verteilung mit einem breiten Maximum um 90 nm. Die maximale Partikelzählrate beträgt etwa 100 pro cm^3 . Die auf 11 km Höhe bestimmten Verteilungen sind zu deutlich kleineren Partikelgrößen hin verschoben (Maximum bei 35nm) und die maximale Zählrate ist kleiner (30 cm^{-3}). Auch diese Verteilung ist uni-modal, bzw., wenn man den Meßpunkt bei 10 nm als eigene Mode auffaßt (Nukleationsmode), bi-modal.

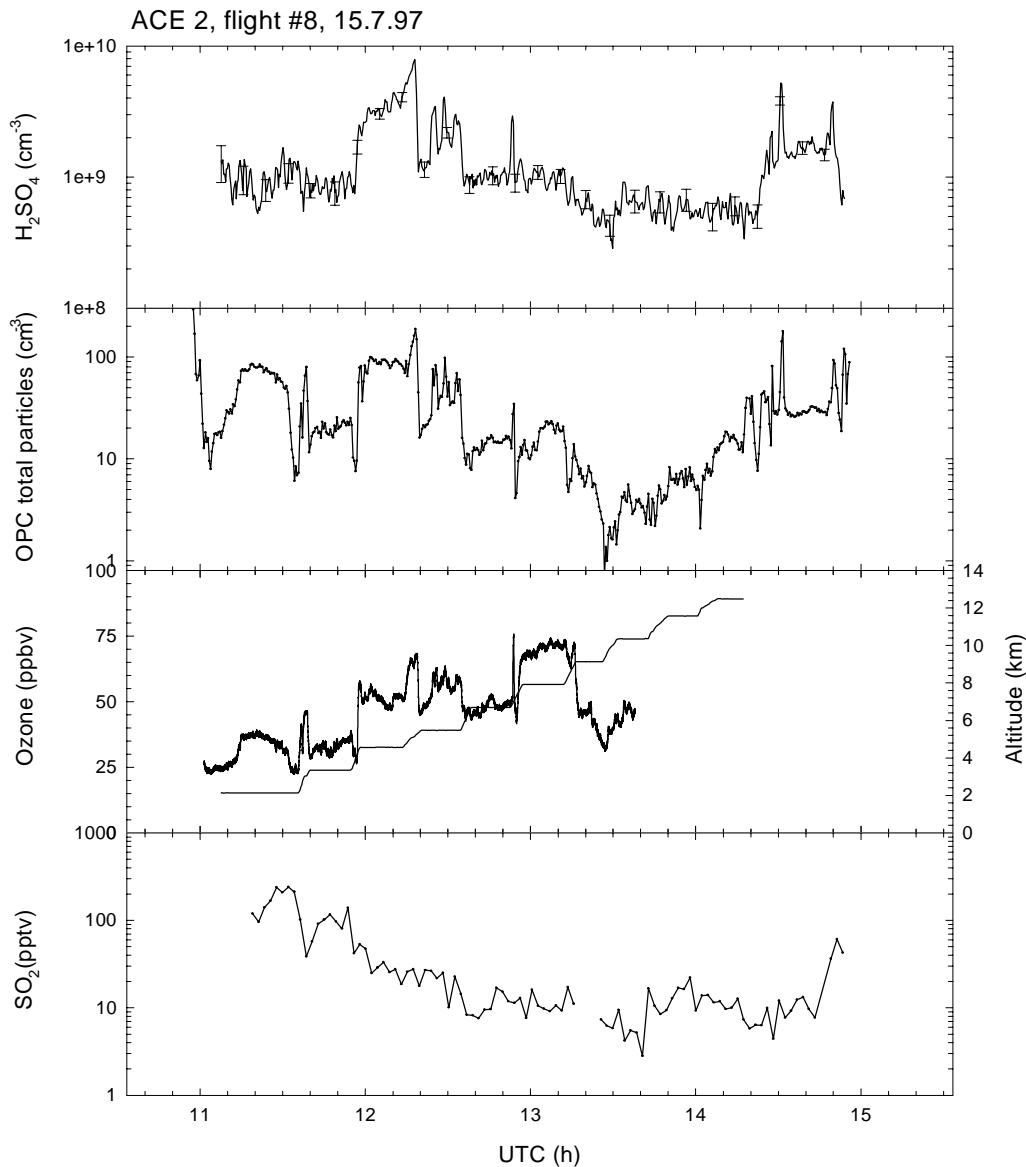


Abbildung 5.10: Schwefelsäuredaten des VACA-Systems (MPIK), Partikeldaten des OPC (MISU), Ozon-Werte (IMAU) und SO_2 -Daten (MPIK) des achten Fluges im zeitlichen Verlauf. Die Korrelation von Partikeln, H_2SO_4 und Ozon wird speziell in den kleinskaligen Strukturen zwischen 12: 00 und 13:00 UTC sehr deutlich. Zur Orientierung ist die Flughöhe im 3. Abschnitt zusätzlich eingetragen.

In Abbildung 5.10 sind die vom VACA-System gemessenen H_2SO_4 -Konzentrationen im zeitlichen Verlauf des Fluges aufgetragen. Die Auswertung erfolgte unter Berücksichtigung der Massendiskriminierung, des effektiven Ratenkoeffizienten, der im Abschnitt 4.6 abgeleiteten Korrekturfunktion k in Abhängigkeit von der Aufenthaltszeit (die Korrekturfaktoren liegen zwischen 3 und 5) und der Verdünnung durch das SIQ-Gas. Die abgeleiteten Konzentrationen liegen zwischen 4×10^8 und $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Im darunterliegenden Abschnitt der Abbildung ist die Gesamtzählrate des OPCs abgebildet. Der OPC mißt Partikel zwischen 100 und 3000 nm, die nach der Größe in 30 Größenintervalle (bins) eingeteilt werden. Die Gesamtzählrate ist die Addition der Zählraten aller dieser Intervalle. Die Gesamtzählrate variiert zwischen 1 und 200 Partikeln pro cm^3 . Der Vergleich der Schwefelsäuremessung mit den OPC-Daten zeigt einen beeindruckend korrelierten Verlauf.

Beispielsweise werden die vier markanten Peaks in der Konzentration zwischen 12:15 und 12:35 von beiden Geräten exakt nachgezeichnet. Hierzu passen die im dritten Abschnitt gezeigten Ozonmessungen der Universität Utrecht. Auch hier korrelieren die Strukturen im genannten Zeitintervall. Im Gegensatz dazu zeigen die SO₂-Messungen unserer Gruppe (unterster Abschnitt der Abbildung) keine Korrelation.

