



universität
wien

DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

Größenverteilungen des atmosphärischen
Aerosols in Wien

Verfasserin

Julia Palmetshofer

angestrebter akademischer Grad

Magistra der Naturwissenschaften (Mag.rer.nat)

Wien, 2012

Studienkennzahl lt. Studienblatt: A 411

Studienrichtung lt. Studienblatt: Diplomstudium Physik

Betreuerin: Univ.-Prof. Dr. Regina Hitzemberger

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die durch ihre Unterstützung meine Diplomarbeit und den erfolgreichen Abschluss meines Studiums ermöglicht haben:

Hauptsächlich gilt mein Dank Univ.-Prof. Dr. Regina Hitzenberger für ihre hervorragende Betreuung. Sie hat mich durch zahlreiche Ratschläge, Hilfestellungen und Gespräche stets unterstützt. Durch sie habe ich gelernt, was wissenschaftliches Arbeiten bedeutet.

Weiters danke ich Dr. Julia Burkart und Mag. Mario Schrenk für ihre Unterstützung im praktischen Alltag des Labors. Meinen KollegInnen Gudrun Zecha und Wolfgang Ludwig möchte ich für die zahlreichen Gespräche und Inspirationen danken.

Mein Dank gilt der Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik (ZAMG) und der Wiener Umweltschutzabteilung (MA 22) für die Bereitstellung der Daten.

Herzlichen Dank gebührt meinen Eltern, die mich finanziell stets unterstützt haben und die bei allen Fragen und Entscheidungen stets hinter mir stehen. Ohne euch wäre es nicht möglich gewesen.

Last but not least danke ich meinen Mitbewohnerinnen und meinen FreundInnen, die mich in verschiedenen Lebensbereichen unterstützen und die mein Leben um so vieles bereichern. Danke für alles.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden mehrere Aspekte von Größenverteilungen des atmosphärischen Aerosols behandelt. Die Fragestellung gliedert sich in zwei Hauptbereiche: Erstens wird die Frage nach der Vergleichbarkeit von verschiedenen Messmethoden gestellt und zweitens wird die Entwicklung und tageszeitliche Variation von ultrafeinem und feinteiligem Aerosol betrachtet. Aus der zeitlichen Entwicklung können weiters Erkenntnisse über sekundäre Partikelbildung in der Atmosphäre erhalten werden. Sekundäre Partikelbildung, auch gas-to-particle Konversion genannt, stellt ein viel diskutiertes Thema im wissenschaftlichen Diskurs dar und ist für eine genauere Modellierung von Klimamodellen von großer Relevanz. Generell liegt der Fokus der Arbeit auf Partikeln des Nukleations- und Akkumulationsmodes, da diese für den Einfluss von Aerosolen auf Klima und Gesundheit eine besonders wichtige Rolle spielen.

Für die Messung der Größenverteilungen wurden mehrere Messgeräte verwendet: Ein Kaskadenimpaktor lieferte die Massengrößenverteilung für neun Wochen im Sommer und acht Wochen im Winter 2011. Zeitgleich wurde die gesamte Massenkonzentration (TSP) mit einem Filtersammler gemessen. Ein Scanning Mobility Particle Spectrometer (SMPS) maß die Anzahlgrößenverteilung des atmosphärischen Aerosols über den durchgängigen Zeitraum von Anfang Juni bis Ende Dezember 2011.

Die Massengrößenverteilung wurde nach dem trimodalen lognormalen Modell analysiert. Für den Nukleations- bzw. Akkumulationsmode wurde ein mittlerer Durchmesser von $0.14 \mu\text{m}$ bzw. $0.46 \mu\text{m}$ für die Sommer- und von $0.13 \mu\text{m}$ bzw. $0.59 \mu\text{m}$ für die Wintermessperiode gefunden. Die geometrische Standardabweichung des Akkumulationsmodes ist im Winter mit 6.29 breiter als im Sommer mit einem Wert von 1.30. Insgesamt wurde in der Wintermessperiode eine 3.69 mal so große Massenkonzentration gefunden als in der Sommermessperiode, wobei hier besonders der Akkumulationsmode im Winter eine viel größere Massenkonzentration aufweist im Vergleich zum Sommer. Als Ursache dafür wird u.a. das Aufkommen einer zusätzlichen Aerosolquelle, der Raumheizung, gesehen.

Der Vergleich zwischen den Größenverteilungen liefert eine gute Korrelation zwischen Impaktor- und Filtermessung im Winter mit $R^2 = 0.96$. Für die Sommermessung korrelieren die Massenkonzentrationen aus ungeklärten

Gründen nicht.

Aus den Ergebnissen der SMPS- und Impaktormessungen wurde eine effektive Dichte der Aerosolpartikel von $2.08g/cm^3$ für die Sommer- und von $2.46g/cm^3$ für die Wintermessung berechnet.

Durch die Auswertung der Anzahlgrößenverteilung mit Contourplots konnten an 19 von 214 Messtagen Events der sekundären Partikelbildung nachgewiesen werden, was einem Prozentsatz von 9 % entspricht. An 15 dieser 19 Tage wurde vor oder gleichzeitig mit den Events ein Anstieg der Ozonkonzentration auf über $100 \mu g/m^3$ beobachtet. Bevorzugte Jahreszeit für sekundäre Partikelbildung ist bei den vorliegenden Messergebnissen der Sommer, wobei für eine Bestätigung dieses Ergebnisses Messungen über ein gesamtes Jahr notwendig wären. Events traten nur während 09:00-19:00 MEZ auf, in den Nachstunden wurden keine Events gefunden. Dies bestätigt die Notwendigkeit photochemischer Reaktionen für sekundäre Partikelbildung.

Abstract

This work covers several aspects of size distributions of atmospheric aerosols. The first main question deals with the comparability of size distributions measured with different measurement methods. Secondly, the temporal development and diurnal variation of ultrafine and fine aerosols were analyzed. The temporal development enables insight into secondary particle formation in the atmosphere, which is a widely discussed topic in the scientific community. A better understanding of secondary particle formation, also called gas-to-particle conversion, is crucial for developing more accurate climate models. In general the main focus of this work are particles of the nucleation and accumulation mode, since these particles are of great importance for health and climate effects.

Several instruments were used for the measurement of the size distributions: The mass size distributions were measured for nine weeks in the summer and eight weeks in the winter measurement period with a cascade impactor. Simultaneously the total suspended particles (TSP) of the aerosol were obtained with filter measurements. Continuous measurements of the number size distribution were performed with a Scanning Mobility Particle Spectrometer (SMPS) from the beginning of June to the end of December 2011.

The mass size distribution was analyzed using trimodal lognormal modelling. For the nucleation and accumulation mode mean diameters of $0.14 \mu\text{m}$ and $0.46 \mu\text{m}$ for the summer measurement period and of $0.13 \mu\text{m}$ and $0.59 \mu\text{m}$ for the winter measurement period were found. The geometric standard deviation of the accumulations mode was 6.29 in winter and 1.3 in summer. The total mass concentration was 3.69 times higher in winter than in summer, with a main contribution of the accumulation mode in the winter measurement period. The reason for the higher mass concentration in winter is assumed to also be space heating as an additional source of atmospheric aerosols.

The correlation between the results of the impactor and filter measurements is good in winter ($R^2 = 0.96$). For the summer measurements the mass concentrations gained with these instruments are uncorrelated.

The results of the SMPS and impactor measurements allow a calculation of the effective density of the aerosol particles. For the summer measurement a value of $2.08\text{g}/\text{cm}^3$ is obtained and for the winter measurement period a

value of $2.46g/cm^3$.

The analysis of the number size distribution was performed using contour plots. Events of secondary particle formation were found on 19 of 214 days, which means a percentage of 9 %. A rise in the ozone level to over $100 \mu g/m^3$ was measured on 15 of the 19 days. Summer was found to be the preferred season for secondary particle formation. Measurements with a whole year period would be needed to validate this finding. Events were only found during daytime. In the time between 19:00-09:00 MEZ no events were found. These results support the assumption of the necessity of photochemical reactions for secondary particle formation.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Teil	4
2.1	Quellen des atmosphärischen Aerosols	4
2.1.1	Ursprung der trimodalen Verteilung	4
2.1.2	Bestandteile des atmosphärischen Aerosols	5
2.1.3	Urbanes Aerosol	7
2.2	Statistische Beschreibung	7
2.3	Dynamik der Größenverteilungen	11
2.3.1	Kondensation	11
2.3.2	Koagulation	14
2.4	Sekundäre Partikelbildung in der Atmosphäre	17
2.4.1	Nukleationsmechanismen von Aerosolpartikeln	18
2.4.2	Sekundäre Partikelbildung für verschiedene Aerosoltypen	26
2.4.3	Ultrafeine Partikel und sekundäre Partikelbildung im Wiener Aerosol	28
2.4.4	Räumliche Verteilung von Nukleationsevents	31
2.4.5	Zusammenfassung wichtiger Punkte von sekundärer Partikelbildung	32
3	Messungen	34
3.1	Messstation	34
3.2	Impaktor	35
3.2.1	Funktionsweise	35
3.2.2	Aufbau	37
3.2.3	Messung	37
3.3	Filtersammler	39
3.3.1	Funktionsweise	39
3.3.2	Aufbau	43
3.3.3	Messung	44
3.4	Mikrowaage	45

3.5	Scanning Mobility Particle Spectrometer (SMPS)	45
3.5.1	Elektrische Eigenschaften von Aerosolen	45
3.5.2	Charger	46
3.5.3	Differentieller Mobilitätsanalysator (DMA)	48
3.5.4	Kondensationskernzähler (CPC)	50
3.5.5	Genauigkeit eines SMPS	52
3.5.6	Messung	52
3.6	Vergleich der Größenverteilungen	54
3.6.1	Äquivalentdurchmesser	54
4	Ergebnisse	56
4.1	Massengrößenverteilung des Aerosols	56
4.1.1	Bimodaler Fit der Größenverteilung	60
4.2	Vergleich der Größenverteilungen	63
4.2.1	Vergleich Filter und Impaktor	63
4.2.2	Vergleich Impaktor und SMPS	68
4.3	Entwicklung der Größenverteilung	71
4.3.1	Kategorien der Messtage nach Partikelbildungsevents	71
4.3.2	Tage mit sekundärer Partikelbildung - Bananen	73
4.3.3	Tage mit erhöhter Emission aus einer Einzelquelle (Äpfel)	76
4.3.4	Normaler Tag	76
4.3.5	Tage mit vermutlichen Emissionen vom chemischen Institut	77
4.3.6	Zusammenhang von sekundärer Partikelbildung mit Jahres- und Tageszeit	77
5	Schlussfolgerungen	91

Kapitel 1

Einleitung

Alle wichtigen Aerosoleigenschaften hängen von der Größe der Partikel ab. Auch wenn die Feinstaubbelastung inzwischen im breiten Mediendiskurs angekommen ist, wird hier meist nur PM10 diskutiert, also die Massenkonzentration an Aerosolpartikeln mit einem Durchmesser kleiner als $10\ \mu\text{m}$.¹ Es wird also nicht zwischen grobem, feinteiligem und ultrafeinem Aerosol unterschieden, obwohl das für die Wirkung von Aerosolen wesentlich ist. Der Einfluss von Aerosolpartikeln auf das Klima durch ihre Funktion als Wolkenkondensationskerne (CCN) hängt neben der chemischen Zusammensetzung (Hudson [2007]) hauptsächlich von der Größenverteilung ab (Junge and McLaren [1971]). Auch für Gesundheitseffekte sind sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die Größe der Aerosole wichtig (Kreyling et al. [2006]). Ultrafeine Partikel ($<100\text{nm}$) spielen bei Gesundheitseffekten eine besondere Rolle, da sie nicht nur Atmungsorgane betreffen, sondern auch eine Translokation vom Atmungstrakt in den Blutkreislauf zu Organen wie Herz, Leber und Gehirn stattfinden kann (Peters et al. [2006]).

Die europäische Richtlinie zu Feinstaub geht auf diese Erkenntnis zum Teil mit der Einführung des Grenzwertes für PM2.5 ein, die ab 2015 vollständig in Kraft tritt.² Allerdings liegt das Augenmerk damit immer noch auf der Masse (bei der ultrafeine Partikel stark unterrepräsentiert sind) anstatt auf einer Anzahlgrößenverteilung. Putaud et al. [2010] weisen auf die fehlende Korrelation zwischen PM2.5 und Anzahlkonzentration an ultrafeinen Partikeln hin.

Im Sinne der Wichtigkeit von ultrafeinen Partikeln liegt der Fokus meiner

¹<http://derstandard.at/1325485417210/Feinstaub-in-Oesterreich-Luftqualitaet-2011-drastisch-verschlechtert>

²http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/luft/luftguete_aktuell/grenzwerte

Diplomarbeit auf der Entwicklung und dem Vergleich von Größenverteilungen des feinen und ultrafeinen Aerosols in Wien. Die Bildung von neuen Partikeln in der Atmosphäre ist ein viel diskutiertes Thema im wissenschaftlichen Diskurs, eine vollständigere Beschreibung ist für genauere Klimamodelle von großer Relevanz (z. B. Kerminen et al. [2010], Kulmala et al. [2004a], Holmes [2007]). Weiters behandle ich die tageszeitliche Variation von ultrafeinem und feinteiligem Aerosol in Wien und den Zusammenhang mit meteorologischen Parametern. Der Vergleich zwischen verschiedenen Messmethoden (Massengrößenverteilung der Impaktormessung, TSP der Filtermessung und Anzahlgrößenverteilung der SMPS-Messung) stellt einen weiteren Fokus dar.

Im theoretischen Teil gehe ich zuerst auf die Quellen des atmosphärischen Aerosols ein. Diese unterscheiden sich für feinteilige und grobe Aerosolpartikel, wobei erstere durch Kondensationsvorgänge und zweitere durch mechanische Prozesse gebildet werden. Weiters wird zwischen anthropogenen und natürlichen Quellen unterschieden. Im grobteiligen Bereich überschreitet die Aerosolmassenkonzentration aus natürlichen Quellen die Massenkonzentration aus anthropogenen Quellen um ein Vielfaches. Im feinteiligen Bereich sind anthropogene Quellen jedoch von weit größerer Bedeutung. In diesem Bereich beträgt der Anteil der Massenkonzentration aus anthropogenen Quellen rund 67% der gesamten Massenkonzentration (Ramanathan et al. [2001]). Hauptsächliche Quellen von anthropogenem Aerosol sind direkte Emissionen durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen und Straßenverkehr und atmosphärische Bildung durch gas-to-particle Konversion.

Im zweiten Kapitel des Theorieteils behandle ich die mathematische Beschreibung von Größenverteilungen des atmosphärischen Aerosols. Dabei halte ich mich an das üblicherweise verwendete trimodale lognormale Modell von Whitby [1978], das die Größenverteilung von atmosphärischem Aerosol als die Summe von drei lognormalen Verteilungen für Nukleations-, Akkumulations- und Grobstaubmode beschreibt.

Danach widme ich mich der Dynamik von Größenverteilungen, die durch die ständigen Vorgänge der Kondensation und Koagulation bestimmt wird. Kondensation wird durch die Kelvin- und die Köhlergleichung beschrieben. Koagulation vermindert die Anzahlkonzentration und ist besonders stark zwischen Partikeln unterschiedlicher Größen.

Besonders wichtig für meine Diplomarbeit ist das Kapitel zur sekundären Partikelbildung in der Atmosphäre. Zuerst erläutere ich die Theorien von gängigen Modellen von Nukleationsmechanismen. Homogene Nukleation be-

zeichnet die Nukleation ohne Kondensationskerne oder Ionen, wichtige Modelle für die Atmosphäre sind die binäre Nukleation von Schwefelsäure und Wasser und ternäre Nukleation mit einem zusätzlich Molekül, am wahrscheinlichsten Ammoniak. Erforderlich für die Partikelbildung durch homogene Nukleation sind photochemische Reaktionen, die Produkte mit niedrigem Sättigungsdampfdruck erzeugen und so zu den großen Übersättigungen, die für homogene Nukleation benötigt werden, führen können. Partikelbildung aufgrund dieses Mechanismus wird gas-to-particle Konversion genannt.

Bei heterogener Nukleation sind im Gegensatz zur homogenen Nukleation Kondensationskerne oder Ionen beteiligt. Kondensation an löslichen Kernen ist bei niedrigeren Sättigungsverhältnissen möglich als bei homogener Nukleation und führt zu einer Senkung der Konzentration der kondensierbaren Gase in der Atmosphäre.

Weiters diskutiere ich die Anwendbarkeit der Modelle für verschiedene Aerosoltypen. Je nach Umgebung variieren die wichtigsten Nukleationsmechanismen. Eine offene Forschungsfrage ist hierbei der Einfluss von organischen Gasen auf die Partikelbildung, v.a. auf das anfängliche Wachstum der Partikel. Außerdem ist der Einfluss ioneninduzierter Nukleation für verschiedene Aerosoltypen noch ungeklärt. Weiters erläutere ich die Relevanz von sekundärer Partikelbildung in Städten. Abschließend gehe ich auf die räumliche Varianz von Nukleationsevents ein.

Im experimentellen Teil beschreibe ich zuerst die Funktionsweisen von meinen verwendeten Messgeräten Impaktor mit Mikrowaage, Filtersammler und SMPS. Darauf folgt eine Darstellung meiner Messergebnisse, die abschließend interpretiert und diskutiert werden.

Kapitel 2

Theoretischer Teil

2.1 Quellen des atmosphärischen Aerosols

2.1.1 Ursprung der trimodalen Verteilung

Mit Whitby [1978] lässt sich atmosphärisches Aerosol einteilen in feinteiliges Aerosol mit einem Durchmesser $< 2.5 \mu\text{m}$ und grobes Aerosol mit einem Durchmesser $> 2.5 \mu\text{m}$. Beim feinteiligen Aerosol wird weiters in Partikel des Nukleationsmode mit Durchmesser $< 0.1 \mu\text{m}$ und Partikel des Akkumulationsmode mit Durchmessern von 0.1 bis $2 \mu\text{m}$ unterschieden. Wie in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt haben diese beiden Typen unterschiedliche Bildungs- und Abscheidemechanismen und wenig Austausch untereinander und sind daher normalerweise chemisch komplett unterschiedlich.

Die Partikel des Nukleationsmode werden durch Kondensation gebildet, hauptsächlich durch Verbrennungsvorgänge und durch die heteromolekulare homogene Nukleation von Vorläufersubstanzen in der Atmosphäre. Darauf wird im Kapitel 2.4.1 noch genauer eingegangen. Grobes Aerosol wird durch mechanische Prozesse wie Erosion und Wind (wirkt auf Pollen, Meeressalz, Bodenstaub) gebildet.

Feinteiliges Aerosol wird im Modell von Whitby [1978] in einen Nukleationsmode und einen Akkumulationsmode eingeteilt, auch wenn diese Moden beide direkt oder indirekt durch Kondensation gebildet werden. Der Grund dafür liegt in der Dynamik der Größenverteilung, die durch die Prozesse der Nukleation, Koagulation und Kondensation ständig Veränderungen unterliegt und so zu diesen zwei Moden führt. In einer Anzahlgrößenverteilung lässt sich dies oft durch je eine lognormale Verteilung von Nukleations- und Akkumulationsmode beschreiben, wie im Kapitel 2.2 erläutert.

Neben dieser üblichen trimodalen Einteilung und der Unterscheidung in

grobes und feinteiliges Aerosol gibt es noch weitere Kategorien, mit denen atmosphärisches Aerosol beschrieben wird. Partikel mit einem Durchmesser kleiner $0.1\mu\text{m}$ werden oft als ultrafeine Partikel bezeichnet. Diese ultrafeinen Partikel können mit Seinfeld and Pandis [2006] in einen Aitkenmode (ca. 10-100 nm) und einen Nukleationsmode ($<10\text{nm}$) unterteilt werden. Der Nukleationsmode ist nicht immer vorhanden und besteht aus durch Nukleation neu gebildeten Partikeln. Der Aitkenmode besteht aus primären Partikeln, die durch Kondensation von sekundärem Material gewachsen sind und aus gealterten Nukleationsmodepartikeln.

John et al. [1990] unterteilen den Akkumulationsmode weiters in einen Kondensationsmode mit einem mittleren aerodynamischen Durchmesser von $0.2\mu\text{m}$ und einen Tröpfchenmode mit einem mittleren aerodynamischen Durchmesser von $0.7\mu\text{m}$. Als Quellen des Tröpfchenmode nennen John et al. [1990] Reaktionen der Partikel des Kondensationsmode in der Flüssigphase (in Wolken und Nebel) und Langstreckentransport, als Quellen des Kondensationsmode primäre Emissionen und gealterte und durch Koagulation und Kondensation gewachsene Partikel des Nukleationsmode.

2.1.2 Bestandteile des atmosphärischen Aerosols

Die Bestandteile des atmosphärischen Aerosols variieren je nach Quelle und Mode. Quellen können unterschieden werden in natürliche und anthropogene. Laut Hinds [1999] übersteigt die Massenkonzentration von Aerosolen aus natürlichen Quellen die aus anthropogenen Quellen auf einem globalen Maßstab um ein Vielfaches. Bei der Interpretation dieses Vergleichs muss aber beachtet werden, dass je nach Quelle unterschiedlich große Partikel produziert werden. So sind Partikel aus Bodestaub, Vulkanemissionen und anthropogenen direkten Emissionen in der Regel große Partikel, die nahe der Quelle wieder abgeschieden werden, wohingegen Partikel aus Verbrennungsprozessen und aus gas-to-particle Konversion so klein sind, dass sie mehrere Tage Lebensdauer in der Atmosphäre haben. So beträgt im feinteiligen Bereich die Massenkonzentration aus anthropogenen Quellen laut Ramanathan et al. [2001] rund 67 % der gesamten Massenkonzentration.

Die Massenkonzentration an Partikeln aus gas-to-particle Konversion von Sulfaten und Nitraten anthropogener Quellen wird bei Hinds [1999] mit 260-460 Tg/yr angegeben, zum Vergleich werden anthropogene direkte Emissionen mit 50-160 Tg/yr abgeschätzt. Gas-to-particle Konversion stellt also einen signifikanten Anteil des anthropogenen Aerosols dar.

Die chemischen Bestandteile von atmosphärischem Aerosol sind laut Seinfeld

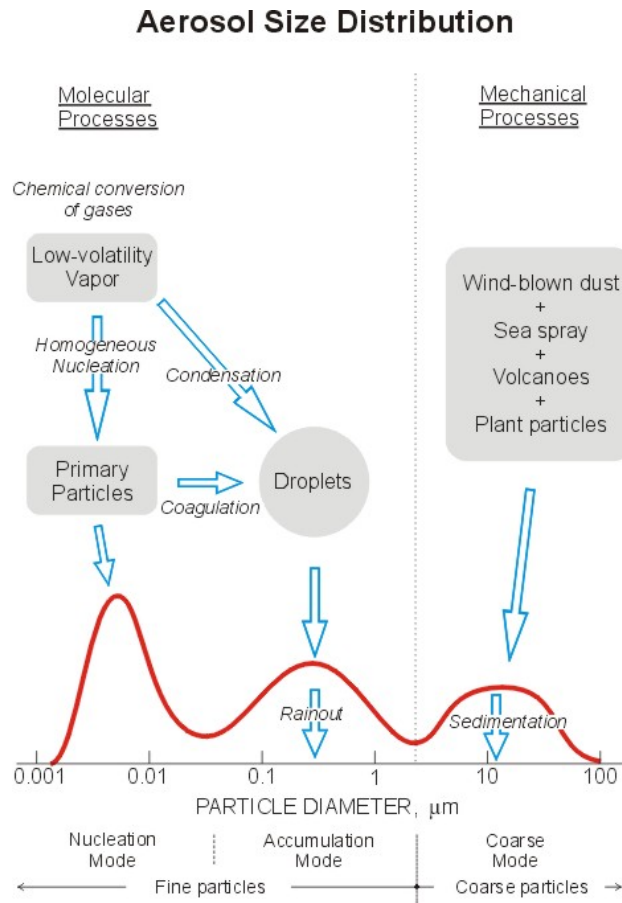


Abbildung 2.1: Skizze der drei Moden und deren Bildungswege: Partikel im Nukleations- und Akkumulationsmode werden durch molekulare Prozesse gebildet, Grobstaubpartikel durch mechanische Prozesse. <http://www.ems.psu.edu/Ino/Meteo437/Aermode3.jpg>

feld and Pandis [2006] für feinteiliges Aerosol hauptsächlich Sulfate (Salze und Ester der Schwefelsäure), Nitrate (Salze und Ester der Salpetersäure), Ammonium, elementarer Kohlenstoff (EC), Ionen von Wasserstoff und dessen Isotopen, organische Substanzen, Wasser und diverse Metalle wie Pb, Cd, V, Fe und Mn.

SO_2 ist der wichtigste schwefelhaltige anthropogene Luftschadstoff und kann in Städten Konzentrationen bis zu mehreren hundert ppb aufweisen. Hauptquellen von anthropogenem SO_2 sind die Verbrennung von Kohle und die Verbrennung von stark schwefelhaltigen Brennstoffen zur Heizung und zur Stromerzeugung. Stickoxide sind wichtige Luftschadstoffe und bilden nach Oxidation und Reaktion mit Ammoniak Ammoniumnitrat-aerosol. Quellen

von Stickoxiden sind hauptsächlich anthropogen. Eine besonders starke Quelle von Stickoxiden stellt die Verbrennung fossiler Brennstoffe dar. Ammoniak stammt hauptsächlich aus natürlichen Quellen, wobei auch die anthropogene Quelle der Landwirtschaft (v.a. Viehzucht) eine wichtige Rolle spielt. (Seinfeld and Pandis [2006])

Mineralischer Staub wird laut Putaud et al. [2004] hauptsächlich im Grobstaubmode gefunden.

Die Gewichtung der Bestandteile des atmosphärischen Aerosols variiert laut Seinfeld and Pandis [2006] räumlich und zeitlich.

Bei der Beschreibung der chemischen Bestandteile muss immer mitbedacht werden, dass die Bestimmung mit großen Fehlern behaftet ist. Laut Putaud et al. [2004] sind vor allem die Unsicherheiten bei Messungen von Schwarzem Kohlenstoff (BC), organischem Kohlenstoff (OC) und mineralischem Staub besonders hoch. Sie liegen bei BC bis zu einem Faktor 3 und bei den anderen beiden ca. bei einem Faktor 2.

2.1.3 Urbanes Aerosol

Nach Seinfeld and Pandis [2006] weist urbanes Aerosol besonders viele Partikel aus primären Emissionen von Verbrennungsquellen auf. Feinteiliges Aerosol ist eine Mischung aus diesen primären Partikeln, aus Partikeln gebildet durch gas-to-particle Konversion von sekundärem Aerosolmaterial wie Sulfaten, Nitraten, Ammonium und sekundären organischen Stoffen und aus Aerosolen aus natürlichen Quellen.

Innerhalb einer Stadt gibt es starke Variationen von Aerosolkonzentrationen. So finden sich extrem hohe Anzahlkonzentrationen in der Nähe von Quellen wie große Straßen, die aber mit der Entfernung zur Quelle rasch abnehmen. Außerdem gibt es auch starke tageszeitliche Variationen mit erhöhten Anzahlkonzentrationen zu Spitzenverkehrszeiten.

Die meiste Aerosoloberfläche befindet sich im Akkumulationsmode, weswegen Kondensation von Dämpfen hauptsächlich an Partikeln in diesem Mode stattfindet.

2.2 Statistische Beschreibung

Im folgenden Kapitel stelle ich nach Hinds [1999] die statistische Beschreibung von Größenverteilungen von Aerosolen und das gebräuchlichste Modell der trimodalen lognormalen Verteilung für atmosphärisches Aerosol nach Whitby

[1978] dar.

Die Größenverteilung eines monodispersen Aerosols kann mit einem einzigen Wert, dem Durchmesser des Partikels d_p beschrieben werden. Jedoch sind die meisten realen Aerosole polydispers und die Werte ihrer Durchmesser erstrecken sich über mehrere Größenordnungen. Die Größenverteilungen müssen also statistisch beschrieben werden.

Größenverteilungen lassen sich nach ihrem Moment unterscheiden. Die Größenverteilung 0. Moments ist die Anzahl-, die Größenverteilung 2. Moments die Oberflächen- und die Größenverteilung 3. Moments die Massen- oder Volumsgrößenverteilung. Die Zahl des Moments beschreibt die Proportionalität zur Potenz des Durchmesser.

Viele Messgeräte, so auch SMPS und Impaktor, teilen das Aerosol in einige Größenbereiche ("Bins") und liefern die Anzahl- bzw. die Massenkonzentration in diesen Bins. Graphisch kann dies z.B. mit einem Histogramm dargestellt werden. Die Anzahl- bzw. Massenkonzentration in einem Größenbereich wird hierbei durch die Breite des Intervalls geteilt, um eine falsche Gewichtung zu vermeiden. Die Anzahlgrößenverteilung beschreibt also die Anzahlkonzentration in einem Bin durch die Breite des Bins in Abhängigkeit des Durchmessers $\frac{\Delta N}{\Delta d_p}(d_p)$. Im infinitesimalen Grenzwert geht $\Delta d_p \rightarrow dd_p$ und die Anzahlgrößenverteilung wird zu $\frac{\Delta N}{\Delta d_p} \rightarrow \frac{dN}{dd_p}$.

Neben dem arithmetischen Mittel ist der Median eine gebräuchliche Größe für die Charakterisierung des Mittelwerts einer Größenverteilung. Der Median ist jener Durchmesser, für den die Hälfte der Anzahl (bzw. der Masse, der Oberfläche) der Partikel größer und die andere Hälfte kleiner ist. Für eine Anzahlgrößenverteilung wird für den Median der Begriff Count Median Diameter (CMD) verwendet, analog gibt es den Mass Median Diameter (MMD). Im Folgenden wird die lognormale Verteilung für Anzahlgrößenverteilungen beschrieben, eine analoge Beschreibung eignet sich auch für Oberflächen- und Massengrößenverteilungen.

Da die Größenverteilungen von Aerosolen sich meist über mehrere Größenordnungen erstrecken und einen langen Abfall zu großen Durchmessern aufzeigen, wird i.A. eine logarithmische Abszisse, d.h. ein logarithmisches Auftragen der Durchmesser, verwendet. Empirisch hat sich die lognormale Verteilung als sinnvoll zur Beschreibung der meisten Größenverteilungen erwiesen. Diese beschreibt, wie schon der Name sagt, eine Normalverteilung mit einer

logarithmischen Abszisse.

Die symmetrische Normalverteilung wird durch folgende Formel beschrieben:

$$df = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(d_p - \bar{d}_p)^2}{2\sigma^2}\right) dd_p \quad (2.1)$$

Hier bezeichnet \bar{d}_p das arithmetische Mittel des Durchmessers d_p und σ ist die Standardabweichung, die für eine Größenverteilung mit i Bins mit mittlerem Durchmesser d_i und Anzahlkonzentration n_i folgend definiert ist:

$$\sigma = \left(\frac{\sum n_i (d_i - \bar{d}_p)^2}{N - 1}\right)^{1/2} \quad (2.2)$$

Für Aerosole ist die Normalverteilung nur selten geeignet, aufgrund des bereits beschriebenen langen Abfalls zu großen Durchmessern und der damit resultierenden großen Spanne an Durchmessern, die bei einer Normalverteilung zu negativen Durchmessern führen könnte. Besser geeignet ist die lognormale Verteilung. Um diese zu erhalten, wird bei der Normalverteilung d_p durch $\ln(\frac{d_p}{d_0})$ ersetzt, wobei d_0 die Einheit des Durchmessers ist. Die Lognormalverteilung wird durch folgende Formel beschrieben:

$$df = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp\left(-\frac{(\ln d_p - \ln d_g)^2}{2(\ln \sigma_g)^2}\right) d \ln d_p \quad (2.3)$$

Das arithmetische Mittel \bar{d}_p wird zum geometrischen Mittel d_g , das für N Intervalle mit Mittelpunkten d_i und Anzahl n_i im Intervall i wie folgt definiert ist:

$$d_g = (d_1^{n_1} d_2^{n_2} d_3^{n_3} \dots d_I^{n_I})^{1/N} = \exp\left(\frac{\sum n_i \ln(d_i)}{N}\right) \quad (2.4)$$

Die Standardabweichung σ wird zur geometrischen Standardabweichung σ_g (oft auch mit GSD für Geometric Standard Deviation abgekürzt):

$$\sigma_g = \exp\left(\left(\frac{\sum n_i (\ln(d_i) - \ln(d_g))^2}{N - 1}\right)^{1/2}\right) \quad (2.5)$$

Sie ist eine dimensionslose Größe und hat Werte größer gleich Eins. 95% aller Partikel einer lognormalen Anzahlgrößenverteilung befinden sich im Größenbereich d_g/GSD^2 bis $d_g * GSD^2$.

Der Logarithmus von d_g berechnet sich zu

$$\ln(d_g) = \frac{\sum n_i \ln(d_i)}{N} \quad (2.6)$$

Der Logarithmus des geometrischen Mittels ist also das arithmetische Mittel der Verteilung von $\ln(d_p)$, die symmetrisch normalverteilt ist und damit denselben Wert für arithmetisches Mittel und Median hat. Der Median der Verteilung von $\ln(d_p)$ ist gleichzeitig aber auch der Median der Verteilung von d_p . Deshalb ist für eine lognormale Verteilung der geometrische Durchmesser gleich dem Median. In Formel (2.3) kann also d_g durch den Count Median Diameter CMD ersetzt werden.

Das arithmetische Mittel der Verteilung von d_p ist nicht gleich dem Median, sondern berechnet sich für eine lognormale Verteilung aus

$$\bar{d}_p = \text{CMD} \exp\left(\frac{\ln^2 \text{GSD}}{2}\right) \quad (2.7)$$

Es hängt also von CMD und GSD ab.

Eine Besonderheit der lognormalen Verteilung ist ihr Verhalten beim Umrechnen in andere Momente der Größenverteilung. Die Verteilung bleibt für alle Momente lognormal, die geometrische Standardabweichung bleibt konstant. Insgesamt behält die Verteilung für höhere Momente also dieselbe Form auf einer logarithmischen Skala, sie ist nur zu größeren Durchmessern verschoben.

