

# Klimawirksamkeit und Chemie atmosphärischer Rußaerosole – Untersuchungen in der AIDA-Anlage

K.-H. Naumann, H. Saathoff, M. Schnaiter, R. Wagner, IMK

## Einleitung

Jährlich werden weltweit durch natürliche oder anthropogene Verbrennungsprozesse ca. 12-14 Millionen Tonnen Kohlenstoff als Bestandteil fester Partikel in die Atmosphäre emittiert, überwiegend in Form von Ruß. Während die meisten Aerosolkomponenten die Atmosphäre abkühlen, indem sie die Reflektivität der Erde erhöhen, tragen rußhaltige Partikel als starke Absorber von Sonnenlicht zu deren Aufheizung bei. Der Anteil von luftgetragener Ruß an der globalen Erwärmung könnte nach neuesten Abschätzungen substantiell sein und wird möglicherweise nur noch von Kohlendioxid übertroffen [1]. Großangelegte internationale Feldmesskampagnen wie das *Indian Ocean Experiment* [2] oder die *Mediterranean Intensive Oxidant Study* [3] sowie neuere Modellrechnungen [4, 5] deuten darauf hin, dass Rußemissionen in dramatischer Weise das regionale Klima verändern können. So scheinen beispielsweise die in den letzten 20 Jahren verstärkt auftretenden Trockenperioden im Nordosten Chinas und die sommerlichen Überflutungen im Südosten des Landes auf eine durch erhöhten Rußausstoß im südlichen Asien bedingte Störung des regionalen hydrologischen Zyklus zurückzuführen zu sein. Als Folge ihrer atmosphärischen Verweilzeit von bis zu 10 Tagen können lokal emittierte Rußpartikel jedoch auch weiträumig transportiert und somit global klimawirksam werden. Im Kyoto-Protokoll von 1997 noch unberücksichtigt, wird deshalb eine weltweite Reduktion der Rußemissionen aus Biomassever-

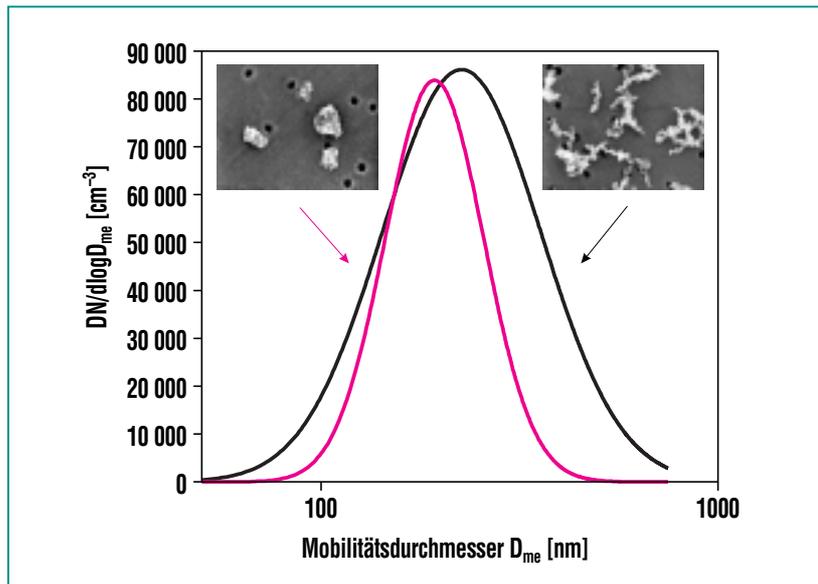
brennung, Industrie und Verkehr als nach gegenwärtigem Kenntnisstand potentiell aussichtsreichste Maßnahme zur Verlangsamung der globalen Erwärmung diskutiert [5], die zugleich mit einer Verminderung der durch die Inhalation von Rußpartikeln bedingten gesundheitlichen Risiken einherginge.

