

9 Zusammenfassung

Aerosolpartikel sind in der Atmosphäre von vielfältiger Bedeutung. Sie bestimmen die optischen Eigenschaften der Atmosphäre einschließlich des Strahlungshaushaltes der Erde. Des Weiteren wirken sie als Kondensationskeime, auf denen sich Wolkenröpfchen und nachfolgend Regentröpfchen bilden können. Aerosole sind auch als chemische Systeme anzusehen, an denen homogene und heterogene Reaktionen stattfinden. Und schließlich werden über Aerosole sowohl feste als auch flüchtige Stoffe teilweise über große Entfernungen transportiert, bevor sie deponieren. Mit zunehmenden anthropogenen Emissionen – besonders aus den Schwellenländern – wird der Einfluss der Aerosolzusammensetzung auf das Klima weiter steigen. Daher sollte im Rahmen dieser Arbeit, die aus BMBF-, EU- sowie US-amerikanischen Forschungsmitteln gefördert worden ist, die Variabilität der Zusammensetzung der anorganischen Aerosole in küstennahen Gebieten der Nordsee und Ostsee untersucht werden.

Probenahmen anorganischer Inhaltsstoffe im Aerosol mit Filterkaskaden und Denudern sowie Messungen der Größenverteilung der Komponenten mit BERNER-Impaktoren wurden in 11 intensiv durchgeführten Feldexperimenten auf Forschungsschiffen und an Küstenstationen unternommen. Dabei beprobte Filter und Denuder wurden am Probenahmeort verschlossen, nachfolgend im Labor eluiert und auf die wichtigsten Ionen analysiert. In den wässrigen Lösungen wurden mittels Ionenchromatographie und Leitfähigkeits-/UV-Detektion die Anionen Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-} gemessen. NH_4^+ wurde mit der Gasdiffusionsmethode und photometrischer Detektion an einem Fließinjektionsanalysator bestimmt. Weiterhin wurden die Extrakte am Flammen-Atomemissions- und Atomabsorptions-Spektrometer auf Na^+ , K^+ bzw. Ca^{2+} und Mg^{2+} analysiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Analyseverfahren sehr gut geeignet ist, Aerosolkonzentrationen in Gebieten der Nordsee und Ostsee zu bestimmen, wo abwechselnd anthropogen stark belastete Luftmassen und gering konzentrierte Hintergrundaerosole auftreten. Im Rahmen dieser Arbeit entstand ein Datensatz von über 860 Aerosolprobenahmen mit Filterkaskaden und Denudern sowie 86 Impaktorprobenahmen.

Qualität der Probenahmen

Das Problem der Fraktionierung des Aerosols durch nicht definierte Vorabscheidung von groben Partikeln wie Seesalz und Mineralstaub wurde anhand quasi-isokinetischer Probenahmen untersucht, bei denen die Sammeleffizienz für Seesalz um 26 % und für Mineralstaub um 44 % erhöht werden konnte. Es

wurde jedoch eine Anfälligkeit der quasi-isokinetischen Probenahme gegenüber feinen Nebeltröpfchen und Nieselregen festgestellt. Für die nicht-isokinetische Probenahme mit Filterkaskaden ist eine gute Sammeleffizienz für Partikel mit Durchmessern bis ca. 8 μm gegeben. Das genaue Ausmaß der Vorabscheidung variiert mit der Windgeschwindigkeit.

Durch vergleichende Messungen wurden die Fehler der Probenahme mit identischen und unterschiedlichen Geräten sowie unterschiedlichen Probenahmemethoden ermittelt. Besonders wichtig wurden Ergebnisse einer Interkalibrierung von Probenahmen unseres Instituts und des schwedischen Umwelt- und Forschungsinstituts Göteborg in Preila/Litauen 1996. Systematische Abweichungen zwischen beiden Systemen deuten auf eine Unterschätzung von NH_3 ($\sigma_{\text{NH}_3}=60\%$) und eine Überschätzung von NH_4^+ ($\sigma_{\text{NH}_4^+}=12\%$) der schwedischen Messungen gegenüber den Messungen dieser Arbeit. HNO_3 und NO_3^- wurden vergleichsweise in guter Übereinstimmung zwischen beiden Analyseverfahren bestimmt ($\sigma_{\text{HNO}_3}=23\%$, $\sigma_{\text{NO}_3^-}=17\%$). Als Folge der Interkalibrierung wurden im Rahmen von Netzwerkstudien und Experimenten nach dem LAGRANGE-Prinzip identische Probenahmegeräte verwendet und die Analyse gleicher Filter und Denuder in einem Labor durchgeführt. Dies war zwingend erforderlich, um einen konsistenten Datensatz atmosphärischer Aerosolkonzentrationen zu erstellen.