Wenn sphärische Partikel angenommen werden, kann leicht zwischen den verschiedenen Momenten der Größenverteilungen umgerechnet werden. Seinfeld and Pandis [2006] folgern für die Umrechnung von der Anzahlgrößenverteilung in die Oberflächengrößenverteilung:

$$\frac{dS}{d\ln d_p} = \pi d_p^2 \frac{dN}{d\ln d_p} \quad (2.8)$$

Die Volumsgrößenverteilung für sphärische Partikel wird analog berechnet zu:

$$\frac{dV}{d\ln d_p} = \frac{\pi}{6} d_p^3 \frac{dN}{d\ln d_p} \quad (2.9)$$

Wenn die Dichte ρ_p der Partikel bekannt ist und als konstant für alle Größen angenommen werden kann, dann kann auch die Massengrößenverteilung berechnet werden:

$$\frac{dM}{d\ln d_p} = \rho_p \frac{\pi}{6} d_p^3 \frac{dN}{d\ln d_p} \quad (2.10)$$

Ein Problem beim Umrechnen der Anzahlgrößenverteilung in eine Massengrößenverteilung sind laut Hinds [1999] Ungenauigkeiten bei großen Durchmessern. Da der MMD bei größeren Durchmessern als der CMD liegt, wirken sich solche Ungenauigkeiten besonders stark auf die Massengrößenverteilung aus.

Umgekehrt wirken für die Umrechnung von Massen- in Anzahlgrößenverteilung sich besonders Fehler im Bereich kleiner Durchmesser stark auf die Genauigkeit aus.

Weiters muss beim Umrechnen und Vergleichen von verschiedenen Größenverteilungen immer berücksichtigt werden, welche Messmethode und damit welcher Äquivalentdurchmesser verwendet wurde. Auf das Konzept des Äquivalentdurchmessers und die Umrechnung verschiedener Äquivalentdurchmesser wird im Kapitel 3.6.1 noch genauer eingegangen.

Die lognormale Verteilung ist geeignet für ein Aerosol aus einer einzelnen Quelle. In der Atmosphäre liegt allerdings eine andere Situation vor, das atmosphärische Aerosol ist eine Mischung von Partikeln aus vielen verschiedenen Quellen. Whitby [1978] führte das Modell der trimodalen lognormalen Verteilung ein, das sich empirisch als passend zur Beschreibung atmosphärischen Aerosols erwiesen hat. Dabei wird das Aerosol in drei Moden, die jeweils mit einer lognormalen Verteilung beschrieben werden, eingeteilt: Nukleations-, Akkumulations- und Grobstaubmode. Den Ursprung dieser drei Moden wurde im Kapitel 2.1 bereits erklärt. Die resultierende Größenverteilung ist also die Summe der drei Moden:

$$\frac{dN}{d \ln d_p} = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln GSD_i}} \exp\left(-\frac{(\ln d_p - \ln CMD_i)^2}{2(\ln GSD_i)^2}\right) d \ln d_p \quad (2.11)$$

Whitby [1978] beschreibt weiters, dass in den meisten Situationen nicht mehr als zwei Modes in einem bestimmten Moment der Größenverteilung sichtbar sind. Für atmosphärisches Hintergrundaerosol ist normalerweise bei der Volumsgrößenverteilung der Akkumulations- und Grobstaubmode, für die Anzahlgrößenverteilung der Nukleations- und der Akkumulationsmode sichtbar. In Abbildung 2.2 ist dieser Zusammenhang zwischen sichtbaren Modes und Moment der Größenverteilung für eine typische atmosphärische Situation dargestellt.

2.3 Dynamik der Größenverteilungen

Größenverteilungen von Aerosolen sind nicht statisch, sondern unterliegen ständigen dynamischen Vorgängen des Wachstums durch Kondensation und Koagulation und der Abscheidung durch Sedimentation, Wash-out und Rain-out. Im Folgenden werde ich die ersten beiden Konzepte beschreiben.

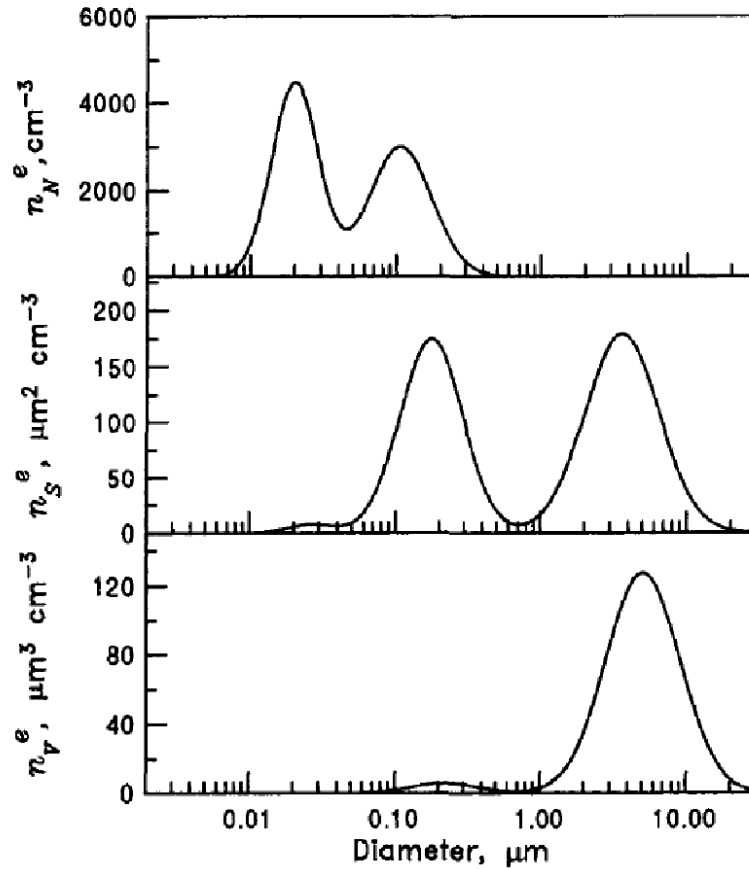


Abbildung 2.2: Zu sehen ist die Anzahl-, Oberflächen- und Volumsgrößenverteilung (von oben nach unten) für ein typisches atmosphärisches Aerosol. Je nach Moment der Größenverteilung sind je 2 Moden sichtbar. (Seinfeld and Pandis [2006])

2.3.1 Kondensation

Die Beschreibung der Kondensation folgt Hinds [1999]. Zuerst werde ich den Sättigungsdampfdruck definieren, dann den Einfluss der Partikelgröße auf die Kondensation durch den Kelvineffekt beschreiben und schließlich die Ableitung des Kelvineffekts nach Seinfeld and Pandis [2006] skizzieren.

Der Sättigungsdampfdruck p_s eines Dampfes ist jener Partialdruck, bei dem Evaporation von einer ebenen Oberfläche des kondensierten Dampfes gleich der Kondensation an dieser Oberfläche ist. Das Sättigungsverhältnis S ist das Verhältnis zwischen Partialdruck des Dampfes und Sättigungsdampfdruck, wobei gilt:

Untersättigung: $S < 1$

Sättigung: $S = 1$

Übersättigung: $S > 1$

Für ebene Oberflächen findet Kondensation für übersättigte Dämpfe statt.

Kelvin Effekt

Aufgrund des Kelvineffekts steigt für gekrümmte Oberflächen der Sättigungsdampfdruck. Der Sättigungsdampfdruck ist für ebene Oberflächen des kondensierten Dampfes definiert, bei gekrümmten Oberflächen (bspw. Tropfen) ist Evaporation aber gegenüber der Kondensation bevorzugt. Dies ist eine Folge aus der Änderung der Summe der anziehenden Kräfte der benachbarten Oberflächenmoleküle, die bei gekrümmten Oberflächen kleiner ist als bei ebenen und so bei gleichem Partialdruck des Dampfes zu verstärkter Evaporation führt. Für ein Gleichgewicht zwischen Evaporation und Kondensation muss der Partialdruck des Dampfes also erhöht sein. Je kleiner der Tropfen, desto stärker die Krümmung und desto stärker wirkt dieser Effekt.

Das Sättigungsverhältnis S^* , das für ein Gleichgewicht von Evaporation und Kondensation für den Durchmesser d^* des Tropfens benötigt wird, wird durch die Kelvingleichung beschrieben:

$$S^* = \exp\left(\frac{4\gamma M}{\rho R T d^*}\right) \quad (2.12)$$

γ , M und ρ beschreiben hier die Oberflächenspannung, die molare Masse und die Dichte der Flüssigkeit. Der Durchmesser d^* wird als kritischer Durchmesser oder Kelvindurchmesser bezeichnet.

Für jeden Durchmesser d^* gibt es also genau ein Sättigungsverhältnis S , bei dem sich der Tropfen im Gleichgewicht befindet. In Abbildung 2.3 ist dieses Sättigungsverhältnis in Abhängigkeit vom Durchmesser d^* für Wasser und Dioctylphthalat (DOP) dargestellt. Wenn das Sättigungsverhältnis größer ist, wächst das Partikel an (Bereich rechts der Kurve in Abb. 2.3), wenn es kleiner ist (Bereich links der Kurve in Abb. 2.3) evaporiert es. Umgekehrt bedeutet dies, dass für jedes Sättigungsverhältnis S Tropfen mit einem Durchmesser größer d^* durch Kondensation wachsen, mit einem Durchmesser kleiner d^* evaporieren und mit einem Durchmesser gleich d^* im Gleichgewicht sind. Der Exponent der rechten Seite der Kelvingleichung ist immer positiv, d.h. für untersättigte Dämpfe kann laut der Kelvingleichung nie Kondensation stattfinden.

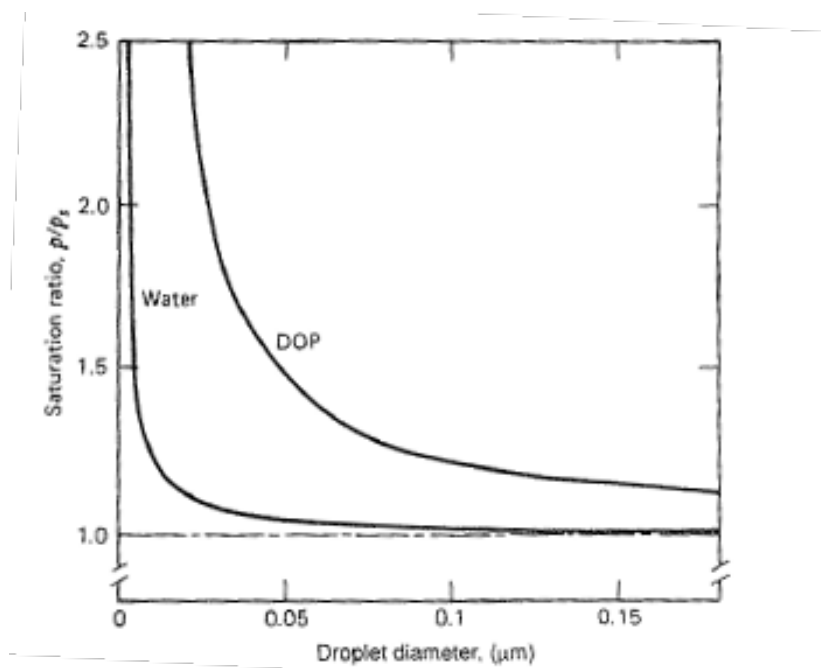


Abbildung 2.3: Kelvingleichung für Wasser und DOP bei 20°C (Seinfeld and Pandis [2006])

Die Herleitung der Kelvingleichung erfolgt nach Seinfeld and Pandis [2006] mithilfe der Differenz der freien Enthalpie ΔG eines reinen Stoffes in der Flüssig- und in der Gasphase. Diese Differenz kann für einen bestimmten Stoff mit einer bestimmten Temperatur und Übersättigung berechnet werden und ist in Abb. 2.4 für $S > 1$ und $S < 1$ schematisch aufgetragen. Für $S < 1$ wächst die Differenz mit steigendem Durchmesser monoton an, es gibt kein Maximum der Kurve und somit auch keinen Gleichgewichtszustand. Da nach einem Zustand mit minimaler freier Enthalpie gestrebt wird, evaporieren hier die Tropfen. Für $S > 1$ gibt es ein Maximum der Kurve, dies definiert genau den kritischen Durchmesser (bzw. in Abb. 2.4 den Radius) der Kelvingleichung.

2.3.2 Koagulation

Koagulation ist ein Prozess, bei dem Partikel zusammenstoßen und so ein größeres Partikel bilden. Dabei wird angenommen, dass die Partikel beim Stoß aneinander haften bleiben. Bei dem Vorgang bleibt die Massenkonzentration des Gesamtaerosols erhalten, die Anzahlkonzentration wird aber vermindert. Die Theorie der Koagulation beschreibt die Entwicklung der Größenverteilung mit der Zeit aufgrund von Koagulation. Da Koagulation von der Größe der

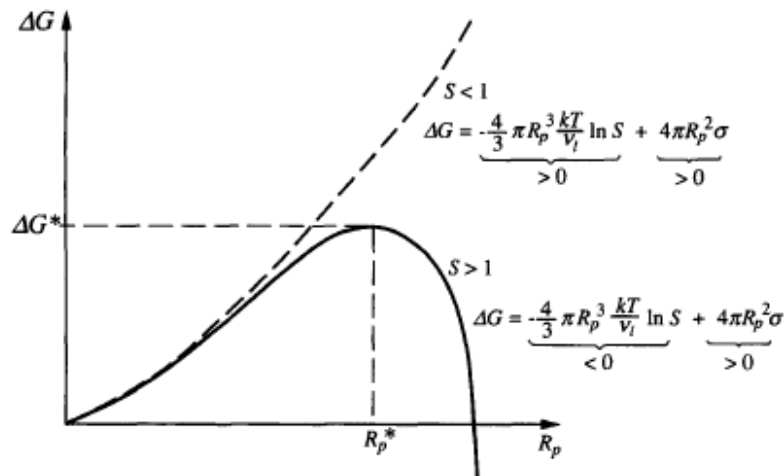


Abbildung 2.4: Differenz der freien Enthalpie zwischen Flüssig- und Gasphase. Das Maximum der Kurve definiert den Punkt des kritischen Durchmessers d^* . Für $S < 1$ ist die Differenz immer positiv und die Kurve besitzt kein Maximum. Für $S > 1$ nimmt der negative Term mit R^3 zu und führt so zu einem Abfall der Kurve nach dem kritischen Punkt. (Seinfeld and Pandis [2006])

beteiligten Partikel abhängt und bei polydispersen Aerosol die Koagulation der Partikel aller Größen untereinander für eine komplette Beschreibung zu berücksichtigen ist, ist eine vollständige Beschreibung schwierig. Es gibt die vereinfachenden Modelle der Koagulationstheorie nach Smoluchowski für monodisperses Aerosol und das Modell der polydispersen Koagulation für Partikel zweier unterschiedlicher Größen. Diese beiden Modelle sind hilfreich, um sich an eine wirkliche atmosphärische Situation anzunähern. Die folgende Beschreibung hält sich an Hinds [1999].

Koagulationstheorie nach Smoluchowski

Die Smoluchowski Koagulation beschreibt die Koagulation von monodispersen, sphärischen Partikeln aufgrund Brown'scher Bewegung der Partikel. Dabei wird angenommen, dass jeder Zusammenstoß zu einem Haften der Partikel aneinander führt und dass die Partikelgröße sich nur langsam ändert. Für die Herleitung wird auf ein Partikel fokussiert und die Diffusion anderer Partikel auf dieses beschrieben. Die Änderung der Anzahlkonzentration (Koagulationsrate) kann so berechnet werden zu

$$\frac{dN}{dt} = -K_0 N^2 \quad (2.13)$$

wobei der Koagulationskoeffizient K_0 gegeben ist durch

$$K_0 = \frac{4kTC_c}{3\eta} \quad (2.14)$$

Da die Koagulationsrate proportional zu N^2 ist, ist Koagulation besonders schnell für hohe Anzahlkonzentrationen N und langsamer für kleine Konzentrationen. Der Koagulationskoeffizient ist von der Partikelgröße nur durch den Schlupfkorrekturfaktor C_c abhängig. Dieser ist eine Folge einer Korrektur der Bewegungsgleichung für kleine Partikel, deren Größe sich der freien Weglänge des Gases annähert:

$$C_c = 1 + \frac{\lambda}{d} [2.34 + 1.05 \exp(-0.39 \frac{d}{\lambda})] \quad (2.15)$$

Der Koagulationskoeffizient kann also für große Partikel ($> 1\mu m$), für die die Schlupfkorrektur vernachlässigbar ist, unabhängig von der Größe gesehen werden. Für kleine Partikel vergrößert er sich aber mit abnehmender Partikelgröße.

Durch Integrieren der Formel (2.13) erhalten wir die Anzahlkonzentration N in Abhängigkeit von der Zeit t , wobei N_0 die Anfangszahlkonzentration ist:

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + N_0 K_0 t} \quad (2.16)$$

Koagulation verschiebt die Anzahlgrößenverteilung zu größeren Durchmessern. Für monodisperses sphärisches Aerosol kann die zeitliche Entwicklung des Durchmessers d mit Anfangsdurchmesser d_0 beschrieben werden mit

$$d(t) = d_0(1 + N_0 K_0 t)^{1/3} \quad (2.17)$$

Für abweichende Formen der Partikel wie Agglomerate ist die Oberfläche größer und die Partikel wachsen schneller.

Polydisperse Koagulation

Für die Koagulation von Partikeln zweier Größen d_1 und d_2 werden die Koagulationskoeffizienten K_1 und K_2 durch die beiden Diffusionskoeffizienten D_1 und D_2 beschrieben:

$$K_{1,2} = \pi(d_1 D_1 + d_1 D_2 + d_2 D_1 + d_2 D_2) \quad (2.18)$$

Wenn man nun den Fall von Koagulation von kleinen (d_1) an großen (d_2) Partikeln betrachtet, ist diese schneller als die monodisperse Koagulation von den kleinen oder den großen Partikeln untereinander und als die Koagulation

von den großen an den kleinen Partikeln, da das Produkt $d_2 D_1$ viel größer ist als die anderen Faktoren.

Für eine polydisperse Größenverteilung muss die Summe aller Koagulationskoeffizienten von je zwei Partikelgrößen betrachtet werden. Außerdem ist der Koagulationskoeffizient nicht konstant, sondern ändert sich ständig mit der Zeit, da sich ja die Größen der Partikel und damit ihre Koagulationskoeffizienten ändern. In Abbildung 2.5 ist die berechnete Entwicklung einer lognormalen Größenverteilung über 5 Tage zu sehen.

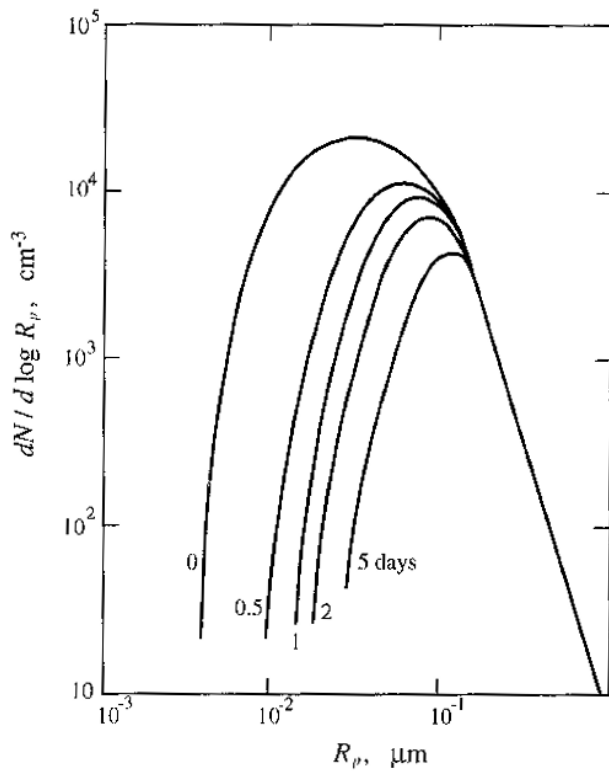


Abbildung 2.5: Berechnete Entwicklung der lognormalen Anzahlgrößenverteilung aufgrund von Koagulation in 5 Tagen (Butcher and Charlson [1972])

2.4 Sekundäre Partikelbildung in der Atmosphäre

Sekundäre Partikelbildung in der Atmosphäre kann mit Curtius [2006] in zwei Stufen unterteilt werden:

1. Bildung eines thermodynamisch stabilen Clusters mit einem Durchmesser in der Größenordnung von 1 nm durch homogene Nukleation von Vorläufersubstanzen, die im Kapitel 2.4.1 beschrieben wird.
2. Wachstum der Cluster durch Kondensation zu detektierbaren Größen. Dieses muss schnell genug sein, um ein frühzeitiges Abscheiden in den Akkumulationsmode durch Koagulation mit größeren Partikeln zu vermeiden. Wachstum durch Kondensation findet hier auch durch andere Substanzen statt als die Nukleation.

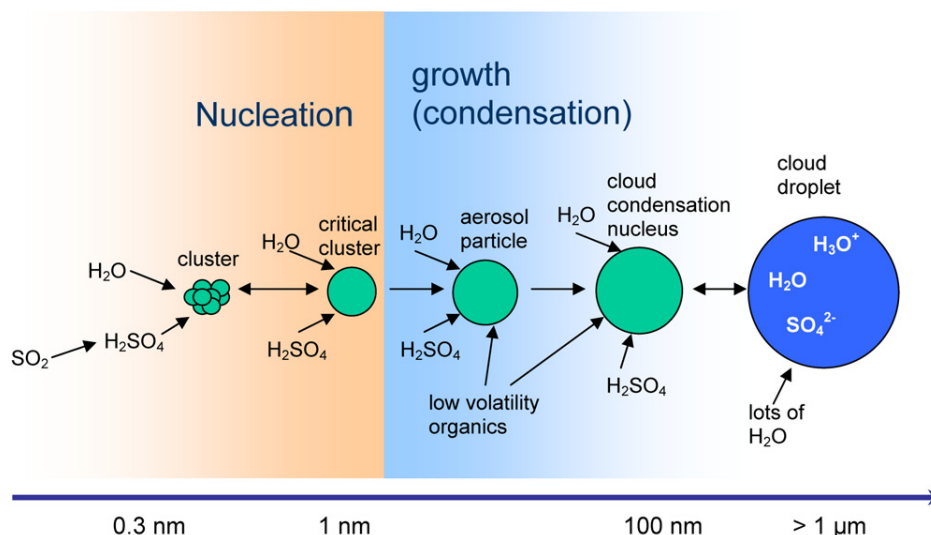


Abbildung 2.6: Skizze von binärer Nukleation von Schwefelsäure und Wasser und anschließendem Wachstum durch Kondensation von Schwefelsäure/Wasser und zusätzlich von schwerflüchtigen organischen Stoffen. Partikel können bis zur Größe von CCN anwachsen und bei genügend hoher Luftfeuchtigkeit zu einem Wolkentropfen aktiviert werden. (Curtius [2006])

2.4.1 Nukleationsmechanismen von Aerosolpartikeln

Für die Nukleation neuer Aerosolpartikel gibt es einige Modelle. Generell ist die Unterscheidung zwischen homogener und heterogener Nukleation wichtig,

wobei homogen bzw. heterogen die Bildung ohne bzw. mit Kondensationskernen oder Ionen meint. Bei homogener Nukleation findet die Partikelbildung durch Bildung von Clustern mit einem kritischen Durchmesser d^* statt, der für eine bestimmte Übersättigung eines Dampfes durch die Kelvingleichung beschrieben wird.

Heterogene Nukleation ist die Bildung von Tröpfchen bzw. Partikeln an Kondensationskernen und ist der hauptsächliche Mechanismus zur Bildung von Wolken. Für die Bildung neuer Partikel ist hierbei vor allem die ioneninduzierte Nukleation von Bedeutung.

Homogene Nukleation

Die Beschreibung der homogenen Nukleation inklusive der Theorie der binären Nukleation folgt den Ausführungen von Seinfeld and Pandis [2006].

Homogene Nukleation ist die Partikelbildung aus einem übersättigten Dampf ohne Kondensationskerne oder Ionen. Sie kann weiters in heteromolekulare und homomolekulare Nukleation unterschieden werden, wobei bei ersterer zwei oder mehrere Dämpfe beteiligt sind und bei zweiterer nur ein einziger Dampf.

Bei der Theorie der Nukleation wird angenommen, dass die Nukleation nicht für ein einzelnes Molekül stattfindet, sondern für Cluster, die aus mehreren Molekülen bestehen. Ein Cluster mit i Molekülen wird i -mer genannt, z. B. heißt ein einzelnes Molekül Monomer. Die Cluster entstehen aus dem Wechselspiel von Wachstum durch Kondensation von Molekülen und dem umgekehrten Prozess der Evaporation. Bei einem gesättigtem Dampf ($S=1$) gibt es fast nur Monomere und wenige Cluster, die aus mehreren Molekülen bestehen und schnell wieder zerfallen. Je größer die Übersättigung, desto größer ist die Konzentration an Clustern mit mehreren Molekülen.

Ab einem kritischen Durchmesser d^* des Clusters wächst er bei gleichbleibender Übersättigung an. Dieser kritische Durchmesser wird für die kritische Übersättigung S^* durch die Kelvingleichung (2.12) beschrieben. Die zugehörige Anzahl i^* an Molekülen im Cluster wird für einen Dampf mit N Molekülen, Sättigungsverhältnis S , Oberflächenspannung γ , molarer Masse m und molarem Volumen v durch folgende Formel beschrieben:

$$i^* = \frac{32\pi}{3} \frac{v^2 \gamma^3}{(kT)^3 (\ln S)^3} \quad (2.19)$$

Die Nukleationsrate ist gegeben durch

$$J = \left(\frac{2\gamma}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{vN^2}{S} \exp\left[-\frac{16\pi}{3} \frac{v^2\gamma^3}{(kT)^3(\ln S)^2}\right] \quad (2.20)$$

Diese Nukleationsrate kann für jedes Gas bei definierten Bedingungen berechnet werden. Die Herleitung beruht auf statistischen und thermodynamischen Argumenten. Stärkste Einschränkung ist hierbei die Annahme der Kapillaritätsapproximation: Dabei wird angenommen, dass die Oberflächenspannung des kritischen Clusters dieselbe ist wie die Oberflächenspannung der makroskopischen Flüssigkeit, also kein Unterschied in der Oberflächenspannung zwischen einer Anhäufung von mehreren Molekülen und einer makroskopischen Flüssigkeit existiert.

Homogene Nukleation tritt in der Atmosphäre selten für Wasserdampf auf, denn die Nukleationsrate für Wasser bei $S=2$ liegt bei $2 \times 10^{-54} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Schon bei kleineren Übersättigungen bildet Wasserdampf durch heterogene Nukleation Tropfen.

Bei anderen Dämpfen spielt homogene Nukleation jedoch durchaus eine Rolle. Durch photochemische Reaktionen werden Produkte mit niedrigem Sättigungsdampfdruck gebildet. Dadurch können hohe Übersättigungen entstehen und durch homogene Nukleation Partikel gebildet werden. Dieser Prozess wird gas-to-particle Konversion genannt.

Binäre homogene Nukleation

Homomolekulare homogene Nukleation erfordert immer eine übersättigte Gasphase. Bei binärer homogener Nukleation können jedoch einer oder beide beteiligten Stoffe bezüglich des Sättigungsdampfdrucks der einzelnen Stoffe nicht übersättigt sein, solange sie bezüglich des Sättigungsdampfdrucks der Lösung der beiden Stoffe übersättigt sind.

Die Nukleationsrate lässt sich wie bei der Kelvingleichung aus der Differenz der freien Enthalpie des Systems berechnen. Diese ist abhängig von der Anzahl n_A der Moleküle des Gases A und der Anzahl n_B der Moleküle des Gases B. ΔG muss also als eine dreidimensionale Fläche im $n_A - n_B$ Raum betrachtet werden. Das Äquivalent zum Maximum bei der Kelvingleichung (homomolekulare Nukleation) ist hier der Sattelpunkt von ΔG . Diesen Sattelpunkt müssen die Cluster für effektives Wachstum überwinden. In Abbildung 2.7 ist ΔG für ein binäres System schematisch dargestellt.

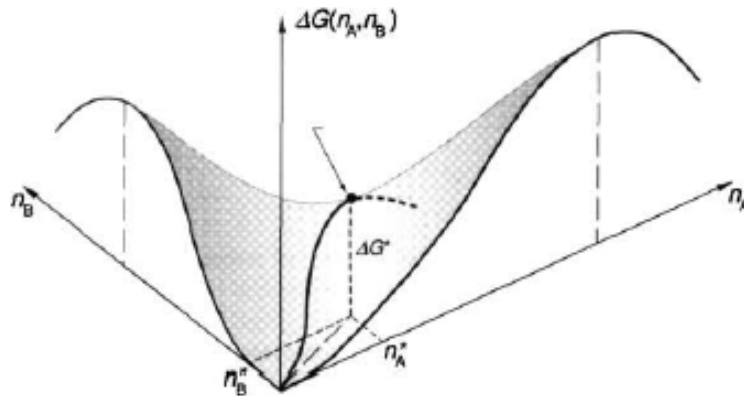


Abbildung 2.7: Differenz der freien Enthalpie ΔG in Abhängigkeit der Anzahl der Moleküle n_A^* bzw. n_B^* für Gas A bzw. B. Der Sattelpunkt ΔG^* ist das Äquivalent zum Maximum bei der Kelvingleichung (die für Gas A bei $n_B = 0$ aufgetragen ist, bei Gas B äquivalent). (Seinfeld and Pandis [2006])

Binäre Nukleation des H_2SO_4 – H_2O Systems

Ein wichtiges Beispiel für binäre homogene Nukleation ist das System H_2SO_4 – H_2O . Schwefelsäure (H_2SO_4) spielt eine wichtige Rolle bei der Bildung von atmosphärischem Aerosol. Das binäre System ist eine Vereinfachung der wirklichen atmosphärischen Situation.

Binäre Nukleation von Schwefelsäure und Wasser findet schon bei sehr kleinen Konzentrationen von Schwefelsäure relativ zu Wasser statt und ist auch bei relativer Feuchte unter 100 % möglich. Nukleation zwischen H_2SO_4 und H_2O ist nicht nur die Nukleation zwischen einzelnen Molekülen der beiden Stoffe, sondern zwischen H_2O – Molekülen und H_2SO_4 – Molekülen in verschiedenen Hydrationszuständen h , also $H_2SO_4 \cdot h H_2O$. Für die Berechnung der Nukleationsrate ist also auch die freie Enthalpie der Hydratation zu berücksichtigen, was in den neueren Theorien bereits einberechnet wird. Auch unter Berücksichtigung der Hydrationsenthalpie ergeben Berechnungen, dass Nukleation schon bei extrem kleinen Konzentrationen an H_2SO_4 und bei untersättigtem Wasserdampf stattfinden kann. Die Nukleationsrate hängt hierbei stark von der Temperatur, der relativen Feuchte und der H_2SO_4 – Konzentration ab: Mit steigender relativer Feuchte und sinkender Temperatur beginnt Nukleation bei kleineren Mengen an H_2SO_4 .

In Laborexperimenten von Kerminen et al. [2010] wurde das Modell der

binären Nukleation von Schwefelsäure und Wasser in Frage gestellt, da dieses mehr H_2SO_4 -Moleküle pro kritischem Cluster voraussagt, als in den Experimenten gemessen wurden. Kerminen et al. [2010] schlagen deshalb vor, dass für die Nukleation von Schwefelsäure und Wasser andere Parametrisierungen gefunden werden müssen.

Bildung von Schwefelsäure

Schwefelsäure ist ein Reaktionsprodukt von SO_2 und dem OH· Radikal. Schwefeldioxid reagiert in der Gasphase hauptsächlich mit dem Hydroxylradikal und reagiert weiter mit Sauerstoff und Wasserdampf zu Schwefelsäure.

Das Hydroxylradikal entsteht u.a. aus der Photolyse von Ozon. Bei dieser entsteht atomarer Sauerstoff im Grundzustand und im angeregten Zustand ($O(^1D)$). Der angeregte Zustand $O(^1D)$ bildet durch die Reaktion mit Wasserdampf zwei Hydroxylradikale.

Zusammenfassend bedeutet dies also, dass die Nukleationsrate aus binärer Nukleation von Schwefelsäure und Wasser mit steigender Schwefelsäurekonzentration, steigender relativer Feuchte und sinkender Temperatur steigt. Für die Produktion von Schwefelsäure wird Schwefeldioxid und das Hydroxylradikal benötigt. Da das Hydroxylradikal durch Photolyse aus Ozon gebildet wird, ist ebenso ein Anstieg der Nukleationsrate mit steigender Ozonkonzentration und Sonneneinstrahlung zu erwarten.

Einfluss bereits existierender Partikel auf homogene Nukleation

Laut Seinfeld and Pandis [2006] können bereits existierende Partikel die Atmosphäre von Monomeren und wachsenden i -Meren reinigen, da diese an ihnen kondensieren. Die klassische Theorie der homogenen Nukleation muss also um den Faktor der bereits existierenden Partikel erweitert werden. Wichtig ist hierbei die Aerosoloberfläche. Bei hinreichend großer vorhandener Oberfläche kann die kritische Anzahl an Molekülen i^* nicht erreicht und so Nukleation verhindert werden.

Auch für die Nukleation von H_2SO_4 - H_2O ist die bereits vorhandene Aerosoloberfläche ein wichtiger Faktor. Bei großer vorhandener Aerosoloberfläche und geringer Produktionsrate von H_2SO_4 kann die Kondensation an vorhandenen Partikeln der dominante Prozess sein in Situationen, in denen ohne vorhandene Oberfläche Nukleation stattgefunden hätte.

Ternäre Nukleation

In seinem Übersichtsartikel zur Partikelbildung beschreibt Holmes [2007], dass die berechnete Nukleationsrate aus binärer Nukleation von Schwefelsäure und Wasser oft viel geringer ist als die tatsächlich gemessene. Partikelbildung in der Atmosphäre muss also auch durch andere Prozesse beschrieben werden. Ein bewährtes Modell der Partikelbildung ist laut Holmes [2007] die ternäre Nukleation, die eine Partikelbildung aus Schwefelsäure und Wasser und zusätzlich einem dritten Molekül beschreibt. Ammoniak (NH_3) ist in der Atmosphäre in hoher Konzentration vorhanden und führt laut Laborexperimenten zu einer erhöhten Nukleationsrate von Schwefelsäure–Wasser (Benson et al. [2008] und Kerminen et al. [2010]). Die Experimente zeigen einen klaren, wenn auch mäßigen, erhöhenden Einfluss von Ammoniak auf die Nukleation. Daher wird angenommen, dass die erhöhte Nukleationsrate gegenüber der erwarteten der binären Nukleation durch eine ternäre Reaktion von $H_2SO_4-H_2O$ und NH_3 zustande kommt. Allerdings können nicht alle Beobachtungen mit dem Modell erklärt werden, d.h. es muss auch noch andere, bis jetzt noch ungeklärte, Mechanismen geben.