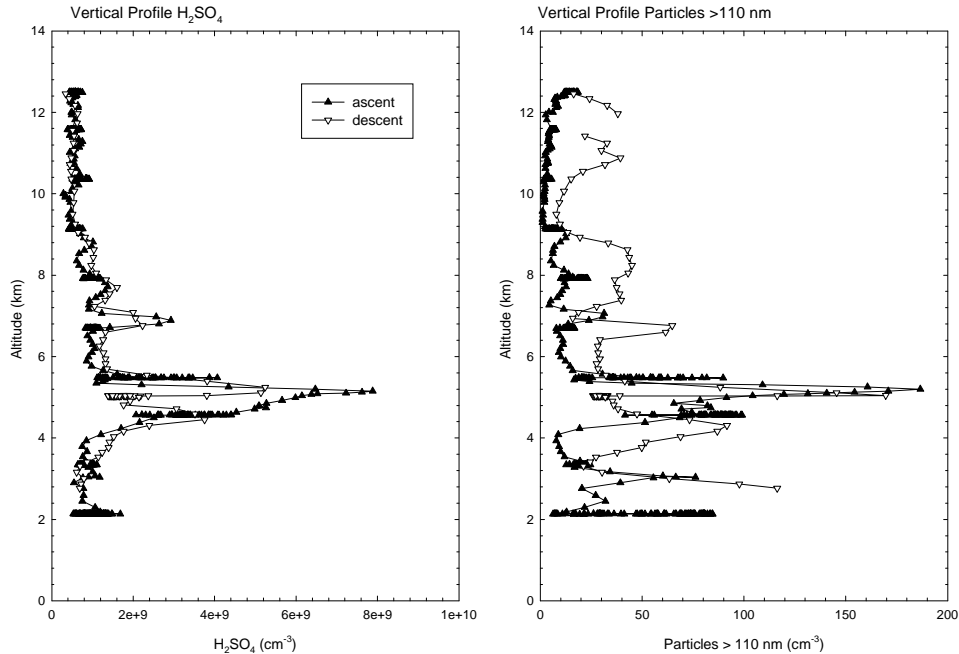


Abbildung 5.11: Vertikalprofile von Aerosolschwefelsäure und Partikeln > 120nm für den Meßflug #8. Beide Messungen zeigen ein ausgeprägtes Maximum in Höhen von 5 km.

Vertikalprofile der Daten sind in Abbildung 5.11 zu sehen. H₂SO₄- und Partikel-Messung zeigen beide ein ausgeprägtes Maximum der Konzentrationen zwischen 4 und 5.5 km Höhe. In der VACA-Messung wird eine weitere H₂SO₄-Schicht in 7 km Höhe von nur etwa 100 m Schichtdicke sowohl im Auf-, wie im Abstieg gemessen. Da Aufstieg und Abstieg räumlich getrennt voneinander stattfanden, muß die Schicht mindestens über das Fluggebiet ausgedehnt gewesen sein. Im Aufstieg wird auch vom OPC die Schichtung von Aerosolteilchen in 7 km Höhe wahrgenommen, im Abstieg nicht. Allgemein weichen die Abstiegsdaten des OPC deutlich von den Aufstiegsdaten ab, während die Daten des VACA-Systems in Auf- und Abstieg fast identisch sind. Dies deutet wahrscheinlich auf ein sampling-Problem des OPC-Einlasses bei Messungen im Abstieg hin (M. de Reus, pers. Mittlg.)

5.4 Diskussion

5.4.1 Aerosolschwefelsäure

Aus der vom VACA-System gemessenen H₂SO₄-Konzentration kann durch Multiplikation mit dem Faktor $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \times 1.66 \times 10^{-24}$ g direkt die Masse der Schwefelsäure in g cm⁻³ ausgerechnet werden. Aus den gemessenen Partikelgrößenverteilungen kann die Massendichte des Aerosols bestimmt werden mit:

$$(5.1) \quad m = \rho \frac{1}{6} \pi \sum_i d_i^3 n_i$$

Hierbei stellen die d_i die mittleren Durchmesser der bins des DMA und des OPC dar. ρ ist die Dichte des Aerosols, die für diese Berechnungen mit 1.6 g/ccm angenommen wurde, was der Dichte eines Schwefelsäure-Wasser-Gemischs mit 68 Gew.-% Schwefelsäure bei 0°C entspricht. Leider konnte auf Grund der begrenzten Zeitaufösung des DMA nur eine Partikel-Größenverteilung pro fünf Minuten Meßzeit ermittelt werden. In Abbildung 5.12 wird die Aerosolmasse mit der Masse der Aerosol-Schwefelsäure verglichen. Als Dreiecke eingetragen ist die Gesamtmasse des Aerosols, dunkle Dreiecke berücksichtigen alle Aerosolpartikel, die kleiner als 1.3 μm sind, die hellen Dreiecke geben die Aerosolmasse bis 3 μm an. Da der rückwärtsgerichtete Einlaß des VACA-Systems Aerosolteilchen größer als 1.3 μm abschneidet (s.o.), wird für den Vergleich von H_2SO_4 und Partikelmessung der Datensatz bis 1.3 μm benutzt.

