

---

Ultrafeine Aerosolpartikel in der Stratosphäre:  
Charakterisierung eines Kondensationskernzählers und  
in-situ-Messungen in polaren, mittleren und tropischen  
Breiten.

Dissertation zu Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
am Fachbereich Physik  
der Johannes Gutenberg – Universität Mainz

Ralf Weigel  
geboren in Bad Dürkheim an der Weinstraße

Mainz 2005

---

Tag der mündlichen Prüfung: 15.11.2005

## Inhalt

Inhalt.....	1
1 Einleitung .....	3
2 Das stratosphärische Aerosol .....	7
2.1 Bildungs- und Wachstumsprozesse des Schwefelaerosols.....	7
2.2 Die Junge-Aerosolschicht.....	9
2.3 Die stratosphärische Aerosolgrößenverteilung.....	10
2.4 Die Quellen des stratosphärischen Aerosols .....	15
2.5 Der Transport des stratosphärischen Aerosols und der Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre .....	18
2.6 Die Meßstrategien für in-situ-Messungen .....	21
3 Das Meßverfahren des Kondensationskernzählers (CPC).....	24
4 Der COPAS-CPC .....	27
4.1 Das Funktionsprinzip.....	27
4.2 Der Instrumentelle Aufbau im Detail .....	33
4.2.1 Die Datenerfassung .....	33
4.2.2 Der Volumenstrom der Probenluft.....	35
4.2.3 Die Heizelemente des Saturators.....	35
4.2.4 Die Kühleinheit des Kondensators.....	35
4.3 Das Aerosoleinlaß-System.....	36
4.4 Die Aerosolvorheizung .....	39
4.5 Mögliche Aufgabenstellungen für das COPAS-Instrument .....	40
5 Die Charakterisierung des COPAS-Instruments.....	41
5.1 Die Kalibrierung von Druck, Fluß und Temperatur .....	41
5.2 Die Untersuchung der Partikelverluste in Rohrleitungen.....	45
5.2.1 Partikelverluste in Rohrleitungen innerhalb des COPAS-Instruments.....	45
5.2.2 Partikelverluste durch die Aerosolvorheizung .....	47
5.2.3 Partikelverluste im Einlaß-System für Flugmessungen mit Geophysica .....	49
5.2.4 Zusammenfassung: Gesamtverluste an Aerosolpartikeln.....	58
5.3 Bestimmung der Nachweiseffizienz $\eta$ (d) .....	60
5.3.1 Erste Bestimmung von $\eta$ (d).....	61
5.3.2 Bestimmung von $\eta$ (d) für die TROCCINOX-Kampagne.....	70
5.4 Die Effizienz der Aerosolvorheizung .....	81
5.5 Zusammenfassung: Charakterisierung des COPAS-CPC .....	84
6 In-situ-Messungen in der Oberen Troposphäre/Untersten Stratosphäre (OT/US).....	91
6.1 Die Plattform für flugzeuggestützte Messungen: M-55 Geophysica .....	91
6.2 Mittlere Breiten: EUPLEX-Testkampagne und ENVISAT-Validierung in Forli, Italien, 2002.....	93
6.3 Polare Breiten: EUPLEX-Kampagne und ENVISAT-Validierung in Kiruna, Schweden, 2003 .....	94

6.4 Tropische Breiten: TROCCINOX-Kampagne und ENVISAT-Validierung in Araçatuba, Brasilien, 2005 .....	95
6.5 Die COPAS-Konfigurationen bei verschiedenen Kampagnen.....	97
7 Die Ergebnisse der COPAS-Messungen.....	99
7.1 Untersuchungen in der OT/US mittlerer Breiten.....	99
7.2 Untersuchungen in der OT/US nordpolarer Breiten.....	102
7.3 Untersuchungen der OT/US tropischer Breiten.....	106
8 Ergebnisdiskussion hinsichtlich der physikalischen und chemischen Prozesse in der OT/US .....	110
8.1 Die vertikale Verteilung des Aerosols.....	110
8.2 Die polaren Breiten.....	118
8.2.1 Die Vortexgrenze .....	118
8.2.2 Der nichtvolatile Anteil des Aerosols in polaren Breiten .....	129
8.2.3 Die Partikelkonzentration in der untersten Stratosphäre polarer Breiten .....	131
8.3 Die mittleren Breiten .....	138
8.4 Die tropischen Breiten .....	140
8.4.1 Nukleationsereignisse in der tropischen Tropopausenregion .....	141
8.4.2 Nichtvolatile Partikel in tropischen Breiten.....	148
9 Zusammenfassung .....	150
Ausblick .....	156
Literatur .....	158
A Anhang .....	170
A.1 Berechnung der Diffusionsverlustrate in Aerosolleitungen .....	170
A.2 Temperaturprofile – Tropopausenhöhe .....	172
A.3 Spurengaskorrelation von N <sub>2</sub> O und CFC-11 .....	175
B Verzeichnisse.....	177
B.1 Abbildungsverzeichnis.....	177
B.2 Abkürzungen und Symbole.....	185
B.3 Akronyme.....	187
C Übersicht.....	188
D Abstract.....	189
Erklärung der Selbständigkeit .....	190
Veröffentlichungen in Verbindung mit der vorliegenden Arbeit .....	191
Danksagung .....	195
Curriculum vitae.....	196

## 1 Einleitung

Die Stratosphäre – zusammengesetzt aus dem lateinischen „stratum“ (Decke) und dem griechischen „sphaira“ (Kugel, hier Kugelschale) – liegt als zweite Sphäre der atmosphärischen Gashülle, welche die Erde umgibt, über der Troposphäre. Im Gegensatz zur Troposphäre, in der das dynamische Wettergeschehen für eine ständige Durchmischung der Luft sorgt, bilden sich in der statischen Stratosphäre Anreicherungen aus den in der Luft enthaltenen Spurenstoffen in Form von stabilen Schichten. Neben einer Vielzahl gasförmiger Bestandteile sind dies auch feste und flüssige Schwebeteilchen, die als Aerosolpartikel bezeichnet werden. Die bekanntesten der stratosphärischen Schichten sind die Ozonschicht oder die Junge-Aerosolschicht.

Bereits in den 1960er Jahren wurde durch Junge (Junge et al., 1961; Junge und Manson, 1961) anhand von ballongestützten Impaktormessungen die stratosphärische Aerosolschicht entdeckt. Dabei konnte Junge nicht nur ein Maximum der Aerosolkonzentration in der Stratosphäre feststellen, sondern auch Schwefelverbindungen als wesentliche Komponente des hier vorkommenden Aerosols bestimmen (vgl. Abschnitt 2.1).

Seit der Entdeckung des Ozondefizits über der Antarktis in den 1980er Jahren sind die chemischen und physikalischen Vorgänge in der Stratosphäre zunehmend in den Fokus der Forschung gerückt. Auf der Suche nach den Ursachen für den Ozonabbau wurden auch neue Erkenntnisse über das stratosphärische Aerosol gewonnen. Ozon, weitere Spurengase sowie Aerosole haben in der Stratosphäre vor allem Einfluß auf den Strahlungshaushalt der Erde. Bei der Ozonbildung wird insbesondere hochenergetische UV-Strahlung des Sonnenlichts absorbiert. Das schwefelhaltige Aerosol hat die Eigenschaft, kurzweilige Sonnenstrahlung in den Weltraum zurück zu streuen, wobei nur ein geringer Teil dieser Strahlung von dem Schwefelaerosol absorbiert wird. Nachhaltige Störungen dieses Systems können sich direkt auf das Strahlungsbudget der Stratosphäre und somit auf das Erdklima auswirken.

Der Eintrag von Spurengasen und Aerosolpartikeln, die aus der Region der oberen Troposphäre in die Stratosphäre gelangen, tragen zu den Bildungs- und Wachstumsprozessen der stratosphärischen Aerosolpartikel bei. Daher ist auch die Prozessierung der Aerosolpartikel und deren Wechselwirkung bei Wolkenbildungsprozessen in der oberen Troposphäre von besonderem Interesse.

Aus diesem Grund liegt ein Schwerpunkt der derzeitigen Atmosphärenforschung auf dem Verständnis der Verknüpfungen vom Kreislauf der Spurenstoffe und

Aerosole, deren Wechselwirkung und auch deren Einfluß auf den globalen Strahlungshaushalt und das Erdklima.

Die Mitverantwortung des Menschen für die sich ändernden klimatischen Bedingungen der Erde ist derzeit Thema der öffentlichen Diskussion.

Die Folgen, die der menschliche Eingriff auf die Umwelt hat, werden mit der global steigenden Zahl von Flutkatastrophen oder von Dürreperioden in den letzten Jahren in Zusammenhang gebracht, was bisher allerdings statistisch nicht eindeutig belegt werden kann. Lediglich die direkten Auswirkungen der Emission von klimawirksamen Gasen sind bekannt. Als Beispiel für den menschlichen Einfluß ist die Freisetzung der als ozonzerstörend bekannten Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW) in die Atmosphäre zu nennen. Außerdem werden durch die massive Verbrennung fossiler Brennstoffe nicht nur Treibhausgase wie z.B. Kohlendioxid, sondern auch schwefelhaltige Gase in die Erdatmosphäre eingetragen, welche den zweitwichtigsten atmosphärischen Einfluß auf das Klima der Erde nach den Treibhausgasen haben (Langner und Rodhe, 1991; Charlson et al., 1992). Bei der Verbrennung fossiler Energieträger wie Kohle und Öl wird der darin enthaltene Schwefel größtenteils als Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) freigesetzt (Curtius, 1996). In der Troposphäre erfolgt die Umwandlung des anthropogenen Schwefeldioxids zu Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (vgl. Abschnitt 2.4), die bei Auswaschung in der Troposphäre als „saurer Regen“ auf die Erdoberfläche niedergeht und dort Einfluß auf die Chemie von Gewässern und Böden nimmt. Der Beitrag des anthropogen erzeugten Schwefeldioxids für das stratosphärische Aerosol ist nicht vollständig quantifiziert.

Eine der hauptsächlichen Quellen des stratosphärischen Aerosols ist die Injektion durch starke Vulkaneruptionen, wodurch der direkte Eintrag von Mineralstaub, Ruß und von natürlichem  $\text{SO}_2$  in die Stratosphäre stattfindet. Der vulkanische Beitrag für das stratosphärische Aerosol setzt voraus, daß die Eruption „explosiv“ ist, mit vertikal hochreichender Wirkung, um die direkte Injektion bis in die Stratosphäre zu ermöglichen. Eine weitere natürliche Quelle für das stratosphärische Schwefelaerosol ist Carbonylsulfid (OCS). Vor allem in Perioden vulkanischer Inaktivität erfolgt durch OCS der maßgebliche Eintrag von Schwefel in die Stratosphäre. OCS wird durch photochemische Prozesse in der Stratosphäre zu  $\text{SO}_2$  umgewandelt (vgl. Abschnitt 2.4).

In der Stratosphäre erfolgt die Oxidation in der Gasphase von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , das hier an vorhandenen Partikeln kondensiert oder in übersättigter Umgebung unter entsprechenden Umgebungsbedingungen zur Neubildung des stratosphärischen Aerosols beiträgt.

