

INAUGURAL DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl. Phys. Tanja J. Schuck
aus Aschaffenburg

Tag der mündlichen Prüfung: 15.11.2006

**Flugzeugmessungen
troposphärischen Schwefeldioxids
und
Schwefelsäuremessungen
im Abgas von Dieselmotoren**

Gutachter: Prof. Dr. Frank Arnold
Prof. Dr. Klaus Pfeilsticker

Flugzeugmessungen troposphärischen Schwefeldioxids und Schwefelsäuremessungen im Abgas von Dieselmotoren

Schwefelhaltige Spurengase fördern die Bildung und das Wachstum atmosphärischer Aerosolteilchen und haben damit indirekt Auswirkungen auf das Klima der Erde. Eine zentrale Komponente des atmosphärischen Schwefelkreislaufs ist Schwefeldioxid. Es gelangt direkt aus natürlichen und anthropogenen Quellen in die Atmosphäre, entsteht aber auch als Oxidationsprodukt anderer schwefelhaltiger Gase. Flugzeuggetragene Messungen von Schwefeldioxid in der Troposphäre über Südbrasilien in Höhen von 0.7 bis 13 km ergaben in der freien Troposphäre in einzelnen Schichten Schwefeldioxidwerte ähnlich den Messergebnissen am Boden. Modellrechnungen deuten auf Ferntransport von Schwefeldioxid aus Kupferhütten oder Vulkanen in den Anden hin. Konvektion spielt eine wichtige Rolle beim Vertikaltransport in die obere Troposphäre.

In der Atmosphäre wird Schwefeldioxid innerhalb einiger Tage zu Schwefelsäure umgewandelt. Beim Einsatz von Oxidationskatalysatoren zur Nachverbrennung von Ruß in Dieselmotoren geschieht dies auch im Abgas von Dieselfahrzeugen, so dass diese Schwefelsäure emittieren. Als Aerosolbildner führt sie dann in der Abgasfahne zu einer Erhöhung der Konzentration von Kleinstpartikeln, die nur einige Nanometer groß sind. Diese Partikel können tief in die menschliche Lunge eindringen und gesundheitliche Schäden verursachen. Messungen an einem Diesel-PKW und an einem LKW-Motor auf einem Motorprüfstand bestätigten, dass der Einsatz von Rußfiltern in Kombination mit Oxidationskatalysatoren zu einer Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration im Abgas führt.

Aircraft-Based Measurements of Tropospheric Sulfur Dioxide and Measurements of Sulfuric Acid in the Exhaust of Diesel Engines

Trace gases containing sulfur enhance the formation and growth of atmospheric aerosol particles thus indirectly affecting the Earth's climate. Sulfur dioxide is a central constituent of the atmospheric sulfur cycle. It is directly emitted into the atmosphere from natural as well as from anthropogenic sources, but also originates from the oxidation of other sulfur-containing compounds. Aircraft-based measurements in the troposphere over southern Brazil in altitudes from 0.7 to 13 km showed isolated layers of SO₂-rich air in the free troposphere containing comparable amounts of sulfur dioxide as observed near the ground. Model calculations imply long-range transport of sulfur dioxide from copper smelters or volcanoes located in the Andes. Convection may play an important role for vertical transport into the upper troposphere.

In the atmosphere sulfur dioxide is converted into sulfuric acid within a couple of days. This also happens in the exhaust of Diesel engines when oxidation catalysts are employed for the oxidation of soot, leading to the emission of sulfuric acid. As sulfuric acid is an aerosol precursor this results in an enhanced nanoparticle concentration in the exhaust plume. Aerosol particles of a few nanometers in size are able to penetrate into the human lung representing a potential health risk. Measurements in the exhaust of a Diesel passenger car and measurements on a heavy-duty engine on a test bench confirmed that the use of particulate filters in combination with oxidation catalysts does indeed induce an enhancement of sulfuric acid in the exhaust.

Inhalt

1	Einleitung	13
2	Schwefelverbindungen in der Atmosphäre	15
2.1	Schwefel in der Atmosphäre	15
2.2	Quellen schwefelhaltiger Verbindungen	16
2.2.1	Die Biosphäre als Schwefelquelle	16
2.2.2	Vulkanismus	17
2.2.3	Anthropogene Schwefelemmissionen	18
2.3	Der Schwefelkreislauf	18
2.4	Die Bildung von Aerosolpartikeln	21
2.4.1	Aerosole in der Atmosphäre	21
2.4.2	Nukleationsprozesse	23
3	Die chemische Ionisations–Massenspektrometrie	27
3.1	Das Grundprinzip der Messmethode	27
3.2	Experimentaufbau	28
3.3	Das Ionenfallen-Massenspektrometer	29
4	Nachweis atmosphärischer Schwefelverbindungen	33
4.1	Nachweis von Schwefeldioxid	33
4.1.1	Reaktionsmechanismus	33
4.1.2	Die isotopische Kalibration	35
4.1.3	Aufbau des Strömungsreaktors	36
4.1.4	Auswertung	39
4.2	Messung von Schwefelsäure	40
4.2.1	Reaktionsmechanismus	40
4.2.2	Messaufbau am Motorteststand	42
4.2.3	Datenanalyse	44
5	Flugzeuggetragene Schwefeldioxidmessungen in der Troposphäre	47
5.1	Das Projekt PAZI-TROCCINOX	47
5.2	Ergebnisse der Schwefeldioxidmessungen	49
5.2.1	Überblick	49
5.2.2	Vergleich mit anderen Spurengasen	52
5.3	Ferntransport von Schwefeldioxid	58
5.3.1	Trajektorienrechnungen mit HYSPLIT	58

5.3.2	Das Modell FLEXPART	60
5.3.3	Ergebnisse der FLEXPART-Simulationen	62
5.4	Schwefeldioxidquellen	71
5.4.1	Schwefeldioxidemissionen in Lateinamerika	71
5.4.2	Emissionen aus der Kupferverhüttung	71
5.4.3	Vulkanismus in den Zentralanden	75
5.4.4	Waldbrände	77
5.5	Der Einfluss konvektiver Systeme	78
6	Schwefelsäure im Abgas von Dieselmotoren	83
6.1	Emissionen aus Dieselmotoren	83
6.1.1	Gesetzliche Regelungen	83
6.1.2	Verbrennungsprozesse im Motor	84
6.1.3	Maßnahmen zur Emissionsminderung	86
6.2	Schwefelsäuremessung am PKW	87
6.3	Messungen am Prüfstand	89
6.3.1	Das Messprogramm	89
6.3.2	Ergebnisse der Schwefelsäuremessungen	91
6.3.3	Vergleich mit Sulfat aus Sammel filtern	93
6.3.4	Untersuchung der Leitungsverluste	98
6.3.5	Effizienz der Schwefelkonversion	99
7	Zusammenfassung	105

Abbildungen

2.1	Der atmosphärische Schwefelkreislauf	19
2.2	Die Größenverteilung von Aerosolpartikeln	22
2.3	Die Entstehung von Wolkenkondensationskernen	23
2.4	Gibbssche freie Energie	25
3.1	Schematischer Aufbau einer CIMS-Apparatur.	29
3.2	Schemaansicht des Massenspektrometers	30
4.1	Massenspektrum zum Nachweis von SO ₂	34
4.2	Spektrum mit und ohne Eichgas	37
4.3	Strömungsrohraufbau für den SO ₂ -Nachweis	38
4.4	Massenspektrum zum Nachweis von Schwefelsäure	41
4.5	Aufbau für den H ₂ SO ₄ -Nachweis am Motorprüfstand	43
4.6	Oszillation des Schwefelsäuresignals	45
4.7	Fouriertransformierte einer Zeitreihe	46
5.1	Geographische Verteilung aller Flüge	48
5.2	Alle SO ₂ -Zeitreihen	50
5.3	Alle SO ₂ -Höhenprofile	51
5.4	Alle Spurengasdaten 5. Februar 2005	53
5.5	Alle Spurengasdaten 7. Februar 2005	54
5.6	Alle Spurengasdaten 8. Februar 2005	55
5.7	Alle Spurengasdaten 9. Februar 2005	56
5.8	Alle Spurengasdaten 10. Februar 2005	57
5.9	Rückwärtstrajektorien für Grenzschichtluftmassen	59
5.10	Trajektorienbeispiel für saubere Luft in größerer Höhe	61
5.11	Trajektorienbeispiel für SO ₂ -reiche Luft in größerer Höhe	61
5.12	Vergleich aller SO ₂ -Zeitreihen mit FLEXPART	63
5.13	Alter des SO ₂ im FLEXPART-Modell	65
5.14	Grenzschicht-Beispiele für FLEXPART-Simulationen	66
5.15	Quellen von SO ₂ in der Grenzschicht	67
5.16	FLEXPART-Beispiel 9. Februar, 19:38 UTC	68
5.17	FLEXPART-Beispiel 7. Februar, 17:04 UTC	69
5.18	FLEXPART SO ₂ -Quellenverteilung 7. Februar 17:04 UTC	69
5.19	FLEXPART CO-Quellenverteilung 7. Februar 17:04 UTC	70
5.20	FLEXPART NO _y -Quellenverteilung 7. Februar 17:04 UTC	70
5.21	SO ₂ -Quellen in Peru und Nordchile	73

5.22	Schwefeldioxid aus Kupferhütten in Peru	74
5.23	Schwefeldioxid nach dem Ausbruch des Láscaar 1993	76
5.24	Satellitenbeobachtung von Bränden	77
5.25	Satellitenaufnahme vom 7. Februar 3:00 UTC	79
5.26	Satellitenaufnahme vom 2. Februar 21:00 UTC	80
6.1	Begrenzung der Partikel- und NO _x -Emissionen durch die Euro-Normen	84
6.2	Stationärer Messzyklus am Prüfstand	85
6.3	Abgasmessungen am stehenden Fahrzeug	88
6.4	CO ₂ , P3 und H ₂ SO ₄ im Abgas	89
6.5	Zusammenhang zwischen Teilchen- und H ₂ SO ₄ -Konzentration	90
6.6	Übersicht aller Motortests	92
6.7	Schwefelsäure und Sulfat als Funktion der Motorlast	94
6.8	Vergleich der Kraftstoffschwefelgehalte	95
6.9	Vergleich von Sulfat- und H ₂ SO ₄ -Molfraktionen	97
6.10	Konversionsrate aus Schwefelsäure- und Sulfatmessung	100
6.11	Vergleich der Schwefelkonversionsraten	101
6.12	Variation der Motorparameter mit der Motorlast	102

Tabellen

2.1	Schwefelverbindungen in der Atmosphäre	16
2.2	Anthropogene Schwefelemissionen	19
4.1	Relative Anteile stabiler Isotope	35
4.2	Wichtungsfaktoren K_{ij}	36
4.3	Fehlerabschätzung zur Auswertung der SO ₂ -Daten	39
4.4	Identifikation einiger Ionen	40
4.5	Fehlerabschätzung zur Auswertung der Schwefelsäuremessungen	44
5.1	Übersicht aller Flüge	48
5.2	Anthropogene Schwefelemissionen in Lateinamerika	72
5.3	SO ₂ -Emissionen in Chile und Peru	75
6.1	ESC-Messpunkte	91

Kapitel 1

Einleitung

Schwefel kommt in der Erdatmosphäre nur in sehr geringen Mengen vor. Dennoch beeinflussen schwefelhaltige Spurengase, obwohl selbst kaum klimawirksam, das Klima der Erde, da sie die Bildung atmosphärischer Aerosolteilchen fördern. Aerosole wiederum streuen Sonnenlicht und verändern dadurch die Strahlungsbilanz. Eine hohe Aerosolbelastung in bodennahen Luftschichten kann negative Folgen für die menschliche Gesundheit haben.

Schwefel wird aus verschiedenen natürlichen und anthropogenen Quellen in die Atmosphäre emittiert. Biogener Schwefel stammt vor allem aus dem Stoffwechsel von Bakterien in Feuchtgebieten und aus Phytoplankton im Ozean. In höheren Pflanzen gespeicherter Schwefel gelangt in größeren Mengen vor allem durch Biomassenverbrennung in die Atmosphäre. Die stärkste natürliche Quelle atmosphärischen Schwefels ist Vulkanismus. Vulkane emittieren Schwefel hauptsächlich in Form von Schwefeldioxid (SO_2) aber auch in Form anderer Verbindungen, die in der Atmosphäre dann zu SO_2 oxidiert werden. Der größte Teil des Schwefels in der Atmosphäre stammt jedoch aus anthropogenen Quellen, vor allem aus der Nutzung fossiler Brennstoffe.

Die meisten Schwefelverbindungen haben in der Atmosphäre eine Lebensdauer von einigen Tagen, Schwefeldioxid z.B. ein bis neun Tage. Sie können in dieser Zeit über weite Strecken transportiert werden. Untersucht wurde dieser Transport bisher vor allem auf der Nordhemisphäre, z.B. von Asien aus über den Pazifik oder aus Nordamerika nach Europa. Mit Ausnahme des Luftverkehrs, dessen Schwefelemissionen in großen Höhen z.B. die Bildung von Zirruswolken beeinflussen, befinden sich die Schwefelquellen am Boden, und der Ferntransport über große Distanzen setzt einen raschen Vertikaltransport voraus. Der Transport von Spurenstoffen in die obere Troposphäre durch tropische Konvektion war daher eine der Fragestellungen des Projekts PAZI-TROCCINOX (PARTikel und ZIRruswolken - TROPical Convection, CIRrus clouds and Nitrogen OXides experiment), das die Auswirkungen tropischer Gewitter und die tropische Tropopausenregion untersuchte. Bestandteil der im Rahmen dieses Projekts in Südbrasilien durchgeführten Untersuchungen waren flugzeuggetragene Messungen troposphärischen Schwefeldioxids.

Ein Großteil der verschiedenen schwefelhaltigen Gase wird in der Atmosphäre zu Schwefeldioxid oxidiert. Der wichtigste Schritt im Schwefelkreislauf ist die darauf folgende Umwandlung von SO_2 zu SO_3 und anschließend in Schwefelsäure (H_2SO_4). SO_3 entsteht bei der Reaktion von SO_2 mit photolytisch gebildetem OH. Daher hängt die Schwefelsäurekonzentration in der Atmosphäre von der Sonneneinstrahlung und der Bewölkung ab und zeigt meist einen ausgeprägten Tagesgang.

Schwefelsäure ist ein leicht kondensierbares Gas. Sind bereits Aerosolpartikel vorhanden, kondensiert sie rasch auf diesen und trägt zu deren Wachstum bei. Ist die Konzentration bzw. die Oberfläche bereits vorhandener Teilchen klein, können sich hohe Übersättigungen einstellen, was zur Partikelneubildung durch Nukleation führt. Auch andere Spurengase können daran beteiligt sein, vor allem Wasser und Ammoniak. Für das weitere Wachstum sind vermutlich auch kondensierbare organische Stoffe von großer Bedeutung. Wichtigster Aerosolvorläufer ist jedoch Schwefelsäure.

Die direkte Emission von H_2SO_4 gewinnt im Zusammenhang mit dem Einsatz von Dieselpartikelfiltern und Oxidationskatalysatoren in Dieselfahrzeugen an Bedeutung. Wegen der steigenden Feinstaubbelastung in Städten werden Dieselmotoren zunehmend mit Rußfiltern ausgerüstet, die sehr effektiv Ruß speichern. Der Betrieb dieser Filter erfordert den Einsatz von Oxidationskatalysatoren zur Nachverbrennung des im Filter zurückgehaltenen Rußes. Da die Oxidation durch Sauerstoff höhere Temperaturen erfordert als sie im Abgas herrschen dient NO_2 als Oxidationsmittel. Der Oxidationskatalysator bewirkt die Umwandlung von NO aus dem Abgas zu NO_2 und ermöglicht so die Reinigung des Partikelfilters.

Unerwünschter Nebeneffekt ist die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefelsäure am Katalysator, die im sich abkühlenden Abgas zur Neubildung von Teilchen im Nanometerbereich führt. Die Umwandlung von Schwefeldioxid zu Schwefelsäure in der Atmosphäre geschieht langsamer, so dass ohne Oxidationskatalysator die zur Nukleation nötige Übersättigung gasförmiger Schwefelsäure im Abgas nicht erreicht wird. So bewirken Rußfilter indirekt, dass die Aerosolkonzentration im Abgas zunimmt, obwohl weniger Ruß emittiert wird. Die gesetzlichen Auflagen sind mit den Partikelfiltern erfüllbar, da sie die Masse des emittierten Aerosols limitieren, nicht aber die Teilchenanzahl.

Bisherige Messungen im Abgas von Dieselmotoren beschränkten sich auf die Messung von Aerosolpartikeln und die ionenchromatographische Analyse von Sulfat aus Proben auf Sammelfiltern. Erste Messungen von Schwefelsäure wurden nun mithilfe der chemischen Ionisations-Massenspektrometrie im Abgas eines Diesel-PKW durchgeföhrt. Sie zeigten, dass beim Einsatz eines Dieselpartikelfilters und eines Oxidationskatalysators tatsächlich Schwefelsäure emittiert wird, und dass ein Zusammenhang mit der Aerosolkonzentration in der Abgasfahne besteht. Weitergehenden Experimente an einem LKW-Motor untersuchten die Abhängigkeit der Schwefelsäureemission von der Motorlast, vom Schwefelgehalt des Dieselmotorkraftstoffes und von der Art des eingesetzten Abgasreinigungssystems.

Kapitel 2

Schwefelverbindungen in der Atmosphäre

2.1 Schwefel in der Atmosphäre

In der Atmosphäre kommen die unterschiedlichsten schwefelhaltigen Verbindungen vor. Andere Schwefelreservoirs sind die Lithosphäre (Gestein und Sedimente), die Biosphäre und die Hydrosphäre. Zwischen diesen Reservoirs gibt es einen ständigen Austausch, durch den Schwefel ebenso wie andere wichtige Elemente wie z.B. Kohlenstoff transportiert wird. In diesem Kreislauf gelangt Schwefel zumeist in reduzierter Form in die Atmosphäre, wird dort oxidiert und gelangt als Sulfat durch trockene oder nasse Deposition zurück an die Erdoberfläche.

Tabelle 2.1 listet die wichtigsten Schwefelverbindungen, ihre Aufenthaltszeit in der Atmosphäre sowie ihre Senken auf [Pla04]. Obwohl Schwefel in der Atmosphäre nur in geringen Mengen vorkommt – typische Mengen schwefelhaltiger Gase liegen unter 1 ppbV^1 – haben sie doch über die Bildung von Aerosolen indirekt großen Einfluß auf das Klima. In atmosphärischen Aerosolpartikeln ist Schwefel nach Kohlenstoff und Silizium die dritthäufigste Komponente. Direkter auftretende, kurzfristige Folgen erhöhter SO_2 -Konzentrationen sind durch sauren Regen ausgelöstes Waldsterben oder Gebäudeschäden oder gesundheitsschädliche Smogereignisse in Großstädten (Winter-Smog oder London-Smog, benannt nach einem besonders ausgeprägten Ereignis im Winter 1952/53). Letztere sind heute z.B. in Mexico-City ein großes Problem. In Europa kommen sie kaum noch vor. Häufiger sind sogenannte Sommer-Smog-Ereignisse, durch Stickstoffoxide ausgelöste hohe Ozonkonzentrationen am Boden.

Die Menge an Schwefel in der Atmosphäre hat durch menschliche Aktivitäten deutlich zugenommen. Die anthropogenen Schwefelemissionen liegen zur Zeit bei etwa $70\text{--}80 \text{ Tg/a}$ und übersteigen damit den natürlichen Eintrag um das zwei- bis vierfache [Gra97]. Anthropogener Schwefel wird vor allem in Form von Schwefeldioxid (SO_2) emittiert. Die meisten anderen Verbindungen werden in der Atmosphäre zu SO_2 oxidiert und schließlich in Schwefelsäure (H_2SO_4) umgewandelt. Eine besondere Rolle spielt Schwefelhexafluorid SF_6 , das in der Hochspannungstechnik und in der Halbleiterindustrie verwendet wird. Es stammt ausschließlich aus anthropogenen Quellen und ist seit etwa 1970 in der Atmosphäre nachweisbar. Heute

¹Zur Abgrenzung von Massenfraktionen (ppbM) sind Molfraktionen hier mit ppbV bezeichnet. Streng genommen gilt die Äquivalenz von Mol- und Volumenfraktionen jedoch nur für ideale Gase.

Chemische Verbindung		Molfraktion [pptV]	atmosphärische Lebensdauer	Hauptsenke
Hydrogensulfid	H ₂ S	3–300	3 Tage	OH
Kohlenstoffdisulfid	CS ₂	25	12 Tage	OH
Carbonylsulfid	OCS	520	2–7 Jahre	OH
Dimethylsulfid (DMS)	CH ₃ SCH ₃	10–1000	0.3–3 Tage	OH, NO ₃ , BrO
Dimethyldisulfid (DMDS)	CH ₃ S ₂ CH ₃	?	1 Tag	OH, NO ₃ , BrO
Dimethylsulfoxid (DMSO)	CH ₃ SOCH ₃	?	?	OH, Deposition
Schwefeldioxid	SO ₂	10–10 ⁵	1–9 Tage	OH, Oxidation
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	< 1	< 1 Stunde	Kondensation
Methansulfonsäure (MSA)	CH ₃ SO ₃ H	< 0.06	?	OH, Kondensation
Schwefelhexafluorid	SF ₆	0.002	> 1000 Jahre	Photolyse

Tabelle 2.1: Die wichtigsten gasförmigen Schwefelverbindungen in der Erdatmosphäre. Hinzu kommen schwefelhaltige Aerosolpartikel, die einige Tage in der Atmosphäre bleiben können, und sehr kurzlebige Verbindungen wie SO₃ oder schwefelhaltige Radikale [Pla04].

beträgt sein Anteil in der Atmosphäre ca. 5 pptV. Es wird erst in der Mesosphäre oberhalb von 60 km durch UV-Photolyse ($\lambda < 130$ nm) abgebaut und wirkt als starkes Treibhausgas. Da SF₆ vor allem auf der Nordhemisphäre emittiert wird, lässt sich mithilfe dieses Gases der Austausch zwischen Nord- und Südhemisphäre studieren [Den99].

2.2 Quellen schwefelhaltiger Verbindungen

2.2.1 Die Biosphäre als Schwefelquelle

Die wichtigste natürliche Quelle atmosphärischen Schwefels ist Dimethylsulfid (DMS), das von Algen produziert wird und aus dem Ozean in die Atmosphäre emittiert wird. Es wird sehr schnell durch Reaktion mit OH, aber auch mit NO₃ oder Halogenradikalen oxidiert und letztendlich in SO₂ oder Methansulfonsäure (MSA) umgewandelt. Die Produktion von DMS ist tages- und jahreszeitabhängig. Im Mittel liegt der Schwefeleintrag aus ozeanischem DMS in die Atmosphäre bei ca. 15 Tg/a [Bat92]. Neben DMS entstehen im Meer durch biologische Aktivität auch CS₂, CH₃SH und CH₃S₂CH₃.

An Land produzieren anaerobe Bakterien im Boden Hydrogensulfid (H₂S) aus Sulfationen.

Ein Teil entweicht direkt in die Atmosphäre, daher sind Feuchtgebiete wichtige Schwefelquellen. Das meiste H_2S bleibt allerdings im Boden und reagiert weiter z.B. zu Eisensulfid oder wird gelöst und gelangt in den Wasserkreislauf und wird erst verzögert mit der Atmosphäre ausgetauscht. Pflanzen benötigen Schwefel zur Bildung von Aminosäuren und Proteinen. Sie nehmen dazu Schwefel in Form von Sulfat aus dem Boden auf, das in Gegenwart von Sauerstoff zu Sulfid reduziert wird. Dabei entstehen Verbindungen wie DMS, OCS, H_2S und CS_2 , die in die Atmosphäre abgegeben werden, aber auch von den Pflanzen direkt aus dieser assimiliert werden. Insgesamt emittiert die Land-Biosphäre etwa 0.4 Tg/a Schwefel in die Atmosphäre. Der größere Teil davon entfällt wegen des größeren Biomassevolumens auf die Tropen und Subtropen. SO_2 oder H_2SO_4 werden nicht direkt von Pflanzen emittiert, allerdings entsteht bei Waldbränden – natürlich oder vom Menschen verursacht – neben OCS und H_2S auch SO_2 was insgesamt weitere 2.2 Tg/a Schwefel in die Atmosphäre bringt [Bat92].

2.2.2 Vulkanismus

Der Vulkanismus ist die größte natürliche Quelle von Schwefeldioxid. Neben SO_2 emittieren Vulkane aber auch andere Schwefelverbindungen wie z.B. H_2S , OCS oder CS_2 , die in der Atmosphäre zu SO_2 oxidiert werden, große Mengen Wasserdampf, CO_2 , sowie Sulfatasche und Halogenverbindungen wie BrO, HCl oder HF. Da Vulkanausbrüche sehr unregelmäßig sind, und Vulkane sich oft in entlegenen Gebieten befinden, sind Messungen schwierig durchzuführen und die Spurengasemissionen von Vulkanen nur schwer abzuschätzen. Die Zusammensetzung der emittierten Gase unterscheidet sich stark nach Vulkantyp und Art der Aktivität und kann sich außerdem im Laufe eines Ausbruchs oder zwischen zwei Ausbrüchen verändern. Vulkane konzentrieren sich vor allem an den Grenzen der Kontinentalplatten, daher sind die Emissionen auch räumlich sehr inhomogen. Die Angaben für den SO_2 -Fluss aus Vulkanen in die Atmosphäre schwanken deswegen je nach zugrundeliegendem Datensatz und Analyseverfahren zwischen 2 und 50 Tg/a [And98, Blu93].

Eine Analyse der Beobachtungen von 56 Vulkanen über den Zeitraum 1970–1997 ergab die Menge von 13.4 Tg/a emittierten Schwefeldioxids. Zweithäufigstes schwefelhaltiges Spurengas in den Vulkanabgasfahnen war H_2S mit 2.8 Tg/a. Der gesamte Schwefelfluss betrug 10.4 Tg/a, davon 71 % als SO_2 und 26 % als H_2S [And98]. Aus den Daten des Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) des NASA Satelliten Nimbus 7 von 1987 bis 1993 ergibt sich ein Fluss von 9 Tg/a Schwefeldioxid aus kontinuierlicher Vulkanaktivität und 4 Tg/a Schwefeldioxid aus Eruptionen [Blu93]. Global tragen Schwefelemissionen aus Vulkanen ca. 10–15 % zum gesamten Schwefelfluss in die Atmosphäre bei, verglichen mit ca. 20 % aus ozeanischem DMS und 60–70 % anthropogenem Schwefel. Sie können aber regional die anthropogenen Schwefelemissionen übersteigen wie z.B. am Ätna auf Sizilien [Gra97].

Eine Besonderheit des eruptiven Vulkanismus ist die direkte Injektion von Aerosolen und Spurengasen in die Stratosphäre. Große Eruptionen wie z.B. der Ausbruch des Pinatubo 1991 beeinflussen so die stratosphärische Aerosolschicht durch die Injektion von Aerosolpartikeln und Schwefelverbindungen [Rob00]. In der Stratosphäre beeinflussen die Aerosole den Strahlungshaushalt der Erde. Zum einen reduzieren sie durch die Rückstreuung einfallender Strahlung die Einstrahlung in die darunterliegende Troposphäre. Gelangt weniger UV-Strahlung in die Troposphäre, entstehen dort weniger OH-Radikale aus der Photolyse troposphärischen Ozons und die Oxidationskapazität verringert sich. Die Absorption solarer und terrestrischer Infrarotstrahlung hingegen bewirkt eine Erwärmung der unteren Stratosphäre. Dieser Effekt

ist in den Tropen größer, was einen Temperaturgradienten und eine Veränderung der Zirkulation in der Atmosphäre bewirkt. Die Aerosolpartikel verändern auch die chemischen Prozesse in der Atmosphäre, da an ihrer Oberfläche heterogene Reaktionen ablaufen können wie z.B. die Freisetzung von Chlor, was die Zerstörung stratosphärischen Ozons und wiederum eine Störung des Strahlungsgleichgewichts zur Folge hat.

2.2.3 Anthropogene Schwefelemissionen

Der Mensch greift auf vielfältige Weise in die Vorgänge in der Atmosphäre ein. Die Veränderung der Vegetation durch unterschiedliche Arten der Landnutzung oder die Emission klimarelevanter Spurengase beeinflussen chemische und physikalische Prozesse in der Atmosphäre, so auch den Schwefelkreislauf. Der bei weitem größte Eintrag schwefelhaltiger Substanzen in die Atmosphäre kommt durch menschliche Aktivitäten zustande. Die anthropogenen Schwefelemissionen bestehen vor allem aus Schwefeldioxid, enthalten aber auch Schwefelsäure, Sulfat und durch Biomassenverbrennung OCS oder H_2S . Die wichtigste Quelle ist die Nutzung fossiler Brennstoffe, die Schwefel in unterschiedlichen Mengen enthalten. So sind z.B. in Schweröl bis zu 5 % Schwefel enthalten, während es in Flugzeugkerosin im Mittel ca. 350 ppmM und in entschwefeltem Dieselmotorkraftstoff in der EU unter 50 ppmM sind.

Hauptverursacher sind verschiedene Industriezweige, Stromerzeugung sowie Transport und Verkehr. Weitere Beiträge liefern die Verbrennung von Biomasse und die Erzverhüttung. Sämtliche Emissionsquellen mit Ausnahme des Flugverkehrs befinden sich in der planetaren Grenzschicht oder der unteren Troposphäre. Eine Besonderheit des Flugverkehrs ist die Emission von Schwefelverbindungen in der oberen Troposphäre oder der unteren Stratosphäre. Regionen, die besonders großer SO_2 -Verschmutzung ausgesetzt sind, sind Mitteleuropa, der Osten der USA und die stark wachsenden Industriezentren Chinas und Indiens. Die mit 2–3 Mt/a größte SO_2 -Einzelquelle stellt der Industriekomplex Norilsk in Rußland dar, wo vor allem Nickelverhüttung betrieben wird [Car04]. In der sauberen marinen Grenzschicht spielt die Verschmutzung durch den Schiffsverkehr eine immer wichtigere Rolle.

Tabelle 2.2 listet einige Abschätzungen der anthropogenen Schwefelemissionen auf. Zwischen den einzelnen Studien bestehen Unterschiede zum Beispiel bei der Frage, ob die weltweiten Emissionen immer noch ansteigen oder bereits abnehmen. Die Entwicklung der Schwefelemissionen ist regional sehr unterschiedlich. Während sie in Asien, insbesondere in China, und in Lateinamerika stark zunehmen, gehen sie in Europa zurück [Oli01, Ste05].

2.3 Der Schwefelkreislauf

Abbildung 2.1 zeigt die wichtigsten Prozesse in der Atmosphäre, an denen Schwefelverbindungen beteiligt sind. Zentral ist dabei die Umwandlung von Schwefeldioxid in Schwefelsäure, die wegen ihres geringen Dampfdrucks leicht kondensiert und daher großen Einfluss auf das Wachstum und die Neubildung von Aerosolpartikeln hat.

In Gegenwart von OH-Radikalen und Wasserdampf entsteht aus Schwefeldioxid in der Atmosphäre nach dem Stockwell-Calvert-Mechanismus gasförmige Schwefelsäure [Sto83, Rei94]

Quelle (Inventar)		1985	1990	1995	2000
Benkovitz et al. (GEIA)	[Ben96]	65.0	-	-	-
Olivier et al. (EDGAR)	[Oli01]	-	77.1	70.9	78.0
Smith et al.	[Smi01]	70.0	72.0	67.0	68.0
Lefohn et al.	[Lef99]	67.0	71.5	-	-
Stern	[Ste05]	71.3	72.3	62.1	55.2

Tabelle 2.2: Verschiedene Abschätzungen der anthropogenen Schwefelemissionen in Form von SO_2 in Tg/a von 1985 bis 2000.

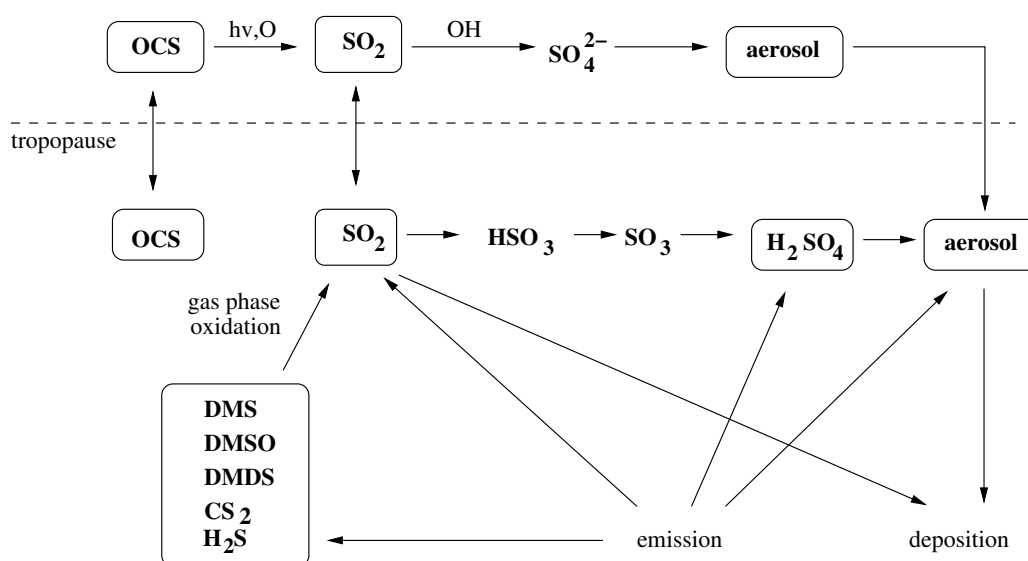
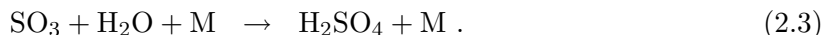
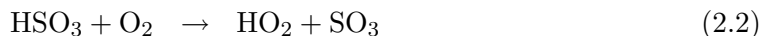


Abbildung 2.1: Stark vereinfachtes Schema des atmosphärischen Schwefelkreislaufs. Reduzierte Verbindungen werden teilweise zu SO_2 oxidiert, aus dem schließlich Schwefelsäure und Sulfat entstehen.



Aus HO_2 wird in Reaktion mit NO wieder OH , so dass die Umwandlung von SO_2 in H_2SO_4 keinen Verlust von OH bedeutet. Dabei wird NO in NO_2 umgewandelt. Senken gasförmiger Schwefelsäure sind die Bildung von Aerosolteilchen durch Nukleation und die Kondensation auf präexistentem Aerosol. Schwefeldioxid kann durch trockene oder nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden. Es ist wasserlöslich und kann sich in Aerosoltröpfchen lösen und in der flüssigen Phase durch Reaktion mit H_2O_2 oxidiert werden. Auch in der Flüssigphase kann Schwefelsäure bzw. HSO_4^- gebildet werden.

Die Ozeane emittieren Schwefel vor allem in Form von Dimethylsulfid (CH_3SCH_3 , DMS). Der Hauptabbauprozess für DMS ist die Reaktion mit OH . Die Reaktion mit NO_3 läuft langsamer ab und ist bei Dunkelheit, wenn in der Atmosphäre keine OH -Radikale entstehen, der dominante Prozess. DMS reagiert außerdem mit Chlor-Atomen und Halogenoxiden, vor allem mit BrO . Die Hauptprodukte des mehrstufigen Oxidationsprozesses sind Schwefeldioxid und Schwefelsäure sowie Methansulfonsäure (MSA).

Hydrosulfid (H_2S) wird hauptsächlich durch Reaktion mit OH oder NO abgebaut. Dabei entsteht HS



das mit O_3 oder NO_2 zu HSO reagiert. Aus HSO und O_3 bildet sich dann SO_2



CS_2 wird gleichfalls durch OH -Radikale oxidiert. Dabei entsteht zuerst HCS_2 und aus diesem in einer Vielzahl von Reaktionen OCS und SO_2 . OCS entsteht vorwiegend bei dieser Oxidation von CS_2 durch Hydroxylradikale. Es gelangt außerdem durch Pflanzen direkt in die Atmosphäre. Es ist in der Troposphäre sehr stabil, da die Reaktion mit OH nur langsam abläuft ($k = 2 \cdot 10^{-15} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ [Atk97]), und hat eine mittlere Lebensdauer von mehreren Jahren. Es wird in der Stratosphäre photolytisch in CO und S gespalten oder reagiert mit O -Atomen oder OH -Radikalen



Aus S bzw. SO entsteht schließlich in Reaktion mit O₂ oder NO₂ Schwefeldioxid



2.4 Die Bildung von Aerosolpartikeln

2.4.1 Aerosole in der Atmosphäre

Neben Spurengasen befinden sich auch flüssige und feste Partikel in der Atmosphäre, sogenannte Aerosole. Diese Partikel werden entweder als Dispersionsaerosol oder Primäraerosol in die Atmosphäre eingetragen, oder sie entstehen erst dort durch Nukleation verschiedener Spurengase als Sekundäraerosol. Ihre Konzentration kann von Ort zu Ort stark variieren. In Bodennähe erreicht sie in stark belasteten Gebieten wie Städten Werte bis zu 10^5 cm^{-3} , in Reinluftgebieten bis zu 10^2 cm^{-3} . Sie nimmt im allgemeinen in größeren Höhen schnell ab.

Den Hauptteil der direkt emittierten Partikel bilden Seesalzaerosole, die aus platzenden Wasserbläschen an der Meeresoberfläche entstehen. Sie kommen bis in Höhen von 3 km und fast ausschließlich über dem Meer in Konzentrationen bis zu 10^2 cm^{-3} vor. Über den Kontinenten besteht das natürliche direkte Aerosol vor allem aus vom Wind aufgewirbeltem Mineralstaub. Einen kleineren Anteil haben Vulkanismus, Brände und organische Materialien wie z.B. Pollen. Die gesamte Aerosolmenge, die durch kondensierbare Gase aus natürlichen Quellen entsteht, beträgt etwa 1 Gt/a. Das ist etwa die Hälfte des natürlich gebildeten Aerosols [Roe00].

Demgegenüber stehen in ähnlicher Menge Aerosole anthropogenen Ursprungs, auch diese wieder unterschieden in direktes Aerosol und durch Kondensation gebildete Partikel. Hauptverursacher sind Industrie, Heizung und Verkehr. Insbesondere die Feinstaubbelastung in Städten und die mehrfache Überschreitung der in der EU zulässigen Grenzwerte haben in den letzten Jahren viele Diskussionen über die gesundheitlichen Folgen der Staubemissionen ausgelöst.

Wie in Abbildung 2.2 dargestellt, weist die Aerosol-Größenverteilung drei verschiedene Moden auf, die aber nicht immer gleichzeitig auftreten. Je nach Herkunft und Alter der Partikel können Moden fehlen. Neu gebildete Teilchen von wenigen Nanometern Durchmesser fallen in die Nukleations- oder Aitkenmode. Sie umfasst Teilchen mit Durchmessern $< 0.1 \mu\text{m}$ und liefert den Hauptbeitrag zur Partikelanzahl. Der Bereich sehr großer Partikel mit Durchmessern $> 2 \mu\text{m}$ heißt Grobstaubmode bzw. Dispersionsmode. In diesem Größenbereich liegen vor allem bereits in Partikelform in die Atmosphäre gelangte Teilchen wie Seesalzaerosol und Mineralstaub. Er enthält den größten Teil des direkten Aerosols. Dazwischen befindet sich die Akkumulationsmode, gelegentlich auch Rußmode genannt. In diesem Größenbereich liegen vor allem Teilchen, die durch Koagulation oder Kondensationswachstum aus frisch nukleierten Partikeln entstehen.

Die Größenverteilung von Aerosolen bleibt nicht erhalten, sondern verändert sich mit der Zeit. Die sehr kleinen Teilchen der Nukleationsmode können durch Kondensation von Spurengasen weiter anwachsen oder sie kollidieren mit anderen, bevorzugt größeren Teilchen, bleiben haften und wachsen so durch Koagulation. Ihr Lebensdauer beträgt meist nur einige

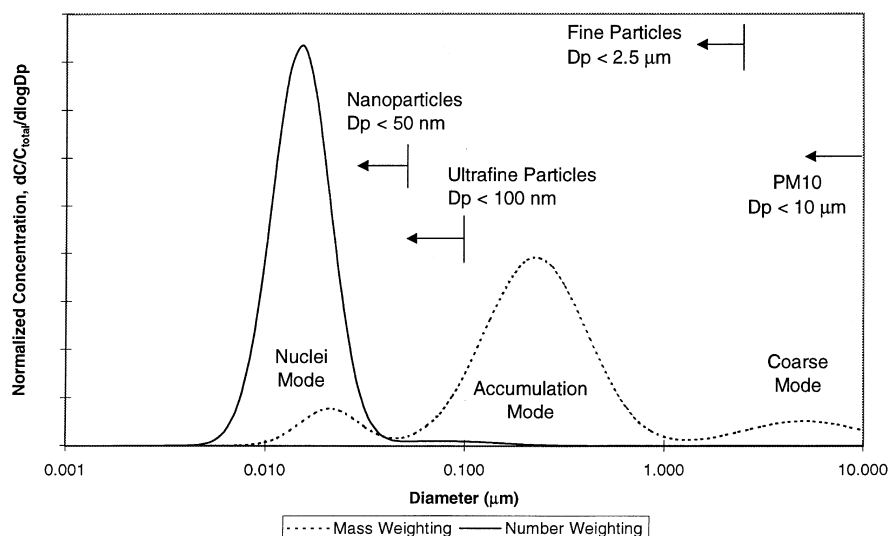


Abbildung 2.2: Die Größenverteilung von Aerosolpartikeln. Die Nukleationsmode enthält die größte Teilchenzahl, die Akkumulationsmode jedoch den größten Anteil an der Aerosolmasse [Kit98].

Stunden. Der Schwerpunkt der Verteilung verschiebt sich dadurch von der Nukleationsmode zur Akkumulationsmode.

Je größer die Teilchen werden, umso niedriger wird die Teilchenkonzentration, und die Koagulationsrate sinkt. Wachstum von der Akkumulationsmode in die Dispersionsmode findet nur sehr langsam statt. Die Partikel können über weite Strecken und in große Höhen transportiert werden. Dadurch entsteht in der Troposphäre eine Hintergrundkonzentration von ca. 300 cm^{-3} . Der größte Teil wird nach einigen Tagen Verweilzeit durch Niederschlag und Sedimentation aus der Atmosphäre entfernt. Abbildung 2.3 zeigt schematisch die verschiedenen Stufen der Aerosolentwicklung von der Nukleation bis zur Bildung von Wolkenkondensationskernen.

Aerosole finden sich auch oberhalb der Tropopause in der Stratosphäre. Die Höhenverteilung kleinerer Teilchen mit Durchmessern $> 2 \mu\text{m}$ zeigt kurz oberhalb der Tropopause in ca. 20 km Höhe ein deutliches Maximum, die sogenannte Junge-Schicht. Die Partikel dieser Schicht bestehen hauptsächlich aus Sulfat bzw. Schwefelsäure-Wasser-Tröpfchen und entstehen aus Schwefelverbindungen, die von unten in die Stratosphäre gelangen. Bei Vulkanausbrüchen können Aerosolteilchen auch direkt in die Stratosphäre eingetragen werden. Die Lebensdauer von Aerosolteilchen in der Stratosphäre beträgt 1-2 Jahre. So lange dauert es z.B. nach großen Vulkanausbrüchen, bis die Aerosolkonzentration wieder auf den Normalwert abgeklungen ist [Rob00].

Aerosolpartikel in der Atmosphäre können den Strahlungshaushalt der Erde stark beeinflussen und haben somit Auswirkungen auf das Klima. Dabei ist zu unterscheiden zwischen direktem und indirektem Aerosoleffekt. Direkt wirken sie durch Absorption und Streuung der Sonnenstrahlung. Sie verringern den Anteil der Strahlung, die die Erdoberfläche erreicht und verändern so die planetare Albedo. Einen indirekten Effekt auf das Klima üben sie über die Bildung von Wolken aus. Sie können ab einer Größe von ca. 30 nm als Wolkenkondensations-

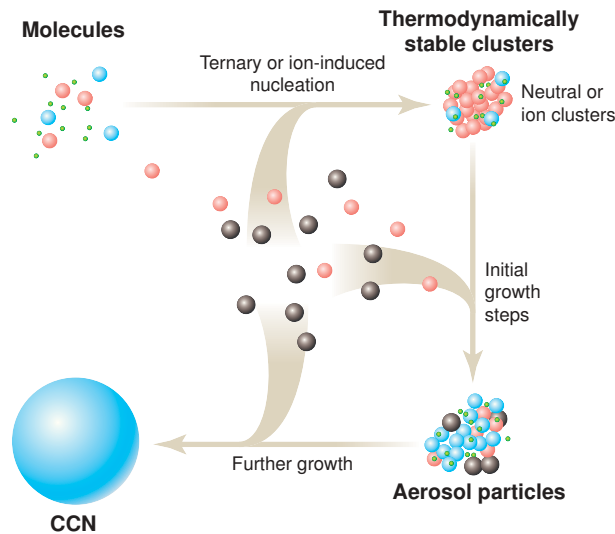


Abbildung 2.3: Die Entstehung von Wolkenkondensationskernen (CCN) durch Nukleation und Aerosolwachstum [Kul03]. Zuerst bilden sich stabile Molekülcluster, die durch Kondensation und Koagulation anwachsen.

kerne dienen. Je mehr Kondensationskerne zur Verfügung stehen, um so kleinere Tröpfchen bilden sich. Dadurch wird eine Wolke optisch dichter und reflektiert mehr Strahlung (erster indirekter Aerosoleffekt). Kleinere Tröpfchen und damit die Wolke als ganzes haben eine längere Lebensdauer und die Niederschlagswahrscheinlichkeit sinkt (zweiter indirekter Aerosoleffekt). Auf welche Weise und wie stark die verschiedenen Aerosole das Klima der Erde beeinflussen, ist unsicher. Im Mittel bewirken sie insgesamt eine Abkühlung und kompensieren so partiell die Erwärmung durch Treibhausgase [Hou01].

Aerosole beeinflussen außerdem chemische Prozesse in der Atmosphäre wie z.B. den Abbau von O_3 . Darüberhinaus ist bodennahes Aerosol von Bedeutung für die menschliche Gesundheit, da die Partikel über die Atemwege in den Körper eindringen können und dabei z.B. Schadstoffe transportieren [Obe04, Don98, Don00].

2.4.2 Nukleationsprozesse

Die Partikelneubildung durch Nukleation kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Zu unterscheiden sind homogene, heterogene und ioneninduzierte Nukleation. Gasförmige Schwefelsäure, spielt dabei eine wichtige Rolle.

Homogene Nukleation liegt vor, wenn übersättigter Dampf direkt aus der Gasphase kondensiert. Homomolekulare Nukleation, an der nur eine Molekülsorte beteiligt ist, erfordert dabei eine so hohe Übersättigung, dass sie in der Atmosphäre kaum vorkommt. Von großer Bedeutung hingegen sind die binäre Nukleation von Schwefelsäure und Wasser [Doy61, Rae92] und die ternäre Nukleation von Schwefelsäure, Ammoniak und Wasser [Kor99, Kul00]. In Küstengebieten spielt auch die homogene Nukleation von Iodoxiden eine wichtige Rolle [Hof01, Bur04]. Bei der heterogenen Nukleation kondensieren gasförmige Stoffe auf einem festen oder

flüssigen Kondensationskeim. Die ioneninduzierte Nukleation wird durch gasförmige Ionen ausgelöst, wie sie z.B. die kosmische Strahlung in der oberen Atmosphäre produziert.