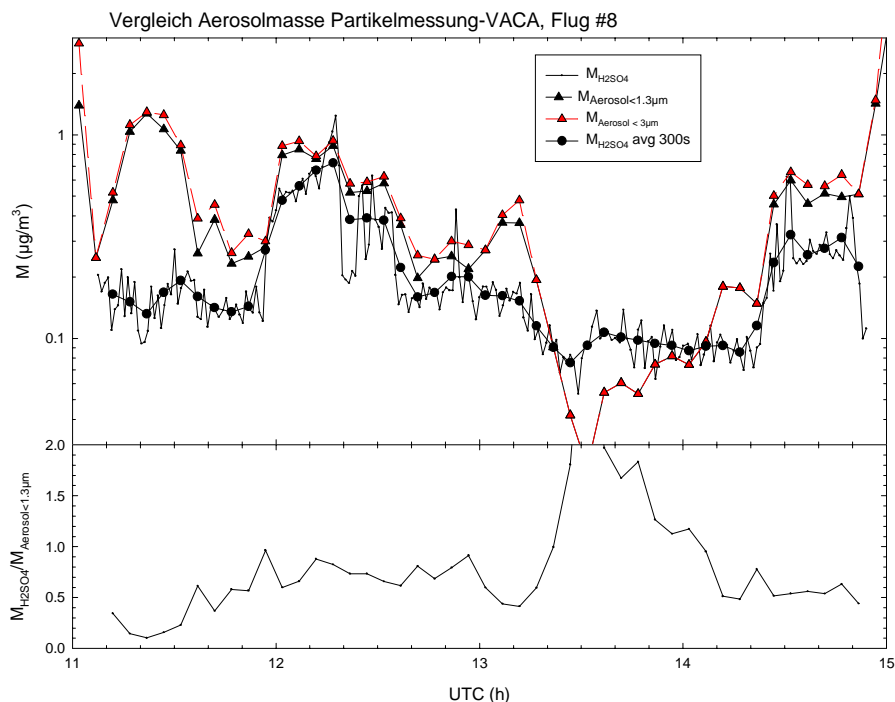


Abbildung 5.12: Vergleich der Aerosolgesamtmasse mit der Masse der Aerosolschwefelsäure für Flug #8, (eingehende DMA-Messungen des MISU sind vorläufig).

Im unteren Abschnitt der Abbildung ist das Verhältnis von $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ zu $M_{\text{Ae} < 1.3\mu\text{m}}$ gegeben. Am Beginn des Fluges auf den untersten Flughöhen hat die Schwefelsäure einen Massenanteil von weniger als 20%. Es sei noch einmal erinnert, daß das VACA-System nur Schwefelsäure, nicht aber Ammoniumsulfate mißt, d.h. es könnte durchaus in diesen Höhen sein, daß der Sulfatanteil des Aerosols größer ist, das Aerosol aber bereits Ammoniak aufgenommen hat (vgl. Abschnitt 2.1). Im weiteren Verlauf des Fluges (12:00-13:20 UTC) erhöht sich der H_2SO_4 -Anteil dann auf etwa 73 % der Aerosolmasse. Dies bedeutet, daß die Aerosolpartikel < 1.3 μm oberhalb von 4 km Höhe fast ausschließlich aus Schwefelsäure und Wasser bestehen. Im Zeitintervall 13:20 - 14:05 übersteigt die H_2SO_4 -Masse sogar die Aerosolmasse. In diesem Bereich ist das absolute Signal der beiden Messungen am niedrigsten ($M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Es muß davon ausgegangen werden, daß hier das H_2SO_4 -Signal zu hoch liegt. Wie die Labormessungen gezeigt hatten, wurde immer ein instrumenteller Untergrund von 2-8 pptv (entspricht in der oberen Troposphäre $2\text{-}8 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$) H_2SO_4 beobachtet. Multipliziert mit dem Korrekturfaktor von 3 bis 5 ergibt dies einen Untergrund von 6-40 pptv ($0.6\text{-}4 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$), entsprechend einer Masse von etwa $0.01\text{-}0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Das heißt, daß in diesem Zeitabschnitt bis zu 80% der beobachteten Schwefelsäure Untergrund sein könnten. Da der Untergrund

abhängt vom SO₂-Gehalt der verwendeten NO₂-Gasflasche und von der H₂SO₄, die aus den Wänden abdampft, kann ohne eine in-flight-Nullmessung nicht einfach ein Untergrundwert abgezogen werden. Es bleibt festzustellen, daß das H₂SO₄-Signal besonders bei kleinen Konzentrationen durch diesen Untergrund überschätzt wird. Nach 14:10 UTC sinkt das Massenverhältnis wieder auf etwa 60% ab.

Bevor man die genauen Beträge der ermittelten Massenverhältnisse überinterpretiert, sollte man einen Blick auf die Fehler der beiden Messungen werfen: Für die VACA-Messung setzt sich der Fehler hauptsächlich aus folgenden Größen zusammen: Fehler des Korrekturfaktors $\Delta k/k=35\%$; Fehler der Anemometermessung $\Delta v/v=20\%$; Fehler des effektiven Ratenkoeffizienten $\Delta k_{\text{eff}}/k_{\text{eff}} = 20\%$ (ausgehend von 15% Fehler von k_1 und k_2); der statistische Fehler der Zählraten der H₂SO₄-Linien ist exemplarisch in Abbildung 5.10 eingetragen, bei einem Meßwert von $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ beträgt er 10% für die in Abbildung 5.10 gezeigte zeitliche Auflösung der H₂SO₄-Messung. Über fünf Minuten gemittelt, wird der statistische Fehler jedoch vernachlässigbar klein. Insgesamt ergibt sich so ein Fehler von 45 %. Hinzu kommt der Fehler durch den Untergrund: bei einem Meßwert von $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ wird die Konzentration um maximal 20 % überschätzt. Zukünftig sollte dieser Untergrund am besten durch eine Nullmessung mit reinem Stickstoff im Flug bestimmt und dann vom Meßsignal abgezogen werden. Für die vorliegenden Daten scheint es am sinnvollsten, Werte unterhalb von $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ als Obergrenzen der Schwefelsäure anzusehen und bei den Meßwerten oberhalb von $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ zu bedenken, daß diese jeweils um einen Untergrundwert überschätzt sein könnten. Bei dem Vergleich der beiden Messungen kommt die Unsicherheit in der Bestimmung der Abschneidegrenze des VACA-Einlasses hinzu. Auch hier ist sicher ein Fehler von 20 % angebracht.

Auch die Massenbestimmung aus den Partikeldaten hat Fehlergrenzen, die nicht zu vernachlässigen sind. Der Fehler der Dichte ρ beträgt ca. 15%, der Fehler in der Bestimmung der Durchmesser von 10% geht wieder dreifach ein. Der statistische Fehler der Partikel-Zählraten $\Delta n = \sqrt{n}$ wird im Bereich der niedrigen OPC und DMA-Zählraten auch signifikant für die Einzelmessungen, bei einer Mittelung über 5 Minuten ist er gegen die übrigen Fehler zu vernachlässigen. Insgesamt ergibt sich ein typischer Fehler von 23 %.

Damit beträgt der Gesamtfehler des Massenverhältnisses insgesamt mehr als 50 %, auch bei Konzentrationen, bei denen der Untergrund in der H₂SO₄-Messung keine Rolle spielt.