Neben der rückstreuenden Wirkung von kurzwelliger Sonnenstrahlung spielt das schwefelhaltige Aerosol in der Stratosphäre eine wichtige Rolle als Reaktionsoberfläche für heterogene chemische Umwandlungen (Borrmann, 1997), besonders in den Wintermonaten über der Polarregion (Peter, 1997): hier kann die Präsenz von  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Aerosol als Kondensationskern für Salpetersäure und Wasserdampf die Bildung von Polaren Stratosphärenwolken (PSC – Polar Stratospheric Cloud) verursachen, deren Existenz eine notwendige Voraussetzung für den Abbau der Ozonschicht über der Antarktis ist, und wie seit 1995 bekannt ist, auch über der Arktis.

Aufgrund dieser Einflüsse des atmosphärischen Aerosols auf die Strahlungsbilanz, die Atmosphärenchemie und die Wolkenmikrophysik sind genaue Untersuchungen bezüglich der Aerosolanzahlkonzentration und deren Variabilität in der oberen Troposphäre und untersten Stratosphäre sowie die chemische Beschaffenheit und die geographische Verteilung der Aerosolpartikel notwendig. Die daraus resultierenden Erkenntnisse sind eine Voraussetzung für eine zuverlässige Modellierung der Prozesse im Zusammenhang mit dem Ozonabbau und mit dem Klimawandel.

Das Aerosol in der Stratosphäre, insbesondere die Partikelgrößenklasse der Aitken-Teilchen und ultrafeinen Partikel, dessen mögliche stratosphärischen Quellen, dessen globale Verteilung, sowie in begrenztem Umfang auch dessen chemische Zusammensetzung, sind Gegenstand der vorliegenden Untersuchung mit dem Kondensationskernzähler COPAS (**C**ondensation **P**article counting **S**ystem). COPAS ist für die speziellen Anforderungen bei Messungen mit dem Forschungsflugzeug „Geophysica“ angepaßt, das mit einer Fluggeschwindigkeit von  $980 \text{ km h}^{-1}$  in einer Flughöhe bis 21 km bei Umgebungstemperaturen von bis zu  $-90 \text{ °C}$  operiert.

Bei einer Meßkampagne in mittleren Breiten, in Italien, fand der erste erfolgreiche Einsatz des Kondensationskernzählers COPAS statt. Mit einer Expedition in polarer Region in Nordschweden im Frühjahr 2003 und einer Kampagne in den Tropen Südbrasilien im Frühjahr 2005 erfolgten weitere Messungen in der oberen Troposphäre und untersten Stratosphäre (OT/US). Diese zielten auf die Untersuchung zur Entstehung von stratosphärischen Aerosolpartikeln in den Tropen oder der Polarregion und deren Prozessierung während des stratosphärischen Transports ab.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Hauptteile: Obwohl es sich bei dem Meßprinzip des COPAS-Instruments um ein bekanntes thermodynamisches Verfahren handelt, bedarf es einer der Meßaufgabe unter stratosphärischer Umgebungsbedingung angepaßten Aufbaus sowie einer sorgfältigen instrumentellen Charakterisierung. Dies ist besonders wichtig bei einem

vollautomatisierten flugzeuggetragenen Instrument, das nicht einer kontinuierlichen Kontrolle eines Operateurs unterliegt. Deshalb wurde der Kondensationskernzähler COPAS anhand umfangreicher Laboruntersuchungen zunächst allgemein charakterisiert und schließlich speziell hinsichtlich seiner Nachweisgrenzen untersucht.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit den durchgeführten flugzeuggestützten Messungen. Dort erfolgt die Analyse und Diskussion der Ergebnisse, die während der drei Meßkampagnen erhalten wurden, und die Einbindung der daraus gewonnen Erkenntnisse in den gegenwärtigen Wissensstand zum Aerosol in dem atmosphärischen Höhenbereich der OT/US.



## 2 Das stratosphärische Aerosol

### 2.1 Bildungs- und Wachstumsprozesse des Schwefelaerosols

Als Aerosol wird die Suspension fester oder flüssiger Schwebstoffe (Partikel oder Teilchen) in einem gasförmigen Medium – im Falle von atmosphärischem Aerosol also Luft – bezeichnet. Die Angabe der Partikelgröße erfolgt hier als Durchmesser  $d$ , falls nicht anders angegeben. Aerosolpartikel mit  $d < 200$  nm werden im folgenden Aitken-Teilchen genannt, im Falle von  $d = 1$  bis 15 nm wird von ultrafeinen Aerosolpartikeln gesprochen.

Angeht die Größe eines Moleküls von 0,1 bis 0,5 nm fällt also bereits ein Molekülverband, oder auch Cluster, aus 10 bis 100 Molekülen in den Größenbereich des ultrafeinen Aerosols. Kommt es in einem übersättigten Milieu durch statistische Stöße zur Bildung eines Molekülverbands kritischer Größe, so führt dies zu einem thermodynamisch stabilen Zustand des Clusters. Unterhalb der kritischen Größe kann der Verband wieder in seine Einzelmoleküle zerfallen. Die thermodynamische Stabilität eines Clusters ist erst mit Überwinden der Nukleationsbarriere gegeben, dem Maximum der Gibbs'schen freien Energie des Keimbildungsprozesses (Pruppacher und Klett, 1997). Der thermodynamisch stabile Cluster stellt in übersättigter Umgebung eine Oberfläche für Kondensation dar und wächst dadurch weiter an.

Zunächst werden in einem kurzen Überblick die verschiedenen Mechanismen genauer erläutert, die zur Bildung und zum Anwachsen von Aerosolpartikeln aus dem gasförmigen Aggregatzustand führen.

Der Vorgang, bei dem sich durch zufällige Stöße Moleküle zu einem Cluster zusammenschließen, dessen Größe einen kritischen Durchmesser überschreitet, wird als homogene Nukleation bezeichnet. Die homogene Nukleation geschieht aus der Gasphase eines in starker Übersättigung vorliegenden Dampfes. Mit dem Zusammenschluß der Gasmoleküle zu einem Cluster passiert ein Phasenübergang, der Wechsel des Aggregatzustandes der Gasmoleküle zum flüssigen oder festen Partikel. Bei der homogenen homomolekularen Nukleation formieren sich die Moleküle einer einzigen chemischen Komponente (z.B.  $H_2O$ ) zu einem Cluster. Der alternative homogene Nukleationsprozeß, bei dem Moleküle verschiedener Gase beteiligt sind (z.B.  $H_2SO_4$  und  $H_2O$ ), wird als heteromolekular bezeichnet. Dieser kann bereits bei sehr viel geringeren Übersättigungen als der homomolekulare Mechanismus erfolgen (Pruppacher und Klett, 1997). Weil zum Beispiel die Mischung von  $H_2SO_4$  und  $H_2O$  exotherm ist, also Energie bei der Mischung der beiden Substanzen frei wird, geschieht die homogene Nukleation der  $H_2SO_4$ - $H_2O$ -Gasphase zu Aerosol

bereits in gesättigter oder nur schwach übersättigter Umgebung (Seinfeld und Pandis, 1998).

Für die homogene homomolekulare Nukleation von H<sub>2</sub>O werden beispielsweise Übersättigungen von mehr als 400 % benötigt, damit der Cluster die kritische Größe erreicht. Da so hohe Übersättigungen in der freien Atmosphäre nicht vorkommen, ist dieser Nukleationsmechanismus in der freien Atmosphäre ausgeschlossen.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in reiner Form ist dagegen stark hygroskopisch, dessen Dampfdruck ist mit  $1,3 \cdot 10^{-11}$  hPa bei 296 K (Seinfeld und Pandis, 1998) und in der Größenordnung von  $10^{-18}$  hPa bei 200 K (Kulmala und Laaksonen, 1990) sehr niedrig. Durch Mischung mit H<sub>2</sub>O wird der Dampfdruck noch weiter herabgesetzt. Dadurch ist die homogene Nukleation von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-Partikeln bereits bei gesättigter Umgebung über die kritische Größe hinaus in der Atmosphäre möglich.

Als heterogene Nukleation wird die Kondensation eines Gases auf einem bereits vorhandenen Aerosolpartikel, einem Kondensationskern, bezeichnet. Hierbei vollzieht sich ein Phasenübergang des kondensierenden Gases zum flüssigen oder festen Niederschlag an dem Kondensationskern. Der umgekehrte Vorgang zur Kondensation ist die Evaporation, das Verdampfen von Aerosolpartikeln, wodurch die Aerosolpartikel wieder vollständig in die Gasphase überführt werden können.

Neue Untersuchungen von Lovejoy et al. (2004) beschreiben den Mechanismus der ioneninduzierten Nukleation. Hierbei wird der elektrischen Ladung der Gas-Ionen eine wesentliche Rolle bei der Nukleation zu Aerosolpartikeln zugeschrieben. Allerdings wird auf diesen speziellen Vorgang der Partikelneubildung in dieser Arbeit nicht eingegangen.

Aerosolpartikel können durch Brownsche Bewegung oder aufgrund von hydrodynamisch, elektrisch, gravitativ oder phoretisch verursachter Bewegung zusammenstoßen und sich zu einem größeren Aerosolpartikel verbinden (Seinfeld und Pandis 1998). Dieser Vorgang wird als Koagulation bezeichnet.

Es hat sich allgemein durchgesetzt, den Partikelgrößenbereich des ultrafeinen Aerosols und der Aitkenteilchen als Nukleationsmode zu bezeichnen, weil dieser vorwiegend aus den beiden Prozessen von homogener Nukleation und heterogener Nukleation (Kondensation) hervorgeht. Partikel mit  $d > 200$  nm werden dementsprechend in einen Partikelgrößenbereich eingeordnet, der Akkumulations- oder Koagulationsmode genannt wird. Diese Bezeichnungen sind allerdings mißverständlich, da die Partikel der Akkumulations- oder Koagulationsmode nicht ausschließlich aus der Anhäufung und Koagulation von kleineren Partikeln hervorgehen. Die Bezeichnung Nukleationsmode umfaßt

ebensowenig alle Prozesse, die zur Bildung von Partikeln dieses Größenbereichs führen.

Die unterschiedlichen physikalischen und chemischen Mechanismen zur Bildung von Aerosolpartikeln unter Berücksichtigung der energetischen und thermodynamischen Bedingungen werden in Pruppacher und Klett (1997) mathematisch untersucht und beschrieben. Ebenfalls ausführliche Erläuterungen zur Bildung von Aerosolpartikeln finden sich in Seinfeld und Pandis (1998), wobei auch sehr detailliert auf die Neubildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Aerosol durch homogene Nukleation eingegangen wird.

Die Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Aerosolpartikeln führen in der Stratosphäre zur Ausbildung der stratosphärischen Sulfataerosolschicht oder auch Junge-Schicht, die im folgenden beschrieben wird.

## 2.2 Die Junge-Aerosolschicht

Die Junge-Aerosolschicht, die nach ihrem Entdecker benannt ist (Junge et al., 1961, Junge und Manson, 1961), besteht zum überwiegenden Teil aus Mischungströpfchen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Dessen Mischungsverhältnis wurde zunächst anhand von Siedepunktmessungen des stratosphärischen Aerosols quantifiziert (Rosen, 1971), sowie später durch zahlreiche flugzeug- und ballongestützte Messungen (Lazrus et al., 1971, Lazrus und Gandrud, 1974 und 1977; Sedlacek et al., 1983; Gandrud et al., 1989; Arnold et al., 1998) belegt.