Heterogene Nukleation

Die Beschreibung der heterogenen Nukleation folgt Hinds [1999] und die Beschreibung der ioneninduzierten Nukleation folgt Seinfeld and Pandis [2006]. Heterogene Nukleation beschreibt die Partikelbildung mit beteiligten Kondensationskernen oder Ionen. Sie kann bereits bei Übersättigungen von wenigen Prozent auftreten, für lösliche Kondensationskerne sogar bei ungesättigten Bedingungen und ist der Hauptmechanismus für die Bildung von Wolken. Heterogene Nukleation kann in drei Fälle unterteilt werden:

1) Unlösliche Kerne:

Moleküle können an einem unlöslichen Kondensationskern mit benetzbarer Oberfläche adsorbieren und weiters am benetzten Kern kondensieren. Wenn der kritische Durchmesser d^* überschritten ist, wächst das Partikel wie bei homogener Nukleation an. Diese Beschreibung ist vereinfachend, da nicht nur der Durchmesser des Kerns eine Rolle spielt, sondern die Aktivierung auch von der chemischen Zusammensetzung, der Form, der Oberflächenstruktur und -ladung abhängt.

2) Ionen:

Nach Seinfeld and Pandis [2006] reduziert die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Ion und den kondensierenden Molekülen die freie Enthalpie

zur Bildung eines Clusters. Dabei wird angenommen, dass die chemischen Eigenschaften eines Ions vernachlässigbar sind, und nur seine Ladung einen Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften des Clusters hat. Meist enthält ein Cluster nur ein Ion. Dieses bewirkt eine elektrische Ladung des Clusters, die Evaporation von Molekülen schwieriger macht, also die Evaporationsrate vermindert. Die Wirkung auf die Kondensationsrate ist im Vergleich viel schwächer. Das bedeutet, dass insgesamt der kritische Durchmesser und somit auch das kritische Sättigungsverhältnis im Vergleich zur homogenen Nukleation verkleinert wird.

Weiters argumentieren Seinfeld and Pandis [2006], dass das elektrostatische Feld mit r^{-2} abnimmt und somit der Einfluss des Ions am meisten für kleine Durchmesser (d.h. wenige Moleküle i im Cluster) wirkt und für große Durchmesser vernachlässigbar wird. Bei der homogenen Nukleation sinkt die Evaporationsrate monoton mit steigender Anzahl von Molekülen i aufgrund der steigenden intermolekularen Wechselwirkungskräfte im Cluster. Der Einfluss des Ions bewirkt also, dass die Evaporationsrate mit steigendem Durchmesser zuerst steigt (aufgrund der abnehmenden elektrostatischen Kraft), ein Maximum erreicht und dann aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungskräfte wieder sinkt. Das bedeutet, dass es bei der ioneninduzierten Nukleation für $S > 1$ zwei Werte von i gibt, bei der die Kondensations- und Evaporationsrate gleich groß sind: Der kleinere Wert stellt einen zusätzlichen stabilen subkritischen Cluster dar und der größere ist der instabile kritische Cluster, den auch die Kelvingleichung beschreibt.

Die Wichtigkeit von ioneninduzierter Nukleation in der Atmosphäre ist noch unklar. Ergebnisse von Kerminen et al. [2010] deuten darauf hin, dass ioneninduzierte Nukleation hauptsächlich in den Anfangsstadien der Partikelbildung eine wichtige Rolle spielt. Kerminen et al. [2010] betonen, dass bei erhöhter gesamter Nukleationsrate ioneninduzierte Nukleation weniger stark steigt als neutrale Nukleation (Nukleation, die nicht ioneninduziert ist). Daraus leiten Kerminen et al. [2010] die Vermutung ab, dass ioneninduzierte Nukleation ein ständig stattfindender, aber gemäßiger Mechanismus ist, der i.A. durch eine viel stärkere neutrale Nukleation übertroffen wird.

3) Lösliche Kerne:

Wenn ein Salz in Wasser gelöst ist, wird der Sättigungsdampfdruck des Wassers über der Lösung gesenkt, d.h. Kondensation kann bereits bei einem niedrigeren Sättigungsverhältnis stattfinden. Dieser Effekt wird Raoulteffekt genannt und ist so stark, dass sogar bei ungesättigten Verhältnissen Tröpfchen gebildet werden können. Für Wasserdampf ist dies der hauptsächlichste Me-

chanismus für die Bildung von Tropfen in der Atmosphäre, da die großen Übersättigungen, die für andere Mechanismen notwendig wären, durch die Bildung von Tropfen an den i.A. vorhandenen löslichen Kondensationskernen verhindert werden.

Bei der Keimbildung an löslichen Kernen konkurrieren zwei Effekte miteinander: Erstens der Kelvineffekt, der den Sättigungsdampfdruck mit sinkendem Tropfendurchmesser erhöht und zweitens der Raoulteffekt, der den Sättigungsdampfdruck mit sinkendem Durchmesser verkleinert. Das Zusammenspiel der beiden Effekte wird durch die Köhlergleichung beschrieben, die das kritische Sättigungsverhältnis für Tropfen mit Durchmesser d_p angibt:

$$S = \left(1 + \frac{6imM_w}{M_s\rho\pi d_p^3}\right)^{-1} \exp\left(\frac{4\gamma M_w}{\rho RT d_p}\right) \quad (2.21)$$

Hier bezeichnet M_s die molare Masse des gelösten Salzes, m die Masse des gelösten Salzes, M_w die molare Masse des Lösungsmittels, ρ die Dichte des Lösungsmittels und i den van't Hoff Faktor, der in erster Näherung die Anzahl der Teile, die im Lösungsmittel gelöst sind, beschreibt. Der erste Teil der Gleichung beschreibt den Raoulteffekt und der Exponentialterm die Kelvin-Gleichung.

Die Aktivierung der Tropfen kann am besten mit der Köhlerkurve (die Abbildung der Köhlergleichung) verstanden werden, siehe Abb. 2.8 . Hier ist das Sättigungsverhältnis für verschiedene gelöste Massen an NaCl in Wasser angegeben. Für reines Wasser entspricht die Köhlerkurve der Kelvinkurve. Mit gelöstem Salz bekommt die Kurve ein Maximum. In den Bereichen über der Kurve wachsen die Tropfen an. Da die Kurve anders verläuft als bei homogener Nukleation und links auch wieder abfällt, können Partikel schon bei niedrigeren Sättigungsverhältnissen als bei homogener Nukleation aktiviert werden.

In dem Bereich links über der Kurve, aber unter dem Maximum wachsen die Tropfen bei einem gleichbleibenden Sättigungsverhältnis solange, bis sie den Durchmesser erreichen, der durch die Köhlergleichung (2.21) für ein bestimmtes Sättigungsverhältnis gegeben ist. In diesem Zustand verbleiben sie solange, bis das Sättigungsverhältnis sich ändert. Analog dazu verhalten sich Tropfen bei einem bestimmten Sättigungsverhältnis im Bereich unter der Kurve, diese evaporieren solange bis ihr Durchmesser die Köhlergleichung (2.21) erfüllt.

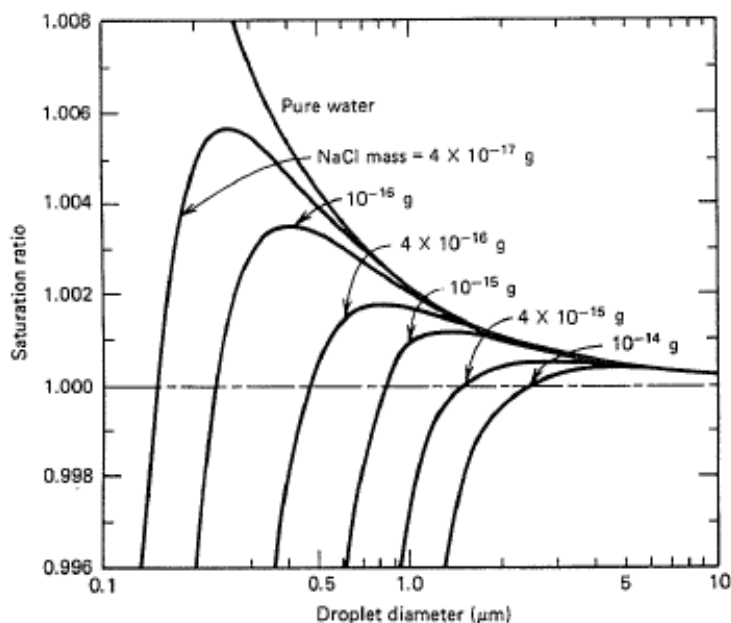


Abbildung 2.8: Köhlerkurve: Sättigungsverhältnis in Abhängigkeit des Durchmessers für verschiedene Massen an NaCl, für reines Wasser entspricht die Köhlerkurve der Kelvinkurve.(Hinds [1999])

2.4.2 Sekundäre Partikelbildung für verschiedene Aerosoltypen

In zahlreichen Studien wurde das Auftreten ultrafeiner Partikel und Events der Partikelbildung gemessen. Sekundäre Partikelbildung erstreckt sich über die freie Troposphäre (z.B. Mirme et al. [2010], Twohy et al. [2002]), über urbane Zentren wie Pittsburgh (Stanier et al. [2004]), St. Louis (Qian et al. [2007]) und Mexico City (Dunn et al. [2004]), über Küstengebiete (z.B. O'Dowd et al. [1999]), Gebiete mit wenig PM₁₀ wie die borealen Wälder (z.B. Laakso et al. [2007] und O'Dowd et al. [2009]) bis hin zu sauberen arktischen Umgebungen (Park et al. [2004]). Sekundäre Partikelbildung ist also eindeutig ein globales Phänomen.

Der Überblicksartikel von Holmes [2007] analysiert viele Studien zur Partikelbildung in Bezug auf deren angenommenen Nukleationsmechanismen. Dabei werden als wichtigste Modelle für die Partikelbildung in der Atmosphäre binäre Nukleation von Schwefelsäure und Wasser, ternäre Nukleation mit einem zusätzlichen dritten Molekül (am wahrscheinlichsten Ammoniak), ioneninduzierte Nukleation und sekundäre Partikelbildung mit schwer- oder

nicht-flüchtigen organischen Stoffen und mit Iodoxiden gesehen. Je nach Aerosoltyp dominieren verschiedene Nukleationsmechanismen die Partikelbildung.

Für abgelegene Gegenden abseits von großen anthropogenen Quellen wird die Rolle von Schwefelsäure bei der Bildung betont. Für die meisten Gegenden wird ternäre Nukleation mit Ammoniak als drittem Molekül als Bildungsmechanismus angenommen. Für die obere Troposphäre wird binäre Nukleation als ein wichtiger Mechanismus angesehen, da in diesen Höhen die niedrigen Temperaturen hohe Übersättigungen von Schwefelsäure ermöglichen und Ammoniakkonzentrationen meist zu gering für ternäre Nukleation sind (Weber et al. [1999]).

Für die obere Troposphäre und untere Stratosphäre wurde außerdem von Lovejoy et al. [2004] die Rolle von negativen Ionen betont, da Nukleation von negativ geladenen Schwefelsäure-Wasser-Clustern bei Temperaturen unter 240 K gegenüber der binären Nukleation thermodynamisch bevorzugt wird. Messungen von Kerminen et al. [2010] unterstützen diese Vermutung nicht und weisen auf die Wichtigkeit von weiteren Messungen in der oberen Troposphäre zur Bestimmung des Einflusses ioneninduzierter Nukleation hin.

Für Küstengebiete wurde auf die wichtige Rolle von Iodoxiden hingewiesen (O'Dowd [2002]). Nukleationsevents korrelieren dort nicht mit den Spitzen der Schwefelsäurekonzentration, dafür aber stark mit den Gezeiten und der UV-Strahlung. Ternäre Nukleation alleine kann also Partikelbildung nicht erklären. Während Ebbeperioden entsteht durch UV-Strahlung und Meeresalgen Ioxid, das als eine wichtige Quelle für die Partikelbildung in Küstengebieten vermutet wird. Unklar ist, ob Partikelbildung durch homogene Nukleation von Iodoxiden dominiert wird, oder kritische Cluster hauptsächlich durch ternäre Nukleation gebildet werden und durch Kondensation von Iodoxiden in den detektierbaren Bereich anwachsen.

In Gebieten über den borealen Wäldern wurde in zahlreichen Studien auf die Wichtigkeit von organischen Stoffen für die sekundäre Partikelbildung, besonders für das Wachstum der kritischen Cluster und von nanogroßen Partikeln, hingewiesen. Mäkelä et al. [2001] zeigten den Einfluss von Kondensation von Dimethylamin auf das Wachstum der Cluster im borealen Wald. Kiendler-Scharr et al. [2009] untersuchten in Laborexperimenten die Rolle von Isoprenen und betonen die Wichtigkeit von Monoterpenemissionen für die sekundäre Partikelbildung in borealen Wäldern. Auch Mentel et al. [2009] maßen in einem Laborexperiment mit Pflanzenemissionen eine steigende Bildungsrate mit steigenden Konzentrationen an organischen Gasen.

Generell stellt sich die Frage der Wichtigkeit von organischen Stoffen für sekundäre Partikelbildung, da besonders bei hohen Wachstumsraten die vorhandenen Schwefelsäurekonzentrationen oft zu gering sind, um den Vorgang zu erklären. Viele Forschungen deuten auf eine Entkoppelung der Gase, die für Nukleation verantwortlich sind, und der Gase, die zu Partikelwachstum führen, hin. Während für den Nukleationsprozess viele Forschungen das ternäre Modell annehmen, wird für den Wachstumsprozess oft die Wichtigkeit von organischen Gasen betont (Kulmala et al. [2004a]). Dies wurde nicht nur für boreale Wälder vermutet, sondern auch für ländliche und stadtnahe Gebiete: Messungen in Tecamac (40 km NO von Mexico City) durch Smith et al. [2008] zeigten einen dominanten Anteil an organischen Stoffen in sekundären Partikeln mit Durchmessern 10-33nm. Wehner et al. [2005] untersuchten den Wachstumsprozess im Nukleationsmode zwischen 3-25 nm im ländlichen Melpitz und folgerten aus ihren Messungen, dass 20-40 % des anfänglichen Wachstums (bis zu einem Durchmesser von ca. 10-20 nm) durch Kondensation von nichtflüchtigen Stoffen erklärt werden kann. Den Rest erklärten sie durch Kondensation von Schwefelsäure und durch Koagulation.

Unterschiedliche Konzentrationen an Schwefelsäure und organischen Gasen führen auch zu unterschiedlichen Wachstumsraten für verschiedene Aerosoltypen (Holmes [2007]). Typische Wachstumsraten liegen zwischen 1 und 18 nm/h für Gebiete mit wenig bzw. viel PM10. Die verschiedenen Wachstumsraten zeigen sich in verschiedenen Verzögerungen zwischen einem Anstieg von Schwefelsäurekonzentrationen und messbaren Nukleationspartikeln (Detektionslimit liegt meist bei 3-10 nm). Für sauberes Hintergrundaerosol wurden Verzögerungen von 1-2 h gefunden, für urbanes Aerosol wurden auch gleichzeitige Anstiege von Schwefelsäurekonzentrationen und detektierbaren Partikeln im Nukleationsmode gefunden.

Für urbane Gebiete weist Holmes [2007] auf die Wichtigkeit direkter Emissionen zur Bildung ultrafeiner Partikeln hin. Diese entstehen innerhalb oder während der ersten Meter außerhalb von Auspuffrohren, wobei angenommen wird, dass sie aus der Kondensation von Verbrennungsrückständen entstehen. Dies ist der dominante Prozess und bestimmt weitgehend die Anzahlkonzentration von Partikeln in urbaner Luft.

In vielen Studien wurden in der Verkehrsspitze am Morgen höhere Partikelkonzentrationen gemessen als in der am Nachmittag. Charron and Harrison [2003] schlagen vor, dass dafür die Variation der bereits existierenden Partikeloberfläche verantwortlich sein könnte. Am Nachmittag ist die bereits existierende Partikeloberfläche groß, schwerflüchtige Dämpfe wie Schwefelsäure können an ihr kondensieren und so nicht mehr für die Partikelbildung zur Verfügung stehen. Ein weiterer Grund ist der Einfluss der Mischungshöhe, die laut Borsós

et al. [2012] die Spitze der Anzahlkonzentration von der Zeit der Verkehrsspitze am Nachmittag zu späteren Abendstunden verschiebt.

Sekundäre Partikelbildung wird in Gebieten mit hoher Aerosolkonzentration laut Alam et al. [2003] durch die bereits vorhandene Aerosoloberfläche eingeschränkt. An dieser können nichtflüchtige Stoffe kondensieren, die dann nicht mehr verfügbar für homogene Nukleation sind. Allerdings weisen Alam et al. [2003] darauf hin, dass an Tagen mit hohen Konzentrationen an schwerflüchtigen Stoffen und mit geringer bereits existierender Aerosoloberfläche sekundäre Partikelbildung eine wichtige Rolle spielen kann. Diese findet dann im Gegensatz zu primären Emissionen auf einer viel größeren räumlichen Ausdehnung statt.

2.4.3 Ultrafeine Partikel und sekundäre Partikelbildung im Wiener Aerosol

Die Beschreibung des Wiener Aerosols hält sich an Borsós et al. [2012]. Wien ist im europäischen Vergleich eine relativ saubere Stadt bezüglich der Aerosolanzahlkonzentration. Während es in anderen urbanen Gebieten in Europa auch Gesamtanzahlkonzentrationen mit einem mittleren Tageswert von bis zu $50 \times 10^3 / \text{cm}^3$ gibt, lag in Wien im Jahr 2007/2008 (Messzeit Juli 2007 – Oktober 2008) laut Burkart et al. [2011] der Mittelwert der Anzahlkonzentration bei $7.3 \times 10^3 / \text{cm}^3$. Die Spanne der Anzahlkonzentrationen reichte hierbei von $910 / \text{cm}^3$ bis zu $51,600 / \text{cm}^3$.

Die überwiegende Windrichtung in Wien ist Nordwest bzw. Südost. Nach einer EU-Regelung darf in Wien nur bleifreies Benzin und Diesel mit < 10 ppm Schwefelgehalt für Verkehrsfahrzeuge verwendet werden.

Der Anteil an ultrafeinen Partikeln ($d_p < 100 \text{nm}$) relativ zu der Anzahl an Partikeln mit Größen zwischen 100-1000 nm liegt in Wien bei $(74 \pm 9)\%$. Da die atmosphärische Lebensdauer von Aitkenmodepartikeln in der urbanen Grenzschicht i.A. $< 1 \text{h}$ ist, können im Gegensatz zum Akkumulationsmode (Lebensdauer bis zu 10 Tagen) direkte Rückschlüsse auf Emissionsquellen und Bildungsmechanismen gezogen werden.

Die tägliche Variation der ultrafeinen Partikeln folgt laut Burkart et al. [2011] einer klaren Struktur. Burkart et al. [2011] maßen an Wochentagen die erste Spitze der Anzahlkonzentration gleichzeitig mit der Verkehrsspitze am Morgen (ca. um 8:00 Lokalzeit). An Sonntagen ist diese Spitze 1-2 Stunden später zu finden. Die zweite Spitze der Anzahlkonzentration fanden sie sowohl

für Wochentage als auch für Sonntage zwischen 19:00-21:00 Lokalzeit. Diese Verschiebung gegenüber der Spitze des Nachmittagsverkehrs (16:30-18:30) erklären Borsós et al. [2012] hauptsächlich durch meteorologische Bedingungen. Borsós et al. [2012] argumentieren, dass der tägliche Zyklus der Höhe der Grenzschicht und der Intensität der meteorologischen Mischung die Anzahlkonzentration am Nachmittag senkt und so die steigenden direkten Emissionen des Nachmittagsverkehrs kompensiert. Mit Sonnenuntergang endet dieser Effekt und es werden wieder steigende Anzahlkonzentrationen beobachtet. Zwischen den beiden Maxima gibt es in Wien laut Burkart et al. [2011] ein breites lokales Minimum.

Der Verkehr ist in Wien die hauptsächliche Quelle von ultrafeinen Partikeln. Weitere wichtige Quellen stellen die Verbrennung von Biomasse und atmosphärische Nukleation dar. Die Gesamtaerosolkonzentration zeigt in Wien keine klaren saisonalen Abhängigkeiten, was durch die Dominanz des Verkehrsaerosols erklärt werden kann. Eine andere mögliche Erklärung ist, dass die verstärkte Partikelbildung durch atmosphärische Nukleation während warmer Jahreszeiten die Emission durch Heizung in den Wintermonaten kompensiert.

Der Anteil an Partikeln, die durch atmosphärische Nukleation gebildet werden, kann durch die mittlere Anzahlkonzentration nicht direkt bestimmt werden, da ein großer Teil der ultrafeinen Partikel durch direkte Emissionen gebildet werden.

Messungen von Nukleationsevents wurden in Wien vorher noch nicht publiziert. Im experimentellen Teil werden die Ergebnisse meiner Messung zur Nukleation beschrieben. Bei Borsós et al. [2012] gibt es bereits eine Abschätzung der Wichtigkeit von atmosphärischer Nukleation in Wien. Dazu bildeten sie das Verhältnis der Anzahl ultrafeiner Partikel zu der Gesamtanzahl. In allen drei Städten Budapest, Prag und Wien wurden Maxima dieses Verhältnisses zur Morgen- und Abendspitze der Anzahlkonzentration gefunden. Außerdem konnte noch ein zusätzliches Maximum von 12:00 bis 16:00 Uhr festgestellt werden. In Prag und Budapest korrelierte die Stärke dieses Maximums mit dem Auftreten von Nukleationsevents, die wie bei meiner Arbeit durch Contourplots festgestellt wurden. In Wien war dieses Maximum zu Mittag im Vergleich schwächer, was auf eine weniger intensive atmosphärische Nukleation hindeuten könnte.

2.4.4 Räumliche Verteilung von Nukleationsevents

Horizontale Variabilität

Sekundäre Partikelbildung findet in einer großen horizontalen Ausdehnung statt. Dies bestätigen u.a. die Messungen von Costabile et al. [2009] und Dal Maso et al. [2005]. Costabile et al. [2009] untersuchten die räumliche und zeitliche Variation von atmosphärischem Aerosol, indem sie Messungen zur Anzahlgrößenverteilung von acht Messstationen in und um Leipzig verglichen. Generell schließen sie aus ihren Messungen, dass das urbane Aerosol durch Wechselwirkungen aus fernen und nahen Quellen und Abhängigkeit von den meteorologischen Bedingungen zeitlich und räumlich variiert. Für Events von sekundärer Partikelbildung fanden sie allerdings eine große räumliche Homogenität. Events waren über alle Messstationen in und um Leipzig sichtbar. Nur für manche Tage war die räumliche Homogenität eingeschränkt durch eine Verspätung des Eventbeginns bei urbanem bzw. Verkehrsaerosol gegenüber dem ländlichen.

Auch Dal Maso et al. [2005] schlossen aus der Gleichmäßigkeit der zeitlichen Entwicklung der Größenverteilung trotz horizontaler Advektion auf eine große horizontale Ausdehnung der sekundären Partikelbildung.

Allerdings können auch starke horizontale Variationen auftreten, so bei O'Dowd et al. [2009]. Ihre Messungen zeigten Nukleationsevents direkt über dem borealen Wald in Finnland, jedoch keine zeitgleichen Events über dem gefrorenen Bottnischen Meerbusen. Bei dieser starken Änderung der Vegetation können also auch große horizontale Variationen auftreten.

Vertikale Variabilität

Der Einfluss der Höhenlage auf die Partikelbildung ist umstritten. Manche Forschungen deuten darauf hin, dass Partikelbildung und anfängliches Wachstum in der freien Troposphäre stattfindet, andere deuten eher auf Bildung in der planetaren Grenzschicht hin und wieder andere auf Bildung in der gesamten Troposphäre.

O'Dowd et al. [2009] analysierten die räumliche Ausdehnung und die Quellorte für drei starke Nukleationsevents über dem borealen Wald in Finnland. Diese drei Nukleationsevents wurden in der planetaren Grenzschicht ca. 30 m über dem Boden gemessen. Zeitgleich konnte kein Nachweis für Partikel im Nukleationsmode in der freien Troposphäre gefunden werden. Die Messungen weisen also auf den Wald als Quelle für Partikelbildung hin.

Untersuchungen von Laakso et al. [2007] mit einem Heißluftballon in der planetaren Grenzschicht zeigten, dass die Partikelbildung, die in 2 m Höhe gemessen wurde, sich relativ homogen über die gesamte planetare Grenzschicht erstreckte. Ein Event war jedoch räumlich abgegrenzt. Dieses wurde nur in der oberen Schicht der planetaren Grenzschicht während der Nacht gefunden, zu einem Zeitpunkt also, wo diese nur wenig Austausch mit der unteren Schicht hat.

Mirme et al. [2010] untersuchten den Mechanismus der atmosphärischen Partikelbildung in der freien Troposphäre. Ihre Messungen widersprachen der Annahme, dass in diesen Höhen v.a. ioneninduzierte Nukleation von Bedeutung ist. Stattdessen ergaben ihre Messungen eine ständige Präsenz von neutralen sub-3nm Clustern in allen Höhen. Das deutet auf Nukleation in allen Höhenlagen hin. Da die Messungen von Mirme et al. [2010] ein niedrigeres Detektionslimit hatten, konnten sie auch in der mittleren Troposphäre (4-6 km Höhe) diese sub-3nm Partikel messen, während andere Messungen aufgrund des verminderten Wachstums in dieser Höhe diese Partikel nicht messen konnten.

Zusammengefasst heißt dies also, dass sowohl die planetare Grenzschicht als auch die gesamte restliche Troposphäre Quellorte für sekundäre Partikelbildung sein können. Wie weit sich eine Quelle vertikal erstreckt und welche Rolle ioneninduzierte Nukleation spielt, ist noch nicht geklärt.

2.4.5 Zusammenfassung wichtiger Punkte von sekundärer Partikelbildung

Die Wichtigkeit von Schwefelsäure für atmosphärische Nukleation wurde in zahlreichen Studien betont. Ternäre Nukleation von Schwefelsäure/Wasser und einem dritten Molekül, am wahrscheinlichsten Ammoniak, wird bei vielen Forschungen als favorisiertes Modell angenommen. Die Wichtigkeit ioneninduzierter Nukleation und die Rolle von organischen Stoffen bei der Partikelbildung stellen offene Forschungsfragen dar, wobei angenommen wird, dass organische Stoffe v.a. für das Partikelwachstum sehr wichtig sind.

Bevorzugte Bedingungen für atmosphärische Nukleation sind

1. hohe Ozonkonzentrationen, damit $\text{OH}\cdot$ für die Bildung von Schwefelsäure produziert werden kann

2. hohe Sonneneinstrahlung für die Bildung von OH·
3. geringe bereits existierende Aerosoloberfläche, um Kondensation von schwerflüchtigen Gasen an ihr zu vermeiden

Im experimentiellen Teil werden Messungen der sekundären Partikelbildung für urbanes Hintergrundaerosol in Wien analysiert. Dazu wurde die Anzahlgrößenverteilung des atmosphärischen Aerosols mit einem Scanning Mobility Particle Spectrometer (SMPS) gemessen und diese wie bei Dal Maso et al. [2005] mithilfe von Contourplots nach dem Auftreten von gas-to-particle Konversion ausgewertet. Die Messungen sollen eine Abschätzung der Häufigkeit, der saisonalen Abhängigkeit und des Zusammenhangs mit den Ozonkonzentrationen der sekundären Partikelbildung in Wien liefern.

Kapitel 3

Messungen

Gemessen wurde einerseits sekundäre Partikelbildung, die im theoretischen Teil in Abschnitt 2.4 erläutert ist. Weiters wurde die Massengrößenverteilung des Wiener Aerosols mit einem Impaktor gemessen und diese Verteilung nach dem trimodalen Modell von Whitby [1978] (in Abschnitt 2.2 beschrieben) analysiert. Die Vergleichbarkeit von Größenverteilungen, die mit verschiedenen Messgeräten bestimmt wurden, wird in Abschnitt 3.6 diskutiert. Die Vergleichbarkeit der Messergebnisse von Impaktor und Filtersammler wird im Abschnitt 4.2.1 dargestellt, von Impaktor und SMPS im Abschnitt 4.2.2.

In diesem Kapitel wird zuerst die Messstation beschrieben und dann auf die verwendeten Messgeräte und den Messvorgang eingegangen. Schließlich wird auf die Vergleichbarkeit von Größenverteilungen, die mithilfe verschiedener Messmethoden gemessen wurden, eingegangen. Die Ergebnisse der Messungen werden im Kapitel 4 vorgestellt und diskutiert.

3.1 Messstation

Die Messungen wurden am Dachlabor des Physik Instituts der Universität Wien durchgeführt. Wien ist eine Stadt in Mitteleuropa mit 1.8 Millionen EinwohnerInnen. Da Wien im Lee von einigen großen Aerosolquellen liegt, ist das Aerosol in Wien meist gut durchmischt und gealtert. Der Straßenverkehr ist die Hauptquelle von primären Aerosolen. (Hitzenberger et al. [2006])

Die Messstation liegt am Dachlabor des Physik Instituts ca. 35 m über dem Boden. Das Aerosol kann als urbanes Hintergrundaerosol bezeichnet werden, da die Messstation in einem Innenhof liegt und durch die umliegenden Gebäude von direkten Emissionen großer Straßen abgeschirmt ist.

Hitzenberger et al. [2006]

Die meteorologischen Messdaten der Windgeschwindigkeit und Windstärke wurden von der Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik (ZAMG) bereitgestellt, die rund 1 km nördlich der Messstation liegt. Die Messdaten für PM10 und die Ozonkonzentrationen wurden von der Wiener Umweltschutzabteilung (MA 22) zur Verfügung gestellt.

3.2 Impaktor

3.2.1 Funktionsweise

Im Folgenden beschreibe ich die Prinzipien der Funktionsweise von Impaktoren nach Marple et al. [2001].

Impaktoren sind weit verbreitete Messgeräte zur Bestimmung von Massenverteilungen. Sie beruhen auf der Klassifikation nach der Trägheit der Partikel. Der Äquivalentdurchmesser, nach dem sie klassifizieren, ist daher der aerodynamische Äquivalentdurchmesser, der als Durchmesser einer Kugel mit Einheitsdichte ($1g/cm^3$) mit derselben Sinkgeschwindigkeit wie das gemessene Partikel definiert ist.

Die prinzipielle Funktionsweise eines Impaktors beruht auf einem Luftstrom, der durch das Messgerät strömt und Partikel, deren Trägheit zu groß ist, um der Stromlinie zu folgen, auf einer Prallplatte abscheidet. Dieses Prinzip ist in Abb. 3.1 verdeutlicht. Die Trägheit des Partikels hängt von seiner Dichte und Größe ab, d.h. bei einer fixen Dichte gibt es einen Durchmesser, unterhalb dessen die Trägheit so klein ist, dass das Partikel der Stromlinie folgen kann. Wenn das Partikel größer ist, dann impaktiert es auf der Platte.

Ob ein Partikel impaktiert oder nicht, kann durch die Stokeszahl Stk beschrieben werden:

$$Stk = \frac{\rho_p C_c d_p^2 U}{18\eta W} \quad (3.1)$$

U bezeichnet hier die durchschnittliche Geschwindigkeit des Luftstroms beim Ausgang der Düse, W ist der Durchmesser der Düse, C_c der Schlupfkorrekturfaktor (siehe Formel (2.15)), ρ_p die Dichte des Partikels, d_p der aerodynamische Äquivalentdurchmesser und η die Zähigkeit der Luft. U kann berechnet werden mit

$$U = \frac{4Q}{\pi W^2} \quad (3.2)$$

wobei Q die Flussrate durch die Düse ist.

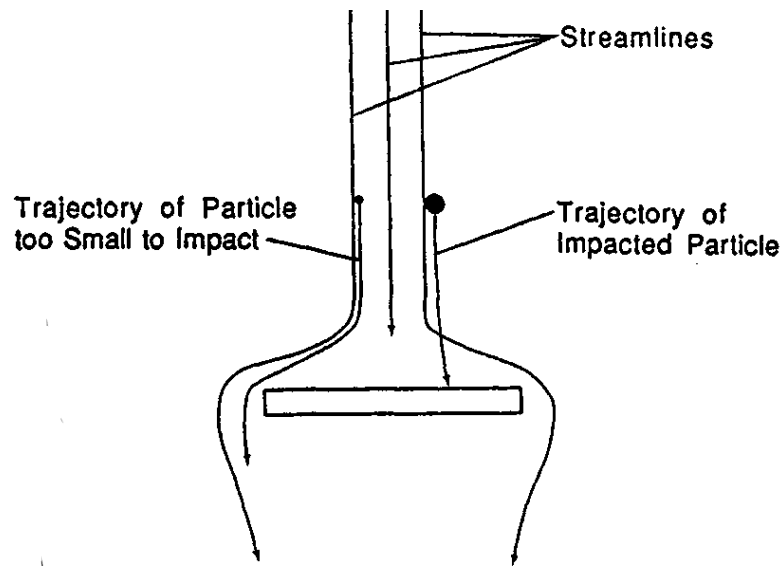


Abbildung 3.1: Prinzip der Klassifizierung nach Trägheit (Golovin and Putnam [1962])

Eine große Stokeszahl bedeutet eine große Wahrscheinlichkeit für Impaktion und eine kleine Stokeszahl eine kleine Wahrscheinlichkeit. Oft wird die kritische Stokeszahl $\sqrt{Stk_{50}}$ verwendet, welche die Stokeszahl zum Durchmesser d_{50} angibt, d.h. zum Durchmesser, für den 50% der Partikel impaktieren. Für die verwendeten Zylinderdüsen beträgt die kritische Stokeszahl 0.47. Der Durchmesser d_{50} wird auch als cut-off Durchmesser bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen kritischer Stokeszahl und cut-off Durchmesser ist gegeben durch

$$d_{50} = \sqrt{\frac{9\eta W}{\rho_p C_c U}} \sqrt{Stk_{50}} \quad (3.3)$$

Ein Kaskadenimpaktor besteht aus mehreren Stufen mit je mehreren Düsen und teilt das Aerosol in verschiedene Größenbereiche auf. Mit jeder Stufe sollen kleinere Partikel abgeschieden werden. Da die Stokeszahl Stk_{50} konstant ist, wird ein kleinerer Wert des Durchmessers in Formel (3.3) durch eine Verminderung des Düsendurchmessers W und eine Erhöhung der Geschwindigkeit U und der Schlupfkorrektur C_c erreicht. Eine Erhöhung der Schlupfkorrektur kann durch einen Druckabfall in der Stufe erreicht werden, da die mittlere freie Weglänge λ mit sinkendem Druck steigt und die Schlupfkorrektur mit steigender mittlerer freier Weglänge steigt (siehe Formel (2.15)). Dies ist das Prinzip des Niederdruckkaskadenimpaktors.