Abbildung 5.13 und Abbildung 5.14 vergleichen die H₂SO₄-Messung mit der Aerosolmasse, die aus den Messungen der Partikelgrößen gewonnen wurden, für zwei weitere Meßflüge. Beide Flüge waren ebenfalls "stack flights", die Flughöhe ist jeweils im unteren Abschnitt eingetragen. Im Flug #6 wurde, wie die Trajektorienrechnungen des KNMI zeigen (Abbildung 5.15), zunächst von 9:20 - 10:00 UTC in 3-4 km Höhe in einer Aerosolschicht aus Saharastaubteilchen gemessen. Hier sind die Aerosolpartikel sehr groß, wie man schon an dem großen Unterschied in der Aerosolmasse sieht, je nachdem ob Teilchen bis 1.3 μm oder bis 3 μm Größe berücksichtigt werden. Auch die Messungen von noch größeren Partikeln (0.3 - 20 μm) mit der FSSP-Sonde der Universität Mainz zeigen hohe Konzentrationen von großen Partikeln (ohne Abbildung). Der Schwefelsäureanteil dieser Partikel ist sehr gering: die Masse der Schwefelsäure sinkt auf $0.05 \mu\text{g m}^{-3}$, was den Untergrundwerten entsprechen dürfte. Dementsprechend beträgt der Anteil der Schwefelsäure an der Aerosolmasse $< 1.3 \mu\text{m}$ weniger als 5 %. Es ist aus mehreren Gründen plausibel, daß in der Staubschicht kaum H₂SO₄ mit dem VACA-System gefunden wird: die großen Staubteilchen werden gar nicht vom VACA-Einlaß gesammelt, daher dürften Gasphasenschwefelsäure und kleine H₂SO₄-H₂O-Partikel, die mit der großen Gesamtoberfläche der Staubteilchen kollidieren bzw. koagulieren, in der VACA-Messung nicht mehr zu sehen sein. Weiterhin sind die Saharastaubteilchen wahrscheinlich alkalisch, d.h. die aufgenommene Schwefelsäure würde von den Staubteilchen neutralisiert und es bildeten sich Sulfatsalze.

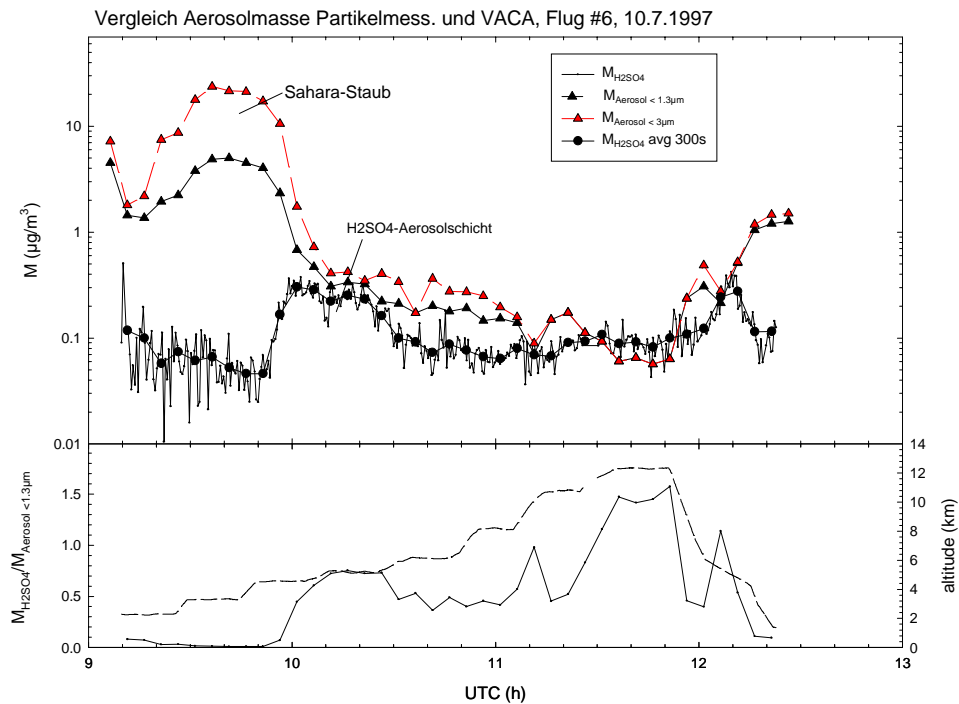


Abbildung 5.13: Vergleich der Aerosolgesamtmasse mit der Masse der Aerosolschwefelsäure für Flug #6.

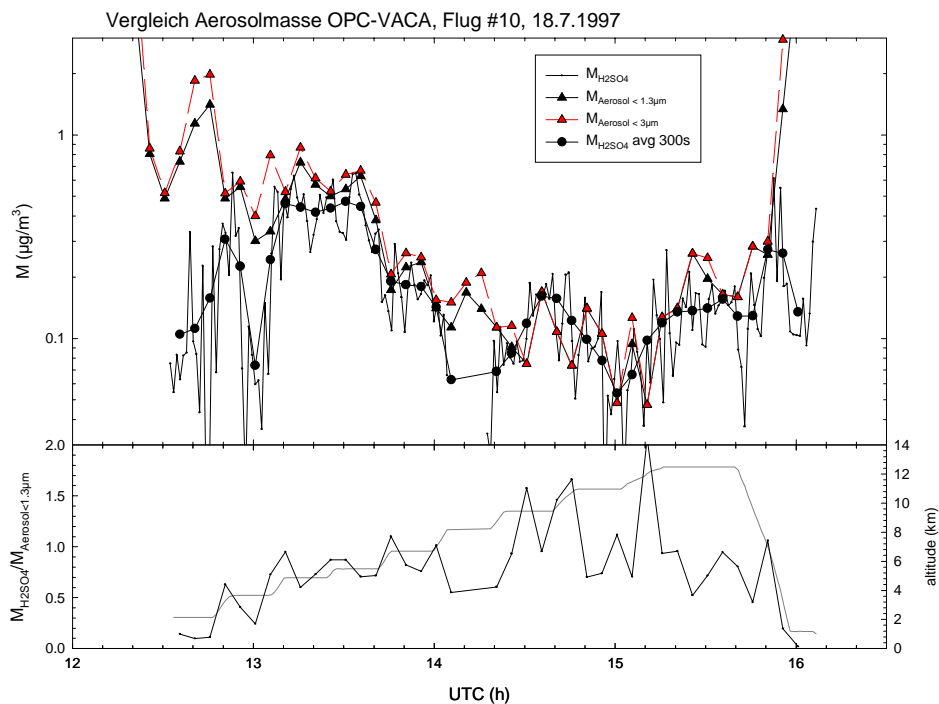


Abbildung 5.14: Vergleich der Aerosolgesamtmasse mit der Masse der Aerosolschwefelsäure für Flug #10, (eingehende DMA-Messungen des MISU sind vorläufig).