Junge et al. (1961) beschreiben diese stratosphärische Schicht als Anreicherung von Sulfataerosol mit einem Maximum der Aerosolgrößenverteilung für Partikel mit  $200 \text{ nm} < d < 400 \text{ nm}$ . Weil die Konzentration der Aerosolpartikel und deren Größenverteilung in der Stratosphäre durch explosiven Vulkanismus variiert, muß deutlich zwischen der vulkanisch beeinflussten und der unbeeinflussten Stratosphäre unterschieden werden (vgl. Abschnitt 2.3).

In Perioden vulkanischer Inaktivität wird die Junge-Schicht folgendermaßen beschrieben:

- In einer Höhe zwischen 15-30 km wird die Erde von der etwa 3-9 km mächtigen Junge-Aerosolschicht umspannt. Dabei wird das Maximum der Konzentration von Partikeln am Äquator in einer Höhe von 25 km, an den Polen in einer Höhe von 17 km erreicht (Borrmann, 1997; Thomas, 2003).
- Die Partikel der Junge-Schicht setzen sich mit 60-86 Gewichtsprozent zum überwiegenden Teil aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusammen (Thomas, 2003). Weitere stratosphärische Aerosolkomponenten sind Ruß, Mikrometeore und vulkanischer Mineralstaub (Turco et al., 1982).
- Die Anzahlgrößenverteilung der Aerosolpartikel in der Junge-Schicht erreicht das Maximum bei Partikeldurchmessern von  $100 \text{ nm} < d <$

300 nm (Borrmann, 1997). Die Konzentration der Partikel variiert saisonal und mit der geographischen Breite und der Höhe.

Die Existenz einer solchen Anreicherung von Aerosolpartikeln in der Stratosphäre ist in erster Linie für den Strahlungshaushalt der Erde und für den Ablauf heterogener chemischer Umwandlungsprozesse von Bedeutung. Partikel mit einem Durchmesser  $d > 100$  nm haben durch Absorption und Emission infraroter Strahlung und durch Rückstreuung kurzwelliger Sonnenstrahlung Einfluß auf den Strahlungshaushalt der Stratosphäre und das Erdklima.

Im polaren Winter spielt das stratosphärische  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosol außerdem eine besondere Rolle beim Abbau der Ozonschicht (Peter, 1997). Bei Unterschreiten der Temperatur von 190-200 K kann Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) auf den  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Partikeln kondensieren. Durch diese heterogenen Nukleation entstehen ternäre Lösungströpfchen aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$ , die sich zu PSC formieren können. Wenn diese Wolkenpartikel so groß werden, daß gravitative Sedimentation zum Absinken der Wolkenpartikel aus der untersten Stratosphäre führt, erfolgt der Entzug sowohl von  $\text{H}_2\text{O}$  als auch von  $\text{HNO}_3$  (Dehydrierung und Denitrifizierung) aus der Stratosphäre. Dadurch fehlen wichtige Reaktionspartner für die Passivierung von Chlor, das für den Abbau des Ozons verantwortlich gemacht wird.

Auf die Quelle des Aerosols der Stratosphäre und insbesondere der Junge-Schicht wird im Abschnitt 2.4 eingegangen. Zunächst soll eine genauere Betrachtung der Aerosolgrößenverteilung des stratosphärischen Aerosols durchgeführt werden.

### **2.3 Die stratosphärische Aerosolgrößenverteilung**

Um den Einfluß von Aerosolpartikeln in der Stratosphäre zu betrachten, ist es notwendig, die Anzahlkonzentration der Partikel in Abhängigkeit von ihrer Größe zu kennen. Anhand dieser Aerosolgrößenverteilung läßt sich für sphärische Partikel beispielsweise die Oberflächenverteilung in Abhängigkeit von der Partikelgröße bestimmen, die im Zusammenhang mit chemischen Umwandlungen in der Stratosphäre als Reaktionsoberfläche von besonderem Interesse ist, wie bei der Aktivierung von Chlor (Borrmann et al., 1995).

Als Aerosolgrößenverteilung des stratosphärischen Aerosols werden in Abbildung 2-1 die Log-Normalverteilungen aus zahlreichen Messungen von Deshler et al. (2003) dargestellt. Hierbei ist die zweifache Ordinatenbeschriftung zu beachten.

In der Graphik werden zum einen Meßwerte von optischen Partikelzählern (OPC – Optical Particle Counter) sowie eines Kondensationskernzählers (für  $d >$

20 nm) als Partikelkonzentration in  $\text{cm}^{-3}$  dargestellt. Die Meßwerte (Punkte) für jeden Partikeldurchmesser sind als Integral der Gesamtkonzentration aller Partikel, die größer als der jeweilig angegebene Durchmesser sind, zu verstehen. Als Konzentrationsverteilung dieser Einzelintegrale geben Deshler et al. (2003) die kumulierte Konzentration (durchgezogene Linie) an.

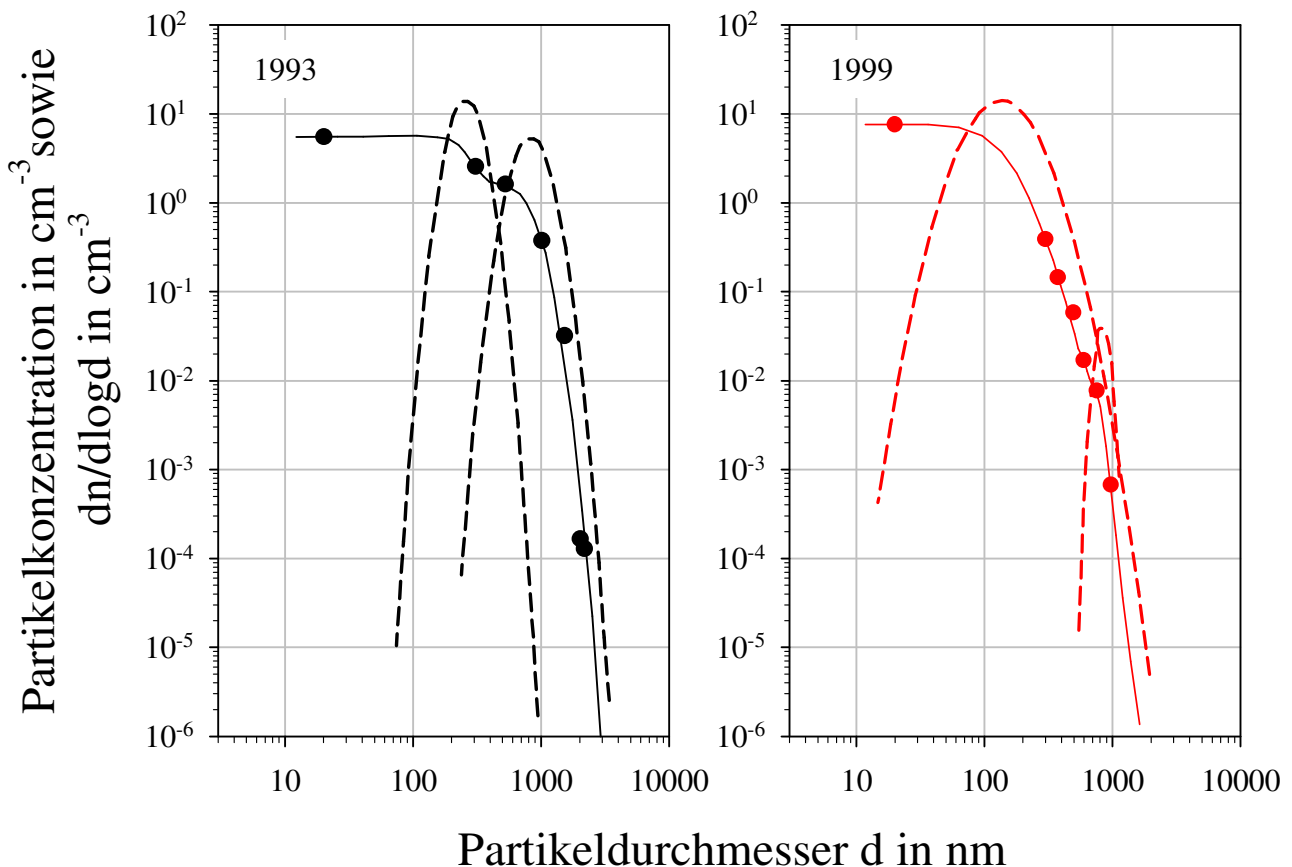


Abbildung 2-1: Bimodale Log-Normalverteilungen (gestrichelte Linie, Ordinate:  $dn/dlogd$ ) des stratosphärischen Aerosols aus Deshler et al. (2003). Die kumulative Konzentration (durchgezogene Linie, Ordinate: Partikelkonzentration) ergibt sich durch Summieren der Integrale über den einzelnen Größenklassen (Punkte) aus Messungen von optischen Partikelzählern (Optical Particle Counter – OPC) und eines CPC für  $d > 20$  nm in einer Höhe von 20 km. Links: Messungen von 1993, zwei Jahre nach dem Ausbruch des Vulkans Pinatubo. Rechts: Messungen von 1999, nach acht Jahren ohne stratosphärisch relevanten Eintrag von Aerosol und Spurenstoffen durch Vulkanismus.

Zum anderen wird in Abbildung 2-1 durch Deshler et al. (2003) die bimodale Log-Normalverteilung  $dn/dlogd$  in  $\text{cm}^{-3}$  (gestrichelte Linie) dargestellt, wobei die Unterscheidung von Nukleations- und Koagulationsmode erfolgt. Diese Normalverteilungen resultieren aus den Einzelkonzentrationen der jeweiligen Größenklassen der OPC-Messungen. Die Darstellung durch Deshler et al. (2003) ist differenziert zu betrachten, weil die resultierenden Log-

Normalverteilungen nicht aus den in dieser Form dargestellten Meßergebnissen nachvollzogen werden kann. Unter Einbezug der Ergebnisse des CPC, die sich als Gesamtkonzentration der Partikel mit  $d > 20$  nm ergibt, müssen die Ergebnisse der OPC-Messungen ebenfalls in dieser Form angegeben werden, wodurch eine andere Darstellung der Meßergebnisse für den gesamten Partikelgrößenbereich  $20 \text{ nm} < d < 200 \text{ nm}$  nicht möglich ist.

In Abbildung 2-1 wird außerdem zwischen Messungen in der vulkanisch beeinflussten Stratosphäre (zwei Jahre nach Ausbruch des Pinatubo von 1991, linker Graph) und den Bedingungen in der Stratosphäre nach einer Periode von acht Jahren nach dem Ausbruch des Pinatubo unterschieden (rechter Graph). In dieser Periode hat kein mit der hochreichenden Wirkung des Pinatubo vergleichbarer Vulkanausbruch stattgefunden.

Das Maximum der Log-Normalverteilungen für den Nukleationsmode liegt anhand der Messungen von 1999 bei einem Partikeldurchmesser von 80-200 nm mit einer Konzentration von  $10\text{-}15 \text{ cm}^{-3}$ . Der Koagulationsmode mit einem Maximum bei  $d = 800\text{-}900$  nm ist mit einer Konzentration von  $0,02 \text{ cm}^{-3}$  nur sehr schwach ausgeprägt.