Wie die Erfahrung zeigt, bedarf es zur Durchsetzung wirksamer Klimaschutzmaßnahmen eines breiten politischen Konsens. Die notwendige Akzeptanz kann aber nur über wissenschaftlich solide, glaubwürdige Prognosen und überzeugende Konzepte auf der Basis realitätsnaher, umfassend validierter regionaler und globaler Klimamodelle erreicht werden. Eine detaillierte Beschreibung des Einflusses von Aerosolen auf das Klima ist in diesem Zusammenhang unerlässlich. Angesichts unseres noch immer begrenzten Wissens um die dynamischen, chemischen und optischen Eigenschaften komplexer atmosphärischer Aerosolsysteme wird dieser Anspruch von der gegenwärtigen Generation von Modellen jedoch nur unzureichend erfüllt. Insbesondere den rußhaltigen Aerosolen wird deshalb gegenwärtig eine hohe wissenschaftliche Priorität zugemessen. Vor diesem Hintergrund fanden Ende 1999 und Anfang 2002 an der AIDA-Versuchsanlage (AIDA: Aerosol Interactions and Dynamics in the Atmosphere) des IMK zwei umfangreiche Messkampagnen unter Beteiligung nationaler und internationaler Partner statt, die der Untersuchung der strukturellen, dynamischen und optischen Eigenschaften von reinem Rußaerosol,

Mischungen von Ruß- und Salzpartikeln sowie mit Sulfat und organischem Material beschichteten Rußpartikeln gewidmet waren. Weiterhin wurden in den vergangenen Jahren heterogene chemische Wechselwirkungen reaktiver Spurengase mit Rußaerosol intensiv studiert, um deren in der Literatur postulierten Einfluss auf die atmosphärische Chemie zu quantifizieren. Diese Aktivitäten wurden von fortlaufenden Laboruntersuchungen, theoretischen Arbeiten und Modellentwicklungen begleitet, ohne die ein umfassendes Verständnis der in der AIDA-Kammer ablaufenden Prozesse und die Übertragung der gewonnenen Resultate in Klimamodelle nicht möglich wäre. Anhand dreier ausgewählter Schwerpunkte soll dieser Artikel einen Einblick in die Arbeiten zur Rußaerosolthematik vermitteln, die seit der Inbetriebnahme von AIDA im Mai 1997 im Rahmen der Verbundprojekte EUROTRAC II und BMBF-AFS durchgeführt wurden.

## Das Aerosolmodell COSIMA

Frisch entstandene Rußpartikel sind häufig Agglomerate aus Kügelchen von 5-50 nm Durchmesser, die eine sehr lockere, verzweigte Struktur und damit eine wesentlich größere Oberfläche als massengleiche kompakte Spezies besitzen (Abb. 1). Ihre Aerodynamik unterscheidet sich wesentlich von der kompakter Kügelchen. So ist die Sinkgeschwindigkeit erheblich geringer und damit die atmosphärische Verweilzeit entsprechend höher, während Transport von reaktiven Spurengasen zur Oberfläche und Wachs-



**Abb. 1: Struktur frisch emittierter und gealterter Graphitfunkenruß-Partikel. Die durch Beschichtung induzierte Kompaktierung ist in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen deutlich erkennbar und kann anhand der Verschiebung der gemessenen Größenverteilung quantifiziert werden.**

tum durch Koagulation stark beschleunigt sind. Um diese Effekte adäquat zu erfassen, wurde das Computersimulationsprogramm COSIMA entwickelt und anhand von AIDA-Experimenten verifiziert. Es beschreibt die Dynamik irregulär strukturierter Agglomerate mit den Mitteln der statistischen Mechanik auf der Basis fraktaler Skalengesetze. Der zentrale Aspekt dieses Konzeptes ist einfach zu verstehen. Bei homogenen kugelförmigen Teilchen hängen Größen wie Masse, Oberfläche oder Stoßquerschnitt von ganzzahligen Potenzen des Durchmessers ab. So ist beispielsweise die Masse proportional zur dritten Potenz des Durchmessers,  $m \sim d^3$ . Für in Verbrennungsprozessen entstandene Agglomerate findet man jedoch häufig  $m \sim d^D$  mit  $1 \leq D \leq 3$ , wobei  $D$  keineswegs ganzzahlig sein muss. Bei Vorlie-