Um 10:00 Uhr verläßt das Meßflugzeug die Saharastaubschicht und steigt auf in eine weitere Aerosolschicht, die direkt über der Staubschicht liegt (4.5 km Höhe). Diese Aerosolschicht besteht nun fast ausschließlich aus Schwefelsäure-Wasser-Aerosol. Das Verhältnis der Aerosolmassen beträgt hier 64 %, gemittelt über den Zeitabschnitt von 10:00 bis 10:30 UTC. Danach sinkt das Verhältnis auf Werte um 50%. Im Zeitabschnitt 11:30 bis 11:55 übersteigt das Verhältnis wieder den Wert 1, was wahrscheinlich die oben aufgeführten Gründe hat. Im Abstieg wird noch einmal die Schwefelsäure-Wasser-Aerosolschicht gequert, die Saharastaubschicht hatte sich in der Zwischenzeit bereits aufgelöst, bzw. örtlich verlagert.

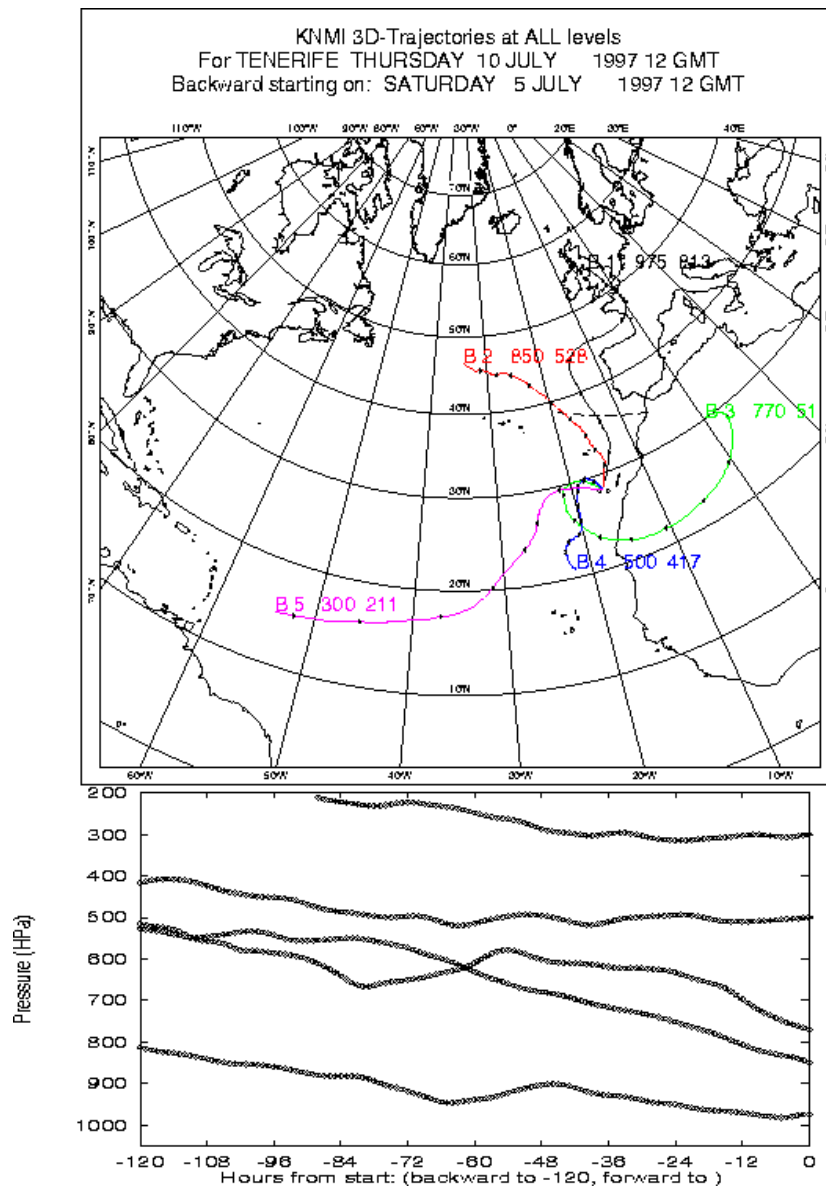


Abbildung 5.15: Rückwärtstrajektorien der Luftmassen für den sechsten Meßflug. Die 770 hPa-Trajektorie kommt von der Sahara, die 500 hPa-Trajektorie kommt aus Süden.

Abbildung 5.14 zeigt die Messung des Fluges #10 vom 18.7.1997. Wie in den beiden anderen gezeigten Flügen ist das H_2SO_4 -Signal oberhalb einer Höhe von 4 km gut mit der Partikelmessung korreliert. Wieder stellt man eine ausgeprägte Schwefelsäure-Aerosolschicht in 5 km Höhe fest. Zusammengenommen mit den Flügen #7 und #9 (vgl. Abbildung 5.17) wurde die Schicht in immer derselben Höhe von etwa 5 km bei fünf Flügen innerhalb von

neun Tagen jedes Mal beobachtet. Auch der Verlauf der Massenverhältnisse ist ähnlich zu dem Verlauf in den beiden zuvor beschriebenen Messungen: auf den untersten Flugniveaus liegt der Anteil der Schwefelsäure deutlich unter 50 %, für die mittleren Flugniveaus erhöht sich das Verhältnis auf 78 % in der Schwefelsäureschicht (13:10-13:40 UTC) und auf 82 % in den Flugflächen darüber (13:40-14:05 UTC), übersteigt dann wieder den Wert 1 in den obersten Flugflächen auf Grund von instrumentellen Problemen, im obersten Flugniveau werden diesmal aber erstaunlich hohe Aerosolkonzentrationen angetroffen, der Schwefelsäuremassenanteil liegt hier wieder bei rund 80 %, gleichzeitig sind die H₂SO₄-Volumenmischungsverhältnisse mit über 150 pptv (s. Abbildung 5.17) die größten Werte, die in dieser Höhe angetroffen wurden. Nach dem Abstieg der Cessna auf 1 km Höhe (Grenzschicht) sinken die Massenmischungsverhältnisse auf 1 %, hier könnte der Schwefel wieder als Ammoniumsulfat vorliegen. Selbst, wenn man eine Unsicherheit von 50% berücksichtigt, so zeigen die Messungen deutlich, daß oberhalb einer Höhe von etwa 4 km die Aerosolpartikel < 1.3 µm zum größten Teil aus Schwefelsäure bestehen.