In der vulkanisch gestörten Stratosphäre ist die Ausbildung des Koagulationsmode mit einer Konzentration von  $5 \text{ cm}^{-3}$  im Maximum deutlicher, während die Dominanz des Nukleationsmode über den Partikelgrößenbereich zurück geht.

Noch deutlicher wird der Unterschied zwischen vulkanisch beeinflusster und unbeeinflusster Stratosphäre anhand des Pinatuboausbruchs bei Thomas (2003) durch direkten Vergleich von Meßergebnissen eines FSSP-300. In Abbildung 2-2, die aus Thomas (2003) entnommen ist, werden die Anzahlgrößenverteilungen des stratosphärischen Aerosols von drei zeitlichen Perioden bezüglich der Eruption des Pinatubo unterschieden:

- Eine Periode vor dem Ausbruch des Pinatubo mit über sechs Jahren nach dem Ausbruch des El Chichón von 1982 (blau).
- Eine Periode, in der Messungen relativ zeitnah nach dem Ausbruch des Pinatubo erfolgten, und zwar im siebten, achten und zehnten Monat nach der Eruption (rot).
- Die Periode mit deutlichem zeitlichem Abstand von fünf bis sieben Jahren nach der Eruption (grün).

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Deshler et al (2003) zeigt Abbildung 2-2 anhand der Meßwerte anschaulich, daß die Aerosolanzahlkonzentrationen über den gesamten Meßbereich zwischen  $400 \text{ nm} < d < 3 \text{ }\mu\text{m}$  seit der Vulkaneruption zurück geht. Während sich der Rückgang der Absolutkonzentration in der Periode unmittelbar nach dem Ausbruch im Abstand von Monaten bemerkbar

macht, ergeben die Verteilungen der Jahre 1996 und 1998 mit zweijährigem Abstand nahezu gleiche Werte. Die Anzahlgrößenverteilungen von Thomas (2003) zeigt zeitnah nach dem Pinatuboausbruch ein Maximum im Größenbereich der Partikel zwischen 500-700 nm, wobei für  $d < 500$  nm ein erneuter Anstieg der Partikelkonzentration angedeutet ist.

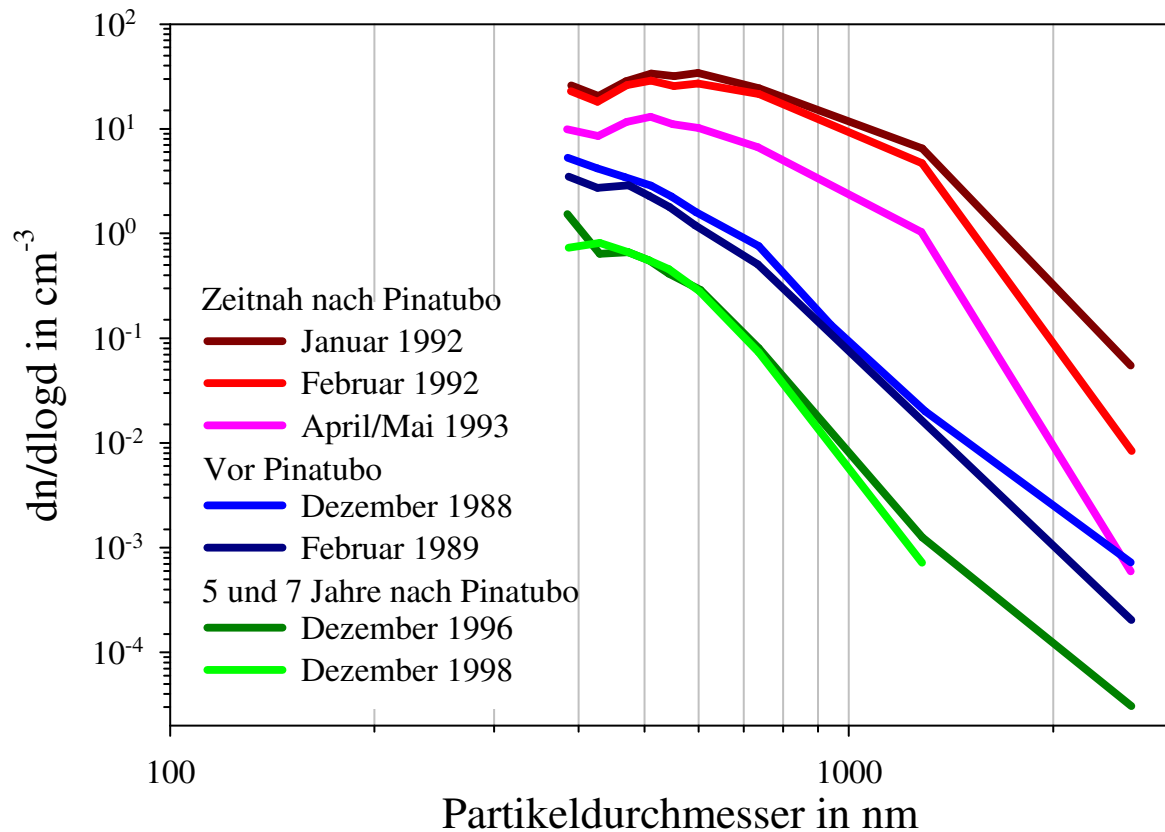


Abbildung 2-2: Anzahlgrößenverteilung des stratosphärischen Aerosols nach dem Ausbruch des Pinatubo im Vergleich zu den Zeiten ohne starken vulkanischen Einfluß aus Messungen oberhalb einer potentiellen Temperatur von 430 K aus Thomas (2003).

Für die Perioden direkt vor und deutlich nach der Eruption (blau und grün) liegt das Maximum der Anzahlgrößenverteilungen unterhalb von etwa  $d = 400$  nm. Die Ergebnisse von Thomas (2003) zeigen ebenso eine Zunahme des Koagulationsmode der stratosphärischen Aerosolgrößenverteilung als unmittelbares Resultat der Eruption, während sich im Falle des vulkanisch ungestörten Aerosols in der Stratosphäre das Maximum der Verteilung zum Größenbereich des Nukleationsmode hin verschiebt.

Aus den Resultaten von Thomas (2003) und Deshler et al. (2003) geht eindeutig hervor, daß die Größenverteilung des stratosphärischen Aerosols durch vulkanische Aktivität beeinflusst wird. Die primären Auswirkungen durch den Eintrag von Kondensationskernen und Spurenstoffen, die in der Stratosphäre an Partikeln kondensieren können, wird durch den ausgeprägten Koagulationsmode

am Beispiel der Pinatuboeruption (Abbildung 2-1 links und Abbildung 2-2) verdeutlicht.

Durch eine Vulkaneruption mit starkem vertikalem Ausstoß werden Aerosolmaterial und Gase in der Größenordnung von Megatonnen bis in Höhen der Stratosphäre injiziert. So erhöhte sich z.B. durch den Pinatuboausbruch die Gesamtmasse des stratosphärischen Aerosols von 1 Mt vor dem Ausbruch auf etwa 30 Mt (World Meteorological Organization (WMO), 1995).

Die durch einen Vulkanausbruch zusätzlich eingebrachte Masse an Spurenstoffen in die Stratosphäre wird dem exponentiellen Abnahmegesetz (Gleichung 2-1) folgend reduziert.

**Gleichung 2-1:** 
$$M_s(t) = M_s(0) \exp(-\lambda t)$$

wobei:

$M_s(t)$  = Masse zum Zeitpunkt  $t$ ,

$M_s(0)$  = Masse zum Zeitpunkt  $t = 0$ , zu dem der maximale Masseneintrag in die Stratosphäre erfolgt ist,

$t$  = Zeit,

$\lambda$  = Ratenkoeffizient der Abnahme.

Die Zeit, in der sich die Masse der durch Vulkanismus in die Stratosphäre eingetragenen Spurenstoffe auf das 1/e-fache der Ursprungsmasse verringert, wird auf etwa 1 Jahr beziffert (Hofmann und Rosen, 1981; Jónsson et al., 1996). Für das Beispiel des Pinatubo wird 1 Mt als Gesamtmasse des ungestörten stratosphärischen Hintergrundaerosols angesehen. Die stratosphärische Aerosolkonzentration hat sich demzufolge in einem Zeitraum von fünf bis sechs Jahren, also bis zum Jahr 1997, wieder auf Werte des vulkanisch ungestörten Hintergrundes reduziert. Das bedeutet, daß die Anzahlgrößenverteilungen aus Thomas (2003) durch Messungen in den Jahren 1996 und 1998 und aus Deshler et al. (2003) im Jahr 1999 als repräsentativ für die Bedingungen der vulkanisch ungestörten Stratosphäre angesehen werden können. Das gleiche gilt in diesem Zusammenhang für die Messungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zwischen 2002 und 2005 erfolgten.

Die Konzentrationsabnahme der stratosphärischen Aerosolpartikel nach einem Vulkanausbruch wird vor allem durch Koagulation und Sedimentation verursacht, wie die Anzahlgrößenverteilungen von Deshler et al. (2003) (Abbildung 2-1, links) und Thomas (2003) (Abbildung 2-2) mit der Ausprägung des Partikelgrößenbereichs des Koagulationsmode andeuten. Die Zunahme der Aerosolkonzentration durch hochreichenden Vulkanismus erhöht in der



Stratosphäre die Wahrscheinlichkeit, daß die Aerosolpartikel zusammenstoßen und durch Koagulation größere Partikel hervorbringen. Mit dem Anwachsen der Partikel führen zunehmend gravitative Effekte dazu, daß die Partikel in die unterste Stratosphäre gelangen und von dort wieder in die Troposphäre transportiert werden (Jónsson et al., 1996; Thomas, 2003). Durch diesen Senkenprozeß wird der vulkanische Eintrag der Aerosolpartikel auf Hintergrundkonzentrationen abgebaut. In Falle vulkanisch ungestörter Bedingungen liegt das Maximum der stratosphärischen Aerosolgrößenverteilung deutlich im Partikelgrößenbereich des Nukleationsmode, während der Koagulationsmode nur schwach ausgeprägt ist.

Für die Hintergrundkonzentration des stratosphärischen Aerosols herrscht vermutlich eine Art Gleichgewicht aus Quell- und Senkenprozessen (Hamill et al., 1997), wodurch sie mit der Zeit nahezu konstant bleibt. Daher muß das stratosphärische Hintergrundaerosol durch troposphärischen Eintrag von Aerosol und anderen Spurenstoffen in Verbindung mit partikelbildenden Prozessen, wie zum Beispiel Nukleation, aufrecht erhalten werden (Brock et al., 1995). Die Ausbildung einer konstanten Hintergrundkonzentration des stratosphärischen Aerosols ist allerdings nur für optisch aktive Partikel ( $d > 400$  nm) durch kontinuierliche boden- oder satellitengestützte Fernerkundung mittels LIDAR-Messungen (Light Detection And Ranging) dokumentiert und belegbar (Ansmann et al., 1996; Jäger und Deshler, 2002; Mattis et al., 2004). Anhand von ballon- und wenigen flugzeuggestützten Messungen in der Stratosphäre mit den weltweit einzigen Forschungsflugzeugen, die in stratosphärischen Höhen operieren können, der ER-2 der NASA und der russischen Geophysica, kann dies auch in-situ mit optischen Partikelzählern gezeigt werden (Borrmann, 1997; Deshler et al., 2003; Thomas, 2003). Für Partikel im Größenbereich der ultrafeinen Partikel oder der Aitken-Teilchen besteht ausschließlich durch ballon- oder flugzeuggestützte in-situ-Messungen die Möglichkeit, auf einen konstanten stratosphärischen Hintergrund zu schließen (Brock et al., 1995; Wilson et al., 1993). Die Voraussetzung für den experimentellen Nachweis, daß die Ausbildung einer konstanten Hintergrundkonzentration auch für den Partikelgrößenbereich der Aitken-Teilchen stattfindet, erfordert stratosphärische Bedingungen, die nicht durch explosiven Vulkanismus gestört sind.