Unter welchen Bedingungen sich stabile Molekülcluster als Vorstufe von Aerosolteilchen bilden können, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Dazu zählen z.B. die Konzentration nukleierbarer Gase und die Temperatur. Bei einem Phasenübergang nimmt die Gibbssche freie Energie – oder freie Enthalpie – G ab. Für die Kondensation eines Gases bedeutet dies, dass die freie Enthalpie des entstehenden Tröpfchens $G_{\text{Tröpfchen}}$ kleiner sein muss als die des Dampfes G_{Dampf} . In die Berechnung der freien Enthalpie gehen zwei Effekte ein: das Freiwerden von Kondensationsenergie, wenn n Moleküle kondensieren, und die Energie, die aufgebracht werden muss, um einem Tröpfchen mit Radius r ein weiteres Molekül hinzuzufügen.

$$\Delta G = G_{\text{Tröpfchen}} - G_{\text{Dampf}} = 4\pi r^2 \sigma + \sum_i n_i \Delta \mu_i . \quad (2.13)$$

Dabei ist σ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und $\Delta \mu$ die Enthalpiedifferenz des einzelnen Moleküls beim Übergang von der gasförmigen in die flüssige Phase bzw. die chemische Potentialdifferenz, die von der Temperatur T und der Boltzmannkonstanten k_B abhängt

$$\Delta \mu = -k_B T \ln \frac{p}{p_0} . \quad (2.14)$$

Das Verhältnis des Dampfdrucks p über der Tröpfchenoberfläche zum Sättigungsdampfdruck p_0 ist die Sättigung

$$S = \frac{p}{p_0} . \quad (2.15)$$

Übersättigung liegt vor, wenn $S > 1$. Die Zahl n kondensierter Moleküle ist mit dem Tröpfchenradius r über die Molmasse M und die Avogadrozahl N_A verknüpft

$$n = \frac{4\pi r^3}{3 M/N_A} . \quad (2.16)$$

Ein Tröpfchen ist dann stabil, wenn der Partialdampfdruck über der Tröpfchenoberfläche gleich dem Partialdampfdruck in der Gasphase ist, d.h wenn sich die freie Enthalpie nicht ändert

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 . \quad (2.17)$$

Abbildung 2.4 a) zeigt den Verlauf von ΔG als Funktion des Tröpfchenradius, Abbildung 2.4 b) den Verlauf von $\Delta G(n_A, n_B)$ als Funktion der Anzahl kondensierter Moleküle für zwei Molekülspezies A und B. Ein stabiler Tropfen hat einen kritischen Radius r^* von 1-2 nm und enthält n^* Moleküle, die Enthalpiedifferenz hat den Wert ΔG^* . Erreicht ein Molekülcluster diese kritische Größe, kann er zu einem makroskopischen Teilchen anwachsen, vorausgesetzt, es ist genügend kondensierbares Material vorhanden. Aus der Gleichgewichtsbedingung 2.17 ergibt sich der Zusammenhang zwischen dem Tröpfchenradius und der dafür nötigen Übersättigung

$$S = \exp \left(\frac{2\sigma M}{\rho r N_A k_B T} \right) . \quad (2.18)$$

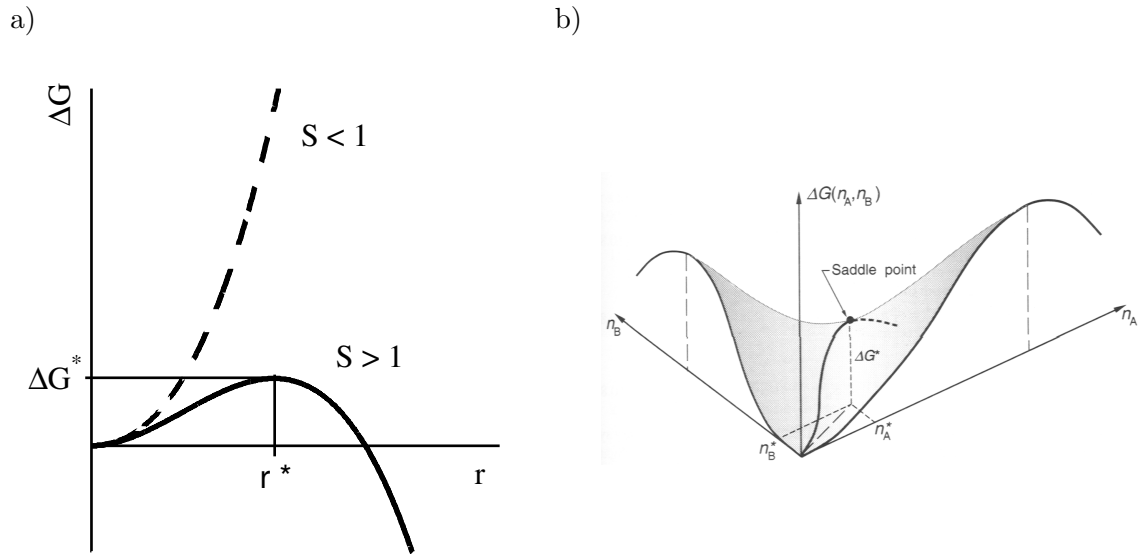


Abbildung 2.4: Der Verlauf der Enthalpiedifferenz $\Delta G(r)$ bei homogener Nukleation als Funktion des Tröpfchenradius a) und als Funktion der Molekülzahl $\Delta G(n_A, n_B)$ b) [Sei98]. Im Gleichgewichtspunkt ΔG^* ist ein Tröpfchen stabil.

Dies ist die sogenannte Kelvin-Gleichung. Sie beschreibt den Dampfdruck über einer gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche. Dieser nimmt mit steigendem Radius ab (Kelvin-Effekt). Ein Molekül an der Oberfläche ist von umso weniger Bindungspartnern umgeben, je stärker die Oberfläche gekrümmt ist. Es ist schwächer gebunden und kann leichter vom Tropfen entfernt werden. Daher steigt der Dampfdruck, wenn die Krümmung zunimmt.

Die homogene Nukleation von reinem Wasser erfordert Übersättigungsgrade, die in der Atmosphäre nicht vorkommen. Besteht ein Flüssigkeitstropfen jedoch aus einer Lösung, ergibt sich nach dem Raoult'schen Gesetz eine zusätzliche Dampfdruckerniedrigung durch die gelöste Substanz. Dies können z.B. Salze oder Ammoniumsulfat $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ sein. Im Vergleich zu reinen Wassertröpfchen ist dann die zur Kondensation benötigte Übersättigung geringer. Die Verringerung des Dampfdrucks hängt vom Tröpfchenvolumen ab

$$\Delta p \sim -\frac{1}{r^3} . \quad (2.19)$$

Dadurch sind bereits kleine Tröpfchen stabil.

Bei der ioneninduzierten Nukleation sind zusätzlich Ladungseffekte zu berücksichtigen. Diese sorgen dafür, dass die kritische Molekülcluster-Größe bereits bei kleineren Radien bzw. Molekülzahlen erreicht ist [Lov04]. Vorausgesetzt, dass genügend kondensierbare Gase in der Atmosphäre vorhanden sind, ist die ioneninduzierte Nukleation daher effizienter.

Für kleine Cluster aus wenigen Molekülen gilt diese klassische Theorie nicht mehr [Lee03, Sor06]. Dann sind detailliertere Rechnungen und die experimentelle Bestimmung der Reaktionsenthalpie nötig [Lov01, Cur01b, Mod05].

Kapitel 3

Die chemische Ionisations–Massenspektrometrie

3.1 Das Grundprinzip der Messmethode

Eine Methode zur Messung geringer Konzentrationen atmosphärischer Spurengase ist die chemische Ionisations-Massenspektrometrie (CIMS) [Möh93]. Spurengase liegen in der Atmosphäre im allgemeinen in Form elektrisch neutraler Moleküle vor. Um diese massenspektrometrisch nachweisen zu können, müssen sie aber elektrische Ladung tragen. Es muss ein Ladungstransfer stattfinden. Dies geschieht bei der chemischen Ionisation mittels einer Ionenmolekülreaktion. Diese Ionisationsmethode ermöglicht den gezielten Nachweis eines Spurengases. Im einfachsten Fall reagiert das zu messende Gas X mit einem positiv oder negativ geladenen Eduktion E^\pm zur Produktion P^\pm und eventuellen neutralen Reaktionsprodukten Y



Die Reaktionsrate $R(t)$, mit der die Produktionen gebildet werden, hängt vom Reaktionskoeffizienten k , der Konzentration $[E^\pm]$ der Eduktionen und der Spurengaskonzentration $[X]$ ab

$$R(t) = -\frac{d[P^\pm]}{dt} = -\frac{d[E^\pm]}{dt} = k[E^\pm][X] . \quad (3.2)$$

Daraus ergibt sich:

$$[X] dt = -\frac{1}{k} \frac{d[E]^\pm}{[E]^\pm} \quad (3.3)$$

und nach Integration

$$[X](t) = \frac{1}{kt} \ln \frac{[E]^\pm(t=0)}{[E]^\pm(t)} . \quad (3.4)$$

Unter der Annahme, dass nur eine Art von Produktionen entsteht, und keine Rückreaktion stattfindet, bleibt die Summe von Edukt- und Produktionen konstant,

$$[\text{E}^\pm](t = 0) = [\text{E}^\pm](t) + [\text{P}^\pm](t) , \quad (3.5)$$

und die Konzentration $[\text{X}](t)$ ist durch $[\text{E}](t)$ und $[\text{P}](t)$ gegeben

$$[\text{X}](t) = \frac{1}{kt} \ln \left(1 + \frac{[\text{P}^\pm](t)}{[\text{E}^\pm](t)} \right) . \quad (3.6)$$

Der Ratenkoeffizient k variiert mit Druck und Temperatur. Bei den zum Nachweis von Schwefeldioxid und Schwefelsäure verwendeten Reaktionen ist er von der Größenordnung $10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$. Ist diese Größe bekannt, lässt sich mithilfe von Formel 3.6 durch die simultane Messung von Edukt- und Produktionen die Konzentration von X bestimmen. t ist die Zeit, die für die Reaktion zur Verfügung steht, im Experiment also die Zeit, die es dauert, bis die Ionen im Massenspektrometer detektiert werden.

Häufig reagieren verschiedene Spurengase X_i mit den Eduktionen E^\pm zu unterschiedlichen Produktionen P_i^\pm . Die chemische Ionisations-Massenspektrometrie ermöglicht dann auch die parallele Messung verschiedener Stoffe [Wol98]. Die Konzentration $[\text{X}_i]$ ist

$$\text{X}_i = \frac{1}{k_i t} \frac{[\text{P}_i^\pm]}{\sum [\text{P}_i^\pm]} \ln \left(1 + \frac{\sum [\text{P}_i^\pm]}{[\text{E}^\pm]} \right) . \quad (3.7)$$

3.2 Experimentaufbau

Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Aufbau einer Messapparatur zur Messung von Spurengasen mittels chemischer Ionisations-Massenspektrometrie. Eine Pumpe saugt die Probenluft an, die durch einen Strömungsreaktor, in dem die Ionenmolekülreaktionen stattfinden, zum Massenspektrometer strömt. Nur ein kleiner Teil des Luftstroms wird für die massenspektrometrische Analyse benutzt. Der Gasfluss sowie die Strömungsgeschwindigkeit hängen von den Abmessungen des Strömungsrohrs und dem Druck darin ab. Der Druck kann zwischen einigen 10 mbar und Atmosphärendruck liegen. Die Rohrlänge liegt typischerweise bei einigen Dezimetern, der Gesamtfluss bei 5 – 25 slm. Die Zeit, die für die chemische Reaktion zu Verfügung steht, beträgt ca. 0.1 Sekunden.

Die Erzeugung der benötigten Ionen kann z.B. mit einer elektrischen Entladungsquelle erreicht werden, bei der im Strömungsreaktor oder in einer von einem Quellgas durchströmten separaten Kammer eine elektrische Entladung brennt. Ein häufig verwendetes Quellgas ist Sauerstoff. Durch die Gasentladung entstehen auch Radikale wie z.B. OH oder HO₂, die zu unerwünschten chemischen Reaktionen führen können. Diese Radikalbildung ist bei Ionisation durch ein radioaktives Präparat wie z.B. den Alphastrahler ²¹⁰Po oder den Betastrahler ⁶³Ni wesentlich geringer. Radioaktive Ionenquellen liefern meist eine niedrigere Ionenausbeute.

Da die Eduktionen der Ionenmolekülreaktion in der Messapparatur selbst erzeugt werden, trägt diese Methode auch den Namen Aktive Chemische Ionisations-Massenspektrometrie (ACIMS) im Gegensatz zur passiven Ionisation, bei der das Vorhandensein natürlicher Ionen ausgenutzt wird. Formel 3.6 heißt auch ACIMS-Formel.

Um mittels dieser Formel die Konzentration eines Spurengases in der Probenluft berechnen zu können, müssen die Verweilzeit t der Ionen im Strömungsreaktor und der Reaktionskoeffizient k sehr genau bekannt sein. Die Verweilzeit lässt sich durch Messen der Strömungsgeschwindigkeit oder des Gasflusses bestimmen. Viele Reaktionskoeffizienten sind

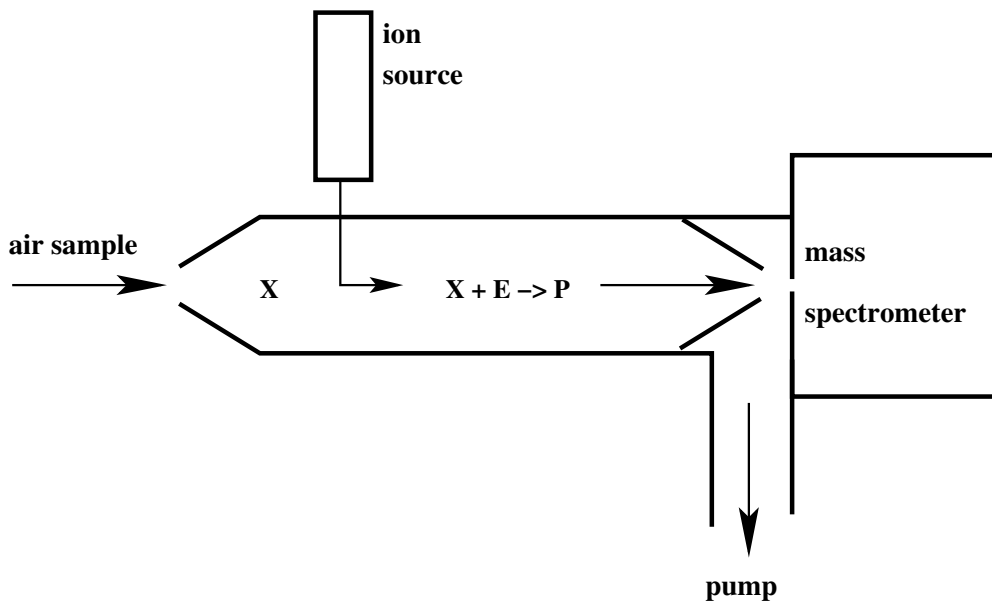


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer CIMS-Apparatur. Luft wird durch das Strömungsrohr gepumpt, wo Spurengasmoleküle X mit den Eduktionen E^\pm zu Produkten P^\pm reagieren. Diese werden im Massenspektrometer nachgewiesen.

aus Laborexperimenten bekannt, allerdings ist k oft druck- und temperaturabhängig. Zudem sind die Ionen im Strömungsreaktor häufig hydratisiert und die Reaktionskoeffizienten unterscheiden sich für die einzelnen Hydratisierungsstufen. Damit ist die Ionenmolekülreaktion indirekt abhängig vom Wasserdampfgehalt der Probenluft. Da außerdem Wandverluste auftreten können, ist es für eine genaue Messung meist nötig, das System zu kalibrieren. Dies geschieht durch Einlassen einer bekannten Konzentration des zu messenden Spurenstoffes. Ist hingegen die Verweilzeit t ausreichend genau bekannt und mögliche Wandverluste gut charakterisiert, kann mit einem solchen Experiment der Reaktionskoeffizient k experimentell bestimmt werden.

3.3 Das Ionenfallen-Massenspektrometer

Es gibt verschiedene Massenspektrometertypen, die für die Messung atmosphärischer Spurengase mittels chemischer Ionisations-Massenspektrometrie geeignet sind, z.B. lineare Quadrupolmassenspektrometer oder Ionenfallen-Massenspektrometer [Gro04]. Zum Nachweis von SO_2 wurde ein Paulfallen-Massenspektrometer der Firma Thermo Finnigan eingesetzt. Das *Finnigan LCQ* wird im allgemeinen mit einer Elektrosprayquelle betrieben und zur chemischen Analyse von Flüssigkeiten eingesetzt. Für den Spurengasnachweis mittels chemischer Ionisations-Massenspektrometrie sind daher einige Umbauten erforderlich.

Abbildung 3.2 zeigt ein Schema des mit dem Strömungsrohr verbundenen Spektrometers. Der Strömungsreaktor aus KF-40-Rohrteilen ist mit einem Adapter an das Spektrometer angeschlossen, den Spektrometerraum schließt eine Elektrode, die sogenannte Frontplatte ab. Das Strömungsrohr endet in einem Kegel zur Fokussierung des Luftstroms wenige Zentimeter vor der Frontplatte. Eine Pumpe sorgt für die nötige Strömung an der Frontplatte vorbei und

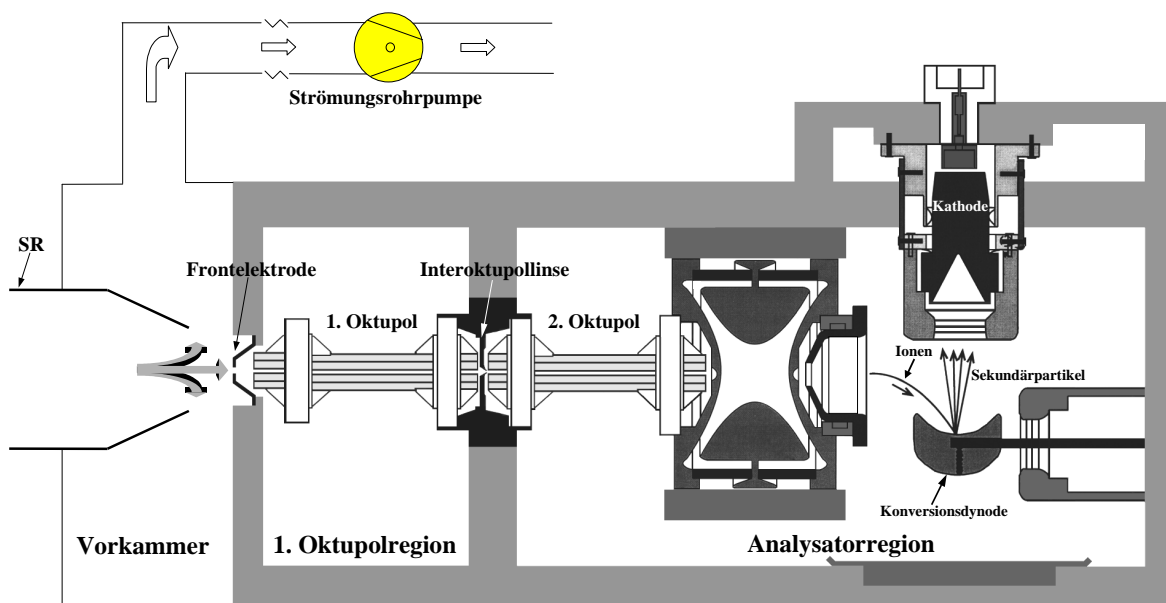


Abbildung 3.2: Schemaansicht des Ionenfallen-Massenspektrometers [Kie99]. Die Ionen kommen von links aus dem Strömungsreaktor (SR). Sie durchlaufen im Spektrometerraum eine aus zwei Oktupolen und einer Linse bestehende, fokussierende Ionenoptik, bevor sie in die Quadrupolfalle gelangen. Dort werden sie in Stößen mit Heliumatomen abgebremst und gespeichert. Der Ionennachweis erfolgt mittels einer Konversionsdynode und einem Elektronenvervielfacher.

saugt das überschüssige Gas ab.

Im Gegensatz zur Standardkonfiguration des Geräts gelangen die bereits im Strömungsrohr erzeugten Ionen durch eine kritische Düse in das Spektrometer. Der Durchmesser dieser Frontplattenöffnung beträgt 0.15 mm, der Vordruck liegt bei 40–80 mbar. Dahinter beträgt der Druck nur noch 1–2 mbar. An der Frontplatte liegt eine Gleichspannung von wenigen Volt ($-5\text{ V} - +5\text{ V}$) an, um zu vermeiden, dass Ionen auf die Platte treffen. Nach Durchqueren der Frontplatte durchlaufen die Ionen zwei fokussierende Oktupole und eine dazwischenliegenden Linse, bevor sie in die Ionenfalle gelangen. Die angelegten Spannungen sind variabel, um die Transmission der jeweils wichtigen Ionenmassen zu optimieren. An den Oktupolen liegen eine Wechselspannung der Frequenz 2.45 MHz und eine Gleichspannung von $\pm 10\text{ V}$ an. Durch Anlegen einer Gleichspannung von $\pm 10\text{ V}$ wird die Linse für die Ionen geöffnet, durch eine Spannung von $\pm 300\text{ V}$ geschlossen. Der Spektrometerinnenraum wird durch eine Turbomolekularpumpe permanent bepumpt und mit Helium gespült, um die Ionen zu kühlen, d.h. innerhalb der Falle in Stößen mit den Heliumatomen abzubremsen. Der Druck in der Ionenfalle beträgt ca. $2 \cdot 10^{-5}$ torr, der Heliumpartialdruck ca. $1 \cdot 10^{-3}$ torr.

Eine Paulfalle besteht aus drei hyperbolischen Elektroden, den beiden Endkappen, durch die die Ionen in die Falle kommen bzw. diese verlassen können, und der Ringelektrode. Zwischen den Endkappen und der Ringelektrode liegt eine Wechselspannung der Frequenz 0.76 MHz an, wodurch im Inneren der Falle ein elektrisches Quadrupolfeld entsteht. Auf die

Form dieses Feldes bezieht sich die gelegentlich verwendete Bezeichnung Quadrupolionenfalle. Die Feldstärke verschwindet im Zentrum der Falle und nimmt nach außen hin zu. Dadurch werden Ionen, je weiter sie sich nach außen bewegen, durch eine größer werdende Kraft zurückgetrieben. Die Ionen folgen dabei Bahnen, die durch die Mathieschen Differentialgleichungen beschrieben werden [Gro04]. Im Quadrupol-Massenspektrometer bewirken vier parallel angebrachte Metallstäbe ein ebensolches Feld, das als Massenfilter wirkt.

Durch Anlegen geeigneter Spannungen an die Interoktupollinse wird die Falle für Ionen geöffnet (± 10 V) bzw. geschlossen (± 300 V). Eine zu große Zahl von Ionen in der Falle führt durch Ladungsabschirmung zu Störungen. Um dies zu vermeiden, kann das Spektrometer im Modus „automatic gain control“ betrieben werden. Dazu wird die Falle kurz geöffnet und aus dem gemessenen Ionenfluss die optimale Sammelzeit bestimmt. Die Sammelzeit kann aber auch zwischen 50 und 8000 ms fest vorgegeben werden. Zur Verbesserung der Genauigkeit besteht ein Massenspektrum aus 5–20 gemittelten Sammel- und Auslesedurchgängen, sogenannten Microscans. Die Auslesezeit beträgt ca. 10 ms.

Zum Auslesen wird die Amplitude der angelegten Hochfrequenzspannung so variiert, dass die Bahnen der Ionen einer bestimmten Masse instabil werden. Diese Ionen verlassen die Falle durch eine Öffnung in der zweiten Endkappe und treffen auf eine Konversionsdynode (15 kV), wo sie Sekundärelektronen erzeugen. Diese werden im gegenüber der Konversionsdynode angebrachten Elektronenmultiplier nachgewiesen. Die Betriebsspannung des Multipliers beträgt typischerweise -980 V. Die Intensität des Elektronensignals lässt allerdings keine Rückschlüsse auf die absolute Zahl der Ionen in der Falle zu. Dieses Nachweisverfahren ist daher nur zur Bestimmung von Ionenzahlverhältnissen, wie sie in die Formel 3.6 eingehen, geeignet. Der maximale Massenbereich des Spektrometers beträgt 15–4000 amu. Für die chemische Ionisations-Massenspektrometrie wird es meist im Bereich zwischen 40 amu und 400 amu betrieben.

Durch das Speichern in der Falle werden in Stößen mit den Heliumatomen an die Ionen gebundene Wasserliganden abgetrennt oder Clusterionen dissoziiert, so dass aus dem Spektrum keine Rückschlüsse z.B. auf die ursprüngliche Hydratverteilung im Strömungsrohr möglich sind. Durch Verändern des elektrischen Felds in der Falle können Ionen gezielt angeregt werden, so dass sie bei Stößen mit den Heliumatomen in Fragmente zerfallen. Solche Fragmentierungsstudien können helfen, unbekannte Ionenspezies zu identifizieren und Linien im Massenspektrum zuzuordnen.

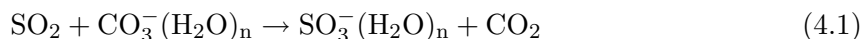
Kapitel 4

Nachweis atmosphärischer Schwefelverbindungen

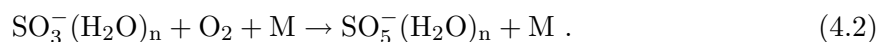
4.1 Nachweis von Schwefeldioxid

4.1.1 Reaktionsmechanismus

Der Nachweis von Schwefeldioxid mittels chemischer Ionisations-Massenspektrometrie beruht auf der Umwandlung von SO_2 in SO_5^- [Möh92, Möh93]. Dies geschieht in zwei aufeinanderfolgenden Reaktionen. Zuerst reagiert SO_2 mit CO_3^- -Ionen zu SO_3^- . Diese entstehen aus der Reaktion von CO_2 aus der Probenluft mit Sauerstoffionen (O^- , O_2^- oder O_3^-), die aus der Entladungsquelle stammen.



Der Ratenkoeffizient für diese Reaktion hängt stark vom Hydratisierungsgrad der CO_3^- -Ionen ab [See97]. In trockener Luft bei 300 K liegt er bei $1.4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Möh92, Möh93]. In einer Folgereaktion reagiert SO_3^- mit O_2 zu SO_5^-



Dieser zweite Schritt läuft im Vergleich zum ersten so schnell ab, dass die Reaktionsfolge als eine Reaktion mit einem effektiven Ratenkoeffizienten k_{eff} , der die Hydratverteilung berücksichtigt, angesehen werden kann, und die ACIMS-Formel 3.6 gilt. Dabei ist CO_3^- mit Masse 60 amu das Eduktion und SO_5^- mit Masse 112 amu das Produktion. Abbildung 4.1 zeigt ein mit dem Ionenfallen-Massenspektrometer in 11 736 m Höhe aufgenommenes Massenspektrum. Das Abstreifen anhaftender Wassermoleküle in der Ionenfalle verändert die Hydratverteilung, und CO_3^- ist das dominierende Eduktion. Neben der SO_2 -Signatur bei 112 amu sind auch einige andere Ionen identifizierbar. Unter anderem sind HSO_4^- (97 amu), HCO_4^- (77 amu), das ein guter Indikator für Wasserdampf ist [Spe05], und die möglichen Signaturen verschiedener Säuren wie z.B. 45 amu (HCOO^-), 120 amu ($\text{CO}_3^- \text{CH}_3 \text{COOH}$), 123 amu ($\text{CO}_3^- \text{HNO}_3$) zu sehen.

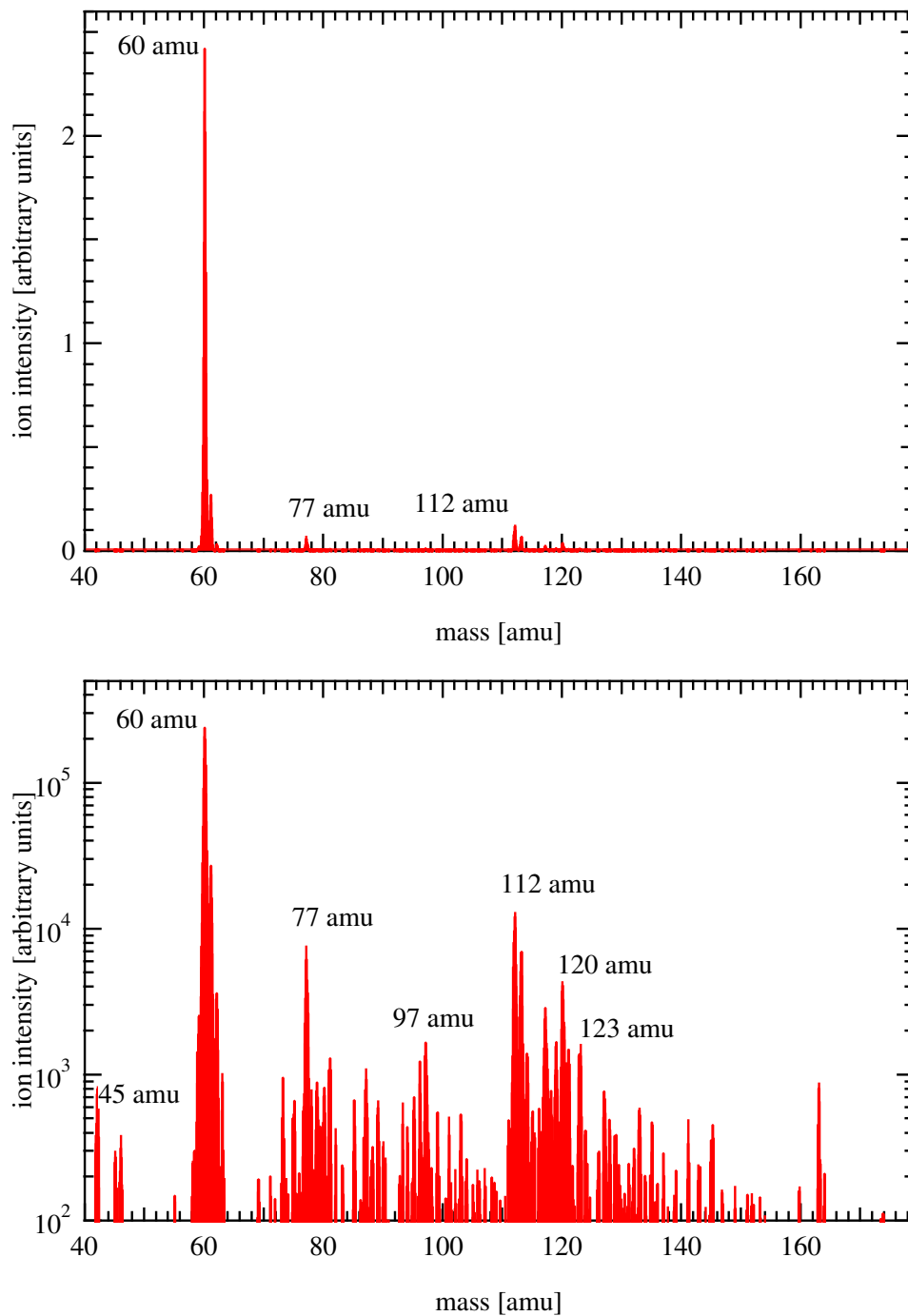


Abbildung 4.1: Beispiel eines Massenspektrums zum Nachweis von SO_2 ohne Zugabe von Eichgas aufgenommen in 11736m Höhe. Die dominante Linie ist die der CO_3^- -Ionen bei 60 amu, die aus der Ionenquelle stammen. Die relevanten Produktionen sind die SO_5^- -Ionen der Masse 112 amu. In logarithmischer Darstellung sind auch HSO_4^- (97 amu), HCO_4^- (77 amu) und die möglichen Signaturen verschiedener Säuren (z.B. 45 amu, 120 amu, 123 amu) zu sehen.

Schwefelisotop	relative Häufigkeit	Sauerstoffisotop	relative Häufigkeit
^{32}S	95.02 %	^{16}O	99.76 %
^{33}S	0.75 %	^{17}O	0.04 %
^{34}S	4.21 %	^{18}O	0.20 %
^{36}S	0.02 %		

Tabelle 4.1: Die relative Häufigkeit der stabilen Schwefel- und Sauerstoffisotope [Tul00].

4.1.2 Die isotopische Kalibration

Die genaue Bestimmung von Spurengaskonzentrationen nach Formel 3.6 setzt die Kenntnis der Verweilzeit t und des Reaktionsratenkoeffizienten k sowie eine Abschätzung eventueller Wandverluste voraus. Da vor allem die Verluste im Strömungsrohr nur schwer zu charakterisieren sind, ist eine Eichung nötig. Mögliche Verlustprozesse und auch die Reaktionsgeschwindigkeit können stark von den Bedingungen im Strömungsreaktor abhängen. So variiert z.B. der Ratenkoeffizient k der Reaktion 4.1 mit dem Hydratisierungsgrad der CO_3^- -Ionen. Dieser kann sich im Verlauf einer Flugzeugmessung sehr rasch ändern, da sich der Wasserdampfgehalt der Umgebungsluft ändert. Eine parallel zur Messung bei gleichen Bedingungen stattfindende Kalibration ist daher von Vorteil. Bei der Messung von atmosphärischem SO_2 lässt sich dies mithilfe von isotopisch markiertem Eichgas bewerkstelligen [Ban93, Spe06].

Atmosphärisches Schwefeldioxid besteht größtenteils aus ^{32}S - und ^{16}O -Atomen. Natürlich vorkommende, stabile Schwefelisotope sind ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S und ^{36}S , davon entfallen 95.02 % auf ^{32}S . Das häufigste Sauerstoffisotop ist ^{16}O , daneben kommt mit einem Anteil von nur 0.20 % auch ^{18}O vor, noch weniger häufig ist ^{17}O mit 0.04 % (siehe auch Tabelle 4.1) [Tul00]. Durch Kombination der verschiedenen Isotope entstehen unterschiedlich schwere SO_2 -Moleküle und infolgedessen SO_5^- -Ionen unterschiedlicher Masse als Produkt der Ionenmolekülreaktionen 4.1 und 4.2. Der Einfluß der isotopischen Zusammensetzung auf die Reaktionskoeffizienten ist so klein, dass er im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit das Messergebnis nicht verändert.

Das am häufigsten auftretende Produkt ist $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_5^-$ mit der Masse 112 amu. Im Massenspektrum deutlich davon zu unterscheiden sind die Ionen der Masse 114 amu, die sowohl $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_5^-$ -Ionen als auch $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_4^{18}\text{O}^-$ sein können. Noch schwerere Ionen sind von vernachlässigbar kleiner Häufigkeit. Aus der Isotopenverteilung nach Tabelle 4.1 ergibt sich ein Verhältnis der Linienhöhen $N_{112} : N_{114}$ von 18.34.

Dieser Isotopeneffekt läßt sich für die Kalibration ausnutzen, indem isotopisch markiertes Eichgas in den Strömungsreaktor eingelassen wird. Als Eichgas diente ein mit ^{34}S angereichertes Gasgemisch von SO_2 in N_2 der Firma Westfalen Gase. Darin betrug der Anteil von ^{34}S 93.4 %, der Anteil von ^{32}S 3.5 %, das natürliche Isotopenverhältnis war also etwa umgekehrt. Die Anteile der Sauerstoffisotope entsprachen der natürlichen Verteilung. Die SO_2 -Konzentration des Eichgases betrug 744 ± 65 ppbV in der Flasche, im Strömungsreaktor waren es ca. 730 pptV entsprechend einem Fluss von 8.6 sml pro Minute. Die Zugabe von $^{34}\text{SO}_2$ führt zu einem deutlich erhöhten Signal der Masse 114 amu, aber auch zu einer geringen Erhöhung bei 112 amu. Abbildung 4.2 vergleicht das Massenspektrum im Bereich von 100 amu bis 115 amu ohne und mit Zugabe von Eichgas. Es ist auch eine Massenlinie bei

K_{aa}	0.9389	Anteil der Masse 112 am atmosphärischen Signal
K_{ss}	0.9233	Anteil der Masse 114 am Eichsignal
K_{sa}	0.0510	Anteil der Masse 114 am atmosphärischen Signal
K_{as}	0.0346	Anteil der Masse 112 am Eichsignal

Tabelle 4.2: Die Faktoren K_{ij} zur Bestimmung der SO_2 -Konzentration nach Formel 4.3. Ein geringer SO_2 -Anteil sowohl des Eichgases als auch aus der Atmosphäre entfällt auf andere Massen.

113 amu zu sehen, die größtenteils von einem bisher nicht identifizierbaren Ion stammt. Ein kleiner Anteil stammt von den Isotopomeren $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_5^-$ und $^{32}\text{S}^{17}\text{O}^{16}\text{O}_4^-$

Bei der Bestimmung der atmosphärischen SO_2 -Konzentration sind die Isotopenanteile im Eichgas und in der Atmosphäre zu berücksichtigen. Die atmosphärische Konzentration $[\text{SO}_2]_{\text{Atmosphäre}}$ ergibt sich aus der Eichgaskonzentration $[\text{SO}_2]_{\text{Eichgas}}$ im Strömungsrohr – dem Standard – und den Linienhöhen N_{112} und N_{114} zu

$$[\text{SO}_2]_{\text{Atmosphäre}} = [\text{SO}_2]_{\text{Eichgas}} \cdot \frac{K_{ss}N_{112} - K_{as}N_{114}}{K_{aa}N_{114} - K_{sa}N_{112}}. \quad (4.3)$$

Die Faktoren K_{ij} in Tabelle 4.2 berücksichtigen die Beiträge des atmosphärischen SO_2 zum Eichpeak der Masse 114 amu und den Beitrag des Eichgases zum Signal der Masse 112 amu. Sie errechnen sich aus den Kombinationsmöglichkeiten der Isotope zu einem SO_2 -Molekül der jeweiligen Masse. Die Signale anderer Massen als 112 amu und 114 amu sind vernachlässigbar klein.

4.1.3 Aufbau des Strömungsreaktors

Abbildung 4.3 zeigt schematisch den Strömungsrohraufbau zur Messung von SO_2 vom Flugzeug aus mit isotopischer Eichung. Der beschriebene Aufbau war bei mehreren Messkampagnen in das Forschungsflugzeug Falcon der Deutschen Gesellschaft für Luft- und Raumfahrt (DLR) integriert.

Der Lufteinlass befand sich auf dem Dach des Flugzeugs und zeigte entgegen der Flugrichtung, um das Eindringen von Wassertropfen bei Wolkendurchflügen zu vermeiden. Das Einlassrohr hatte einen Innendurchmesser von 4 cm und war auf 20°C beheizt. Im Innenraum befand sich ein Ventil, um das Strömungsrohr nach außen abdichten zu können, dahinter ein Drucksensor (0–1000 mbar) zur Messung des Drucks im ersten Teil des Strömungsrohrs. Wegen der komplizierten Strömungsverhältnisse an der Außenwand des Flugzeugs entspricht dies nicht genau dem Umgebungsdruck. Hinter dem ersten Drucksensor befand sich der Einlass für das isotopisch markierte Eichgas. Der Eichgasfluss betrug (9.2 ± 0.1) smlm (MFC Bronkhorst, Maximalfluss 20 smlm). Damit die Bedingungen für atmosphärisches SO_2 und das Eichgas möglichst gleich sind, muss das Eichgas bereits am Beginn der Strömungsrohrsystems eingeleitet werden.

Um trotz variablen Außendrucks $p_{\text{außen}}$ einen konstanten Druck p_{SR} im Strömungsreaktor aufrechtzuerhalten, wurde der Gasfluss durch ein Magnetventil kontrolliert, das durch einen

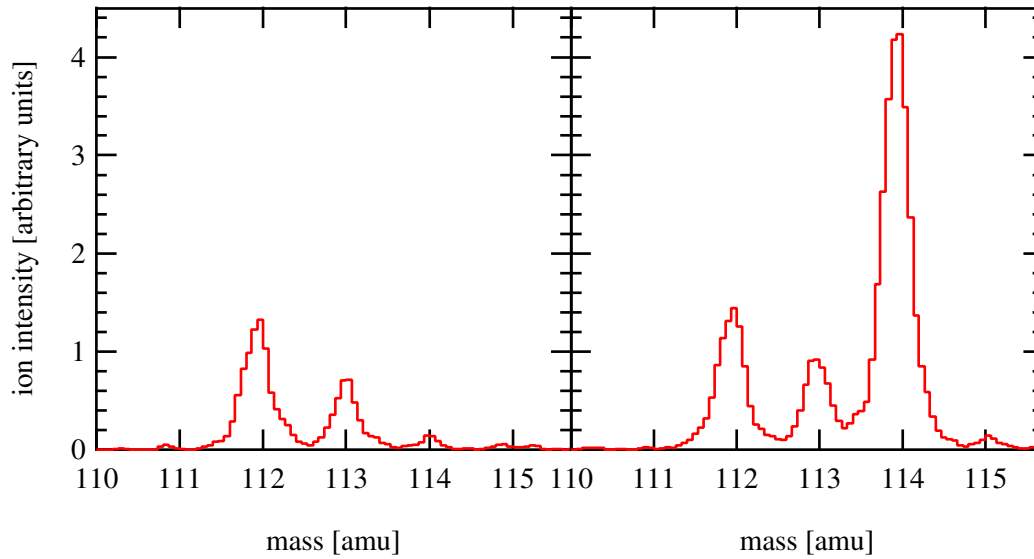


Abbildung 4.2: Vergleich von Spektren im Massenbereich 100–115 amu ohne (links) und mit (rechts) Zugabe von Eichgas aufgenommen in ca. 11.6 km Höhe im Abstand von 51 Sekunden. Zu sehen sind die Signatur des atmosphärischen SO_2 bei 112 amu, die Masselinie des Eichgases bei 114 amu und ein nicht identifiziertes Ion der Masse 113 amu. Die SO_2 -Molfraktion in der Atmosphäre betrug ca. 200 pptV, die des Eichgases 730 pptV.

Druckregler gesteuert wurde. Zwischen Magnetventil und Druckregler verlief ein 0.75 cm langer $1/2''$ -PFA-Schlauch. Alle sonstigen Teile waren aus Edelstahl. Hinter dem Ventil betrug der Druck $p_{\text{SR}}=70$ mbar. Die Abweichung von diesem Sollwert lag unter ± 2 mbar

Die Ionenquelle, durch die 0.3 slm Sauerstoff (Reinheit 5.0, MFC Bronkhorst, Maximalfluss 20 smlm) flossen, befand sich 30 cm vor dem Spektrometer. Durch eine elektrische Hochfrequenzentladung (20 kHz, 15 kV) entstehen freie Elektronen, die mit den Sauerstoffmolekülen wechselwirken, was zu Stoßionisation oder Elektronenanlagerung führt. Es entstehen O^- -, O_2^- - und O_3^- -Ionen und angeregte Sauerstoffatome (O^1D). Im Strömungsrohr wechselwirken diese Ionen sofort mit CO_2 , NO_2 , H_2O und anderen Spurengasen. Da CO_2 der häufigste Reaktionspartner ist, bilden sich vorwiegend CO_3^- -Ionen als Ausgangsionen für Reaktion 4.1. Daneben entstehen in geringen Mengen auch andere Ionen wie z.B. NO_3^- .

Aus dem Abstand zwischen Ionenquelle und Spektrometerfrontplatte ergibt sich eine Verweilzeit der Ionen im Strömungsrohr von ca. 0.16 s. Die Gesamtlaufzeit der Luft vom Einlass bis zum Spektrometer betrug ca. 1.5 s. Das Strömungsrohr endete mit einem Kegel zur Fokussierung des Luftstroms vor der Frontplatte. Die Kegelöffnung hatte einen Durchmesser von 10 mm.

Eine Drehschieberpumpe (Alcatel) saugte den Luftüberschuss an der Frontplatte vorbei durch eine kritische Düse mit Durchmesser 4 mm ab. Die kritische Düse sorgt bei konstantem Vordruck für einen konstanten Fluss durch den Strömungsreaktor. Der Fluss durch eine solche Düse hängt für ein bestimmtes Gas, im Falle atmosphärischer Messungen Luft, nur von der Temperatur und dem Druck vor der Düse ab [Wut00]. Die Kalibration im Labor

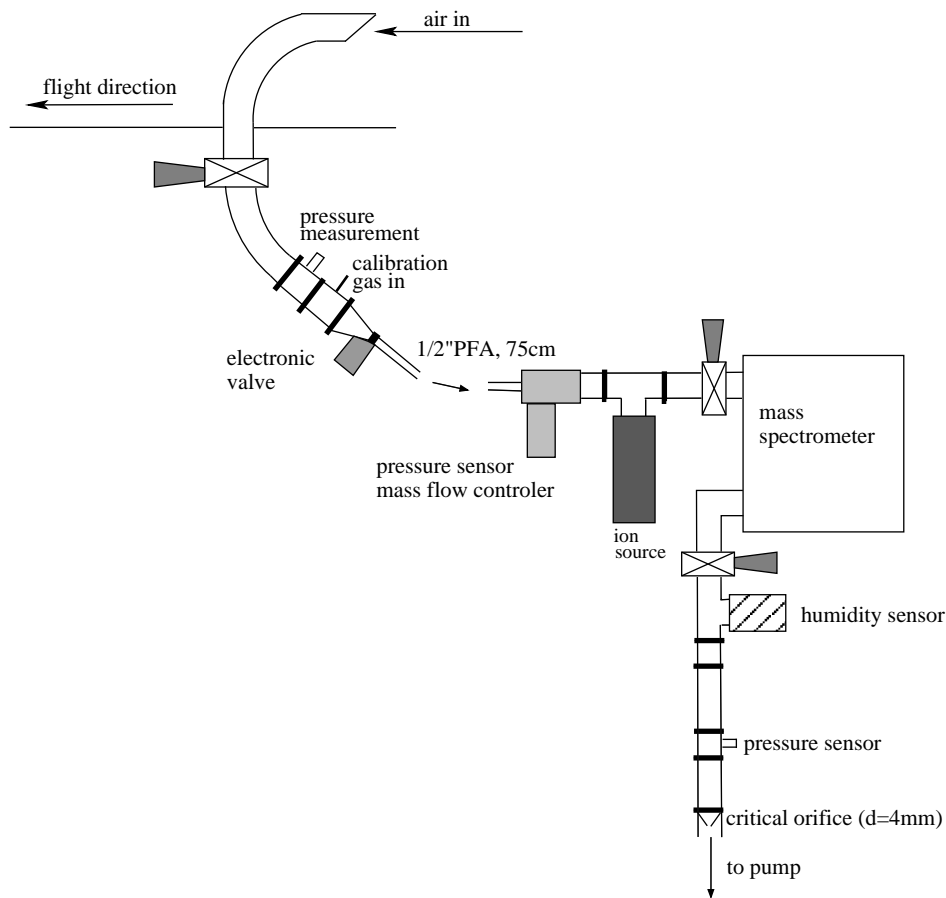


Abbildung 4.3: Schema des Strömungsrohraufbaus auf KF-40-Rohrteilen zum SO_2 -Nachweis vom Flugzeug aus (nicht maßstabsgetreu). Die Luft wird entgegen der Flugrichtung angesaugt. Sie erreicht das Spektrometer nach ca. 1.5 s. Vor dem Übergang zum PFA-Schlauch herrscht Außendruck, dahinter 70 mbar.

bei $T_{\text{SR}} = 300 \text{ K}$ und $p_{\text{SR}} = 70 \text{ mbar}$ mit einem Bubble Flow Meter (Gilibrator), das den Fluss mithilfe der Steiggeschwindigkeit von Seifenblasen bestimmt, ergab einen Fluss von $8.51 \pm 0.013 \text{ slm}$. Ebenso kalibriert wurde der Fluss des Eichgases. Davon ausgehend kann die Eichgaskonzentration bei den jeweiligen Bedingungen berechnet werden. Da die Temperaturveränderungen im Strömungsrohr nur wenige Grad betragen, und der Druck vor der Düse konstant bei 70 mbar lag, schwankte der Gesamtfluss um weniger als 5%. In der Rohrleitung zur Pumpe befanden sich auch die Sensoren zur Messung des Taupunkts, des Strömungsrohrdrucks p_{SR} und der Strömungsrohrtemperatur T_{SR} .

Die Aufzeichnung der Zusatzdaten wie Druck, Temperatur oder Gasflüsse erfolgte einmal pro Sekunde. Gleichfalls mit 1 Hz liegen die Daten der von den Flugzeugsensoren gemessenen Größen wie Höhe, Umgebungsdruck- und Temperatur, Position des Flugzeugs, etc. vor, die das DLR zur Verfügung stellt. Die Massenspektren bestehen aus jeweils 5 Microscans, die maximale Sammelzeit der Ionenfalle betrug 250 ms. Damit ergibt sich gleichfalls eine Zeitauflösung von ca. 1 s.

Messgröße	Wert	Fehler
Gesamtfluss Φ_{SR}	8.51 slm	± 0.01 slm
Eichgas $[\text{SO}_2]_{\text{Flasche}}$	744 ppbV	± 65 ppbV
Eichgasfluss	9.2 smlm	± 0.1 smlm
Untergrund	23 pptV	± 2 pptV
Druck p_{SR}		± 2 mbar
Temperatur T_{SR}		± 3 K

Tabelle 4.3: Abschätzung der Messfehler, die in die Analyse der SO_2 -Daten eingehen. Hinzu kommt der statistische Fehler des Ionensignals.

4.1.4 Auswertung

Erster Schritt zur Berechnung der atmosphärischen SO_2 -Molfraktion ist die Bestimmung der Peakhöhen der Signale auf Masse 112 amu und 114 amu. Sie gehen als N_{112} und N_{114} in Formel 4.3 ein. Die Eichgaskonzentration von 730 pptV im Strömungsrohr ist durch die Konzentration in der Gasflasche, den Eichgasfluss sowie indirekt durch Druck und Temperatur im Strömungsrohr, die den Gesamtgasfluss beeinflussen, bestimmt. Mit den K_{ij} aus Tabelle 4.2 ergibt sich nach Formel 4.3 die SO_2 -Molfraktion.