Insgesamt wurden in allen Experimenten dieser Arbeit an jeder Station Filterkaskaden gleicher Bauart und nur leicht unterschiedliches Filtermaterial zur Probenahme eingesetzt, mit denen im Feldexperiment Standardabweichungen $< 10\%$ für die meisten Aerosolspezies gewährleistet werden konnten. Größere Abweichungen ergaben sich für Probenahme der Gase NH_3 (11%) und HNO_3 (16%) mit Annular-Denudern und nachfolgende Analyse.

Durch eine nicht definierte Vorabscheidung grober Partikeln und auf Grund unerwartet hoher Mineralstaubkonzentrationen wurden bei der Interkalibrierung in Preila große Standardabweichungen bei Ca^{2+} und Mg^{2+} zwischen Messungen mit identischen Filterkaskaden festgestellt. Sehr hohe Mineralstaubkonzentrationen scheinen jedoch ein besonderes Charakteristikum des Experimentzeitraums in Preila 1996 gewesen zu sein.

Regionale Variabilität der Aerosolzusammensetzung

Über die Jahre 1994 bis 1998 wurde eine Vielfalt verschiedener Feldexperimente mit unterschiedlichen Probenahmestrategien durchgeführt, deren Ergebnisse in dieser Arbeit diskutiert werden.

Unterschiede atmosphärischer Konzentrationen und der Zusammensetzung des Aerosols wurden statistisch ausgewertet und bezüglich der Qualität regionaler Luftmassen sowie meteorologischer Transportbedingungen untersucht. Dabei profitierte diese Arbeit von der Möglichkeit, an interdisziplinären und internationalen Projekten teilzuhaben, die ihre Schwerpunkte im Bereich der Deutschen Bucht/Nordsee, in der westlichen und besonders in der südöstlichen Ostsee setzten. So wurde es möglich, die regionalen Unterschiede der Zusammensetzung des Aerosols zu diskutieren. Z.B. wurden mit zunehmender Distanz zu den westeuropäischen NO_x -Emissionsschwerpunkten entlang einer West-Ost-Messachse in den genommenen Proben abnehmende HNO_3 -Konzentrationen analysiert.

Andererseits wurden bei zeitgleichen Probenahmen in der Nordsee und in der Ostsee über eine Distanz von ca. 200 km über die Halbinsel Schleswig-Holstein/Dänemark hinweg korrelierte Zeitserien der Konzentration anthropogener Aerosolbestandteile gemessen. Daran ist zu erkennen, dass diese Stationen kaum von lokalen Quellen beeinflusst wurden. Vielmehr bestimmte die Großwetterlage über Mittel- und Nordeuropa die Herkunft der Luftmassen und damit die Zusammensetzung des Aerosols.

Vergleich von Messungen mit Modellrechnungen

Mit dem Datensatz der hier vorgestellten Messungen wasserlöslicher anorganischer Aerosolinhaltsstoffe im Bereich der Deutschen Bucht konnte das mesoskalige Atmosphärenmodell METRAS im Rahmen des interdisziplinären BMBF-Meeresforschungsprojektes KUSTOS bezüglich der Zusammensetzung und Deposition mariner und sekundärer Aerosolpartikel initialisiert und validiert werden (VON SALZEN 1997).

Auch die Zeitserien der Aerosolkonzentrationen, die während zwei intensiver Netzwerkstudien an vier Küstenstationen rund um die zentrale Ostsee gemessen wurden, konnten hier zum intensiven Vergleich mit berechneten Werten des HIRLATAR-Modells vom Meteorologischen Institut Helsinki (Finnland) herangezogen werden (HONGISTO et al. 1999, SCHULZ et al. 1999b).