## **2.4 Die Quellen des stratosphärischen Aerosols**

Als Vorläufergase für die Bildung des  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Aerosols in der Stratosphäre werden als wichtigste Spezies Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ), Carbonylsulfid (hier OCS, oft auch als COS benannt) bezeichnet.  $\text{SO}_2$  ist ein wesentlicher Bestandteil des

durch explosiven Vulkanismus direkt in die Stratosphäre injizierten Eruptionsmaterials (Turco et al., 1982). Vulkaneruptionen kleineren Ausmaßes liefern einen Eintrag von  $\text{SO}_2$  in die Troposphäre, woher es dann langsam in die Stratosphäre gelangt (Hitchman et al., 1994).  $\text{SO}_2$  hat zudem Quellen über der Ozeanoberfläche, hauptsächlich aber anthropogenen Ursprung durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen (vgl. Seinfeld und Pandis, 1998) oder durch die Verbrennung von Biomasse (Notholt et al., 2003). Das so freigesetzte  $\text{SO}_2$  kann von der oberen Troposphäre in die untere Stratosphäre einbracht werden (Mills, 1996).

In Perioden vulkanischer Inaktivität wird OCS als wesentliche Komponente zum Eintrag von Schwefel in die Stratosphäre angesehen (Crutzen, 1976; Chin und Davis, 1995), mit der Ozeanoberfläche als Quelle. Kohlenstoffdisulfid ( $\text{CS}_2$ ) ist ein weiteres schwefelhaltiges Gas, ebenfalls mit der Quelle am Erdboden.  $\text{CS}_2$  hat im Gegensatz zu OCS eine Lebensdauer von wenigen Wochen, wohingegen OCS eine Lebenszeit von 40-80 Jahren in der Atmosphäre zugeschrieben wird (Engel und Schmidt, 1994; Seinfeld und Pandis, 1998).  $\text{CS}_2$  kann durch die Reaktion mit Radikalen wie OH oder  $\text{HO}_2$  in der Troposphäre zu OCS oxidiert werden und stellt damit eine weitere Quelle für OCS dar. OCS ist innerhalb der Troposphäre inert und wird erst in der Stratosphäre durch Photodissoziation und Oxidation in  $\text{SO}_2$  umgewandelt.

$\text{SO}_2$  gelangt also entweder durch direkte Injektion mittels Vulkaneruptionen oder über den Transportweg aus der Troposphäre in die Stratosphäre (vgl. Abschnitt 2.5) oder indirekt durch die dortige photochemische Umwandlung des OCS.  $\text{SO}_2$  wird in der Stratosphäre über Reaktionen mit OH-Radikalen und  $\text{O}_2$  zu  $\text{SO}_3$  und schließlich mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu gasförmigem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  umgewandelt. Diese Kette aus Gasphasenreaktionen ist der maßgebliche Prozeß für die Umwandlung von  $\text{SO}_2$  zur gasförmigen Schwefelsäure und wird oft als Stockwell-Calvert-Mechanismus bezeichnet (Calvert et al., 1978; Stockwell und Calvert, 1983).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hat einen sehr niedrigen Dampfdruck und liegt daher in stark übersättigter Form in der untersten Stratosphäre vor. In Verbindung mit Wasserdampf sind die Bedingungen für homogene Nukleation des gasförmigen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Gemischs zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Aerosol in der freien Atmosphäre geschaffen.

Aktueller Kenntnisstand ist, daß in tropischen Regionen der Erde der Nachschub an schwefelhaltigem Material für die Stratosphäre stattfindet. Hochreichende Konvektion führt zunächst zum Transport der Vorläufergase für Nukleation bis in Höhen der tropischen Tropopausenregion (TTL – Tropical Tropopause Layer, of auch Tropical Transition Layer) oder darüber hinaus (Dessler, 2002).

Im Umfeld der Cirrus-Schirme großer tropischer Cumulonimbus-Zellen bewirkt die Übersättigung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei niedrigen Temperaturen von 200 K die Neubildung von Aerosolpartikeln durch homogene Nukleation, die durch Kondensations- und Koagulationsprozesse weiter anwachsen. Durch die stratosphärische Strömung (Brewer-Dobson-Zirkulation) werden die Partikel zunächst in die Stratosphäre gehoben und dann global verteilt (Brock et al., 1995).

Der Prozeß der Kondensation findet in der Stratosphäre nicht nur an neu gebildeten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Partikeln, sondern auch an Aerosol mineralischer, kohlenstoffhaltiger oder metallischer Zusammensetzung statt. Mineralisches Aerosol gelangt in erster Linie ebenfalls durch vulkanische Eruption in die Stratosphäre, hat aber dort aufgrund der hohen Materialdichte und der Größe der Partikel relativ kurze Verweilzeiten. Durch Verglühen von Meteoriten in der Mesosphäre können metallische Aerosolpartikel in die Stratosphäre eingebracht werden. Meteoritenrauch oder nicht vollständig verglühte Mikrometeore sinken von der Mesosphäre in die Stratosphäre ab (Hunten et al. 1980; Turco et al., 1982; Murphy et al., 1998; Cziczo et al., 2001).

Daraus ergeben sich insgesamt folgende mögliche Prozesse zur Entstehung und Erhaltung des stratosphärischen Aerosols und der Junge-Schicht:

- Der Eintrag von homogen nukleierten Aerosolpartikeln aus der tropischen Tropopausenregion.
- Die homogene Nukleation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Partikeln in der untersten Stratosphäre (Thomas, 2003), wobei die Vorläufergase OCS und  $\text{SO}_2$  für die chemische Umwandlung in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Dampf aus der OT in die US eingemischt werden können (Mills, 1996).  $\text{SO}_2$  wird ferner durch explosiven Vulkanismus direkt in die Stratosphäre injiziert, mit langfristig anhaltendem Einfluß auf die Aerosolkonzentration in der Stratosphäre (Thomason et al., 1997).
- Die heterogene Nukleation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  in der Stratosphäre an bereits vorhandenen Kondensationskernen oder Partikeln vulkanischen oder meteoritischen Ursprungs.

Die Senke des stratosphärischen Aerosols ergibt sich durch Verdampfen der Partikel oberhalb von 30 km Höhe, wobei die gasförmigen Bestandteile der Aerosolpartikel noch in der Stratosphäre verbleiben. Der weitere Senkenmechanismus ist die aus der Koagulation resultierende Sedimentation, was zum Absinken in die unterste Stratosphäre und dem Eintrag in die obere



ein (Hamill et al., 1997). Demnach müssen sich die Quellen- und Senkenprozesse des stratosphärischen Aerosols gegeneinander ausgleichen. Die Graphik zeigt den Kreislauf zur Aufrechterhaltung des stratosphärischen Aerosols in Perioden vulkanischer Inaktivität, angefangen von den Vorläufergasen für Nukleation, über die Bildungsprozesse von Partikeln in der TTL und den weiteren globalen Transport bis hin zum Eintrag in die unterste Stratosphäre über dem Winterpol, hier für eine Erdhemisphäre dargestellt. Die in der Abbildung gezeigte dicke schwarze Linie stellt den idealisierten Verlauf der Tropopause von hohen Breiten bis zum Äquator dar. Der hier gezeigte stark gemittelte Verlauf der Tropopause gibt die atmosphärendynamische Realität und die damit verbundene Variabilität der Tropopausenstruktur insbesondere in mittleren Breiten nicht wieder.

In den Tropen liegt die Tropopause bei einer potentiellen Temperatur  $\Theta = 380$  K, außerhalb der Tropen zu mittleren Breiten hin sinkt die Tropopause ab und wird in der Polregion etwa mit der 300K-Isentrope gleichgesetzt (Thomas, 2003).

Unter dem atmosphärendynamischen Aspekt wird außerhalb der Tropen die Tropopause auch häufig als Fläche gleicher Potentieller Vortizität (PV) mit Werten von 2 pvu (potential vorticity units – Einheiten der PV;  $1 \text{ pvu} = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ K (s kg)}^{-1}$ ) definiert (Holton et al., 1995).

Die Tropopausenhöhe liegt in tropischen Breiten bei etwa 17 km, in polaren Breiten variiert sie jahreszeitlich bedingt zwischen etwa 8 km (Winter) und 10 km Höhe (Sommer). Wie zuvor bereits beschrieben, werden  $\text{SO}_2$  und OCS durch hochreichenden vertikalen Transport von Luftmassen in tropischen Konvektionszellen in die TTL und in die unterste Stratosphäre eingebracht. In der Stratosphäre erfolgt die chemische Umwandlung der Vorläufergase in das gasförmige  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Gemisch. In starker Übersättigung liegt der  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Dampf in der untersten Stratosphäre und der TTL vor. Die TTL wird als Bereich zwischen mittlerer Wolkenobergrenze von etwa 14 km Höhe und der Tropopause in 17 km bezeichnet (Dessler, 2002) und als Ort der Neubildung von Partikeln durch homogene Nukleation angesehen. Durch die Brewer-Dobson-Zirkulation werden die frisch nukleierten Partikel in die Stratosphäre angehoben, wo sie durch Koagulation und Kondensation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Dampf bis in einer Höhe von etwa 10 km oberhalb der Tropopause anwachsen.

Mit zunehmender Höhe oberhalb von 30 km kommt es in der Stratosphäre zu einem Temperaturanstieg, so daß die  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Partikel in dieser Höhe wieder verdampfen. Die schichtartige globale Ausbreitung des stratosphärischen Aerosols erfolgt daher im unteren Bereich der freien Stratosphäre durch die stratosphärische Strömung und führt zur Ausbildung der Junge-Schicht. Dieser

stratosphärische Transport aus den Tropen in mittlere Breiten verläuft mit einem Absinken gemäß der Brewer-Dobson-Zirkulation (Brewer, 1949; Dobson, 1956) in die extratropische unterste Stratosphäre (Holton et al., 1995). Die unterste Stratosphäre in mittleren bis hohen Breiten ist nach Holton et al. (1995) als Übergangszone zu verstehen, die durch den Austausch von Luftmassen sowohl mit der oberen Troposphäre als auch mit der mittleren oder auch freien Stratosphäre gekoppelt ist. Als Austauschprozeß zwischen unterster und mittlerer Stratosphäre diskutieren Holton et al. (1995) die Rolle von sich brechenden Rossby-Wellen. Dadurch hervorgerufene dynamische Störungen, die zudem mit vertikalem Impuls versehen sind, können sich bis in die obere Stratosphäre auswirken. Die hauptsächlichen Senkenmechanismen, bei denen Aerosol aus der Stratosphäre über die Tropopause hinweg entfernt wird und wieder in die Troposphäre gelangt, sind der quasi-horizontale Transport, diabatische Prozesse und die Zyklogenese und die damit verbundenen Tropopausenfaltungen. Ausschließlich die unterste Stratosphäre gilt als der Bereich, der in einem Austausch mit der Troposphäre über die Tropopause hinweg steht (Holton et al., 1995).