Soweit ist nur der Untergrund enthalten, der dadurch entsteht, dass sich das Eichgas-signal und die Signatur atmosphärischen Schwefeldioxids überlagern. Darüberhinaus ist ein zusätzlicher Untergrund aus Verunreinigungen und Elektronikrauschen zu korrigieren. Dazu wurden Messungen mit Stickstoff der Reinheit 5.0 und mit getrockneter, gefilterter Luft durchgeführt. Durch Zugabe von Wasserdampf zum Probegas variierte der Taupunkt im Strömungsrohr dabei zwischen -33°C und -65°C . Bei gleichzeitigem Einlassen des Eichgases ergibt sich aus Formel 4.3 der SO_2 -Untergrund in pptV. Eine Abhängigkeit des Untergrunds von der Feuchte der Probenluft oder der Art des Probengases ist nicht erkennbar. Die Verteilung aller Messwerte lässt sich durch eine Gaußfunktion mit Mittelwert 23 ± 2 pptV beschreiben. Dieser Wert ist als konstanter Untergrund von allen Messwerten abzuziehen. Die untere Nachweisgrenze ergibt sich aus der Standardabweichung σ der Verteilung, die 15 pptV betrug. Messwerte unter 15 pptV sind in die weitere Analyse nicht einbezogen.

Mit Ausnahme der Faktoren K_{ij} , deren Unsicherheit vernachlässigbar ist, sind alle Größen, die in die Auswertung eingehen, fehlerbehaftet. Die in der Fehlerrechnung berücksichtigten Werte zeigt Tabelle 4.3. Einen weiteren Beitrag zum Fehler liefert der statistische Fehler der Ionenzahl. Auch wenn die Peakhöhe N_i strenggenommen keine Ionenzahl repräsentiert, da die Ionen nicht direkt detektiert werden, sondern das durch die Konversionsynode verstärkte Signal, ist doch die Höhe der Massenlinie proportional zur Ionenzahl. Der Verstärkungsfaktor wird bei der Verhältnisbildung eliminiert und der Fehler der Linienhöhe darf mit $\sqrt{N_i}$ berechnet werden.

Der Gesamtfehler setzt sich zusammen aus einem systematischen Fehler von 9 % und dem Fehler der Untergrundkorrektur von 2 pptV, sowie dem statistischen Fehler. Der relative Fehler der SO_2 -Molfraktion liegt insgesamt bei ca. 10 % für Konzentrationen über 100 pptV. Bei Werten nahe der Nachweisgrenze von 15 pptV kann der relative Fehler bis zu 30 % betragen.

Massenzahl	Ion
62	NO_3^-
125	$\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)$
188	$\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$
97	HSO_4^-
160	$\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)$
195	$\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)$
223	$\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_2$
258	$\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{HNO}_3)$

Tabelle 4.4: Eduktionen und daraus entstehende Schwefelsäuresignaturen.

4.2 Messung von Schwefelsäure

4.2.1 Reaktionsmechanismus

Aufgrund ihrer hohen Gasphasensäurestärke kann gasförmige Schwefelsäure mit sehr stabilen $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)$ -Clustern reagieren [Hun98]. Diese selektive Reaktion eignet sich gut für den Nachweis gasförmiger Schwefelsäure in der Atmosphäre [Arn80]. Als Reaktionsprodukte entstehen $\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_n$ -Ionen



In Folge kann es in einer Ligandenaustauschreaktion zur Anlagerung von H_2SO_4 -Molekülen kommen



Die häufigsten Fälle im Stömungsrohrexperiment sind $n=1$ und $m=1$. Die Ratenkoeffizienten k für diese Reaktionen sind nur wenig temperaturabhängig. Für die wichtigste Reaktion mit $n=1$ bei 30°C gilt $k = 1.86 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [Vig97]. Im allgemeinen stimmen die Ratenkoeffizienten für diese Reaktionen bis auf 15% mit dem Stoßratenkoeffizienten überein. Bei 100°C beträgt er $(1.74 \pm 0.26) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [Cur01a]. Der Einfluss von Wasserliganden auf den Ratenkoeffizienten ist vernachlässigbar [Tan95]. Tabelle 4.4 gibt einen Überblick über die vorkommenden Ionenspezies. Die Produkte der Folgereaktionen 4.5 können zu den Produkten der ersten Reaktion 4.4 addiert werden. Daher geht in die ACIMS-Formel 3.6 der Quotient

$$\frac{[\text{P}^\pm]}{[\text{E}^\pm]} = \frac{N_{97} + N_{160} + N_{195}}{N_{62} + N_{125} + N_{188}} \quad (4.6)$$

ein.

Abbildung 4.4 zeigt ein Massenspektrum von 50–300 amu aufgenommen bei Abgasmessungen an einem Motorprüfstand. Die Hauptlinie ist die des $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)$ -Ions (125 amu). In logarithmischer Darstellung ist auch die NO_3^- -Linie (62 amu) zu erkennen. Das dominante

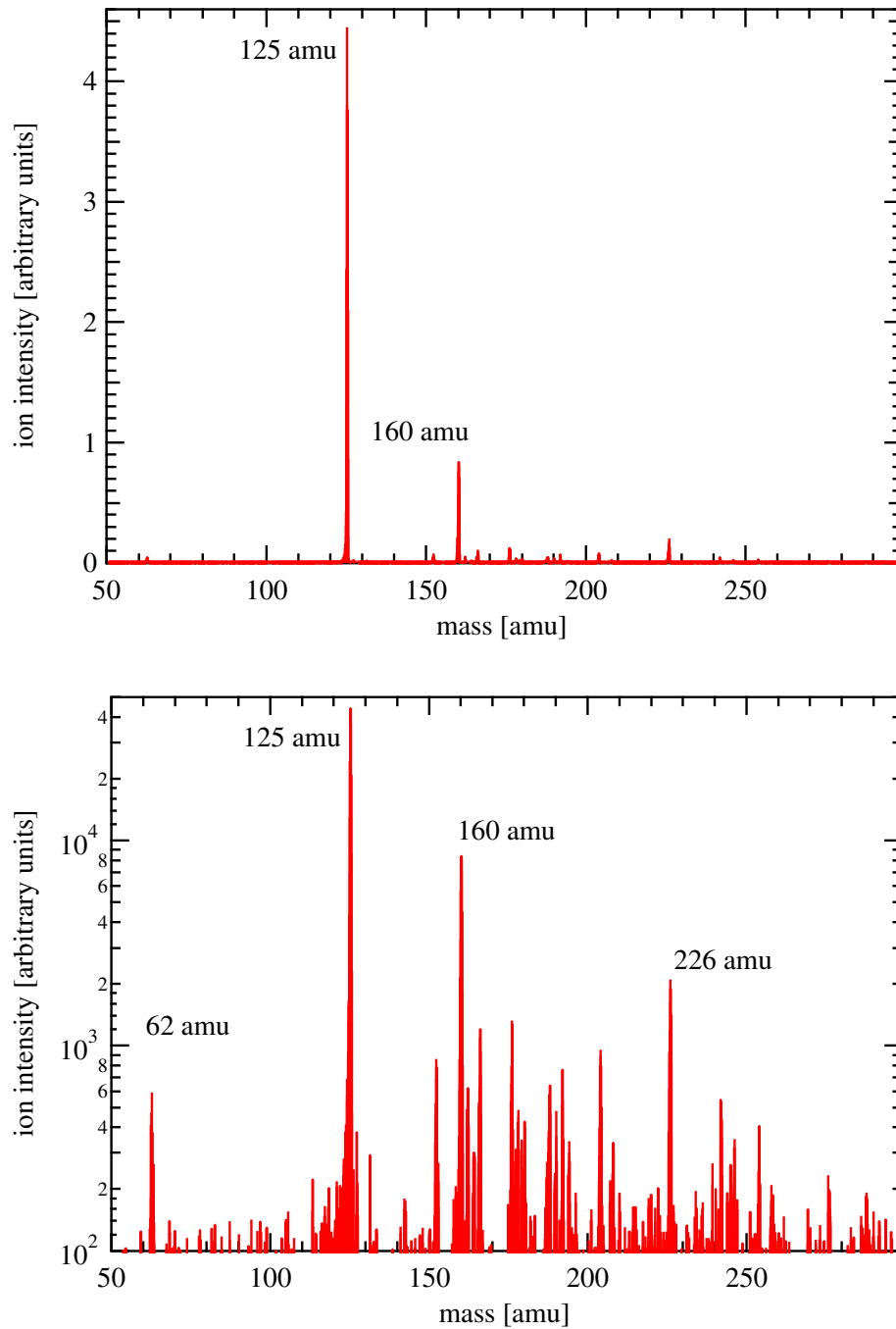


Abbildung 4.4: Ein Massenspektrum von 50–300 amu aufgenommen bei Schwefelsäuremessungen am Motorteststand. Die Hauptlinien des Spektrums sind die Eduktionen NO_3^- (HNO_3) (125 amu) und NO_3^- (62 amu) und das Produktion HSO_4^- (HNO_3) (160 amu). Die unidentifizierte Linie bei 226 amu kommt durch Kontamination des NO_2/N_2 -Gemischs zustande.

Produktion ist $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)$ (160 amu). Weitere Produktlinien wie 223 amu und 258 amu sind wegen des hohen Untergrunds kaum zu sehen.

4.2.2 Messaufbau am Motorteststand

Die Messungen von Schwefelsäure erfolgten an einem Motorteststand der Firma MAN Nutzfahrzeuge Nürnberg. Abbildung 4.5 zeigt schematisch den Messaufbau. Aus dem Motorabgas wurde im Verhältnis 1:10 verdünntes Abgas (DI-1000 Dekati Diluter) durch eine beheizte, 4 m lange Teflonleitung mit Innendurchmesser 8 mm zum Strömungsreaktor geführt. Die Temperatur der Leitung betrug 100°C , um Kondensation von Schwefelsäure zu verhindern. Die Leitung wurde benötigt, da sich das CIMS-Gerät aus Platzgründen in einiger Entfernung vom Abgasrohr befand. Das Verdünnungsverhältnis war durch Düsen fest eingestellt. Zur Verdünnung diente auf 100°C beheizte, auf 2 bar komprimierte Luft. Die Verdünnung ist nötig, um die Schwefelsäurekonzentration im Strömungsrohr nicht so groß werden zu lassen, dass die Eduktionen verbraucht würden. Die Abgastemperatur lag bei $300\text{--}400^\circ\text{C}$. Die Zuleitung war fest damit verbunden, das verdünnte Abgas strömte durch eine kritische Düse mit 1.4 mm Durchmesser. Der Druck dahinter betrug $p_{\text{SR}} = 65$ mbar, davor herrschte Umgebungsdruck.

Das Stömungsrohr war durch Heizbänder von außen beheizt. Die Temperatur kontrollierten zwei Sensoren (Messbereich $60\text{--}120^\circ\text{C}$) am vorderen und hinteren Ende des Einlassrohrs. Sie lag in der Mitte des Gasstroms bei ca. 95°C . Diese Temperatur reicht aus die Kondensation der Schwefelsäure zu vermeiden [Cur01a].

Weitere Sensoren waren ein Feuchtemesser (Vaisala) und ein Flügelradanemometer zur Bestimmung der Stömungsgeschwindigkeit. Sie lag bei $1\text{--}4$ m/s, aus dem Abstand der Ionenquelle vom Spektrometer ergibt sich damit die Verweildauer der Ionen zu 0.11 s. Wie auch zur Messung von Schwefeldioxid wurden die Ionen außerhalb des Strömungsrohrs durch eine Hochfrequenzentladung erzeugt. Quellgas war gleichfalls Sauerstoff (2 slm, Reinheit 5.0), was zunächst zur Bildung von O^- , O_2^- und O_3^- führt. Da die Elektronenaffinität von NO_2 mit 2.3 eV über der von CO_2 (0.6 eV) liegt [Erv88, Kna86], reagieren die Sauerstoffionen in Gegenwart von NO_2 , wie es im Motorabgas vorkommt, bevorzugt zu Nitrationen NO_3^- , an die sich HNO_3 anlagert. Um eine ausreichende NO_2 -Konzentration sicherzustellen, wurde dem Ionenstrom aus der Quelle 0.25 slm NO_2 in N_2 (2500 ppmV) beigegeben. NO_2 dient außerdem als Reaktionspartner für viele Radikale und unterdrückt als Quenching-Gas die Radikalbildung im Strömungsrohr.

Dennoch kann im Strömungsreaktor aus SO_2 aus dem Motorenabgas durch Reaktion mit OH nach Reaktion 2.1 H_2SO_4 entstehen, die weiter zu $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)_n$ reagiert oder SO_2 kann durch Reaktion mit HCO_4^- direkt HSO_4^- bilden. Dadurch entsteht ein zusätzlicher Schwefelsäureuntergrund, der eine schlechtere Nachweisgrenze bewirkt. Atmosphärische Konzentrationen, die im Bereich von $10^6 - 10^7 \text{ cm}^{-3}$ liegen, sind daher nicht messbar.

Der Vorteil der Entladungsquelle ist die kurze Integrationszeit. Eine maximale Sammelzeit von 280 ms war ausreichend, und die zeitliche Auflösung der Messung betrug nach Mitteln über 25 Microscans etwa 10 s. Alle anderen Daten wurden mit einer Rate von 1 Hz aufgezeichnet.

Den Nachweis niedrigerer Schwefelsäurekonzentrationen ermöglicht die Ionenerzeugung durch ein radioaktives Präparat (^{210}Po , $T_{1/2} = 138.4$ Tage, 185 MBq). Die Ionisation durch Alphateilchen (Energie 5.407 MeV) erzeugt kaum Radikale und somit weniger Untergrund,

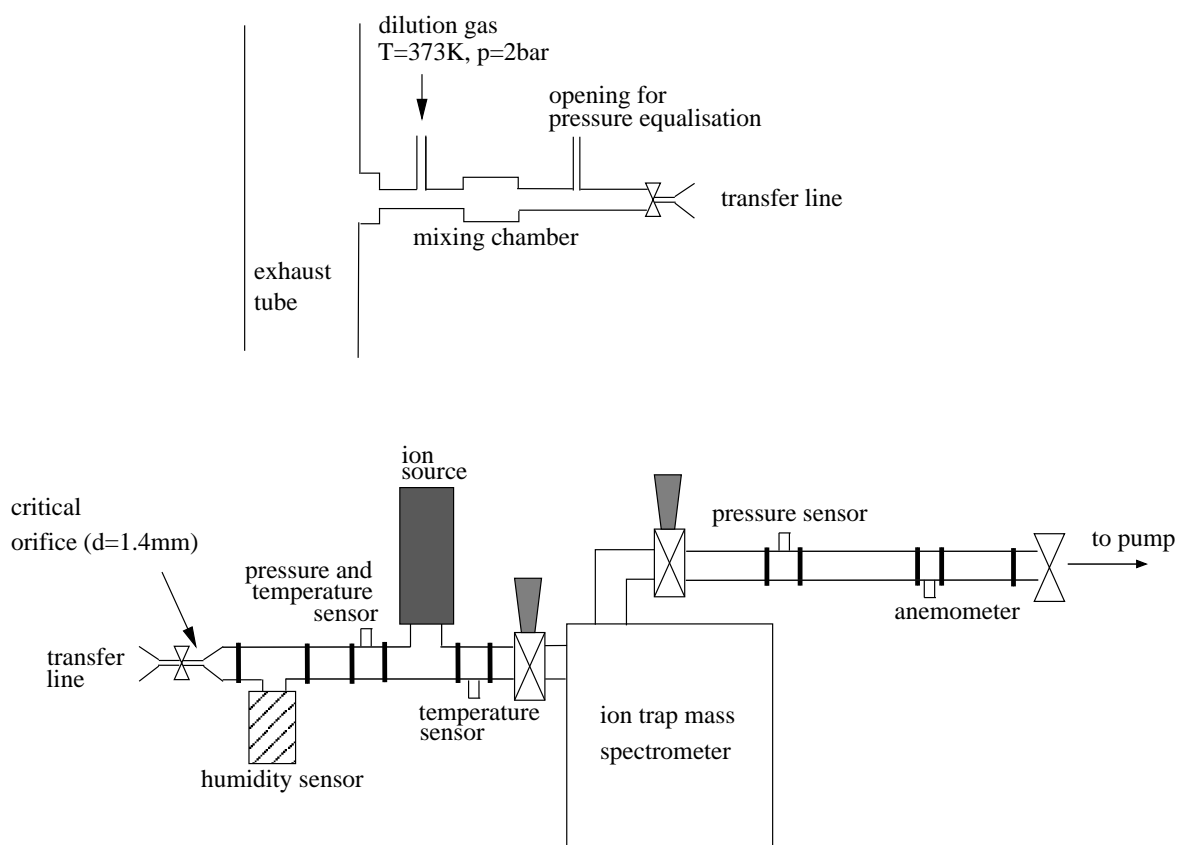


Abbildung 4.5: Aufbau zum H_2SO_4 -Nachweis mit Entladungsquelle zur Messung von Schwefelsäure im Motorenabgas an einem Teststand (nicht maßstabsgetreu). Beim Nachweis atmosphärischer Schwefelsäure ersetzt ein ^{210}Po -Präparat die Entladungsquelle und die Einlassdüse wird gegen eine Öffnung mit 6 mm Durchmesser ausgetauscht.

der durch Zugabe von NO_2 , das vor allem mit OH reagiert, wobei HNO_3 entsteht, noch verringert wird. Als Quellgas dient HNO_3/N_2 aus einem Permeationsofen. Dieser besteht aus einer beheizten Kammer, in der ein mit einer HNO_3 -Lösung gefülltes Permeationsröhrchen aus Kunststoff von trockenem Stickstoff umspült wird. Aus dem Röhrchen tritt HNO_3 aus. Durch Wechselwirkung mit den Alphateilchen entstehen $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)$ -Ionen als Ausgangspunkt der Ionenmolekülreaktion 4.4. Da die Ionenausbeute der Poloniumquelle geringer ist als die der Entladungsquelle, sind lange Sammelzeiten von mehreren Sekunden nötig. Dies führt insgesamt zu einer geringeren Zeitauflösung von ca. 1 min. Im Gegensatz zur Entladungsquelle wird die Poloniumquelle bei Atmosphärendruck betrieben, eine Öffnung von 6 mm Durchmesser ersetzt die Einlassdüse. Dies ist beim Nachweis atmosphärischer Schwefelsäure nötig, um Wandverluste zu minimieren. Konzentrationen ab $4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ sind so nachweisbar [Auf04]. Ein solcher Aufbau ist auch geeignet, um Abgasmessungen direkt am Fahrzeug durchzuführen [Arn06].

Messgröße	Wert	Fehler	
Reaktionskoeffizient k	$1.74 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$\pm 0.26 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[Cur01a]
Reaktionsstrecke s	43 cm	$\pm 1 \text{ cm}$	
Strömungsgeschwindigkeit v		$\pm 10\%$	[Gri00]
Temperatur T_{SR}		$\pm 3 \text{ K}$	
Druck p_{SR}		$\pm 5 \text{ mbar}$	

Tabelle 4.5: Abschätzung der Messfehler, die bei der Messung von gasförmiger Schwefelsäure auftreten.

4.2.3 Datenanalyse

Die Schwefelsäurekonzentration wird über die ACIMS-Formel 3.6 mit dem Quotienten

$$\frac{[\text{P}^\pm]}{[\text{E}^\pm]} = \frac{N_{97} + N_{160} + N_{195}}{N_{62} + N_{125} + N_{188}} \quad (4.7)$$

bestimmt. Der Untergrund der einzelnen Massenlinien wurde mehrmals durch Messung mit trockenem Stickstoff bestimmt. Die Verweildauer der Ionen beträgt etwa 0.11 s, sie wird über die gemessene Strömungsgeschwindigkeit berechnet. Der Stoßratenkoeffizient bei 100°C beträgt $k = (1.74 \pm 0.26) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Vig97, Cur01a]. Aus dem gemessenen Druck und der mittleren Temperatur kann dann die Molfraktion berechnet werden.

Aufgrund der fehlenden Kalibrierung ist der Gesamtfehler der H_2SO_4 -Konzentration mit 20-30% vergleichsweise hoch. Der systematische Fehler beträgt 18%, der statistische Fehler liegt zwischen 10% und 25%. Tabelle 4.5 zeigt alle Größen samt Fehlern, die zusätzlich zum statistischen Fehler des Ionensignals in die Fehlerrechnung eingehen. Eine Eichung mit einer Eichquelle in der H_2SO_4 mittels Wasserdampfphotolyse und anschließender Reaktion mit SO_2 erzeugt wird, liefert nur Konzentrationen bis 10^8 cm^{-3} bei Standardbedingungen [Rei00]. Dies ist für den Messaufbau am Motorteststand unterhalb der Nachweisgrenze, die bei $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ liegt (bei Standardbedingungen). Eine solche Eichquelle wird zur Kalibration atmosphärischer Messungen verwendet.

Zur Auswertung der Schwefelsäuredaten standen außerdem die Standardmessungen verschiedener Motor- und Abgasparameter zur Verfügung. So wurden z.B. mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie verschiedene Spurengase gemessen, sowie Abgasdruck und Temperatur an verschiedenen Stellen des Motors, Drehzahl, Motorleistung, Drehmoment, der Kraftstoff- und Luftverbrauch bzw. der Lambdawert ermittelt. Diese Daten wurden nur ein- bis viermal pro Messpunkt manuell gespeichert. Dabei bezeichnet Messpunkt einen Satz Motoreinstellungen, die jeweils für etwa 30 oder 60 min beibehalten wurden.

Die gemessene Schwefelsäurekonzentration zeigt bei Werten über $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ regelmäßige Schwankungen. Sie oszilliert mit einer Periode von 1–2 min. Dies zeigt die gepunktete Linie in Abbildung 4.6. Die Fourieranalyse der verschiedenen Zeitreihen zeigt, dass die enthaltenen Frequenzen variierten. Eine halbstündige Messung der Motorparameter mit 1 Hz zeigte, dass nicht nur die Schwefelsäurekonzentration im Strömungsrohr sondern bereits im Motor verschiedene Temperaturen und Drücke mit unterschiedlichen Perioden oszillieren. Die Oszil-

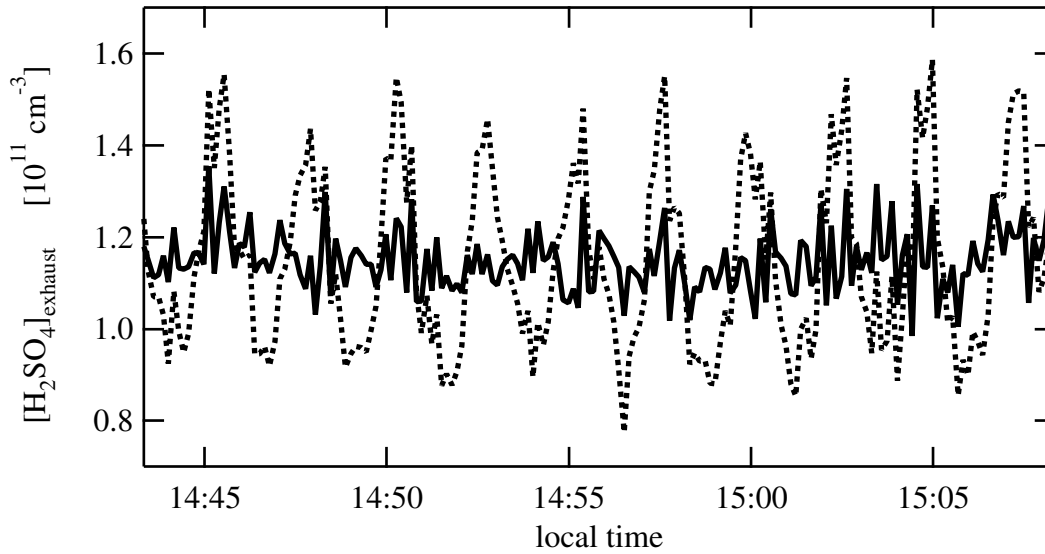


Abbildung 4.6: Die Schwefelsäurekonzentration im Motorabgas zeigt periodische Schwankungen (gepunktete Linie), die sich durch Faltung mit einem Gaußfilter unterdrücken lassen (durchgezogene Linie).

lationen waren aber auch während der nachfolgenden Labormessungen, die mit der gleichen Transferleitung durchgeführt wurden, sichtbar. Daher kommen auch die Temperaturregung der Transferleitung sowie die Heizung des Strömungsreaktors als Ursache infrage. Die Überlagerung aller dieser Schwankungen könnte die Ursache der Schwefelsäurevariation sein. Die parallel durchgeführten Aerosolmessungen zeigen gleichfalls solche Schwankungen mit ähnlichen Perioden, allerdings nicht in Phase mit denen der Schwefelsäure. Da die genaue Ursache der Schwankungen nicht klar ist, arbeitet die weitere Analyse ausschließlich mit Mittelwerten. Dazu wurden die in der Oszillation enthaltenen Frequenzen bis zur fünften Ordnung durch Faltung mit einem Gaußfilter herausgefiltert.

Die Fouriertransformierte eines Vektors mit N Einträgen f_n – in diesem Fall die Schwefelsäurezeitreihe – ist ein Vektor mit Einträgen F_k

$$F_k = \sum_{n=0}^{N-1} f_n e^{-2i\pi nk/N}. \quad (4.8)$$

Abbildung 4.7 zeigt eine solche transformierte Zeitreihen. Gut zu erkennen sind der aperiodische Anteil und die überlagerten Schwingungen sowie deren Obertöne. Um diese zu unterdrücken, wird die Fouriertransformierte mit einem Gaußfilter der Form

$$G = 1 - \sum_{i=1}^5 e^{-\frac{(k-k_i)^2}{2\sigma}} \quad (4.9)$$

multipliziert. Es unterdrückt die an den Positionen k_i auftretenden Frequenzmaxima bis zur

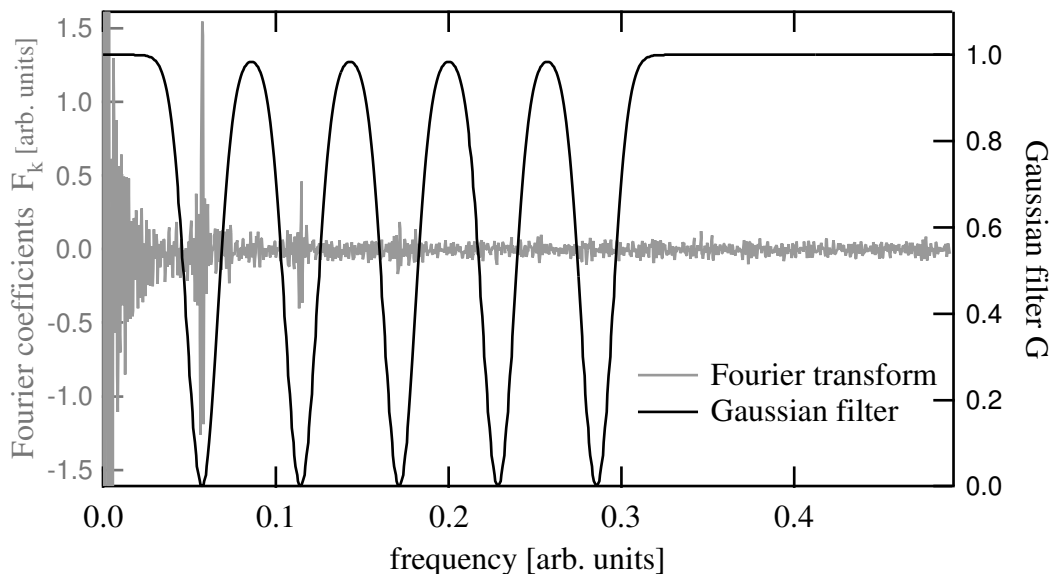


Abbildung 4.7: Fouriertransformierte einer Zeitreihe (grau). Die enthaltenen Frequenzen variieren für die unterschiedlichen Messungen am Motor. Sie werden mit einem Gaußfilter (schwarz) bis zu fünften Ordnung unterdrückt.

fünften Ordnung. Die Filterbreite σ beträgt 15% des Abstands der Ordnungsmaxima. Anschließend erfolgt die Rücktransformation

$$f_n = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} F_k e^{2i\pi nk/N} . \quad (4.10)$$

Das Ergebnis dieser Faltung mit dem Gaußfilter ist die zweite Zeitreihe in Abbildung 4.6 (durchgezogene Linie).

Die Unkenntnis der genauen Prozesse in der Zuleitung, an deren mit Ruß beschichteten Wänden Schwefelsäure trotz des Heizens verloren gehen kann, sorgt für eine zusätzliche Unsicherheit. Es ist z.B. möglich, dass H_2SO_4 an den Wänden chemisch reagiert oder bereits im Abgas thermisch stabile Sulfate gebildet werden. Die gemessenen Schwefelsäurekonzentrationen sind daher als Untergrenzen anzusehen.

Kapitel 5

Flugzeuggetragene Schwefeldioxidmessungen in der Troposphäre

5.1 Das Projekt PAZI-TROCCINOX

Die Tropen und Subtropen haben einen großen Einfluß auf das Klima. Wichtig ist z.B. das häufige Auftreten starker Konvektion begleitet von tropischen Gewittern wie in Südamerika oder Westafrika [Lai97]. Hinzu kommt die zunehmende Emission klimarelevanter Spurengase in vielen tropischen Gebieten [Oli01]. Mit der Untersuchung der chemischen und physikalischen Vorgängen in der tropischen Atmosphäre beschäftigte sich das Forschungsprojekt TROCCINOX (TROpical Convection, CIrrus clouds and Nitrogen OXides experiment). Im Mittelpunkt standen insbesondere der Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre über die tropische Tropopause hinweg, die Produktion von NO_x in Gewittern, der Transport von Spurengasen und Aerosolen in die obere Troposphäre und untere Stratosphäre durch tropische Konvektion und großräumig aufsteigende Luftmassen, sowie der Einfluß der Konvektion auf die Bildung und die Verteilung von Aerosolpartikeln.

Die zweite Messkampagne dieses Projekts fand im Februar 2005 in Südbrasilien statt. Ausgangspunkt aller Messflüge war die Stadt Araçatuba (21.14 S, 50.42 W) im Bundesstaat São Paulo, etwa 600 km nordwestlich der Großstadt São Paulo. Drei Flugzeuge waren dabei im Einsatz: das deutsche Forschungsflugzeug *Falcon*, die russische *Geophysica* und die brasilianische *Bandeirante*. Die Flugzeugmessungen wurden begleitet von Bodenmessungen und Modellrechnungen.

Teil dieser Messkampagne waren sechs Flüge des Forschungsprojektes PAZI-2 (PARTikel und ZIRruswolken). Hauptziel von PAZI ist ein besseres Verständnis der Bildung von Aerosolen und der Entstehung von Zirruswolken. Die Instrumentierung der Falcon bestand während dieser Flüge aus dem in Kapitel 4.1 beschriebenen CIMS-Aufbau zur Messung von Schwefeldioxid, Instrumenten zur Messung von CO , NO_y und O_3 , einem Frostpunkthygrometer und verschiedenen Aerosolmessgeräten. Die Falcon flog sowohl in der Umgebung von Gewittersystemen als auch in Zirruswolken in der oberen Troposphäre. SO_2 wurde bei fünf Flügen gemessen. Eine Überblick über diese Flüge geben Tabelle 5.1 und Abbildung 5.1. Alle fanden über Land mit einer maximalen Flughöhe zwischen 12 und 13 km statt. Frühere

Flugtag	geographische Länge	geographische Breite	maximale Flughöhe [m]	SO ₂ -Molfraktion [pptV]
5. Feb. 2005	49.08 – 54.14 W	19.89 – 21.21 S	12 100	181 ± 20
7. Feb. 2005	49.21 – 53.04 W	19.18 – 23.05 S	12 000	814 ± 78
8. Feb. 2005	46.56 – 53.41 W	20.97 – 21.22 S	12 900	231 ± 24
9. Feb. 2005	50.36 – 53.26 W	21.10 – 28.11 S	12 000	420 ± 41
10. Feb. 2005	48.92 – 50.79 W	18.89 – 21.21 S	12 600	258 ± 27

Tabelle 5.1: Übersicht aller Flüge während der Kampagne PAZI-TROCCINOX 2005, für die SO₂-Daten vorliegen. Start- und Landeplatz war immer Araçatuba im Süden Brasiliens (21.14 S, 50.42 W, 390 m). Die Tropopause lag etwa 16 km hoch.

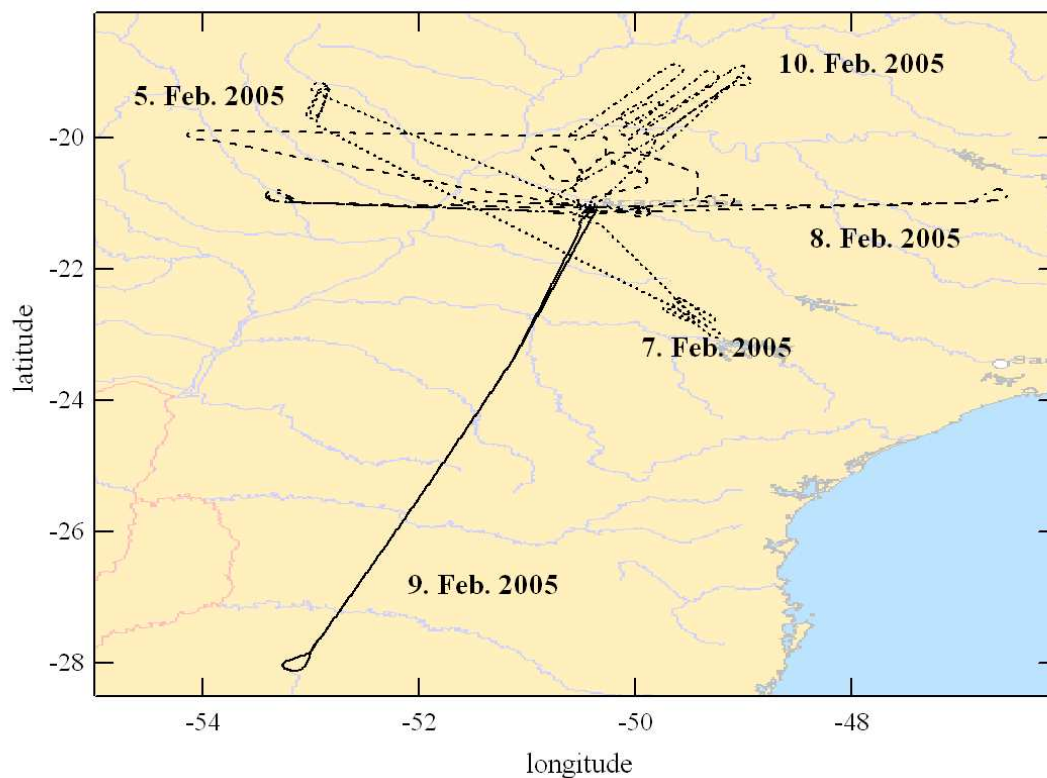


Abbildung 5.1: Geographische Verteilung der Flüge aus Tabelle 5.1. Im Zentrum liegt der Ausgangspunkt Araçatuba (21.14 S, 50.42 W, 390 m).

SO₂-Messungen anderer Forschungsgruppen vor der brasilianische Küste nahe dem Äquator reichten bis in 6 km Höhe [Tho93]. Weitere SO₂-Messungen auf der Südhalbkugel fanden über dem Pazifik statt [Tho99]. Dabei wurde ein geringerer Einfluss anthropogener Quellen als im Nordpazifik beobachtet, sowie Emissionen aus Vulkanen am Westrand des Pazifik.

5.2 Ergebnisse der Schwefeldioxidmessungen

5.2.1 Überblick

Abbildung 5.2 zeigt den Verlauf der SO₂-Molfraktion für alle Flüge aus Tabelle 5.1. Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils zehn Messpunkten. Dies entspricht einer Zeitauflösung von ca. 10 s bzw. einer horizontalen Auflösung von ca. 2 km. Die untere Messgrenze beträgt 15 pptV, darunterliegende Werte sind nicht enthalten. Der Gesamtfehler einer Einzelmessung liegt bei ca. 10 % für Werte über 50 pptV, bei niedrigeren Werten kann er bis zu 30% betragen (siehe auch Kapitel 4.1.4). Fehlerbalken sind nicht eingezeichnet. Zu Beginn jedes Fluges dauerte es 15-20 Minuten, bis sich der Eichgasfluss und die Ionenquelle stabilisiert hatten, daher beginnen die SO₂-Messungen erst in ca. 9 km Höhe.

Mit Ausnahme des Fluges am 7. Februar hatten alle Flüge einen ähnlichen Verlauf. Die Flughöhe lag durchgehend zwischen 10 und 13 km. Die Tropopause lag an allen Tagen zwischen 15 und 17 km, die Falcon befand sich daher immer in der Troposphäre. Oberhalb von 8 km ist die SO₂-Molfraktion nur wenig variabel. Die Werte liegen zwischen 20 und 100 pptV. An drei Tagen, am 8., 9. und 10. Februar, wurden kurz vor der Landung in 4 bis 8 km Höhe noch außerhalb der planetaren Grenzschicht mehrere Schichten SO₂-reicherer Luft mit Molfraktionen über 100 pptV durchflogen.

Am 7. Februar waren die Flugabschnitte in großen Höhen kürzer und durch Abstiege bis in die Grenzschicht unterbrochen. Das Eintauchen in die Grenzschicht ist am steilen Anstieg der SO₂-Molfraktion zu erkennen. Die Dicke der Grenzschicht variierte zwischen 2.0 und 2.8 km. Auch am 7. Februar wurden in mittleren Höhen zwischen 17:00 und 17:30 SO₂-reiche Schichten durchflogen, allerdings nicht kurz vor der Landung, sondern südlich von Araçatuba. Die Maximalwerte während dieses Fluges erreichte die SO₂-Molfraktion jedoch zwischen 9 km und 12 km Höhe zwischen 16:30 und 17:00.

Abbildung 5.3 zeigt die Höhenprofile aller Flüge (links) und das mittlere bzw. das Medianprofil, sowie 10- und 90-%-Perzentilen mit einer vertikalen Auflösung von 250 m (rechts). Innerhalb der Fläche, die von den Perzentilen eingeschlossen wird, liegen 80 % aller Messwerte. Außerhalb der Grenzschicht ist ein rascher Abfall von 200-600 pptV auf einen Hintergrundwert von 50-100 pptV zu beobachten. Auf diesem Hintergrund sind mehrere isolierte Schichten mit erhöhter SO₂-Molfraktion zu sehen. Sie sind 200-700 m dick, die SO₂-Molfraktion erreicht darin Maximalwerte zwischen 150 und 460 pptV. Ähnliche Schichten außerhalb der Grenzschicht wurden bereits auf der Nordhalbkugel bei Flugzeugmessungen von SO₂ über dem Pazifik bis in Höhen von 5 km beobachtet und als Folge von Ferntransport aus Ostasien innerhalb stabiler troposphärischer Schichten interpretiert [Tu04]. Auch bei H₂SO₄-Messungen wurden in Höhen zwischen 4 und 6 km Schichten mit erhöhter Schwefelsäurekonzentration beobachtet [Cur01c]. In Abbildung 5.2 und 5.3 sind die SO₂-reichen Schichten bei vier von fünf Flügen auch oberhalb von 6 km zu sehen. Bei Messungen über dem Südatlantik vor der brasilianischen Küste wurden sie nicht beobachtet [Tho93].

Da SO₂ in der Gasphase nach dem Stockwell-Calvert-Mechanismus zu gasförmiger Schwe-

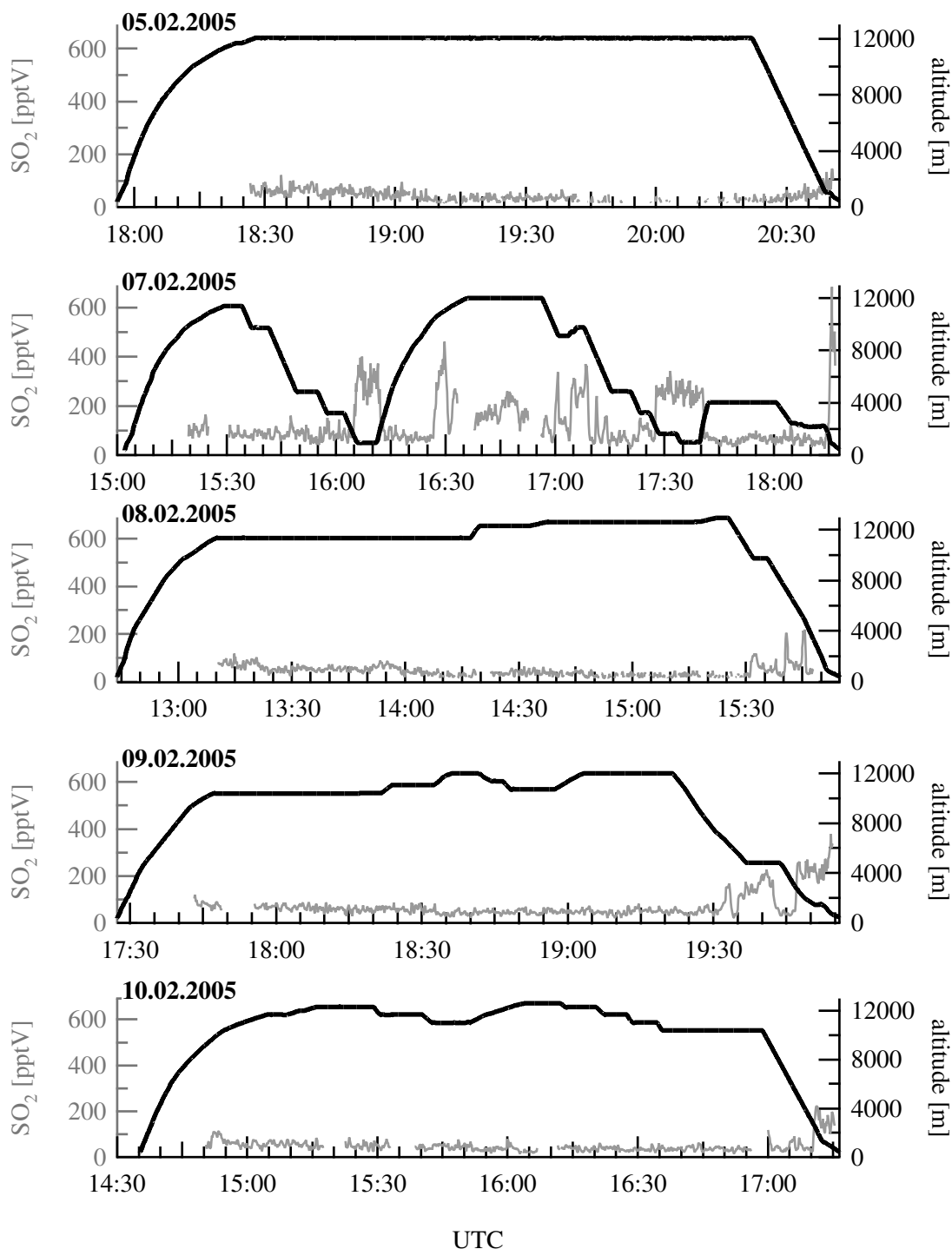


Abbildung 5.2: Der zeitliche Verlauf der SO₂-Molfraktion (grau) und der Flughöhe (schwarz) während aller fünf Flüge aus Tabelle 5.1. Es sind jeweils 10 Punkte gemittelt, Werte unterhalb der Messgrenze von 15 pptV sind nicht gezeigt. Der relative Fehler beträgt 10 % für Molfraktionen über 50 pptV, bei niedrigeren Werten bis zu 30 %. Größere Lücken in den Zeitreihen entsprechen Phasen, in denen das Eichgas zu Kontrollzwecken ausgeschaltet war. Eine logarithmische Darstellung der Daten ist in Abbildung 5.12 enthalten.

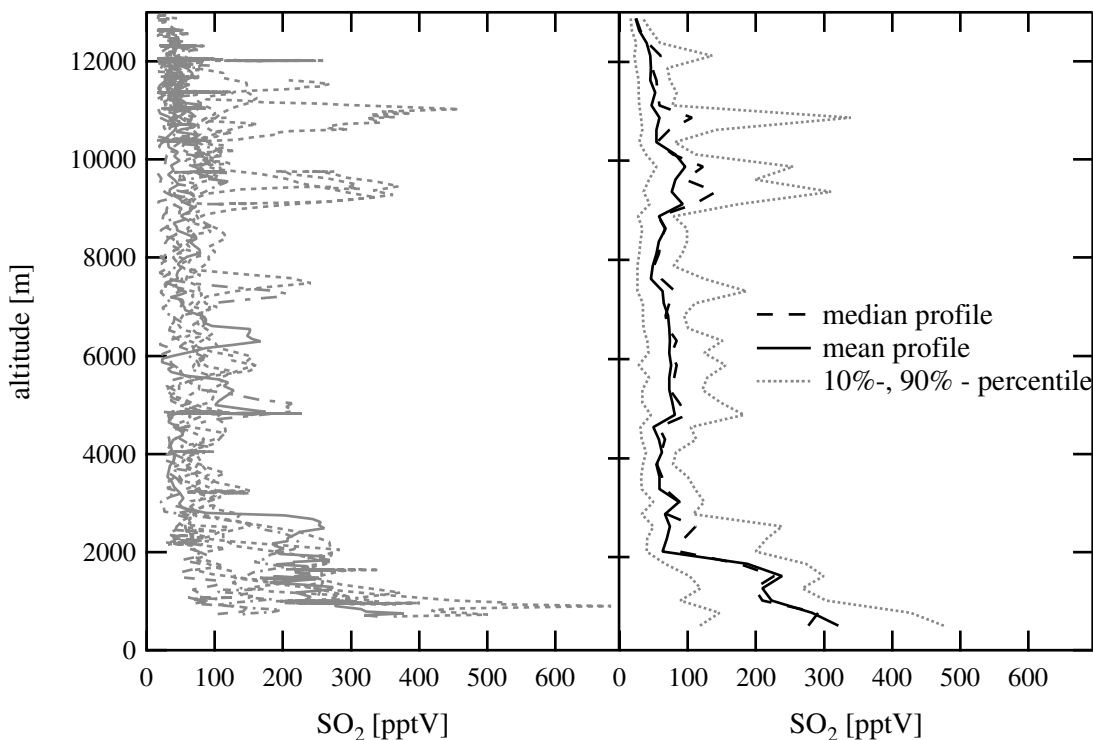


Abbildung 5.3: Die vertikale SO_2 -Verteilung aller Flüge. Auffallend sind die SO_2 -reichen Schichten außerhalb der Grenzschicht (d.h. oberhalb von 3 km).

felsäure umgewandelt werden kann (siehe Kapitel 2.3), fördert es die Bildung von Aerosolteilchen durch Nukleation. Ratenlimitierend für die Bildung von Schwefelsäure ist die Reaktion von SO_2 mit OH-Radikalen nach Gleichung 2.1. Unter der Annahme, dass aus jedem mit OH reagierenden SO_2 -Molekül ein H_2SO_4 -Molekül entsteht, ist die Produktionsrate der Schwefelsäure $P_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ bestimmt durch die SO_2 - und die OH-Konzentration sowie den Reaktionsratenkoeffizienten $k = 1.5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

$$P_{\text{H}_2\text{SO}_4} = k \cdot [\text{SO}_2][\text{OH}] . \quad (5.1)$$

Eine SO_2 -Molfraktion von 100 pptV entspricht in einer Höhe von ca. 5 km bei 500 hPa und 270 K einer Konzentration von ca. $1 \cdot 10^9 \text{ cm}^3$. Bei einer Obergrenze der OH-Konzentration von $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ [Law01] ergibt sich daraus eine maximale Schwefelsäure-Produktionsrate von ca. $4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Eine detailliertere Abschätzung basierend auf SO_2 -Messungen in 8.5 bis 11 km Höhe über dem Pazifik ergab für ähnliche SO_2 -Molfraktionen eine mittlere Produktionsrate von $1.6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$ [Tho96].