Die besten Übereinstimmungen zwischen dem HIRLATAR-Modell und Messungen wurden für HNO_3 und NO_3^- festgestellt. Das Modell berechnet für diese Spezies die richtige Größenordnung und den richtigen Trend sowie die gleiche Variabilität und Amplitude zwischen minimalen und maximalen Werten. Zeitweise Überschätzungen der atmosphärischen NO_3^- -Werte wurde an der Station HOB auf Gotland (Schweden) beobachtet, einer weit von West-Europa entfer-

ten Region mit niedrigen lokalen NO_x -Emissionen. Gleichzeitig wurde an dieser Station die beste Übereinstimmung zwischen Modell und den Messungen der Nassdeposition (D. SOPAUSKIENE, persönliche Mitteilung, Vilnius/ Litauen) erzielt. Zu überprüfen ist, inwieweit das Modell die trockene Deposition von NO_3^- über See unterschätzt. Die berechneten Konzentrationen von NH_x stimmen ebenfalls gut mit Mess-ergebnissen zweier voneinander unabhängigen Probenahmen des schwedischen Umweltinstituts Göteborg und dieser Arbeit überein. Die berechneten gasförmigen NH_3 -Konzentrationen waren jedoch drastisch größer als die gemessenen. Gleichzeitig waren die berechneten NH_4^+ - und SO_4^{2-} -Werte in ähnlichem Ausmaß zu gering. Es bleibt zu überprüfen, inwieweit die Bildung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aus NH_3 und $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ im Modell unterbewertet wird. Mit der Erstellung einer Datenbank (siehe Anhang) soll die Verwendung der Messergebnisse für weitere Anwendungen und Vergleiche mit Modellen ermöglicht werden.

Zusammensetzung des Aerosols

Für die gemessenen Aerosolkonzentrationen wurde die Ionenbilanz bezüglich der partikulären Fraktion auf den Partikelfiltern untersucht. Unter Berücksichtigung von nicht gemessener Säure und Hydrogencarbonat bzw. organischer Anionen konnten die wichtigsten Ionenspezies bzw. Ionenpaare im Aerosol identifiziert werden. Dabei gemachte Annahmen werden von den gemessenen Größenverteilungen sowie diversen Befunden anderer Forschungsgruppen gestützt. Diese neue Betrachtungsweise für Salze im Aerosol spiegelt eine externe Mischung von Komponenten im Aerosol vor. Bei hohen Luftfeuchtigkeiten liegen die Aerosolpartikel aber in Form von konzentrierten Multiionen-Lösungströpfchen vor. Es war jedoch das Ziel, ein verbessertes Verständnis für die heterogenen chemischen Prozesse in der Atmosphäre sowie für Quellen und Senken von Spezies im Aerosol zu gewinnen.

Für die auf den Partikelfiltern gemessenen Bestandteile wurden, ausgehend von konstanten Ionenverhältnissen im Meerwasser, die Anteile von Seesalz, umgewandeltem Seesalz, Mineralstaub und der Feinstaubkomponenten NH_4NO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ im Aerosol bestimmt. Infolge schrittweiser Berechnung der Salzkonzentrationen bleibt am Ende oft ein Rest NS-SO_4^{2-} , welcher als H_2SO_4 bzw. unvollständig neutralisiertes NH_4HSO_4 interpretiert wird. Sofern innerhalb eines Kationenüberschusses überschüssiges NH_4^+ gefunden wurde, wurde auf die Präsenz von organischen Anionen geschlossen. Aus parallelen Messungen wurde für die Herleitung der Komponentenzusammensetzung ein Fehler von maximal 13 % für NaNO_3 bestimmt. Für die anderen Komponenten war die Übereinstimmung besser.

Ergebnisse der Prozess-Studien

Vertikale und horizontale Konzentrationsprofile konnten nicht nur für die Gase HNO_3 und NH_3 , sondern auch für partikelförmige Bestandteile im Aerosol untersucht werden. Dabei reflektiert die Zusammensetzung des Aerosols einen bestimmten Zustand der Luftmasse, an dem sich das relative Alter sowie die Nähe zu Quellen und Senken von Aerosolspezies erkennen lassen.