In diesem Zusammenhang soll auch erwähnt sein, daß diese Austauschprozesse von der Troposphäre über die unterste schließlich zur mittleren Stratosphäre anhand des vertikalen Verlaufs des Mischungsverhältnisses von Spurengasen, z.B. von Distickstoffoxid  $N_2O$  (Lachgas) und von CFC (Chlor-Fluor-Carbon – Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoff), nachvollzogen werden kann. Diese Gase haben ihre Quellen an der Erdoberfläche und die Senke in der Stratosphäre mit unterschiedlichen stratosphärischen Lebenszeiten und eignen sich daher als Indikator für den vertikalen Luftmassentransport.

Der zweite Senkenmechanismus für stratosphärisches Aerosol ist der abwärtsgerichtete Transport durch die Ausbildung des Polarwirbels, dem polaren Vortex. Durch fehlende Sonneneinstrahlung auf der Winterhalbkugel der Erde erfolgt eine Abkühlung und das Absinken von stratosphärischer Luft über den Polkappen und somit die Ausbildung eines polaren Tiefdruckgebiets in der Stratosphäre. Dadurch entsteht sowohl ein Gradient der Temperatur als auch des Drucks zu mittleren Breiten hin, der einen polwärts gerichteten Ausgleichswind erzwingt. Die Coriolisablenkung der meridionalen Komponente dieser Luftbewegung resultiert in der Ausbildung des Polarnacht-Strahlstroms und damit in einem um den Pol rotierenden Wirbel mit einer Untergrenze oberhalb der polaren Tropopause, die in einer Höhe von etwa 8 km liegt (Wayne, 2000, Naujokat, 1999). Durch die absinkenden Luftmassen werden stratosphärische Spurenstoffe und Aerosol hauptsächlich in die unterste

Stratosphäre transportiert und gelangen von dort durch Mischprozesse wieder in die Troposphäre.

## **2.6 Die Meßstrategien für in-situ-Messungen**

Die Meßverfahren bezüglich des Aerosols im allgemeinen sind mannigfaltig (vgl. Hinds, 1999; Willecke und Baron, 1993). Für in-situ-Untersuchungen des stratosphärischen Aerosols wird die Auswahl durch die experimentellen Bedingungen des flugzeug- oder ballongestützten Einsatzes wesentlich eingeschränkt. Junge (1961) hat beispielsweise mit einem ballongestützten Impaktorsystem die Existenz der stratosphärischen Aerosolschicht nachgewiesen und konnte mittels Analyse der gesammelten Aerosolpartikel durch Röntgenfluoreszenz bereits Schwefel als wesentliche Komponente der Aerosolpartikel bestimmen (Junge und Manson, 1961). Lazrus et al. (1971, 1974 und 1977) und Gandrud et al. (1989) sowie Sedlacek et al. (1983) führten über viele Jahre hinweg die Untersuchung des stratosphärischen Aerosols mit Filterproben durch. Neben der Möglichkeit, die Größenverteilung durch Impaktormessungen oder die Masse des Aerosols durch Filterproben zu bestimmen, kann durch Laboranalysen auch die chemische Zusammensetzung des Aerosols untersucht werden. Der Größenbereich des Aerosols, der durch diese Methoden erfaßt wird, ist begrenzt. Bei den Impaktormessungen von Junge beispielsweise ergibt sich die untere Grenze für die Partikelgröße von  $d = 200 \text{ nm}$  (Junge und Manson, 1961). Außerdem besteht sowohl bei Impaktor- als auch bei Filterproben immer die Gefahr der Kontaminierung und die Veränderung der Probe zwischen Probenahme und Analyse durch Verdampfung von Partikeln, was eine nachträgliche Auswertung der Proben verfälscht.

Weitere, inzwischen sehr gebräuchliche in-situ Meßinstrumente zur Bestimmung der stratosphärischen Aerosolgrößenverteilung sind optische Partikelzähler wie das FSSP (Forward Scattering Spectrometer Probe) (vgl. Brock und Wilson, 1993, und die hier angegebenen Referenzen). Hier wird das durch große Einzelpartikel und Wolkentröpfchen bei Passieren eines Laserstrahls hervorgerufene vorwärts gerichtete Streulichtsignal unter dem Winkel von  $4^\circ$  und  $12^\circ$  detektiert. Die Intensität dieses Streulichtes wird für die Bestimmung der Partikelgröße entweder nach der Mie-Theorie oder der T-Matrix-Methode (Borrmann et al., 2000 [b]) verwendet. Der Größenbereich des Aerosols, in dem der Nachweis von Einzelpartikeln zur Bestimmung der Aerosolgrößenverteilung erfolgt, verläuft von  $400 \text{ nm} < d < 23 \text{ }\mu\text{m}$  durch Zuordnung der Partikel in bis zu 31 Größenklassen in diesem Größenbereich (Borrmann, 1997).

Weiterhin wird durch die Verwendung von Massenspektrometern bei ballon- oder flugzeuggestützten Messungen bis in Höhen der OT/LS die chemische Analyse der stratosphärischen Spurenstoffe in-situ betrieben, wie die Beispiele von Murphy et al. (1998), Schreiner et al. (1999) und des ballongestützten IMRMS (Ion Molecule Reaction Mass Spectrometer) (Arnold et al., 1998) in Verbindung mit dem Verdampfersystem VACA (Volatile Aerosol Composition Analyzer) (Curtius, 1996 und 1999; Curtius und Arnold, 2001) zeigen. Ohne auf die Details der Messungen von Arnold et al. (1998) einzugehen, werden hier die Aerosolpartikel zunächst verdampft, um die flüchtigen in gasförmigen Zustand übergegangenen Komponenten der Partikel massenspektrometrisch zu analysieren. In Hinblick auf das stratosphärische Aerosol konnte hiermit erstmals der direkte in-situ-Nachweis von Schwefelsäure als wesentliche Komponente des stratosphärischen Aerosols durchgeführt werden.

Für flugzeuggetragene in-situ Messungen der insbesondere aus der Neuformierung durch Nukleations- und Kondensationsprozesse hervorgehenden ultrafeinen und Aitken-Partikel mit  $d < 200$  nm werden zur Zeit ausschließlich Kondensationskernzähler (CPC – Condensation Particle Counter) herangezogen. Hier wird durch Kondensation eines Betriebsmediums das Anwachsen der Partikel bewirkt. Erst dadurch wachsen die Partikel zu einer Größe an, mit der sie durch ein optisches Verfahren detektiert werden können. Üblicherweise deckt der Meßbereich eines CPC somit das Größenintervall der Partikel von wenigen Nanometern bis einige Mikrometer ab (vgl. Kapitel 3 und 4). Mit einem CPC erfolgt der Einzelpartikelnachweis, allerdings wird im allgemeinen eine Größenklassifizierung der Partikel anders als z.B. beim FSSP nicht durchgeführt. Das heißt, mit einem CPC wird die gesamte Aerosolkonzentration für alle Partikelgrößen innerhalb der instrumentenspezifischen Nachweisgrenzen bestimmt.

Allerdings besteht die Möglichkeit, die Aerosolmessungen mit einem einzigen CPC in Partikelgrößenklassen durch die Analyse der Pulshöhe des Streulichtsignals durchzuführen (Hanson et al., 2002; O'Dowd et al., 2002). Partikel mit einem Durchmesser  $d > 10$  nm wachsen in einem CPC zu annähernd gleicher Partikelgröße von mehreren  $\mu\text{m}$  an (vgl. Kapitel 4). Für kleiner werdende Partikeldurchmesser wird der Kelvin-Effekt zunehmend. Weil der kleine Partikeldurchmesser mit einer stärkeren Oberflächenkrümmung einher geht, wird die effektive Übersättigung über der Partikeloberfläche geringer (Pruppacher und Klett, 1997). Daraus resultiert eine Abhängigkeit zwischen der ursprünglichen Partikelgröße und der Pulshöhe des Streulichtsignals und eine Unterscheidung zwischen Partikeln mit  $d > 10$  nm und  $d < 10$  nm ist möglich (O'Dowd et al., 2002).



Durch die Kombination mehrerer CPC mit unterschiedlichen unteren Nachweisgrenzen besteht eine weitere Möglichkeit, eine Einordnung der Aerosolpartikel in verschiedene Größenklassen im Größenbereich des ultrafeinen Aerosols und der Aitken-Teilchen durchzuführen.

Mit der begründeten Annahme, daß das stratosphärische Aerosol zum größten Teil aus volatilen  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Partikeln besteht, kann unter Verwendung einer Verdampferapparatur in Kombination mit einem CPC auf die nichtvolatile Fraktion der Aerosolpartikel geschlossen werden. Das Verhältnis der Konzentration nichtvolatilen Aerosolpartikel zur Gesamtkonzentration gibt Aufschluß darüber, ob die ultrafeinen und Aitken-Partikel aus den Nukleations- und Kondensationsprozeß von  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Dampf hervorgeht, oder ob es sich um Partikel handelt, bei denen die Kondensation an einem bereits vorhandenen nichtvolatilen Kondensationskern erfolgte. Vollständig verdampfbare Partikel der Größenordnung  $d < 100$  nm sind ein direktes Indiz dafür, daß sie aus dem Prozeß der Gasphasennukleation entstanden sind.

In Kapitel 4 dieser Arbeit wird ein solches System, COPAS, als Kombination aus mehreren CPC, vorgestellt, um die stratosphärische Aerosolkonzentration zu bestimmen und unter Verwendung eines Verdampfersystems für einen dieser CPC auf den Entstehungsprozeß der Aerosolpartikel zurückzuschließen.

### **3 Das Meßverfahren des Kondensationskernzählers (CPC)**

Zum quantitativen in-situ-Nachweis von Aitkenteilchen, also von Partikeln, deren Durchmesser kleiner ist als 200 nm, gibt es sehr wenige Verfahren. Zur Zeit sind typischerweise zwei Meßmethoden im Einsatz: Zum einen ist dies ein elektrostatisches Verfahren, in dem die von Partikeln transportierte elektrische Ladung registriert wird. Zum anderen können die Partikel zum Anwachsen gebracht werden, indem man einen übersättigten Dampf auf ihrer Oberfläche kondensieren läßt. Dadurch wachsen die Teilchen an und lassen sich durch Streulichtdetektoren erfassen.

Viele der elektrostatischen Methoden sind durch die Massenspektrometrie entwickelt worden, um Makromoleküle zu analysieren. Dies erfordert aber nicht zuletzt eine sehr sensitive Detektion von individueller Ladung (Fuerstenau und Benner, 1995). Das elektrostatische Verfahren wird häufig im Zusammenhang mit der Größenklassifikationen oder der Bestimmung der elektrischen Mobilität der Aerosolpartikel angewendet (Knutson und Whitby, 1975). Weiterer Einsatz besteht auch in Verbindung mit der Flugzeit-Massenspektrometrie (Zimmermann et al., 1994) oder der Partikelstrahl-Massenspektrometrie (Roth und Hospital, 1994; Ziemann et al., 1995). Die Entwicklungsgeschichte der elektrostatischen Detektionsverfahren wird durch Flagan (1998) ausführlich diskutiert. Der Partikelnachweis durch elektrostatische Detektion ist mit dem Aerosolelektrometer realisiert (TSI Incorporated, 2003). Ein solches Gerät wird häufig als Referenzzähler für die Kalibrierung eines CPC verwendet, ist aber für Flugzeugmessungen ungeeignet.