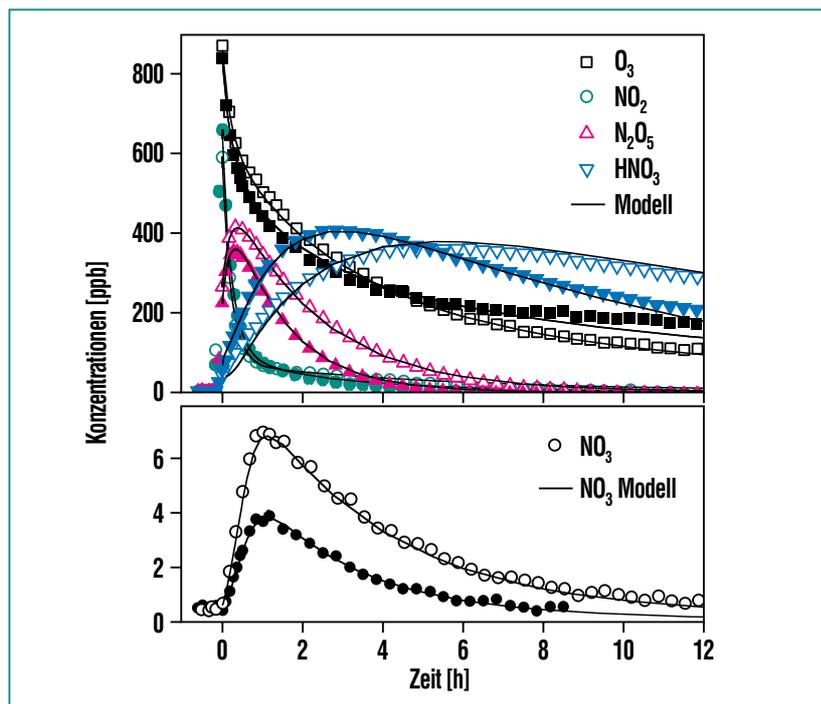
gen selbstähnlicher Strukturen nennt man  $D$  die fraktale Dimension. Skalenbeziehungen in Potenzen von  $D$  korrelieren dann geometrische, dynamische und optische Kenngrößen. Durch Vergleich simulierter und gemessener Zeitverläufe für Massen- und Anzahlkonzentration sowie der Größenverteilung des jeweiligen Aerosols wurde  $D$  zu  $1.9 \pm 0.2$  für Dieselruß und zu  $2.0 \pm 0.1$  für Graphitfunkenruß, den man wegen seiner hervorragenden Reproduzierbarkeit in vielen Labors als Modellruß verwendet, bestimmt. Über die Beschreibung der Aerosoldynamik hinaus ist  $D$  auch ein zentraler Parameter für die Berechnung der Extinktion und des Streuvermögens von Agglomeratpartikeln und damit ihres Einflusses auf die Strahlungsbilanz der Atmosphäre.

### Wechselwirkung von Ruß mit reaktiven Spurengasen

In zahlreichen Laborstudien wurde gezeigt, dass heterogene Umsetzungen von reaktiven Spurengasen an der großen Oberfläche frischer Rußpartikel zunächst sehr effizient ablaufen können. Extrapoliert man diese anfänglichen Umsatzraten auf das atmosphärische Langzeitverhalten, so sagen Modellrechnungen einen signifikanten Rußeffect auf die Chemie der Troposphäre und der Stratosphäre voraus, der sich hauptsächlich in direkten Ozonverlusten sowie in einer Verschiebung des Budgets stickstoffhaltiger Spurengase durch Reduktion von Stickstoffdioxid und Salpetersäure manifestiert. Dieser Befund erregte großes Interesse, da so die Resultate von Chemie-Transport-Modellen in wesentlich bessere Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Feldmessungen gebracht werden konnten. Jedoch sind solche Extrapolationen mit großen Unsicherheiten behaftet, da die atmosphärische Verweilzeit der Rußpartikel lang genug ist, um chemische und physikalische Alterungsprozesse wirksam werden zu lassen, die zu einer Passivierung der Oberfläche führen könnten. Daher erschien es wünschenswert, die Hypothese eines direkten Rußeffectes auf die Atmosphärenchemie experimentell und theoretisch zu überprüfen.