Seesalz und Natriumnitrat

Die Nähe zum Meerwasser wird im Aerosol durch vertikal nach unten zunehmende Seesalzkonzentrationen reflektiert, wenn frisches Seesalz freigesetzt wird. Die Reaktion von Seesalz mit HNO_3 bedingt in diesem Fall nach oben abnehmende Konzentrationen von NaNO_3 und HCl bei gleichzeitig zunehmenden HNO_3 -Werten. Eine derartige Situation konnte auf der Insel Östergarnsholm bei der schwedischen Insel Gotland (GOT) bestimmt werden. Überwiegt die Deposition, nehmen die Seesalzkonzentrationen zur Wasseroberfläche ab, und es

bildet sich ein Depositionsprofil für Grobstaub aus. In der dänischen Beltsee (VIN) wurden vertikale Konzentrationsprofile gemessen, bei denen beide Phänomene offensichtlich zusammen wirkten und gekrümmte Profile mit minimalen Werten für Seesalz, NaNO_3 und HCl in 5 m Höhe über der Wasseroberfläche bestimmt wurden. Oberhalb wurden Depositionsprofile für Grobstaub gemessen.

Die Stationen in der Nordsee und in der Ostsee waren von anthropogenen Emissionen insofern geprägt, dass Seesalz teilweise vollständig, im Mittel aber zu 30 % zu NaNO_3 umgewandelt war. Bei geringen Seesalzvorkommen, durch welchen der abnehmende Salzgehalt im Ostseewasser angezeigt wird, wurden an den Stationen GOT und HOB im Bereich des Gotlandbeckens die höchsten Umwandlungsraten für Seesalz im Aerosol festgestellt. Dies ist ein unerwartetes Ergebnis, da beide Stationen sehr wenig von NO_x -Emissionen aus dem Kfz-Verkehr beeinflusst wurden.

Mineralstaub

Basische Mineralstaubpartikel können ähnlich wie Seesalz mit freien atmosphärischen Säuren reagieren (z.B. DENTENER et al. 1996). Besonders während der Netzwerkstudie im Sommer 1997 wurden an den Stationen in der Ostsee relativ große Vorkommen an Mineralstaub bestimmt, die in ähnlichem Ausmaß mit HNO_3 reagiert hatten wie Seesalz. Bei geringen atmosphärischen Konzentrationen im Winter 1998 lag Mineralstaub weitgehend transformiert vor.

Salpetersäure

Freie HNO_3 hat eine kurze Aufenthaltsdauer im Aerosol. Da die Säure gut wasserlöslich ist, deponiert sie schnell auf der Meeresoberfläche. Außerdem kann HNO_3 mit NH_3 in einer Gas-Gas-Reaktion unter Partikelbildung neutralisieren. Mit Seesalz oder Mineralstaub findet die Neutralisation über eine Gas-Partikel-Reaktion statt. In dieser Arbeit bestätigen sich die Erkenntnisse von LAMMEL (1997), nach denen die Bildung von NH_4NO_3 im Feinstaub bei niedriger Temperatur und hoher Luftfeuchtigkeit die Deposition der oxidierten Stickstoffverbindungen verzögert. Ob die Bildung von NaNO_3 in groben Partikeln zu einer verstärkten Deposition gegenüber der freien HNO_3 im Aerosol führt, ist nicht geklärt und wird in der Literatur konträr diskutiert (LAMMEL 1997, PRYOR et al. 1999). Dies ist für den atmosphärischen Eintrag von N-Verbindungen wichtig, weil eine verlängerte Aufenthaltsdauer im Aerosol die breitere Verteilung dieser Spezies bis in anthropogen wenig beeinflusste Regionen zur Folge hat.

Aufgrund unterschiedlicher Bildungsmechanismen am Tag und bei Nacht wurden für HNO_3 und das Reaktionsprodukt NaNO_3 ein signifikanter Tag-Nacht-Gang der Konzentrationen an der Küstenstation WHA festgestellt. Auch darin spiegelt sich die Kurzlebigkeit dieser Spezies im Aerosol wider.