Das Verfahren, Aerosolpartikel durch Kondensation zum Anwachsen zu bringen, erlaubt ebenfalls die Erfassung der Partikel im luftgetragenen Zustand, unabhängig von der elektrischen Ladung der Partikel. Die nach diesem Prinzip arbeitenden Kondensationskernzähler werden ihrer englischen Bezeichnung entsprechend in der Literatur mit CNC (Condensation Nuclei Counter) oder mit CPC (Condensation Particle Counter) abgekürzt. Im folgenden soll in diesem Zusammenhang auf die Form CPC zurückgegriffen werden.

P. J. Coulier beschrieb 1875 sowie später auch J. Aitken, daß in einem adiabatisch expandierenden Luftvolumen die Kondensation von Wasserdampf eher in ungefilterter, aerosolbeladener Luft stattfindet als in gefilterter Reinluft (Spurny, 2000). Die Entdeckung, daß die in der Luft getragenen Partikel als Oberflächen für Kondensation dienen, ist die Grundlage für die Erforschung atmosphärischer Wolkenbildungsprozesse und nicht zuletzt die Basis jedes Partikelzählers, der mit dem Kondensationsverfahren arbeitet.

Das Grundprinzip eines CPC ist allgemein folgendermaßen zu beschreiben. Durch ein Verfahren, das später genauer erläutert wird, wird Kondensation an den Aerosolpartikeln erreicht, die in der Probenluft enthalten sind. Das daraus resultierende Anwachsen der Partikel ermöglicht erst deren Detektion durch ein optisches Verfahren. Je kleiner die Partikel sind, um so geringer ist die Intensität des Lichtes, das an den Partikeln gestreut wird, wie durch die Mie-Theorie beschrieben.

Für Partikel, deren Durchmesser etwa der Wellenlänge des Lichts entspricht, gilt das Streuverhalten nach der Mie-Theorie. Die absolute Streuintensität nimmt mit kleiner werdender Partikelgröße so stark ab, daß sie für eine Partikelgröße  $d < 60$  nm mit einem Photodetektor nicht nachweisbar ist. Erst durch das Anwachsen der Partikel durch Kondensation im CPC bis zu einem Durchmesser von mehreren  $\mu\text{m}$ , wird das Teilchen in einen Größenbereich überführt, so daß die Intensität des vorwärts gestreuten Lichtes groß genug ist, um mit einem photooptischen Sensor nachgewiesen zu werden. Die thermodynamischen Vorgänge dieses Wachstums wurden für spezielle CPC-Instrumente in Gutacker (2004) berechnet und beschrieben.

Bei der näheren Erläuterung der Funktionsweise eines CPC müssen entsprechend der Art, wie die Kondensation hervorgerufen wird, zwei Typen unterschieden werden.

Typ 1.: Die Probenluft wird in ein Milieu starker Wasserdampfübersättigung von 200-300 % gebracht, indem die Luftprobe, gemischt mit wasserdampfgesättigter Luft durch adiabatische Expansion abgekühlt wird. Der Wasserdampf kondensiert dann auf den Partikeln (u.a. Scholz, 1931 und 1932; Junge, 1935 und 1961, Jaenicke und Kanter, 1976; Wagner, 1982; Szymanski und Wagner, 1983; Yang, 1999, Kürten et al., 2005).

Typ 2: Hierbei werden die Wände einer Kondensorkammer gekühlt. Die Abkühlung des Probevolumens in der Kammer erfolgt aufgrund von thermischer Diffusion. Weil Wasserdampfmoleküle bei diesem Verfahren aufgrund ihrer thermischen Mobilität (größere freie Weglänge) bevorzugt an den Wänden der Kammer niederschlagen, wird statt dessen als Kondensationsmedium typischerweise Butanol oder Fluorverbindungen verwendet. Beide Substanzen setzen sich aus Molekülketten (Butanol:  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , Fluorinert, FC 43:  $(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{N}$ ) zusammen, deren mittlere freie Weglänge im Vergleich zu der von Wasserdampfmolekülen viel kürzer ist.

Dennoch ist die Verwendung von Wasser als Kondensationsmedium bei diesem Kühlprinzip nicht ausgeschlossen, wie es mit den CPC-Modellen 3785 und 3786 der Firma TSI Incorporated realisiert wurde (TSI Incorporated, 2005 [a] und 2005 [b]).

Ein kommerziell zu erwerbender CPC hat typischerweise eine untere Nachweisgrenze für Partikeldurchmesser von 10 nm, nur wenige Kernzähler sind erhältlich mit Nachweisgrenzen unterhalb von 10 nm. Spezielle Entwicklungen für reine Forschungszwecke, insbesondere bei Flugmessungen, ergeben Nachweisgrenzen von weniger als 10 nm (Wilson et al., 1983, Dreiling und Jaenicke, 1988; Brock et al., 1995; Plöger, 2000; Hermann und Wiedensohler, 2001; Minikin et al., 2003) und für elektrisch geladene Aerosolpartikel von bis zu 1,2 nm Durchmesser (Sgro und de la Mora, 2004). Einen sehr umfassenden Überblick über die historische Entwicklung und über technische Details von Kondensationskernzählern beider Typen stellte McMurry (2000) zusammen.

## 4 Der COPAS-CPC

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten COPAS handelt es sich um einen CPC vom Typ 2, mit der Kondensationsmethode der thermischen Diffusion. Dieses Instrument wurde in seiner ursprünglichen Form an der Universität in Denver, USA, speziell für den Einsatz mit dem Höhenforschungsflugzeug der NASA, der ER-2, konzipiert (Wilson et al., 1983).

Mit COPAS, ein inzwischen in verschiedener Hinsicht weiterentwickeltes System (Plöger, 2000; Curtius et al., 2005), läßt sich die Konzentration von Aerosolpartikeln mit Durchmessern  $d > 6$  nm bestimmen. Um solch kleine Partikel zu detektieren, werden sie durch zuvor beschriebene Verfahren durch Kondensation zum Anwachsen gebracht. Zunächst wurde als Medium für die Kondensation Butanol, später auch Fluorinert 43, verwendet.

Die besondere Eigenschaft von COPAS, im Vergleich zu einem kommerziell zu erwerbenden CPC ist, daß damit Messungen zur Aerosolkonzentration in einem Druckbereich von 600 bis 50 hPa durchgeführt werden können.

Weitere CPC-Modelle, die bisher für Messungen bis in große Höhen verwendet wurden, sind zum Beispiel das CPC-Modell der Universität von Denver (USA) und dessen amerikanischen Weiterentwicklungen, mit dem verschiedene Einsätze an Bord der ER-2 bis in Höhen von 21 km (Brock et al., 1995; Wilson et al., 1989, Wilson et al., 1990 und Wilson et al., 1992) durchgeführt wurden. Dessen Vorgängermodell, der CPC der Universität von Wyoming (USA), wurde bei ballongetragenen Messungen bis in Höhen von etwa 40 km eingesetzt (Hofmann und Rosen, 1985, Hofmann et al., 1989; Hofmann, 1988 und 1990; Deshler et al., 2003). Weitere Einsatzmöglichkeiten bis in Flughöhen von 13 km zeigen Martinsson et al. (2001) oder Hermann et al. (2003) bei Messungen an Bord von Linienflugzeugen (CARIBIC-Projekt) oder anderen Forschungsflugzeugen wie der „Falcon“ des DLR (Minikin et al., 2003). COPAS wurde bei verschiedenen europäischen Forschungsprojekten mit der für diese Zwecke umgebauten M-55 Geophysica eingesetzt. Das Höhenforschungsflugzeug Geophysica wird in Kapitel 6 noch eingehend beschrieben.

### 4.1 Das Funktionsprinzip

Wie aus Abbildung 4-1 zu ersehen ist, wird im COPAS-Instrument der einlaufende Volumenstrom in zwei Teilströmen weitergeleitet. Etwa 90 % des Luftstroms wird über einen Filter von Aerosol gereinigt. Die gereinigte Luft gelangt anschließend in den sogenannten Saturator.

Über ein getränktes Vlies wird die gereinigte Luft mit Dampf gesättigt, entsprechend der verwendeten Betriebsflüssigkeit, entweder Butanol oder Fluorinert 43, und dient so als Trägergas für das Kondensationsmedium.

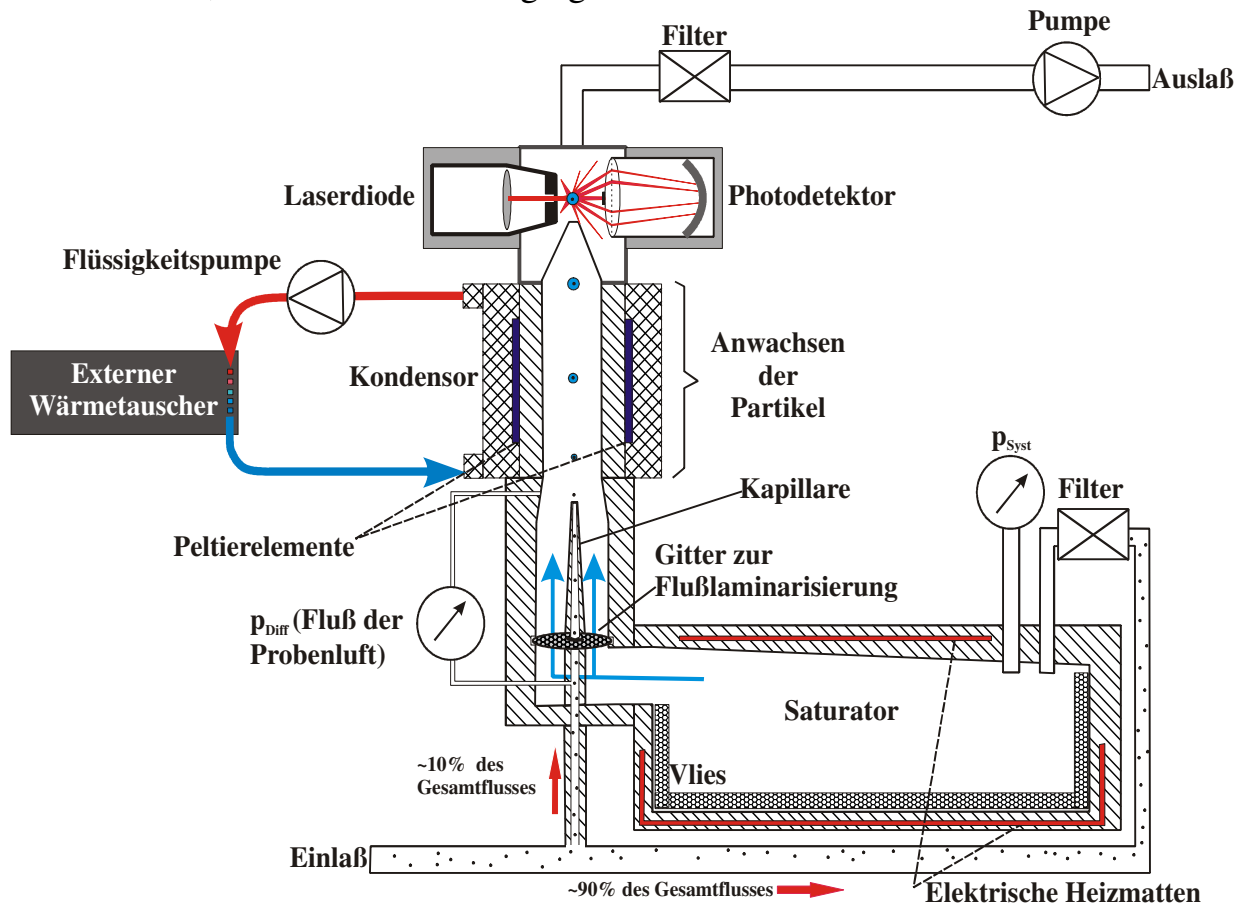


Abbildung 4-1: Schema des COPAS-Systems. Erklärung der Einzelbaugruppen im Text.