Sind Aerosolteilchen vorhanden, geht ein Teil der Schwefelsäure durch Kondensation an deren Oberfläche A_{Aerosol} verloren. Die Konzentration von Teilchen mit Durchmessern über 4 nm lag bei allen Messflügen bei $1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$. Bei einem mittleren Durchmesser von 30 nm und einer mittleren Teilchenkonzentration von $1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$ lässt sich die Lebensdauer gasförmiger Schwefelsäure $\tau_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ abschätzen [Sei98]:

$$\tau_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{4}{\bar{v}A_{\text{Aerosol}}} . \quad (5.2)$$

Mit der mittleren thermischen Geschwindigkeit der H_2SO_4 -Moleküle

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (5.3)$$

bei $T = 270\text{ K}$ beträgt sie ca. $6 \cdot 10^3\text{ s}$. Die Gleichgewichtskonzentration der Schwefelsäure ergibt sich aus der Produktionsrate und der Lebensdauer

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = P_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \tau_{\text{H}_2\text{SO}_4} . \quad (5.4)$$

Sie beträgt ca. $2 \cdot 10^7\text{ cm}^{-3}$. Durch Nukleation entstehen zuerst viele Partikel mit kleinen Durchmessern, so dass die für die Kondensation zur Verfügung stehende Oberfläche langsam zunimmt, und die Lebensdauer und die Konzentration der Schwefelsäure sinken, bis der Nukleationsprozess schließlich aufhört. Am Boden sind bei günstigen Bedingungen Schwefelsäurekonzentrationen von $1 \cdot 10^6\text{ cm}^{-3}$ ausreichend, um die Bildung neuer Teilchen durch Nukleation auszulösen [Fie05]. Die Abschätzung zeigt, dass bei hohen OH-Konzentrationen SO_2 -Molfraktionen von 100 pptV bereits ausreichen können, so hohe H_2SO_4 -Konzentrationen aufzubauen.

Da in größeren Höhen bei geringeren Temperaturen die sich bildenden Molekülcluster eher thermisch stabil sind, ist zu erwarten, dass dort bereits niedrigere Konzentrationen genügen. Allerdings werden neue Teilchen am Boden vorwiegend durch ternäre Nukleation von Schwefelsäure, Wasser und Ammoniak gebildet. Da Ammoniak oberhalb der Grenzschicht kaum vorkommt, überwiegt hier die bimolekulare Nukleation von Schwefelsäure und Wasser, für die die H_2SO_4 -Konzentration höher sein muss [Kul00]. Bei niedrigen Temperaturen, hohen OH-Konzentrationen und geringen Mengen präexistenter Aerosols könnten jedoch SO_2 -Molfraktionen von einigen hundert pptV bereits die Neubildung von Aerosolpartikeln auslösen.

5.2.2 Vergleich mit anderen Spurengasen

Neben SO_2 wurden von der Falcon aus auch NO_y , CO, O_3 und Wasserdampf gemessen (alle Daten: DLR). Die Abbildungen 5.4 bis 5.8 vergleichen für alle Flüge aus Tabelle 5.1 deren Messwerte mit den SO_2 -Zeitreihen.

NO_y und CO können gemeinsam mit SO_2 bei Verbrennungsprozessen emittiert werden. CO hat in den Tropen eine mittlere Lebensdauer von einem Monat [Sei98], und ist damit verglichen mit SO_2 , das nur einige Tage lang in der Atmosphäre bleibt, relativ langlebig. Die verschiedenen als NO_y zusammengefassten Spurengase - NO und seine Oxidationsprodukte - werden zwar untereinander sehr rasch umgewandelt, ihre Summe verhält sich jedoch wie ein langlebigeres Spurengas mit einer Lebensdauer in der mittleren und oberen Troposphäre von mehreren Tagen bis hin zu einigen Wochen [Bra99]. NO_y entsteht außer durch Verbrennung auch durch Blitze, die NO produzieren, das in andere NO_y -Komponenten umgewandelt wird. Hohe NO_y -Konzentrationen können auf von Gewittern beeinflusste Luftmassen hindeuten. Dies ist z.B. am 5. Februar der Fall, an dem NO_y und O_3 starke Variationen zeigen, CO und SO_2 hingegen nicht. Während dieses Fluges wurden mehrere Gewittersysteme umflogen. Auch während des ersten Flugabschnitts am 7. Februar ist eine deutliche Erhöhung

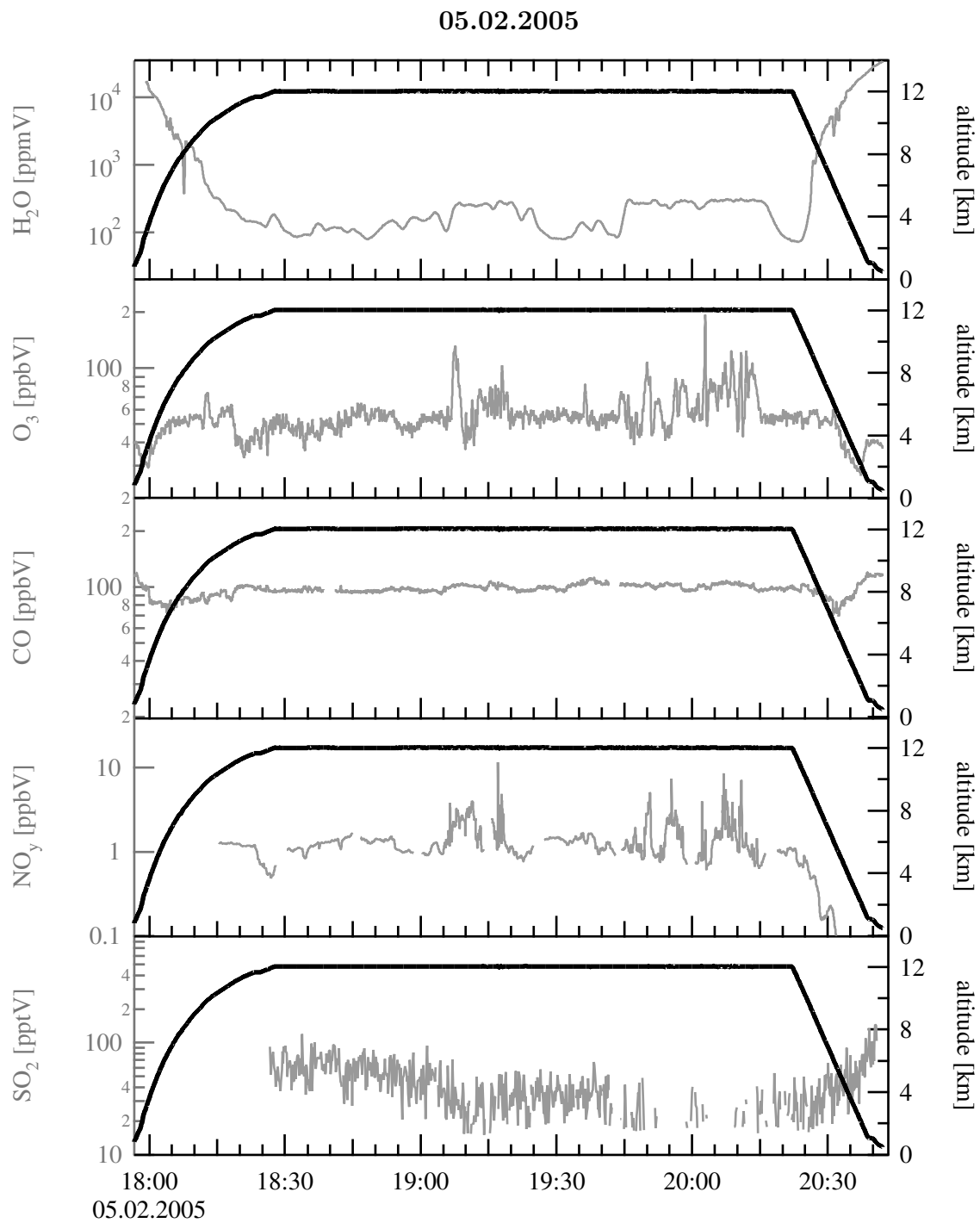


Abbildung 5.4: Alle Spurengasdaten 5. Februar 2005. SO₂-Daten: CIMS-Gerät, alle anderen Daten: DLR.

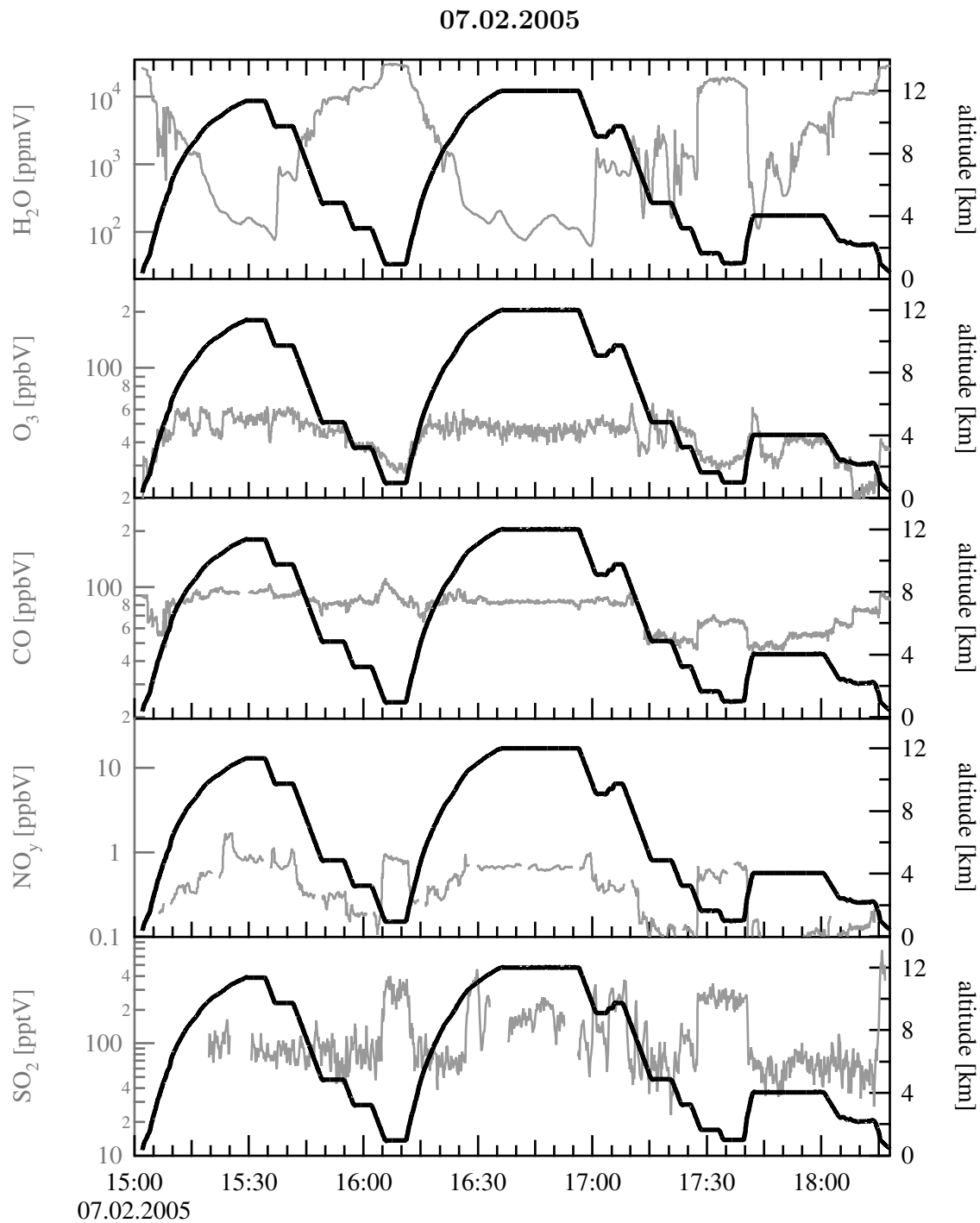


Abbildung 5.5: Alle Spurengasdaten 7. Februar 2005. SO₂-Daten: CIMS-Gerät, alle anderen Daten: DLR.

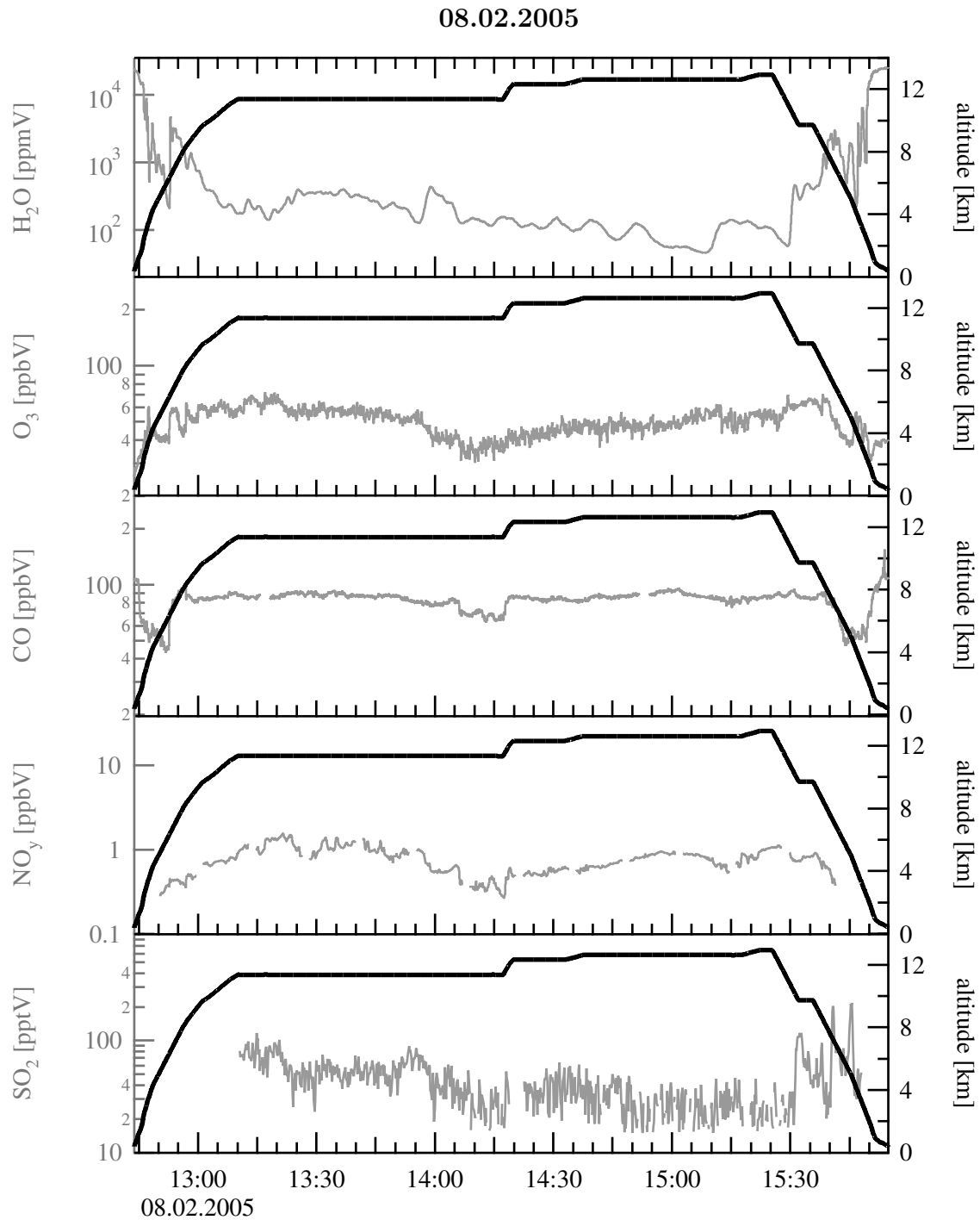


Abbildung 5.6: Alle Spurengasdaten 8. Februar 2005. SO₂-Daten: CIMS-Gerät, alle anderen Daten: DLR.

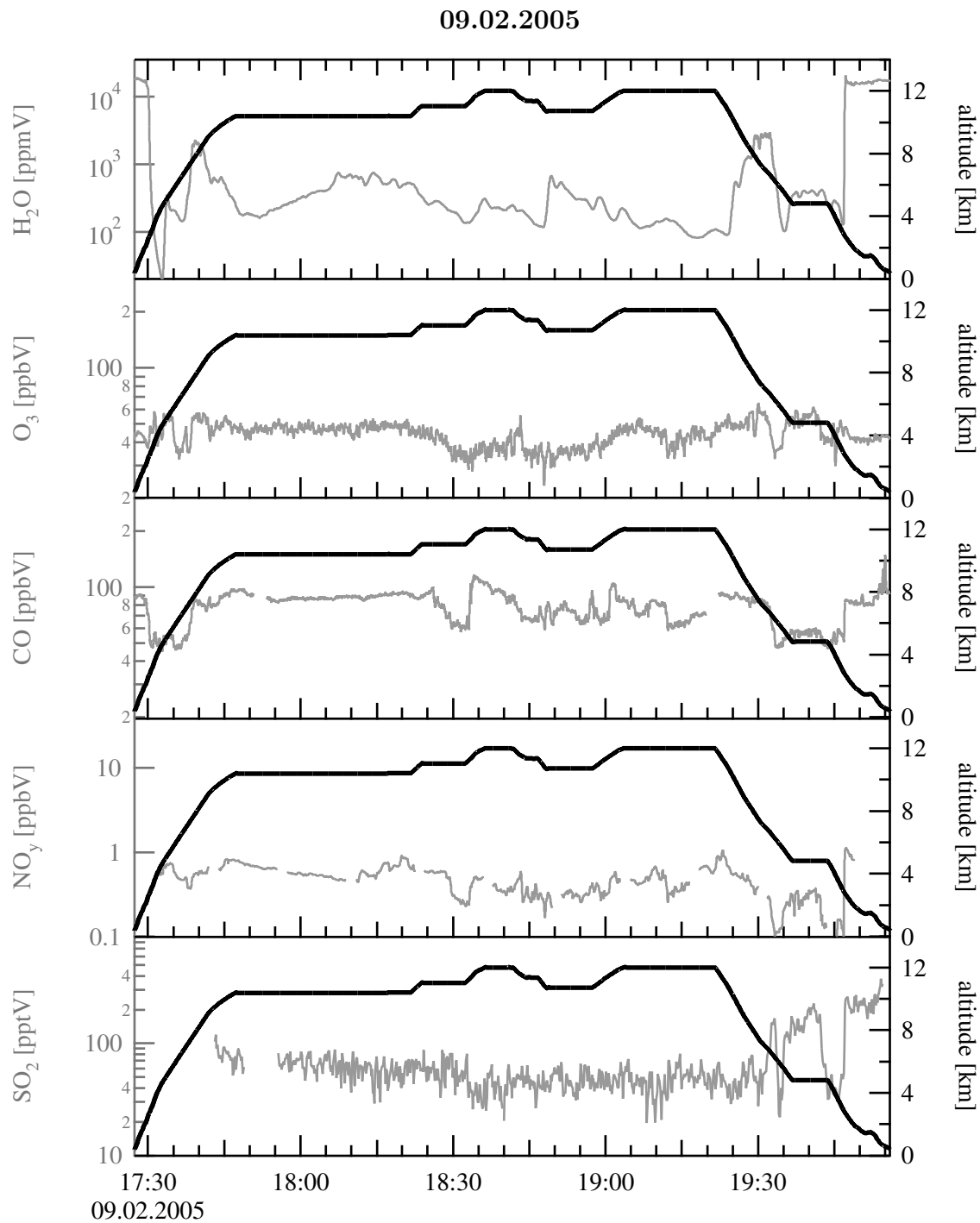


Abbildung 5.7: Alle Spurengasdaten 9. Februar 2005. SO₂-Daten: CIMS-Gerät, alle anderen Daten: DLR.

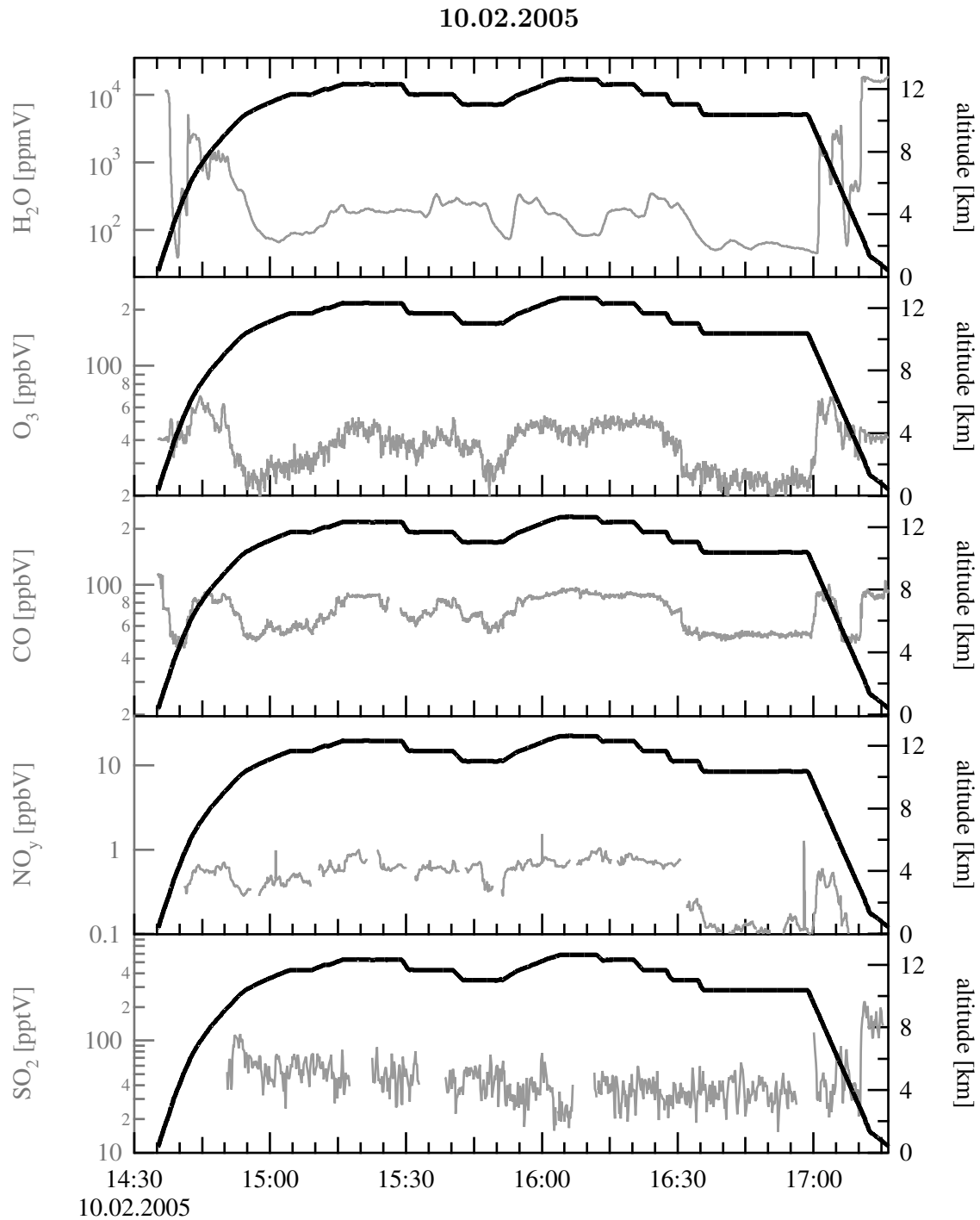


Abbildung 5.8: Alle Spurengasdaten 10. Februar 2005. SO₂-Daten: CIMS-Gerät, alle anderen Daten: DLR.

der NO_y -Molfraktion zu sehen, während CO und SO_2 kaum variieren. Auch diese Luftmassen könnten durch Gewitteraktivität beeinflusst worden sein, da sich in der Nacht vor dem Flug über Nordargentinien ein großer Konvektionskomplex gebildet hatte (siehe Kapitel 5.5, Abbildung 5.25).

Im zweiten Flugabschnitt über 8 km Höhe am 7. Februar sind sowohl CO als auch NO_y weitgehend konstant, während die SO_2 -Molfraktion ausgeprägte Schwankungen zeigt. Eine ähnliche Situation zeigt sich am 8. Februar, wo die erhöhten SO_2 -Werte zwischen 4 und 8 km Höhe von erhöhtem Wasserdampf begleitet sind, NO_y und CO aber abnehmen. Am 9. und 10. Februar ist dagegen sowohl eine Erhöhung der SO_2 -Molfraktion als auch von NO_y , CO, O_3 und H_2O zu beobachten. Dies weist auf Verbrennungsquellen und auf konvektiven Transport aus der Grenzschicht hin.

5.3 Ferntransport von Schwefeldioxid

5.3.1 Trajektorienrechnungen mit HYSPLIT

HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) ist ein Modell für Trajektorienrechnungen [Dra98, Dra03]. Die räumliche Auflösung der zugrundeliegenden meteorologischen Daten (FNL-Archiv des National Weather's Service Center for Environmental Prediction) beträgt 1×1 Grad. Vorgegeben werden Höhe und geographische Koordinaten des Trajektorienendpunkts sowie das Datum und die Uhrzeit (stundengenau). Von diesem Punkt ausgehend können Trajektorien bis zu 315 Stunden zurückgerechnet werden.

Abbildung 5.9 zeigt solche Trajektorien für zwei verschiedene Situationen in der Grenzschicht. Dargestellt sind die Luftmassenzugbahnen über dem südamerikanischen Kontinent und Vertikalschnitte durch die Trajektorien. Die Höhe ist indirekt als Druck in hPa angegeben, die Trajektorienendpunkte entsprechen einer Höhe von 1000 m. Die Grenzschicht reichte bis ca. 700 hPa, die Tropopause lag bei ca. 100 hPa. Entlang der Trajektorie, die 200 h zurückgeht, sind in Abständen von 12 h Markierungen eingezeichnet.

Am 9. Februar (Abbildung 5.9 oben) kam die Luft aus Südosten von der Küste aus der Gegend um São Paulo, einer stark verschmutzten Industrieregion. Sie war etwa zwei Tage unterwegs und befand sich in dieser Zeit immer innerhalb der Grenzschicht. Außer am 5. Februar war dies auch die Situation bei den Grenzschichtflugabschnitten an den anderen Flugtagen 7., 8. und 10. Februar. Die SO_2 -Wert in der Grenzschicht liegen an diesen Tagen zwischen 200 pptV und 700 pptV. Am 5. Februar (Abbildung 5.9 unten) kamen die Grenzschichtluftmassen, die die Falcon bei der Landung in Araçatuba gegen 21:00 UTC durchflog, mit nur geringen Höhenvariationen aus Norden. Die SO_2 -Molfraktion in der Grenzschicht ist mit einem Maximalwert von 145 pptV in 850 m Höhe etwas geringer als an den anderen Flugtagen. In der Zeitreihe in Abbildung 5.2 ist beim Eintritt in die Grenzschicht ein kontinuierlicher Anstieg der SO_2 -Molfraktion zu sehen. Dies zeigen auch Wasserdampf und CO in Abbildung 5.4 im Gegensatz zum stufenartigen Anstieg während der vier anderen Flüge.

Abbildung 5.10 zeigt als Beispiel aus größerer Höhe eine Trajektorie für den 8. Februar, 15:00 UTC. Die Flughöhe der Falcon betrug 12 630 m (193 hPa), die SO_2 -Molfraktion war mit Werten zwischen 20 pptV und 40 pptV gering. Auch NO_y , CO und O_3 zeigen während dieses Flugabschnitts nur wenig Variabilität. Die Rechnung reicht 200 h zurück bis zum 1. Februar. Die Luftmassen näherten sich dem Messort von Südwesten und befanden sich während dieser Zeit zumeist in großen Höhen über dem Kontinent. Die Zugbahnen beschreiben einen Kreis

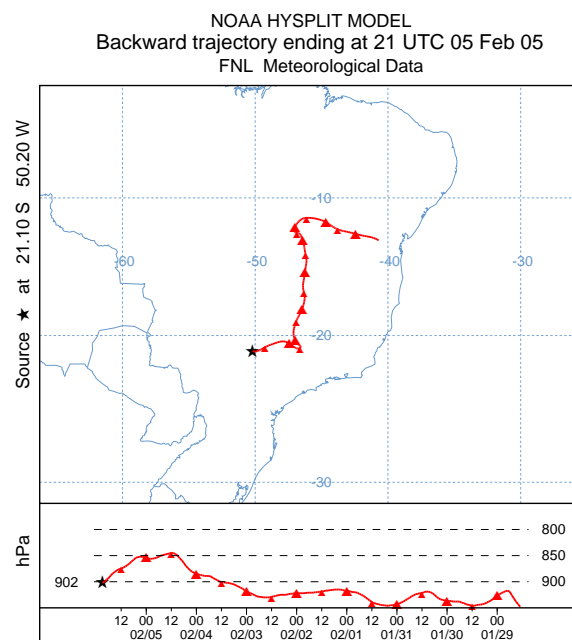
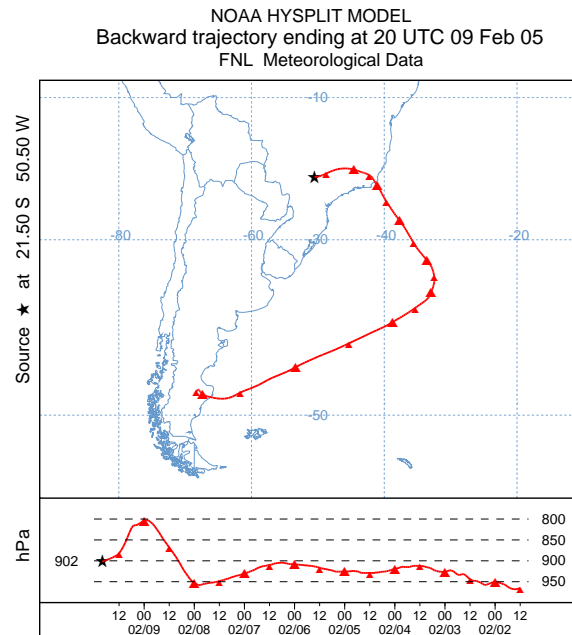


Abbildung 5.9: HYSPLIT-Rückwärtstrajektorien für 9. Februar 2005, 20:00 UTC (oben) und 5. Februar 2005, 21:00 UTC (unten). Gezeigt sind die Zugbahnen der Luftmassen und das dazugehörige Vertikalprofil. Am 9. Februar kam die Luft aus Südosten aus der Gegend um São Paulo, am 5. Februar aus Norden aus dem Landesinneren.

um Paraguay und Südbolivien. Die Ursache dieser Kreisbewegung ist das bolivianische Hoch, ein charakteristisches Phänomen während des Sommers über Südamerika von Dezember bis März. Es entsteht über Bolivien durch Konvektion über dem Amazonasbecken [Len97]. Das Hoch drängt die im Winter dominierenden starken Westwinde in der mittleren und oberen Troposphäre nach Süden und bewirkt eine langsamere östliche Luftströmung an seiner Nordseite.

Ähnlich wie in Abbildung 5.10 verläuft auch die Trajektorie für 7. Februar 17:00 UTC in Abbildung 5.11 in einem Bogen um das Bolivien-Hoch und erreicht den Messort von Südwesten kommend. Die Flughöhe der Falcon war 12 000 m (212 hPa), um 16:45 war eine SO₂-Erhöhung zu beobachten. Ähnliche Trajektorien ergeben sich für weitere Positionen an denen zwischen 16:30 und 17:30 Luftmassen mit erhöhter SO₂-Molfraktion bis zu 260 pptV durchflogen wurden. Im Gegensatz dazu lagen die SO₂-Molfraktionen am 8. Februar, an dem die Luftmassenzugbahnen ebenfalls diesen Verlauf hatten, oberhalb von 10 000 m immer unter 100 pptV. Die aus Südwesten kommenden Luftmassen enthielten trotz ähnlicher Trajektorien sehr unterschiedliche SO₂-Molfraktionen.

SO₂ wird im allgemeinen am Boden emittiert. Die Emission in großen Höhen spielt abseits der wichtigen Flugrouten keine Rolle. Die reinen Trajektorienrechnungen berücksichtigen allerdings nicht die Verteilung von Emissionsquellen am Boden, so dass die Herkunft des beobachteten SO₂ unsicher bleibt. Wegen seiner Löslichkeit in Wolkentröpfchen hat SO₂ in der Troposphäre bei hohem Wasserdampfgehalt nur eine kurze Lebensdauer. Daher muß es schnell nach oben transportiert worden sein und in großen Mengen emittiert worden sein, um in 12 km Höhe Molfraktionen wie in der Grenzschicht zu erreichen. Ein effektiver Transportmechanismus ist Konvektion, die mit einer räumlichen Auflösung der meteorologischen Daten von 1 x 1 Grad nicht vollständig erfasst wird, da nur größere konvektive Systeme eine solche Ausdehnung haben.

5.3.2 Das Modell FLEXPART

FLEXPART ist ein Lagrange-Modell zur Simulation des Transports von Spurenstoffen in der Atmosphäre [Sto02, Sto05]. Es berechnet den Transport infinitesimaler Luftpakete, sogenannter Testteilchen, entlang von Trajektorien. Dabei wird der Testteilchenstrom als Massenfluss behandelt. FLEXPART ist ein Teilchen-Dispersionsmodell, das im Gegensatz zu einfachen Trajektorienmodellen die Trajektorien einer sehr großen Zahl von Teilchen simuliert. Es berücksichtigt Ferntransport, Diffusion, Deposition und den radioaktiven Zerfall atmosphärischer Spurenstoffe sowie Parametrisierungen turbulenter und konvektiver Vorgänge. Mit dem Modell ist es möglich, die Ausbreitung von Emissionen zu simulieren und sogenannte Vorwärtstrajektorien zu berechnen. Es ist aber auch geeignet, um die Herkunft von Luftmassen zu bestimmen und Emissionsquellen zu ermitteln, und unterstützt so die Interpretation atmosphärischer Messungen.

Die Rechnungen benötigen meteorologische Daten wie Windfelder, Temperatur und Luftfeuchtigkeit oder entsprechende Vorhersagen als Ausgangspunkt. FLEXPART greift hierfür auf Analysen des European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) mit einer räumlichen Auflösung von 1 x 1 Grad zurück [Per05]. Um eine Verteilung von Quellen zu ermitteln, koppelt FLEXPART die meteorologischen Daten mit dem EDGAR Emissionskataster (Emission Database for Global Atmospheric Research) [Oli01]. Dieses Archiv beinhaltet anthropogene Emissionen verschiedener Gase wie z.B. CO₂, CH₄, CO, NO₂ und SO₂. Für

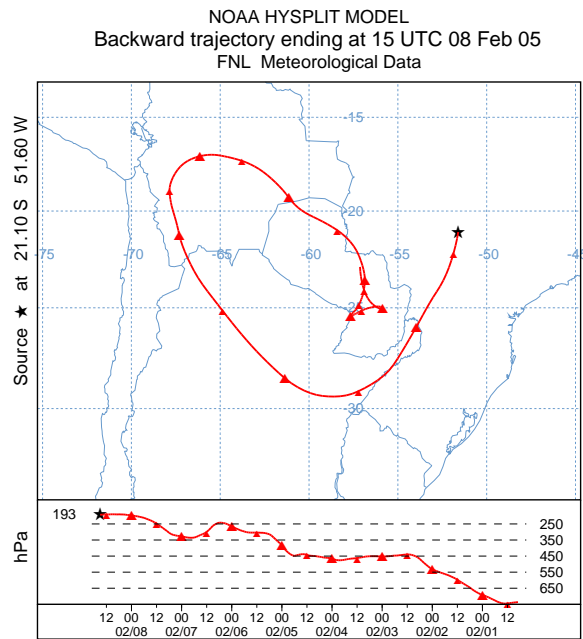


Abbildung 5.10: Beispiel einer Trajektorie für SO_2 -arme Luft in 12 630 m Flughöhe am 8. Februar um 15:00 UTC. Sowohl SO_2 als auch CO und NO_y sind während dieses Flugabschnitts niedrig und zeigen kaum Variationen (vgl. Abbildung 5.6).

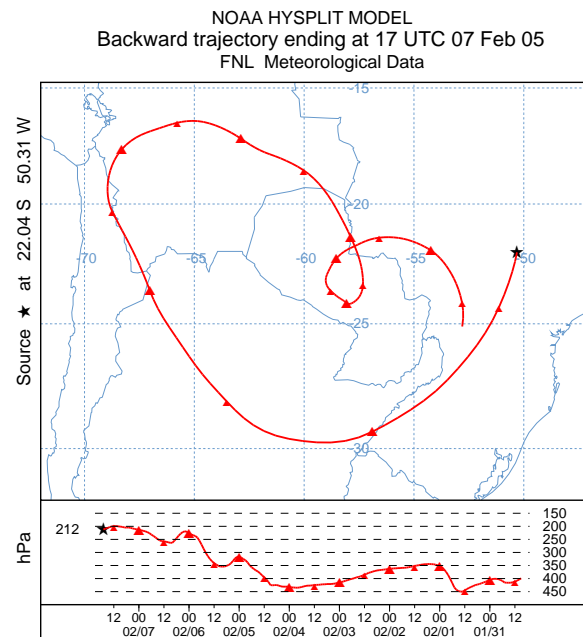


Abbildung 5.11: Beispiel einer Trajektorie für SO_2 -reiche Luft in 12 000 m Flughöhe am 7. Februar um 17:00 UTC. Im Gegensatz zu SO_2 zeigen weder CO noch NO_y eine Erhöhung (vgl. Abbildung 5.5).

jeden Spurenstoff ist für Gitterzellen der Kantenlänge 1 Grad die jährlich emittierte Menge gegeben. Alle Quellen sind in Klassen eingeteilt wie z.B. Verbrennung fossiler Brennstoffe, Biomassenverbrennung, Industrie, Landwirtschaft oder Stromerzeugung. Die neuesten Werte in dieser Datenbank sind für das Jahr 2000. Die Kombination der Testteilchentrajektorien mit dem Emissionskatalog liefert eine räumliche Verteilung von Quellen, sowie die Intensität, mit der eine bestimmte Gitterzelle zum Signal am Messort beigetragen hat. Nicht enthalten sind natürliche Verschmutzungsquellen wie Vulkane oder unregelmäßige Ereignisse wie Biomassenverbrennung, die vom EDGAR-Inventar, das Jahresmittelwerte enthält, nur unzureichend erfasst werden.

Ergebnis der Rechnungen ist eine Sensitivitätsfunktion, die angibt, wie stark eine Einheitsquelle zum Signal am Ort der Messung beitragen würde. Sie ist ein Maß für die Aufenthaltszeit Δt der Testteilchenmasse Δm in der Atmosphäre (footprint source receptor-relationship, in ps/kg). Je länger sich ein Luftpaket am Ort einer Emissionsquelle befindet, umso größer ist deren Beitrag. Durch Höhenintegration ergibt sich daraus die Aufenthaltsdauer der Luftpakete über einer Gitterzelle (column integrated source-receptor relationship, in ns m/kg). Sie kann als Wahrscheinlichkeit interpretiert werden, mit der ein Testteilchen vom Messort aus einer bestimmten Region stammt, enthält aber keine Information über die Höhe, in der sich ein Luftpaket befand. Die Faltung mit dem Emissionsfluss in ein Luftmassenvolumen (in kg/ns/m³) - also der tatsächlichen Quellenverteilung - liefert dann die räumliche Verteilung der beitragenden Quellen als Molfraktion pro Fläche (in ppbV/m²).

Alle FLEXPART-Rechnungen zur Auswertung der Messungen in Brasilien stammen von Andreas Stohl (Norsk institutt for luftforskning (NILU)). Sie wurden mit jeweils 40 000 Testteilchen durchgeführt. Von der Position des Flugzeugs ausgehend wurde 20 Tage lang zurückgerechnet. Die Zeitauflösung entlang der Flugbahn liegt unter 2 Minuten. Die Rechnungen liefern die Quellenverteilung für CO, NO₂ und SO₂ sowie eine Vorhersage der Konzentrationen dieser Spurenstoffe während der Messflüge. FLEXPART behandelt SO₂ als chemisch inert. Tatsächlich aber reagiert SO₂ in der Gasphase mit OH-Radikalen und wird zu gasförmiger Schwefelsäure umgewandelt, oder es löst sich in Wolkenröpfchen und reagiert in der flüssigen Phase mit H₂O₂. Diese SO₂-Verluste sind im Modell nicht berücksichtigt. Daher ist zu erwarten, dass FLEXPART die SO₂-Konzentration überschätzt. Auch die NO- bzw. NO_y-Produktion durch Blitze ist in FLEXPART nicht enthalten.

5.3.3 Ergebnisse der FLEXPART-Simulationen

Abbildung 5.12 vergleicht die gemessenen SO₂-Molfraktionen mit den Ergebnissen der FLEXPART-Rechnungen, Abbildung 5.13 zeigt die berechneten Zeitreihen eingeteilt in zwei Altersklassen: SO₂, das bis zu 5 Tage vor dem betreffenden Flug emittiert worden ist (helle Kurve) und SO₂, das sich bis zu 20 Tage in der Atmosphäre befunden hatte (dunkle Kurve).

Das Modell überschätzt die SO₂-Molfraktion teilweise um mehr als eine Größenordnung, da keine SO₂-Senken berücksichtigt sind. Außer für den 5. Februar sagt es vorwiegend „junges“ SO₂ voraus. Im Vergleich zu den anderen Flugtagen sieht FLEXPART am 5. Februar in grober Übereinstimmung mit den Messdaten relativ wenig Variation. Oberhalb der Grenzschicht sind mehr als 80 % des SO₂ älter als fünf Tage, in der Grenzschicht nur etwa 10 %. Dies gilt auch für alle anderen Flüge. An den anderen Flugtagen ist jedoch der größte Teil des SO₂ auch außerhalb der Grenzschicht weniger als fünf Tage alt. Mit längere Transportzeit wird durch Wolkenprozesse und Reaktion mit OH mehr SO₂ abgebaut, so dass eine zunehmende

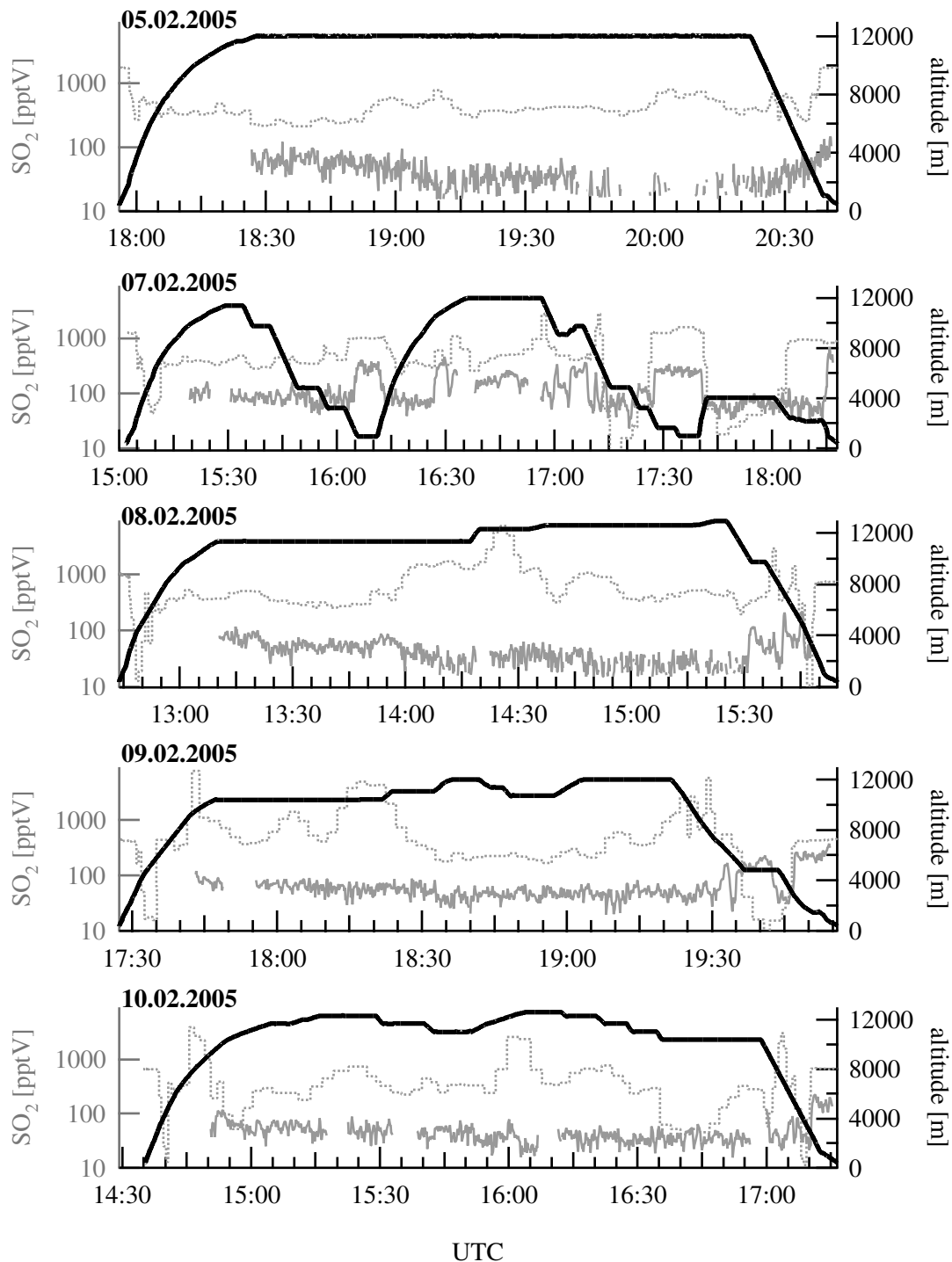


Abbildung 5.12: Vergleich der von der Falcon aus gemessenen SO₂-Molfraktion (grau, durchgezogene Linie) mit der von FLEXPART berechneten (grau, gepunktete Linie). Miteingezeichnet ist die Flughöhe (schwarz). (Rechnungen: Andreas Stohl, NILU)

Diskrepanz zwischen Modell und Messung zu erwarten ist.

Den Verlauf der SO_2 -Molfraktion am 7. Februar gibt FLEXPART qualitativ recht gut wieder. Zwischen 17:15 und 17:20 sowie zwischen 17:45 und 18:00 unterschätzt das Modell jedoch die SO_2 -Molfraktion. Dies ist auch am 8., 9. und 10. Februar kurz vor dem Eintreten in die Grenzschicht in einer Höhe von ca. 4 km der Fall. Tatsächlich ist in den Zeitreihen knapp oberhalb der Grenzschicht eine kurzzeitige Verringerung der SO_2 -Molfraktion zu beobachten. In Übereinstimmung mit den Messungen sagt FLEXPART an diesen Stellen auch geringere NO_2 - und CO -Molfraktionen voraus. Am 9. Februar erstreckt sich in der FLEXPART-Zeitreihe dieses SO_2 -Minimum jedoch über einen längeren Zeitraum. Die gemessene SO_2 -Molfraktion ist dabei ebenso wie NO_y und in geringerem Maße auch CO in diesem Abschnitt erhöht (siehe auch Abbildung 5.7) und weist vor dem Eintritt in die Grenzschicht nur ein schmales Minimum auf.

Am 8., 9. und 10. Februar sieht FLEXPART mehrfach deutliche SO_2 -Erhöhungen oberhalb von 10 km Höhe, die in den gemessenen Zeitreihen nicht auftreten. Es sieht übereinstimmend mit den Messdaten auch SO_2 -reiche Schichten während der Landeanflüge, allerdings nicht immer zur gleichen Zeit bzw. in der gleichen Höhe wie das CIMS-Gerät. Auffallend ist dies besonders am 9. Februar gegen 19:30. In den Simulationen ist eine deutliche Symmetrie zwischen Beginn und Ende der Flüge zu erkennen, wie sie zum Teil auch im CO -Verlauf zu sehen ist (vgl. Abbildungen 5.4 - 5.8).

Die Unterschiede zwischen den Modellvorhersagen und den Messungen sind vor allem darauf zurückzuführen, dass im FLEXPART-Modell keine SO_2 -Verlustprozesse enthalten sind. Dies sind im wesentlichen die Reaktion von SO_2 mit OH , die nach dem Stockwell-Calvert-Mechanismus nach Reaktion 2.1 bis 2.3 zur Bildung gasförmiger Schwefelsäure führt, und die Oxidation in der Flüssigphase. Da SO_2 wasserlöslich ist, löst es sich in Wolkentröpfchen und reagiert mit H_2O_2 , wobei schließlich Sulfationen gebildet werden. Während SO_2 in Wassertröpfchen gelöst werden kann, wird es von Eiswolken nicht aufgenommen. Die bessere Übereinstimmung am 7. Februar im Vergleich zu den anderen Messtagen deutet auf geringere SO_2 -Verluste beim Transport hin. Mögliche Ursachen dafür sind eine geringere OH -Konzentration entlang der Trajektorie und wenig Kontakt mit Wasserwolken.