Ammoniak und Ammonium

NH_3 -Emissionen vom Erdboden und von der Meeresoberfläche konnten bei Messungen vertikaler Konzentrationsprofile auf der Ostseeinsel Östergarnsholm (GOT) bzw. bei zeitgleicher Probenahme auf den Forschungsschiffen PAP und AVH in der Ostsee und nachfolgender Analyse festgestellt werden.

In der Nordsee wurden bei LAGRANGE-Experimenten ansteigende NH_3 -Werte beim Transport der Luft von der Deutschen Bucht zur Küste gemessen, die ebenfalls auf Emissionen aus der Wattfläche bzw. Salzwiesen und dem Meerwasser zurückgehen. Umgekehrt wurden bei ablandigem Wind stark abnehmende Konzentrationen bestimmt, welche die starke NH_3 -Quelle an der Küstenstation sowie die Deposition von NH_3 auf dem Meerwasser reflektieren.

Eine Saisonalität der NH_x -Konzentrationen wurde von zum Teil sehr hohen NH_3 -Vorkommen lokalen Ursprungs überdeckt. Das Verhältnis von gasförmigen NH_3 zu partikulärem NH_4^+ steigt mit zunehmender Temperatur, was nur zum Teil auf die Zersetzung von instabilem NH_4NO_3 im Aerosol, insbesondere aber auf die zunehmende NH_3 -Quellstärke der Böden bei hohen Temperaturen zurückgeführt werden kann.

Ammoniumnitrat

NH_4NO_3 ist ein leicht zersetzliches Salz, das nur bei niedrigen Temperaturen und hoher relativer Luftfeuchtigkeit im Aerosol partikulär vorliegt. Aus den Analysen der Probenahmen der Netzwerkstudie im Sommer 1997 ging hervor, dass dieses Salz nur in sehr geringen Konzentrationen im Aerosol vorlag. Dagegen wurde NH_4NO_3 während der Netzwerkstudie im Winter 1998 bisweilen zum dominierenden Bestandteil im Aerosol. Die größere Stabilität des Salzes während der kalten Jahreszeit wird auch daran deutlich, dass auf den Backup-Nylonfiltern der Küstenstationen kein auf die NH_4NO_3 -Zersetzung zurückgehendes NO_3^- gemessen werden konnte. Nur in den auf den Forschungsschiffen genommenen Proben, wo die relative Feuchtigkeit geringer war als an den Küstenstationen, wurden geringe Mengen flüchtiges NO_3^- analysiert. An allen Stationen der Netzwerkstudie wurde ein deutlicher Bezug von NH_4NO_3 zu westlichen Winden festgestellt, worin wieder die besondere Quellstärke Westeuropas für NO_x -Emissionen reflektiert wird.

Ammoniumsulfat

Im Sommer 1997 wurde die Aerosolzusammensetzung an allen den vier Stationen der Netzwerkstudie von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dominiert. In Luftmassen aus allen Windrichtungen wurde dieses Salz gleichermaßen bestimmt und stellte in diesem Zeitraum eine Art Hintergrundaerosol für den mitteleuropäischen Raum dar. Im Winter wurde weniger $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gemessen, dessen Vorkommen verglichen mit NH_4NO_3 eher an südöstliche Winde gekoppelt war. Dieser Befund entspricht einem Emissionskataster (EMEP 1998), nach dem die stärksten SO_2 -Emissionen in Zentraleuropa stattfinden.

Im LAGRANGE-Experiment in der Deutschen Bucht konnten keine Konzentrationsänderungen für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ über eine Distanz von 60 km zwischen der Küste und dem Forschungsschiff festgestellt werden. Daran zeigt sich die lange Aufenthaltsdauer dieser feinen Partikel im Aerosol. Betrachtet man diese Komponente als konservativen Tracer im Aerosol, kann für die LAGRANGE-Experimente festgestellt werden, dass abnehmende bzw. zunehmende Konzentrationen anderer Spezies durch lokale Senken, Quellen, Deposition oder Reaktionen zu erklären sind.

Insgesamt ergibt sich mit der vorliegenden Arbeit ein konsistentes Bild der anorganischen Zusammensetzung des Aerosols von der Deutschen Bucht bis in die östliche zentrale Ostsee. Von besonderer Bedeutung ist die durchgängige Präsenz von NaNO_3 im marin geprägten Aerosol der Küstenregionen.

