

6 Zusammenfassung

Organische Substanzen in der Atmosphäre stammen aus einer Vielzahl unterschiedlicher Prozesse. Die Emissionen sind sowohl gasförmig als auch partikulär. Während ihrer Aufenthaltszeit in der Troposphäre können die gasförmigen Bestandteile photochemisch oxidiert werden. Die Oxidationsprodukte gelangen aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften teilweise in die partikuläre Aerosolphase und bilden dann die sekundären Aerosolbestandteile, im Unterschied zu den schon partikulär emittierten primären Bestandteilen. Auch die primären Substanzen sind, sofern sie aus Verbrennungen stammen, Reaktionsprodukte unvollständiger Oxidationen.

Diese sauerstoffreichen Verbindungen sind wegen der damit verbundenen Polarität gut wasserlöslich bzw. hygroskopisch. Dadurch tragen sie zur Bildung von Nebel und Wolken bei, welche die Anwesenheit von Kondensationskeimen erfordert. Außer dieser indirekten Wirkung auf die Wetter- und Klimaprozesse in der Troposphäre üben die organischen Aerosolbestandteile auch eine direkte Wirkung aus: Ihre von anorganischen Salzen hervorgerufenen unterschiedlichen Brechungsindizes beeinflussen den Strahlungshaushalt der Atmosphäre. Weiterhin ist festgestellt worden, dass sich in der chemisch polaren Fraktion der organischen Aerosolbestandteile mutagenes Potential verbirgt.

Aus diesen Gründen und dem immer vorhandenen grundsätzlichen Interesse an der Aufklärung luftchemischer Reaktionswege wurden für die vorliegende Arbeit in Feldmessungen an unterschiedlichen Standorten in Deutschland das bodennahe Aerosol beprobt und darin multifunktionelle Carbonsäuren untersucht. Diese Substanzklasse ist bisher insbesondere in Europa kaum untersucht worden, so dass eine Bestandsaufnahme ein erster Schritt zur Aufklärung der Bildungswege darstellt. Die Messkampagnen wurden während unterschiedlicher Jahreszeiten und an städtischen (Berlin, Leipzig) und ländlichen (Brandenburg, Sachsen-Anhalt) Probenahmeorten sowie einem küstennahen Standort (Rügen) durchgeführt. Bei den Messungen wurden außer den partikulären Dicarbonsäuren andere chemische (anorganische Gase sowie Salz-, Kohlenstoff- und Schwermetallgehalte in der partikulären Phase), physikalische (Partikelgrößenverteilung) und meteorologische Parameter (Wind, Temperatur, Niederschlag, Strahlung) zur weiteren Interpretation der Ergebnisse erfasst. Dafür konnten mit

meteorologischen Transportmodellen Rückwärtstrajektorien der untersuchten Luftmassen erhalten werden.

Die gefundenen Konzentrationen der untersuchten Dicarbonsäuren (Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Äpfel- und Glyoxylsäure) betragen im Winter zwischen 72 ng/m³ in Merseburg bei Leipzig und 200 ng/m³ in Kap Arkona auf Rügen (0,37 und 0,96 % der Partikelmasse), angegeben als zeitlich gewichteter Mittelwert über alle Proben einer Messkampagne. Die Konzentrationen im Sommer waren durchweg höher und lagen zwischen 370 ng/m³ in Eichstädt am Rand von Berlin, 420 ng/m³ in Leipzig und 520 ng/m³ in Falkenberg südöstlich von Berlin in Brandenburg. Die Anteile an der Partikelmasse betragen an diesen drei Orten 1,3 % in Eichstädt, 1,5 % in Leipzig und 2,4% in Falkenberg. Die Bandbreite der gemessenen Konzentrationen betrug ein bis zwei Größenordnungen.