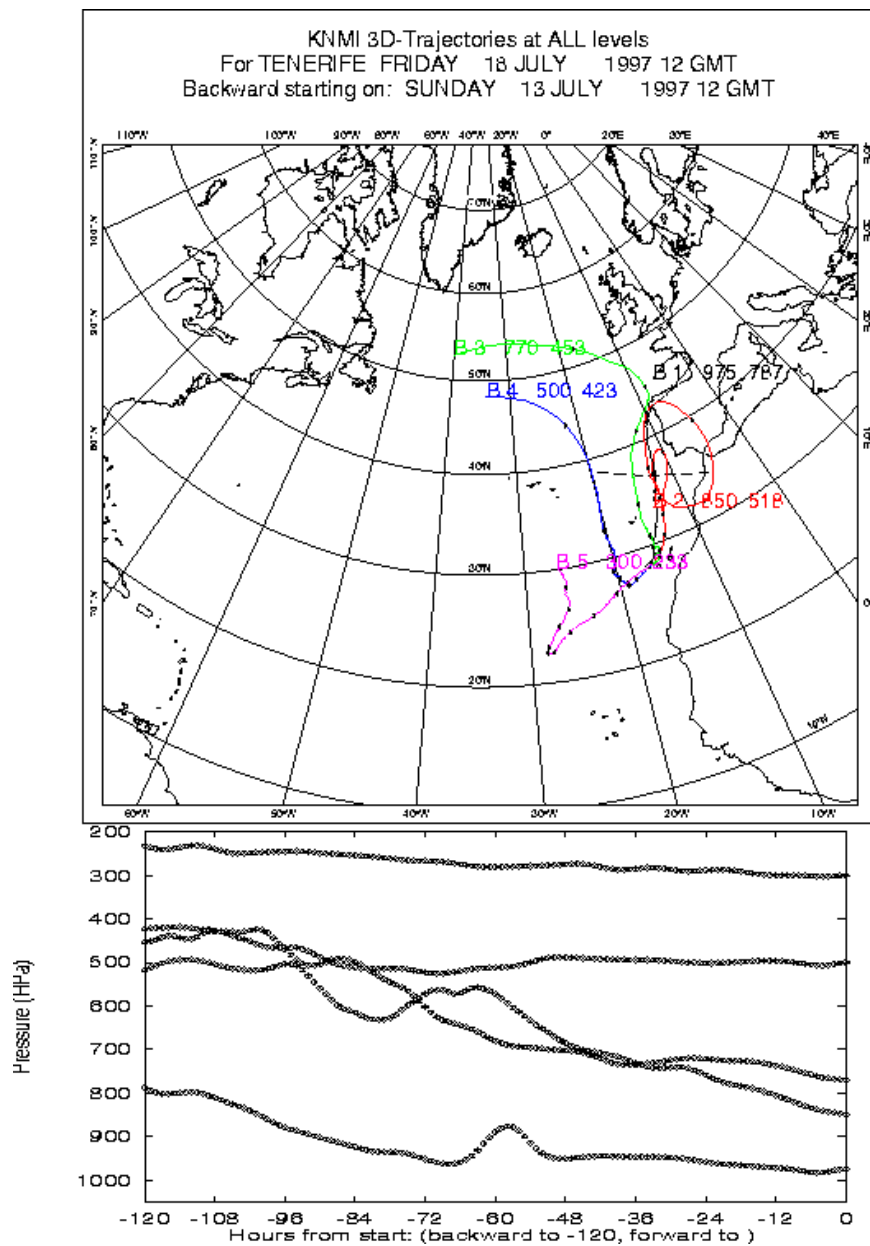


Abbildung 5.16: Rückwärtstrajektorien der Luftmassen für den zehnten Meßflug.