Die Genauigkeit eines Impaktors hängt von mehreren Faktoren ab. Wichtige Einschränkungen sind der Bounce-Effekt, Verluste zwischen den Stufen und Überladung. Als Bounce-Effekt wird das Abprallen von Partikel an der Prallplatte bezeichnet. Partikel können dadurch in die nächste Stufe gelangen und werden so als Partikel mit kleinerem Durchmesser klassifiziert im Vergleich zu einer Messung ohne Bounce-Effekt. Dieser Effekt kann durch ein Auftragen von Fetten auf den Sammelsubstraten verhindert werden, wovon bei meinen Messungen aufgrund der nachfolgenden chemischen Analyse der Folien abgesehen wurde. Verluste zwischen den Stufen betreffen v.a. große Partikel, die an der Wand impaktieren. Sie können durch einen Vorabscheider für große Partikel minimiert werden. Überladung kann leicht verhindert werden, indem von zu langen Sammelzeiten abgesehen wird.

3.2.2 Aufbau

Es wurde ein 11-stufiger Niederdruckkaskadenimpaktor mit Vorabscheider (11. Stufe) und 10 rotierenden Stauplatten verwendet (genaue Bezeichnung: LPI 25/0.016/2-IEP). Die Stauplatten können durch einen Elektromotor zum Rotieren gebracht werden und gewährleisten so eine gleichmäßige Ablagerung der Aerosolpartikel in der Form eines Ringes. Die Flussrate wurde mit einer kritischen Düse am Ausgang bei 25 L/min gehalten. (Klaus and Berner [1985]) Weitere Impaktordaten können in Tab. 3.1 abgelesen werden. Der Druck für die unteren Stufen ist stark reduziert. Es gibt daher die Gefahr, dass flüchtige Stoffe dort evaporieren. Berner et al. [1996] nehmen aber an, dass der Verlust an Aerosolmasse durch diese Evaporation vernachlässigbar ist.

3.2.3 Messung

Auf den 10 Prallplatten wurden Aluminiumfolien zur gravimetrischen Bestimmung der Masse und Ultraphanfolien für die Analyse auf Kohlenstoff in der Ulbrichtskugel plaziert. Dafür wurden die Alufolien in der Hälfte gefaltet, so dass eine Hälfte der Partikel auf der Alufolie und die andere Hälfte auf der Ultraphanfolie impaktiert. Die Messungen in der Ulbrichtskugel wurden nicht von mir ausgeführt und sind damit nicht Teil dieser Diplomarbeit.

Die Alufolien wurden vor dem Beladen mit der Mikrowaage gewogen (Beschreibung der Waage und der Wägung in Abschnitt 3.4). Der Impaktor wurde im Kellerlabor befüllt, die Messungen selbst fanden im Außenbereich des Dachlabors statt. Die angeschlossene Pumpe pumpte die Außenluft durch den Impaktor, die kritische Düse sorgte für eine Flussrate von 25 l/min. Über dem Einlass des Impaktors wurde ein Regenschutz befestigt, der aus einem

Stage	Size range	Mean Size	Pressure Ratio	Modal Regime
10	8.0 - 12.0	9.8	1.0	coarse
9	4.0 - 8.0	5.7	1.0	coarse
8	2.0 - 4.0	2.8	0.99	coarse
7	1.0 - 2.0	1.4	0.97	accumulation
6	0.5 - 1.0	0.71	0.92	accumulation
5	0.25 - 0.5	0.35	0.84	accumulation
4	0.13 - 0.25	0.18	0.52	ultrafine
3	0.065 - 0.13	0.09	0.33	ultrafine
2	0.032 - 0.065	0.046	0.16	ultrafine
1	0.016 - 0.032	0.023	0.08	ultrafine

Tabelle 3.1: Größenbereich, geometrisches Mittel der Durchmesser, Druckverhältnis zwischen Druck der Stufe und Umgebungsdruck und Mode für die 10 Impaktorstufen. Die Größen sind aerodynamische Äquivalentdurchmesser und werden in μm angegeben. (Berner et al. [1996])

Plastikbecher und Plastikbeutel so montiert wurde, dass der Einlass und vor allem auch der Elektromotor vor Nässe geschützt wurden. Der Abgasschlauch der Pumpe wurde in einiger Entfernung zum Einlass des Impaktors gelegt, um ein Ansaugen der Abluft zu vermeiden. Nach jeder Messperiode wurde der Impaktor im Kellerlabor entladen und die Alufolien nach einer Akklimatisierung im Kellerlabor von mindestens 24h mit der Mikrowaage erneut gewogen. Die Massenkonzentration konnten dann durch die Massendifferenz der abgelagerten Massen dividiert durch das berechnete Gasvolumen (fixe Flussrate multipliziert mit der Messdauer) berechnet werden.

Die Messdauer des Impaktors war zeitgleich der des Filtersammlers (siehe Abschnitt 3.3). Eine Messung dauerte je eine Woche, in Tab. 3.2 sind die Messzeiten mit der Einteilung in Sommer- und Wintermessung angegeben. Es wurde immer die erste Viertelstunde jeder Stunde gemessen. Dies wurde durch eine Zeitschaltuhr bewerkstelligt. Der Grund für diese Messdauer war, dass über einen langen Zeitraum (je zwei Monate im Sommer und Winter) die Massengrößenverteilung bestimmt werden sollte und daher die Dauer einer Woche für eine Messperiode gewählt wurde. Eine Messdauer von einem Tag für eine Messperiode hätte für den langen Zeitraum einen zu großen Zeitaufwand bedeutet. Gleichzeitig musste auf eine Vermeidung von Überladung geachtet werden. Vor allem für die Analyse auf Kohlenstoff ist bei durchgehender Messdauer von einer Woche die Gefahr der Überladung groß, deshalb wurde

Messwoche	Messzeit	
1	01.06. (16:00) – 06.06. (13:20)	Sommermessung
2	07.06. (15:00) – 14.06. (10:30)	
3	14.06. (12:50) – 21.06. (12:25)	
4	21.06. (14:20) – 28.06. (10:30)	
5	28.06. (12:00) – 05.07. (11:35)	
6	05.07. (13:00) – 12.07. (10:45)	
7	12.07. (13:30) – 20.07. (11:30)	
8	20.07. (14:30) – 27.07. (12:25)	
9	27.07. (14:00) – 03.08. (12:00)	
10	27.10. (14:30) – 03.11. (14:30)	Wintermessung
11	03.11. (14:30) – 10.11. (15:30)	
12	10.11. (16:40) – 17.11. (14:30)	
13	24.11. (13:00) – 01.12. (13:50)	
14	01.12. (15:00) – 07.12. (13:30)	
15	07.12. (15:00) – 14.12. (11:00)	
16	14.12. (13:00) – 21.12. (10:30)	
17	21.12. (14:50) – 28.12. (14:30)	

Tabelle 3.2: Messzeiten des Impaktors und Filtersammlers. Es wurde jeweils die erste Viertelstunde jeder Stunde gemessen. Zeiten sind in Ortszeit angegeben.

nur ein Viertel der Zeit einer Woche gemessen.

3.3 Filtersammler

3.3.1 Funktionsweise

Das Prinzip der Filtration beschreibe ich nach Lee and Mukund [2001]. Filtration ist eine der meistverwendeten Messtechniken für Aerosole. Ein häufiger und auch von mir verwendeter Filtertyp ist der Faserfilter, der aus einer Vielzahl an einzelnen Fasern besteht. Diese Filter haben eine hohe Porosität von 0.6 bis 0.999. In Abb. 3.2 ist die Mikrostruktur eines Glasfaserfilters zu sehen.

Beim Fluss des Aerosols durch den Filter gibt es vier Hauptmechanismen, die für ein Abweichen der Trajektorien der Partikel von den Stromlinien und zu einer Deposition an den Fasern führen. Diese sind Brownsche Diffusion, Interzeption, Impaktion und Sedimentation und werden im Folgenden beschrieben. Eine schematische Darstellung dieser vier Mechanismen ist in Abb. 3.3 zu sehen.

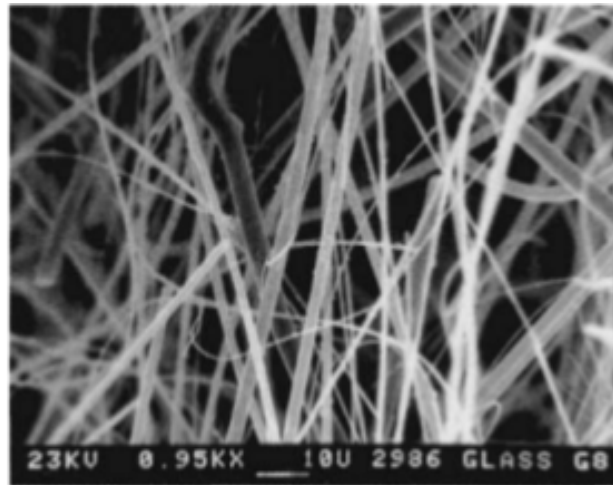


Abbildung 3.2: Mikrostruktur eines Glasfaserfilters, aufgenommen mit einem Elektronenmikroskop (Lee and Mukund [2001])

Brownsche Diffusion

Aerosolpartikel bewegen sich ständig durch Brownsche Bewegung und können so aus der Stromlinie diffundieren. Diffusion wird durch den Diffusionskoeffizienten D beschrieben:

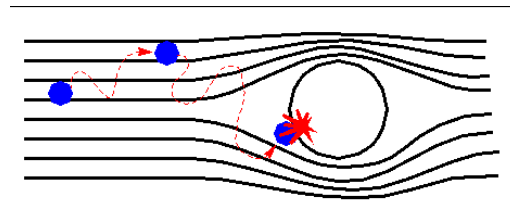
$$D = \frac{kTC_c}{3\pi\eta d_p} \quad (3.4)$$

Je kleiner das Partikel, desto stärker ist dieser Einfluss, da Diffusion indirekt proportional zum Partikeldurchmesser und proportional zur Schlupfkorrektur C_c ist. Für kleine Durchmesser ist der Diffusionskoeffizient aufgrund der Größenabhängigkeit der Schlupfkorrektur indirekt proportional zu d_p^2 .

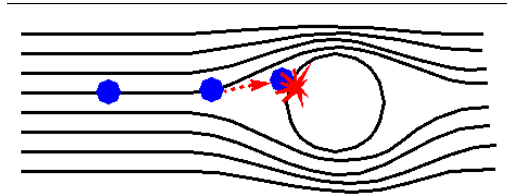
Je langsamer die Anströmgeschwindigkeit, desto mehr Zeit bleibt für die Diffusion beim Durchgang des Aerosols durch den Filter. Die Abscheidung durch Diffusion steigt also mit sinkender Geschwindigkeit und sinkendem Durchmesser.

Impaktion

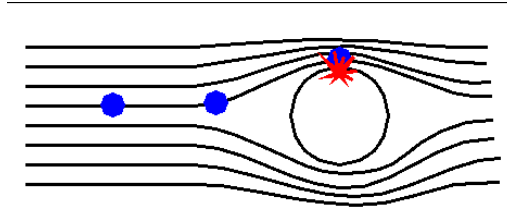
Da die Stromlinien um eine Faser herum gekrümmt sind, kann durch die Trägheit der Partikel ein Abweichen von der Stromlinie stattfinden. Der Mechanismus der Impaktion wurde bereits beim Impaktor beschrieben. Die Stokeszahl ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit zur Impaktion. Sie ist proportional zur Geschwindigkeit und zum Partikeldurchmesser, d.h. Impaktion ist besonders für große Partikel und hohe Geschwindigkeiten wichtig.



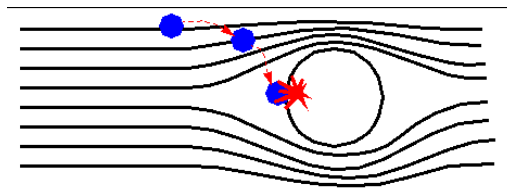
(a) Diffusion



(b) Impaktion



(c) Interzeption



(d) Sedimentation

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Diffusion, Impaktion, Interzeption und Sedimentation. Der große Kreis stellt den Querschnitt der Filterfaser dar. (<http://www.mfg.mtu.edu/cyberman/environment/air/mechanism.html>)

Interzeption

Bei der Interzeption wird das Aerosolpartikel an der Faser abgelagert, obwohl es vorher nicht von der Stromlinie abgewichen ist. Dies passiert für Partikel, deren Mitte bis zu einem Partikelradius von der Oberfläche der Faser entfernt ist. Interzeption wird als unabhängig von der Anströmgeschwindigkeit gesehen. Der Interzeptionsparameter R ist das Verhältnis zwischen Partikeldurchmesser d_p und Faserdurchmesser d_f :

$$R = \frac{d_p}{d_f} \quad (3.5)$$

Je größer R , desto größer ist der Einfluss der Interzeption. Sie spielt also vor allem für große Partikel eine wichtige Rolle.

Sedimentation

Die Gravitationskraft wirkt immer auf die Partikel und führt zu einer bestimmten Sinkgeschwindigkeit. Wenn diese Sinkgeschwindigkeit groß genug ist, dann kann die Trajektorie des Partikels von der Stromlinie abweichen. Dies ist schematisch in Abb. 3.3 dargestellt. Für aufwärts strömendes Aerosol können sich so Partikel von der Faser wegbewegen und Deposition verhindert werden. Für abwärts strömendes Aerosol kann die Gravitation umgekehrt zu verstärkter Filtration führen.

Wichtig ist dieser Effekt allerdings nur für Partikeldurchmesser größer als einige μm und bei langsamen Strömungsgeschwindigkeiten.

Filtereffizienz

Die Effizienz eines Filters kann nach Hinds [1999] als die Massensammeleffizienz E_m definiert werden, die das Verhältnis zwischen abgelagerter Massenkonzentration der Aerosolpartikel zu einströmender Massenkonzentration C_{in} beschreibt:

$$E_m = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \quad (3.6)$$

Die Effizienz eines Filters kommt durch ein Zusammenwirken der oben beschriebenen Mechanismen zustande. Für kleine Partikel ist die Filtration aufgrund der Diffusion sehr effektiv, für große Partikel wirken vor allem die Impaktion und Interzeption. Dies ist in Abb. 3.4 zu sehen, wo für zwei verschiedene Anströmgeschwindigkeiten die Filtereffizienz angegeben ist. Im Bereich zwischen ca. $0.05\mu\text{m}$ und $0.5\mu\text{m}$ gibt es eine minimale Effizienz. Dort wirken zwar sowohl Diffusion als auch Interzeption, allerdings beide nicht stark. Besonders stark wirkt sich das bei hohen Geschwindigkeiten aus, da Diffusion dann noch zusätzlich vermindert ist.

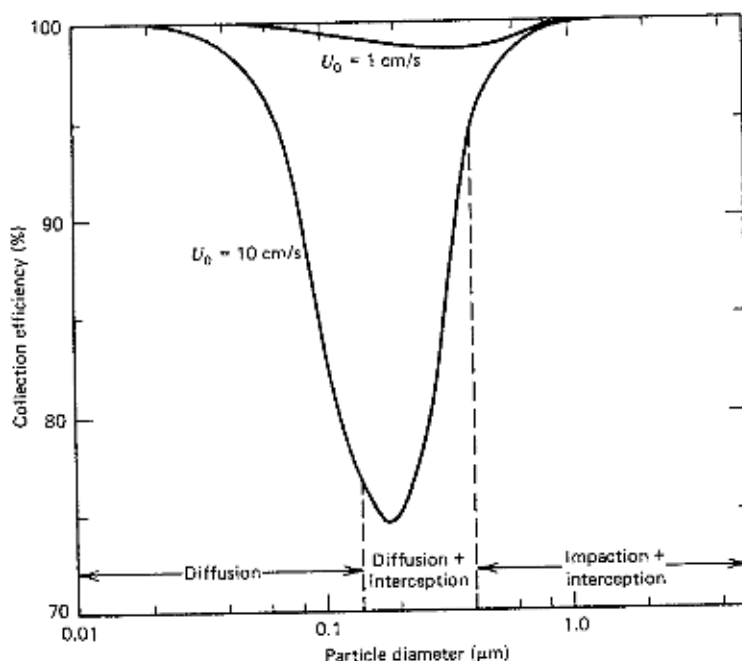


Abbildung 3.4: Filtereffizienz für zwei verschiedene Anströmgeschwindigkeiten (Hinds [1999])

3.3.2 Aufbau

In Abb. 3.5 ist der Aufbau der Filtermessung dargestellt. Die Luft wird mit einer Pumpe durch den Filterhalter gepumpt und das durchströmende Gasvolumen wird durch den Gaszähler gemessen.

Im Filterhalter befindet sich ein O-Ring zur Dichtung, um zu gewährleisten, dass das einströmende Aerosol durch den Filter geht und nicht daran vorbeiströmt.

Als Filter habe ich Quarzfaserfilter verwendet. Diese werden häufig für die Analyse von Aerosolpartikeln auf Kohlenstoff verwendet, da bei ihnen eine Ausheizung zur Entfernung von vorhandenen organischen Substanzen möglich ist. Auch zur Massenkonzentrationsbestimmung sind sie geeignet, weil sie stabil bis zu Temperaturen bis zu 800°C sind und geringere Fehler durch den Einfluss von einer schwankenden relativen Feuchte haben als andere Filtertypen. (Lee and Mukund [2001])

Die Analyse auf Kohlenstoff habe ich nicht selbst durchgeführt und sie ist damit nicht Teil der Diplomarbeit.

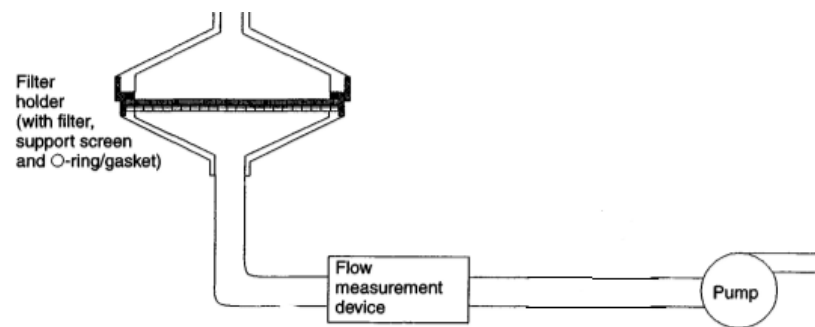


Abbildung 3.5: Aufbau der Filtermessung (Lee and Mukund [2001], verändert)

3.3.3 Messung

Verwendet wurden Quarzfaserfilter der Marke Pallfex TissuquartzTM 2500 QAT-UP mit einem Durchmesser von 47 mm, einer Dichte von 5.8 mg/cm^3 , einer Dicke von $432 \text{ }\mu\text{m}$ und einer Effizienz von 99.94% für Partikel mit einem Durchmesser von $0.3 \text{ }\mu\text{m}$. Als Filterhalter wurde ein In-Line Filterhalter verwendet. Das durch den Filter durchgehende Gasvolumen wurde mit einem Balgengaszähler mit einer Genauigkeit von $\pm 3\%$ gemessen.

Da die Filter später auf Kohlenstoff analysiert wurden, wurden die Quarzfaserfilter zuerst 2h bei 450°C ausgeheizt, um OC-Rückstände auf dem Filter zu vermeiden. Danach wurden sie je mindestens 24h in einem Exsikkator mit 100% relativer Feuchte und anschließend in einem Trockenexsikkator gelagert. Vor der Wägung mit der Mikrowaage wurden sie mindestens 24h im Kellerlabor akklimatisiert. Danach wurde der Filterhalter mit dem Filter befüllt und am Dachlabor an die Pumpe angeschlossen. Der Gaszähler hatte die Funktion, das durchtretende Gasvolumen zu messen, um die Massenkonzentration bestimmen zu können. Der Eingang des Filterhalters war vertikal nach unten gerichtet, zusätzlich war noch ein Plastikbeutel über dem gesamten Filterhalter angebracht, um einen Nässeinfluss aufgrund der Witterung zu vermeiden. Nach jeder Messperiode wurde der Filterhalter im Kellerlabor entleert und der beladene Filter nach einer Akklimatationszeit von mindestens 24h erneut gewogen.

Die Messdauer des Filtersammlers war gleichzeitig mit der des Impaktors, um die Massenkonzentrationen von beiden vergleichen zu können. Es wurde also auch für neun Wochen im Sommer und acht im Winter die erste Viertelstunde jeder Stunde gemessen.

3.4 Mikrowaage

Für die Bestimmung der auf den Filtern und Impaktorfolien gesammelten Aerosolmassen wurde eine Mettler ME3 Mikrowaage verwendet. Die Alufolien und Filter wurden je vor und nach der Beladung gewogen. Eventuell vorhandene elektrostatische Aufladung wurde durch eine in der Waage angebrachte ^{210}Po -Quelle neutralisiert. Für diese Neutralisierung sind mindestens 3 min Lagerungszeit in der Waage notwendig. Die gesamte Ungenauigkeit der Wägung liegt bei $\pm 3 \mu\text{g}$.

Die Quarzfaserfilter und die Aluminiumfolien sind beide massenstabil. Zusätzliche Ungenauigkeiten können allerdings vor allem bei den Quarzfaserfiltern durch Feuchteeffekte entstehen.

3.5 Scanning Mobility Particle Spectrometer (SMPS)

Das SMPS misst die Anzahlgrößenverteilung des Aerosols nach dem Elektromobilitäts-Äquivalentdurchmesser. Es besteht nach Reischl [1991] aus mehreren Komponenten: Die erste Komponente, der Charger oder Neutralisator (siehe Abschnitt 3.5.2), erzeugt eine definierte elektrische Ladung der Aerosolpartikel. Die zweite Komponente klassifiziert die Partikel nach deren elektrischer Mobilität, üblicherweise wird ein differentieller Mobilitätsanalysator (DMA) verwendet (siehe Abschnitt 3.5.3). Die dritte Komponente, der Kondensationskernzähler (CPC) misst die Konzentration des klassifizierten Aerosols (siehe Abschnitt 3.5.4).

Um die Prinzipien des SMPS nachvollziehbar zu machen, fasse ich zunächst die wichtigsten elektrischen Eigenschaften von Aerosolen zusammen. Danach beschreibe ich die drei Komponenten Charger, DMA und CPC und gehe schließlich auf die Berechnung der Anzahlgrößenverteilung aus den Rohdaten ein.

3.5.1 Elektrische Eigenschaften von Aerosolen

Bei der Beschreibung der elektrischen Eigenschaften halte ich mich an Hinds [1999].

Die Ladung q eines Aerosolpartikels wird üblicherweise in Vielfachen n der Elementarladung e (Ladung eines Elektrons) angegeben:

$$q = ne \tag{3.7}$$

Die Kraft eines elektrischen Feldes E auf ein Aerosolpartikel mit n Elementarladungen ist gegeben mit

$$F_E = neE \quad (3.8)$$

Wenn sich ein geladenes Partikel in einem elektrischen Feld bewegt, berechnet sich die elektrostatische Endgeschwindigkeit v_{TE} mit Gleichung (3.8) zu

$$v_{TE} = neEB \quad (3.9)$$

wobei die mechanische Mobilität B gegeben ist durch

$$B = \frac{C_c}{3\pi\eta d_p} \quad (3.10)$$

Die Formeln (3.9) und (3.10) gelten nur für Partikel mit Reynoldszahlen kleiner als 1, wobei die Reynoldszahl Re wie folgt definiert ist:

$$Re = \frac{\rho v d_p}{\eta} \quad (3.11)$$

Dabei bezeichnen η und ρ die Zähigkeit und die Dichte des Trägergases, v die relative Geschwindigkeit zwischen Trägergas und Partikel und d_p den Partikeldurchmesser. Die Reynoldszahl gibt das Verhältnis zwischen Trägheits- und Reibungskräften an. Eine Strömung ist immer laminar, wenn sie eine Reynoldszahl kleiner als eins hat. Es können aber auch Strömungen mit Reynoldszahlen größer eins laminar sein.

Für die Beschreibung der Bewegung im elektrischen Feld wird oft die elektrische Mobilität Z verwendet, die wie folgt definiert ist:

$$Z = \frac{v_{TE}}{E} = \frac{neC_c}{3\pi\eta d_p} \quad \text{für } Re < 1 \quad (3.12)$$

Da Z also von der Ladung und dem Durchmesser eines Partikels abhängig ist, kann bei definiertem Ladungszustand von der Messung der elektrischen Mobilität auf den Durchmesser geschlossen werden. Dieses Prinzip wird beim SMPS verwendet.

3.5.2 Charger

Der erste Schritt in einem SMPS besteht darin, die zu klassifizierenden Aerosolpartikel auf einen definierten Ladungszustand zu bringen. Dies kann mit einem bipolaren Charger erreicht werden. Nach Hinds [1999] wird das Aerosol dabei durch Zusammenstöße mit positiven und negativen Ionen elektrisch

geladen. Ursprünglich geladenes Aerosol kann dabei durch Anziehung von der entgegengesetzten Ladung ungeladen werden. Nach einer gewissen Zeit stellt sich ein Ladungsgleichgewicht ein.

Für die Berechnung der Ladungswahrscheinlichkeit der Partikel in einer bipolaren Umgebung gibt es laut Hinds [1999] mehrere Theorien. Für große Partikel (Durchmesser zumindest $> 0.05\mu\text{m}$) kann die Ladungswahrscheinlichkeit durch die Boltzmann'sche Gleichgewichtsladungsverteilung beschrieben werden. Für kleinere Partikel unterschätzt diese aber den Anteil an geladenen Partikeln. Aktuellere Theorien zur Berechnung der Ladungswahrscheinlichkeit sind laut Hinds [1999] die Fuchs'sche Ladungstheorie und eine Erweiterung dieser von Hoppel und Frick. Der berechnete Anteil an Partikeln mit p Ladungen in Abhängigkeit vom Partikelradius ist für die drei genannten Theorien in Abb. 3.6 aufgetragen. In Abb. 3.6 ist zu sehen, dass die Boltzmann'sche Verteilung v.a. für kleine Partikel stark von den aktuelleren Theorien abweicht.

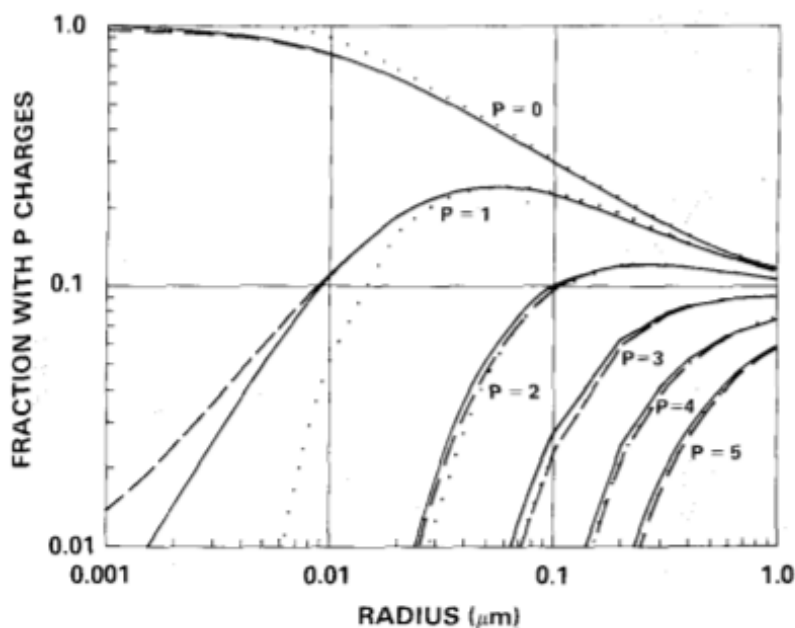


Abbildung 3.6: Anteil an Partikeln mit p Ladungen: Die durchgehende Linie stellt Berechnungen von Hoppel and Frick [1986] dar, die gestrichelte Linie die Fuchs'sche Theorie und die gepunktete Linie die Boltzmann'sche Ladungsverteilung (Hoppel and Frick [1986])

Um eine schnelle Einstellung des Ladungsgleichgewichts zu erreichen, wird eine hohe Konzentration an Ionen benötigt. Dies kann durch eine radioaktive

Quelle im Aerosolstrom erreicht werden, die die Luftmoleküle ionisiert. (Hinds [1999])

3.5.3 Differentieller Mobilitätsanalysator (DMA)

Der DMA ist der wichtigste Bestandteil des SMPS, da er die Aerosolpartikel nach ihrer elektrischen Mobilität klassifiziert. Meine Beschreibung hält sich an Reischl [1991] und Hinds [1999].

Der Aufbau eines DMAs ist in Abb.3.7 zu sehen. Der Impaktor in Abb. 3.7 wurde nicht verwendet. Vor dem DMA werden die Partikel durch den Charger wie in Abschnitt 3.5.2 beschrieben auf einen definierten Ladungszustand gebracht. Der DMA selbst besteht aus einem zylindrischen Kondensator, wobei die äußere Röhre geerdet ist und an der Zentralelektrode eine Spannung V liegt, die in bestimmten Schritten verändert wird. Der einströmende Aerosolstrom Q_a umschließt eine laminare Strömung von Reinluft Q_{sh} . Die Stromlinien der Aerosolpartikel werden durch die Zentralelektrode bestimmt: Für eine bestimmte Spannung V gibt es eine schmale Bandbreite an Partikeln mit jener elektrischer Mobilität, deren Trajektorie genau in den schmalen Ausgang unter der Zentralelektrode führt, und die damit den klassifizierten Ausgangsaerosolstrom Q_s bilden. Die Konzentration dieses Aerosols wird mit einem CPC (siehe Abschnitt 3.5.4) gemessen. Die restlichen Partikel verlassen den DMA mit dem Strom Q_{ex} . Durch sukzessive Veränderung der Spannung V können unterschiedliche Mobilitäten detektiert werden, bis der gewünschte Bereich analysiert wurde. Einschränkungen des Messbereichs sind hauptsächlich durch den CPC gegeben und werden später noch diskutiert. (Hinds [1999])

Die Anzahlgrößenverteilung des Aerosols wird nicht direkt gemessen, sondern aus den Rohdaten des CPCs berechnet. Im Folgenden wird der prinzipielle Weg dieser Berechnung nach Reischl [1991] beschrieben. Der Durchmesser eines Partikels und seine elektrische Mobilität hängen durch die Formel (3.12) zusammen. Außerdem kann die mittlere elektrische Mobilität Z^* der Partikel in Q_s in Abhängigkeit der Gerätegeometrie, der Flussraten und der Spannung angegeben werden:

$$Z^* = \frac{Q_{sh} + Q_{ex}}{2} \frac{\ln(R_2/R_1)}{2\pi L} \frac{1}{V} \frac{10^3}{60} \quad (cm^2 V^{-1} s^{-1}) \quad (3.13)$$

Hierbei bezeichnet R_2 den inneren Radius (in cm) der äußeren Elektrode, R_1 den äußeren Radius der inneren Elektrode und L den mittleren axialen Abstand zwischen Aerosoleingang in der äußeren Elektrode und Ausgang des

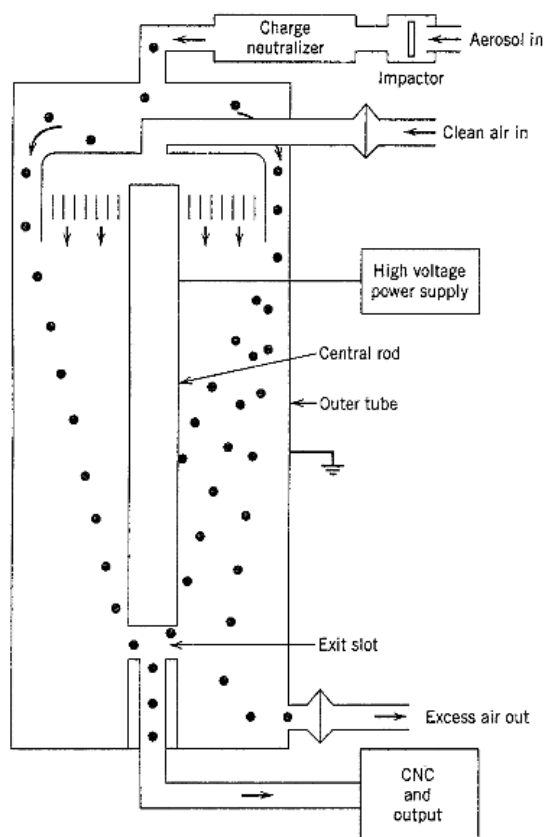


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau eines DMA (Hinds [1999])

klassifizierten Aerosols in der inneren Elektrode. In Formel (3.13) sind R_2 , R_1 und L in cm angegeben und die Ströme Q_{sh} und Q_{ex} in lpm.

Durch eine Kombination der Formeln (3.12) und (3.13) kann ein Zusammenhang zwischen der Anzahl n der Ladungen auf einem Partikel, seinem Durchmesser d_p und der Spannung V berechnet werden:

$$\frac{n C_c(d_p)}{d_p} = c_0 \frac{1}{V} \quad (3.14)$$

c_0 ist ein konstanter Faktor, der nur von der Gerätegeometrie und den Flussraten abhängt:

$$c_0 = \frac{3\pi\eta}{e 10^{14}} \frac{Q_{sh} + Q_{ex}}{2} \frac{10^3}{60} \frac{\ln(R_2/R_1)}{2\pi L} \quad (Volt/nm) \quad (3.15)$$

In Formel (3.15) ist die Zähigkeit η in Poise, R_2 , R_1 und L sind in cm und die Flussraten in lpm angegeben.

Ob Partikel bei einer bestimmten Spannung V detektiert werden, hängt also neben dem Durchmesser d_p auch von ihrer Anzahl n an Einheitsladungen e ($e = 1.602 \times 10^{-19} C$) ab. In einer Mobilitätsklasse können sich also Partikel mit $n=1,2,3,\dots$ Einheitsladungen befinden, deren Durchmesser sich jeweils unterscheiden. Das klassifizierte Aerosol bei einer bestimmten Spannung ist demnach nicht monodispers.