In Übereinstimmung mit den HYSPLIT-Trajektorien (vgl. Abbildung 5.9) ergeben für die Grenzschicht-Flugabschnitte auch die FLEXPART-Rechnungen Luftmassenzugbahnen (column integrated source-receptor relationship) von Osten auf Araçatuba zu. Abbildung 5.14 (oben) zeigt dies für den 9. Februar (19:56, 961 hPa), der die Standardsituation repräsentiert. Mit Ausnahme des 5. Februar hatten alle Grenzschichttrajektorien diesen Verlauf. Die Position der Falcon ist mit einem Stern gekennzeichnet. Die Zahlen geben im Abstand von Tagen an, wo sich das Zentrum der Trajektorienschärpe befand. Vom Atlantik kommend überquerte die Luft die Region um die Großstädte São Paulo und Rio de Janeiro und erreichte ca. zwei Tage später die Gegend um Araçatuba. Nach FLEXPART trägt die Küstenregion beträchtlich zum gemessenen SO_2 bei. Die Quellenverteilung in Abbildung 5.15 zeigt zusätzlich zur lokalen Verschmutzung einen großen Beitrag der Gitterzelle, in der sich São Paulo befindet. Abbildung 5.14 (unten) zeigt die entsprechende Rechnung für den 5. Februar 20:42. Es ist eine Nord- und eine Ostkomponente zu erkennen.

Oberhalb der Grenzschicht in Höhen um 4 km sagt FLEXPART an allen Tagen SO_2 -Minima voraus. Die entsprechenden Trajektorien - in Abbildung 5.16 ein Beispiel für den 9. Februar, 19:38 UTC (554 hPa) - kommen aus Westen vom Pazifik, überqueren den südamerikanischen Kontinent im südlichen Argentinien und verlaufen anschließend parallel zur

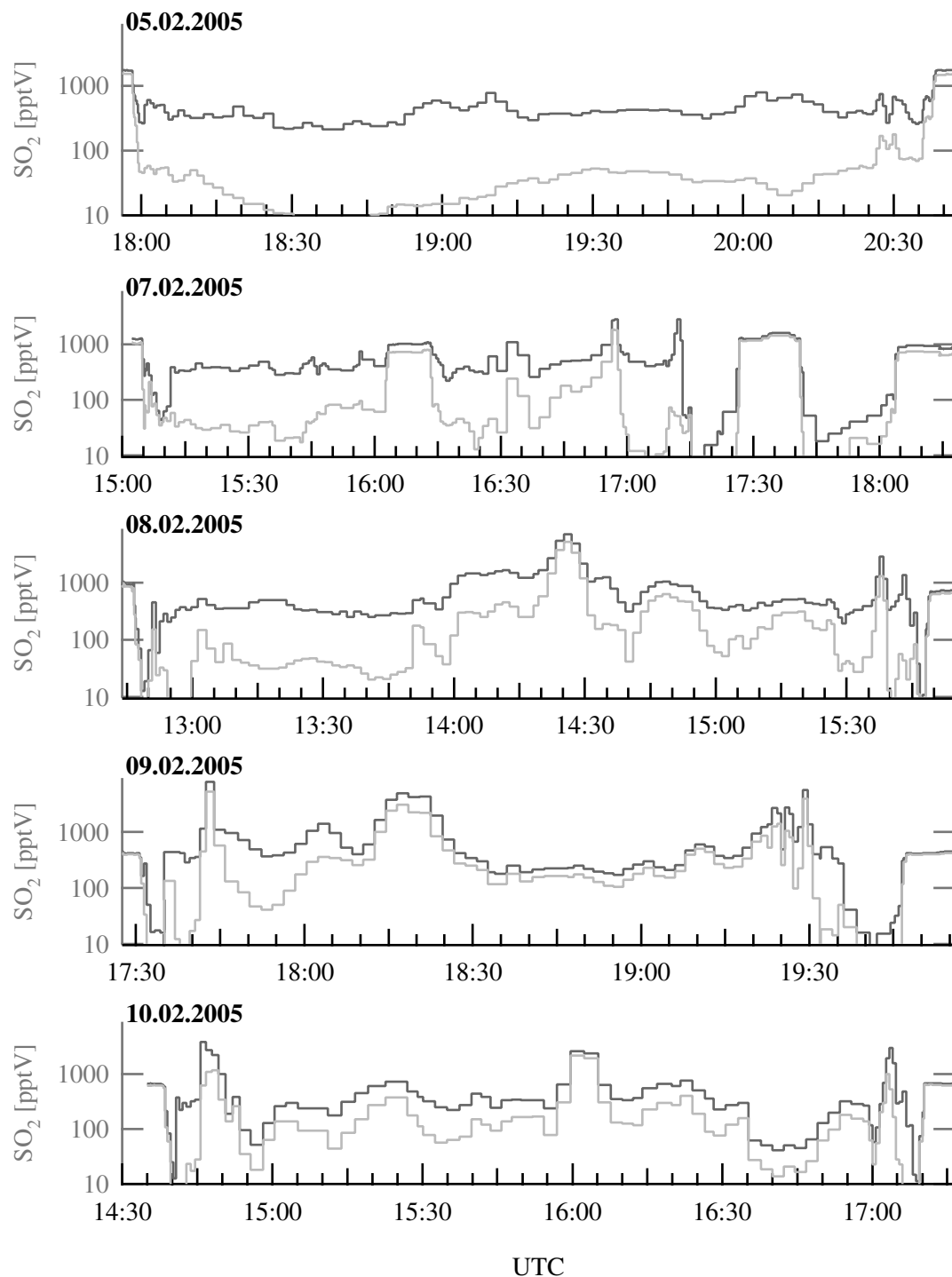


Abbildung 5.13: Alter des mit FLEXPART berechneten SO₂. Die helle Kurve stellt den Teil dar, der bis zu 5 Tage alt ist, die dunklere Kurve den Teil, seit dessen Emission bis zu 20 Tage vergangen sind. (Rechnungen: Andreas Stohl, NILU)

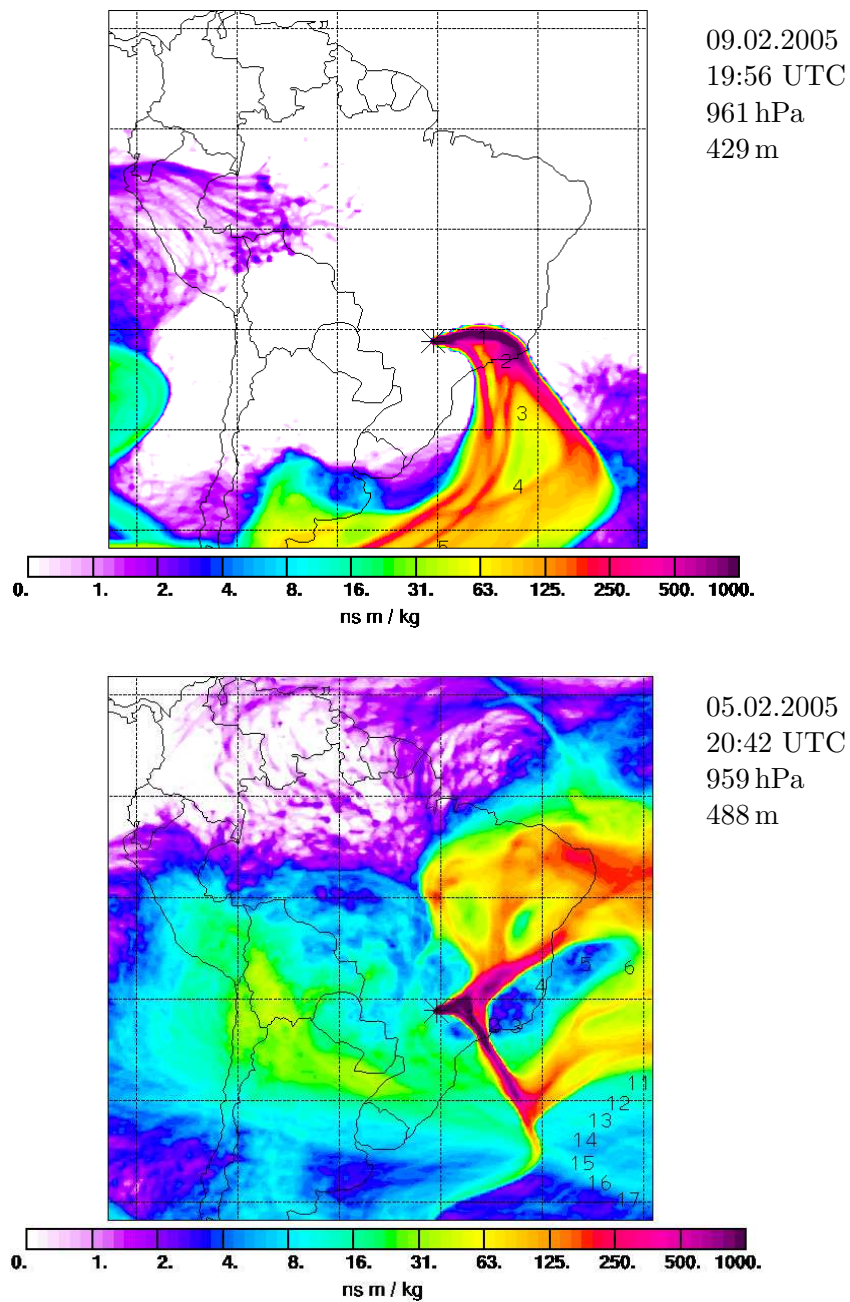


Abbildung 5.14: Herkunft der vor der Landung durchflogenen Grenzschicht-Luftmassen nach dem FLEXPART-Modell (column integrated source receptor relationship) für 9. Februar 19:56 (oben) und 5. Februar 20:42 (unten). Der Stern bezeichnet die Position der Falcon, die Zahlen geben im Abstand von Tagen an, wo sich das Zentrum der Trajektorienchar befand. (Rechnungen und Bilder: Andreas Stohl, NILU).

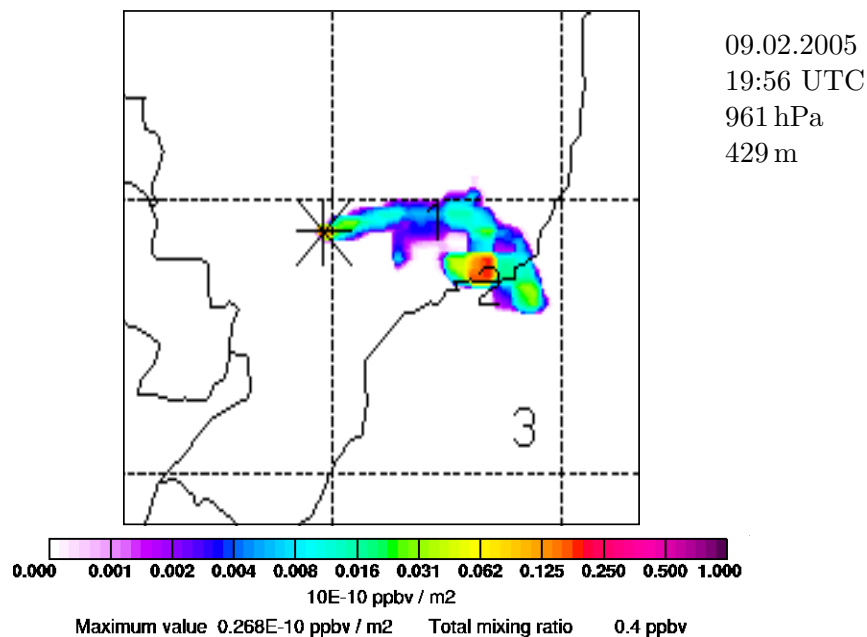


Abbildung 5.15: FLEXPART-SO₂-Quellenverteilung für 9. Februar 19:56. Neben lokalen Quellen trägt vor allem der Ballungsraum São Paulo bei. (Rechnung und Bild: Andreas Stohl, NILU).

Ostküste nach Norden. Sie haben einen ähnlichen Verlauf wie die Zugbahnen der Grenzschichtluftmassen (vgl. Abbildung 5.14 oben), aber sie treffen südwestlich von São Paulo auf die Küste, wo sich keine größeren SO₂-Quellen befinden. Die Luftmassen befinden sich immer in Höhen über 5 km und sinken etwas ab, sobald sie über Land sind. Die Luftmassenbewegung ist sehr schnell, nach dem Modell dauert der Transport von der chilenischen Westküste zum Messgebiet nur etwa vier Tage. Neben einer Verringerung der SO₂-Molfraktion sagt FLEXPART für diese Flugabschnitte auch Minima in CO und NO₂ voraus.

Am 9. Februar war der Landeanflug der Falcon von einem längeren Aufenthalt auf 4825 m unterbrochen. Für das Höhenintervall von 6000 - 3000 m, in dem sich die Falcon ca. 13 Minuten lang aufhielt, ergeben die FLEXPART-Rechnungen keinen SO₂-, NO_y- oder CO-Beitrag. In den Spurengaszeitreihen ist zwar eine Verringerung der Molfraktion zu sehen, jedoch unterbrochen von einem breiten Maximum, in dem H₂O, O₃, CO, NO_y und SO₂ zunehmen (vgl. Abbildung 5.7). Dies ist ein Hinweis auf lokale, kleinskalige Konvektion, die vom Modell nicht erfasst wird.

In Übereinstimmung mit den Messungen sieht auch das FLEXPART-Modell häufig SO₂-Erhöhungen in Höhen über 8 km. Maxima von 3000-7000 pptV überlagern einen SO₂-Hintergrund von 200-300 pptV. Abbildung 5.17 zeigt als Beispiel entsprechender Trajektorien eine Simulation für 7. Februar, 17:04 (315 hPa). Wie schon in den HYSPLIT-Trajektorien ist eine Luftmassenzirkulation um das Bolivien-Hoch zu sehen. Luft aus dem Amazonasbecken überquert Nordbolivien und Südperu, wird an der Küste nach Süden abgelenkt und strömt erneut über den Kontinent. Nach FLEXPART ist dieser Verlauf zwar typisch für SO₂-reiche Luftmassen, aber auch SO₂-arme Luft kann vom Bolivien-Hoch beeinflusst sein und ähnliche

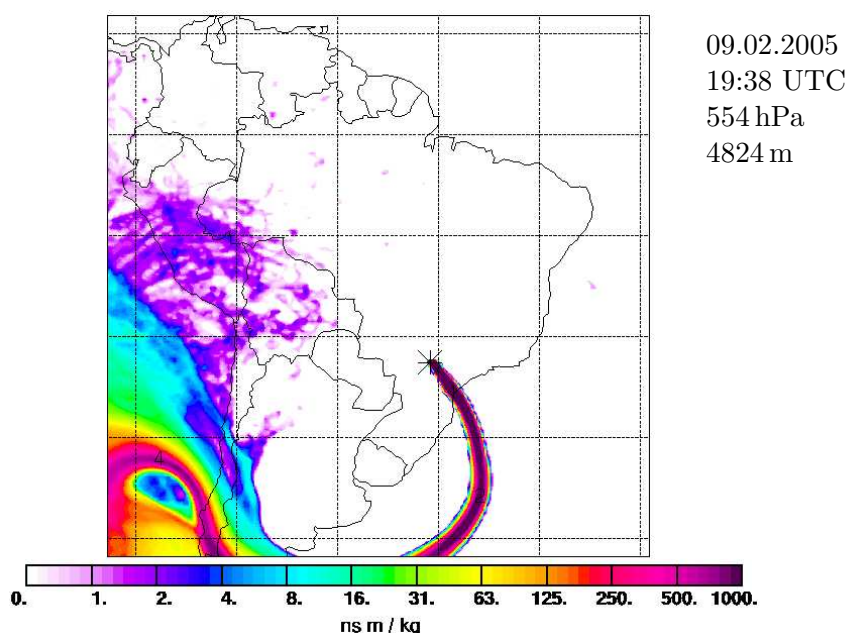


Abbildung 5.16: FLEXPART-Trajektorien (column integrated source receptor relationship) für 9. Februar 19:38 (554 hPa). (Rechnung und Bild: Andreas Stohl, NILU).

Zugbahnen haben.

Die Abbildungen 5.18 bis 5.20 zeigen die von FLEXPART für den 7. Februar 17:04 UTC berechneten Verteilungen der SO_2 -, CO - und NO_2 -Quellen, deren Emissionen die Luft am Messort beeinflussten. SO_2 und NO_2 stammen aus wenigen isolierten Gitterzellen. Die CO -Quellen sind dagegen über eine große Fläche verteilt und die einzelnen Gitterzellen tragen nur wenig bei. Auffallend sind einige Städte an der brasilianischen Küste, Asunción in Paraguay, zwei Zellen in Ecuador und Venezuela (vermutlich die Städte Quito und Caracas), sowie eine Quelle an der Grenze zwischen Peru und Bolivien. Diese Gitterzellen fallen auch in der SO_2 - und NO_2 -Quellverteilung auf. Die dominanten CO -Quellen sind auch die wesentlichen NO_2 -Quellen. Der stärkste SO_2 -Beitrag stammt dagegen von einer Gitterzelle in Nordchile (Koordinaten 69W, 23S), die nur schwach als CO - und nicht als NO_2 -Quelle auffällt. Das gleiche gilt für eine Gitterzelle in Südperu, die einen etwas schwächeren Beitrag liefert. Die Entfernung zum Messort beträgt je nach Zugbahn der Luftmassen 2000-3000 km. Nach FLEXPART dauert es etwa sechs Tage bis die Luftmassen von Nordchile aus Südbrasilien erreichen.

In der Gasphase wird SO_2 durch Reaktion mit OH-Radikalen aus der Atmosphäre entfernt. Dabei entsteht nach Gleichung 2.1 HSO_3 und daraus schließlich gasförmige Schwefelsäure. Der Ratenkoeffizient der Reaktion mit OH beträgt $k = 1.5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Rei94]. Für die Lebensdauer τ von SO_2 gegenüber der Reaktion mit OH gilt:

$$\tau = (k \cdot [\text{OH}])^{-1} \quad (5.5)$$

Nach dieser Zeit ist die Menge des anfänglich vorhandenen SO_2 auf 1/e abgesunken. Für eine OH-Konzentration von $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ [Law01] beträgt sie $3 \cdot 10^5 \text{ s}$. Quelle der OH-Radikale ist

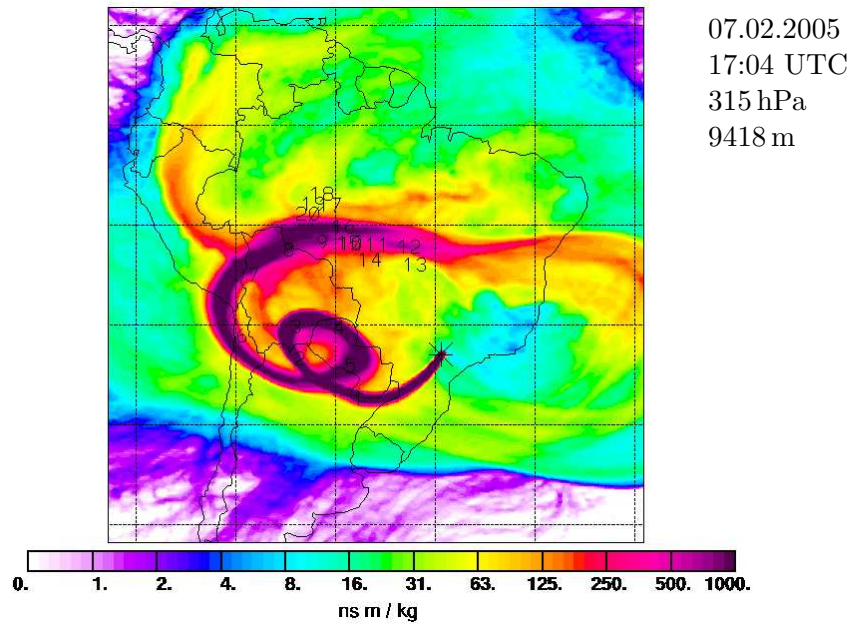


Abbildung 5.17: FLEXPART-Trajektorien (column integrated source receptor relationship) für 7. Februar 17:04 (315 hPa). (Rechnung und Bild: Andreas Stohl, NILU).

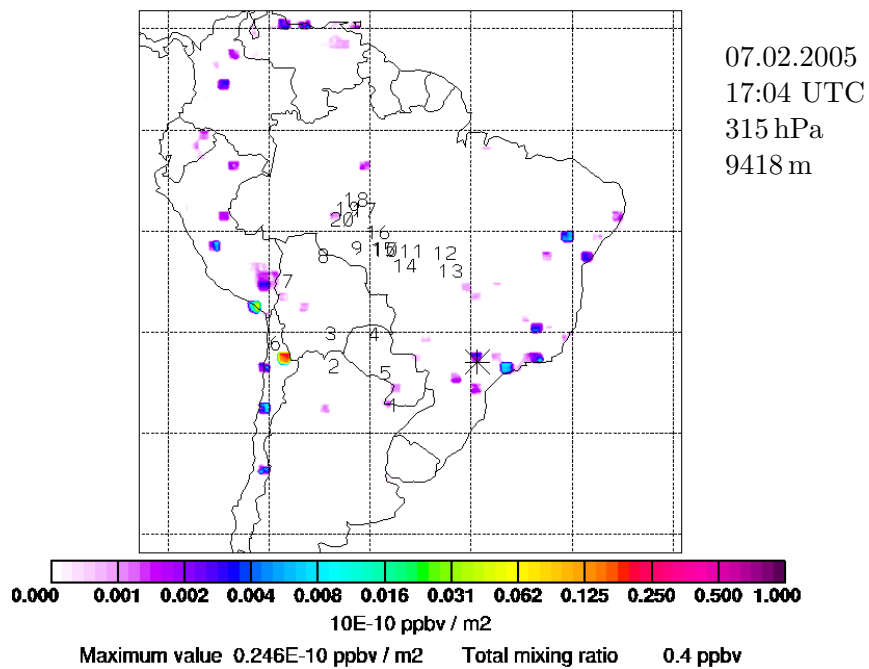


Abbildung 5.18: Verteilung der SO₂-Quellenbeiträge nach dem FLEXPART-Modell für 7. Februar 17:04 UTC. Der dominante SO₂-Beitrag stammt aus einer Gitterzelle in Nordchile. (Bild und Rechnung: Andreas Stohl, NILU).

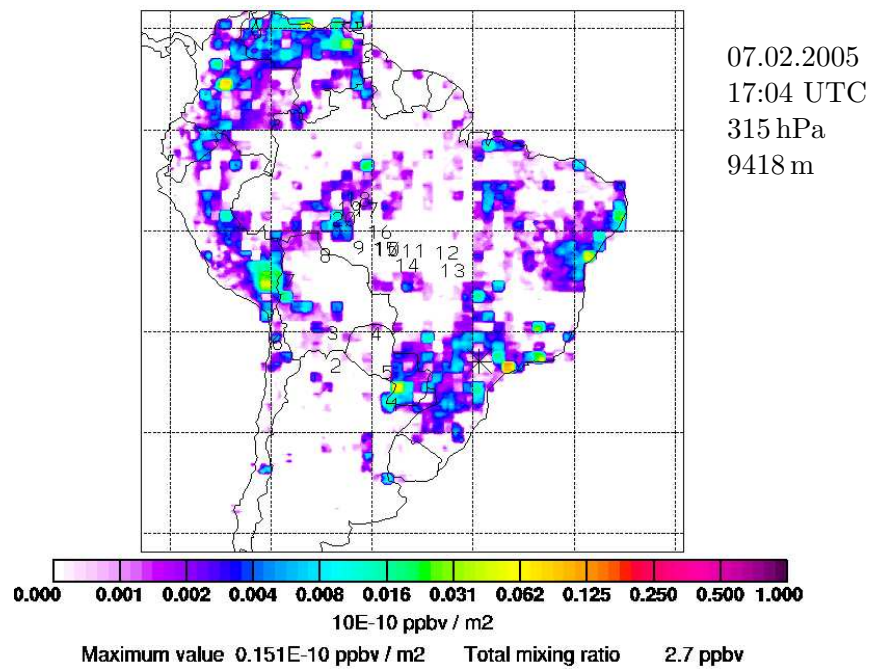


Abbildung 5.19: Verteilung der CO-Quellenbeiträge nach dem FLEXPART-Modell für 7. Februar 17:04 UTC. Die starke SO₂-Quelle ist als CO-Quelle nur schwach. (Bild und Rechnung: Andreas Stohl, NILU).

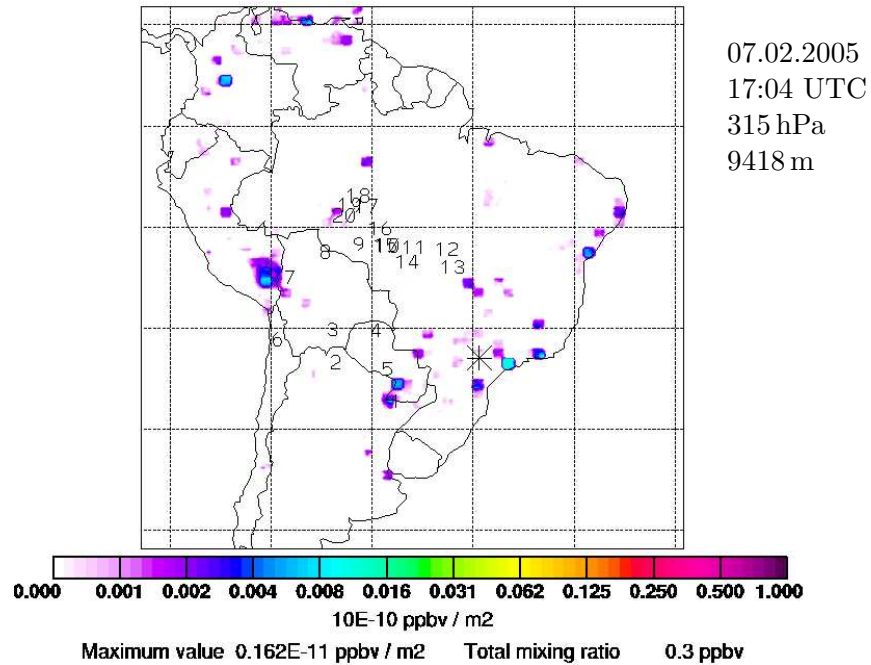


Abbildung 5.20: Verteilung der NO₂-Quellenbeiträge nach dem FLEXPART-Modell für 7. Februar 17:04 UTC. Die starke SO₂-Quelle trägt als NO₂-Quelle nicht bei. (Bild und Rechnung: Andreas Stohl, NILU).

die Photolyse von Ozon und die anschließende Reaktion atomaren Sauerstoffs mit Wassermolekülen. Sie werden daher nur tagsüber gebildet und nur, wenn die einfallende Sonnenstrahlung nicht durch Wolken absorbiert oder reflektiert wird. Bei einer mittleren Sonnenscheindauer von 10 h pro Tag entspricht $\tau = 3 \cdot 10^5$ s einer Lebensdauer von neun Tagen. Wird kein SO₂ durch Wolkenprozesse entfernt, ist seine Aufenthaltsdauer in der Atmosphäre vergleichbar mit der mit FLEXPART berechneten Transportzeit von sechs Tagen.

Das Modell kann zwar die Herkunft der SO₂-haltigen Luftmassen berechnen, jedoch nicht vollständig die Frage beantworten, welcher Art die SO₂-Quellen sind, und wie bodennah emittiertes SO₂ nach oben transportiert wird. Um in der oberen Troposphäre SO₂-Werte zu erreichen, die ähnlich hoch sind wie in der lokalen Grenzschicht, müssen ursprünglich sehr große Mengen SO₂ emittiert worden sein. An der Pazifikküste ist wegen der kalten Meeresströmungen eine Inversion zu beobachten, die an der Küste bis 1 km hoch reicht und Vertikalaustausch unterdrückt. SO₂-Quellen am Westhang der Anden könnten sich aber bereits außerhalb der Grenzschicht bzw. oberhalb der Inversion befinden. Entlang der Zentralanden tritt vor allem über dem Altiplano zwischen Dezember und Februar häufig hochreichende Konvektion auf, die als Transportmechanismus infrage kommt [Gar99, Gar03].

5.4 Schwefeldioxidquellen

5.4.1 Schwefeldioxidemissionen in Lateinamerika

Die Inventarisierung von SO₂-Emissionen ist mit großen Unsicherheiten behaftet und die Abschätzungen der Emissionen in Lateinamerika verschiedener Autoren in Tabelle 5.2 unterscheiden sich deutlich. Möglicherweise war das Maximum der lateinamerikanischen Emissionen bereits 1999 erreicht [Ste05]. Der Anteil Lateinamerikas an den weltweiten Emissionen nimmt in allen Studien zu (vgl. auch Tabelle 2.2).

Die Länder mit den höchsten Emissionswerten Lateinamerikas sind Chile, Mexiko, Brasilien und Peru. Aufgeteilt nach SO₂-Quellen liefern die Hauptbeiträge die Nichteisenindustrie (35 %), Stromerzeugung (20 %), Biomassenverbrennung (12 %) und industrielle Verbrennungsprozesse (10 %). Weltweit stammt dagegen mit 36 % der größte Beitrag aus der Stromerzeugung, die Nichteisenindustrie trägt 14 % bei (alle Zahlen für das Jahr 2000 nach [Oli01]). Emissionskataster berücksichtigen kaum jahreszeitliche Schwankungen. Diese können sehr groß sein und regional sehr unterschiedlich, z.B. bei Waldbränden oder der Stromerzeugung [Smi01]. Auch die SO₂-Senken variieren zeitlich, z.B. der Abbau durch die Reaktion mit OH, dessen Konzentration in der Atmosphäre von der Sonneneinstrahlung abhängt.

Nicht katalogisierbar und gerade wegen ihres unregelmäßigen Charakters von Bedeutung sind SO₂-Emissionen aus Vulkanen. Vulkaneruptionen können große Mengen SO₂ in die obere Troposphäre oder die Stratosphäre bringen, wo sie die Bildung von Aerosolen fördern. Aktive Vulkane befinden sich in Lateinamerika in den Anden, in Mittelamerika und am Ostrand der Karibik.

5.4.2 Emissionen aus der Kupferverhüttung

Das Modell FLEXPART erklärt die ausgeprägten SO₂-reichen Schichten über Südbrasilien zwischen 4 und 12 km Höhe mit starken SO₂-Quellen in Nordchile und Südperu. Diese Quellen treten als CO- und NO₂-Quellen nur schwach in Erscheinung (vgl. Abbildungen 5.18

Quelle (Inventar)		1985	1990	1995	1999	2000
Olivier et al. (EDGAR)	[Oli01]	-	13.2	10.1	-	12.9
Smith et al.	[Smi01]	15.0	16.5	17.7	-	20.1
Stern	[Ste05]	12.6	13.2	15.0	18.6	17.5

Tabelle 5.2: Verschiedene Abschätzungen der anthropogenen Schwefeldioxidemissionen in Lateinamerika in Tg/a von 1985 bis 2000.

bis 5.20). Grundlage der Rechnungen sind Emissionsdaten aus dem Emissionskataster EDGAR [Oli01]. Das Inventar enthält Spurengasemissionen mit einer räumlichen Auflösung von 1×1 Grad. Die Einteilung der berücksichtigten Quellen in verschiedene Kategorien erlaubt begrenzt Rückschlüsse auf die Herkunft des innerhalb einer Gitterzelle emittierten SO_2 .

Abbildung 5.21 zeigt alle SO_2 -Emissionen zwischen 10 S und 30 S und 80 W und 60 W, die in die FLEXPART-Rechnungen eingehen (oben). Darin enthalten sind auch Emissionen der Einzelkategorie Nichteisenindustrie (non-ferrous industry, I20) in Abbildung 5.21 (unten). Diese Kategorie enthält die Emissionen der Kupfer-, Blei-, Zink- und Aluminiumindustrie. Diese Metalle werden vor allem in Form von Sulfiden abgebaut, Kupfer z.B. häufig als Cu_2S . Bei der Verarbeitung des Erzes wird Schwefel in Form von Schwefeldioxid frei.

Eindrucksvoll belegt dies Abbildung 5.22, eine Aufnahme des Ozone Monitoring Instruments (OMI) vom Satelliten Aura aus [NAS06]. Sie setzt sich aus Daten vom September 2004 bis Juni 2005 zusammen. Dargestellt ist die vertikale SO_2 -Säule in Dobson Units (DU). 1 DU entspricht einer Säule, die bei Standardbedingungen ($p = 1013$ mbar, $T = 273.15$ K) 0.01 mm hoch ist. Das sind $2.69 \cdot 10^{16}$ Moleküle/cm². Die Einheit ist vor allem bei Ozonmessungen gebräuchlich. Unter der Annahme, dass das SO_2 in der Grenzschicht gleichmäßig verteilt ist, und die Grenzschicht 2.5 km hoch reicht, entsprechen die gemessenen Maximalwerte von 0.35 DU einer SO_2 -Molfraktion von 14 ppbV. Der gesamte bisher gewonnene OMI-Datensatz wird erst Ende 2006 veröffentlicht werden, so dass Vergleiche noch nicht möglich sind. Die SO_2 -Messungen des Instruments SCIAMACHY auf dem Satelliten ENVISAT sind über Südamerika durch die sogenannte Südatlantik-Anomalie, einer Anomalie des Erdmagnetfelds, beeinträchtigt [Kho05].

In Abbildung 5.22 sind SO_2 -Emissionen von Vulkanen in Ecuador und Südkolumbien sowie in Peru aus den Kupferhütten La Oroya nahe Lima und Ilo in Südperu zu erkennen. Den SO_2 -Emissionen dieser beiden Kupferhütten wird ein Einfluss auf die Bewölkung nahe der Küste zugeschrieben [Kua00]. Entlang der Küste bilden sich im Winter Stratokumuluswolken, die sich im Frühling weiter nach Süden verschieben. Die Reflektivität dieser Wolken ist in der Nähe der Kupferhütten erhöht, was durch den indirekten Aerosoleffekt erklärbar ist. Der im Winter bevorzugt zur Küste hin wehende Wind transportiert SO_2 aus den Kupferhütten. Die erhöhten Schwefeldioxidkonzentrationen führen zu vermehrter Bildung von Sulfataerosol und bewirken so eine höhere Konzentration von Wolkentröpfchen und kleinere Tröpfchen. Dies erhöht die Reflektivität der Wolken und ihre Lebensdauer [Cha92].

Die Hüttenstandorte La Oroya und Ilo in Peru sind auch in Abbildung 5.21 (unten) zu identifizieren. Auch andere Gitterzellen des EDGAR-Archivs können mit Kupferhütten-

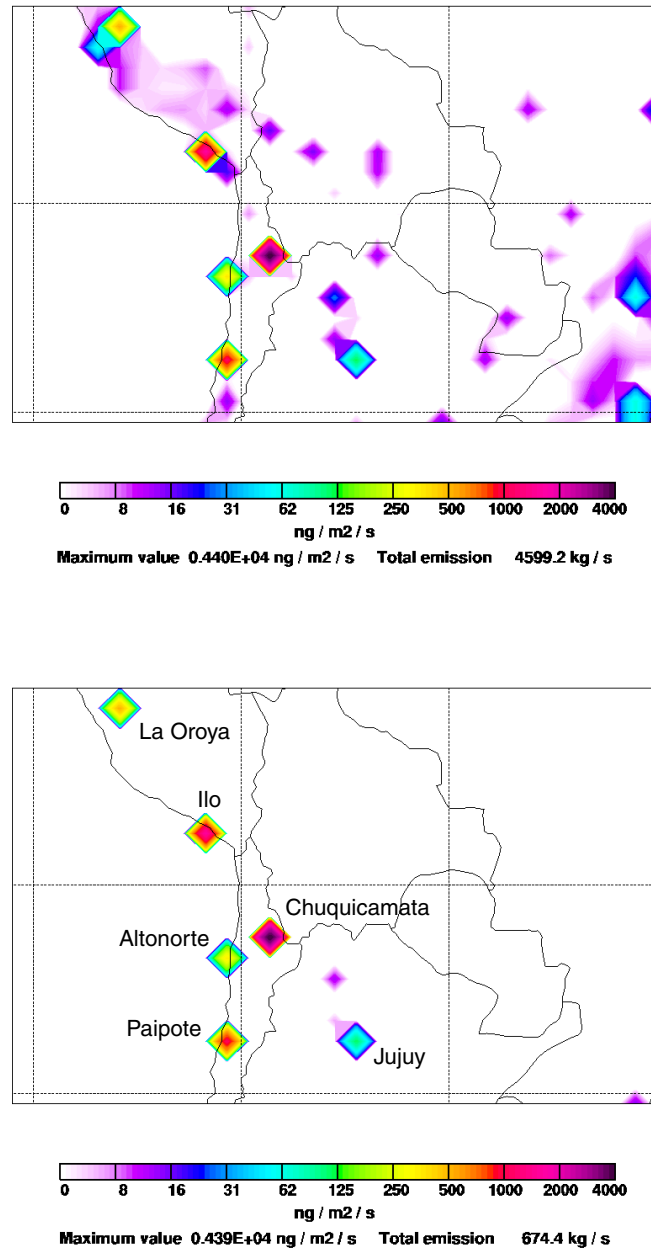


Abbildung 5.21: Alle in die FLEXPART-Simulationen eingehenden Emissionen [Oli01] (oben) und der auf die Nichteisenindustrie entfallende Teil (unten). Die dominanten Gitterzellen dieser Kategorie stimmen mit Kupferhüttenstandorten in Peru und Chile überein. (Bilder: Andreas Stohl, NILU).

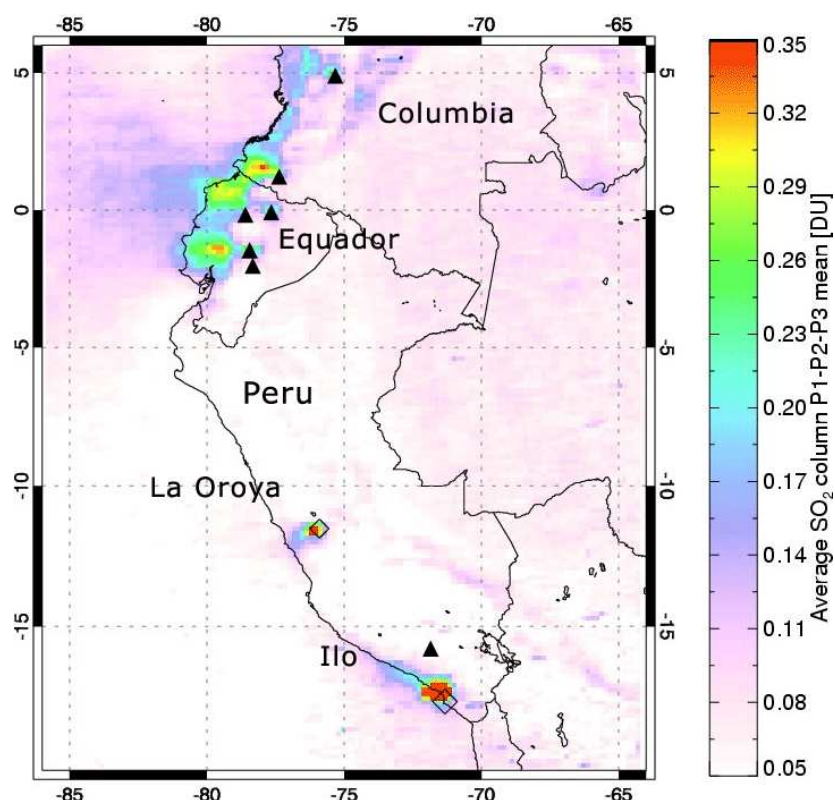


Abbildung 5.22: Vertikale SO_2 -Säule in DU vom Satelliten Aura aus mit dem Instrument OMI beobachtet. 1 DU entspricht $2.69 \cdot 10^{16}$ Moleküle/ cm^2 . Der Beobachtungszeitraum war September 2004 bis Februar 2005. Zu erkennen sind SO_2 -Emissionen aus den Kupferhütten La Oroya und Ilo in Peru und aus Vulkanen in Ecuador [NAS06].

standorten in Verbindung gebracht werden. Die stärkste Quelle entspricht der Zelle mit den Koordinaten 69W, 23S. Sie ist mit einem SO_2 -Fluss von $1.58 \cdot 10^9$ kg/a die Gitterzelle mit den weltweit stärksten SO_2 -Emissionen sowohl in dieser Kategorie als auch insgesamt. Innerhalb dieser Gitterzelle liegt die größte chilenische Kupferhütte Chuquicamata. Westlich davon befindet sich an der Küste die Hütte Altonorte in Antofagasta, etwas weiter im Süden die Hütte Paipote und in Argentinien ist die Stadt Jujuy zu identifizieren, wo Bleierz verarbeitet wird. In den meisten dieser Hütten werden auch andere Metalle verarbeitet wie Molybdän, Silber und Gold.

Bei der Verhüttung werden außer SO_2 auch häufig große Mengen Arsen emittiert, da Kupfer oft auch als Kupferarsenid vorkommt. Die Hüttenwerke befinden sich oft in der Nähe großer Minen. Der Kupferabbau in den Anden erfolgt vorwiegend in offenen Minen, was zu hohen Staubemissionen führt. Daneben entstehen beim Rösten des Erzes Verbrennungsprodukte wie CO_2 und Emissionen aus der Stromerzeugung für die energieintensive Verhüttung. Tabelle 5.3 veranschaulicht die Entwicklung der Gesamt- SO_2 -Emissionen sowie der SO_2 -Emissionen aus der Verhüttung in Peru und Chile [Oli01]. In Peru hat sich die emittierte SO_2 -Menge von 1990 bis 2000 ungefähr verdoppelt. In Chile war der Anstieg weniger steil, die emittierte Menge jedoch deutlich höher.

Chile	1990	1995	2000
Nichteisenindustrie	2101	2732	2747
Gesamt	2296	3003	3072
Peru	1990	1995	2000
Nichteisenindustrie	407	564	889
Gesamt	558	723	1084

Tabelle 5.3: SO₂-Emissionen in Gg/a in Chile und Peru aus der Produktion von Kupfer, Blei, Zink und Aluminium (Nichteisenindustrie) und Gesamtemissionen nach [Oli01].

Die größte chilenische Kupferhütte befindet sich in Chuquicamata (22.29 S, 68.89 W). Die SO₂-Emission aus der betreffenden Gitterzelle des EDGAR-Archivs wird für das Jahr 2000 auf $1.58 \cdot 10^9$ kg/a geschätzt [Oli01]. Demnach ist dies die weltweit am stärksten emittierende Gitterzelle. Da die Zellen mit 1×1 Grad relativ gross sind, dies entspricht bei einer geographischen Breite von 23° etwa 100×100 km², ist es wahrscheinlich, dass sie neben Chuquicamata noch andere SO₂-Quellen dieser Kategorie beinhaltet. Nach Angaben der staatlichen Miningesellschaft CODELCO betrug der SO₂-Ausstoß im Jahr 2000 213 000 t ($0.213 \cdot 10^9$ kg/a), 2004 nur noch 56 270 t. Bei einer Jahresproduktion von 982 817 t entspricht das für 2004 Emissionen von 57 kg SO₂ pro Tonne Kupfer [COD04]. Dies ist ein vergleichsweise geringer Wert. Noranda, der Betreiber der Hütte Altonorte in Antofagasta gibt für alle vier Hütten des Konzerns, davon eine in Chile und drei in Kanada Mittelwerte für die Jahre 2002, 2003 und 2004 von 270 kg/t, 200 kg/t bzw. 150 kg/t an [Nor04]. Die Senkung des SO₂-Ausstoßes erfolgt durch Reinigung des Schmelzofenabgases. In den meisten Kupferhütten wird aus dem dabei anfallenden Schwefeldioxid Schwefelsäure produziert.

Die Kupferhütte Chuquicamata und die angrenzende Mine liegen in einer Höhe von 2870 m, die kleinere Hütte La Oroya in Peru sogar 3775 m hoch. Antofagasta und Ilo an der Küste befinden sich nur ca. 150 m hoch. Hier unterdrückt die durch den kalten Humboldtstrom erzeugte Inversion die Bildung von Konvektionszellen. Oberhalb der Inversion steigen stattdessen Luftmassen an den Andenhängen auf. Über dem Altiplano (15 S bis 22 S) ist in feuchten Perioden die Konvektion sehr stark, da ein Nordostwind feucht-warme Luft aus dem Tiefland östlich der Anden transportiert. Die Windrichtung ist stark vom Bolivien-Hoch beeinflusst [Gar99, Gar03]. Perioden mit starker Konvektion korrelieren mit Nordostwind, trockene Perioden mit Südwestwind. Südlich von 20 S wehen starke Westwinde, die die Luftmassen in Richtung Kontinent transportieren [Gar01, Sak00]. Trotz verbesserter Abgasreinigung emittieren die teilweise sehr hoch liegenden Kupferhütten große Mengen SO₂, die durch diese Luftströmungen weit transportiert werden können.

5.4.3 Vulkanismus in den Zentralanden

Der Vulkangürtel entlang der südamerikanischen Pazifikküste unterteilt sich in drei Abschnitte. Die sogenannte zentrale Vulkanzone liegt etwa zwischen 14 S und 28 S, sie umfasst Südperu, Nordchile und Teile Boliviens und Argentiniens. Hier befinden sich in einem vergleichsweise

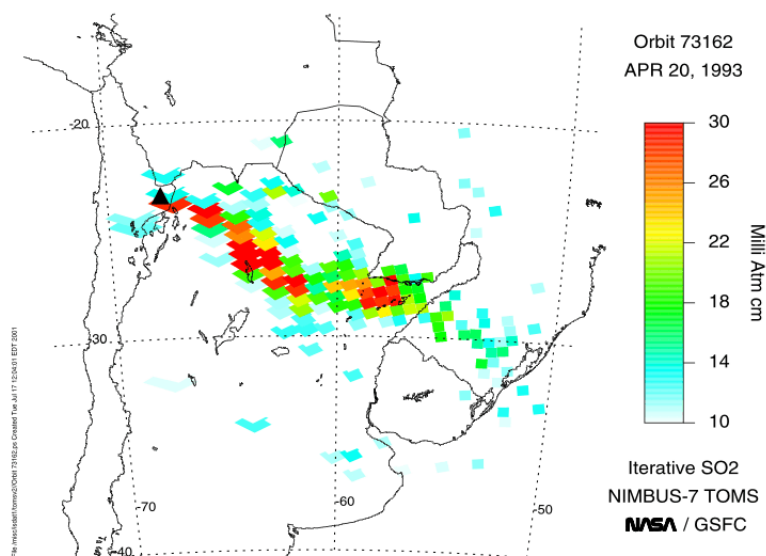


Abbildung 5.23: Schwefeldioxid einen Tag nach dem Ausbruch des chilenischen Vulkans Láscar aufgenommen vom Satelliten Nimbus 7 aus mit dem Instrument TOMS am 20. April 1993 [TOM93].

kleinen Gebiet einige der höchsten und aktivsten Vulkane der Erde. Kontinuierliche Aktivität oder Eruptionen in den letzten Jahren verzeichnen vor allem Sabancaya und Ubinas in Peru, sowie mehrere Vulkane in Nordchile, darunter z.B. Láscar, Irruputuncu, Putana, Guallatiri, San Pedro [Sil90, Sil91]. Ihre Krater liegen 5000 bis 6000 m hoch. Sie alle liegen in dem Gebiet, aus dem nach dem FLEXPART-Modell SO_2 in die Troposphäre über Südbrasilien transportiert wurde. Obwohl die Vulkane nicht vom Modell erfasst werden, sind sie wichtige SO_2 -Quellen. Da die Emission in großer Höhe erfolgt, ist Ferntransport des SO_2 durch die südlich von 20 S vorherrschenden Westwinde wahrscheinlich.

Viele der Vulkane in diesem Gebiet sind nur schwer zugänglich, und die Einschätzung ihrer Aktivität beruht vor allem auf Satellitenaufnahmen. Messungen vor Ort sind sehr aufwändig und wurden nur an wenigen Stellen durchgeführt. Als der aktivste Vulkan in den Zentralanden gilt Láscar (23.37 S, 67.73 W), ca. 170 km südöstlich von Chuquicamata mit einer Höhe von 5592 m. Bei seinem letzten größeren Ausbruch am 19. April 1993 gelangten schätzungsweise 0.4 Mt SO_2 in die Atmosphäre [Tho06]. Abbildung 5.23 zeigt die vom Instrument TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) auf dem Satelliten Nimbus 7 gemessene SO_2 -Säule einen Tag später [TOM93]. Die Abgasfahne breitete sich nach Südosten aus und SO_2 wurde nach Nordargentinien transportiert. Seitdem gab es am Láscar einige kleinere Eruptionen, die letzten im Mai 2005 und April/Mai 2006 [USG05, USG06].