In der großvolumigen AIDA-Kammer, deren grundlegende technische Ausstattung in [6] beschrieben ist, konnten erstmals die Wechselwirkungen von  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_5$ ,  $HO_2/HNO_4$  und  $HNO_3$

mit luftgetragenem Ruß über atmosphärisch relevante Zeiträume von bis zu 7 Tagen untersucht werden. Abb. 2 zeigt den Verlauf eines typischen Experiments, welches mit einer Mischung von Ozon und Stickstoffdioxid gestartet wurde. Anhand der Zeitverläufe der Spurengaskonzentrationen in Abwesenheit von Ruß werden zunächst die Wandverluste bestimmt und das Modell der homogenen Gasphasenchemie überprüft. Mit Hilfe von COSIMA können dann aus gemessenen Konzentrations-Zeitverläufen in Gegenwart von Ruß Reaktionswahrscheinlichkeiten abgeleitet werden, die ein Maß für den reaktiven Anteil der Stöße eines Spurengases mit der Partikeloberfläche darstellen. Im Falle des Abbaus von Ozon zeigte sich so, dass nur ein Monolagenäquivalent schnell umgesetzt werden kann. Danach sinkt die Reaktionswahrscheinlichkeit auf den sehr niedrigen Wert von  $10^{-6}$ . Mit einer Zeitkonstante von 12 Stunden erfolgt schließlich eine vollständige Passivierung der Rußoberfläche [7]. Für alle untersuchten Spezies konnte gezeigt werden, dass die atmosphärisch relevanten Langzeit-Reaktionswahrscheinlichkeiten tatsächlich um 2 bis 4 Größenordnungen unter den für frischen Ruß bestimmten Initialwerten liegen [7, 8]. Auf der Basis dieser Befunde durchgeführte Computersimulationen belegen nunmehr, dass, von Szenarien extremer Luftverschmutzung abgesehen, der Abbau von Spurengasen an Rußaerosol für die Chemie der Atmosphäre praktisch bedeutungslos ist [8].