Summary

Aerosol particles play different roles in the atmosphere. They affect climate by changing the radiative budget of the atmosphere. They take part in biogeochemical cycles of nutrients and can be long range transported. Aerosol particles can act as condensation nuclei forming clouds and possibly provoking rain events. Also heterogeneous and homogeneous chemical reactions can take place in aerosol systems. With ongoing anthropogenic emissions it is of growing interest to investigate the variability of the aerosol composition.

This work presents the results of aerosol measurements carried out during the years 1994-1998 in the frame of international and interdisciplinary projects. Samples were taken with filter packs and denuders at several coastal stations and on research vessels in regions of the North Sea and Baltic Sea. Special interest was devoted to possible sampling errors. An intercalibration in Preila/Lithuania 1996 was undertaken which allowed to quantify the sampling error and revealed the importance of using identical sampling equipment to get a consistent data set from different regions. Such a data set was acquired for different stations to be discussed in terms of their regional and seasonal characteristics. Statistical tests were applied to establish significant concentration differences. Higher nitrate concentrations were measured in the German Bight as compared to eastern Baltic stations. This corresponds to the distance of the latter stations to the major traffic emissions (NO_x) in western Europe. On the other hand measurements undertaken at the same time in the North Sea and in the Baltic Sea show similar aerosol component concentrations. This may be explained by the great influence of meteorological conditions over Europe and only small influence of local sources.

A database including all measurements from this work may be used for further applications and comparisons with modelling results. Experimentally derived concentration time series around the central Baltic Sea were compared with calculated aerosol data provided by the Finnish Meteorological Institute Helsinki. Good agreement between modelled and measured nitrate and nitric acid concentrations was found. At the same time the model seems to underestimate the formation of ammonium sulphate in aerosol particles.

The ion balance of the particulate fraction was investigated. While protons were not measured, a lack of cations in some samples indicated that the aerosol was likely acidic. In other samples an excess of cations points to the presence of carbonates and/or organic anions, both of them being not analysed. By considera-

tion of such missing components anions and cations could be paired to show the major aerosol salt and acid components present in the atmosphere. This approach towards the aerosol composition based on an ion balance reflects an external mixture of aerosol particles. It should be noted that the atmospheric aerosol might be better described as highly concentrated solution droplets. However, this illustrative view on the aerosol reflects the knowledge about heterogeneous reactions as well as about sources and sinks in the atmosphere.

The photolytical formation mechanism of nitric acid provoked significantly higher concentrations of both, the free acid and its reaction product sodium nitrate during day compared to night time. This was found at the coastal station Westerhever reflecting also the short life time of these species in the atmosphere.

Depending on temperature and humidity of the air ammonium nitrate is more or less stable in the aerosol. During the summer network study 1997 in the Baltic Sea it was only measured in small concentrations. But at low temperatures during the winter network study 1998, ammonium nitrate was more stable and even dominated the aerosol composition. At the four coastal network stations highest concentrations of ammonium nitrate were mainly related to westerly winds, whereas ammonium sulphate was measured in higher concentrations with southeasterly winds. This might be due to higher source strengths of NO_x in western and SO_2 in south eastern European source regions.

Vertical concentration profiles up to 10 m above sea level were measured for gaseous nitric acid and ammonia as well as for sea salt and sodium nitrate. While sea salt was emitted from the water surface its aerosol concentrations decreased with the height. The reaction of sea salt with nitric acid was reflected by also decreasing concentrations of sodium nitrate and hydrochloric acid but increasing concentrations of nitric acid. Most profiles show deposition gradients for ammonia. But in some cases ammonia emissions from the ground or from the sea water were indicated by concentration profiles decreasing with height. These findings and additional horizontal concentration profiles, measured at the beach near Lubiatowo/Poland, also point to the question if measurements at only one sampling site are representative for a regional aerosol composition.

Altogether a consistent view on the aerosol composition from the German Bight to the central Baltic Sea is given in this work. Of special interest was the transformation of sea salt with anthropogenic acids in the marine influenced aerosol in coastal regions, which sometimes had completely reacted with nitric acid to form sodium nitrate. The mean portion of transformed sea salt was 30 %.