Am Láscar wurden 1989 und 2003 während Zeiten schwächerer Aktivität spektroskopische SO_2 -Messungen in der Vulkanfahne durchgeführt. Im November 1989 wurden dabei SO_2 -Flüsse zwischen 540 und 6970 t/d beobachtet. Im Mittel emittierte Láscar während der zweitägigen Messzeit 2380 t/d entsprechend einem Fluss von 27.5 kg/s [And91]. Drei Messungen im Januar 2003 ergaben SO_2 -Flüsse zwischen 20.8 kg/s und 34 kg/s [Mat04]. Die Emission

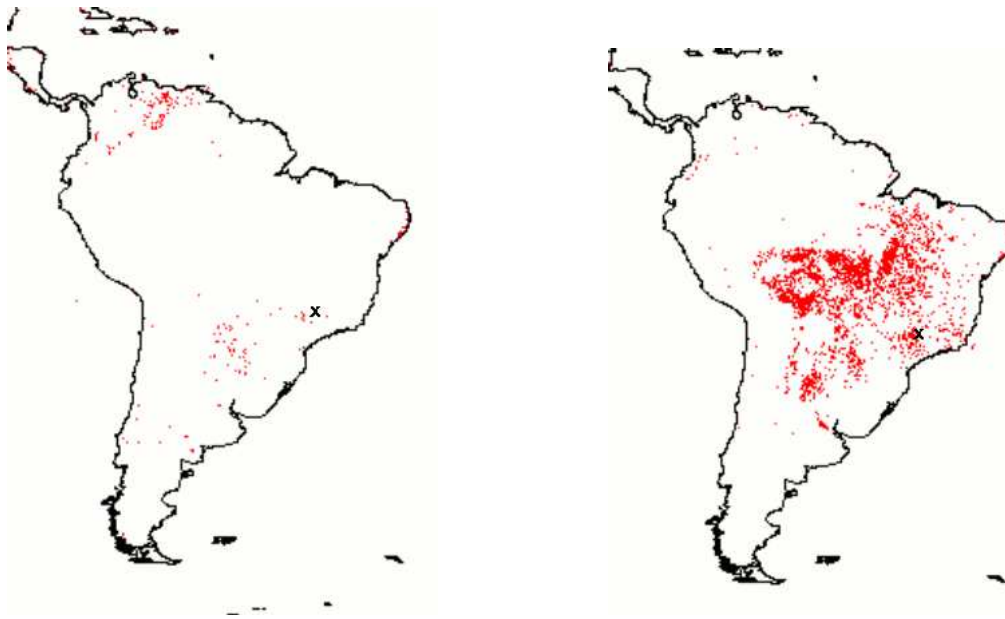


Abbildung 5.24: Vom Satelliten ENVISAT aus beobachtete Brände in Südamerika im Februar 2005 (links) und im August 2004 (rechts) [ATS04, ATS05]. Das Kreuz bezeichnet jeweils die ungefähre Lage Araçatubas.

von 56 270 t im Jahr 2004 der Kupferhütte Chuquicamata entspricht einem im Vergleich dazu geringen SO_2 -Fluss von 154 t/d bzw. 1.8 kg/s. Sie erfolgt zudem in geringerer Höhe.

5.4.4 Waldbrände

Abschätzungen der Emissionen aus Biomassenverbrennung sind zwar im EDGAR-Inventar enthalten, gehen jedoch nicht in die FLEXPART-Rechnungen ein. Der größte Anteil an SO_2 aus Biomassenverbrennung stammt aus Waldbränden in den tropischen Gebieten Afrikas und Lateinamerikas, dort vor allem Brasiliens, in geringerem Umfang Südasiens und aus Steppenbränden. Die Hauptzeit sowohl für natürliche als auch vom Menschen verursachte Brände in Südamerika ist der Sommer. Wegen der starken jahreszeitlichen Schwankungen kann das Inventar den tatsächlichen Einfluss von Bränden zur Zeit der Messungen nicht charakterisieren.

Abbildung 5.24 zeigt vom Satelliten ENVISAT aus beobachtete Brände in Südamerika im Februar 2005 und im August 2004 [ATS04, ATS05]. Im Winter ist die Zahl der Brände deutlich höher. Trotz geringerer Feueraktivität im Sommer gab es jedoch einige vom Satelliten aus sichtbare Brände südwestlich von Araçatuba, einem Gebiet das nach den Modellrechnungen die durchflogenen Luftmassen häufig überquerten (vgl. Abbildungen 5.17 und 5.11). Im Lee der Anden bilden sich hier regelmäßig große konvektive Systeme. Abbildung 5.25 zeigt dafür ein Beispiel für den 7. Februar. In Bränden freigesetztes SO_2 kann durch die östlich der Anden sehr starke Konvektion in die obere Troposphäre gelangen.

FLEXPART berücksichtigt mit dem EDGAR-Inventar nur anthropogene Quellen, Waldbrände nicht eingeschlossen, und mit den ECMWF-Daten nur großräumige Luftmassenbewegungen. Ein späterer Eintrag von SO_2 durch lokale Konvektion aus der Grenzschicht,

möglicherweise aus Bränden, die die Konvektion noch verstärken können, würde vom Modell nicht erfasst. In diesem Falle wären allerdings auch erhöhte Konzentrationen von CO und NO₂ bzw. NO_y zu erwarten, Verbrennungsprodukte, die langlebiger sind als SO₂, wie es am 9. Februar zu beobachten war. Die höchsten SO₂-Molfraktionen in der freien Troposphäre sind jedoch mit Ausnahme des 9. Februar nicht von erhöhten CO- oder NO_y-Werten begleitet. Die fehlende Korrelation mit CO und NO_y innerhalb der SO₂-reichen Schichten weist auf andere Quellen als Verbrennungsprozesse hin.

5.5 Der Einfluss konvektiver Systeme

Der vertikale Transport von bodennah emittiertem SO₂ in die mittlere und obere Troposphäre erfolgt am wahrscheinlichsten durch Konvektion. Sie bewirkt einen Austausch zwischen Grenzschicht und oberer Troposphäre innerhalb von Stunden, so dass das relative kurzlebige SO₂ in große Höhen gelangen kann. Lokale Instabilität und eine hohe Feuchte in der Grenzschicht sind die Voraussetzungen für Konvektion. Störungen wie das Aufsteigen von Luftmassen über einer Kaltfront oder an Berghängen heben die feuchte Luft an, die dabei expandiert und adiabatisch abkühlt. Dabei kondensiert der enthaltene Wasserdampf, und es wird Kondensationswärme frei, die die Abkühlung kompensiert und die Luft zu weiterem Aufsteigen zwingt, bis sich ein Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung einstellt. Ein Maß für das Konvektionspotential einer Luftmasse ist die Summe aus potentieller Temperatur - der Temperatur, die ein Luftpaket hätte, wenn es trocken-adiabatisch auf Normaldruck gebracht würde - und virtueller Temperatur - der Temperatur, die trockene Luft haben müsste, um dieselbe Dichte zu erreichen wie feuchte Luft.

Unter besonderen Bedingungen können sehr große konvektive Systeme entstehen, sogenannte Mesoskalige Konvektive Systeme oder Komplexe (MCS oder MCC). Sie bedecken mit ihrem Wolkenschild bei einer Infrarottemperatur unter -32°C für mindestens 6 h eine Fläche von mehr als 100 000 km². Solche Komplexe bilden sich bevorzugt nachts über Land in Gegenden starker Gradienten der von der Erdoberfläche ausgehenden langwelligen Strahlung, dies ist zum Beispiel westlich des Amazonasbeckens der Fall, oder im Lee hoher Gebirge wie der Anden [Lai97]. Der Auslöser sind vermutlich starke nächtliche Fallwinde an den Berghängen [Vel87]. Im Amazonasbecken entstehen trotz starker Konvektion und hohen Luftfeuchten keine MCCs sondern lediglich kleinere Systeme. Möglicherweise fördert eine hoch liegende Tropopause die Bildung besonders großer und kalter Wolkenschilde [Vel87]. Die meisten MCCs erreichen ihre größte Ausdehnung nachts und lösen sich nach einer mittleren Lebensdauer von 10 h zum Morgen hin auf.

Dies gilt auch für das Beispiel eines solchen Komplexes über Nordargentinien in Abbildung 5.25. Sein Durchmesser betrug um 3:00 UTC (lokale Zeit 0:00) ca. 500 km, die Temperatur der Wolkenoberfläche lag im Zentrum bei ca. -80°C. Solche im Sommer über Argentinien häufig entstehenden MCCs driften bevorzugt nach Nordosten. Daher ist es wahrscheinlich, dass von ihnen beeinflusste Luftmassen bei den PAZI-TROCCINOX-Flügen durchquert wurden.

Besonders wahrscheinlich ist ein konvektiver Einfluss für den Flugabschnitt am 9. Februar in etwa 4 km Höhe kurz vor der Landung in Araçatuba. Die FLEXPART-Rechnung ergibt für diesen Zeitraum ein Minimum nicht nur der SO₂-Molfraktion sondern auch der CO- und NO₂-Molfraktion. Die Messungen hingegen zeigen zwar schmale Einschnitte der SO₂-, CO-

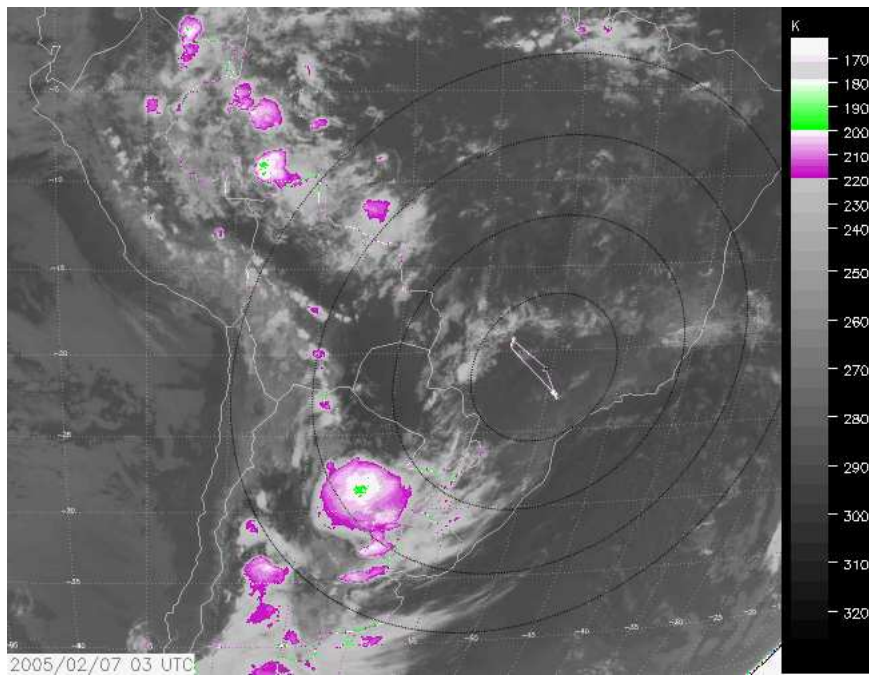


Abbildung 5.25: Infrarotaufnahme ($10.2\text{-}11.2\ \mu\text{m}$) des GOES-East Satelliten vom 7. Februar, 3:00 UTC. Je niedriger die Temperatur der Wolkenoberfläche ist, desto höher reicht die Konvektion. Vom 6. auf 7. Februar hatte sich über Nordargentinien ein großes konvektives System (Durchmesser ca. 500 km) gebildet, das sich im Laufe des Morgens langsam auflöste. Eingezeichnet ist auch die Flugbahn der Falcon am Nachmittag des 7. Februar (15:00 bis 18:20 UTC). (Bild: Dominik Brunner, ETH Zürich).

und NO_y -Molfraktion zwischen 3000 und 6000 m Höhe jedoch eine Erhöhung von SO_2 , CO und NO_y , sowie von Wasserdampf und Ozon auf 4800 m. Dies deutet auf konvektiven Eintrag bodenaher Verschmutzung hin. Den Trajektorienrechnungen zufolge kamen die durchflogenen Luftmassen direkt von der Küste, so dass eher kleinskalige, lokale Konvektion als Ursache infrage kommt. Kleinskalige, weniger hochreichende Konvektionszellen sind auf Satellitenbildern nicht zu sehen und werden auch von den Modellrechnungen nicht erfasst. Möglich ist auch konvektiver Eintrag bei der Überquerung Argentiniens zwei bis drei Tage vor der Messung.

Die Anden trennen den niederschlagsreichen feuchten Osten Südamerikas vom trockenen Westen. Sie beeinflussen die Zirkulation in der Atmosphäre und die Verteilung von Niederschlägen [Len95]. Wegen des kalten Humboldtstroms vor der Westküste bildet sich dort eine Inversion, die Konvektion unterdrückt. Die führt zur Entstehung der Atacamawüste. Außerhalb der Inversionsschicht steigt warme, trockene Luft an den Andenhängen auf, an der Ostseite der Anden feucht-warme Luft aus dem östlichen Tiefland. Je nach vorherrschender Windrichtung über dem Altiplano führt dies zwischen 15 S und 22 S zu einem Wechsel von mehrtägigen trockenen und feuchten Perioden während des Sommers [Gar99, Gar03]. Während im Winter Westwinde über dem Altiplano dominieren und dort kein Regen fällt, bewirkt das Bolivien-Hoch im Sommer zwischen Dezember und März Ostwinde nördlich

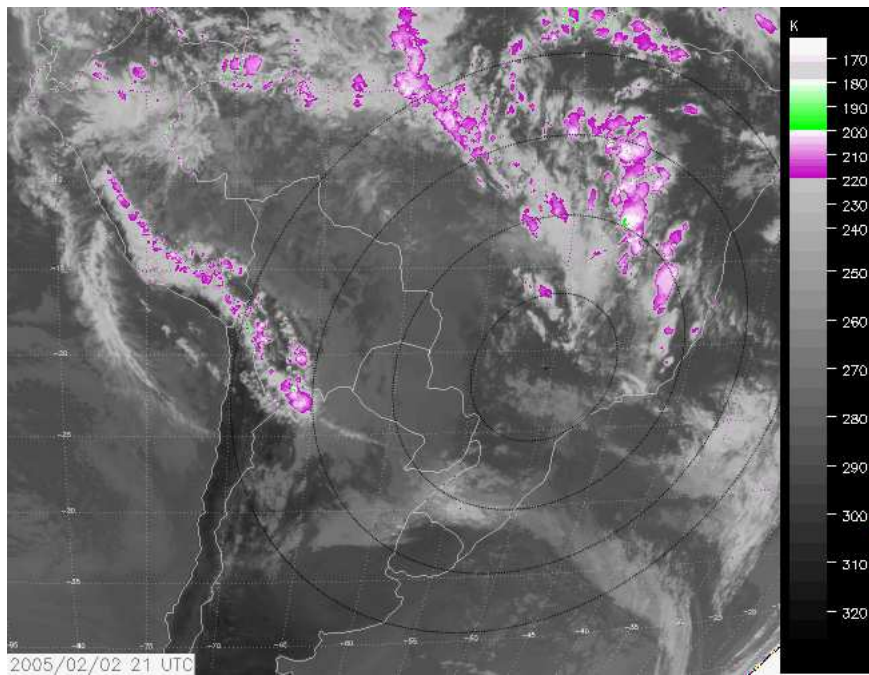


Abbildung 5.26: Infrarotaufnahme ($10.2\text{-}11.2\ \mu\text{m}$) des GOES-East Satelliten vom 2. Februar, 21:00 UTC. Über den Zentralanden hat sich eine Kette von Konvektionszellen gebildet. (Bild: Dominik Brunner, ETH Zürich).

von 21 S. Dadurch nimmt die Luftfeuchtigkeit in der Grenzschicht zu, und es bilden sich Konvektionszellen. Auf Satellitenbildern ist häufig ein Band aneinandergereicher konvektiver Systeme über dem Andenkamm zu sehen, wie zum Beispiel in Abbildung 5.26 am 2. Februar. Die konvektive Aktivität weist einen ausgeprägten Tagesgang auf und erreicht ihr Maximum am späten Nachmittag zwischen 20:00 und 21:00 UTC (17:00 und 18:00 lokaler Zeit). Die durch Ostwind über dem Altiplano dominierten niederschlagsreichen Abschnitte dauern meist 5-10 Tage. Sie sind immer wieder durch ebensolang anhaltenden trockene Perioden unterbrochen, in denen Wind aus Westen trockene Luft bringt und die Konvektion verhindert.

Nach den GOES-Satellitenbildern endete eine solche trockende Periode am 28. Januar 2005. Die sich anschließende Periode stärkerer Konvektion und Wolkenbildung dauerte etwa bis zum 6. Februar. Der Beginn der nächsten Regenperiode war am 10. Februar, und sie dauerte bis zum 15. Februar. Die PAZI-TROCCINOX Messungen fanden zwischen 5. Februar und 10. Februar statt. Die Transportzeit der Luftmassen vom Altiplano in das Messgebiet liegt nach dem Modell FLEXPART bei ca. sechs Tagen. Damit waren vom Altiplano kommende Luftmassen durch die dortige Konvektion beeinflusst, und an der Westseiten der Anden emittiertes SO_2 aus Kupferhütten oder Vulkanen könnte durch Konvektion in die obere Troposphäre gelangt sein. Da die Konvektion aber kein kontinuierlich stattfindender Prozess ist, enthalten nicht alle aus diesem Gebiet stammenden Luftmassen SO_2 . Südlich von 21 S wehen im Sommer bevorzugt starke Westwinde [Gar03, Sak00]. Sie lenken die vom Altiplano kommende Luft wieder nach Osten ab. Dies bewirkt den von FLEXPART vorhergesagten

SO₂-Transport über den Kontinent.

In mittleren Breiten, wo die Tropopause niedriger liegt als in den Tropen, kann SO₂ durch hochreichende Konvektion bis in die untere Stratosphäre gelangen. Da dort kein Abbau von SO₂ durch Wolkenprozesse stattfindet, verlängert sich seine Lebensdauer. So wurde z.B. mit dem beschriebenen CIMS-Aufbau nahe der Tropopause über Europa aus Nordamerika stammendes SO₂ beobachtet [Spe05, Fie06].

Da Konvektion meist mit Wolkenbildung verbunden ist, besteht beim konvektiven Transport eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für SO₂-Verluste durch Lösung und anschließende Oxidation in Wolkentröpfchen. Die Oxidation von SO₂ in der flüssigen Phase geschieht vor allem durch die Reaktion mit H₂O₂, dessen Konzentration die Oxidationskapazität bestimmt. Bei sehr hohen SO₂-Konzentrationen, wie sie in der Umgebung der Kupferhütten und Vulkane herrschen, ist zu erwarten, dass nur ein Teil des gelösten SO₂ reagiert. Nichtoxidiertes SO₂ kann wieder frei werden, sobald die Tröpfchen verdampfen oder wenn sie in großen Höhen gefrieren. Eispartikel nehmen außerdem kein SO₂ mehr auf. Diese Prozesse sind ebenso wie die Gasphasenoxidation von SO₂ in bisherigen Atmosphärenmodellen nicht berücksichtigt.

Kapitel 6

Schwefelsäure im Abgas von Dieselmotoren

6.1 Emissionen aus Dieselmotoren

6.1.1 Gesetzliche Regelungen

Der Straßenverkehr verursacht vor allem durch Verbrennungsprozesse den Eintrag von Spurengasen und Aerosolen in die Atmosphäre. Hinzu kommen Staubemissionen durch Abrieb von Straßenbelag, Reifen und Bremsen. Etwa ein Viertel der verbrennungsbedingten Aerosol-Emissionen in Deutschland wird Dieselfahrzeugen zugeschrieben. 2002 waren dies 17 500 t, die Gesamtstaubemission betrug 209 000 t [UBA05]. Maßgeblich ist die Zahl sogenannter PM₁₀-Partikel. Das sind solche Teilchen, „die einen gröÙenselektierenden Lußeinlass passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von 10 µm eine Abscheidewirksamkeit von 50 % hat“ (Richtlinie 1999/30/EG). Deren Konzentration darf in der EU im Jahresmittel 40 µg m⁻³ nicht überschreiten. Dabei darf zusätzlich der Tagesmittelwert von 50 µg m⁻³ nur 35 mal pro Kalenderjahr überschritten werden. Wegen des hohen Beitrags von Dieselfahrzeugen zur Gesamtbelastung sind hier besondere Maßnahmen zur Verringerung der Partikelemission erforderlich.

Die zulässigen Emissionen von NO_x, CO und Kohlenwasserstoffen durch Dieselmotoren regeln seit 1998 die europäischen Normen Euro 0–V. Die Emission von Partikeln begrenzte erstmals die Euro-I-Norm, die 1992 in Kraft trat. Seit Oktober 2005 gilt die Norm Euro IV, für das Jahr 2008 ist eine neue Norm Euro V bereits beschlossen. Die darin festgelegten Grenzwerte müssen je nach Fahrzeugtyp für unterschiedliche Kilometerleistung bzw. Laufzeiten eingehalten werden. Abbildung 6.1 zeigt die Entwicklung der Partikel- und NO_x-Grenzwerte.

Für die Schwefelemissionen von Kraftfahrzeugen gibt es keine gesetzlichen Einschränkungen, es gibt jedoch Obergrenzen für den Schwefelgehalt von Brennstoffen. Der Grenzwert des Schwefelgehalts von Dieseldieselkraftstoff und Benzin liegt in der EU seit Januar 2005 bei 50 mg/kg. Ab 2009 sollen nur noch maximal 10 mg/kg Schwefel im Diesel erlaubt sein (DIN EN 590). Diese Bedingung erfüllen einige sogenannte „schwefelfreie“ Kraftstoffe schon heute. Sie enthalten zwischen 1 und 10 ppmM Schwefel. Von Dieselmotoren emittierte Schwefelverbindungen sind vor allem SO₂ und H₂SO₄. Sie sind wegen der direkten gesundheitsschädlichen und korrosiven Wirkung bedenklich und spielen eine wichtige Rolle bei der Bildung von Aerosolpartikeln. Erhöhte Schwefelemissionen führen zu einer größeren Aerosolbelastung.

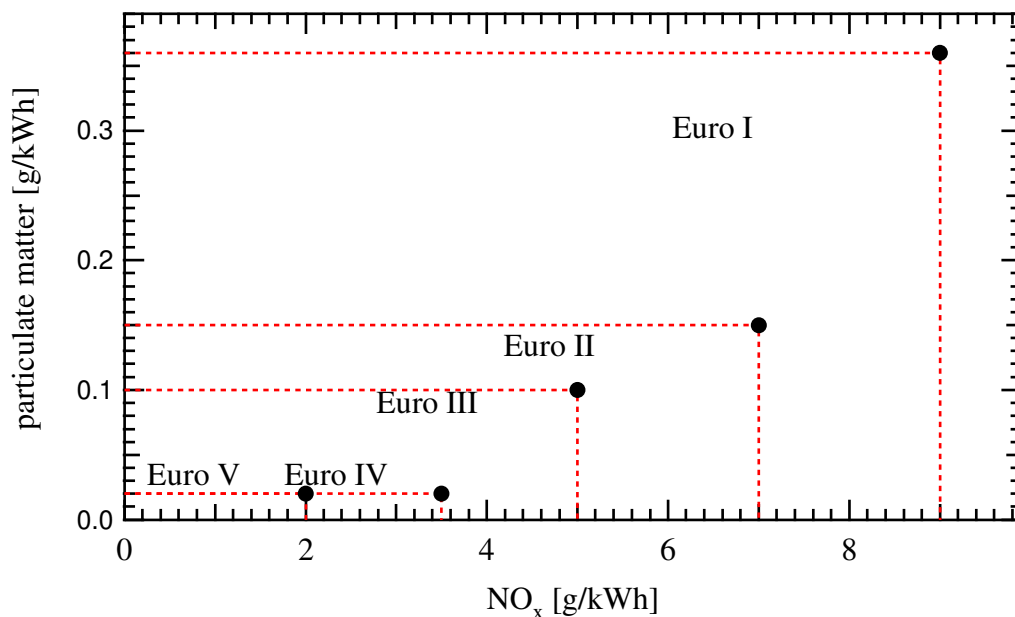
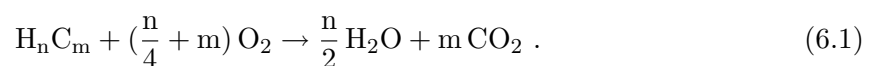


Abbildung 6.1: Begrenzung der Partikel- und NO_x-Emissionen durch die Euro-Normen I-V. Die Euro-IV- und Euro-V-Norm ist nach momentanem Stand nur durch Abgasnachbehandlung einzuhalten [Bau06]. Gleichzeitig gelten Grenzwerte für die Emission von CO und Kohlenwasserstoffen.

Zur Überprüfung von Motoren sind Tests vorgeschrieben, bei denen die Emissionsgrenzwerte eingehalten werden müssen (Richtlinie 1999/96/EG). Abbildung 6.2 stellt den Europäischen Stationärzyklus (European Stationary Cycle, ESC) dar, für den 13 verschiedene Messpunkte in bestimmter Reihenfolge für jeweils 120 s (Leerlaufpunkt 240 s) durchlaufen werden müssen. Vorgegeben sind Werte für die Motorlast und die Motordrehzahl und die Wichtung, mit der die Betriebspunkte in die Auswertung eingehen.

6.1.2 Verbrennungsprozesse im Motor

Bei idealer Verbrennung würden die Kohlenwasserstoffe des Kraftstoffs durch Luftsauerstoff vollkommen zu CO₂ und H₂O oxidiert



Der Schwefel im Dieselkraftstoff würde vollständig in SO₂ umgewandelt. Das Abgas setzte sich dann zusammen aus den Verbrennungsprodukten Wasserdampf, Kohlendioxid und Schwefeldioxid sowie dem in der Luft enthaltenen Stickstoff. Ausgehend von einer Zusammensetzung aus 10 % Wasserstoff und 90 % Kohlenstoff ergibt sich bei vollständiger Oxidation ein Luftbedarf von 14,5 kg pro kg Dieselkraftstoff. Das Verhältnis der tatsächlich angesaugten Luftmenge zur stöchiometrisch benötigten ist die Luftzahl λ .

Unter realen Bedingungen läuft die Verbrennung im Motor nur unvollständig ab. Dabei bildet sich außer CO₂ auch CO, und es gelangen als KW- oder HC-Emissionen bezeichne-

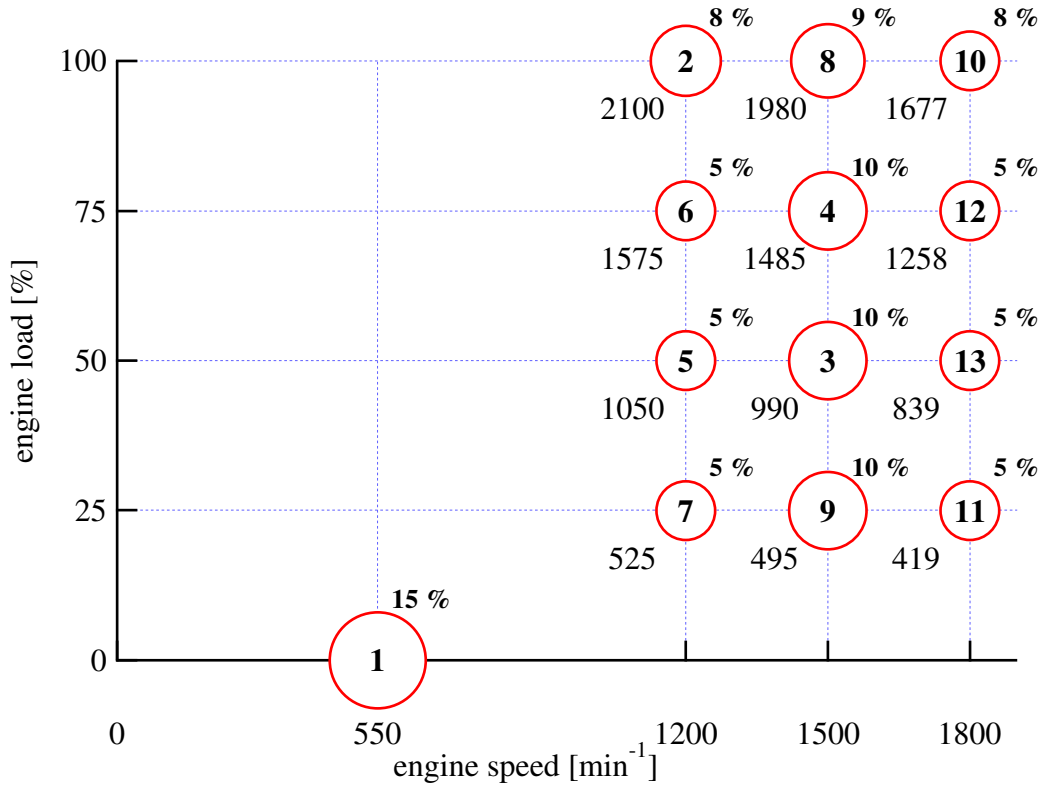


Abbildung 6.2: Messpunkte des Europäischen Stationärzyklus ESC. Die Zahlen in den Symbolen geben die Reihenfolge vor, in der die einzelnen Lastpunkte für jeweils 120 s (Leerlauf 240 s) vermessen werden sollen. Die Prozentwerte bzw. die Symbolgröße stehen für die Wichtigkeit mit der der entsprechende Punkt in die Gesamtauswertung miteinzubeziehen ist, die Zahlen links unterhalb der Symbole geben das Drehmoment in Nm an, das bei den vorgegebenen Drehzahlen und Lasten vom Motortyp D 2066 LF31 erreicht wird.

te, unverbrannte oder nur teiloxidierte Kohlenwasserstoffe ins Abgas. Da Dieselmotoren bei Luftüberschuss arbeiten ($\lambda > 1$), enthält es außerdem unverbrauchten molekularen Sauerstoff. Trotzdem kann an einigen Stellen des Verbrennungsraums Sauerstoffmangel herrschen. Im Vergleich zum Ottomotor mit $\lambda < 1$, bei dem dem Verbrennungsprozess Sauerstoff fehlt, emittieren Dieselmotoren weniger CO und unverbrannte Kohlenwasserstoffe, dafür aber mehr Stickoxide und Rußpartikel.

Stickoxide entstehen als thermisches NO aus der Spaltung von Luftstickstoff nach dem Zeldovich-Mechanismus [Zel46]



Atomarer Stickstoff kann statt mit O₂ auch mit OH zu NO reagieren [Lav70]



Wegen der hohen Aktivierungsenergie des ersten Schritts 6.2 von 314 kJ/mol können diese Reaktionen nur bei hohen Temperaturen über 1800°C stattfinden. Die NO_x-Produktion steigt zuerst mit zunehmendem Sauerstoffgehalt an bis zum Maximum bei $\lambda \approx 1.2$ [Bau06]. Bei noch höheren Werten von λ nimmt die Verbrennungstemperatur ab, und es entsteht weniger NO_x. Die Bildung von „promptem“ NO bei niedrigen Temperaturen [Fen79] und NO aus im Kraftstoff vorhandenen Stickstoffverbindungen ist wesentlich geringer als die von thermischem NO.

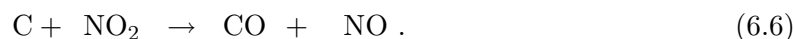
Die Partikelemissionen im Dieselabgas bestehen vorwiegend aus Ruß d.h. aus elementarem Kohlenstoff. Ausgangspunkt der Rußbildung sind aus Kohlenstofffragmenten aufgebaute polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, die sich zu Clustern und schließlich zu Partikelagglomeraten von bis zu 100 nm Durchmesser formieren [Rot06]. Hohe Temperaturen und ein niedriges Luftverhältnis begünstigen die Entstehung von Ruß. Weitere partikelförmige Bestandteile des Abgases sind Schwefelsäure-Wasser-Cluster, die durch Oxidation von SO₂ entstehen, und Sulfataschepartikel aus Motoröladditiven.

6.1.3 Maßnahmen zur Emissionsminderung

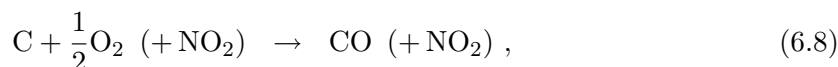
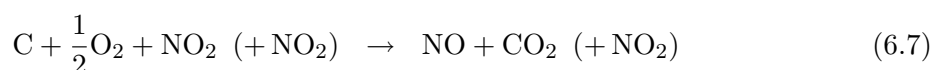
Ziel der Verringerung des Schadstoffausstoßes ist beim Dieselmotor im wesentlichen die Verminderung von Stickoxid- und Rußemissionen. Zu den innermotorischen Maßnahmen, mit denen dies erreicht werden kann, zählen die Optimierung des Einspritzdrucks und die Variation des Einspritzzeitpunkts sowie die Homogenisierung der Verbrennung. Ziel ist ein homogenes Luft-Kraftstoffgemisch zur Vermeidung von Temperaturspitzen und Zonen großen Sauerstoffmangels. Die Bildung von Stickoxiden kann durch Abgasrückführung reduziert werden. Dabei wird ein Teil des abgekühlten Abgases der angesaugten Luft beigemischt. Die Rückführung erhöht die Wärmekapazität des Luft-Kraftstoff-Gemischs und verringert den Sauerstoffanteil. Dadurch sinkt die Verbrennungstemperatur und es entstehen weniger Stickoxide. Als unerwünschter Nebeneffekt führt allerdings der Sauerstoffmangel zu vermehrter Rußbildung, da mehr unverbrannte Kohlenwasserstoffe zurückbleiben. Hohe Temperaturen wiederum, wie sie zur Erhöhung des Wirkungsgrades angestrebt werden, verringern zwar die Partikelemissionen, erhöhen aber gleichzeitig die NO_x-Emissionen. Dieser Zielkonflikt zwischen Stickoxid- und Rußemissionen begrenzt die durch innermotorische Maßnahmen erreichbaren Abgaswerte. Die Normen Euro IV und V sind ohne Abgasnachbehandlung nicht mehr einzuhalten [Bau06].

Zur Entfernung von Rußpartikeln aus dem Abgas dienen Partikelfilter, die die Rußteilchen zurückhalten. Als Material dienen poröse Keramiken in unterschiedlichen Strukturen, an deren Oberfläche die Partikel aus dem Abgasstrom durch Adhäsion haften. Kleinstpartikel im nm-Bereich können solche Filter jedoch nicht entfernen. Der im Filter gespeicherte Ruß muss zur Regeneration des Filters durch Nachoxidation regelmäßig entfernt werden, da sonst die Speichereffizienz nachlässt und Verstopfung des Filters den Abgasgedruck erhöht. Dazu dienen Oxidationskatalysatoren (OXICAT), die entweder als separates Modul dem Partikelfilter vorgeschaltet oder als Beschichtung auf die Wände des Filters aufgebracht sind.

Für die Nachverbrennung von Ruß ist bei typischen Abgastemperaturen von 200-500°C NO₂ ein effektives Oxidationsmittel [Jac02]



Die Rußoxidation durch NO₂ ist bereits bei Temperaturen ab ca. 250°C möglich. In Gegenwart von O₂ wirkt NO₂ zudem als Katalysator für die Kohlenstoffoxidation durch Sauerstoff



die ohne Stickoxid erst bei ca. 600°C ablaufen würde.

Zur Konversion von NO zu NO₂ werden Oxidationskatalysatoren eingesetzt, die z.B. mit Platin oder Metalloxiden als Katalysatormaterial arbeiten [Oi99, Set02, Liu02]. In solchen Katalysatoren wird allerdings auch SO₂ aus dem Abgas zu SO₃ oxidiert [Oi99, Set02], so dass nach Reaktion 2.3 H₂SO₄ entsteht [Rei94]. SO₂ fördert zwar bei gleichzeitiger Präsenz von Wasserdampf die Rußoxidation [Sch80, Oi99, Liu02], führt aber zur „Vergiftung“ des Katalysators, d.h. zu einer Verringerung der Oxidationskapazität [Sch80, Kol97, Set02]. Daher ist SO₂ im Abgas unerwünscht, weswegen vermehrt schwefelarme Kraftstoffe eingesetzt werden.

Die im Oxidationskatalysator entstehende Schwefelsäure im Abgas führt schließlich zur Neubildung von Partikeln (siehe Kapitel 2.4) und damit effektiv zu einer Erhöhung der Partikelemissionen. Da die aktuelle Gesetzgebung zwar die Partikelmasse, nicht aber die Partikelzahl begrenzt, führt dies dazu, dass moderne, „saubere“ Dieselmotoren höhere Partikelkonzentrationen emittieren als Motoren ohne Abgasnachbehandlung. Bedenklich ist dies, da kleinere Partikel tiefer in die menschliche Lunge eindringen und toxisch wirken können [Obe04, Don98, Don00].

6.2 Schwefelsäuremessung am PKW

Die ersten Versuche zur Messung von Schwefelsäure im Abgas von Dieselfahrzeugen wurden an einem stehenden PKW durchgeführt [Arn06]. Es handelte sich um einen Peugeot 607, Baujahr 2004, der mit Oxidationskatalysator und Partikelfilter ausgerüstet war und die Abgasnorm Euro IV erfüllte. Der Schwefelgehalt im Treibstoff betrug 5 ppmM. Das Testfahrzeug wurde ausschließlich stationär betrieben. Dabei wurde im Leerlauf die Drehzahl im Bereich 750–4000 min⁻¹ variiert. Fahrzeugparameter wurden nicht aufgezeichnet. Diese Drehzahlvariation ohne Last entspricht nicht realen Bedingungen, da dabei z.B. niedrigere Abgastemperaturen herrschen als im Normalbetrieb. Es handelt sich daher um ein stark vereinfachendes Experiment.

Die Messungen fanden im Freien an der finnischen Messstation Hyytiälä statt. Die Außentemperatur betrug 10-12°C, die relative Feuchte ca. 45 %. Die Schwefelsäurekonzentration in der Umgebung lag bei 1 · 10⁶ cm⁻³. Die Umgebungskonzentration sowie die Konzentration im Abgas wurden mit zwei identischen CIMS-Aufbauten nach dem in Kapitel 4.2 erläuterten Verfahren mit Poloniumpräparaten zur Ionisation gemessen [Auf04]. Abbildung 6.3 zeigt

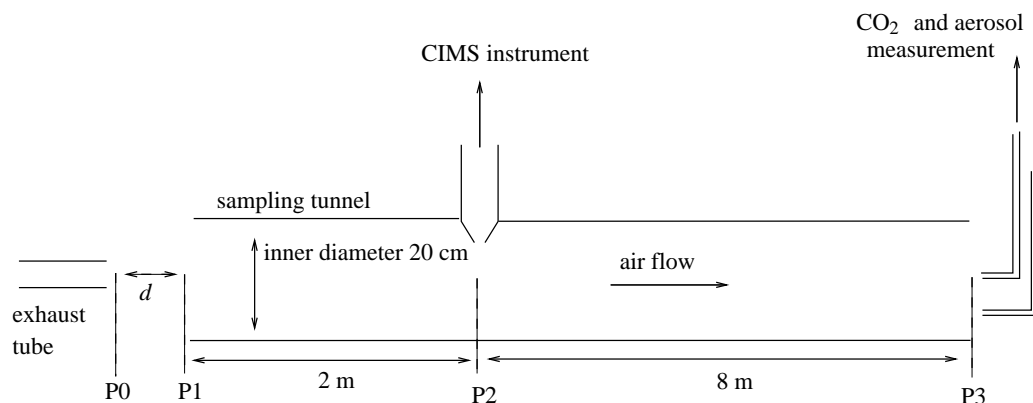


Abbildung 6.3: Messaufbau für Abgasmessungen am stehenden Fahrzeug. Ein Ventilator saugt Abgas und Umgebungsluft durch einen Zuleitungsschlauch zu den Messgeräten.

schematisch den Aufbau des Experiments. Als Leitung diente ein Schlauch mit 20 cm Innendurchmesser, durch den ein Ventilator Abgas ansaugte. Der Fluss durch diesen Schlauch betrug ca. $1100 \text{ m}^3/\text{h}$ bei einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von ca. 10 m/s . Der Abstand des Schlauchanfangs (P1) zum Auspuff (P0) betrug $d = 0 \text{ m}$ (13:00 - 14:15 Uhr) oder $d = 1 \text{ m}$ (14:45 - 16:00 Uhr). Der Einlass des Strömungsreaktors der CIMS-Apparatur befand sich 2 m dahinter (P2), nach weiteren 8 m (P3) folgten die Einlässe für die Messung von CO_2 , CO , NO_x und Aerosolen. Diese Geräte waren in einem Messfahrzeug installiert [Pir04]. Mit dem Abgas strömt auch Umgebungsluft durch die Zuleitung, die das Abgas verdünnt. Die Verdünnung nimmt mit zunehmendem Abstand vom Auspuffende zu. Die Durchmischung mit Umgebungsluft entspricht zwar den Verhältnissen im Straßenverkehr, macht es aber gleichzeitig unmöglich, die Zusammensetzung des Rohabgases zu bestimmen, da der Verdünnungsfaktor nicht genau bestimmt ist.

Abbildung 6.4 zeigt den Verlauf der CO_2 -Molfraktion sowie der P3- und H_2SO_4 -Konzentration während der Messung. Der CO_2 -Anteil in der Umgebung lag bei 366 ppm. Während der Abgasmessung erreicht er Maximalwerte über 2000 ppm. Gleichzeitig ist in der Abgasfahne eine erhöhte Konzentration von Teilchen mit Durchmessern $> 3 \text{ nm}$ (P3) zu beobachten. Ausgehend vom Hintergrundwert $1.5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$ steigt sie bis auf über $8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ an. Sie ist korreliert mit der Konzentration der Gasphasenschwefelsäure. Dies zeigt Abbildung 6.5. Erreicht die H_2SO_4 -Konzentration einen Wert von $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ bis $2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ für $d = 1 \text{ m}$ steigt die P3-Konzentration mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration an. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass Gasphasenschwefelsäure bei der Neubildung von Teilchen im verdünnten Abgas eine Rolle spielt. Unterhalb dieses Bereichs ist die Teilchenkonzentration unabhängig von der Schwefelsäurekonzentration konstant bei ca. $1.5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$.

Der Partikelfilter entfernt Rußteilchen aus dem Abgas, so dass die Schwefelsäure nicht durch Kondensation verloren geht und Nukleation stattfinden kann. Ist die Schwefelsäurekonzentration groß genug können stabile Cluster entstehen (vgl. Kapitel 2.4.2). Durch Kondensation von Schwefelsäure oder kondensierbaren organischen Stoffen können die frisch gebildeten Teilchen weiter anwachsen. Der Schwerpunkt der Aerosolgrößenverteilung liegt bei 40 nm Durchmesser, deutlich unterhalb der typischen Größe von Rußteilchen von ca. 100 nm.

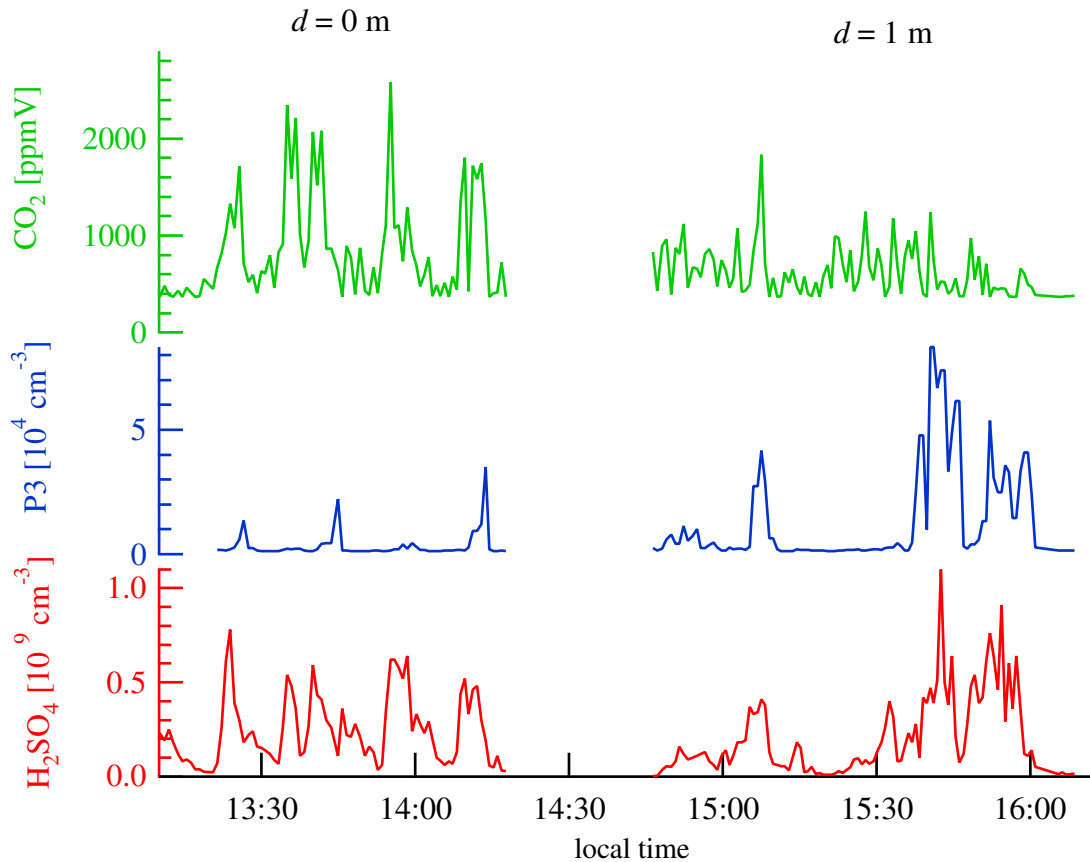


Abbildung 6.4: Verlauf des CO_2 -Gehalts, der P3- und der H_2SO_4 -Konzentration im verdünnten Abgas bei Leerlauf Drehzahlen zwischen 750 und 4000 min^{-1} [Arn06]. Der Abstand d zwischen dem Autoauspuff (P0) und der Zuleitung (P1) zu den Messgeräten betrug 0 m von $13:00$ - $14:15$ Uhr und 1 m von $14:45$ - $16:00$ Uhr (siehe auch Abbildung 6.3).

Nicht nur die H_2SO_4 -Konzentration, auch das Mischen mit Umgebungsluft beeinflusst die Neubildung von Partikeln. Niedrige Temperaturen und hohe Luftfeuchtigkeiten fördern die Aerosolbildung [Shi99]. Sie setzt ein, sobald das Abgas weit genug abgekühlt ist, so dass Teilchen erst in einiger Entfernung vom Fahrzeug entstehen [Mar02, Ron06]. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass bei gleicher H_2SO_4 -Konzentration im Falle $d=1 \text{ m}$ mehr P3-Teilchen vorhanden sind als für $d=0 \text{ m}$.

6.3 Messungen am Prüfstand

6.3.1 Das Messprogramm

An einem Fahrzeug- oder Motorteststand sind die Fahrzeugparameter, insbesondere die Motorlast, sowie die Abgasverdünnung besser kontrollierbar als am stehenden Fahrzeug. Daher folgten den Tests in Finnland Messungen an einem Motorenprüfstand im Nürnberger Werk der Firma MAN Nutzfahrzeuge AG. Der Prüfstand umfasste den Motor mit Steuerungsap-

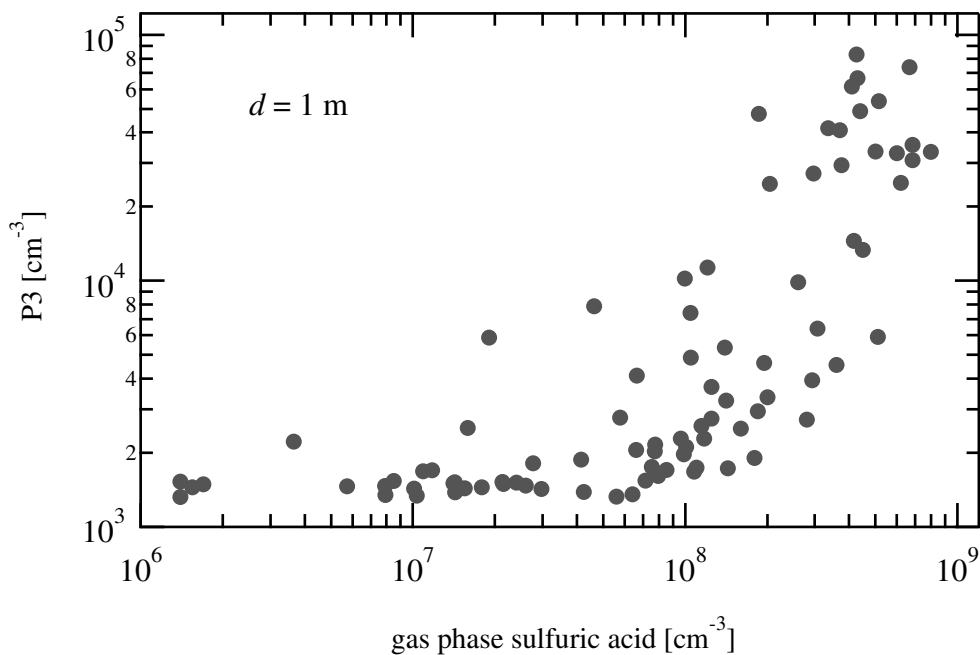


Abbildung 6.5: Konzentration der P3-Partikel als Funktion der Gasphasen-Schwefelsäurekonzentration [Arn06]. Die Teilchenbildung setzt ein, sobald die H_2SO_4 -Konzentration einen Schwellenwert übersteigt.

paraturen und Wasserwirbelbremse sowie unterschiedliche Abgasmessinstrumente, Aerosolmessgeräte und die CIMS-Apparatur zum Nachweis von Schwefelsäure.