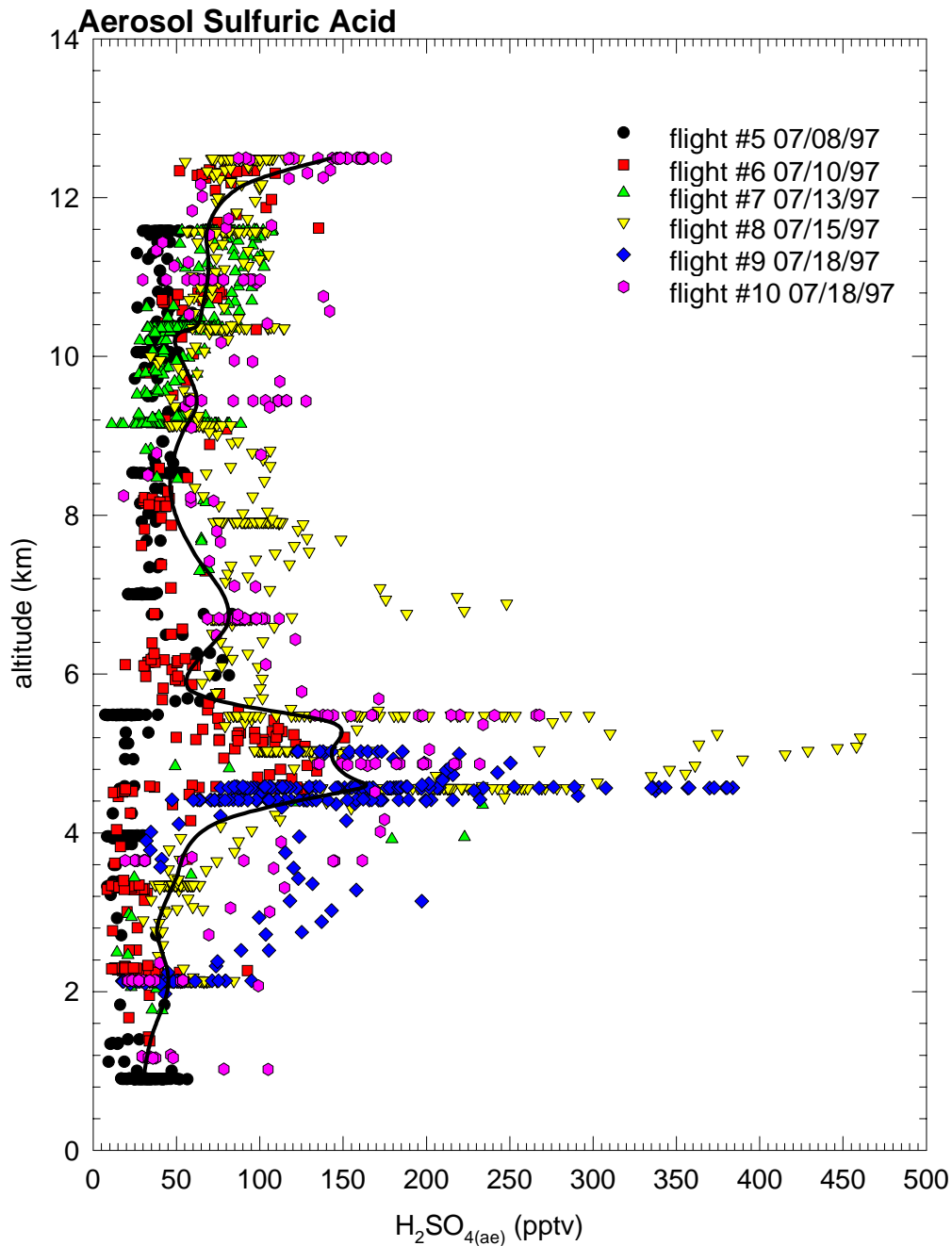


Abbildung 5.17: Gesamtdatensatz der Aerosol-Schwefelsäuremessungen der Flüge 5-10 als Vertikalprofile. Die schwarze Linie gibt die Mittelwerte aller Flüge an.

Abbildung 5.17 zeigt den Gesamtdatensatz der VACA-Daten im Überblick als Vertikalprofil. Man sieht, daß die Mischungsverhältnisse der Schwefelsäure in der H_2SO_4 - H_2O -Aerosolschicht in 5 km Höhe die sonst typischen Werte von 20 - 100 pptv um einen Faktor 5 - 10 übersteigen. Die Schwefelsäureschicht wurde innerhalb von 9 Tagen fünf Mal beobachtet. Die Luftmassentrajektorien für die 500 hPa Druckfläche (ca. 5.4 km) kommen dabei aus den unterschiedlichsten Richtungen: am 10. 7. von Osten, am 13.7 von Westen, am 15.7. von Westen, und am 18.7. aus Norden (vgl. Abbildung 5.16). Wegen der verschiedenen Trajektorien kann auch ausgeschlossen werden, daß es sich um eine "Abluftfahne" der

Kanarische Inseln handelt, zumal auch die anderen Messungen, wie SO₂ und Aceton, nichts dergleichen andeuten.

Die teilweise sehr scharf begrenzten H₂SO₄-Schichten (s. z. B. die dünne, aber markante Schicht in 7 km Höhe Abbildung 5.11) machen auch deutlich, daß es sich bei der Freien Troposphäre nicht generell um ein vertikal gut durchmischtes System handelt. Weiterhin sei darauf hingewiesen, daß solch eng begrenzte Schichten mit einer Filtermessung, wegen der unzureichenden Zeitauflösung (mind. 15 min. in der Freien Troposphäre), wohl nicht aufgespürt werden könnten. Die in der Abbildung eingetragene schwarze Linie stellt die Mittelung der Meßdaten aller sechs Flüge zusammen dar.

Die relativ niedrigen SO₂-Konzentrationen von etwa 30 pptv bei gleichzeitig hohen H₂SO₄-, Aerosol-, und Ozonkonzentrationen in der Aerosolschicht deuten darauf hin, daß es sich nicht um Luftmassen handelt, die kurz zuvor anthropogen verschmutzt wurden und dann aus der Grenzschicht vertikal herauftransportiert wurden. Stattdessen könnte es sich bei den vertikal scharf begrenzten Aerosolschichten vielleicht um Luftmassen handeln, in denen ursprünglich Wolken vorhanden waren. In diesen Wolken wurde SO₂ in der flüssigen Phase zu SO₄²⁻-Ionen oxidiert ("cloud processing"). Anschließend verdunsteten die Wolken wieder und die H₂SO₄-haltigen Aerosolpartikel blieben als nichtvolatile Residuen zurück.

Die Partikelmessungen des MISU zeigen weiterhin, daß es sich wirklich um eine Aerosolschicht handelt. Wie man an den Vertikalprofilen (Abbildung 5.11) gesehen hat, nimmt unterhalb der H₂SO₄-Schicht auch die Partikelkonzentration deutlich ab. Allein von den VACA-Messungen her wäre es auch denkbar, daß die Partikelkonzentration zur Erdoberfläche hin ständig zunimmt, das Aerosol unterhalb von 4 km aber schon neutralisiert ist. Durch die Partikelmessung wird belegt, daß dies nicht der Fall ist.

Der Datensatz der H₂SO₄-Messungen der ACE-2 Kampagne ist auf dem ACE-2 Datenserver abgelegt. Dieser ist zur Zeit für alle Teilnehmer der ACE-2 Kampagne zugänglich. Der äußerst umfangreiche Gesamtdatensatz aller im Rahmen von ACE-2 durchgeführten Messungen wird ab Juni 1999 öffentlich zugänglich unter den Internetadressen "<http://ace2.ei.jrc.it:8181/>" oder "<http://rea.ei.jrc.it/~vandinge/ace2/ace2main.html>".

5.4.2 Vergleich der ACE 2 VACA-Messungen mit anderen Messungen und Modellen

Leider gibt es weder globale Satellitenmessungen zum Schwefelsäure- bzw. Sulfatanteil des Aerosols der Freien Troposphäre, wie es sie für die Stratosphäre gibt (z.B. [Yue94], [Wan89]), noch gibt es systematische, globale in-situ Messungen, wie sie ebenfalls für die Stratosphäre [Sed83] oder für die Grenzschicht (Netzwerke von Bodenmeßstationen [Scha87]) vorhanden sind. Auch eine aktuelle Zusammenstellung der bisherigen in-situ Einzelmessungen fehlt. Modellrechnungen zum globalen troposphärischen Schwefelhaushalt sind hingegen zahlreicher [Lan91], [Fei96], [Ben94]. Im folgenden Abschnitt wird versucht, die oben vorgestellten Messungen mit anderen in-situ Messungen und mit Modellrechnungen zu vergleichen.

Murphy et al., 1998, beobachten in ihren flugzeuggetragenen Messungen mit einem Laser-Ionisations-Massenspektrometer zur Partikel Analyse (PALMS) einen signifikanten Anteil an organischen Verbindungen im Aerosol der Freien Troposphäre. Ihre Messungen fanden in Höhen zwischen 5 und 19 km über den USA, der Karibik und Mittelamerika im April und Mai 1998 statt. Diese Messungen sind zwar nicht quantitativ, dennoch können sie durch den Vergleich mit stratosphärischen Spektren feststellen, daß das Troposphärische Aerosol in ihren Messungen zwar Schwefelsäure enthielt, diese aber nicht unbedingt die dominante Aerosolspezies war [Mur98a].