Um von der gemessenen Mobilitätsverteilung auf eine Anzahlgrößenverteilung umrechnen zu können, benötigt es zwei Voraussetzungen:

1. Definierte Ladungswahrscheinlichkeiten für n Einheitsladungen abhängig von der Größe. Diese werden, wie in Abschnitt 3.5.2 beschrieben, durch Theorien für die Ladungswahrscheinlichkeit eines Partikels in einer bipolaren Umgebung berechnet. Dadurch ergibt sich ein Gleichungssystem mit theoretisch unendlich vielen Termen für $n=1,2,3,\dots,\infty$.
2. Um ein endliches Gleichungssystem zu erhalten, wird eine obere Grenze des Durchmessers für das eingehende Aerosol benötigt. Dies kann durch einen Impaktor erreicht werden oder ohnehin durch die Bedingungen der Messstation gegeben sein. Für die erforderlichen Formeln für die Berechnung verweise ich auf Reischl [1991].

Die Berechnung der Anzahlgrößenverteilung aus den Rohdaten wird durch die Instrumentensoftware von Georg Reischl automatisch für jeden Messzyklus durchgeführt. Diese Software steuert die gesamte Messung.

Die Transferfunktion T_r eines DMAs ist das Verhältnis zwischen der Anzahlkonzentration an Partikeln mit Mobilität Z im einströmenden Aerosolstrom Q_s zu der Anzahlkonzentration an Partikeln mit derselben Mobilität im klassifizierten Aerosolstrom Q_a . Nach Reischl [1991] berechnet sie sich bei einer symmetrischen Wahl der Flussraten ($Q_a = Q_s$, $Q_{sh} = Q_{ex}$) durch

$$T_r(Z') = \max\left[0, \min\left(\frac{(Q_{sh} + Q_a) - Z'}{Q_a}, \frac{Z' - (Q_{sh} - Q_a)}{Q_a}\right)\right] \quad (3.16)$$

mit

$$Z' = Z V \frac{2\pi L}{\ln(R_2/R_1)} \quad (3.17)$$

Die Transferfunktion hat bei symmetrischen Flussraten eine dreieckige Form mit einem Maximum bei $Z' = Q_{sh}$ und einer relativen Halbwertsbreite $\frac{\Delta Z'}{Z'} = \frac{Q_a}{Q_{sh}}$.

3.5.4 Kondensationskernzähler (CPC)

Die Anzahlkonzentration des klassifizierten Aerosolstroms wurde in meinem verwendeten SMPS-System mit einem Kondensationskernzähler (CPC) gemessen, dessen Prinzip ich im Folgenden nach Hinds [1999] beschreibe.

Ein Kondensationskernzähler nützt das Nukleationsverhalten von Partikeln bei übersättigten Verhältnissen aus. Es wird ein übersättigter Wasser- oder Alkoholdampf in der Sättigungskammer erzeugt. Diese Übersättigung wird durch Abkühlung in der Kondensationskammer zusätzlich erhöht. Diese Übersättigung ist groß genug für eine Aktivierung ab einem bestimmten unteren Durchmesser. Der Zusammenhang zwischen Übersättigung und dem Durchmesser, ab dem Partikel anwachsen, ist in erster Näherung durch die Kelvin-Gleichung gegeben (siehe Abschnitt 2.3.1). Bei genauerer Betrachtung spielen auch chemische Eigenschaften eine Rolle. Alle vorhandenen Partikel größer als das Detektionslimit wachsen zu einem Durchmesser an, bei dem sie optisch detektierbar sind. Durch die Detektion von an den Tröpfchen gestreutem Laserlicht kann so die Anzahlkonzentration bestimmt werden.

In Abb. 3.8 ist ein schematisches Diagramm des Aufbaus eines CPCs zu sehen. Die Übersättigung wird durch eine Aufteilung in eine Sättigungs- und eine Kondensationskammer erzeugt. In der Sättigungskammer befindet sich ein Pool der Arbeitsflüssigkeit, in meinem Fall Butanol. Der Aerosolstrom fließt durch diese Kammer und wird in der Kondensationskammer stark abgekühlt. Dadurch bilden sich Tropfen, die aufgrund der Streuung eines Laserstrahls mit einer Photodiode detektiert werden. Alkohol als Arbeitsflüssigkeit hat gegenüber Wasser den Vorteil, dass auch sehr kleine, hydrophobe Partikel detektiert werden können.

3.5.5 Genauigkeit eines SMPS

Die Genauigkeit eines SMPS wird durch folgende Fehlerquellen beeinträchtigt (Reischl [1991]):

1. Die Anzahlgrößenverteilung wird aus mehreren Rohdaten des CPCs berechnet und ist daher von der Genauigkeit dieser Messungen abhängig.
2. Die Messungen werden in einem Zeitintervall Δt ausgeführt. Bei der Berechnung der Anzahlgrößenverteilung wird allerdings ein nicht veränderliches Eingangsaerosol während dieser Zeit angenommen, was nur eine Annäherung an die reale Situation sein kann.
3. Bei der Berechnung der Anzahlgrößenverteilung werden einige Werte der Größenverteilung durch Interpolation berechnet, da ohne Interpolation zu viele Messwerte notwendig wären.

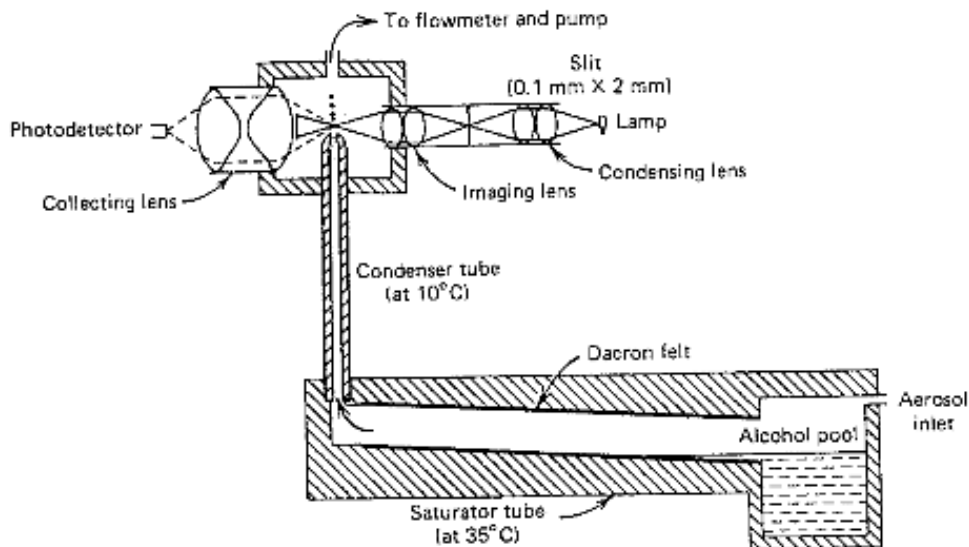


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau eines CPC (Agarwal and Sem [1980])

4. Unter einem Durchmesser von $< 20\text{nm}$ spielen Diffusionsverluste eine zunehmende Rolle. Diese Fehlerquelle kann durch geringe Aufenthaltsdauern (d.h. hohe Flussraten) minimiert werden.
5. Unter einem bestimmten Durchmesser (abhängig vom CPC-Typ) geht die Detektionseffizienz eines CPCs gegen Null.

3.5.6 Messung

Das verwendete SMPS-System besteht aus folgenden Komponenten:

- (a) Charger: Es wurde die radioaktive Quelle ^{291}Am verwendet.
- (b) DMA: Der DMA wurde bei symmetrischen Durchflussraten betrieben, d.h. $Q_s = Q_a$ und $Q_{sh} = Q_{ex}$. Durch eine kritische Düse wurde Q_{sh} auf 7.5lpm reguliert. Eine weitere kritische Düse am CPC führte zu einer konstanten Flussrate von $Q_a = 1.5\text{lpm}$. Die relative Halbwertsbreite der Transferfunktion berechnet sich also zu $Q_a/Q_{sh} = 0.2$.

Die geometrischen Daten des DMAs sind wie folgt:

$$R_1 = 0.01575\text{m}$$

$$R_2 = 0.022\text{m}$$

$$L = 0.5675\text{m}$$

Die Spannung variierte in 87 Schritten von 5.8067 - 10000 V mit zugehörigen klassifizierten Durchmessern von 10.12 - 925.84 nm. Die Variation der Spannung wurde mit einem Computerprogramm von Georg Reischl gesteuert. Diese steuerte die gesamte Messung und führte die Berechnung der Anzahlgrößenverteilung aus den Rohdaten durch.

- (c) CPC: Verwendet wurde das Modell TSI 3760A. Laut Datenblatt verwendet er n-butyl Alkohol als Arbeitsflüssigkeit zur Erzeugung der Übersättigung. Bei richtiger Wartung ist der minimale detektierbare Partikeldurchmesser $0.011 \mu\text{m}$. Bei diesem Durchmesser werden 50% der Partikel detektiert. Der maximal detektierbare Durchmesser ist $> 3\mu\text{m}$. Die messbare Anzahlkonzentration reicht von 0.0001 bis 10,000 Partikel/ cm^3 , wobei bei dem oberen Limit Koinzidenzen bis zu 10.5% auftreten. Koinzidenz bedeutet, dass sich zwei oder mehrere Tropfen gleichzeitig in der Messkammer befinden. Bei der Detektion durch die Streuung des Laserstrahls wird aber davon ausgegangen, dass immer nur ein Partikel in der Messkammer ist, daher verursachen Koinzidenzen einen gewissen Messfehler. Bei Konzentrationen unter 10,000 Partikel/ cm^3 kann dies als vernachlässigbar angesehen werden. Die Messungen erfüllen diese Bedingung, da die Intervalle der einzelnen Messstufen so klein sind, dass die Konzentrationen der klassifizierten Partikel immer geringer als dieser Wert sind.

Das SMPS war von Anfang Juni bis Ende Dezember in Betrieb. In einem Zyklus von 10 min wurde die Anzahlgrößenverteilung des atmosphärischen Aerosols gemessen. Der Standort des SMPS war im Inneren des Dachlabors des Institutsgebäudes, das Außenaerosol wurde mit einem Schlauch, der durch das Fenster nach draußen gelegt war, angesaugt. Die Steuerung des DMAs und die Verarbeitung des Signals des CPCs erfolgte mit einem Computerprogramm von Georg Reischl. Die erhaltene tabellarische Anzahlgrößenverteilung wurde dann mithilfe des Programms Matlab tageweise in Contourplots ausgewertet. Dies wird noch genauer im Abschnitt 4.3 ausgeführt.

Die Messergebnisse des SMPS sind fehlerbehaftet, da das Nachfüllen der Arbeitsflüssigkeit Butanol nicht ausgeführt wurde. Bei dem CPC muss laut Datenblatt jede Woche Butanol nachgefüllt werden, um die oben angegebene Genauigkeit gewährleisten zu können. Der CPC war

jedoch 7 Monate in Betrieb, ohne dass Butanol nachgefüllt wurde. Dies führt zu einer gewissen, nicht exakt bestimmbar, Unsicherheit der Messergebnisse. Besonders die Ergebnisse im unteren Bereich der Durchmesser müssen mit Vorsicht interpretiert werden, da zu wenig vorhandene Arbeitsflüssigkeit zu geringeren Übersättigungen führen kann und daher laut der Kelvingleichung zuerst die kleinen Durchmesser nicht mehr aktiviert werden. Auch der Absolutwert der Anzahlkonzentration ist dadurch mit einer größeren Unsicherheit behaftet, da der Anteil an Partikeln, die aktiviert werden, sinkt. Die gemessenen Anzahlgrößenverteilungen werden trotzdem als brauchbar betrachtet, da bis zum Ende der Messung noch Partikel bis zum unteren Detektionslimit gemessen wurden und daher zumindest Aussagen über die Form der Verteilung, wenn auch nicht über die Absolutwerte, gemacht werden können. Ein Maß für die Ungenauigkeit stellt die Berechnung der Dichte dar, die für einen größeren Messfehler des SMPS zu größeren Werten verschoben ist. Darauf gehe ich später noch genauer ein.

3.6 Vergleich der Größenverteilungen

3.6.1 Äquivalentdurchmesser

Der Durchmesser eines Aerosolpartikels wird nicht direkt gemessen, sondern aufgrund aerodynamischer, optischer oder elektrischer Eigenschaften bestimmt. Der gemessene Durchmesser kann also immer nur in Bezug auf die Methode, mit der er bestimmt wurde, definiert werden. So ergeben sich verschiedene Äquivalentdurchmesser je nach Messmethode, die nicht direkt miteinander verglichen werden können.

Aerodynamischer Äquivalentdurchmesser

Der aerodynamische Äquivalentdurchmesser d_a ist nach Hinds [1999] definiert als der Durchmesser eines sphärischen Partikels mit einer Dichte von $\rho_0 = 1g/cm^3$, das dieselbe Sinkgeschwindigkeit wie das eigentliche Partikel hat. Anders gesagt ist dies also der Durchmesser eines Wassertropfens mit denselben aerodynamischen Eigenschaften wie das betrachtete Partikel. Dieser Durchmesser wird z.B. bei einer Impaktormessung verwendet, da dieser nach Trägheitseigenschaften, also nach aerodynamischen Eigenschaften, klassifiziert. Die Umrechnung zu

einem sphärischen Partikel mit Durchmesser d_p und Dichte ρ_p erfolgt mit:

$$d_a = d_p \sqrt{\frac{C_c(d_p) \rho_p}{C_c(d_a) \rho_0}} \quad (3.18)$$

Ein SMPS klassifiziert die Partikel nach dem Mobilitätsdurchmesser d_m , der definiert ist als Durchmesser eines sphärischen Partikels mit derselben elektrischen Mobilität Z wie das betrachtete Partikel. Für einen bestimmten Mobilitätsdurchmesser sind abhängig von der Dichte und somit der chemischen Zusammensetzung mehrere aerodynamische Äquivalentdurchmesser möglich. Auch die Form bestimmt die Messung: Bei irregulär geformten Partikeln ist die elektrische Mobilität anders als bei sphärischen, z.B. sind Kettenagglomerate im DMA oft parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet, was zu einem kleineren Strömungswiderstand und somit zu größeren Mobilitäten führt als bei zufälliger Ausrichtung. (Park et al. [2008])

Die Umrechnung zwischen verschiedenen Äquivalentdurchmessern hängt laut Formel (3.18) von der Schlupfkorrektur und damit für kleine Partikel von beiden Durchmessern ab und kann deshalb nicht analytisch gelöst werden. Beim Vergleich zwischen der Impaktor- und SMPS-Messung verwende ich daher ein numerisches Programm von Regina Hitzenberger, das durch Iteration vom aerodynamischen in einen physikalischen Durchmesser umrechnet. Dabei wurde eine Dichte $\rho_p = 1.8g/cm^3$ angenommen und für die Berechnung der Schlupfkorrektur wurde die mittlere freie Weglänge aus dem Druckabfall der Impaktorstufen, wie in Tab. 3.1 angegeben, berechnet.

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 Massengrößenverteilung des Aerosols

Die Massengrößenverteilung wurde mit einem Impaktor für 9 Messwochen im Sommer und 8 im Winter gemessen (siehe Tab. 3.2). Die gemessenen Massenkonzentrationen der impaktierten Partikel aller Stufen wurden für die Auswertung verdoppelt, da wegen der Faltung der Aluminiumfolien nur die Hälfte der abgelagerten Partikel gewogen wurde. Die Mittelwerte dieser Größenverteilungen für Sommer- bzw. Wintermessung sind in Abb. 4.1 bzw. 4.2 zu sehen. Aufgetragen ist hier die abgelagerte Massenkonzentration pro Stufe ΔM , die durch die Breite der Stufe $\Delta i = \ln(d_o/d_u)$ geteilt wurde, um falsche Gewichtungen aufgrund unterschiedlicher Stufenbreiten zu verhindern. Hierbei bezeichnen d_o bzw. d_u die obere bzw. untere Grenze der Durchmesser der klassifizierten Partikel einer Impaktorstufe. Die Massenkonzentrationen wurden in Histogrammen mit logarithmischer Skalierung der Abszisse aufgetragen. Für die Sommermessperiode wurden die Ergebnisse von neun und für die Wintermessperiode von 10 Stufen verwendet. Für die Sommermessperiode wurden die Ergebnisse der 10. Stufe nicht ausgewertet, da der Regenschutz nicht ausreichend dicht war und so Regen in den Impaktor gelangen konnte. Die Regentropfen werden, wenn nicht schon auf der Vorstufe, auf der 10. Stufe abgeschieden und würden so zu Verfälschungen des Messergebnisses führen.

In der mittleren Massengrößenverteilung im Sommer lassen sich zwei Moden der trimodalen Verteilung von Whitby [1978] erkennen. Der Akkumulationsmode mit dem Maximum bei der 5. Stufe ist am stärksten

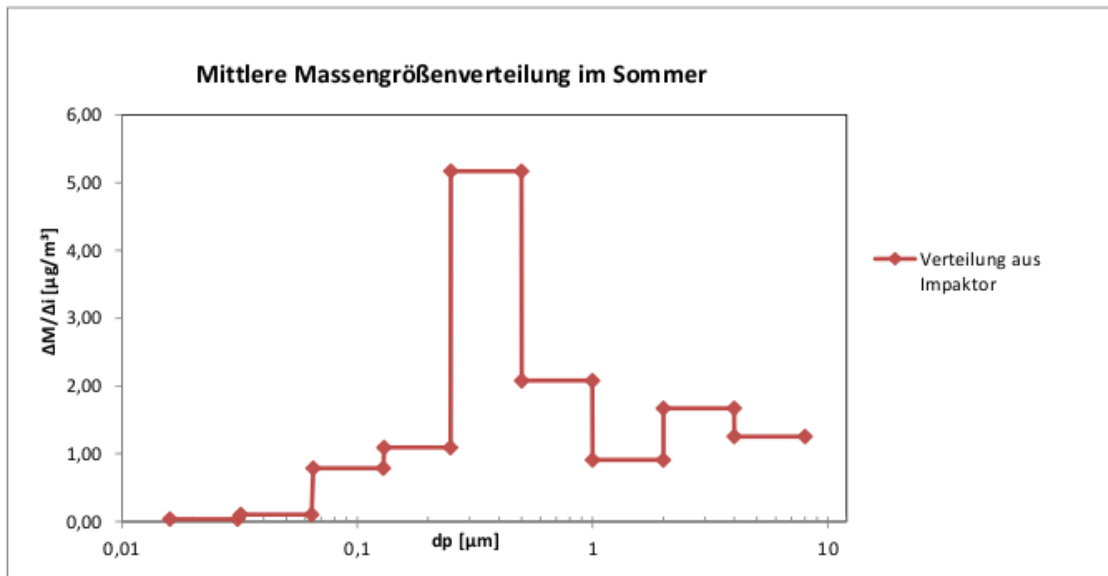


Abbildung 4.1: Mittelwert der Massengrößenverteilung gemessen mit dem Impaktor für die Sommermessperiode

ausgeprägt, der Grobstaubmode kann den Stufen 7-9 zugeordnet werden mit einem Maximum bei der 8. Stufe. Der Nukleationsmode im Bereich bis zur 4. Stufe ist nur schwach angedeutet. Der Grobstaubmode ist nicht gänzlich vom Messbereich abgedeckt und kann sich auch zu größeren Durchmessern erstrecken. Bei der 1. und 2. Stufe wirkt sich der Messfehler der Mikrowaage besonders stark aus, weil die dort sehr kleinen abgelagerten Massen im Größenbereich des Messfehlers liegen.

In der mittleren Massengrößenverteilung im Winter ist ein breiter Akkumulationsmode mit Maximum zwischen der 5. und 7. Stufe zu erkennen. Der Grobstaubmode ist auf größere Durchmesser außerhalb des Messbereichs verschoben und wird auf der 10. Stufe nur angedeutet. Der Nukleationsmode ist in dem Bereich bis zur 4. Stufe angedeutet.

Der Vergleich zwischen Winter- und Sommermassengrößenverteilung ist in Abb. 4.3 bzw. Abb. 4.4 zu sehen, wo die Massengrößenverteilung beider Messperioden bzw. das Verhältnis dieser aufgetragen sind. In Abb. 4.3 ist klar zu sehen, dass die gesamte Massenkonzentration im Winter höher ist als im Sommer und die Verteilung eine andere Form (einen breiteren Akkumulationsmode und Verschiebung zu größeren

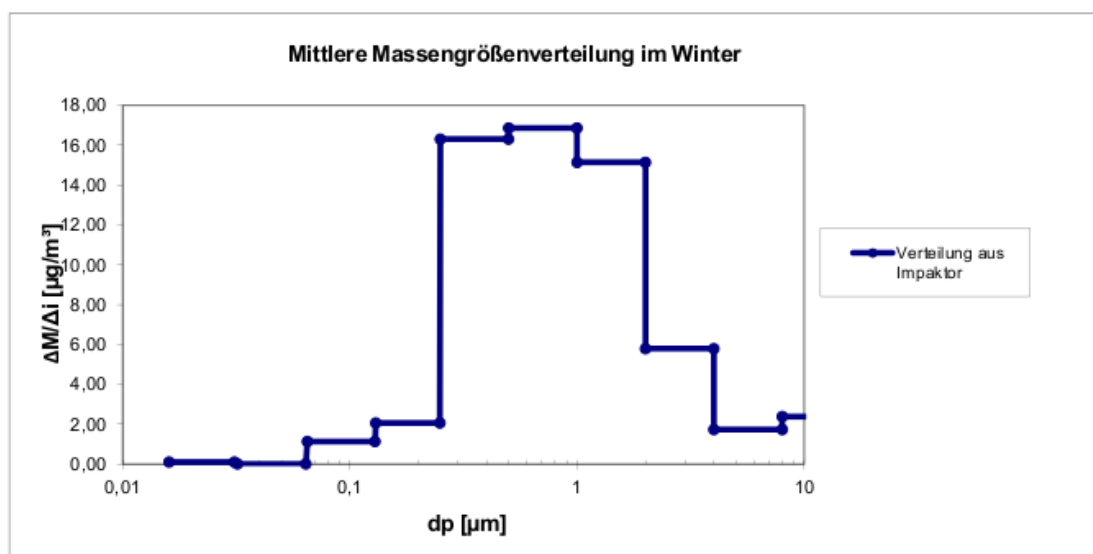


Abbildung 4.2: Mittelwert der Massengrößenverteilung gemessen mit dem Impaktor für die Wintermessperiode

Durchmessern) hat. Dieser Unterschied der Massengrößenverteilung zwischen Sommer- und Winteraerosol wurde z.B. auch von Berner et al. [1979] gefunden. Diese haben mit einem neunstufigen Impaktor die Massengrößenverteilung des Wiener Aerosol gemessen und erhielten ein Maximum des Akkumulationsmodes bei $0.6 \mu\text{m}$ im Sommer und bei $1 \mu\text{m}$ im Winter, d.h. wie bei meinen Ergebnissen lag das Maximum im Winter bei höheren Durchmessern als im Sommer.

Ein Grund für den Unterschied zwischen Sommer- und Winteraerosol ist das Auftreten einer zusätzlichen Quelle für atmosphärisches Aerosol im Winter, nämlich die Raumheizung. Dieses stellt neben Verkehrs-aerosol, der hauptsächlichen Quelle für Feinstaubpartikel in Wien, einen wichtigen Anteil dar. Außerdem spielen Feuchteeffekte und ein höheres Alter des Aerosols durch stabile Wetterlagen im Winter eine Rolle.

Das Verhältnis zwischen der mittleren gesamten gemessenen Massenkonzentration der Winter- und Sommermessperiode liegt bei 3.69. Besonders tragen hier Partikel der 6. und 7. Stufe, also des Akkumulationsmodes, bei, mit rund 14facher Massenkonzentration auf der 7. Stufe im Winter im Vergleich zum Sommer. Ein Verhältnis unter 1, also eine höhere Massenkonzentration im Sommer, findet sich auf der 2. Stufe. Aufgrund des bereits erwähnten höheren Einflusses des Messfehlers bei kleinen Massen ist dieser Wert mit Vorsicht zu interpretieren. Die generell

niedrigen Unterschiede der Massenkonzentrationen im Nukleationsmode deuten darauf hin, dass der Nukleationsmode weniger saisonal abhängig ist als der Akkumulationsmode. Dies deckt sich auch mit dem bereits erwähnten Ergebnis für die Anzahlgrößenverteilung von Borsós et al. [2012], die ähnliche Anzahlkonzentrationen für ultrafeine Partikel im Sommer und Winter feststellten. Sie stellten die Vermutung auf, dass die erhöhte Emission an ultrafeinen Partikeln aufgrund der Raumheizung im Winter durch eine verstärkte Partikelbildung durch atmosphärische Nukleation im Sommer kompensiert wird und sich dadurch der Nukleationsmode wenig ändert.

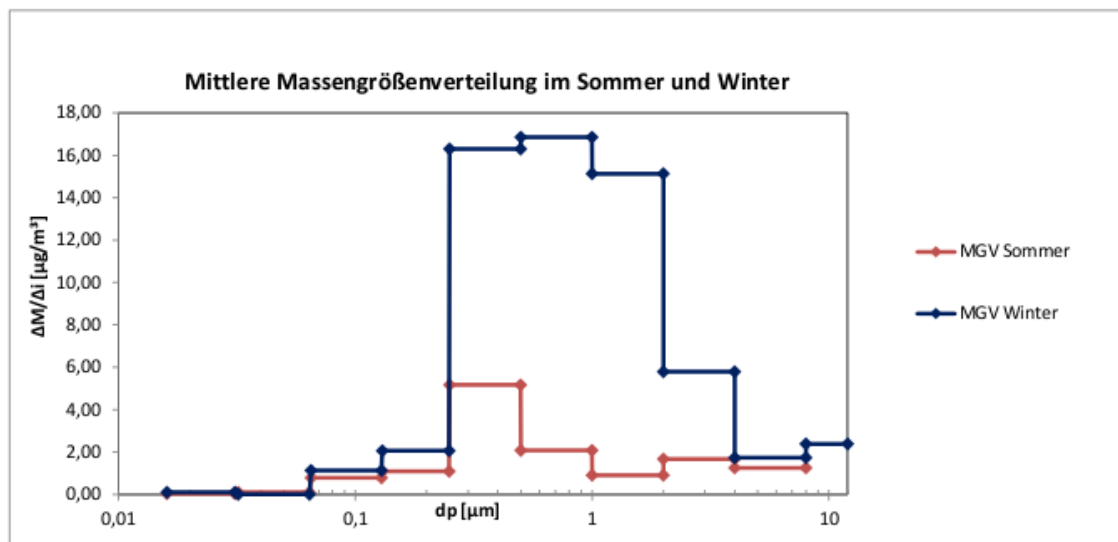


Abbildung 4.3: Mittelwert der Massengrößenverteilung MGv für die Winter- und Sommermessung

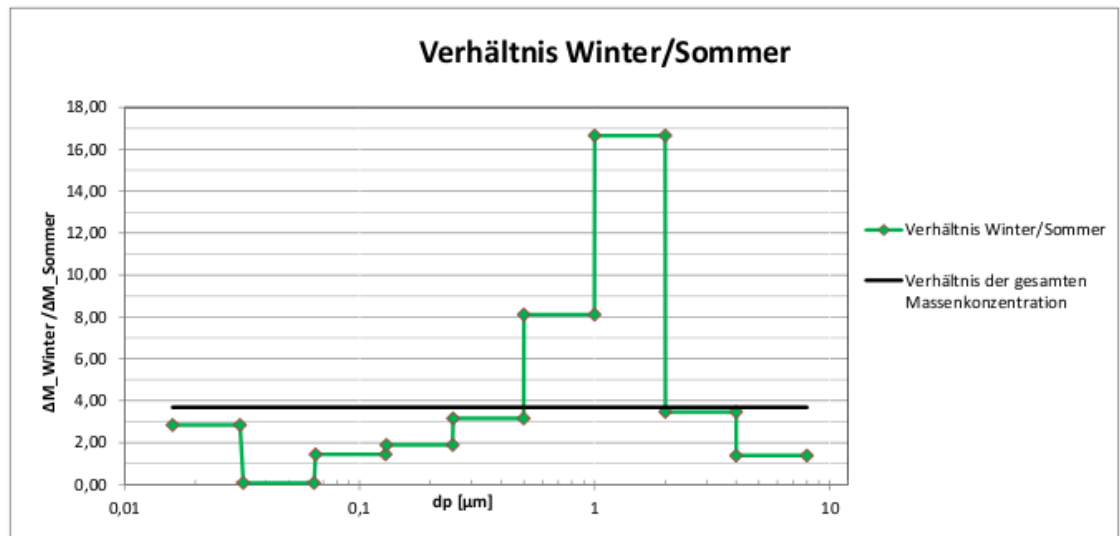


Abbildung 4.4: Verhältnis der Mittelwerte der gemessenen Massenkonzentration auf den neun Stufen zwischen Winter- und Sommermessung. Der durchgehende Strich stellt das Verhältnis der mittleren gesamten Massenkonzentration zwischen Winter und Sommer dar.

4.1.1 Bimodaler Fit der Größenverteilung

Zur besseren Vergleichbarkeit mit anderen Messdaten wurden die mit dem Impaktor bestimmten Massengrößenverteilungen nach dem trimodalen lognormalen Modell von Whitby [1978] gefittet, das wie im Kapitel 2.2 erläutert davon ausgeht, dass sich atmosphärisches Aerosol durch 3 Moden mit je einer Lognormalverteilung beschreiben lässt. Gefittet wurde dabei aber nur der Nukleations- und der Akkumulationsmode, da der Grobstaubmode nicht komplett im Messbereich enthalten ist. Eine Lognormalverteilung wird durch Formel (2.3) beschrieben, die in dieser Form auf 1 normiert ist. Nach Berner et al. [1996] eignet sich zur Beschreibung der Massengrößenverteilung eine abgeänderte Form von Formel (2.3), bei der diese noch mit mt_i , der gesamten Aerosolmassenkonzentration im Mode i , multipliziert wird ($i=1$ bedeutet Nukleationsmode, $i=2$ Akkumulationsmode und $i=3$ Grobstaubmode). Ein von Mario Schrenk verändertes Fitprogramm von Regina Hitzberger liefert für die gemessene Massengrößenverteilung je 3 Parameter dq , sg und mt pro Mode, die die Lognormalverteilung P_i der Mode i , beschreiben:

$$P_i(d_p) = mt_i \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln}(sg_i)} \exp\left(-\frac{(\ln d_p - \ln(dq_i))^2}{2(\ln(sg_i))^2}\right) \quad (4.1)$$

Hierbei geben dq , sg und mt den geometrischen mittleren Durchmesser, die geometrische Standardabweichung (GSD) und die gesamte Massenkonzentration des Modes i an.

Im Fitprogramm wird davon ausgegangen, dass die Größenverteilungen durch lognormale Verteilungen beschrieben werden können. Pro Mode werden mindestens die Daten von drei Stufen benötigt. Für den Nukleationsmode wurden die Stufen 2-4 und für den Akkumulationsmode die Stufen 4-7 betrachtet. Bei dem Programm wurde manuell eingegeben, auf welcher Stufe sich das Maximum des Mode befindet.

Ein Beispiel für eine gefittete Größenverteilung ist in Abb. 4.5 zu sehen, wo für die 2. Woche der Sommermessperiode ein Fit des Nukleations- und Akkumulationsmode durchgeführt und die Summe der beiden gebildet wurde.

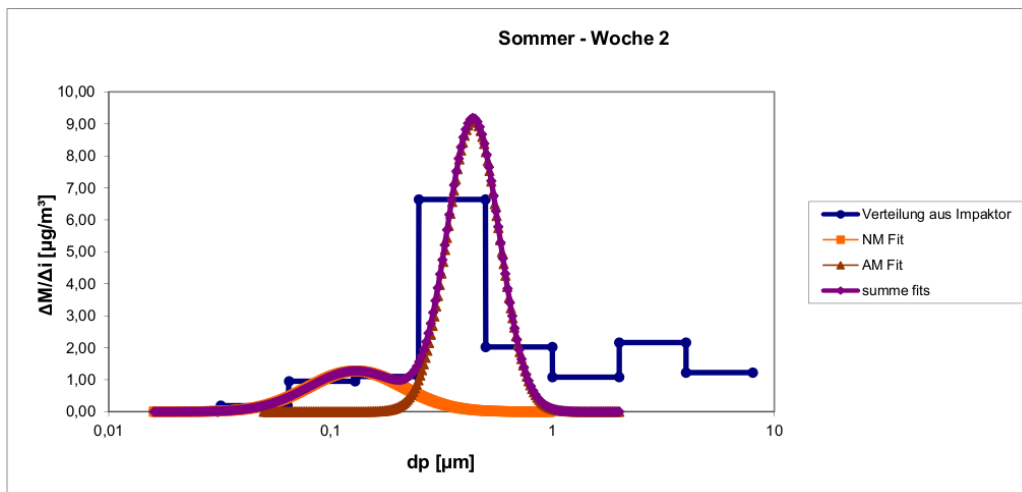


Abbildung 4.5: Fit der Massengrößenverteilung der 2. Messwoche des Impaktors. Der Fit des Akkumulationsmode AM ist durch die braune, der Fit des Nukleationsmode NM durch die orange und die Summe aus beiden Fits durch die violette Linie dargestellt.

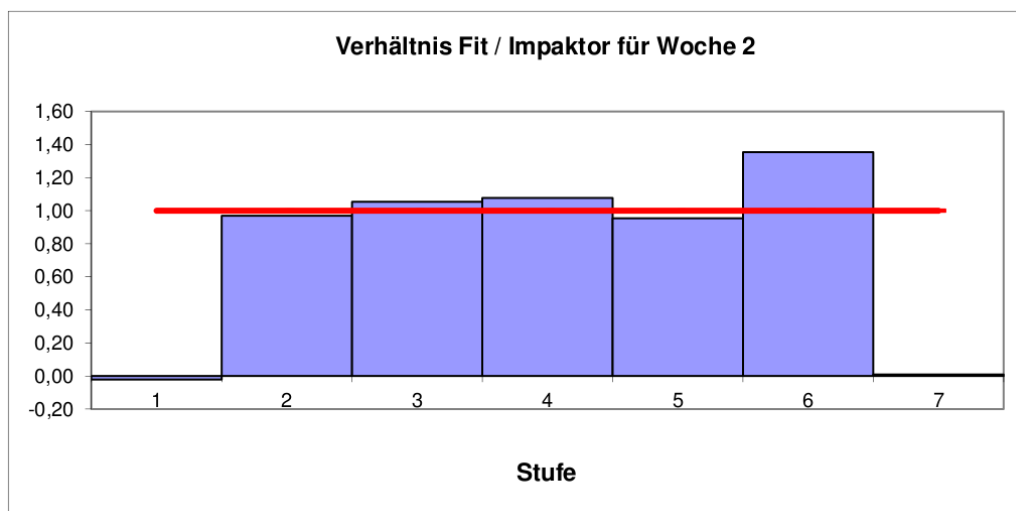


Abbildung 4.6: Verhältnis zwischen Massenkonzentration pro Stufe zwischen Fit und Massengrößenverteilung der Impaktormessdaten

Um die Qualität des Fits zu beurteilen, wird das Verhältnis berechnet zwischen Integral der gefitteten Verteilung über den Größenbereich einer Stufe und der gewogenen Massenkonzentration auf einer Stufe. Dieses sollte für einen perfekten Fit für jede Stufe bei 1 liegen. In Abb. 4.6 ist dieses Verhältnis in Abhängigkeit der Stufe für die 2. Messwoche aufgetragen. Die horizontale rote Linie stellt ein Verhältnis von 1 dar, also den idealen Wert.