Für jede einzelne Probe aus allen Messkampagnen wurde ermittelt, woher die Luft im entsprechenden Sammelintervall kam. Dazu wurden auf Messungen basierende Rückwärtstrajektorien herangezogen. Die während der Feldkampagnen typischen Wetterlagen erlaubten es, die meisten Proben in eine von drei Klassen für Quellregionen (vor drei Tagen) zu gruppieren. Praktisch immer stammte die Luft aus marinen Gebieten, erfuhr dann aber über dem europäischen Kontinent unterschiedliche Prägungen: 1) kaum über das Festland geströmt, 2) längere Zeit über ländliche Gegenden herantransportiert oder 3) über stark besiedelte oder industriell genutzte Regionen zum Beprobungsort geführt. Die Mittelwerte aller in Proben einer Klasse gefundenen Konzentrationen betragen für die oben genannten Säuren außer Äpfelsäure 120 ng/m³ für Luftmassen, die hauptsächlich marinem Einfluss unterlagen. In ländlich geprägten Luftpaketen betrug die Konzentration 270 ng/m³, in den urban-industriellen Luftmassen machten die Dicarbonsäuren 380 ng/m³ aus. Um die jahreszeitlichen Einflüsse aus diesem Vergleich herauszuhalten, wurden zusätzlich nur die Messungen aus dem Sommer miteinander verglichen. Für diese Jahreszeit betragen die Konzentrationen der untersuchten Säuren in den drei Klassen 170, 350 und 560 ng/m³. Die Unterschiede zwischen den Konzentrationen in den verschiedenen Luftmassen sind also deutlicher ausgeprägt als deren Unterschiede zwischen den einzelnen Beprobungsorten.

Um die bei der Einteilung in diskrete Klassen notwendige Eliminierung nicht eindeutig gruppierbarer Proben zu vermeiden, wurde ein System entwickelt, um jeder Probe ein

kontinuierliches Maß für den Charakter der beprobten Luftmasse zuordnen zu können. Das System kategorisiert die vom Luftpaket überströmten Gebiete in mehrere Regionstypen (marin, ländlich, städtisch-industriell). Anhand der Rückwärtstrajektorien wurde dann ermittelt, in welchem Ausmaß die Luftmasse von bestimmten Quellregionen beeinflusst worden war. So konnten die Carbonsäure- und Elementgehalte einzelner Proben direkt mit dem Charakter der beprobten Luftmasse verglichen werden. Dabei stellte sich heraus, dass die untersuchten Säuren positiv korreliert sind mit dem industriellen Charakter einer Luftmasse, wie auch der Schwefel- und Bleigehalt. Andererseits sind die Säurekonzentrationen negativ mit dem marinen Einfluss auf ein Aerosolpaket korreliert, der Chlorgehalt jedoch positiv. Dies deutet auf wesentliche Quellen der Dicarbonsäuren in städtisch-industriell geprägten Gebieten hin.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Dicarbonsäuren in Luftmassen mit hoher Oxidationskapazität, gemessen als $c(O_x) = c(O_3) + c(NO_2)$, besonders hoch konzentriert sind. Im Zusammenhang mit der Tatsache, dass die Säuremengen nicht ausgeprägt von der lokal gemessenen Strahlungsintensität während der Sammeldauer abhängen, können Rückschlüsse auf die Bildungsgeschwindigkeiten der Analyten gezogen werden. So spricht das gefundene Verhalten für eine Bildung während Zeiträumen von vielen Stunden bis wenigen Tagen. Darauf weisen auch der selten beobachtete Tagesgang der Säuregehalte sowie deren stärkere Abhängigkeit von der Herkunft der Luft als von der lokalen Umgebung hin.

Durch die Schaffung eines umfangreichen Datensatzes in einem bisher gerade in Mitteleuropa wenig untersuchten Gebiet konnte die vorliegende Arbeit zur Klärung der chemischen Vorgänge in der unteren Troposphäre beitragen. Außer den primär untersuchten einfachen und mehrfunktionellen Dicarbonsäuren wurden chemisch-physikalische Parameter begleitend erfasst, die ein vollständigeres Bild als sonst üblich von den untersuchten, anthropogen beeinflussten Aerosolen ergeben.