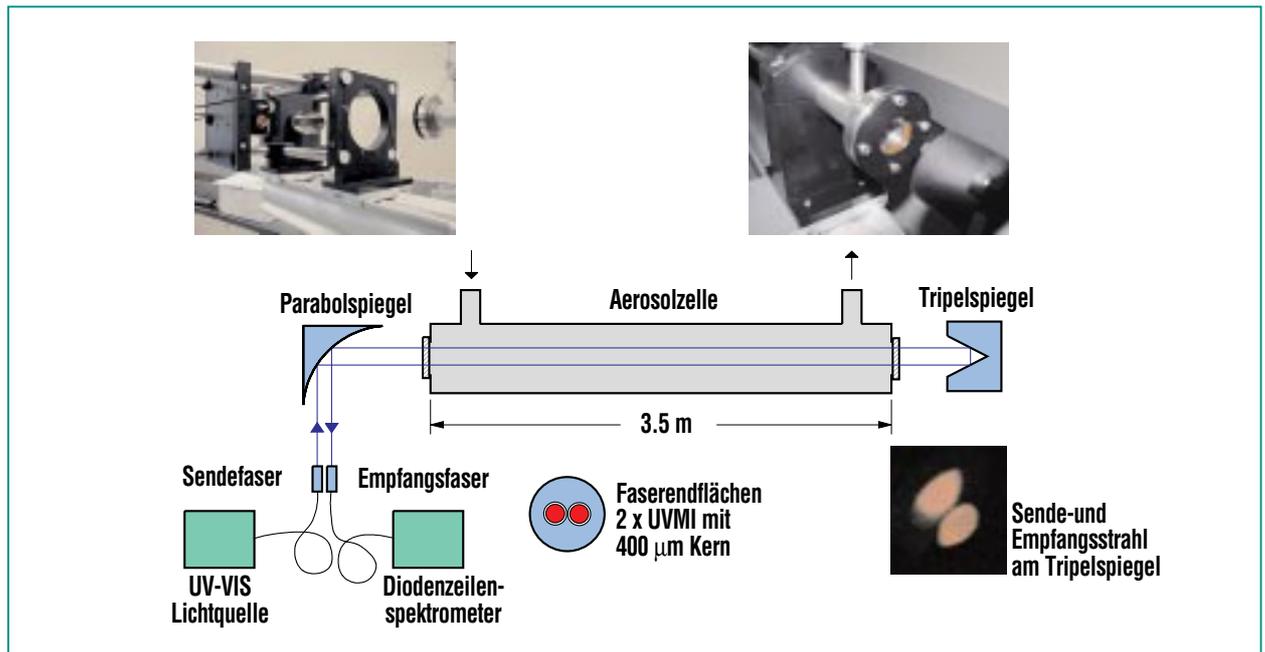


**Abb. 2:** Vergleich gemessener Zeitverläufe der Konzentrationen reaktiver Spurengase (ohne Ruß: offene Symbole; mit Ruß: gefüllte Symbole) mit dem Ergebnis der COSIMA-Modellrechnung (Linien).

### Einfluss von atmosphärischen Alterungsprozessen auf Struktur und optische Eigenschaften von Rußpartikeln

Wenngleich heterogene chemische Prozesse an der Oberfläche von Ruß unbedeutend für die Atmosphärenchemie sind, erhöhen sie gleichwohl die Benetzbarkeit der Partikel und damit deren Potenzial, als Kondensationskeime für Wolkentröpfchen zu agieren. Verteilt sich eine vorgegebene Wassermenge auf eine größere Zahl von Tröpfchen, so erhöht sich das Rückstreuvermögen der Wolke, während ihre Fähigkeit zum Ausregnen abnimmt. Andererseits können Rußpartikel in hoher

Konzentration ihre Umgebung durch Lichtabsorption soweit aufheizen, dass Wolken verdampfen und mehr Strahlung zur Erde gelangt. Durch Inkorporation in Tröpfchen, aber auch durch Beschichtung mit Ammoniumsulfat, -nitrat oder mit schwerflüchtigen organischen Substanzen kann sich das Absorptionsvermögen der Rußkerne vervielfachen. Gleichzeitig nehmen die Partikel eine kompaktere Form an (s. Abb. 1), wodurch sich ihre atmosphärische Verweilzeit verkürzt. Dieses komplexe nichtlineare System von Aerosolprozessen und sein Einfluss auf das Klima ist allein durch Feldstudien und Fernerkundungsmethoden nicht aufzuklären. Hier können realitätsnah angelegte Aerosolkammerunter-



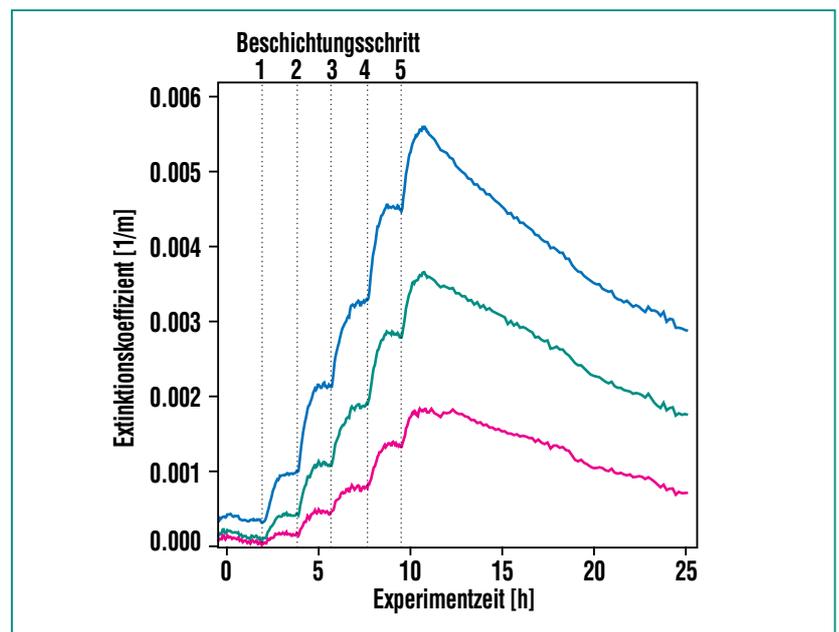
**Abb. 3: Schema einer neuartigen Apparatur zur Messung der Extinktionsspektren luftgetragener Partikel.**

suchungen, die im Gegensatz zu Feldmessungen unter wohldefinierten Bedingungen durchgeführt werden, kombiniert mit Laborexperimenten und Modellstudien einen wertvollen Beitrag zur Verbesserung der Prognostizierbarkeit des Aerosoleinflusses auf das Klima leisten.