Um einen Fit als brauchbar einzustufen, habe ich folgende Kriterien aufgestellt:

- (a) Der Mittelwert der Verhältnisse zwischen berechneter Massenkonzentration einer Stufe aus der gefitteten Verteilung und gewogener Massenkonzentration (gemittelt über die Stufen 3-7) darf 1.5 nicht überschreiten. Die Stufen 1 und 2 werden hierbei aufgrund der größeren Fehler wegen der kleinen Massen nicht betrachtet.
- (b) Das Verhältnis der gesamten berechneten Massenkonzentration aus der gefitteten Verteilung (summiert über alle Stufen) und der gesamten gewogenen Massenkonzentration darf ebenfalls 1.5 nicht überschreiten.
- (c) Es muss eine Modentrennung erkennbar sein und die berechneten Fits müssen dem Verlauf der Massengrößenverteilung folgen.

In Tab. 4.1 sind die Parameter der Lognormalverteilung für alle Messwochen und Moden angegeben. Die ersten drei Werte dq , sg und mt beschreiben jeweils den Nukleationsmode, die anderen drei den Akkumulationsmode. Die grau hinterlegten Messdaten erfüllen die Kriterien für einen brauchbaren Fit nicht. MW Fit/Imp ist der Mittelwert der Verhältnisse wie in Kriterium (a) definiert, ges. Fit/Imp das Verhältnis wie in Kriterium (b) definiert. Die Parameter der Lognormalverteilung für die Sommer- und Wintermessung wurde für den Mittelwert der Massengrößenverteilung der einzelnen Wochen berechnet.

Beim Vergleich der Parameter der Lognormalverteilungen von Sommer- und Wintermessung fällt wie in Abschnitt 4.1 beim Vergleich der Massengrößenverteilungen auf, dass der geometrische mittlere Durchmesser des Akkumulationsmodes zu größeren Durchmessern verschoben ist (von 0.46 zu 0.59 μm). Für den Nukleationsmode ist der Unterschied des mittleren geometrischen Durchmessers zwischen Sommer- und Wintermessung nicht signifikant, da dq bei 0.14 bzw. 0.13 μm mit je einer Standardabweichung von 0.1 liegt. Während die Verteilung des Akkumulationsmode im Winter breiter ist (ersichtlich durch größere geometrische Standardabweichung), ist die Verteilung des Nukleationsmode im Sommer breiter. Die Massenkonzentration im Akkumulationsmode ist wie in Abschnitt 4.1 festgestellt für die Wintermessung um ein Vielfaches größer als für die Sommermessung. Die Massenkonzentration im Nukleationsmode ist allerdings kleiner für die Wintermessung als für die Sommermessung, was den Aussagen in Abschnitt 4.1 widerspricht. Dies lässt sich durch die schlechte Qualität (hohe Werte für MW Fit/Imp und ges. Fit/Imp) der gefitteten Verteilung für die mittlere Massengrößenverteilung im Winter erklären.

4.2 Vergleich der Größenverteilungen

4.2.1 Vergleich Filter und Impaktor

Um die Messergebnisse von Filter- und Impaktormessung zu vergleichen, habe ich die Massenkonzentrationen der impaktierten Partikel aller Stufen vom Impaktor aufsummiert. Außerdem wurden diese verdoppelt, da wegen der Faltung der Aluminiumfolien nur die Hälfte der abgelagerten Partikel gewogen wurde. Der Filtersammler misst die gesamte Massenkonzentration (TSP). Bei der Impaktormessung werden also im

Messzeit	dq,1 [μm]	sg,1	mt,1 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	dq,2 [μm]	sg,2	mt,2 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	MW Fit/Imp	ges. Fit/Imp
Sommer 1	0	6,3	0,26	0,01	5,5	0,2	k. M.	k. M.
Sommer 2	0,13	1,63	1,56	0,44	1,31	6,18	0,89	0,96
Sommer 3	0,14	1,81	1,52	0,44	1,34	2,68	1,26	1,32
Sommer 4	0,14	1,74	1,90	0,44	1,32	4,02	1,29	1,38
Sommer 5	0,15	1,56	1,00	0,45	1,32	4,96	1,3	1,43
Sommer 6	0,16	1,61	1,60	0,45	1,32	5,46	1,28	1,44
Sommer 7	0,15	1,81	2,52	0,46	1,34	4,3	1,25	1,38
Sommer 8	0,14	1,52	0,64	0,45	1,31	5,4	1,32	1,43
Sommer 9	0,13	1,61	1,32	0,47	1,32	7,76	1,27	1,14
Winter 1	0,14	1,51	2,20	0,5	1,3	31,16	1,29	1,27
Winter 2	0,16	1,49	2,94	0,5	1,3	31,62	1,31	1,19
Winter 3	0,13	1,48	0,04	0,71	3,86	115,22	4,31	1,87
Winter 4	0,1	1,66	3,34			0	k. M.	k. M.
Winter 5	0,13	1,68	0,04	0,9	6,28	61,38	4,75	1,97
Winter 6	0,15	1,62	2,62	0,49	1,33	12,78	1,26	1,16
Winter 7	0,13	1,64	1,88	0,48	1,32	9,46	1,27	1,27
Winter 8	0,14	1,68	1,54	0,47	1,33	5,06	1,27	1,32
Winter 9	0,14	1,59	1,36	0,48	1,33	8,18	1,27	1,31
MW Sommer	0,14	1,64	1,46	0,46	1,30	5,28	1,30	1,43
MW Winter	0,13	1,49	0,02	0,59	6,29	77,92	5,75	2,10

Tabelle 4.1: Die Parameter der Lognormalverteilung dq , sg und mt , wobei der Index 1 den Nukleations- und der Index 2 den Akkumulationsmode beschreibt. Für die Wochen mit grau hinterlegten Messdaten ist zumindest eines der Kriterien für einen brauchbaren Fit nicht erfüllt. Die Abkürzung k.M. steht für keine Modentrennung.

Vergleich zum Filtersammler sehr große und sehr kleine Partikel nicht gesammelt. Da allerdings die Partikel unter dem Cut-off des Impaktors nur sehr wenig zur Masse beitragen und größere Partikel als der obere Cut-off des Impaktors an der Messstation i.A. nur sehr selten vorhanden sind, ist dieser Fehler meist zu vernachlässigen. Eine weitere Fehlerquelle liegt in der Gefahr der Ablagerung auf den Impaktorwänden und im Bounce-Effekt.

In Abb. 4.7 sind die Ergebnisse der Filtermessung der Massenkonzentration des Aerosols gegen die der Impaktormessung aufgetragen, wobei die beiden Messgeräte zeitgleich in Betrieb waren. Der lineare Fit ergibt einen Korrelationskoeffizienten $R^2 = 0.95$ bei einer Massenkonzentration des abgelagerten Aerosols auf dem Filter von rund 90% der Massenkonzentration der Impaktormessung.

Wenn der Vergleich zwischen der Filter- und Impaktormessung in die Sommer- und Wintermessperiode unterteilt wird, dann zeigt sich, dass

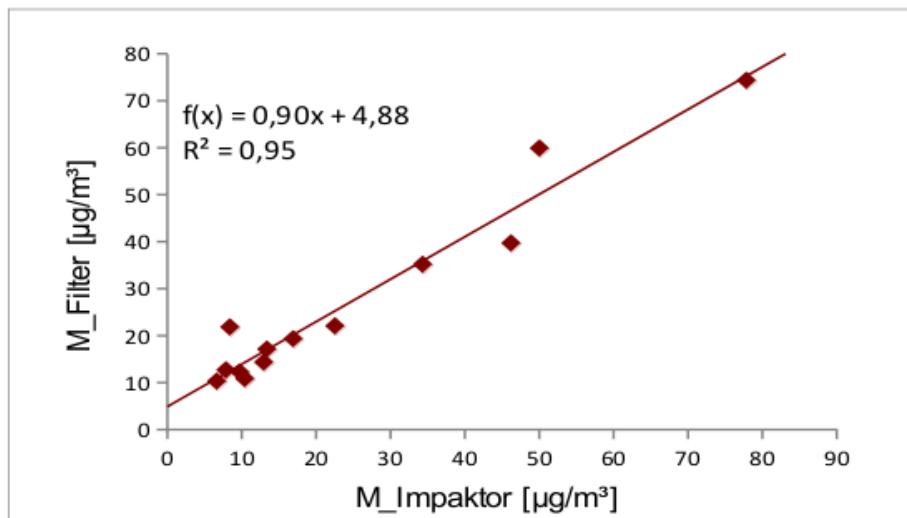


Abbildung 4.7: Massenkonzentration des abgelagerten Aerosol auf Filter und Impaktor mit linearem Fit

die Korrelation für die Sommermessperiode wesentlich schlechter ist als für die Wintermessperiode (siehe Abb.4.9 und Abb.4.8). Sie liegt im Sommer bei $R^2 = 0.03$ und im Winter bei $R^2 = 0.96$.

Der Grund der fehlenden Korrelation zwischen Filter- und Impaktormessung der Sommermessperiode ist unklar. Aus der Regressionsgerade lässt sich ein Prozentsatz der Massenkonzentration auf den Filtern von 40 % der Massenkonzentration auf den Impaktorfolien ablesen. Dies lässt sich eher auf den schlechten Regressionskoeffizienten R^2 und den großen Achsenabschnitt von 10.20 zurückführen als auf eine größere Massenkonzentration auf den Filtern für alle Messwochen, da für manche Messwochen die Massenkonzentrationen auf dem Filter größer und für manche auch kleiner waren als auf den Impaktorfolien.

Für die letzten beiden Messwochen im Sommer war die Messqualität möglicherweise beeinträchtigt, da Spuren von Regen am Filter gefunden wurden. Bei Regen besteht die Möglichkeit, dass eventuell vorhandene Verunreinigungen vom Filterhalter auf den Filter gelangen und so die gemessene Massenkonzentration erhöhen. Allerdings wird der Fehler dadurch als gering eingeschätzt, da die Messwerte in diesen Wochen keine Erhöhung aufzeigen im Vergleich zu den anderen Wochen (siehe Abb. 4.10, Messwochen 8 und 9).

Als Grund für die fehlende Korrelation wurde zuerst eine zu geringe

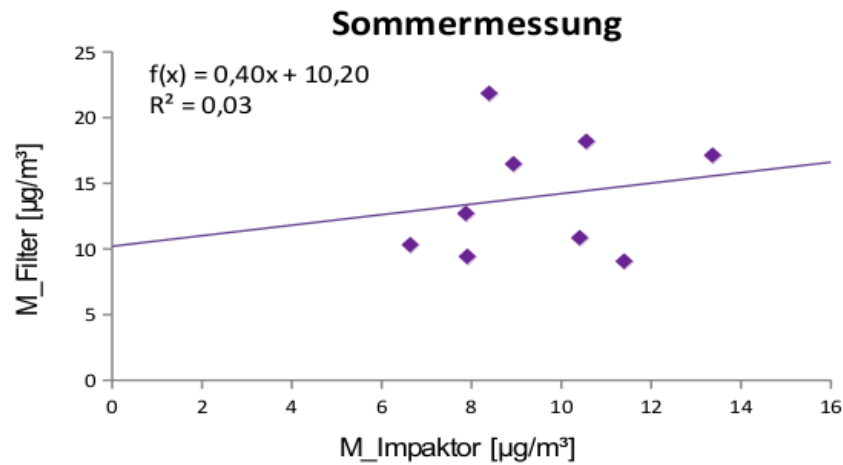


Abbildung 4.8: Sommermessperiode: Massenkonzentration des abgelagerten Aerosol auf Filter und Impaktor mit linearem Fit

Akklimatisierungszeit der Filter im Labor vermutet, da die Luftfeuchtigkeit sowohl der Außenluft als auch im Kellerlabor im Sommer relativ hoch war (RH im Kellerlabor zwischen 49.4% - 58.9%). Eine Akklimatisierungszeit von 24 h könnte zu kurz sein und somit ist es möglich, dass Feuchteeffekte die Messung beeinträchtigten. Daher wurden die Filter nach 5 Monaten nochmal gewogen. Die Ergebnisse dieser Wägung unterschieden sich aber nur geringfügig von der ersten Wägung und führten zu keiner besseren Korrelation. Daher werden Feuchteeffekte als unwahrscheinlich angesehen.

Eine weitere Vermutung waren vermehrte Ablagerungen von Mauerstaub auf den Filtern an denjenigen Wochen der Sommermessperiode, an denen die Massenkonzentration auf dem Filter stark erhöht war gegenüber der Massenkonzentration auf den Impaktorfolien. Dies konnte bei einer Betrachtung mit einem Mikroskop allerdings nicht bestätigt werden. Es bleibt also unklar, wieso es keine Korrelation der Ergebnisse der Filter- und Impaktormessung im Sommer gibt.

Für die Wintermessperiode wurde eine sehr gute Korrelation von $R^2 = 0.96$ gefunden. Der Prozentsatz der Massenkonzentration gemessen mit dem Filtersammler liegt bei rund 95 % der Massenkonzentration der auf den Impaktorfolien impaktieren Partikel. Dies weist auf einen gewissen Fehler hin, da aufgrund des größeren Messbereichs eigentlich mehr Ablagerung auf dem Filter zu erwarten ist.

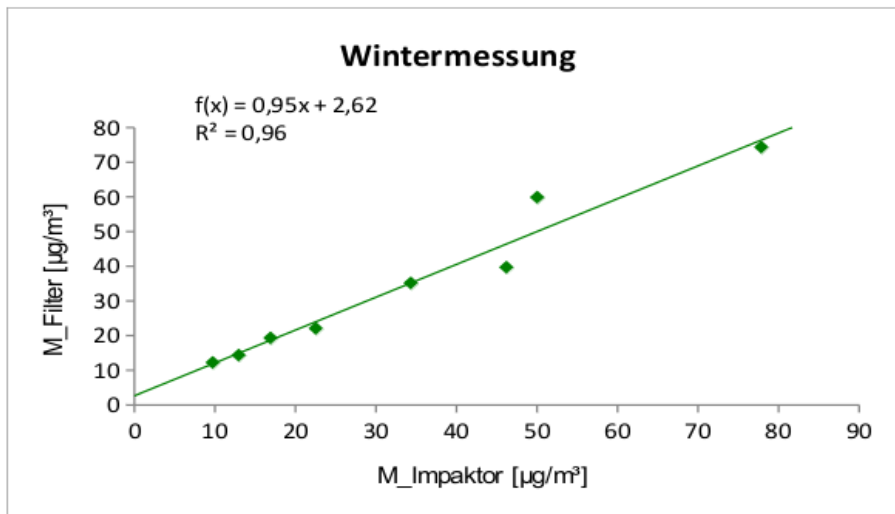


Abbildung 4.9: Wintermessperiode: Massenkonzentration des abgelagerten Aerosol auf Filter und Impaktor mit linearem Fit

Um die Qualität der Messungen weitergehend beurteilen zu können, wurden weiters die Massenkonzentrationen gemessen mit Impaktor und Filtersammler mit den PM10-Werten, die von der MA 22 zur Verfügung gestellt wurden, verglichen. Dieser Vergleich ist in Abb. 4.10 zu sehen, wo die Massenkonzentration gemessen mit Impaktor und Filtersammler und die Werte von PM10 in Abhängigkeit der Messwochen aufgetragen sind, wobei die Wochen 1-9 zu der Sommermessperiode und die Wochen 10-17 zu der Wintermessperiode gehören. Besonders für die Wintermessperiode folgen die Massenkonzentrationen der Filter- und Impaktormessung den PM10-Werten gut.

Um diese Korrelationen quantifizieren zu können, wurde weiters je eine lineare Regression zwischen der Massenkonzentration aus der Impaktor- und Filtermessung und PM10 für die Sommer- und die Wintermessperiode gemacht. Für die Wintermessperiode ergibt dies sehr gute Korrelationen zwischen PM10 und den Ergebnissen der Impaktor- bzw. Filtermessung: R^2 beträgt hier 0.98 bzw. 0.99 bei einem Anteil der Massenkonzentration relativ zu PM10 von rund 92% bzw. 89%.

Für die Sommermessperiode liefert die lineare Regression zwischen PM10 und der Massenkonzentration aus der Impaktormessung eine Korrelation von $R^2 = 0.85$ bei einem Anteil der Massenkonzentration aus der Impaktormessung zu PM10 von rund 69%. Die Korrelation

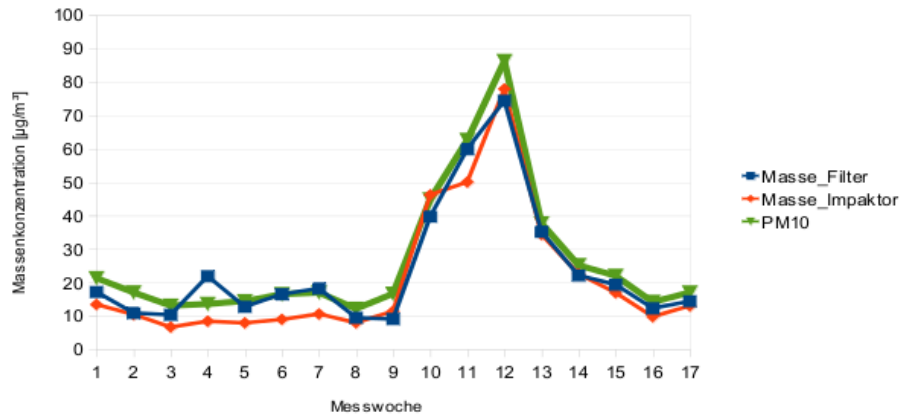


Abbildung 4.10: PM10 und Massenkonzentration des Aerosols gemessen mit Impaktor und Filtersammler in Abhängigkeit der Messwochen

zwischen PM10 und Massenkonzentration aus der Filtermessung ist mit $R^2 = 0.07$ für die Sommermessperiode sehr schlecht (siehe Abb. 4.11). Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die Korrelation zwischen den Ergebnissen der Impaktor- und Filtermessung im Winter gut, im Sommer aus ungeklärten Gründen schlecht war. Die Korrelationen zwischen PM10 und den Massenkonzentrationen aus der Filter- und Impaktormessung sind bis auf die Filtermessung im Sommer gut. Allerdings wurde keine fixe Korrelation zwischen PM10 und den Massenkonzentrationen aus der Filter- und Impaktormessung, die für die Sommer- und Wintermessperiode gelten würde, gefunden.

4.2.2 Vergleich Impaktor und SMPS

Dichte

Wenn die Massenkonzentrationen aus der Impaktormessung mit den Volumskonzentrationen aus der SMPS-Messung verglichen wird, kann daraus die effektive Dichte abgeschätzt werden. Diese ist für nicht-sphärische Partikel kleiner als die wirkliche Dichte. Sie ist mit Park et al. [2008] definiert als Verhältnis zwischen Masse und Volumen eines sphärisch angenommenen Partikels mit Mobilitätswahrscheinlichkeit d_m :

$$\rho_{eff} = \frac{m}{v} = \frac{6m}{\pi d_m^3} \quad (4.2)$$

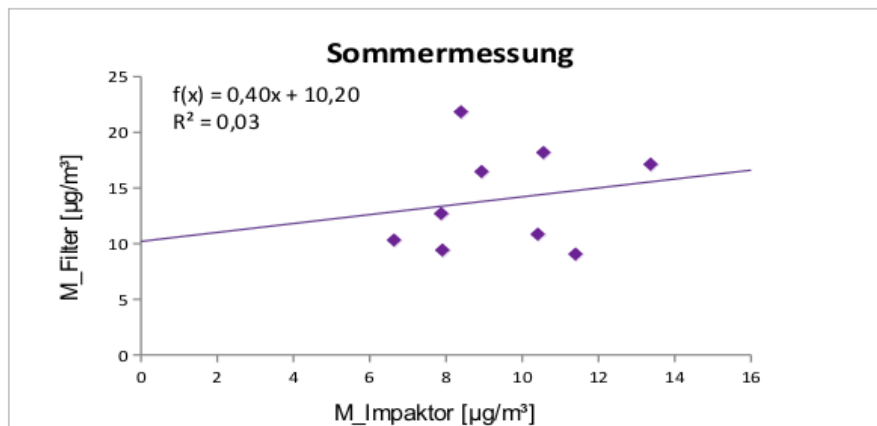


Abbildung 4.11: Massenkonzentration aus der Filtermessung gegen PM10, lineare Regression

Zur Berechnung dieser Dichte aus der Massengrößenverteilung aus der Impaktormessung und der Volumsgrößenverteilung aus der SMPS-Messung müssen zuerst die beiden verwendeten Äquivalentdurchmesser vergleichbar gemacht werden. Dazu wurde der aerodynamischen Äquivalentdurchmesser aus der Impaktormessung durch Iteration der Formel (3.18) in einen physikalischen Durchmesser umgerechnet. Für diese Umrechnung muss ein Wert für die mittlere Dichte angenommen werden, der wie bei Berner and Lürzer [1980] mit $1.8g/cm^3$ abgeschätzt wurde. Die Abschätzung dieses Wertes beruht auf der typischen chemischen Zusammensetzung des Aerosols. Berner and Lürzer [1980] verwendeten diesen Wert ebenfalls für die Umrechnung vom aerodynamischen Äquivalentdurchmesser in einen physikalischen Durchmesser für Aerosolpartikel des Nukleations- und Akkumulationsmode des Wiener Aerosols.

Bei der Berechnung der Volums- aus der Anzahlgrößenverteilung aus der SMPS-Messung wurden sphärische Partikel angenommen.

Die Massenkonzentrationen aus der Impaktormessung und die Volumskonzentrationen aus der SMPS-Messung wurden über die Stufen des überlappenden Größenbereichs der beiden Messgeräte gemittelt. Für den Impaktor waren dies die Stufen 1-5 mit einem aerodynamischer Äquivalentdurchmesser von $0.016-0.5 \mu m$ und einem berechneten physikalischen Durchmesser von $0.0103-0.3561 \mu m$. Der zugehörige Größenbereich des SMPS erstreckt sich über die die ersten 74 Größenintervalle mit einem Mobiltätsdurchmesser von $10.12-370 \text{ nm}$.

Der verwendete Bereich der Ergebnisse der SMPS-Messung ist also etwas größer als der Bereich von der Impaktormessung.

Die mittlere effektive Dichte beträgt für die Sommermessperiode $2.08 \pm 0.28 \text{ g/cm}^3$ und für die Wintermessperiode $2.46 \pm 0.30 \text{ g/cm}^3$. Für die 7. Messwoche im Sommer und die 16. und 17. Messwoche im Winter wurde kein Wert für die Dichte berechnet, da in diesen Wochen Datenausfälle beim SMPS auftraten.

Der Wert aus der Sommermessperiode ist vergleichbar mit den Ergebnissen von Berner et al. [1979], die beim Vergleich von Impaktor- und SMPS-Daten bei einer Dichte von 2 g/cm^3 eine Übereinstimmung der Volumsgrößenverteilungen erhielten. Bei ihren Berechnungen führten sie allerdings keine Korrektur für die Verwendung von verschiedenen Äquivalentdurchmessern durch. Eine Umrechnung der aerodynamischen Durchmesser aus der Impaktormessung ergibt kleinere physikalische Durchmesser. Daher sind auch die Durchmesser der Partikel, deren Volumskonzentration für die Berechnung verwendet wird, zu kleineren Größen verschoben, was i.A. zu einer kleineren Volumskonzentration führt. Mit einer Umrechnung der aerodynamischen Durchmesser in physikalische Durchmesser wäre also ein höherer Wert für die Dichte zu erwarten und somit ist der Wert von Berner et al. [1979] vergleichbar mit dem Ergebnis der Sommermessperiode.

Im Gegensatz zur Sommermessperiode ist bei der Wintermessperiode die erhaltene Dichte von 2.46 g/cm^3 eindeutig zu hoch.

Eine Dichte deutlich über 2 g/cm^3 ist nicht realistisch für den feinteiligen Bereich des atmosphärischen Aerosols. Als Grund für die hohen Werte der Dichte wird der Einfluss des Messfehlers des SMPS (Unterschätzung der Anzahlkonzentration aufgrund des fehlenden Butanols, wie in Abschnitt 3.5.6 erläutert) vermutet.

Die effektive Dichte kann v.a. auch als Maß angesehen werden, wie gut die Größenverteilungen gemessen mit SMPS und Impaktor miteinander verglichen werden können. Eine Annäherung an den erwarteten Wert von 1.8 g/cm^3 ist ein Hinweis für eine gute Vergleichbarkeit. Je weiter die effektive Dichte davon abweicht, desto schlechter ist auch die Vergleichbarkeit zu interpretieren. Besonders für die Wintermessung hat das fehlende Butanol im CPC zu einer schlechten Vergleichbarkeit der SMPS- und Impaktormessung geführt.

4.3 Entwicklung der Größenverteilung

Die Anzahlgrößenverteilungen aus den SMPS-Messungen wurden nach sekundärer Partikelbildung und tageszeitlicher Variation des Aerosols analysiert. Um die zeitliche Entwicklung beschreiben zu können, ist eine Methode erforderlich, bei der die Anzahlgrößenverteilung in Abhängigkeit der Zeit ausgewertet werden kann. Dazu eignen sich sogenannte Contourplots, die bereits in zahlreichen Messungen zu sekundärer Partikelbildung verwendet wurden (Kulmala et al. [2004b]). Bei den Contourplots wird die Anzahlkonzentration in verschiedenen Farben in Abhängigkeit der Zeit auf der Abszisse und des Durchmessers auf der Ordinate aufgetragen. Für die Erstellung dieser Plots wurde das Programm Matlab verwendet. Pro Messtag wurde ein Contourplot erstellt. Dazu wurden die 147 Anzahlgrößenverteilungen, die das SMPS pro Tag misst, in Abhängigkeit der Zeit in Abschnitten von $24\text{h}/147 = 0.1633\text{h}$ und der Partikelgröße in 87 Schritten von 10.12 - 925.84 nm aufgetragen. Die erhaltenen Contourplots wurden dann nach charakteristischen Formen für sekundäre Partikelbildung und Einzelquellen, die im folgenden Abschnitt erklärt werden, ausgewertet.

Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, erwarte ich erhöhte Konzentrationen während Spitzenverkehrszeiten und verstärkte sekundäre Partikelbildung in den Vormittagsstunden. Die Auswertung will erforschen, ob sekundäre Partikelbildung für das urbane Hintergrundaerosol in Wien festgestellt werden kann und eine Abschätzung der Häufigkeit geben. Für die bessere Lesbarkeit wurden die Abbildungen an das Ende des Kapitels gestellt.

4.3.1 Kategorien der Messtage nach Partikelbildungs-events

Die Kategorisierung der Messtage hält sich an die Kriterien von Dal Maso et al. [2005] und Yli-Juuti et al. [2009]. Diese Kriterien wurden leicht umgeändert, da Dal Maso et al. [2005] und Yli-Juuti et al. [2009] Partikeldurchmesser bis 3 nm messen konnten, während beim hier verwendeten SMPS der minimal detektierbare Partikeldurchmesser bei 10 nm liegt. Die Messtage werden so in 5 Kategorien eingeteilt:

- (a) Banane: Es gibt einen neuen Mode mit einem wachsenden mittleren Durchmesser unter 50 nm. Dies zeigt sich im Contourplot in der Form einer "Banane", woher auch die Namensgebung kommt.

Dieses Event wird als neue Partikelbildung durch gas-to-particle Konversion interpretiert.

- (b) Apfel: Es gibt einen neuen Mode mit einem klaren Abstand (kleine Konzentrationen im Vergleich zum neuen Mode) zu den anderen Moden. Dieser zeigt im Unterschied zur Banane kein Wachstum. Dieses Event wird als ein temporärer Anstieg der Anzahlkonzentration in einem Größenbereich durch erhöhte Emission aus einer Einzelquelle (z.B. der Industrie) interpretiert.
- (c) Normaler Tag: Es gibt weder Bananen- noch Apfel-Events. Die Anzahlgrößenverteilung wird dominiert durch den Akkumulationsmode, der tageszeitliche Veränderungen durch verschiedene Verkehrslagen zeigen kann.
- (d) Chemie-Emission: Es gibt kurzzeitig sehr hohe Konzentrationen von kleinsten Partikeln, die durch andere Events nicht erklärt werden können. Diese werden als Emissionen aus dem Chemieinstitut interpretiert, da die Abzüge des chemischen Institutsgebäudes in den Innenhof der Messstation zeigen.
- (e) Datenausfall: Der Messtag kann nicht analysiert werden, da mehr als 2h Datenausfall des SMPS vorliegen.

Die einzelnen Messtage wurden in die oben genannten Kategorien eingeteilt. Die Anzahl an Messtagen pro Kategorie ist in Tab. 4.2 angegeben.

Monat	Banane	Apfel	Normaler Tag	Datenausfall	Chemie-Emission
Juni	5	9	15	0	1
Juli	4	7	19	1	0
August	3	5	21	0	2
September	5	3	21	0	1
Oktober	2	6	22	0	1
November	0	6	23	0	1
Dezember	0	1	26	4	0

Tabelle 4.2: Anzahl an Tagen je Kategorie

Im Folgenden werden je Kategorie einige Beispiele angeführt und erläutert, ob diese ein typisches Verhalten (z.B. bezüglich Korrelationen mit Ozon und Windrichtung) aufweisen.

4.3.2 Tage mit sekundärer Partikelbildung - Bananen

Insgesamt wurden von Juni bis Dezember 19 Events gefunden. Bei insgesamt 214 Messtagen von Juni-Dezember entspricht dies einer Häufigkeit der sekundären Partikelbildung von rund 9% der Tage. Zum Vergleich wurde bei den Messungen von Borsós et al. [2012] in Budapest und Prag an 27% bzw. 23% der Messtage sekundäre Partikelbildung gemessen. Wie bereits im Kapitel 2.4 ausgeführt, deuten ihre Messungen auf eine weniger starke atmosphärische Nukleation in Wien im Vergleich zu Budapest und Prag hin, was meine Messergebnisse auch bestätigen. Allerdings betrug meine Messdauer nur 7 Monate und die Messgenauigkeit war wie bereits erwähnt eingeschränkt. Der Frühling, in dem Events der sekundären Partikelbildung zu erwarten sind, fehlt komplett. Es sind also weitere Messungen notwendig, die das Ergebnis, dass in Wien sekundäre Partikelbildung seltener als in Budapest und Prag ist, bestätigen.

Die Events der sekundären Partikelbildung werden im Folgenden nach ihrer Stärke, nach Korrelationen mit Ozonkonzentrationen und nach Korrelationen mit der Windrichtung und -stärke eingeteilt. Zuerst werden die typischen Fälle vorgestellt, um dann einige untypische zu analysieren.

Stärke der Events

Die Events wurden in schwach, mittel und stark eingeteilt, definiert durch einen Peak der Anzahlkonzentration im Nukleationsmode N_{nuc} (10.12-30 nm) von

- a) $N_{nuc} < 600/cm^3$ für schwache Events
- b) $600 < N_{nuc} < 1000/cm^3$ für mittlere Events
- c) $1000/cm^3 < N_{nuc}$ für starke Events

Die Events sind in allen diesen drei Kategorien zu finden, wobei schwache Events an 8, mittlere an 5 und starke 6 an Messtagen auftraten. In Abb. 4.12 ist je ein Beispiel pro Kategorie aufgetragen.

Ozonkonzentration

Der Mittelwert von Ozon liegt in der Messperiode bei $48 \pm 33 \mu\text{g}/\text{m}^3$. An Tagen mit sekundärer Partikelbildung ist ein erhöhter Ozonwert zu erwarten, der wie im Kapitel 2.4 beschrieben für die photochemische Reaktionen benötigt wird. Dies ist an den meisten klassifizierten Tagen auch der Fall, i.A. liegt der Spitzenozonwert während der Partikelbildung bei über $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Außerdem sollte der Beginn der Partikelbildung kurz nach oder gleichzeitig mit dem Anstieg der Ozonkonzentration liegen, je nach Schnelligkeit des Wachstums. In Abb. 4.13 und 4.14 sind Tage mit gleichzeitigem bzw. verschobenem Anstieg der Anzahlkonzentration zu sehen, wobei die Anzahlkonzentration im Nukleationsmode (10.12-30 nm) und im Aitkenmode (30-100 nm) und die Ozonkonzentration aufgetragen ist. An allen Tagen außer an 4 treten die beiden Anforderungen Ozonkonzentration über $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und Anstieg gleichzeitig oder nach dem Anstieg der Ozonkonzentration ein. Auf die 4 untypischen Tage 16.10. und 28. - 30. 09. gehe ich später ein.

Wind

Die Windrichtung während sekundärer Partikelbildung liegt an 11 von 19 Tagen bei Ost (nord- bis südöstlich). Dies ist vor allem auffällig, da in Wien im Durchschnitt die dominierende Windrichtung West ist. Außerdem ist für alle schwachen Events die dominierende Windrichtung Nordwest bzw. ein Wechsel zwischen Nordwest und -ost, während an allen Tagen mit mittleren und starken Events nord- bis südöstlicher Wind auftritt. Ein Beispiel für einen Tag mit schwacher sekundärer Partikelbildung und gleichzeitigem Nordwestwind ist in Abb. 4.15 zu sehen, wobei der zugehörige Contourplot in Abb. 4.12 zu finden ist.

Die Windrichtung bleibt für die meisten Eventtage konstant, nur für manche Tage ist eine Änderung zu beobachten, wobei eine Änderung als solche gezählt wurde, wenn sich die Richtung schnell um mehr als $\pm 45^\circ$ ändert. Bei 6 Events beginnt die Partikelbildung mit einer Änderung der Richtung, wobei immer eine Änderung auf Ostwind vorliegt. So eine Änderung auf Nordostwind ist für ein starkes Event in Abb. 4.16 zu sehen, wobei der zugehörige Contourplot in Abb. 4.12 zu finden ist.