Von *Novakov et al.*, 1998, wurden Messungen an Bord eines C-131 A Forschungsflugzeugs an der Ostküste der USA beschrieben, durchgeführt mit einem Nephelometer, einem Absorptions-Photometer und Filtersammlern. Die Meßdaten wurden im Rahmen der

Kampagne TARFOX im Juli 1996 in Höhen zwischen 0.5 und 3 km aufgenommen. Die Daten zeigen, daß im Durchschnitt das Aerosol zu 50 Gew.-% aus organischen Verbindungen besteht, und daß der organische Anteil mit der Flughöhe zunimmt. Da diese Messungen jedoch unterhalb der Flughöhen lagen, in denen vom VACA-System ein dominanter H_2SO_4 -Anteil festgestellt wurde, stehen auch diese Messungen nicht unbedingt im Widerspruch zu den ACE-Messungen. Auch der absolute Betrag der Aerosolgesamtmassen zwischen 0.5 und $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegt zwar höher als die meisten von uns gemessenen Werte, ist aber möglicherweise auch in der geringeren Meßhöhe begründet [Nov98].

Clarke, 1993, führte Messungen mit mehreren CN-Countern und OPCs (inklusive Volatilitätsuntersuchungen des Aerosols bei verschiedenen Temperaturen) in der FT in Höhen von 8-12 km über dem gesamten Pazifik (ca. 35.000 Meßkilometer wurden mit der NASA DC-8 im Rahmen des GLOBE 2 Projektes zurückgelegt) durch. Hierbei stellte er mit Hilfe der Messungen der Volatilität der Partikel fest, daß das Aerosol hauptsächlich aus Schwefelsäurepartikeln besteht. In Vertikalprofilen am Anfang und Ende der Meßflüge wurden außerdem markante Aerosolschichten beobachtet. Die Aerosolgesamtmassen für 8-12 km Meßhöhe liegen zwischen 0.01 und $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Diese Messungen passen genau in das durch unsere Messungen während der ACE 2 Kampagne gewonnene Bild. [Cla93].

Langzeitmessungen mit Filterproben, die am Mauna Loa Observatory, Hawaii, von Holmes et al., 1997, durchgeführt wurden, zeigen, daß das Aerosol der mittleren Freien Troposphäre im Jahresmittel zu 50 Gew.-% aus Sulfaten besteht. Die anderen 50 % werden Staubpartikeln zugeschrieben, die mit starken jahreszeitlichen Schwankungen aus Asien herantransportiert werden. Die Masse des Aerosolsulfats liegt zwischen ~ 0.01 und $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mit einem Zwei-Jahres-Mittelwert von $0.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [Hol97].

Messungen der Aerosolkomposition mit Hilfe von elektronenmikroskopischer Analyse, sowie Röntgen-Spektrometrie, nachdem die Partikel mit Impaktoren gesammelt worden waren, wurden von Sheridan et al., 1994, veröffentlicht. Die flugzeuggetragenen Messungen zeigen für Höhen von 8.6-12.7 km einen stark dominierenden Anteil von Sulfat-Aerosolpartikeln von ~ 90 % der Aerosolpartikel [She94].

Bei flugzeuggetragenen Lidarmessungen im Rahmen der PEM West-B Kampagne, durchgeführt in der Umgebung der Philippinen, konnten die Aerosoldaten oberhalb von 4 km jeweils am besten durch Schwefelsäure-Wasser-Aerosol erklärt werden [Red98].

Dibb et al., 1998, berichten von Sulfat-VMRs (Volume Mixing Ratios) aus Filtermessungen über Nordamerika, die während der SUCCESS Kampagne gewonnen wurden. Als Mittelwerte erhalten diese Autoren 78, 36 und 44 pptv in den Höhenbereichen 4-8, 8-10 und >10 km. Diese Werte vergleichen sich gut, bzw. liegen etwas niedriger als die von uns gemessenen Werte (vgl. Abbildung 5.17). In einzelnen Filterproben finden sie Maximalwerte von 300-400 pptv SO_4^{2-} [Dib98]. Flyger et al., 1976, finden im Höhenbereich 2-7 km über dem Nordatlantik SO_4^{2-} VMRs von 20-450 pptv, im Mittel liegen die Werte bei 66 pptv [Fly76].

Aus dem globalen Modell für den troposphärischen Schwefelkreislauf von Langener und Rodhe, 1991, liest man für den Höhenbereich 2-12 km auf 30° Nördlicher Breite für alle betrachteten Modellszenarien Werte um 100 pptv ab. Als Mittelwert für den Nordatlantik in 2-7 km Höhe wird ein Wert von 94 pptv angegeben. Ebenso liest man aus den in den Modellrechnungen von Fechner et al., 1996, gegebenen Jahresmitteln für 30° Nördliche Breite mittlere Sulfatwerte von 100 pptv ab. Die Rechnungen von Benkovitz et al., 1994, in denen der Sulfatgehalt der Troposphäre über dem Nordatlantik für die Monate Oktober und November 1986 modelliert wird, bestimmen für 30°N und 40°W ebenfalls Werte von ~ 100 pptv für den gesamten Höhenbereich [Lan91], [Chi96], [Fei96], [Ben94]. Der Vergleich der Modellrechnungen, die über Jahreszeiten und Längengrade hinwegmitteln, mit einzelnen in-situ Messungen ist sicher nicht direkt möglich. Die Werte zeigen jedoch, daß die vom VACA-

System gemessenen Schwefelsäurekonzentrationen durchaus im Bereich der Erwartungen liegen. Eine starke Schichtung des Sulfats sagt allerdings keines der Modelle voraus. Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die Werte sowohl im Bereich anderer, bedingt vergleichbarer, in-situ Messungen, als auch im Bereich der Erwartungen von Modellrechnungen liegen. Unsere Messungen unterstützen die von den meisten Autoren befürwortete These, daß das Aerosol der Freien Troposphäre von Schwefelsäure, bzw. Sulfat dominiert wird. Ob die durch zwei Publikationen in jüngster Zeit geäußerte These, daß das Aerosol der Freien Troposphäre auch zu signifikanten Anteilen organische Verbindungen enthält, richtig ist, wird mit diesen Messungen nicht widerlegt, aber auch nicht unterstützt.