Getestet wurde ein LKW-Motor (Modell D 2066 LF31) mit einem Hubraumvolumen von 10.5 l. Es handelt sich um einen Sechs-Zylinder-Reihenmotor mit Common-Rail-Kraftstoffeinspritzung, der die Norm Euro IV erfüllt. Die maximale Leistung des Motors beträgt 324 kW bei 1900/min, das maximale Drehmoment 2100 Nm bei 1000-1400/min. Den Aufbau der Schwefelsäuremessung am Prüfstand zeigt Abbildung 4.5 auf Seite 42. Die im Verhältnis 1:10 mit geheizter, komprimierter Luft verdünnte Abgasprobe gelangte durch eine 4 m lange, auf 100°C beheizte Teflonleitung mit einem Innendurchmesser von 8 mm zum gleichfalls beheizten Strömungsreaktor. Die Entnahmestelle befand sich ca. 1 m hinter dem Katalysatormodul. Details des Schwefelsäurenachweises beschreibt Kapitel 4.2.2.

Tabelle 6.1 listet die aus dem ESC ausgewählten Messpunkte auf. Die Punkte wurden in Anlehnung an frühere Aerosolmessungen ausgewählt [Vaa04, Vaa05]. Einer halbstündigen Anwärmphase bei 75 % Motorlast folgten die Punkte ESC 11, ESC 3, ESC 10, ESC 12 (vgl. Abbildung 6.2). Zwischen den einzelnen Messpunkten lag jeweils eine kurze Messpause von ca. fünf Minuten, während der der Motor im Leerlauf lief. Eine Motoreinstellung wurde jeweils 30 Minuten lang beibehalten, der Vollastpunkt ESC 10 für 60 Minuten.

Insgesamt gab es sieben verschiedene Messungen. Der Motor wurde mit zwei verschiedenen Dieseldieselkraftstoffen mit Schwefelgehalten f_S von 7 ppmM und 36 ppmM jeweils ohne Abgasmachbehandlung, mit einem reinen Oxidationskatalysator (OXICAT) oder mit einem beschichteten Dieselpartikelfilter (DPF) betrieben. Davon entspricht der beschichtete Filter als Kombination aus Rußfilter und Oxidationskatalysator der bei neuzugelassenen Fahrzeu-

ESC-Punkt	Drehzahl [min^{-1}]	Drehmoment [Nm]	Last [%]	Leistung [kW]
11	1800	419	25	80
3	1500	990	50	154
10	1800	1677	100	320
12	1800	1258	75	242

Tabelle 6.1: Die Messpunkte des ESC-Messzyklus (European Stationary Cycle) die Bestandteil der Schwefelsäuremessungen waren. Drehzahl, Drehmoment und Laststufen sind Vorgaben, die Leistung die tatsächlich erreichten Werte.

gen am häufigsten eingesetzten Technik. Die Messung mit hohem Treibstoffschwefelgehalt und Katalysator wurde mit höherer Temperatur (170°C statt 100°C) der Transferleitung wiederholt. Der Katalysator hatte ein Gesamtvolumen von 5l mit einem Platingehalt von 40 g/ft^3 . Bei dem Partikelfilter handelte es sich um einen mit Platin beschichteten Sintermetallfilter (20 g/m^2). Der Schwefelgehalt des Dieselkraftstoffs wurde bei MAN auf 10% genau bestimmt.

6.3.2 Ergebnisse der Schwefelsäuremessungen

Abbildung 6.6 zeigt den zeitlichen Verlauf der gemessenen Schwefelsäuremolfraktion im Abgas aller Durchgänge mit einer Leitungstemperatur von 100°C nach Korrektur der Verdünnung. Eventuelle Leitungsverluste sind nicht berücksichtigt. Ohne Abgasnachbehandlung (Messungen (a) und (d)) ist keine Variation mit der Motorlast und kein Effekt des Treibstoffschwefelgehalts zu erkennen. Da ohne Nachbehandlung die maximale SO_2 -Konzentration zu erwarten ist - die Oxidation von SO_2 findet am Katalysator statt - stellen diese Werte eine obere Grenze der im Strömungsrohr durch Radikale produzierten Schwefelsäure und damit die untere Nachweisgrenze dar. Sie beträgt 24 pptV im Strömungsreaktor nach Verdünnung entsprechend $0.36 \pm 0.06\text{ ppbV}$ im Rohabgas bzw. einer Konzentration von ca. $4 \cdot 10^9\text{ cm}^{-3}$ im Rohabgas. Typische atmosphärische Konzentrationen betragen $1 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^7\text{ cm}^{-3}$.

Mit Abgasnachbehandlung steigt die Menge an Schwefelsäure im Abgas bei höherem Schwefelgehalt des Kraftstoffs deutlich an. Mit Katalysator ((c) und (f)) sind die Werte höher als mit dem beschichteten Filter ((b) und (e)). Am Ende der Vollast-Messzeit liegt die H_2SO_4 -Molfraktion für den OXICAT um etwa das doppelte über den Werten für den Partikelfilter. Neben dem Anstieg bei höherem Kraftstoffschwefelgehalt sind die Laststufenwechsel im Verlauf der H_2SO_4 -Molfraktion erkennbar. Bei höherer Motorlast ist mehr Schwefelsäure im Abgas. Besonders ausgeprägt ist dies beim Wechsel von Teillast auf Vollast und umgekehrt im Falle des reinen Oxidationskatalysators. Beim Partikelfilter sind diese Übergänge weniger stufenartig.

Bei den Messungen mit OXICAT fällt auf, dass während der Vollastmessung die Schwefelsäurekonzentration abnimmt. Sie sinkt im Verlauf von ca. 30 Minuten auf 50–60% des Anfangswertes und bleibt dann konstant. Die Abgastemperatur (gemessen ca. 1 m vor dem Katalysator) variiert während der ersten 15–20 Minuten um weniger als 2°C bei einer mittleren Temperatur von 435°C , danach ist sie konstant. Obwohl eine Abhängigkeit der Schwe-

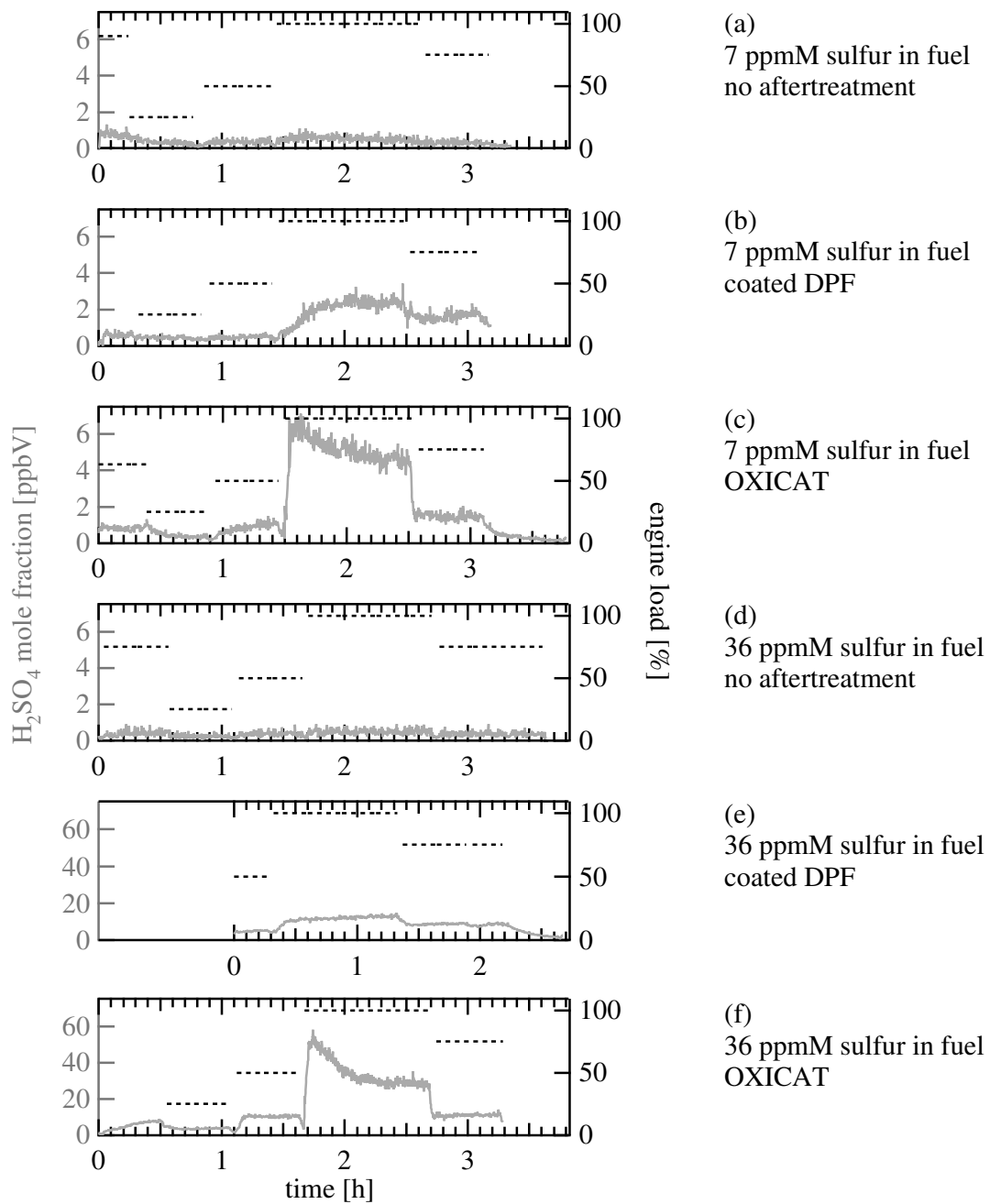


Abbildung 6.6: Der zeitliche Verlauf der gemessenen Schwefelsäure-Molfraktion (durchgezogene Linien) und der Motorlast (gestrichelte Linien) während aller Tests am Prüfstand. Die Messungen (c) und (e) wurden nach dem Ausschalten des Motors noch weitergeführt. Die Anwärmphase des Motor war immer 30 Minuten lang, die Messungen von H_2SO_4 und Motorparametern begannen jedoch meist später. Zu Beginn der Messung (e) fehlen in den H_2SO_4 -Daten die Anwärmphase, die Laststufe 25 % und ein Teil der Laststufe 50 %.

felsäureanteils von der Abgastemperatur zu erwarten ist, kann sie kaum der Grund für dessen zeitlichen Verlauf sein. Die Temperaturvariationen sind bei gleichbleibender Motorlast nur klein und erreichen schneller einen konstanten Wert als die Schwefelsäurekonzentration. Sie treten auch mit dem beschichteten Partikelfilter und ohne Abgasnachbehandlungssystem auf, wo ein derartiges Verhalten der Schwefelsäure nicht zu erkennen ist. Die kontinuierliche Abnahme der H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas ist damit erklärbar, dass bei niedrigen Motorlasten die Temperatur des Abgases kurz vor dem OXICAT und damit auch die Betriebstemperatur des Katalysators um $50\text{-}70^\circ\text{C}$ niedriger ist als bei Vollast. Dann bleibt im Katalysator Schwefelsäure zurück, die bei höheren Temperaturen frei wird. Beim Partikelfilter wird dieser Speichereffekt nicht beobachtet.

Abbildung 6.7 (oben) zeigt den Schwefelsäuregehalt des Abgases als Funktion der Motorlast. Dargestellt sind die Mittelwerte über die jeweils letzten 20 Minuten der einzelnen Laststufen mit einem systematischen Fehler von 18 % (siehe Kapitel 4.2.3). Die Werte liegen zwischen 0.23 ppbV und 34 ppbV, wobei Leitungsverluste noch nicht berücksichtigt sind. Es sind nur solche Punkte eingetragen, für die auch alle Motorparameter gemessen wurden, daher sind nicht alle Abschnitte der Zeitreihen aus Abbildung 6.6 enthalten. Für zwei Punkte ($f_S = 7$ ppmM, OXICAT bzw. keine Nachbehandlung) wurde nicht der Sollwert der Motorlast aus Tabelle 6.1 von 75 % erreicht. Sie stammen aus der Anwärmphase der jeweiligen Messreihe und liegen bei 64 % und 90 %.

Mit 7 ppmM Schwefel (offene Symbole) entsteht mit einem Abgasnachbehandlungssystem weniger Schwefelsäure als mit 36 ppmM Schwefel (geschlossene Symbole). Ohne Abgasbehandlung besteht kein signifikanter Unterschied. Wegen der Bildung von HSO_4^- aus SO_2 durch Radikale im Strömungsrohr liegen diese Werte allerdings an der unteren Nachweisgrenze des Aufbaus und Variationen mit der Motorlast sind nicht messbar.

In Abbildung 6.8 (oben) ist das Verhältnis des Schwefelsäureanteils im Abgas für hohen und niedrigen Schwefelgehalt als Funktion der Motorlast aufgetragen. Partikelfilter und OXICAT ergeben übereinstimmende Werte. Bei 100 % und 75 % Last stimmen sie für die Messungen mit Abgasnachbehandlung mit dem Verhältnis der Schwefelgehalte im Kraftstoff von 5.14 im Rahmen der Fehler überein, nicht aber für 50 % und 25 %. Für den Partikelfilter gibt es für 25 % keinen Messwert für $f_S=36$ ppmM. Ohne Abgasnachbehandlung hat der Treibstoffschwefel im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Einfluss auf die Schwefelsäurekonzentration im Abgas. Das Verhältnis $\text{H}_2\text{SO}_4(36 \text{ ppmM})/\text{H}_2\text{SO}_4(7 \text{ ppmM})$ hat in diesem Fall einen Mittelwert von 0.9 ± 0.1 .

6.3.3 Vergleich mit Sulfat aus Sammelfiltern

Parallel zu den direkten Messungen am Abgas wurden Abgasproben auf Filtern genommen, die später bei MAN mittels Ionenchromatographie auf Sulfat untersucht wurden. Die Genauigkeit des Verfahrens wird von MAN mit $\pm 10\%$ angegeben. Die Entnahmestelle für das Abgas befand sich im gleichen Abstand hinter dem Katalysator bzw. Partikelfilter im Abgasrohr wie für die Schwefelsäuremessung. Die Sammelzeit betrug 20 Minuten pro ESC-Punkt. Um sicher zu sein, dass sich der Motor nach dem Umschalten stabilisiert hatte, wurden die Abgasproben am Ende der 30- bzw. 60-minütigen Messzeit genommen. Für diesen Zeitraum gelten auch die Mittelwerte der Schwefelsäure-Molfraktion.

Abbildung 6.7 (unten) zeigt die Ergebnisse aus diesen Filterproben für die verschiedenen Laststufen. Aus der Masse des Sulfats auf den Filtern und der Sammelzeit ergibt sich der

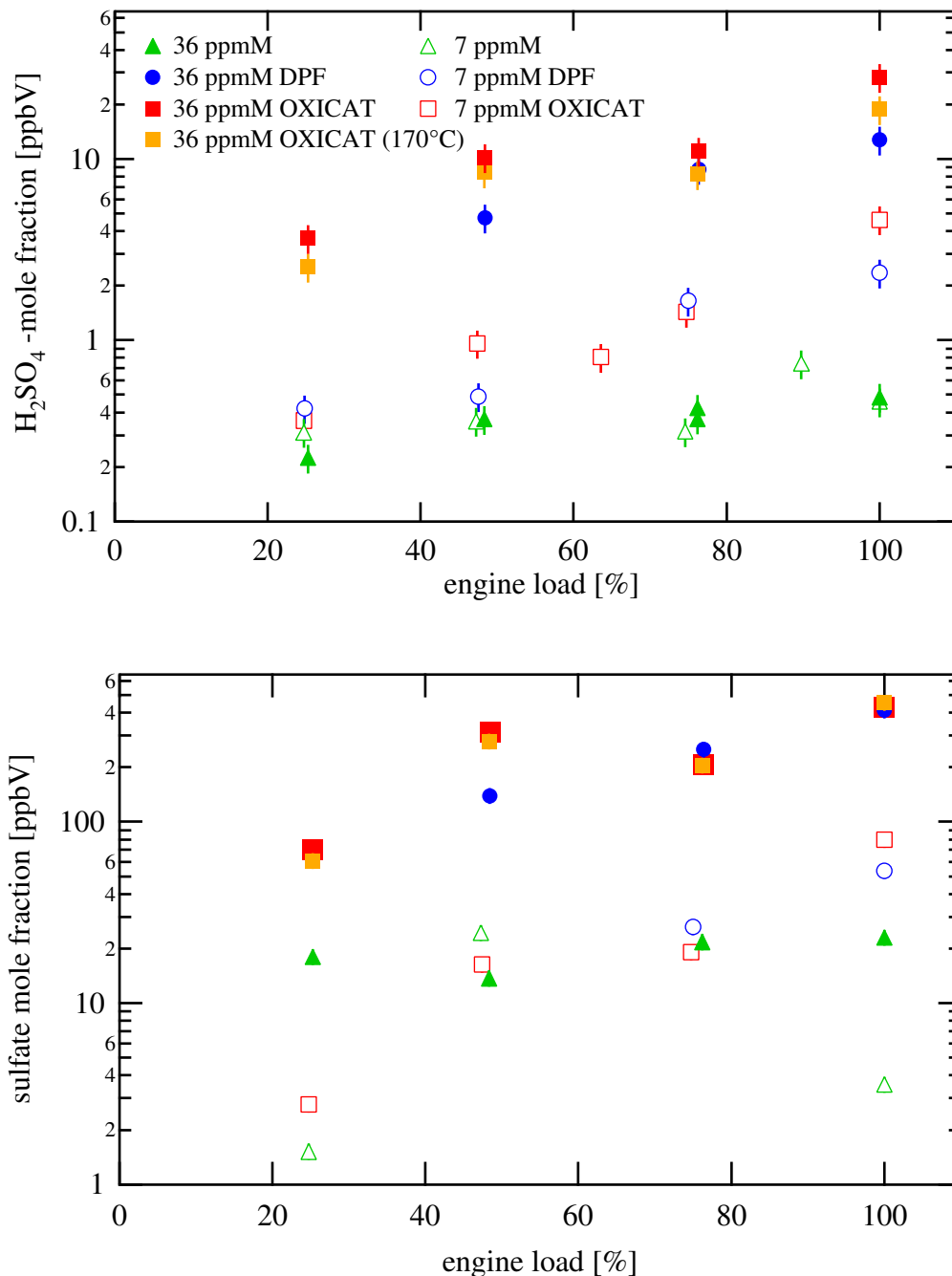


Abbildung 6.7: Schwefelsäure- (oben) und Sulfatmolefraktion (unten, Daten: MAN) im Abgas als Funktion der Motorlast. Bei niedrigem Schwefelgehalt (offene Symbole) entsteht mit Abgasnachbehandlung weniger Schwefelsäure als bei hohem Schwefelgehalt (geschlossene Symbole). Eingezeichnet ist für H₂SO₄ ein systematischer Fehler von 18 %. Der Fehler der Sulfatmessung ist mit 10 % angegeben, damit sind die Fehlerbalken kleiner als die Symbolgröße. Leitungsverluste sind nicht korrigiert.

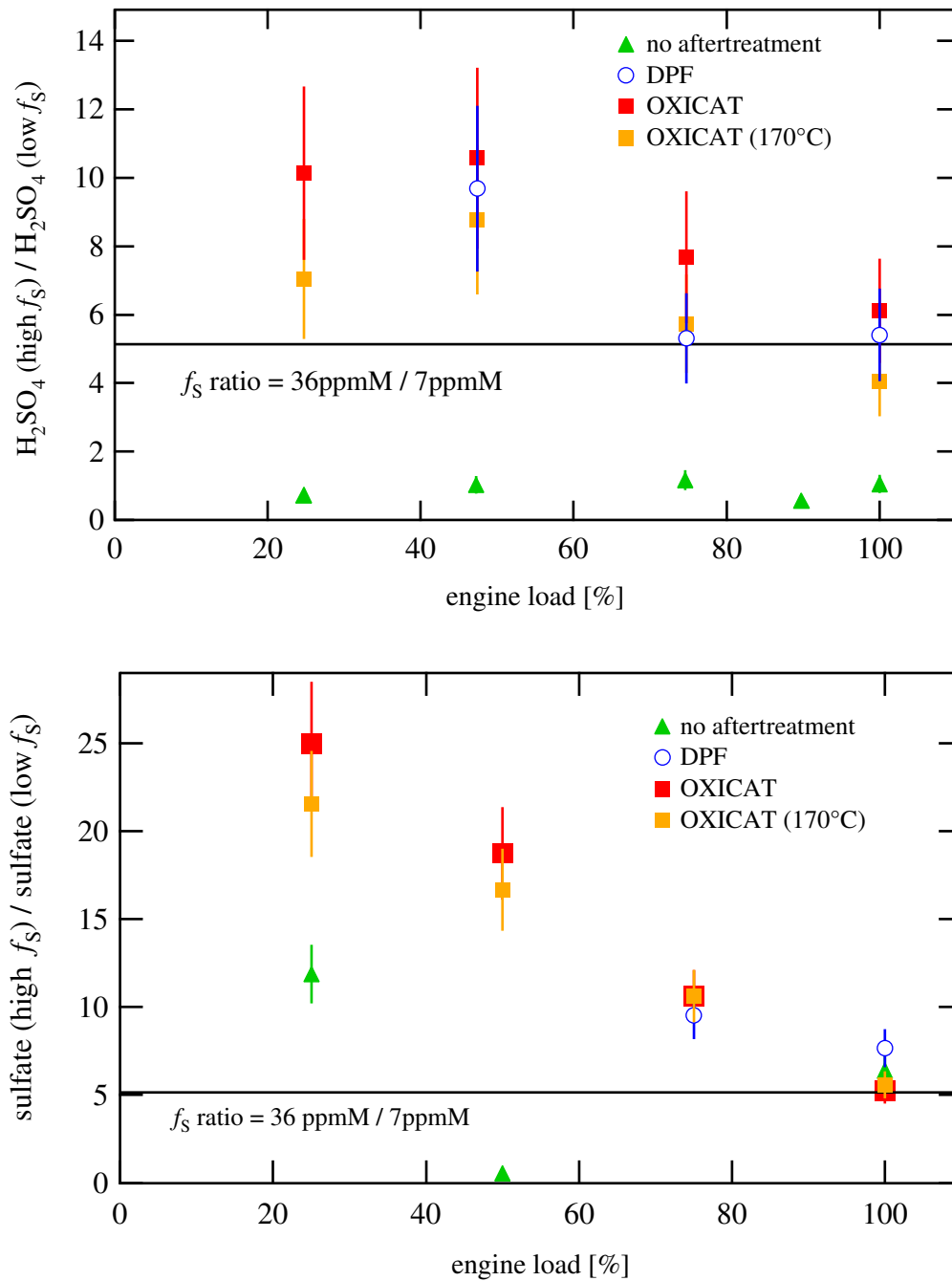


Abbildung 6.8: Mit eingesetztem Dieselpartikelfilter (DPF) oder Oxidationskatalysator (OXICAT) spiegeln der Schwefelsäuregehalt (oben) ebenso wie der Sulfatgehalt (unten, Daten: MAN) des Abgases bei hohen Motorlasten den Schwefelgehalt im Kraftstoff besser wider. Ohne Abgasnachbehandlung hat der Treibstoffschwefel keinen Einfluß auf die Bildung von Schwefelsäure.

Sulfatfluss Φ_{Sulfat} . Zum besseren Vergleich mit den H_2SO_4 -Messungen wurde daraus mit dem Kraftstofffluss Φ_{Diesel} , der angesaugten Luftmenge Φ_{Luft} , sowie den Molmassen von Sulfat M_{Sulfat} und Abgas M_{Abgas} eine theoretische Sulfatmolfraktion im Abgas berechnet:

$$\text{MF}_{\text{Sulfat}} = \frac{\Phi_{\text{Sulfat}}}{\Phi_{\text{Diesel}} + \Phi_{\text{Luft}}} \frac{M_{\text{Abgas}}}{M_{\text{Sulfat}}} . \quad (6.9)$$

Die Molmasse des Abgases ist bestimmt durch den Kohlenstoffanteil f_C und den Schwefelanteil f_S im Kraftstoff sowie den Molmassen von Kohlenstoff M_C , Wasserstoff M_H , Schwefel M_S und Luft M_{Luft}

$$M_{\text{Abgas}} = M_{\text{Luft}} \cdot \frac{\Phi_{\text{Luft}}}{\Phi_{\text{Abgas}}} + (f_C M_C + (1 - f_C - f_S) M_H + f_S M_S) \cdot \frac{\Phi_{\text{Diesel}}}{\Phi_{\text{Abgas}}} . \quad (6.10)$$

Mit $f_C = 0.9$ und $M_{\text{Luft}} = 28.87 \text{ g/mol}$ beträgt M_{Abgas} im Mittel 28.5 g/mol .

Wenn das im Filter aufgefangene Sulfat ausschließlich aus Schwefelsäure stammt, sollte diese Sulfatmolfraktion der H_2SO_4 -Molfraktion im Abgas entsprechen. Grundsätzlich ist in Abbildung 6.7 ein ähnlicher Verlauf wie für H_2SO_4 zu erkennen, nämlich ein Ansteigen um etwa eine Größenordnung mit zunehmender Motorlast und mehr Sulfat bei höherem Kraftstoffschwefelgehalt. Die Werte liegen zwischen 0 ppbV und 455 ppbV . Zwei Filter (ESC 11 und ESC 3) aus der Messreihe mit $f_S = 7 \text{ ppmM}$ mit Dieselpartikelfilter enthielten im Rahmen der Nachweisgenauigkeit kein Sulfat. Sie fehlen in der logarithmischen Darstellung in Abbildung 6.7. Für $f_S = 7 \text{ ppmM}$ ohne Abgasnachbehandlung gibt es keine Sulfatmessung für 75% Last.

Die Messwerte für $f_S = 36 \text{ ppmM}$ liegen mit Abgasnachbehandlung wie für H_2SO_4 auch um ca. eine Größenordnung über denen für $f_S = 7 \text{ ppmM}$. Unterschiede zur Schwefelsäure bestehen vor allem bei den Messungen ohne Nachbehandlungssystem. Die Filterproben zeigen für $f_S = 7 \text{ ppmM}$ deutliche Schwankungen mit der Motorlast, während die Schwefelsäure annähernd konstant bleibt. Für $f_S = 7 \text{ ppmM}$ ergeben sich aus den Filtern Sulfatanteile ähnlich denen mit Partikelfilter oder OXICAT für $f_S = 7 \text{ ppmM}$ was im Widerspruch zu den Schwefelsäuremessungen steht. Der Schwefelsäureanteil im Abgas liegt ohne Abgasnachbehandlung für beide Werte von f_S deutlich niedriger als mit Partikelfilter oder Katalysator. Den beiden Filtern ohne Sulfat steht eine Schwefelsäuremolfraktion im Abgas von 0.43 ppbV bzw. 0.48 ppbV gegenüber.

Das Verhältnis der Messergebnisse für hohen und niederen Treibstoffschwefelgehalt in Abbildung 6.8 schwankt für die Filterproben stärker als für die Schwefelsäuremessungen. Es liegt zwischen 0.56 und 25.00 , das Verhältnis der Kraftstoffschwefelgehalte beträgt 5.14 . Wie im Falle der Schwefelsäuremessungen, für die die Werte zwischen 0.53 und 11.19 variieren, kommen die gemessenen Werten diesem Erwartungswert bei höheren Laststufen näher. Während der Quotient für Sulfat jedoch eine stetige Abnahme mit zunehmender Motorlast zeigt, liegt für Schwefelsäure das Maximum bei 50% Motorlast.

Auch beim Sammeln der Filterproben treten trotz kürzerer Sammelleitung nicht quantifizierbare Leitungsverluste auf. Es ist außerdem möglich, dass nicht alles Sulfat auf dem Filter in Form von Schwefelsäure im Abgas vorliegt. Sulfat könnte auch als Metallverbindungen wie z.B. CaSO_4 bzw. Sulfatasche aus dem Motoröl im Abgas enthalten sein, Verbindungen, die auch in der geheizten Transferleitung nicht verdampfen. Dies könnte mittels Ionenchromatographie analysiert werden, wenn auch positive Ionen berücksichtigt würden. Oder auf dem

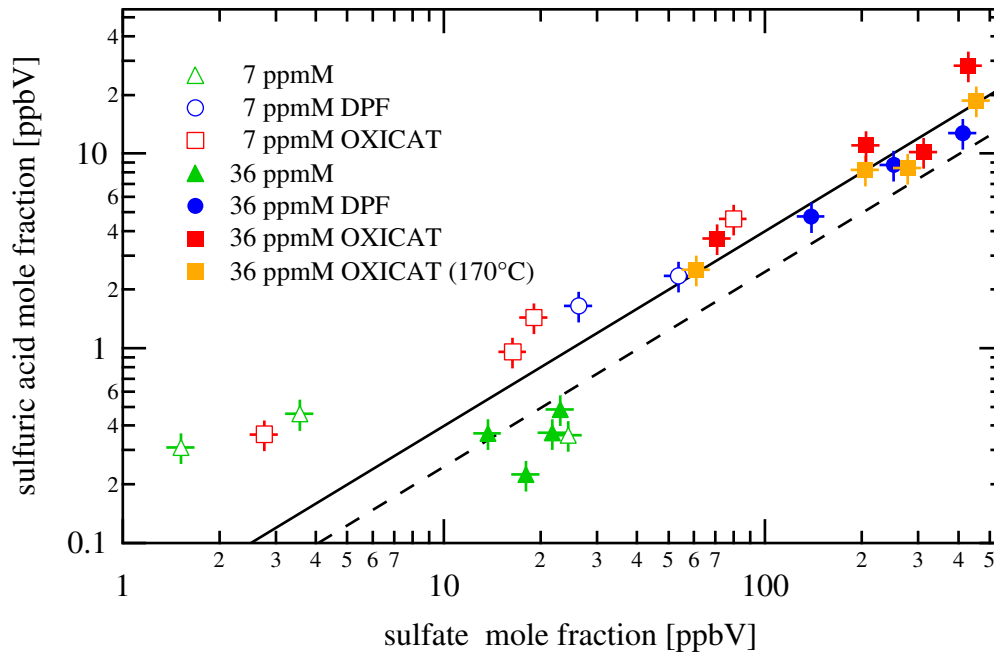


Abbildung 6.9: Vergleich der Sulfat- und H_2SO_4 -Molfraktionen im Abgas. Die Geraden stellt eine lineare Anpassung an alle Punkte (gestrichelte Linie) mit der Steigung $b = 0.025 \pm 0.001$ und an Punkte mit H_2SO_4 -Molfraktionen über 0.45 ppbV und Sulfatgehalt > 0 (durchgezogene Linie) mit der Steigung $b = 0.041 \pm 0.002$ dar.

Filter selbst könnte Schwefel-IV zu Schwefel-VI oxidiert werden, was vor allem die Messungen ohne Abgasnachbehandlung, bei denen viel SO_2 im Abgas ist, beträfe. Hinzu kommen die systematischen Unterschiede zwischen Sulfat und Schwefelsäure bei den Messungen ohne Abgasnachbehandlung sowie die beiden sulfatfreien Probenfilter. Die Sulfatmessungen eignen sich damit nur bedingt zur Korrektur der Leitungsverluste der Schwefelsäuremessung.

Abbildung 6.9 vergleicht die Molfraktionen von Sulfat und Schwefelsäure im Abgas. Eine Anpassung mit einer Regressionsgeraden der Form $a + bx$ mit $a = 0$ an alle Punkte unter Berücksichtigung ihrer Fehler ergibt die Steigung $b = 0.025 \pm 0.001$ mit den Güteparametern $\chi^2/ndf = 11.43$ und $r^2 = 0.23$. Die Anpassung beschreibt die Korrelation zwischen Sulfat und Schwefelsäure nur schlecht. Sie beinhaltet auch solche Punkte, die unterhalb der Nachweisgrenze von 0.36 ppbV ($\pm 18\%$) liegen oder im Rahmen der Fehler nicht davon unterscheidbar sind und die Punkte, für die kein Sulfat messbar war. Dies sind die gesamten Messungen ohne Abgasnachbehandlung sowie die Punkte $f_S = 7$ ppmM, 25% Last mit OXICAT und $f_S = 7$ ppmM, 25% und 50% Last mit DPF. Ohne diese ergibt die Geradenanpassung die Steigung $b = 0.041 \pm 0.002$ mit $\chi^2/ndf = 3.58$ und $r^2 = 0.38$. D.h. im Vergleich zum Sulfat liegen die Ergebnisse der Schwefelsäuremessung um etwa den Faktor 25 ± 1 zu niedrig. Beide Geraden sind in Abbildung 6.9 eingezeichnet.

Ein linearer Zusammenhang mit $a = 0$ ist nur dann zu erwarten, wenn von den Motor-einstellungen unabhängige Leitungsverluste auftreten. Hängen sie von der Temperatur oder der Sulfat- bzw. H_2SO_4 -Konzentration ab, wird auf dem Sammelfilter selbst Schwefel IV zu

Schwefel VI oxidiert oder kommen Metallsulfate im Abgas vor, ist die Abhängigkeit nicht mehr linear und $a \neq 0$.

6.3.4 Untersuchung der Leitungsverluste

Das Heizen der Transferleitung hat den Zweck, Kondensation gasförmiger Schwefelsäure innerhalb der Leitung und an den Wänden zu verhindern. Der Vergleich mit den deutlich höheren Schwefelanteilen der Filterproben deutet jedoch auf wesentliche Verluste hin. Es ist zu erwarten, dass Verluste durch Kondensation an den Leitungswänden oder durch Nukleation bei einer höheren Leitungstemperatur geringer sind.

Bei der ersten Messung mit hohem Kraftstoffschwefelgehalt (helle Quadrate in Abbildung 6.7) war die Temperatur der Transferleitung auf 170°C erhöht. Während aller anderen Messungen betrug sie 100°C. Die beiden Messungen stimmen im Rahmen der Messfehler von 18% überein, die mit höherer Leitungstemperatur gemessenen Werte liegen jedoch systematisch um etwa 20% niedriger (vgl. Abbildung 6.7). Die Abgastemperaturen stimmten bis auf $\pm 2^\circ\text{C}$ überein. Diese Messungen geben somit keinen Hinweis auf eine Temperaturabhängigkeit möglicher Leitungsverluste.

Neben Verlusten durch Kondensation sind chemische Reaktionen der Schwefelsäure an den mit Ruß beschichteten Leitungswänden z.B. mit Ammoniak denkbar. Solche Reaktionen würden zu einer Unterschätzung der Schwefelsäurekonzentration im Abgas führen. Möglich ist auch, dass die Sulfate aus den Filterproben nicht aus gasförmiger Schwefelsäure im Abgas stammen, sondern im Abgas in Form thermisch stabiler Verbindungen vorliegen, z.B. als Metallsulfate, die bei den Temperaturen in der Leitung zum CIMS-Reaktor nicht verdampft würden. Dies würde eine genauere ionenchromatographische Analyse insbesondere der positiven Ionen aus den Filtern erfordern.

Zur Charakterisierung der Leitungseigenschaften wurden verschiedene Laboruntersuchungen durchgeführt. Dabei wurde zuerst Schwefelsäure mithilfe einer elektrischen Entladung erzeugt. Die Entladungsquelle war von angefeuchteter synthetischer Luft als Quellgas durchströmt, so dass durch die Entladung OH-Radikale entstehen. Die Ionen wurden in ein Edelstahlrohr geleitet, durch das getrocknete Luft floss, der SO_2 und Wasserdampf beigemischt waren. Nach dem Stockwell-Calvert-Mechanismus (Gleichung 2.1 bis 2.3) entsteht in dem Rohr gasförmige Schwefelsäure. Eine direkte Abschätzung, der derart erzeugten Schwefelsäurekonzentration war allerdings nicht möglich.

Getestet wurden zwei verschiedene SO_2 -Flüsse (0.1 slm und 0.36 slm, 2000 ppmV SO_2 in N_2), die zu H_2SO_4 -Konzentrationen im Strömungsreaktor von 10^8 bzw. 10^9 cm^{-3} führten, entsprechend den Messergebnissen am Motorteststand. Die Produktionskammer war entweder direkt mit dem CIMS-Reaktor verbunden oder aber über die beheizte Transferleitung. Im Labor waren während dieser Messungen mit der Transferleitung ähnliche Oszillationen wie am Motorteststand zu beobachten. Die Heizungssteuerung könnte daher in Überlagerung mit Druck- und Temperaturschwankungen im Abgasrohr selbst die Ursache der Oszillationen sein. Die Amplitude der Oszillation nahm mit höherer H_2SO_4 -Konzentration bzw. größerem SO_2 -Fluss zu.

Es war eine geringere H_2SO_4 -Konzentration im Strömungsreaktor bei niedrigerer Leitungstemperatur zu beobachten. Bei niedrigem SO_2 -Fluss (0.1 slm) betrug die Abnahme der H_2SO_4 -Konzentration im Strömungsreaktor ca. 45%, wenn die Leitungstemperatur von 170°C auf 100°C sank. Dies ist im Widerspruch zu den Beobachtungen am Teststand ein

Hinweis auf temperaturabhängige Leitungsverluste. Allerdings schwankte die H_2SO_4 -Konzentration im Strömungsrohr stark, was auf eine unregelmäßig brennende Entladungsquelle zurückzuführen war. Daher konnten mit dieser Messung die Verluste in der Transferleitung nicht quantifiziert werden.

Die gleichmäßige Produktion gasförmiger Schwefelsäure - allerdings in geringeren Konzentrationen - ermöglichte eine Eichquelle, die die OH-Radikale durch Wasserdampfphotolyse mithilfe einer UV-Lampe erzeugt [Rei00]. Durch die anschließende Zugabe von SO_2 entsteht wiederum nach dem Stockwell-Calvert-Mechanismus Schwefelsäure. Die maximal erreichbare Schwefelsäurekonzentration betrug einige 10^8 cm^{-3} (bei Atmosphärendruck). Es ist möglich, die erzeugte OH-Konzentration und daraus die Schwefelsäurekonzentration genauer zu berechnen, für die Bestimmung der Transmissions-effizienz ist dies jedoch nicht notwendig.

Da der am Teststand verwendete Aufbau mit einer Gasentladungsquelle erst zum Nachweis von H_2SO_4 -Konzentrationen ab 10^9 cm^{-3} geeignet ist, erfolgte die Messung mit einem CIMS-Aufbau mit einem Poloniumpräparat als Ionenquelle [Auf04] (siehe auch Kapitel 4.2). Die Zeitauflösung betrug 2 Minuten, so dass mit diesem Aufbau keine Oszillationen der H_2SO_4 -Konzentration beobachtet wurden. Wegen der niedrigeren Ionisationsrate der Poloniumquelle im Vergleich zur Gasentladungsquelle war eine Messung mit höherer Zeitauflösung mit diesem Aufbau nicht möglich.

Vergleichsmessungen mit und ohne Transferleitung ergaben Transmissionsverluste zwischen 91 % und 96 % bei einer Leitungstemperatur von 100°C . Im Mittel ergibt sich ein Korrekturfaktor von 20 ± 4 mit dem die gemessene H_2SO_4 -Konzentration zu skalieren ist. War die Leitung nicht beheizt, war keine Schwefelsäure im Strömungsrohr nachweisbar. Bei höheren Temperaturen wurde die an den Leitungswänden adsorbierte Schwefelsäure wieder abgegeben.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Messungen im Labor und am Teststand ist die Alterung der Rußbeschichtung der Transferleitung. Durch den kontinuierlichen Abgasstrom durch die Leitung wird die Rußschicht an den Leitungswänden ständig erneuert. Dass dies im Labor nicht geschieht, hat möglicherweise ein anderes Transferverhalten zur Folge. Dies könnte ein Grund für die im Labor beobachtete Temperaturabhängigkeit der Leitungsverluste sein. Die mit einer gealterten Rußschicht bestimmten Leitungsverluste sind jedoch von ähnlicher Größe wie die durch Vergleich mit den Sulfatfiltern ermittelten. Für weitere Analysen, für die die absolute Schwefelsäurekonzentration relevant ist, wie z.B. die Modellierung der Partikelneubildung im Abgas, ist eine entsprechende Korrektur erforderlich.

6.3.5 Effizienz der Schwefelkonversion

Die Verbrennung schwefelhaltigen Kraftstoffs führt zur Bildung von Schwefeldioxid (Oxidationszahl +4), welches weiter oxidiert wird zu SO_3 und schließlich zu H_2SO_4 [Rei94]. Das Verhältnis von diesen Verbindungen mit der Oxidationszahl +6 (S(VI)) zum Gesamtschwefel, also der Schwefelanteil, der in Schwefel-VI umgewandelt wird, ist die Konversionsrate F , beschränkt auf den Anteil, der zu H_2SO_4 bzw. Sulfat umgewandelt wird, die Konversionsraten $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ und F_{Sulfat}

$$F_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{S_{\text{T}}} , \quad (6.11)$$

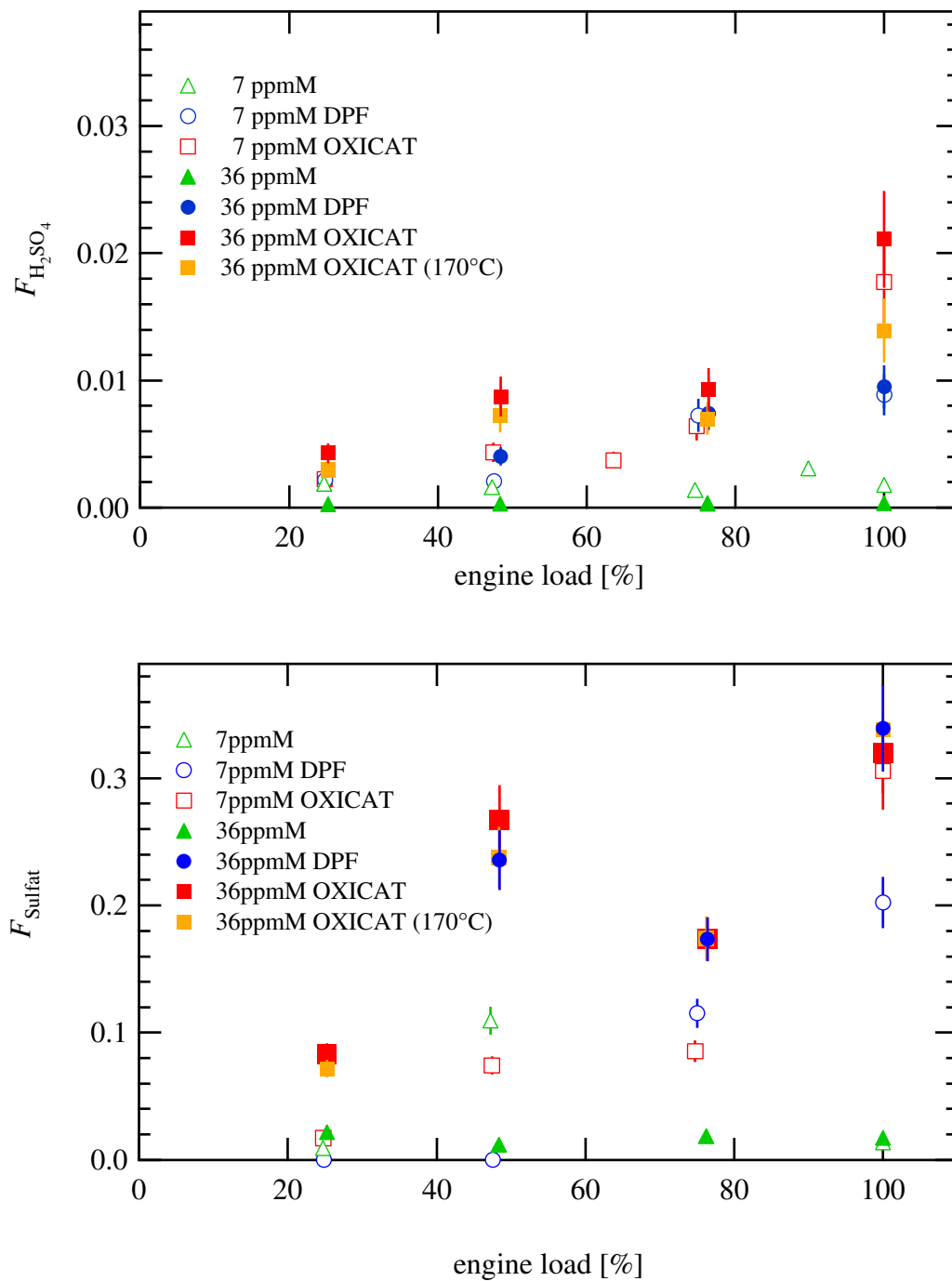


Abbildung 6.10: Die Konversionsraten $F_{H_2SO_4}$ (oben) und F_{Sulfat} (unten) für die Umwandlung von Treibstoffschwefel zu Schwefel-VI in Form von H_2SO_4 und in Form von Sulfat (Sulfat-Daten: MAN). Leitungsverluste sind nicht korrigiert.

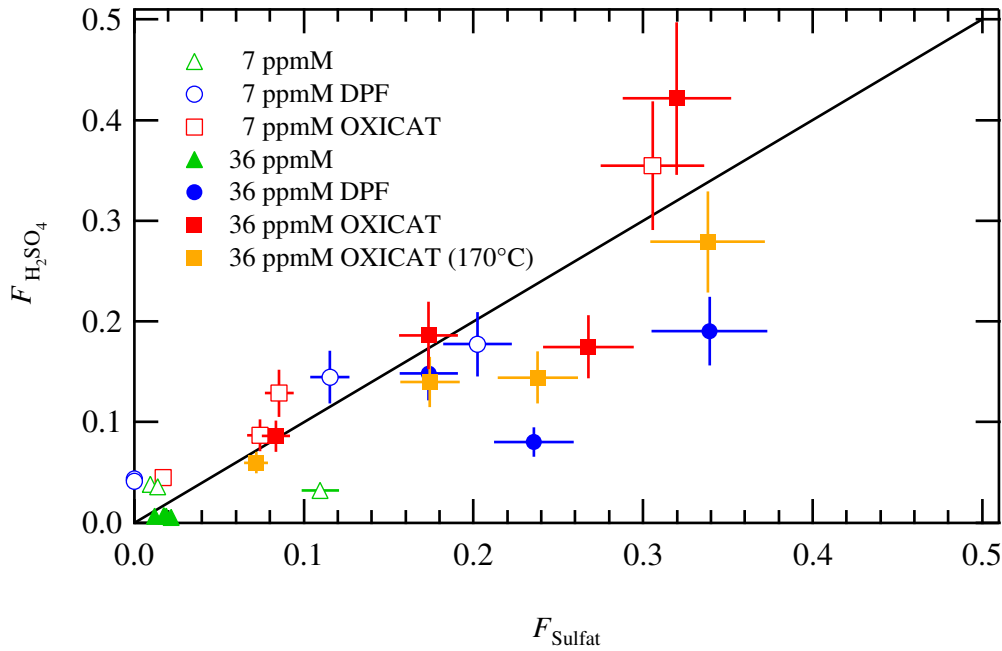


Abbildung 6.11: Vergleich der Schwefelkonversionsraten aus Schwefelsäuremessung $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ und Sulfatfilterproben F_{Sulfat} (Sulfat-Daten: MAN). Die Schwefelsäurekonzentration wurde mit dem in Labormessungen bestimmten Korrekturfaktor 20 skaliert. Miteingezeichnet ist eine Gerade der Steigung 1.

$$F_{\text{Sulfat}} = \frac{[\text{SO}_4]}{S_{\text{T}}} . \quad (6.12)$$

Der erwartete Gesamtschwefelanteil im Abgas S_{T} errechnet sich aus dem Schwefelanteil im Kraftstoff f_{S} , dem Kraftstofffluss Φ_{Diesel} und der angesaugten Luftmenge Φ_{Luft} , sowie der Molmasse von Schwefel M_{S} und der Molmasse des Abgases M_{Abgas} nach Gleichung 6.10

$$S_{\text{T}} = f_{\text{S}} \cdot \frac{\Phi_{\text{Diesel}}}{\Phi_{\text{Luft}}} \frac{M_{\text{Abgas}}}{M_{\text{S}}} . \quad (6.13)$$

Abbildung 6.10 zeigt die so berechneten Konversionsraten $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (oben) und F_{Sulfat} (unten) als Funktion der Motorlast. $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ hängt sowohl von der Motorlast als auch vom Abgasnachbehandlungssystem ab. Sie variiert ohne Korrektur der Leitungsverluste zwischen 0.0003 und 0.021. Ohne Abgasnachbehandlung ist sie konstant, ohne Korrektur mit den Mittelwerten 0.0003 (36 ppmM) und 0.0019 (7 ppmM). Mit Abgasnachbehandlung steigt $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ mit zunehmender Motorlast an, für den reinen Oxidationskatalysator stärker als für den beschichteten Dieselpartikelfilter. Eine Abhängigkeit vom Schwefelgehalt des Treibstoffs ist nicht erkennbar.