Als ein Grund für das gehäufte Auftreten von sekundärer Partikelbildung bei Ostwind wird die Lage der Messstation im Westen

Wiens vermutet.

Untypische Eventtage

27.08. - ein Tag mit plötzlichem Abbruch der sekundären Partikelbildung

Am 27. August ist eine beginnende Bananenform ab ca. 9:00 MEZ zu sehen, die um ca. 12:00 abrupt abbricht. Zum Zeitpunkt des Abbruchs ändert sich auch die gesamte Anzahlkonzentration, auch der Akkumulationsmode ist deutlich schwächer. Erklärbar ist dies mit einem Frontdurchgang, bei dem sich die Windrichtung auf Nordwest dreht und die Windgeschwindigkeit stark erhöht ist. Dies ist in Abb. 4.17 zu sehen, wo oben der Contourplot und unten die Windrichtung und -geschwindigkeit und die Anzahlkonzentration im Nukleationsmode aufgetragen ist. Im unteren Diagramm ist eine geänderte Windrichtung ab 12:00 und eine erhöhte Windgeschwindigkeit mit über 5 m/s ab 13:00 zu sehen. Die Anzahlkonzentration im Nukleationsmode ist im unteren Diagramm erst ab 13:00 niedriger, weil hier der Mittelwert der letzten Stunde verwendet wurde, also die Änderung nicht so schnell wie beim Contourplot sichtbar ist.

16.10. - ein Tag mit untypisch niedriger Ozonkonzentration

Am 16. Oktober ist die Ozonkonzentration im Vergleich zu anderen Tagen mit sekundärer Partikelbildung sehr niedrig, sie überschreitet $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nicht. In Abb. 4.18 ist der Contourplot und die Ozonkonzentration aufgetragen. Der Contourplot zeigt klare Anzeichen für eine Klassifizierung als Banane. Es ist deutlich ein neuer Mode mit einem Konzentrationsunterschied zu der restlichen Verteilung zu sehen, der sich mit der Zeit zu höheren Durchmessern verschiebt, also Wachstum zeigt. Die Klassifikation als Banane ist also gerechtfertigt. An diesem Tag müssen andere, unbekannte Faktoren für die Stärke des Events verantwortlich gewesen sein.

3 Tage mit sehr langsamer und schwacher Partikelneubildung

Für die Tage 28. - 30. September lässt sich die Partikelbildung über die drei Tage hinweg beobachten. Die Events vom Vortag setzen sich jeweils auch noch am nächsten Tag fort. Dies ist zu sehen in Abb. 4.19, in der die Contourplots für diese drei Tage zu finden sind. Alle drei Tage fallen unter die Kategorie schwaches Event. Auch die maximale Ozonkonzentration bleibt bei unter $90\mu\text{g}/\text{m}^3$.

4.3.3 Tage mit erhöhter Emission aus einer Einzelquelle (Äpfel)

In Abb. 4.20 ist der Contourplot für einen typischen Tag, der der Kategorie "Apfel" zugeteilt wurde, zu sehen. Die apfelförmige Form ist ab ca. 21:00 ersichtlich durch die erforderlichen Eigenschaften des neuen Modes mit stark erhöhter Anzahlkonzentration relativ zu den Durchmessern darüber und kein ersichtliches Wachstum. Im Gegensatz zur sekundären Partikelbildung finden sich Einzelquellen zu allen Tageszeiten und in allen Monaten, da sie nicht von photochemischen Reaktionen abhängen.

4.3.4 Normaler Tag

Die meisten Messtage erfüllen weder die Anforderungen der Kategorie "Bananen" noch der Kategorie "Apfel" und werden daher der Kategorie "normaler Tag" zugeordnet. Für diese gibt es zwei Typen, die im Folgenden erläutert werden.

Normaler Tag mit dominierendem Akkumulationsmode

In Abb. 4.21 ist ein typischer Tag ohne Bananen oder Äpfel und mit einem durchgängigen, die Größenverteilung dominierenden, Akkumulationsmode zu sehen. Dieser erstreckt sich die meiste Zeit zwischen ca. 100-400 nm, wobei in den Morgenstunden zwischen ca. 7:00 - 9:00 und weniger deutlich am Abend zwischen ca. 17:00 - 19:00 bis zu einem Durchmesser von ca. 20 nm erhöhte Anzahlkonzentrationen zu sehen sind. Der 15. 11. ist ein Dienstag, also ein Arbeitstag. Die erhöhte Anzahlkonzentration am Morgen kann also mit der morgendlichen Verkehrsspitze erklärt werden, wie

auch in Borsós et al. [2012] für die gesamte Anzahlkonzentration festgestellt. Dass die abendliche Verkehrsspitze weniger deutlich zu sehen ist, könnte an dem bereits erwähnten meteorologischen Effekt der Durchmischung der Grenzschicht liegen (ebenso Borsós et al. [2012]).

Normaler Tag mit Akkumulations- und Aitkenmode

Ein ebenfalls häufig auftretender Untertyp der Kategorie "normaler Tag" sind Tage mit klar ersichtlichem Akkumulations- und Aitkenmode. Als Beispiel ist der 8. Oktober in Abb. 4.22 zu finden. Der Aitkenmode ist ca. zwischen 20 - 50 nm durchgängig den ganzen Tag ersichtlich, der Akkumulationsmode im Bereich ca. zwischen 100 - 400 nm, wobei hier einige Lücken zu sehen sind. Generell zeichnet sich der Tag durch eine relativ niedrige Anzahlkonzentration von Partikeln mit größeren Durchmessern aus, d.h. dass Koagulation vermindert ist und so ein längeres Bestehen des Aitkenmodes möglich ist.

4.3.5 Tage mit vermutlichen Emissionen vom chemischen Institut

In Abb. 4.23 ist ein typischer Tag, der dieser Kategorie zugeteilt worden ist, zu sehen. Der Verlauf der Anzahlkonzentration ist während dieses Tages sonst nicht auffällig. Nur um kurz nach 13:00 ist ein plötzlicher starker Anstieg der Anzahlkonzentration bei den Durchmessern 10.12 - 15 nm zu sehen. Da es keine sonstigen Quellen in der Nähe der Messstation gibt, die einen so hohen und kurzzeitigen Anstieg der Konzentration so kleiner Partikel erklären könnten, vermute ich den Ursprung dieses Ereignisses in Emissionen aus dem Chemieinstitut. Diese können kurzfristig für eine starke Erhöhung der Anzahlkonzentration verantwortlich sein und sollten bei zukünftigen Messungen der Anzahlgrößenverteilung am Dachlabor des Wiener Instituts berücksichtigt werden, um falsche Interpretationen von Messergebnissen zu vermeiden.

4.3.6 Zusammenhang von sekundärer Partikelbildung mit Jahres- und Tageszeit

Saisonale Abhängigkeit

Für die weitere Analyse und Vergleichbarkeit der sekundären Partikelbildung in Wien wurden Zusammenhänge mit dem Monat, der Tageszeit, der Beginngröße und dem Wochentag betrachtet. In Abb. 4.24 ist die Anzahl an klassifizierten Bananen pro Monat aufgetragen, wobei die Monate durch die Zahlenbezeichnungen 6 für Juni, 7 für Juli usw. angegeben sind. Die Messperiode lässt sich in die meteorologischen Jahreszeiten Sommer (1. Juni – 31. August), Herbst (1. September – 30. November) und Winter (1. Dezember – 28. Februar) einteilen, wobei der Winter nur zum Teil von der Messperiode abgedeckt ist. Demnach tritt im Messzeitraum im Sommer sekundäre Partikelbildung am häufigsten auf, wobei die meisten Bananentage im Juni gefunden wurden. Im Herbst wurden hauptsächlich im September Events gefunden und zwar gleich viele wie im Juni. Dies könnte an den sonnigen und trockenen Bedingungen im Messjahr relativ zu einem mittleren September liegen¹. Im November und Dezember liegen keine Events von sekundärer Partikelbildung vor.

Die Messdaten für dieses Jahr zeigen also eine favorisierte Partikelbildung im Sommer, eine weniger intensive im Herbst und keine Partikelbildung im Winter an. Der Winter ist allerdings nicht gänzlich abgedeckt und daher ist nicht auszuschließen, dass in den Monaten Jänner und Februar Partikelbildung stattfindet.

Im Sommer 2011 war die Anzahl an Sonnenstunden am höchsten, sie lag bei einem Mittelwert der 3 Monate von 252 Stunden pro Monat. Im September war sie mit 248 h/Monat noch relativ hoch, die Mittelwerte für Herbst und Winter liegen bei 156 bzw. 88h/Monat².

Die Massenkonzentration ist, wie in Kapitel 4.1 gezeigt, für die Monate November und Dezember viel höher im Vergleich zu den Monaten Juni und Juli. Vor allem die Massenkonzentration im Akkumulationsmode ist um ein Vielfaches höher für November und Dezember. Da der Akkumulationsmode der dominierende Mode

¹http://www.zamg.ac.at/klima/klima_monat/wetterrueckblick/?jahr=2011&monat=09

²http://www.zamg.ac.at/klima/klima_monat/klimawerte/?jahr=2011&monat=09

bei der Oberflächengrößenverteilung ist, kann auf eine viel höhere bereits existierende Partikeloberfläche in diesen Monaten geschlossen werden.

Die Messergebnisse decken sich also mit den Erwartungen aus Kapitel 2.4, dass erhöhte Sonnenstrahlung und somit erhöhte photochemische Reaktion und wenig bereits existierende Aerosoloberfläche sekundäre Partikelbildung fördern.

Interessant wäre es hier, eine längere Messperiode zu betrachten, um Aussagen über den Frühling und über den Durchschnitt mehrerer Jahre machen zu können.

Tageszeitliche Abhängigkeit

Die Anzahl an Tagen mit einem Eventbeginn in einem bestimmten Zeitraum ist in Tab. 4.3 gegeben. Zur Klassifizierung wurden hier Zeiträume von je zwei Stunden gewählt. Die Wahl der 2h-Intervalle wurde aufgrund der eingeschränkten Genauigkeit der Bestimmbarkeit des Zeitpunkts des Eventbeginns gewählt, da diese visuell von den Contourplots und der Entwicklung der Anzahlkonzentration im Nukleationsmode durchgeführt wurde. Wenn die Beginnzeit an der Grenze zwischen 2 Intervallen lag, wurde das Event zum späteren Intervall gezählt.

Beginnzeit [MEZ]	Anzahl Bananen
0:00 - 9:00	0
9:00 - 11:00	8
11:00 - 13:00	6
13:00 - 15:00	2
15:00 - 17:00	2
17:00 - 19:00	1
19:00 - 24:00	0

Tabelle 4.3: Anzahl an Events der sekundären Partikelbildung (Bananen) pro Beginnzeit

In Tab. 4.3 ist ersichtlich, dass während der Zeit 19-24:00 MEZ und 00:00-09:00 MEZ keine sekundäre Partikelbildung gemessen wurde. Das bedeutet, dass während den Nachtstunden keine Bananen zu finden sind, was aufgrund der erforderlichen photochemischen Reaktionen auch zu erwarten war. In der Zeit zwischen 9:00-13:00

wurden mit insgesamt 14 Tagen die meisten Events gefunden. Zwischen 13:00-17:00 wurden vier Events gefunden und zwischen 17:00-19:00 nur noch ein Event. Die Messergebnisse bestätigen also die Erwartung aus Kapitel 2.4, dass photochemische Reaktionen für sekundäre Partikelbildung notwendig sind, da die Events alle während der Tagesstunden gefunden wurden.

Mittlere Größe zu Beginn

Die mittlere Größe des neuen Modes aus der sekundären Partikelbildung wurde aus den Contourplots abgeschätzt und dient vor allem zur qualitativen Betrachtung. Hierbei wurde festgestellt, dass bei keinem der gemessenen Events der mittlere Durchmesser zu Beginn kleiner als 15 nm war, sondern meist zwischen ca. 15-25 nm betrug. Dies ist nicht zu erwarten, da in der Theorie der sekundären Partikelbildung die Partikel bei einem Durchmesser kleiner des Detektionslimits von 10.12 nm gebildet werden und somit die Partikel bei 10.12 nm zu wachsen beginnen sollten. Ich vermute, dass der Grund für den späteren Beginn bei einem real größeren Detektionslimit aufgrund des Messfehlers durch das fehlende Butanol liegt. Durch diesen Fehler ist es wahrscheinlich, dass besonders Partikel nahe 10.12 nm nicht detektiert werden konnten. Eine andere Möglichkeit wäre, dass die Partikel nicht bei der Messstation gebildet werden, sondern die Quelle wo anders liegt und die Partikel schon anwachsen, bis sie zu meiner Messstation gelangen. Dies wäre ein interessantes Ergebnis und sollte bei Messungen, die ein reales Detektionslimit von 10.12 nm garantieren können, untersucht werden.

Abhängigkeit vom Wochentag

In Tab. 4.4 ist die Anzahl an gemessenen Events für die verschiedenen Wochentage zu sehen. Sekundäre Partikelbildung wurde sowohl für Wochentage als auch für Wochenenden gefunden. Es konnte keine statistisch signifikante Abhängigkeit der sekundären Partikelbildung vom Wochentag festgestellt werden.

Wochentag	Montag	Dienstag	Mittwoch	Donnerstag	Freitag	Samstag	Sonntag
Anzahl Bananen	3	5	3	0	3	3	2

Tabelle 4.4: Anzahl an Events der sekundären Partikelbildung (Bananen) pro Wochentag

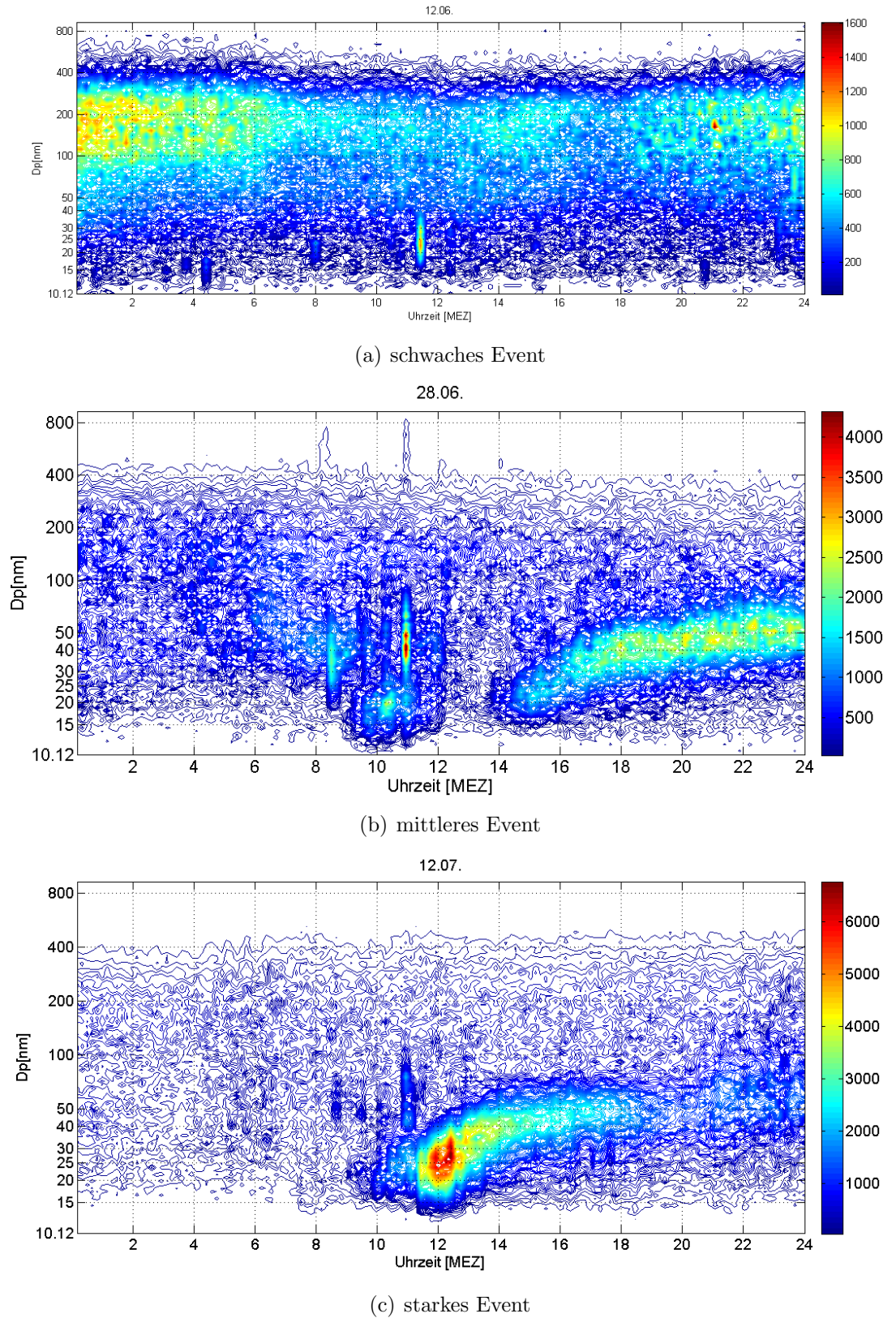
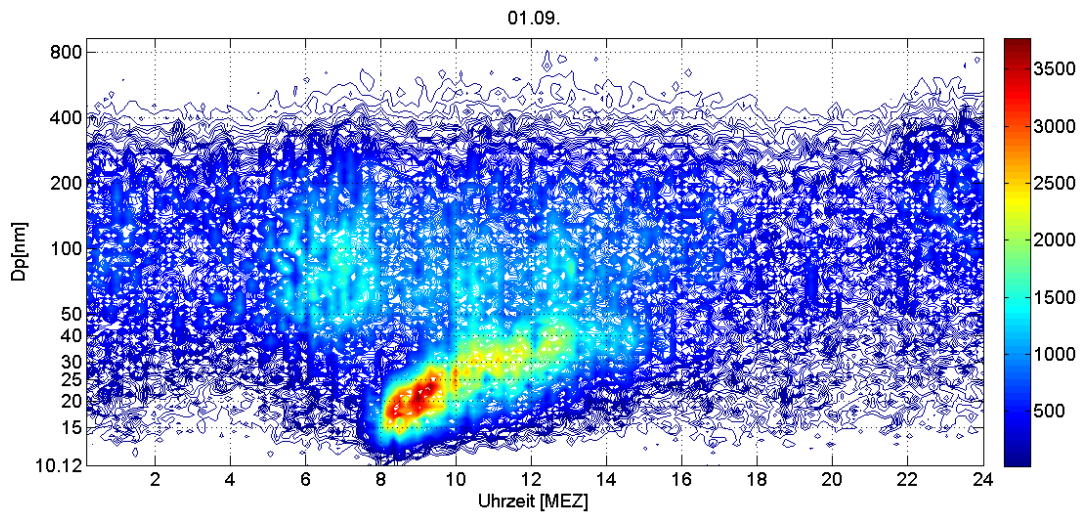
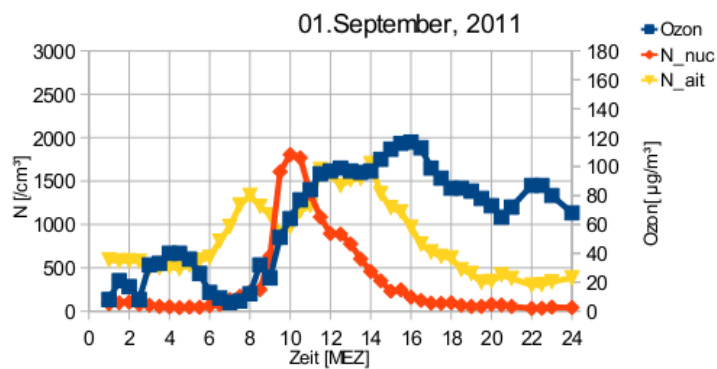


Abbildung 4.12: Beispiele für schwache, mittlere und starke Eventtage: Die Events der sekundären Partikelbildung sind durch die bananenförmige höhere Anzahlkonzentration erkennbar.

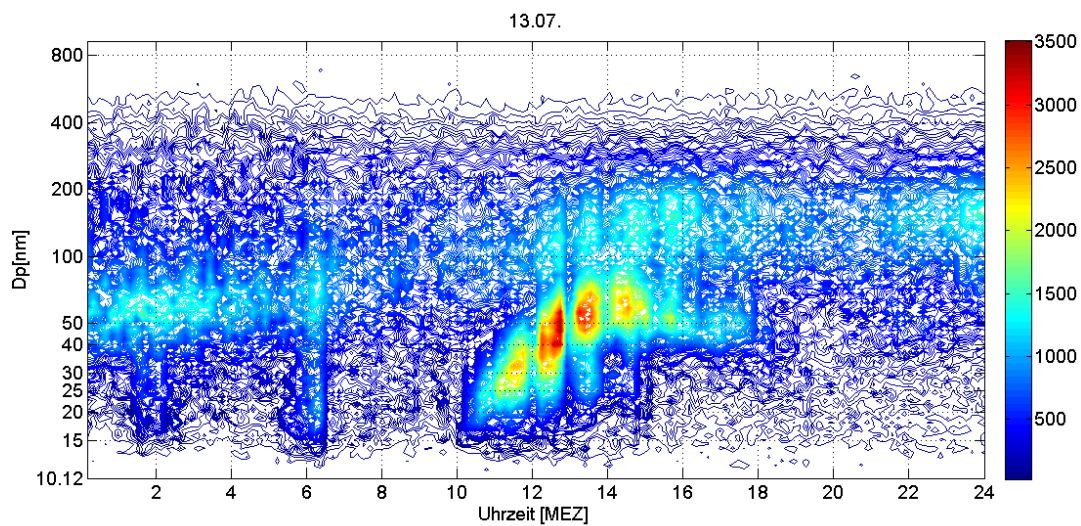


(a) Contourplot

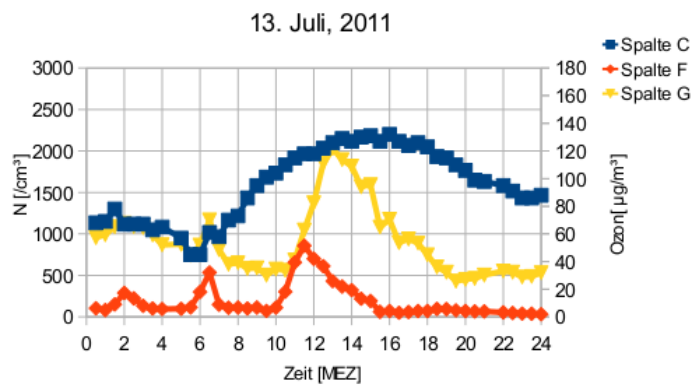


(b) Anzahlkonzentration des Nukleations- und Aitkenmodes und Ozonkonzentration

Abbildung 4.13: Sekundäre Partikelbildung gleichzeitig mit Anstieg von Ozon



(a) Contourplot



(b) Anzahlkonzentration des Nukleations- und Aitkenmodes und Ozonkonzentration

Abbildung 4.14: Sekundäre Partikelbildung verschoben zum Anstieg von Ozon

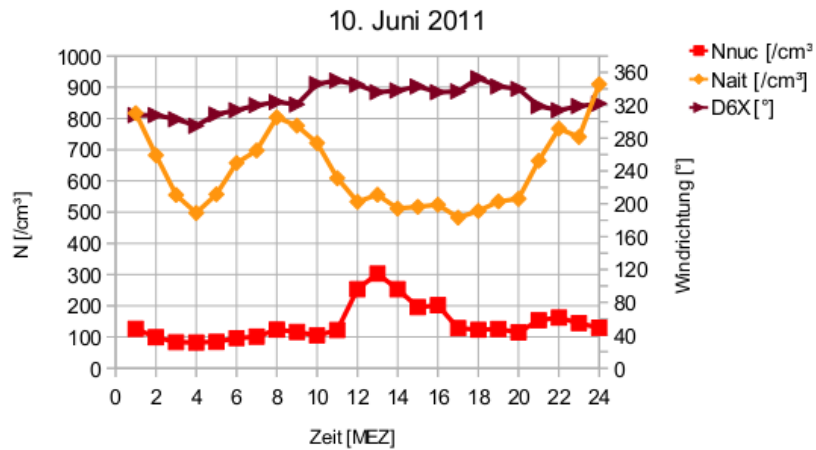


Abbildung 4.15: Die Windrichtung D6X bleibt den ganzen Tag bei Nordwestwind, das Event (angezeigt durch den Anstieg im Nukleationsmode) ist schwach.

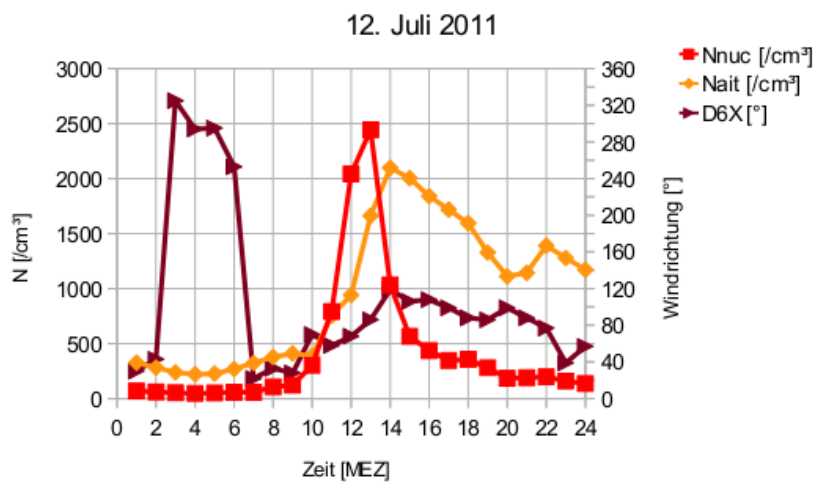
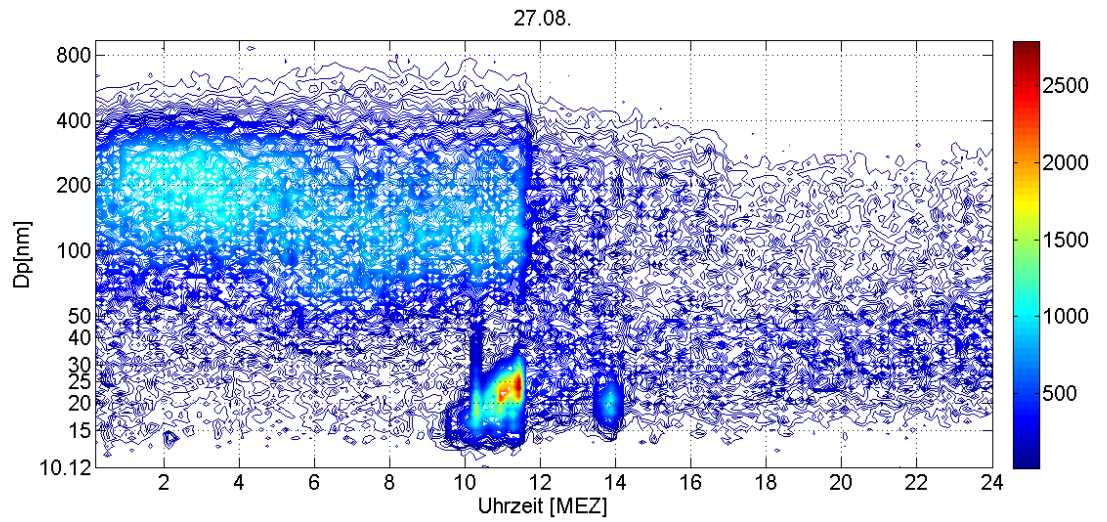


Abbildung 4.16: Die Windrichtung D6X ändert sich abrupt vor dem Anstieg der Anzahlkonzentration und bleibt während dem Peak in nordöstlicher Richtung



(a) Contourplot

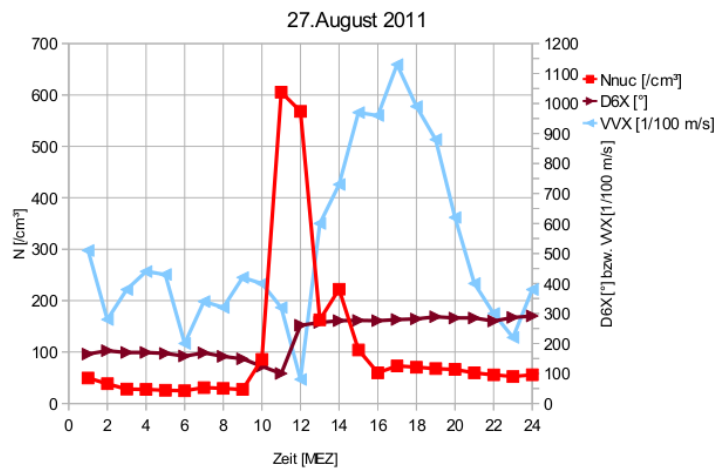
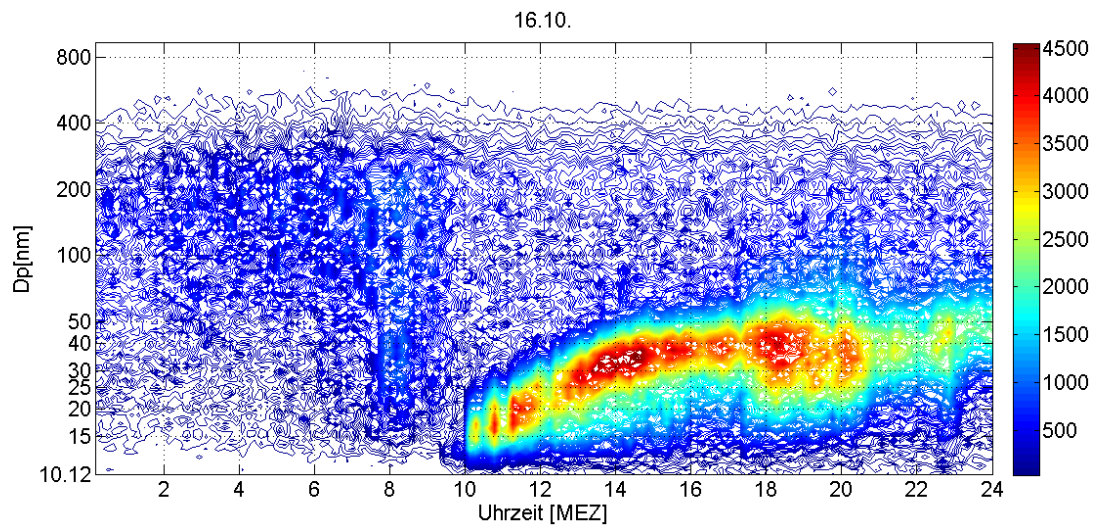
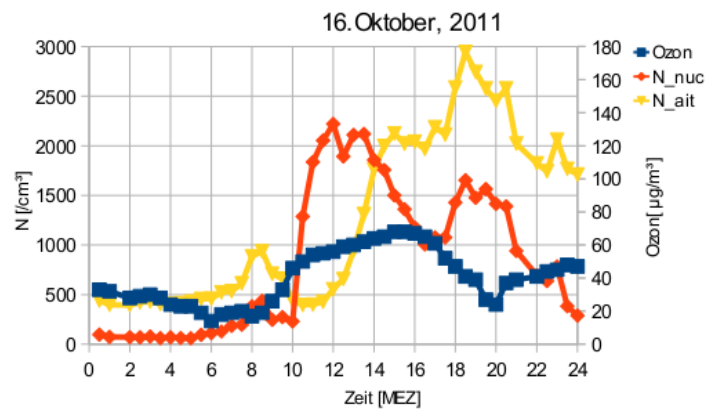
(b) Vektormittel der Windgeschwindigkeit VVX , Windrichtung $D6X$ und Anzahlkonzentration im Nukleationsmode N_{nuc}

Abbildung 4.17: Event mit plötzlichem Abbruch

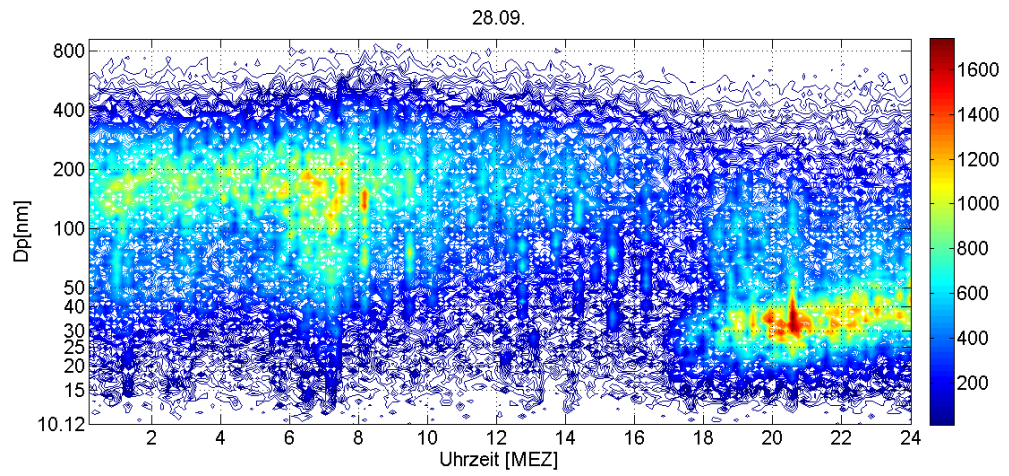


(a) Contourplot

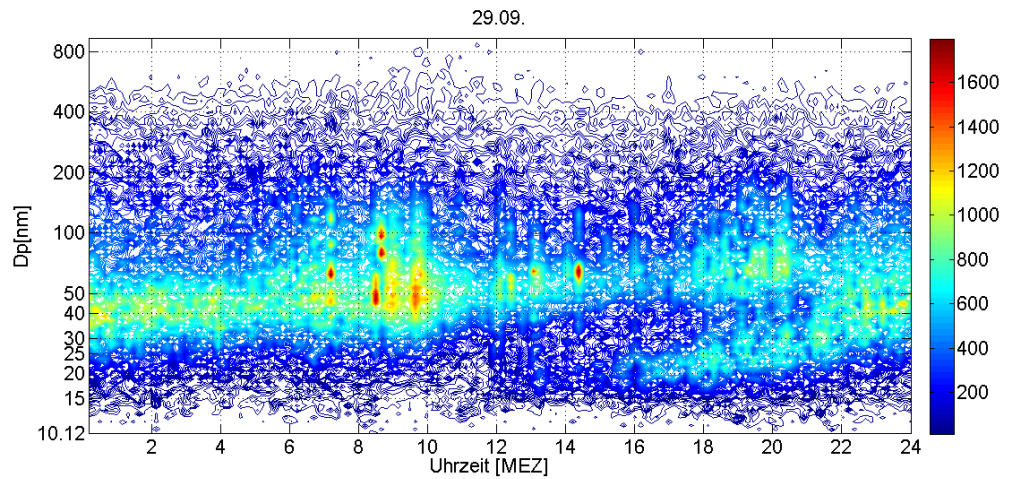


(b) Ozonkonzentration und Anzahlkonzentration - Ozon bleibt während dem ganzen Tag auf einem vergleichsweise niedrigem Level

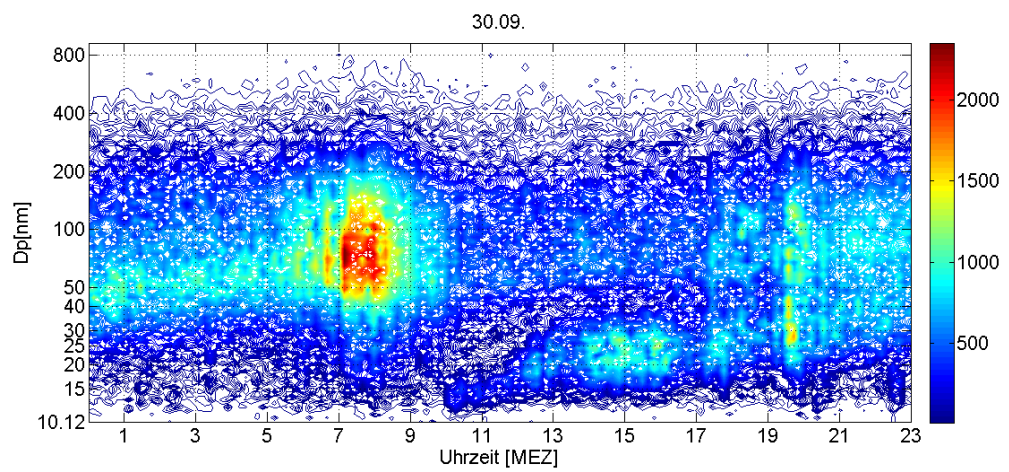
Abbildung 4.18: Event mit wenig Ozonkonzentration



(a) 28. September



(b) 29. September



(c) 30. September

Abbildung 4.19: Entwicklung über 3 Tage: Die beginnenden Bananen sind jeweils am folgenden Tag zu sehen.