Zur Untersuchung der optischen Aerosoleigenschaften kommen in der AIDA-Anlage neben kommerzieller Messtechnik auch Eigenentwicklungen zum Einsatz. Als Beispiel sei in Abb. 3 der Aufbau einer Extinktionszelle veranschaulicht, mit der die Extinktionsspektren luftgetragener Partikel im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 1000 nm vermessen und durch Modifikation der Partikelstruktur oder der chemischen Zusammensetzung induzierte Veränderungen empfindlich detektiert werden können. Abb. 4

zeigt den zeitlichen Verlauf des Extinktionskoeffizienten von Graphitfunkenruß während eines Al-

terungsexperimentes, in dem die Partikel in mehreren Stufen *in situ* mit schwerflüchtigen Ozonolyse-



**Abb. 4: Zeitliche Veränderung der Extinktion von Graphitfunkenruß-Aerosol durch wiederholtes Beschichten mit organischem Material (blau: 450 nm; grün: 550 nm; rot: 700 nm)**

produkten des natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffes  $\alpha$ -Pinen beschichtet wurden. Die Ausbildung einer neuen Lage lichtstreuenden organischen Materials wird jeweils von einem beträchtlichen Anstieg der Extinktion begleitet. Durch Vergleich von Extinktions- und Streulichtmessungen erweist sich jedoch, dass sich auch das Absorptionsvermögen in etwa verdoppelt, obwohl die organische Schicht selbst nahezu kein Licht absorbiert. Andererseits wird bei der Koagulation von Ruß mit trockenen Ammoniumsulfatpartikeln, die nicht zur Ausbildung geschlossener Beschichtungen führt, keine nennenswerte Erhöhung der Lichtabsorption beob-

achtet. Diese für die Strahlungsbilanz der Atmosphäre bedeutsamen Zusammenhänge konnten in der AIDA-Kammer erstmals detailliert an luftgetragenen Partikeln untersucht werden.

### Zusammenfassung

In der Versuchsanlage AIDA des IMK wurden seit 1997 umfassende Studien zur Charakterisierung der strukturellen, aerosoldynamischen und optischen Eigenschaften von luftgetragendem Ruß sowie zur heterogenen Chemie reaktiver Spurengase an der Oberfläche von Rußpartikeln durchgeführt. Unterstützt durch Laborexperimente und Simulationsrechnun-

gen mit dem Prozessmodell CO-SIMA konnten so vielfältige Erkenntnisse gewonnen werden, die eine wissenschaftlich fundiertere Behandlung des Einflusses von Rußaerosol im Rahmen von regionalen und globalen Klimasimulationen erlauben. Die in der AIDA-Rußkampagne 1999 gemeinsam mit nationalen und internationalen Partnern gewonnenen Ergebnisse wurden in 9 ausführlichen Publikationen dokumentiert, die demnächst in einer Spezialausgabe des *Journal of Aerosol Science* erscheinen werden.

### Literatur

- [1] W. L. Chameides, M. Bergin, *Science* 297, 2214 (2002), und darin zitierte Literatur
- [2] J. Lelieveld et al., *Science* 291, 1031 (2001)
- [3] J. Lelieveld et al., *Science* 298, 794 (2002)
- [4] S. Menon, J. Hansen, L. Nazareno, Y. Luo, *Science* 297, 2250 (2002)
- [5] M. Z. Jacobson, *J. Geophys. Res.* 107, 4410 (2002)
- [6] H. Bunz et al., *Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe* 29, 173 (1997), siehe auch <http://imk-aida.fzk.de/facility/>
- [7] S. Kamm, O. Möhler, K.-H. Naumann, H. Saathoff, U. Schurath, *Atmos. Env.* 33, 4651 (1999)
- [8] H. Saathoff, K.-H. Naumann, N. Riemer, S. Kamm, O. Möhler, U. Schurath, H. Vogel, B. Vogel, *Geophys. Research Lett.* 28, 1957 (2001)