Für die Sammelfilter ergeben sich Konversionsraten F_{Sulfat} zwischen 0 und 0.339. Auch F_{Sulfat} steigt mit einem Abgasnachbehandlungssystem mit der Motorlast an, allerdings ergeben sich höhere Werte für höheren Treibstoffschwefelgehalt. Während für $f_{\text{S}}=36$ ppmM die Konversionsraten von beschichtetem Partikelfilter und reinem Oxidationskatalysator übereinstimmen, sind sie für $f_{\text{S}}=7$ ppmM verschieden und zudem niedriger. Ohne Nachbehandlung

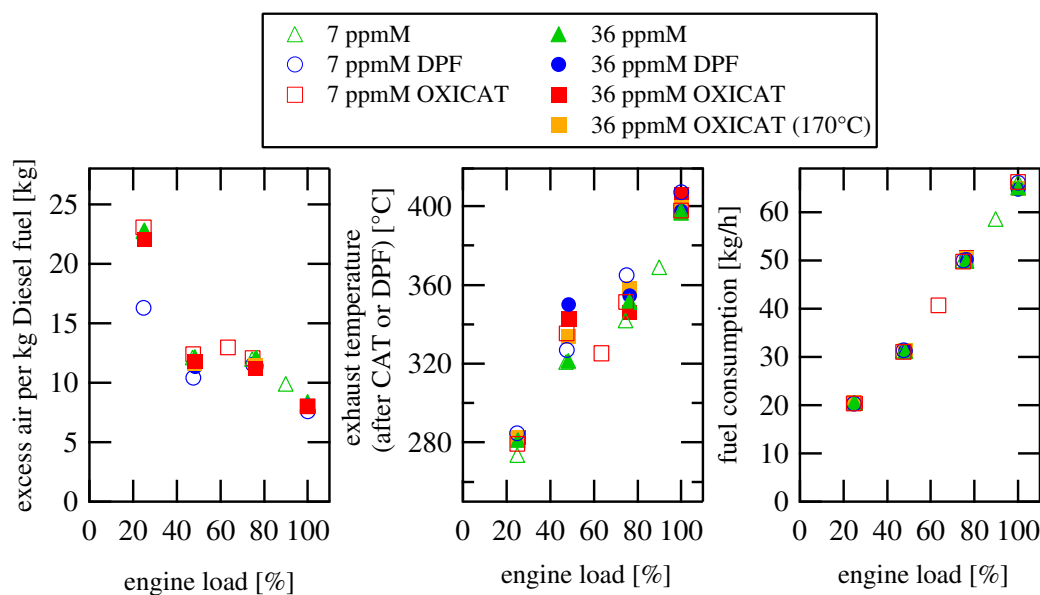


Abbildung 6.12: Variation des angesaugten Luftüberschusses (links), der Abgastemperatur direkt hinter dem Katalysatormodul (Mitte) und der verbrauchten Kraftstoffmasse (rechts) mit der Motorlast (Daten: MAN).

ist die Konversionsrate über die Laststufen konstant. Der Mittelwert beträgt 0.017 (36 ppmM) bzw. 0.011 (7 ppmM). Auffallend hoch liegt der Wert für 7 ppmM, 50% Last, der in diesem Mittelwert nicht enthalten ist. Die beiden leeren Sulfatproben (7 ppmM, DPF) führen zu $F_{\text{Sulfat}} = 0$.

In Abbildung 6.10 fällt auf, dass die Maximalwerte der Filtermessungen die der Schwefelsäuremessung um mehr als eine Größenordnung übersteigen, da die niedrigen Konversionsraten $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ die Unterschätzung der tatsächlichen H_2SO_4 -Konzentration widerspiegeln. Die Laborexperimente ergaben einen Korrekturfaktor von 20 ± 4 , mit dem die gemessenen H_2SO_4 -Konzentrationen und damit auch die Konversionsraten $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ zu skalieren sind (vgl. Kapitel 6.3.4). Abbildung 6.11 vergleicht die derart korrigierten Werte von $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ mit F_{Sulfat} . Nach der Korrektur streuen die Messwerte um die Winkelhalbierende. Allerdings wurde der Korrekturfaktor bei deutlich niedrigeren Schwefelsäurekonzentrationen bestimmt, als sie im Motorabgas auftraten, und die Korrektur geht davon aus, dass die Leitungsverluste für alle Messungen gleich sind. Diese könnten aber variieren, wenn sich die Beschaffenheit der Rußbeschichtung an den Innenwänden der Leitung verändert. Die systematischen Unterschiede zwischen $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ und F_{Sulfat} bleiben durch die Korrektur unverändert.

Während der Messungen ohne Abgasnachbehandlung ist die Schwefelsäure-Molfraktion konstant. Es ist keine Variation mit der Motorlast oder dem Schwefelgehalt f_S des Dieseldieselkraftstoffs zu beobachten (vgl. Abbildung 6.7). Die gemessene H_2SO_4 -Molfraktion beträgt im Mittel 0.36 ppbV, nach Korrektur der Leitungsverluste ergibt sich ein Wert von 7.2 ppbV. Wegen des durch SO_2 im Strömungsreaktor erzeugten Untergrunds und auch wegen möglicher Speichereffekte in der Transferleitung ist dieser Wert als Obergrenze der H_2SO_4 -Molfraktion bzw. als untere Nachweisgrenze anzusehen. Niedrigere Werte können nicht gemessen werden.

Zur Berechnung der Konversionsrate $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ wird dieser Wert nach Gleichung 6.11 auf die Gesamtschwefelmenge S_T normiert. Dadurch wird eine Abhängigkeit vom Schwefelgehalt f_S impliziert, und es ergibt sich für den höheren Kraftstoffschwefelgehalt eine niedrigere Konversionsrate. Sie beträgt im Mittel 0.6 % für $f_S=36$ ppmM und 3.8 % für $f_S=7$ ppmM. Da die H_2SO_4 -Molfraktionen außerhalb des Messbereichs liegen, sind diese Werte ebenfalls Obergrenzen für die tatsächlichen Konversionsraten.

Mit Abgasnachbehandlung zeigen sowohl $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ als auch F_{Sulfat} einen Anstieg mit der Motorlast bzw. der Abgastemperatur. Die Werte von $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ für hohen Schwefelgehalt f_S und OXICAT liegen dabei für 50 % und 75 % Motorlast etwa gleich hoch. F_{Sulfat} zeigt an dieser Stelle sogar ein Maximum für 50 % Last. In Abbildung 6.12 ist ein solcher Verlauf auch in der Abgastemperatur nach dem Katalysatormodul und der angesaugten Luftmasse zu sehen. Der Kraftstoffverbrauch dagegen steigt linear mit der Motorlast an. Bei 50 % Motorlast wurde nicht nur die Last sondern auch die Motordrehzahl variiert (vgl. Tabelle 6.1). Sie lag für die anderen Laststufen bei 1800 min^{-1} , bei 50 % Last nur bei 1500 min^{-1} . Bei geringerer Motorlast wird mehr kühle Luft angesaugt, die Abgastemperatur ist geringer, und bei niedrigen Temperaturen ist die Umwandlung von Schwefel-IV zu Schwefel-VI weniger effektiv. Bei der geringeren Drehzahl wird dagegen weniger Luft angesaugt, und die Abgastemperatur ist höher, so dass die Konversionsrate steigt.

Während die Molfraktionen von Sulfat und Schwefelsäure übereinstimmend höhere Werte bei höherem Kraftstoffschwefelgehalt erreichen und für den beschichteten Dieselpartikelfilter und den Katalysator die gleiche Systematik zeigen, verhalten sich die Konversionsraten F_{Sulfat} und $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ unterschiedlich. Für $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ besteht kein signifikanter Unterschied zwischen den Schwefelgehalten oder dem beschichteten Partikelfilter und dem reinen Katalysator. F_{Sulfat} dagegen variiert mit f_S . Für $f_S=36$ ppmM stimmen dabei die Konversionsraten für Katalysator und Partikelfilter überein, für $f_S=7$ ppmM hingegen nicht. Bei den Messungen ohne Abgasnachbehandlung bestehen größere Unterschiede zwischen den gemessenen Molfraktionen als zwischen den daraus abgeleiteten Konversionsraten.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Schwefelverbindungen wie Schwefeldioxid (SO_2) und gasförmige Schwefelsäure (H_2SO_4) spielen wegen ihres Einflusses auf die Bildung von Aerosolen in der gesamten Atmosphäre eine wichtige Rolle. In großen Höhen verändern sie indirekt die Wolkenbildung und den Strahlungshaushalt. In Bodennähe sind hohe Schwefeldioxidkonzentrationen wegen ihrer gesundheitsschädlichen und korrosiven Wirkung ebenso bedenklich wie die durch erhöhte Schwefelsäurekonzentrationen ausgelöste Aerosolbelastung. Da Schwefel hauptsächlich am Boden emittiert wird, Schwefelverbindungen mit Ausnahme von Schwefelsäure aber mehrere Tage bis hin zu Jahren in der Atmosphäre bleiben können, hat der Transport innerhalb der Atmosphäre eine große Bedeutung.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Messungen von Schwefeldioxid und Schwefelsäure mittels chemischer Ionisations-Massenspektrometrie durchgeführt. Es wurde mit einem flugzeuggetragenen Instrument SO_2 in der Troposphäre gemessen und am Boden die H_2SO_4 -Emission durch Dieselmotoren untersucht.

Flugzeuggetragene Schwefeldioxidmessungen in der Troposphäre

Da ein Großteil der auf der Erde einfallenden solaren Strahlung auf die Tropen und Subtropen entfällt, sind diese von großer Bedeutung für das Klima. Gleichzeitig nimmt in diesen Gebieten die Emission von Schadstoffen - darunter Schwefeldioxid - aufgrund der raschen wirtschaftlichen Entwicklung zu. Beim Transport der am Boden emittierten Spurenstoffe in die obere Troposphäre spielt die tropische Konvektion eine wichtige Rolle.

Bei fünf Flügen im Rahmen des Projekts PAZI-TROCCINOX wurden in der Troposphäre über Südbrasilien bis in 13 km Höhe SO_2 -Messungen auf dem deutschen Forschungsflugzeug Falcon durchgeführt. In der Grenzschicht erreichte die SO_2 -Molfraktion Maximalwerte zwischen 145 pptV und 680 pptV, in der freien Troposphäre war eine Hintergrund-Molfraktion von 50-100 pptV zu beobachten. Bei vier der fünf Flüge wurden oberhalb der Grenzschicht mehrfach isolierte, SO_2 -reiche Luftmassen durchflogen. Der höchste Wert von 460 pptV wurde dabei in 11 km Höhe beobachtet. In einem Fall, in einer Höhe von 4800 m, war die SO_2 -Erhöhung von erhöhten Molfraktionen von NO_y und CO, sowie von Ozon und Wasserdampf begleitet. Diese Korrelation deutet auf konvektiven Eintrag aus der Grenzschicht hin. Sonst war keine Korrelation mit NO_y und CO erkennbar. Dies wäre jedoch zu erwarten, wenn es sich um Emissionen aus Verbrennungsprozessen handelte.

Trajektorienrechnungen mit dem Modell HYSPLIT zeigen, dass die Zugbahnen der durch-

flogenen Luftmassen vor allem vom Bolivien-Hoch beeinflusst sind und eine Kreisbewegung über dem südamerikanischen Kontinent ausführen. Rechnungen mit dem Modell FLEXPART unter Berücksichtigung der Daten des Emissionskatasters EDGAR weisen auf SO_2 -Quellen in Nordchile und Südperu hin. Die dominanten Quellen dort sind nach dem Inventar, das nur anthropogene SO_2 -Quellen enthält, Kupferhütten. Sie emittieren vor allem SO_2 , NO_y und CO entstehen bei der Verhüttung nur in vergleichsweise geringen Mengen. Neben Kupferhütten befinden sich in diesem Gebiet mehrere aktive Vulkane, die in dem Inventar anthropogener Emissionen nicht berücksichtigt sind. Vulkane emittieren große Mengen SO_2 , jedoch weder NO_y noch CO .

Einige der mithilfe der FLEXPART-Rechnungen als Quellen identifizierten Kupferhütten befinden sich an der peruanischen und chilenischen Küste auf Meereshöhe, andere jedoch auf der Westseite der Anden in Höhen bis 3800 m. Die Vulkane der Zentralanden sind 5000 bis 6000 m hoch. Die Emission in großen Höhen außerhalb der Grenzschicht erleichtert den Transport in die obere Troposphäre, der durch das Aufsteigen von Luftmassen an den Andenhängen in Verbindung mit hochreichender Konvektion über dem Altiplano zustande kommt.

Die Konvektion über den Anden und die Luftzirkulation in großen Höhen ist im Sommer vor allem durch das Bolivien-Hoch beeinflusst, das die Westwindzone nach Süden drängt. Da sich das Hoch im März auflöst, endet dann die Regenzeit in den vom Sommerregen dominierten, nördlichen Teilen der Zentralanden. Daher wären im Winter durchgeführte SO_2 -Messungen östlich der Anden ebenso von großem Interesse wie lokale Messflüge über dem Altiplano. Eine Unterscheidung des Einflusses von Kupferverhüttung und Vulkanismus wird eventuell durch den Vergleich mit den Daten des Satelliteninstruments OMI möglich sein. Es ist zu erwarten, dass die Satellitenmessungen mit einer horizontalen Auflösung unter 1° eine bessere Abschätzung des tatsächlich in die Atmosphäre emittierten SO_2 erlauben.

Während der Ferntransport von Spurenstoffen auf der Nordhalbkugel ein häufig beobachtetes Phänomen ist, wurden solche Untersuchungen auf der Südhalbkugel bisher kaum durchgeführt. Dies gilt insgesamt für SO_2 -Messungen in den Tropen, vor allem in der oberen Troposphäre. Daher fanden mittlerweile weitere Messungen in den tropischen Gebieten Australiens auf der Südhalbkugel und Afrikas auf der Nordhalbkugel statt, deren Ergebnisse zur Zeit ausgewertet werden. Dies sind ebenfalls Gegenden, in denen starke Konvektion stattfindet und sich große konvektive Systeme bilden.

Schwefelsäure im Abgas von Dieselmotoren

Die Reduzierung der Rußemissionen aus Dieselmotoren mithilfe eines Dieselpartikelfilters erfordert den Einsatz von Oxidationskatalysatoren, die NO in NO_2 umwandeln, das als Oxidationsmittel zur Nachverbrennung des im Partikelfilter gespeicherten Rußes dient. Gleichzeitig entsteht aus dem im Kraftstoff enthaltenen Schwefel im Katalysator Schwefelsäure. Durch den Partikelfilter fehlen im Abgas Rußteilchen, auf denen diese Schwefelsäure kondensieren könnte. Im sich abkühlenden Abgas entstehen daher durch Nukleation frische Teilchen, die nur einige Nanometer groß sind und durch Kondensation von Schwefelsäure oder organischer, kondensierbarer Gase wachsen.

Erste Messungen an einem mit Partikelfilter und Oxidationskatalysator ausgestatteten Diesel-PKW ergaben Schwefelsäurekonzentrationen im Abgas, die um mehr als zwei Größenordnungen über der atmosphärischen Hintergrundkonzentration lagen und zu einer ebenso großen Erhöhung der Aerosolkonzentration in der Abgasfahne führten.

Weitere Messungen an einem Motorenprüfstand der Firma MAN Nutzfahrzeuge ergaben eine Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentrationen im Abgas vom Schwefelgehalt des Kraftstoffs f_S und von der Motorlast. Bei diesen Messungen wurde ein LKW-Motor mit unterschiedlichen Kraftstoffen und Abgasnachbehandlungssystemen betrieben. Untersucht wurden ein beschichteter Dieselpartikelfilter, der eine Kombination aus Katalysator und Partikelfilter darstellt, und ein reiner Oxidationskatalysator.

Ohne Abgasnachbehandlung sind im Rahmen der Nachweisgenauigkeit keine Variationen der H_2SO_4 -Konzentration mit der Motorlast oder dem Kraftstoffschwefelgehalt feststellbar. Mit einem Abgasnachbehandlungssystem im Abgasstrom steigt der Schwefelsäuregehalt des Abgases sowohl mit der Motorlast als auch mit dem Schwefelanteil im Kraftstoff an. In einer separaten Messung wurden mit Sammelfiltern Abgasproben genommen und ionenchromatographisch auf ihren Sulfatgehalt untersucht. Die dabei gemessenen Werte übersteigen jedoch die der H_2SO_4 -Messung um bis zu eine Größenordnung. Dies deutet auf große Leitungsverluste hin. Labormessungen bestätigten, dass solche Verluste auftreten. Neben Leitungsverlusten können bereits im Abgas vorhandene, thermisch stabile Sulfate oder Sulfatverbindungen, die erst durch Oxidation von SO_2 auf dem Sammelfilter gebildet werden, oder chemische Reaktionen an den Leitungswänden Ursachen der Diskrepanz sein. Diese Effekte erschweren den Vergleich zwischen Sulfat- und H_2SO_4 -Messung.

Lässt man die durch die hohe untere Nachweisgrenze der H_2SO_4 -Messung beeinträchtigten Messungen ohne Abgasnachbehandlung außer Acht, zeigen die relativen Anteile von Sulfat und Schwefelsäure im Abgas eine ähnliche Systematik. Sie steigen mit zunehmender Motorlast und höherem Kraftstoffschwefelgehalt an und stimmen für den Oxidationskatalysator und den beschichteten Dieselpartikelfilter überein. Für die Schwefelkonversionsraten ist dies nicht der Fall. Die Konversionsrate steigt mit Abgasnachbehandlung zwar gleichfalls mit der Motorlast an, im Gegensatz zur Schwefelsäuremessung implizieren die Sulfatmessungen jedoch eine Abhängigkeit vom Kraftstoffschwefelgehalt. Systematische Unterschiede zwischen Schwefelsäure und Sulfat fielen bei den Messungen ohne Abgasnachbehandlung auf. Im Widerspruch zu den H_2SO_4 -Messungen ergeben die Sulfatmessungen ohne Abgasnachbehandlung ebenso viel Sulfat wie mit Abgasnachbehandlung, während die H_2SO_4 -Konzentration im Bereich der unteren Nachweisgrenze lag.

Trotz der Schwierigkeiten durch Verluste in der Transferleitung bietet die Schwefelsäuremessung gegenüber den Filterproben Vorteile. Während die Sammelfilter über 20 Minuten integrieren, bietet die H_2SO_4 -Messung eine Zeitauflösung von ca. 10 Sekunden. Damit ist der zeitliche Verlauf der H_2SO_4 -Konzentration messbar. Für die Neubildung von Aerosolen im Abgas ist nur die Konzentration der Gasphasenschwefelsäure relevant. Bereits neutralisierter Schwefel z.B. in Form von Sulfaten aus dem Motoröl trägt nicht bei. Beides überlagert sich jedoch auf den Filterproben. Zusätzlich kann nachträgliche Oxidation von Schwefel-IV auf dem Filter das Messergebnis beeinflussen.

Parallel zu den Schwefelsäuremessungen wurden auch Aerosolmessungen im Abgas durchgeführt, die nach Abschluss der Datenauswertung mit den H_2SO_4 -Daten als Ausgangspunkt für Modellrechnungen dienen werden. Für weitere Messungen ist ein besseres Verständnis der Leitungsverluste unumgänglich. Wichtig wäre dazu der Aufbau einer Schwefelsäure-Eichquelle für hohe Konzentrationen, wie sie im Abgas vorkommen. Die Senkung der Nachweisgrenze ist durch den Einsatz eines Poloniumpräparats zur Ionisation möglich, da dabei weniger Radikale im Strömungsrohr entstehen. Wegen der niedrigeren Ionenausbeute ist dann eventuell eine stärkere Verdünnung des Abgases erforderlich. Der Einsatz einer solchen Ionenquelle war

am Prüfstand wegen der Brandschutzvorschriften nicht möglich. Beim Einsatz einer Gasentladungsquelle könnte der im Strömungsrohr selbst erzeugte Untergrund durch die parallele Messung von SO_2 mit gleicher Zeitauflösung und eine Eichmessung abgeschätzt werden.

Eine Kombination der bereits durchgeführten Versuche stellt die Messung von Aerosol und Schwefelsäure im Abgas eines fahrenden Wagens dar, z.B. mithilfe eines Messcontainers auf einem fahrenden Test-LKW, an dem die Motorparameter aufgezeichnet werden können. Durch die Messung von CO_2 sowohl direkt im Abgas als auch in der Abgasfahne ist die Abgasverdünnung bestimmbar. Ein solches Experiment ist bereits in Planung. Es ermöglicht die Messung im natürlich verdünnten Abgas bei realistischen Motorparametern.

Die Untersuchungen an Dieselmotoren bestätigen, dass der Einsatz von Oxidationskatalysatoren zur Emission von gasförmiger Schwefelsäure und in Folge zur Neubildung von Aerosolpartikeln durch Nukleation im Abgas führt. Wegen der kurzen Lebensdauer der Schwefelsäure führt dies lokal begrenzt zu einer Erhöhung der Aerosolbelastung und betrifft vor allem Städte mit hohem Verkehrsaufkommen. Langlebigere Schwefelverbindungen wie Schwefeldioxid dagegen können in der Atmosphäre über große Entfernungen transportiert werden. Die beschriebenen Messungen von Schwefeldioxid in der Troposphäre zeigen, dass auch auf der weniger durch anthropogene Schwefelemissionen belasteten Südhalbkugel Ferntransport eine wichtige Rolle spielt. Für ein besseres Verständnis des Schwefelkreislaufs in der Atmosphäre sind sowohl weitere systematische Messungen verschiedener schwefelhaltiger Verbindungen wichtig, als auch die Weiterentwicklung atmosphärischer Transportmodelle. Im Zentrum steht dabei die Frage nach dem Einfluss der Schwefelemissionen auf die Bildung von Aerosolen in bodennahen Luftmassen wie in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre.

Literaturverzeichnis

- [And91] R. J. Andres, W. I. Rose, P. R. Kyle, S. de Silva, P. Francis, M. Gardeweg, and H. Moreno Roa, Excessive sulfur dioxide emissions from Chilean volcanoes, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **46** (1991) 323–329.
- [And98] R. J. Andres and A. D. Kasgnoc, A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions, *Journal of Geophysical Research* **103** (1998) 25251–25261.
- [Arn80] F. Arnold and R. Fabian, First measurements of gas phase sulfuric acid in the stratosphere, *Nature* **283** (1980) 55–57.
- [Arn06] F. Arnold, L. Pirjola, H. Aufmhoff, T. Schuck, T. Lähde, and K. Hämeri, First gaseous sulfuric acid detection in automobile exhaust: Implications for volatile nanoparticle formation, *zur Veröffentlichung in Atmospheric Environment akzeptiert* (2006) .
- [Atk97] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi, and J. Troe, Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement VI. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **26** (1997) 1329–1499.
- [ATS04] ATSR World Fire Atlas, <http://dup.esrin.esa.it/ionia/wfa/index.asp>, European Space Agency, 2004.
- [ATS05] ATSR World Fire Atlas, <http://dup.esrin.esa.it/ionia/wfa/index.asp>, European Space Agency, 2005.
- [Auf04] H. Aufmhoff, *Atmosphärische gasförmige Vorläufer von Aerosol und Ozon: Messungen mit CIMS-Methoden auf einem Flugzeug und am Boden*, Dissertation, Universität Heidelberg (D), 2004.
- [Ban93] A. R. Bandy, D. C. Thornton, and A. R. Driedger, Airborne measurements of sulfur dioxide, dimethyl sulfide carbon disulfide, and carbonyl sulfide by isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Geophysical Research* **98** (1993) 23423–23433.
- [Bat92] T. S. Bates, B. K. Lamb, A. Guenther, J. Dignon, and R. E. Stoiber, Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources, *Journal of Atmospheric Chemistry* **14** (1992) 315–337.

- [Bau06] T. Bauach, K. Schänzlin, and L. Diehl, Sauberes Abgas durch Keramiksensoren, *Physik Journal* **5** (2006) 35–38.
- [Ben96] C. M. Benkovitz, M. T. Scholtz, J. Pacyna, L. Tarrasón, J. Dignon, E. C. Voldner, P. A. Spiro, J. A. Logan, and T. E. Graedel, Global gridded inventories of anthropogenic emissions of sulfur and nitrogen, *Journal of Geophysical Research* **101** (1996) 29239–29254.
- [Blu93] G. J. S. Bluth, C. C. Schnetzler, A. J. Krueger, and L. S. Walter, The contribution of explosive volcanism to global atmospheric sulphur dioxide concentrations, *Nature* **366** (1993) 327–329.
- [Bra99] G. P. Brasseur, J. J. Orlando, and G. S. Tyndall, Eds. *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Oxford University Press, New York, 1999.
- [Bur04] J. B. Burkholder, J. Curtius, A. R. Ravishankara, and E. R. Lovejoy, Laboratory studies of the homogeneous nucleation of iodine oxides, *Atmospheric Chemistry and Physics* **4** (2004) 19–34.
- [Car04] S. A. Carn, A. J. Krueger, N. A. Krotkov, and M. A. Gray, Fire at Iraqi sulfur plant emits SO₂ clouds detected by Earth Probe TOMS, *Geophysical Research Letters* **31** (2004) 19105.
- [Cha92] R. J. Charlson, S. E. Schwartz, J. M. Hales, R. D. Cess, J. A. Coakley, J. E. Hansen, and D. J. Hofmann, Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols, *Science* **255** (1992) 423–430.
- [COD04] *CODELCO Sustainability Report 2004*. Corporación Nacional del Cobre de Chile (CODELCO), Santiago de Chile, 2004.
- [Cur01a] J. Curtius and F. Arnold, Measurement of aerosol sulfuric acid 1. Experimental setup, characterization, and calibration of a novel mass spectrometric system, *Journal of Geophysical Research* **106** (2001) 31965–31974.
- [Cur01b] J. Curtius, K. D. Froyd, and E. R. Lovejoy, Cluster Ion Thermal Decomposition (I): Experimental Kinetics Study and ab Initio Calculations for HSO₄⁻(H₂SO₄)_x(HNO₃)_y, *Journal of Physical Chemistry A* **105** (2001) 10867–10873.
- [Cur01c] J. Curtius, B. Sierau, F. Arnold, M. de Reus, J. Ström, H. A. Scheeren, and J. Lelieveld, Measurement of aerosol sulfuric acid 2. Pronounced layering in the free troposphere during the second Aerosol Characterization Experiment (ACE 2), *Journal of Geophysical Research* **106** (2001) 31975–31990.
- [Den99] A. S. Denning, M. Holzer, K. R. Gurney, M. Heimann, R. M. Law, P. J. Rayner, I. Y. Fung, S.-M. Fan, S. Taguchi, P. Friedlingstein, Y. Balkanski, J. Taylor, M. Maiss, and I. Levin, Three-dimensional transport and concentration of SF₆: A model intercomparison study (TransCom 2), *Tellus B* **51** (1999) 266–297.
- [Don98] K. Donaldson, X. Y. Li, and W. MacNee, Ultrafine (Nanometre) Particle Mediated Lung Injury, *Journal of Aerosol Science* **29** (1998) 553–560.

- [Don00] K. Donaldson, V. Stone, P. Gilmour, D. Brown, and W. MacNee, Ultrafine particles: mechanisms of lung injury, *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **358** (2000) 2741–2749.
- [Doy61] G. J. Doyle, Self-Nucleation in the Sulfuric Acid-Water System, *Journal of Chemical Physics* **35** (1961) 795–799.
- [Dra98] R. R. Draxler and G. D. Hess, An Overview of the HYSPLIT_4 Modelling System for Trajectories, Dispersion, and Deposition, *Australian Meteorological Magazine* **47** (1998) 295–308.
- [Dra03] R. R. Draxler and G. D. Rolph. *HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website* (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). 2003.
- [Erv88] K. M. Ervin, J. Ho, and W. C. Lineberger, Ultraviolet Photoelectron Spectrum of NO_2^- , *Journal of Physical Chemistry* **92** (1988) 5405–5412.
- [Fen79] C. P. Fenimore, Studies of Fuel-Nitrogen in Rich Flame Gases, *Proceedings of the Combustion Institute* **17** (1979) 661.
- [Fie05] V. Fiedler, M. Dal Maso, M. Boy, H. Aufmhoff, J. Hoffmann, T. Schuck, W. Birmili, M. Hanke, J. Uecker, F. Arnold, and M. Kulmala, The contribution of sulphuric acid to atmospheric particle formation and growth: a comparison between boundary layers in Northern and Central Europe, *Atmospheric Chemistry & Physics* **5** (2005) 1773–1785.
- [Fie06] V. Fiedler, *in Vorbereitung*, Dissertation, Universität Heidelberg (D), 2006.
- [Gar99] R. D. Garreaud, Multiscale Analysis of the Summertime Precipitation over the Central Andes, *Monthly Weather Review* **127** (1999) 901–921.
- [Gar01] R. D. Garreaud and P. Aceituno, Interannual Rainfall Variability over the South American Altiplano., *Journal of Climate* **14** (2001) 2779–2789.
- [Gar03] R. D. Garreaud, M. Vuille, and A. C. Clement, The climate of the Altiplano: observed current conditions and mechanisms of past changes, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **3054** (2003) 1–18.
- [Gra97] H.-F. Graf, J. Feichter, and B. Langmann, Volcanic sulfur emissions: Estimates of source strength and its contribution to the global sulfate distribution, *Journal of Geophysical Research* **102** (1997) 10727–10738.
- [Gri00] F. Grimm, *Flugzeug-gestützte Messungen atmosphärischer Spurengase in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre: Weiterentwicklung und Einsatz einer hochempfindlichen CIMS-Sonde*, Dissertation, Universität Heidelberg (D), 2000.
- [Gro04] J. H. Gross. *Mass Spectrometry*. Springer, Berlin/Heidelberg, 2004.
- [Hof01] T. Hoffmann, C. D. O’Dowd, and J. H. Seinfeld, Iodine oxide homogeneous nucleation: An explanation for coastal new particle production, *Geophysical Research Letters* **28** (2001) 1949–1952.

- [Hou01] J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C. A. Johnson, Eds. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2001.
- [Hun98] E. P. L. Hunter and S. G. Lias, Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **27** (1998) 413–656.
- [Jac02] F. Jacquot, V. Logie, J. F. Brillhac, and P. Gilot, Kinetics of the oxidation of carbon black by NO₂ - Influence of the presence of water and oxygen, *Carbon* **40** (2002) 335–343.
- [Kho05] F. Khokhar, *Private Mitteilung*, 2005.
- [Kie99] A. Kiendler, *Aufbau und Einsatz einer neuartigen Flugzeug-getragenen Ionenfallen-Massenspektrometer-Sonde zur Analyse von Spurengasen und Ionen: Messungen im Labor, im Abgas von Düsentriebwerken und atmosphärische Spurengasmessungen mit Flugzeugen*, Dissertation, Universität Heidelberg (D), 1999.
- [Kit98] D. B. Kittelson, Engines and Nanoparticles: A Review, *Journal of Aerosol Science* **29** (1998) 575–588.
- [Kna86] A. Knapp, O. Echt, D. Kreisle, T. D. Mark, and E. Recknagel, Formation of Long-Lived CO₂⁻, N₂O⁻ and their Dimer Anions by Electron Attachment to van der Waals Clusters, *Chemical Physics Letters* **126** (1986) 225–231.
- [Kol97] G. C. Koltsakis and A. M. Stamatelos, Catalytic Automotive Exhaust Aftertreatment, *Progress in Energy and Combustion Science* **23** (1997) 1–39.
- [Kor99] P. Korhonen, M. Kulmala, A. Laaksonen, Y. Viisanen, R. McGraw, and J. H. Seinfeld, Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃, and H₂O in the atmosphere, *Journal of Geophysical Research* **104** (1999) 26349–26354.
- [Kua00] Z. Kuang and Y. L. Yung, Reflectivity variations off the Peru Coast: Evidence for indirect effect of anthropogenic sulfate aerosols on clouds, *Geophysical Research Letters* **27** (2000) 2501–2504.
- [Kul00] M. Kulmala, L. Pirjola, and J. M. Mäkelä, Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles, *Nature* **404** (2000) 66–69.
- [Kul03] M. Kulmala, How Particles Nucleate and Grow, *Science* **302** (2003) 1000–1001.
- [Lai97] A. G. Laing and J. M. Fritsch, The global population of mesoscale convective complexes, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* **123** (1997) 389–405.
- [Lav70] G. A. Lavoie, J. B. Heywood, and J. C. Keck, Experimental and Theoretical Study of Nitric Oxide Formation in Internal Combustion Engines, *Combustion Science and Technology* **1** (1970) 313–326.

- [Law01] M. G. Lawrence, P. Jöckel, and R. von Kuhlmann, What does the global mean OH concentration tell us?, *Atmospheric Chemistry and Physics* **1** (2001) 37–49.
- [Lee03] S.-H. Lee, J. M. Reeves, J. C. Wilson, D. E. Hunton, A. A. Viggiano, T. M. Miller, J. O. Ballenthin, and L. R. Lait, Particle Formation by Ion Nucleation in the Upper Troposphere and Lower Stratosphere, *Science* **301** (2003) 1886–1889.
- [Lef99] A. S. Lefohn, J. D. Husar, and R. B. Husar, Estimating historical anthropogenic global sulfur emission patterns for the period 1850-1990, *Atmospheric Environment* **33** (1999) 3435–3444.
- [Len95] J. D. Lenters and K. H. Cook, Simulation and Diagnosis of the Regional Summertime Precipitation Climatology of South America, *Journal of Climate* **8** (1995) 2988–3005.
- [Len97] J. D. Lenters and K. H. Cook, On the Origin of the Bolivian High and Related Circulation Features of the South American Climate., *Journal of Atmospheric Sciences* **54** (1997) 656–678.
- [Liu02] S. Liu, A. Obuchi, J. Uchisawa, T. Nanba, and S. Kushiya, An exploratory study of diesel soot oxidation with NO_2 and O_2 on supported metal oxide catalysts, *Applied Catalysis B* **37** (2002) 309–319.
- [Lov01] E. R. Lovejoy and J. Curtius, Cluster Ion Thermal Decomposition (II): Master Equation Modeling in the Low-Pressure Limit and Fall-Off Regions. Bond Energies for $\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_x (\text{HNO}_3)_y$, *Journal of Physical Chemistry A* **105** (2001) 10874–10883.
- [Lov04] E. R. Lovejoy, J. Curtius, and K. D. Froyd, Atmospheric ion-induced nucleation of sulfuric acid and water, *Journal of Geophysical Research* **109** (2004) 8204.
- [Mar02] M. M. Maricq, R. E. Chase, N. Xu, and P. M. Laing, The Effects of the Catalytic Converter and Fuel Sulfur Level on Motor Vehicle Particulate Matter Emissions: Light Duty Diesel Vehicles, *Environmental Science and Technology* **36** (2002) 283–289.
- [Mat04] T. A. Mather, V. I. Tsanev, D. M. Pyle, A. J. S. McGonigle, C. Oppenheimer, and A. G. Allen, Characterization and evolution of tropospheric plumes from Lascar and Villarrica volcanoes, Chile, *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)* **109** (2004).
- [Mod05] M. S. Modgil, S. Kumar, S. N. Tripathi, and E. R. Lovejoy, A parameterization of ion-induced nucleation of sulphuric acid and water for atmospheric conditions, *Journal of Geophysical Research* **110** (2005) 19205.
- [Möh92] O. Möhler, T. Reiner, and F. Arnold, The formation of SO_5^- by gas phase ion-molecule reactions, *Journal of Chemical Physics* **97** (1992) 8233–8239.
- [Möh93] O. Möhler, T. Reiner, and F. Arnold, A novel aircraft-based tandem mass spectrometer for atmospheric ion and trace gas measurements, *Review of Scientific Instruments* **64** (1993) 1199–1207.

- [NAS06] NASA Science Image Gallery, <http://aura.gsfc.nasa.gov/science/top10-smelters.html>, 2006.
- [Nor04] *2004 Sustainability Development Report*. Noranda Inc./Falconbridge Limited, Toronto, 2004.
- [Obe04] G. Oberdörster, Z. Sharp, V. Atudorei, A. Elder, R. Gelein, W. Kreyling, and C. Cox, Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain, *Inhalation Toxicology* **16** (2004) 437–445.
- [Oi99] J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, A. Ogata, R. Enomoto, and S. Kushiyaama, Effect of feed gas composition on the rate of carbon oxidation with Pt/SiO₂ and the oxidation mechanism, *Applied Catalysis B* **21** (1999) 9–17.
- [Oli01] J. G. J. Olivier and J. J. M. Berdowski. Global emission sources and sinks. In: J. Berdowski, R. Guicherit, and B. Heij, Eds., *The Climate System*, 33–78, A.A. Balkema Publishers/Swets & Zeitlinger Publishers, Lisse, The Netherlands, 2001.
- [Per05] A. Persson and F. Grazzini, User Guide to ECMWF forecast products 4.0, *Meteorological Bulletin M3.2* (2005).
- [Pir04] L. Pirjola, H. Parviainen, T. Hussein, A. Valli, K. Hämeri, P. Aalto, A. Virtanen, J. Keskinen, T. Pakkanen, T. Mäkelä, and R. Hillamo, “Sniffer” – a novel tool for chasing vehicles and measuring traffic pollutants, *Atmospheric Environment* **38** (2004) 3625–3635.
- [Pla04] U. Platt and J. Stutz. *Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer, Berlin/Heidelberg, 2004.
- [Rae92] F. Raes, A. Saltelli, and R. van Dingenen, Modelling formation and growth of H₂SO₄-H₂O aerosols: uncertainty analysis and experimental evaluation, *Journal of Aerosol Science* **23** (1992) 759–771.
- [Rei94] T. Reiner and F. Arnold, Laboratory investigations of gaseous sulfuric acid formation via SO₃ + H₂ + M → H₂SO₄ + M: Measurement of the rate constant and product identification, *Journal of Chemical Physics* **101** (1994) 7399–7407.
- [Rei00] J. Reimann, *Entwicklung und Aufbau einer Kalibrationsquelle für OH-, HO₂- und RO₂-Radikale*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (D), 2000.
- [Rob00] A. Robock, Volcanic eruptions and climate, *Reviews of Geophysics* **38** (2000) 191–220.
- [Roe00] W. Roedel. *Physik unserer Umwelt - Die Atmosphäre*. Springer, Berlin/Heidelberg, 3. Auflage, 2000.
- [Ron06] T. Rönkkö, A. Virtanen, K. Vaaraslahti, J. Keskinen, L. Pirjola, and M. Lappi, Effect of dilution conditions and driving parameters on nucleation mode particles in diesel exhaust: Laboratory and on-road study, *Atmospheric Environment* **40** (2006) 2893–2901.

- [Rot06] D. Rothe, *Physikalische und chemische Charakterisierung der Rußpartikelemission von Nutzfahrzeugdieselmotoren und Methoden zur Emissionsminderung*, Dissertation, Technische Universität München, 2006.
- [Sak00] S. Sakamoto, K. Handa, K. Kohno, N. Nakai, A. Otárola, S. J. E. Radford, B. Butler, and L. Bronfman, Comparison of Meteorological Data at the Pampa La Bola and Llano de Chajnantor Sites, *ALMA Memo No. 322* (2000).
- [Sch80] J. C. Schlatter and P. J. Mitchell, Three-Way Catalyst Response to Transients, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **19** (1980) 288–293.
- [See97] J. V. Seeley, R. A. Morris, and A. A. Viggiano, Rate constants for the reactions of $\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_{n=0-5} + \text{SO}_2$: Implications for CIMS detection of SO_2 , *Geophysical Research Letters* **24** (1997) 1379–1382.
- [Sei98] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley and Sons, New York, 1998.
- [Set02] A. Setiabudi, B. A. A. L. van Setten, M. Makkee, and J. Moulijn, The influence of NO_x on soot oxidation rate: molten salt versus platinum, *Applied Catalysis B* **35** (2002) 159–166.
- [Shi99] J. P. Shi and R. M. Harrison, Investigation of Ultrafine Particle Formation during Diesel Exhaust Dilution, *Environmental Science and Technology* **33** (1999) 3730–3736.
- [Sil90] S. L. de Silva and P. W. Francis, Potentially active volcanoes of Peru - Observations using Landsat Thematic Mapper and Space Shuttle imagery, *Bulletin of Volcanoes* **52** (1990) 286–301.
- [Sil91] S. L. de Silva. *Volcanoes of the Central Andes*. Springer, Berlin/Heidelberg, 1991.
- [Smi01] J. Smith, H. Pitcher, and T. M. L. Wigley, Global and regional anthropogenic sulfur dioxide emissions, *Global and Planetary Change* **29** (2001) 99–119.
- [Sor06] A. Sorokin, F. Arnold, and D. Wiedner, Formation and growth of sulfuric-water cluster ions: Experiments, modelling, and implications for ion-induced aerosol formation, *Atmospheric Environment* **40** (2006) 2030–2045.
- [Spe05] M. Speidel, *Atmospheric Aerosol Particle Formation: Aircraft-Based Mass Spectrometric Measurements of Gaseous and Ionic Aerosol Precursors*, Dissertation, Universität Heidelberg (D), 2005.
- [Spe06] M. Speidel, R. Nau, F. Arnold, and H. Schlager, Sulfur dioxide measurements in the lower, middle and upper troposphere: Deployment of a novel aircraft-based chemical ionization mass spectrometer with permanent in-flight calibration, *zur Veröffentlichung bei Atmospheric Environment eingereicht* (2006) .
- [Ste05] D. Stern, Global sulfur emissions from 1850 to 2000, *Chemosphere* **58** (2005) 163–175.

- [Sto83] W. Stockwell and J. Calvert, The Mechanism of the HO-SO₂ Reaction, *Atmospheric Environment* **17** (1983) 2231–2235.
- [Sto02] A. Stohl, S. Eckhardt, C. Forster, P. James, N. Spichtinger, and P. Seibert, A replacement for simple back trajectory calculations in the interpretation of atmospheric trace substance measurements, *Atmospheric Environment* **36** (2002) 4635–4648.
- [Sto05] A. Stohl, C. Forster, A. Frank, P. Seibert, and G. Wotawa, Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, *Atmospheric Chemistry & Physics* **5** (2005) 2461–2474.
- [Tan95] D. J. Tanner and F. L. Eisele, Present OH measurement limits and associated uncertainties, *Journal of Geophysical Research* **100** (1995) 2883–2892.
- [Tho93] D. C. Thornton, A. R. Bandy, N. Beltz, A. R. Driedger, and R. Ferek, Advection of sulfur dioxide over the western Atlantic Ocean during CITE 3, *Journal of Geophysical Research* **98** (1993) 23459–23467.
- [Tho96] D. C. Thornton, A. R. Bandy, B. W. Blomquist, D. D. Davis, and R. W. Talbot, Sulfur dioxide as a source of condensation nuclei in the upper troposphere of the Pacific Ocean, *Journal of Geophysical Research* **101** (1996) 1883–1890.
- [Tho99] D. C. Thornton, A. R. Bandy, B. W. Blomquist, A. R. Driedger, and T. P. Wade, Sulfur dioxide distribution over the Pacific Ocean 1991–1996, *Journal of Geophysical Research* **104** (1999) 5845–5854.
- [Tho06] L. Thomason and T. Peter, Eds. *SPARC Report N° 4: Assessment of Stratospheric Aerosol Properties (ASAP)*, World Climate Research Program, 2006.
- [TOM93] TOMS Volcanic Emission Group, <http://toms.umbc.edu/>, 1993.
- [Tu04] F. H. Tu, D. C. Thornton, A. R. Bandy, G. R. Carmichael, Y. Tang, K. L. Thornhill, G. W. Sachse, and D. R. Blake, Long-range transport of sulfur dioxide in the central Pacific, *Journal of Geophysical Research* **109** (2004).
- [Tul00] K. T. Tuli. Nuclear Wallet Cards. Tech. Rep., Brookhaven National Laboratory, National Nuclear Data Center, 2000.
- [UBA05] *Hintergrundpapier zum Thema Staub/Feinstaub (PM)*. Umweltbundesamt, Berlin, 2005.
- [USG05] US Geological Survey, *Weekly Volcanic Activity Reports*, <http://www.volcano.si.edu/reports/usgs>, 2005.
- [USG06] US Geological Survey, *Weekly Volcanic Activity Reports*, <http://www.volcano.si.edu/reports/usgs>, 2006.
- [Vaa04] K. Vaaraslahti, A. Virtanen, J. Ristimäki, and J. Keskinen, Nucleation Mode Formation in Heavy-Duty Diesel Exhaust with and without a Particulate Filter, *Environmental Science and Technology* **38** (2004) 4884–4890.

- [Vaa05] K. Vaaraslahti, J. Keskinen, B. Giechaskiel, A. Solla, T. Murtonen, and H. Vesala, Effect of Lubricant on the Formation of Heavy-Duty Diesel Exhaust Nanoparticles, *Environmental Science and Technology* **39** (2005) 8497–8504.
- [Vel87] I. Velasco and J. M. Fritsch, Mesoscale Convective Complexes in the Americas, *Journal of Geophysical Research* **92** (1987) 9591–9613.
- [Vig97] A. A. Viggiano, J. V. Seeley, P. L. Munids, J. S. Williamson, and R. A. Morris, Rate Constants for the Reactions of $\text{XO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{X} = \text{C}, \text{HC}, \text{and N}$) and $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$ with H_2SO_4 : Implications for Atmospheric Detection of H_2SO_4 , *Journal of Physical Chemistry* **101** (1997) 8275–8278.
- [Wol98] A. Wollny, *Flugzeugmessungen atmosphärischer Spurengase mittels Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie: Methodische Untersuchungen zur Reaktionskinetik*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (D), 1998.
- [Wut00] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, and K. Jousten. *Handbuch Vakuumtechnik*. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 7. Auflage, 2000.
- [Zel46] A. Zeldovich, The Oxidation of Nitrogen in Combustions and Explosions, *Acta Physicochimica USSR* **21** (1946) 577.

Danke

Abschließend möchte ich mich bei allen bedanken, die zu dieser Arbeit beigetragen haben:

Bei Prof. Dr. Frank Arnold für die Betreuung und Begutachtung der Arbeit und dem Zweitgutachter Prof. Dr. Klaus Pfeilsticker.

Bei den Prüfern Prof. W. Krätschmer und Prof. H.-J. Pirner.

Bei allen Beteiligten an den Messungen in Brasilien und in Nürnberg: Ralph Zilly, Bernhard Preissler, Verena Fiedler, Rainer Nau und Andreas Weller.

Bei meiner Zimmerkollegin Sabrina Ludmann für viele aufmunternde Worte und gekühlte Schokolade.

Bei allen anderen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe: Heinfried Aufmhoff, Tina Jurkat, Ulrike Reichl, Michael Speidel, Bernd Umann und Stefan Wilhelm.

Bei Gernot Vogt, dem Bibliothekar des Max-Planck-Instituts, der auch die ungewöhnlichsten Veröffentlichungen innerhalb weniger Tage herbeizauberte.

Bei allen Organisatoren der TROCCINOX-Kampagne und den DLR-Mitarbeitern, die die Datenauswertung unterstützt haben, insbesondere Hans Schlager, Andreas Minikin, Heidi Huntrieser, Anke Roiger und Michael Lichtenstern.

Bei Andreas Stohl, der die FLEXPART-Rechnungen durchgeführt hat und alle Fragen zu seinem Modell geduldig beantwortete.

Bei Liisa Pirjola, Pasi Perhoniemi, Tero Lähde, und Topi Rönkkö, die die Abgas-Aerosolmessungen in Finnland und bei MAN durchgeführt haben.

Bei allen beteiligten MAN-Mitarbeitern, darunter vor allem bei Dieter Rothe, Frank Zuther, Thomas Sell und Tobias Fleischmann.

Bei Andreas Förster für unermüdliches Korrekturlesen.