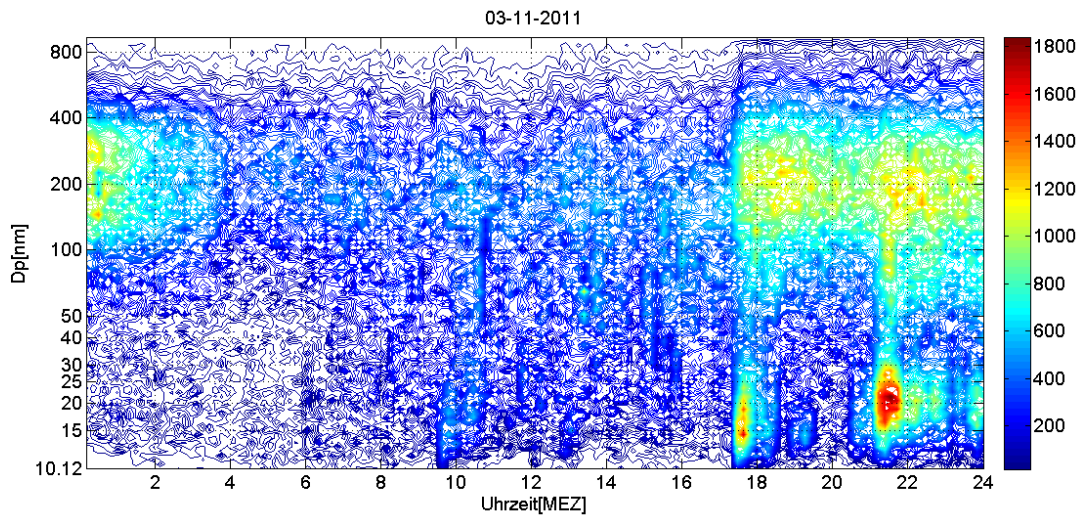


Abbildung 4.20: Tag mit Apfel - erhöhte Anzahlkonzentration um ca. 21:00 MEZ

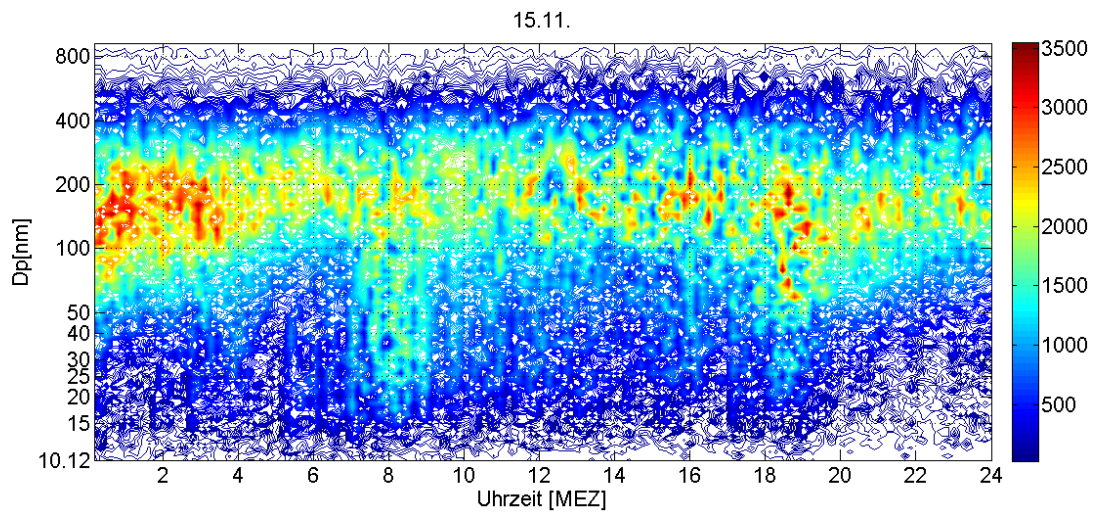


Abbildung 4.21: Normaler Tag mit dominierenden Akkumulationsmode. Zu sehen ist die Verkehrsspitze am Morgen zwischen 7:00 - 9:00 MEZ

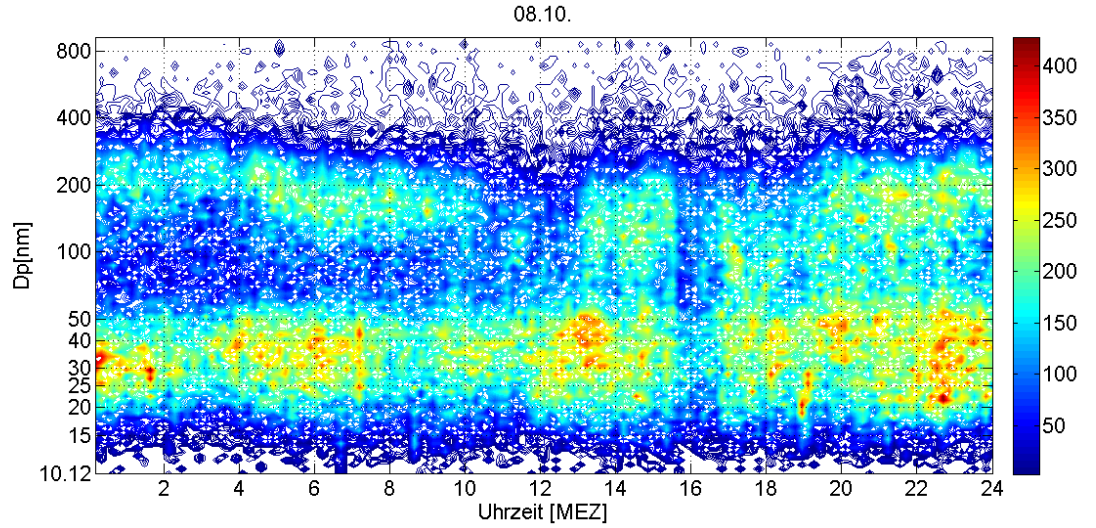


Abbildung 4.22: Normaler Tag mit Akkumulations- und Aitkenmode, ersichtlich zw. 100-400 nm bzw. 20-50 nm

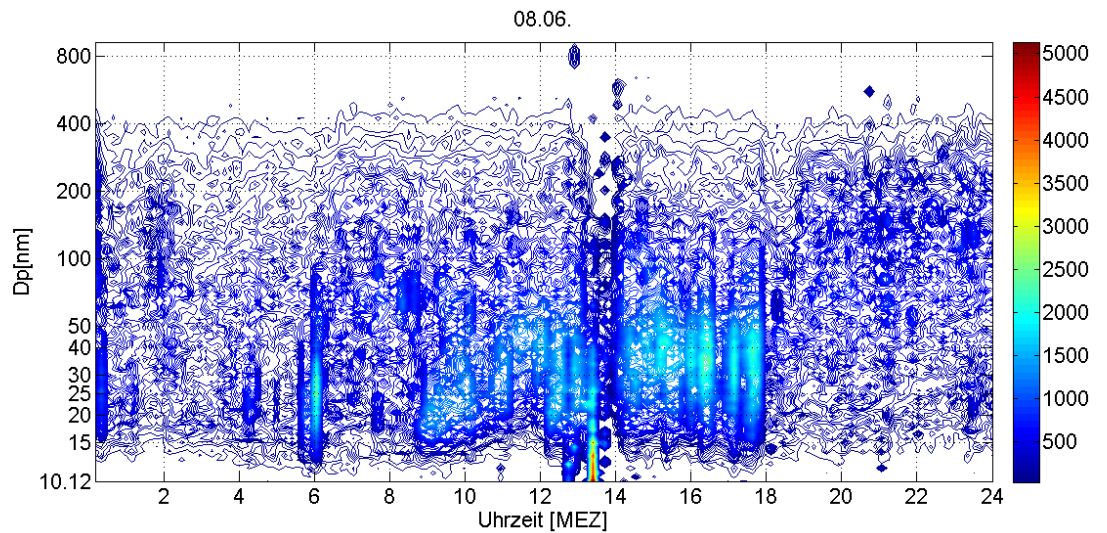


Abbildung 4.23: Tag mit Chemie-Emissionen: die erhöhte Anzahlkonzentration kurz nach 13:00 ist auf Emissionen vom chemischen Institut zurückzuführen.

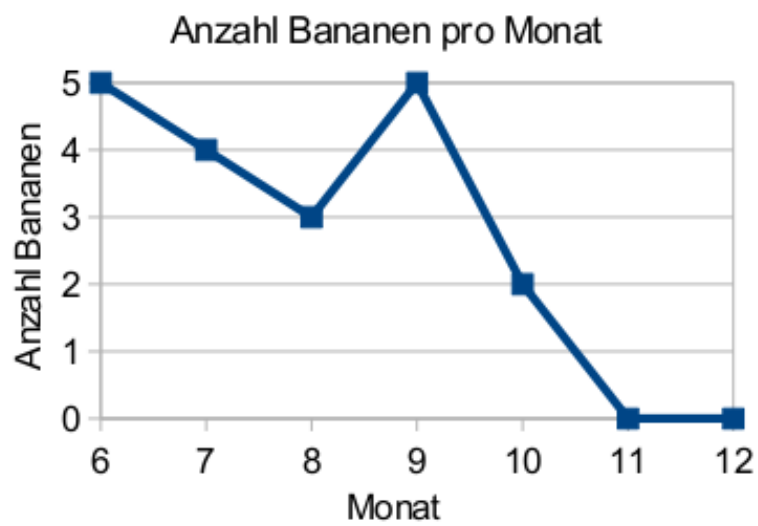


Abbildung 4.24: Anzahl an Events der sekundären Partikelbildung (Bananen) pro Monat

Kapitel 5

Schlussfolgerungen

Die Massengrößenverteilung aus der Impaktormessung liefert für den Nukleations- bzw. Akkumulationsmode einen mittleren Durchmesser von $0.14 \mu m$ bzw. $0.46 \mu m$ für die Sommer- und von $0.13 \mu m$ bzw. $0.59 \mu m$ für die Wintermessperiode. Die mittleren Durchmesser sind also vor allem für den Akkumulationsmode im Winter zu höheren Durchmessern verschoben. Die Verteilung des Akkumulationsmode ist im Winter mit einer geometrischen Standardabweichung (GSD) von 6.29 breiter als im Sommer mit einem GSD von 1.30. Für den Nukleationsmode ist die Verteilung im Winter schmaler als im Sommer. Das Verhältnis der gesamten Massenkonzentration beider Moden zwischen Winter- und Sommermessperiode beträgt 3.69. Für die Impaktorstufen 6 und 7 des Akkumulationsmodes ist die Massenkonzentration im Winter sogar rund 14fach so groß als im Sommer.

Der Vergleich zwischen der Massenkonzentration aus der Impaktor- und der Filtermessung ergibt mit $R^2 = 0.96$ für die Wintermessung eine gute Korrelation, für die Sommermessung mit einem $R^2 = 0.03$ eine schlechte. Der Prozentsatz der Massenkonzentration aus der Filtermessung liegt im Winter bei 95 % zu der aus der Impaktormessung und im Sommer bei 40%. Der Grund für die fehlende Korrelation im Sommer bleibt unklar.

Ein Vergleich mit den PM10-Daten der MA 22 liefert gute Korrelationen von PM10 und der Massenkonzentration aus der Impaktormessung im Sommer und Winter und aus der Filtermessung im Winter. Nur PM10 und die Massenkonzentration des abgelagerten Aerosols auf den Filtern der Sommermessperiode sind nicht kor-

reliert, was darauf hinweist, dass die Filtermessung im Sommer stark fehlerbehaftet war.

Der Vergleich der Volumsgrößenverteilung gemessen mit dem SMPS und der Massengrößenverteilung gemessen mit dem Impaktor liefert eine mittlere effektive Dichte von 2.08g/cm^3 für die Sommer- und von 2.46g/cm^3 für die Wintermessperiode. Die berechnete effektive Dichte kann als Maß angesehen werden, wie gut die beiden Größenverteilungen miteinander vergleichbar sind, wobei eine Annäherung an 1.8g/cm^3 für eine gute Vergleichbarkeit stehen würde. Vor allem das Ergebnis der Wintermessperiode weicht stark von diesem Kriterium ab. Die Abweichung von diesem Wert wurde auf einen Messfehler der SMPS-Messung zurückgeführt.

Die Anzahlgrößenverteilung gemessen mit dem SMPS liefert durch die Auswertung mit Contourplots eine Beschreibung des Wiener Aerosols anhand verschiedener Kategorien. Sekundäre Partikelbildung wurde an 19 von 214 Messtagen gefunden. Das entspricht einem Prozentsatz von 9 %. Im Vergleich zu Messungen von Borsós et al. [2012] in Budapest und Prag wurde in Wien also weniger oft sekundäre Partikelbildung gemessen. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass der Frühling, in dem Events der sekundären Partikelbildung zu erwarten sind, in der Messperiode fehlt. An 15 der 19 Tage war vor oder gleichzeitig mit der sekundären Partikelbildung ein Anstieg der Ozonkonzentration auf über $100\ \mu\text{g/m}^3$ zu beobachten. Die Windrichtung lag an 11 der 19 Tage bei Ost. Nordwestwind tritt vor allem bei schwachen Events auf.

Saisonal tritt sekundäre Partikelbildung bevorzugt im Sommer auf. Im Winter wurden keine Events gemessen. Die meisten Bananen wurden zwischen 9:00-13:00 MEZ gefunden. In der Zeit zwischen 19:00-09:00 MEZ wurden keine Events gemessen. Dies bestätigt die Voraussetzung von Sonnenstrahlung für sekundäre Partikelbildung. An 6 Tagen traten unerwartete Anstiege der Anzahlkonzentration kleiner Partikel auf, als deren Ursache Emissionen vom chemischen Institut vermutet wurden.

Verstärkte Emissionen aus Einzelquellen, sogenannte Äpfel, wurden an 37 Messtagen gefunden. Am häufigsten treten Tage ohne Bananen oder Äpfel auf, wobei hierbei in der Verteilung meist ein dominierender Akkumulationsmode mit erhöhten Konzentrationen zur morgendlichen Verkehrsspitze auftritt. Diese morgendliche

Spitze der Anzahlkonzentration wurde bereits von Burkart et al. [2011] gefunden.

Zusammengefasst wurden also Erwartungen aus dem Theorieteil, wie die Voraussetzung von Photochemie für sekundäre Partikelbildung und selteneres Auftreten von Events in Wien im Vergleich zu Budapest und Prag, erfüllt. Für eine weitere Bestätigung der Ergebnisse sind Messungen mit einem längeren Messzeitraum und einer höheren Genauigkeit der SMPS-Messung notwendig.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Skizze der drei Moden und deren Bildungswege (http://www.ems.psu.edu/lno/Meteo437/Aermode3.jpg)	6
2.2	Anzahl-, Oberflächen- und Volumsgrößenverteilung für ein typisches atmosphärisches Aerosol (Seinfeld and Pandis [2006])	12
2.3	Kelvingleichung für Wasser und DOP bei 20C (Sein- feld and Pandis [2006])	13
2.4	Differenz der freien Enthalpie zwischen Flüssig- und Gasphase (Seinfeld and Pandis [2006])	15
2.5	Berechnete Entwicklung der lognormalen Anzahl- größenverteilung aufgrund von Koagulation in 5 Tagen (Butcher and Charlson [1972])	17
2.6	Skizze von binärer Nukleation von Schwefelsäure und Wasser und anschließendem Wachstum durch Kondensation von Schwefelsäure/Wasser und zusätzlich von schwerflüchtigen organischen Stoffen (Curtius [2006])	18
2.7	Zur Herleitung der binären Nukleation (Seinfeld and Pandis [2006])	20
2.8	Köhlerkurve: Sättigungsverhältnis in Abhängigkeit des Durchmessers für verschiedene Massen an NaCl, für reines Wasser entspricht die Köhlerkurve der Kelvinkurve.(Hinds [1999])	25
3.1	Prinzip der Klassifizierung nach Trägheit (Golovin and Putnam [1962])	36
3.2	Mikrostruktur eines Glasfaserfilters, aufgenommen mit einem Elektronenmikroskop (Lee and Mukund [2001])	40

3.3	Schematische Darstellung der Diffusion, Impaktion, Interzeption und Sedimentation	41
3.4	Filtereffizienz für zwei verschiedene Anströmgeschwindigkeiten (Hinds [1999])	43
3.5	Aufbau der Filtermessung (Lee and Mukund [2001], verändert)	44
3.6	Berechnete Ladungswahrscheinlichkeit in einer bipolaren Umgebung (Hoppel and Frick [1986])	47
3.7	Schematischer Aufbau eines DMAs (Hinds [1999])	49
3.8	Schematischer Aufbau eines CPC (Agarwal and Sem [1980])	51
4.1	Mittelwert der Massengrößenverteilung gemessen mit dem Impaktor für die Sommermessperiode	57
4.2	Mittelwert der Massengrößenverteilung gemessen mit dem Impaktor für die Wintermessung	58
4.3	Mittelwert der Massengrößenverteilung MGW für die Winter- und Sommermessung	59
4.4	Verhältnis der Massenkonzentration zwischen Winter- und Sommermessung	60
4.5	Fit der Massengrößenverteilung der 2. Messwoche des Impaktors	61
4.6	Verhältnis zwischen Massenkonzentration pro Stufe zwischen Fit und Massengrößenverteilung der Impaktormessdaten	62
4.7	Massenkonzentration des abgelagerten Aerosol auf Filter und Impaktor mit linearem Fit	65
4.8	Sommermessperiode: Massenkonzentration des abgelagerten Aerosol auf Filter und Impaktor mit linearem Fit	66
4.9	Wintermessperiode: Massenkonzentration des abgelagerten Aerosol auf Filter und Impaktor mit linearem Fit	67
4.10	PM10 und Massenkonzentration des Aerosols gemessen mit Impaktor und Filtersammler in Abhängigkeit der Messwochen	68
4.11	Massenkonzentration aus der Filtermessung gegen PM10, lineare Regression	69

4.12 Beispiele für schwache, mittlere und starke Eventtage	81
4.13 Sekundäre Partikelbildung gleichzeitig mit Anstieg von Ozon	82
4.14 Sekundäre Partikelbildung verschoben zum Anstieg von Ozon	83
4.15 Konstanter Nordwestwind bei Bananenevent	84
4.16 Änderung der Windrichtung vor Banane	84
4.17 Event mit plötzlichem Abbruch	85
4.18 Event mit wenig Ozonkonzentration	86
4.19 Entwicklung über 3 Tage	87
4.20 Tag mit Apfel	88
4.21 Normaler Tag mit dominierenden Akkumulationsmode	88
4.22 Normaler Tag mit Akkumulations- und Aitkenmode	89
4.23 Tag mit Chemie-Emissionen	89
4.24 Anzahl an Events der sekundären Partikelbildung (Bananen) pro Monat	90

Literaturverzeichnis

- Agarwal, J. K. and Sem, G. J. (1980). *Journal of Aerosol Science*, 11:343.
- Alam, A., Shi, J. P., and Harrison, R. M. (2003). Observations of new particle formation in urban air. *Journal of Geophysical Research*, 108(D3).
- Benson, D. R., Young, L.-H., Kameel, F. R., and Lee, S.-H. (2008). Laboratory-measured nucleation rates of sulfuric acid and water binary homogeneous nucleation from SO₂ + OH reaction. *Geophysical Research Letters*, 35.
- Berner, A. and Lürzer, C. (1980). Mass size distributions of traffic aerosols at vienna. *J. Phys. Chem.*, 84 (16):2079–2083.
- Berner, A., Lürzer, C., Pohl, F., Preining, O., and Wagner, P. (1979). The size distribution of the urban aerosol in vienna. *The Science of the Total Environment*, 13:245–261.
- Berner, A., Sidla, S., Galambos, Z., Kruisz, C., Hitzenberger, R., ten Brink, H. M., and Kos, G. (1996). Modal character of atmospheric black carbon size distribution. *Journal of Geophysical Research*, 101:559–565.
- Borsós, T., Řimnáčová, D., Ždímal, V., Smolík, J., Wagner, Z., Weidinger, T., Burkart, J., Steiner, G., Reischl, G., Hitzenberger, R., Schwarz, J., and Salma, I. (2012). Comparison of particulate number concentrations in three Central European capital cities. *Sci. Total Environ.*, accepted for publication.
- Burkart, J., Steiner, G., Reischl, G., and Hitzenberger, R. (2011). Long-term study of cloud condensation nuclei (CCN) activation of the atmospheric aerosol in Vienna. *Atmospheric Environment*, 45(32):5751–5759.

- Butcher, S. S. and Charlson, R. J. (1972). *An Introduction to Air Chemistry*. Academic Press, New York.
- Charron, A. and Harrison, R. M. (2003). Primary particle formation from vehicle emissions during exhaust dilution in the roadside atmosphere. *Atmospheric Environment*, 37:4109–4119.
- Costabile, F., Birmili, W., Klose, S., Tuch, T., Wehner, B., Wiedensohler, A., Franck, U., König, K., and Sonntag, A. (2009). Spatio-temporal variability and principal components of the particle number size distribution in an urban atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9:3163–3195.
- Curtius, J. (2006). Nucleation of atmospheric aerosol particles. *C. R. Physique*, 7:1027–1045.
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P. P., and Lehtinen, K. E. J. (2005). Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland. *Boreal Environment Research*, 10:323–336.
- Dunn, M. J., Jimenez, J.-L., Baumgardner, D., Castro, T., McMurry, P. H., and Smith, J. N. (2004). Measurements of Mexico City nanoparticle size distributions: Observations of new particle formation and growth. *Geophysical Research Letters*, 31, L10102.
- Golovin, M. N. and Putnam, A. A. (1962). Inertial impaction on single elements. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 1:264–273.
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol Technology. Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons, Inc., second edition.
- Hitzenberger, R., Petzold, A., Bauer, H., Ctyroky, P., Pouresmaeil, P., Laskus, L., and Puxbaum, H. (2006). Intercomparison of thermal and optical measurement methods for elemental carbon and black carbon at an urban location. *Environmental Science & Technology*, 40(20):6377–6383.
- Holmes, N. S. (2007). A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. *Atmospheric Environment*, 41:2183–2201.

- Hoppel, W. A. and Frick, G. M. (1986). Ion-aerosol attachment coefficients and the steady-state charge distribution on aerosols in a bipolar ion environment. *Aerosol Science and Technology*, 5:1:1–21.
- Hudson, J. (2007). Variability of the relationship between particle size and cloud-nucleating ability. *Geophysical Research Letters*, 34:L08801.
- John, W., Wall, S. M., Ondo, J. L., and Winklmayr, W. (1990). Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol. *Atmos. Environ.*, 24A:2349–2359.
- Junge, C. and McLaren, E. (1971). Relationship of cloud nuclei spectra to aerosol size distribution and composition. *J. Atmos. Sci.*, 28:382–390.
- Kerminen, V.-M., Petäjä, T., Manninen, H. E., Paasonen, P., Nieminen, T., Sipilä, M., Junninen, H., Ehn, M., Gegne, S., Laakso, L., Riipinen, I., Vehkamäki, H., Kurten, T., Ortega, I. K., Maso, M. D., Brus, D., Hyvärinen, A., Lihavainen, H., Leppä, J., Lehtinen, K. E. J., Mirme, A., Mirme, S., Hörrak, U., Berndt, T., Stratmann, F., Birmili, W., Wiedensohler, A., Metzger, A., Dommen, J., Baltensperger, U., Kiendler-Scharr, A., Mentel, T. F., Wildt, J., Winkler, P. M., Wagner, P. E., Petzold, A., Minikin, A., Plass-Dülmer, C., Pöschl, U., Laaksonen, A., and Kulmala, M. (2010). Atmospheric nucleation: highlights of the EUCAARI project and future directions. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10:16497–16549.
- Kiendler-Scharr, A., Wildt, J., Maso, M. D., Hohaus, T., Kleist, E., Mentel, T. F., Tillmann, R., Uerlings, R., Schurr, U., and Wahner, A. (2009). New particle formation in forests inhibited by isoprene emissions. *Nature*, 461:381–384.
- Klaus, N. and Berner, A. (1985). Ein Kaskadenimpaktor mit rotierenden Stauplatten. *Staub - Reinhaltung der Luft* 45, 4:168–170.
- Kreyling, W. G., Semmler-Behnke, M., and Möller, W. (2006). Ultrafine particle-lung interactions: Does size matter? *Journal of Aerosol Medicine*, 19:74–83.

- Kulmala, M., Laakso, L., Lehtinen, K. E. J., Riipinen, I., Maso, M. D., Anttila, T., Kerminen, V.-M., Hörrak, U., Vana, M., and Tammet, H. (2004a). Initial steps of aerosol growth. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4:5433–5454.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Maso, M. D., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., and McMurry, P. H. (2004b). Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Aerosol Science*, 35:143–176.
- Laakso, L., Grönholm, T., Kulmala, L., Haapanala, S., Hirsikko, A., Lovejoy, E. R., Kazil, J., Kurtén, T., Boy, M., Nilsson, E. D., Sogachev, A., Riipinen, I., Stratmann, F., and Kulmala, M. (2007). Hot-air balloon as a platform for boundary layer profile measurements during particle formation. *Boreal Environment Research*, 12:279–294.
- Lee, K. W. and Mukund, R. (2001). Filter collection. In Willeke, K. and Baron, P. A., editors, *Aerosol Measurement. Principles, Techniques, and Applications*, pages 197–228. John Wiley & Sons, Inc., second edition.
- Lovejoy, E. R., Curtius, J., and Froyd, K. D. (2004). Atmospheric ion-induced nucleation of sulfuric acid and water. *Journal of Geophysical Research*, 109, D08204.
- Marple, V. A., Rubow, K. L., and Olson, B. A. (2001). Inertial, gravitational, centrifugal, and thermal collection techniques. In Willeke, K. and Baron, P. A., editors, *Aerosol Measurement. Principles, Techniques, and Applications*, pages 229–254. John Wiley & Sons, Inc., second edition.
- Mentel, T. F., Wildt, J., Kiendler-Scharr, A., Kleist, E., Tillmann, R., Maso, M. D., Fisscha, R., Hohaus, T., Spahn, H., Uerlings, R., Wegener, R., Griffiths, P. T., Dinar, E., Rudich, Y., and Wahner, A. (2009). Photochemical production of aerosols from real plant emissions. *Atmos. Chem. Phys.*, 9:4387–4406.
- Mirme, S., Mirme, A., Minikin, A., Petzold, A., Hörrak, U., Kerminen, V. M., and Kulmala, M. (2010). Atmospheric sub-3 nm particles at high altitudes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(2):437–451.

- Mäkelä, J., Yli-Koivisto, S., Hiltunen, V., Seidl, W., Swietlicki, E., Teinilä, K., Sillanpää, M., Koponen, I., Paatero, J., Rosman, K., and Hämeri, K. (2001). Chemical composition of aerosol during particle formation events in boreal forest. *Tellus B*, 53(4).
- O'Dowd, C., McFiggans, G., Creasey, D., Pirjola, L., Hoell, C., Smith, M., Allan, B., Plane, J., Heard, D., Lee, J., Pilling, M., and Kulmala, M. (1999). On the photochemical production of new particles in the coastal boundary layer. *Geophysical Research Letters*, 26:1707–1710.
- O'Dowd, C. D., Yoon, Y. J., Junkermann, W., Aalto, P., Kulmala, M., Lihavainen, H., and Viisanen, Y. (2009). Airborne measurements of nucleation mode particles ii: boreal forest nucleation events. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(3):937–944.
- O'Dowd, C. D., e. a. (2002). A dedicated study of new particle formation and fate in the coastal environment (parforce): Overview of objectives and achievements. *Journal of Geophysical Research*, 107(D19), 8108.
- Park, J., Sakurai, H., Vollmers, K., and McMurry, P. H. (2004). Aerosol size distributions measured at the south pole during ISCAT. *Atmospheric Environment*, 38(32):5493 – 5500.
- Park, K., Dutcher, D., Emery, M., Pagels, J., Sakurai, H., Scheckman, J., Qian, S., Stolzenburg, M. R., Wang, X., Yang, J., and McMurry, P. H. (2008). Tandem measurements of aerosol properties - a review of mobility techniques with extensions. *Aerosol Science and Technology*, 42:10:801–816.
- Peters, A., Veronesi, B., Calderon-Garciduenas, L., Gehr, P., Chen, L. C., Geiser, M., Reed, W., Rothen-Rutishauser, B., Schürch, S., and Schulz, H. (2006). Translocation and potential neurological effects of fine and ultrafine particles a critical update. *Particle and Fibre Toxicology*, 3:13.
- Putaud, J.-P., Dingenen, R. V., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H., Harrison, R., Herrmann, H., Hitztenberger, R., Hüglin, C., Jones, A., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Koussa, A., Kuhlbusch, T., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez,

- S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., and Raes, F. (2010). A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment*, 44:1308–1320.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Dingenen, R. V., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., and Wiedensohler, A. (2004). A european aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in europe. *Atmospheric Environment*, 38(16):2579 – 2595.
- Qian, S., Sakurai, H., and McMurry, P. H. (2007). Characteristics of regional nucleation events in urban East St. Louis. *Atmospheric Environment*, 41:4119–4127.
- Ramanathan, V., Crutzen, P. J., Kiehl, J. T., and Rosenfeld, D. (2001). Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science*, 294:2119–2124.
- Reischl, G. P. (1991). Measurement of ambient aerosols by the differential mobility analyzer method: Concepts and realization criteria for the size range between 2 and 500 nm. *Aerosol Science and Technology*, 14:1:5–24.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, Inc.
- Smith, J. N., Dunn, M. J., VanReken, T. M., Iida, K., Stolzenburg, M. R., McMurry, P. H., , and Huey, L. G. (2008). Chemical composition of atmospheric nanoparticles formed from nucleation in Tecamac, Mexico: Evidence for an important role for organic species in nanoparticle growth. *Geophysical Research Letters*, 35, L04808.
- Stanier, C. O., Khlystov, A. Y., and Pandis, S. N. (2004). Ambient aerosol size distributions and number concentrations measured during the pittsburgh air quality study (PAQS). *Atmospheric Environment*, 38(20):3275 – 3284.

- Twohy, C. H., Clement, C. F., Gandrud, B. W., Weinheimer, A. J., Campos, T. L., Baumgardner, D., Brune, W. H., Faloon, I., Sachse, G. W., Vay, S. A., and Tan, D. (2002). Deep convection as a source of new particles in the midlatitude upper troposphere. *Journal of Geophysical Research D*, 107.
- Weber, R. J., McMurry, P. H., Mauldin, R. L., Tanner, D. J., Eisele, F. L., Clarke, A. D., and Kapustin, V. N. (1999). New particle formation in the remote troposphere: A comparison of observations at various sites. *Geophysical Research Letters*, 26:307–310.
- Wehner, B., Petaja, T., Boy, M., Engler, C., Birmili, W., Tuch, T., Wiedensohler, A., and Kulmala, M. (2005). The contribution of sulfuric acid and non-volatile compounds on the growth of freshly formed atmospheric aerosols. *Geophysical Research Letters*, 32, L17810.
- Whitby, K. T. (1978). The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment*, 12(1–3):135 – 159.
- Yli-Juuti, T., Riipinen, I., Aalto, P. P., Nieminen, T., Maenhaut, W., Janssens, I. A., Claeys, M., Salma, I., Ocskay, R., Hoffer, A., Imre, K., and Kulmala, M. (2009). Characteristics of new particle formation events and cluster ions at K-puszt, Hungary. *Boreal Env. Res.*, 14:683–698.

Julia Palmetshofer

Ausbildung

1994 – 1998 Volksschule in Linz
1998 – 2002 BRG Landwiedstraße in Linz
2002 – 2006 BRG Enns, Matura
2006 – 2012 Studium der Physik an der Universität Wien
Aug. 2010 – Jan. 2011 ERASMUS-Aufenthalt in Istanbul
Jun. 2011 – Jun. 2012 Diplomarbeit in Aerosolphysik

Sprachen

Deutsch: Erstsprache
Englisch: Verhandlungssicher
Türkisch: Grundkenntnisse

Wien, 22. Juni 2012