Die verbleibenden etwa 10 % der eingesaugten Luft werden als Probenluft bezeichnet. Die hierin enthaltenen Aerosolpartikel sollen detektiert werden. Dazu wird dieser kleinere Teilstrom durch eine Kapillare geleitet. Die gereinigte und gesättigte Luft wird so an der Kapillare entlang geführt, daß sie die aus der Kapillare austretende Probenluft kanalisiert, man bezeichnet sie auch als Mantelluft. Durch dieses Vorgehen soll erreicht werden, daß die Probenluft möglichst zentral und in Form einer laminaren Strömung weitergeleitet wird, um Partikelverluste durch Turbulenzen, Diffusion (Wilson et al., 1983) und Thermophorese zu verhindern.

Anschließend wird der Gesamtstrom in den Kondensator eingebracht. Die Strecke zwischen dem Ausgang der Kapillare und dem Eintritt in den Kondensator ist mit 3 cm so dimensioniert, daß sich die Strömungsgeschwindigkeit der beiden Teilströme einander angleicht und die Moleküle des Kondensationsmediums in den Teilstrom der Probenluft diffundieren können. Im Kondensator erfolgt die Abkühlung der Luft durch thermische Diffusion. Dadurch tritt Übersättigung in

dem gesamten Luftstrom ein, wodurch der Dampf des Betriebsmittels auf den Aerosolpartikeln kondensiert und diese zum Anwachsen bringt.

Die Aktivierung ultrafeiner Partikel durch Kondensation ist von dem Kelvineffekt abhängig (vgl. Pruppacher und Klett, 1997), die Voraussetzung für das Kondensationswachstum der Partikel ist die Erzeugung ausreichender Übersättigung in einem CPC.

Das Sättigungsverhältnis  $S$  als Maß für die Übersättigung einer chemischen Spezies A ist definiert als:

$$\text{Gleichung 4-1: } S = \frac{e_A}{E_A} = \exp\left(\frac{4 \cdot \gamma \cdot M}{\rho_T \cdot R^* \cdot T_T \cdot d_T}\right) \quad (\text{Kelvin - Gleichung}),$$

wobei:

$E_A$  = Sättigungsdampfdruck über der ebenen Fläche der reinen Spezies A, in  $\text{N m}^{-2}$

$e_A$  = Dampfdruck eines Flüssigkeitströpfchens der reinen Spezies A,  $\text{N m}^{-2}$

$\gamma$  = Oberflächenspannung des Flüssigkeitströpfchens,  $\text{N m}^{-1}$

$M$  = molekulare Masse,  $\text{kg mol}^{-1}$

$\rho_T$  = Dichte des Tröpfchens,  $\text{kg m}^{-3}$

$R^*$  = universelle Gaskonstante,  $8,3144 \text{ J (mol K)}^{-1}$

$T_T$  = Tröpfchentemperatur, K

$d_T$  = Tröpfchendurchmesser, m

Die Kelvin-Gleichung beschreibt für eine gegebene Temperatur, daß der Sättigungsdampfdruck über der gekrümmten Oberfläche eines Tropfens größer ist als über einer ebenen Fläche. Mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser wird der Sättigungsdampfdruck größer (Pruppacher und Klett, 1997). Das bedeutet, daß für die Kondensation an einer gekrümmten Oberfläche eine höhere Übersättigung erreicht werden muß, denn mit kleiner werdendem Durchmesser eines Partikels nimmt die Krümmung seiner Oberfläche zu.

Nach der Modellierung von Stolzenburg und McMurry (1991) ergibt sich für einen CPC, bei dem die Kanalisierung des Probenstroms durch Mantelluft erfolgt, die größte Übersättigung im Zentrum des zylindrischen Kondensors.

Eine Untersuchung bezüglich der Zeitspanne des Partikelwachstums innerhalb des CPC-Kondensors wurde von Gutacker (2004) für einen kommerzielles Instrument (TSI-Modell 3025) durchgeführt. Bei diesem CPC wird die Probenluft ähnlich zum COPAS-CPC durch Mantelluft kanalisiert, wodurch die beiden Instrumente vergleichbar sind. Für die Berechnungen durch Gutacker (2004) anhand des TSI-Modells wurde Butanol als Kondensationsmedium

zugrunde gelegt. Für Partikel der Ausgangsgröße im ultrafeinen und Aitken-Bereich ergab diese Untersuchung eine Zeitspanne von 0,05 s, in der das Wachstum der Partikel in den Größenbereich von  $d > 2 \mu\text{m}$  erfolgt. Ab dieser Größe ist der photooptische Nachweis der Partikel möglich. Aufgrund der Wachstumszeit eines Partikels zu einer optisch nachweisbaren Partikelgröße in Abhängigkeit von der in einem CPC erreichten Übersättigung erfolgt die Festlegung des Luftstroms pro Zeit der Proben- und Mantelluft durch das Instrument.

Die Berechnungen durch Gutacker (2004) erfolgten ausschließlich unter Druckbedingungen von 1013 hPa. Die Wachstumszeit der Partikel unter Druckbedingungen unterhalb von 1013 hPa nimmt zu. Dies ist ein Grund dafür, daß kommerzielle CPC nicht ohne weiteres für Flugzeugmessungen eingesetzt werden können.

Die Übersättigung in einem für den Flugbetrieb angepaßten CPC kann erhöht werden, indem die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Saturator und Kondensator vergrößert wird. Um bei 1013 hPa eine untere Nachweisgrenze im Partikelgrößenbereich des ultrafeinen Aerosols ( $d < 15 \text{ nm}$ ) zu erreichen, beträgt der Wert von  $\Delta T$  im COPAS-CPC  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , während der kommerzielle CPC 3760 mit einem Wert  $\Delta T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  operiert (TSI Incorporated, 2002). Weil es unpraktikabel ist,  $\Delta T$  während einer Flugmessung druckabhängig zu steuern, wird generell für einen flugzeuggetragenen CPC die Temperaturdifferenz zwischen Saturator und Kondensator erhöht und konstant gehalten.

Daher muß des weiteren eine Anpassung des Luftstroms durch den Kondensator anhand der geringeren Wachstumsgeschwindigkeit der Partikel bei niedrigen Druckbedingungen erfolgen. Im COPAS-CPC wird dies auf zweierlei Arten realisiert. Die Dimensionierung des Kondensatorvolumens ist mit 6 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser bereits in dem Basisinstrument, dem CPC der Universität von Denver, im Vergleich zu einem kommerziellen CPC TSI-Modell 7610 (Kondensatorlänge: 5 cm) vergrößert worden (Wilson et al. 1983). Des weiteren wird der Volumenstrom der Proben- und Mantelluft druckabhängig gesteuert (vgl. Abschnitt 4.2.2 und Kapitel 5). Daraus ergibt sich eine erhöhte Verweilzeit der Partikel in übersättigtem Milieu innerhalb des Kondensators.

Nachdem die Partikel im Kondensator auf  $d > 2 \mu\text{m}$  angewachsen sind, wird der Luftstrom mittels einer konisch zusammenlaufenden Düse durch den Lichtweg einer 50mW-Laserdiode eines kommerziellen optischen Partikeldetektors (TSI-Modell 3760) geleitet. Das durch die Partikel gestreute Licht wird detektiert und erzeugt elektrische Pulse, die anschließend zu einem Zählersignal verstärkt und erfaßt werden. Danach wird der Gesamtluftstrom wieder aus dem Instrument geführt und nach außen abgegeben.



Zu den Primärdaten zählen neben dem Zählersignal alle diejenigen, die für eine Bestimmung der Meßgröße nötig sind. Der optische Partikeldetektor erzeugt Daten in der Form Signal pro Zeit. Bei zusätzlicher Kenntnis des Volumenstroms der Probenluft und des Gesamtstroms in Verbindung mit dem herrschenden Luftdruck lassen sich die Konzentrationen in Einheiten von Partikel pro Luftvolumen oder das Mischungsverhältnis in Partikel pro Masse der Luft bestimmen. Deshalb erfolgt per Messung des Differenzdrucks  $p_{\text{Diff}}$  (Abbildung 4-1) die Bestimmung des Volumenstroms der Probenluft. Eine Druckmessung im Saturator ergänzt diese Daten um den im Meßsystem herrschenden Luftdruck. Letzterer wird zudem für die Regelung der Luftpumpe zur Anpassung des Volumenstroms an die jeweilige Druckbedingung ausgewertet.

Die Sekundärdaten dienen zur Regelung und Steuerung voreingestellter Parameter, mit denen der Meßbereich des Instruments festgelegt wird. So erfolgt durch Festlegung der Heiz- bzw. Kühl-Temperaturen von Saturator und Kondensator mit der Differenztemperatur  $\Delta T$  die Nachweisgrenze von COPAS (Kapitel 5). Durch die kontinuierliche Messung der Temperaturen des Kondensators und des Saturators können sie mittels der Steuerung kontrolliert und mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5$  °C nachgeregelt werden, so daß sie für die gesamte Meßdauer konstant bleiben. Die Beziehung zwischen Nachweiseffizienz und  $\Delta T$  erfordert eine sehr genaue Kalibrierung des Instruments, die in Kapitel 5 detailliert beschrieben wird.

Für den Einsatz eines Meßinstruments wie eines CPC bei Flugzeugmessungen, speziell in der Stratosphäre sind also wesentliche Anpassungen der Apparatur an die dortigen Bedingungen erforderlich.

Bis zum Erreichen der Höhe von 21 km ist der COPAS-CPC Druckbedingungen von 1000 bis 50 hPa ausgesetzt. Daher erfordert die druckabhängige Steuerung des Probenstroms durch den CPC eine leistungsstarke Luftpumpe, die typischerweise in einem kommerziellen Labor-CPC nicht integriert ist. Erst durch eine druckabhängige Steuerung des Volumenstroms (vgl. Tabelle 5-10) für den flugzeuggetragenen COPAS-CPC wird die erhöhte Wachstumszeit der Partikel bei niedrigem Umgebungsdruck berücksichtigt.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu einem kommerziellen CPC liegt bei COPAS in einer Verstärkung von Kühl- und Heizelementen sowie der thermischen Isolierung. Das Instrument ist bei einem stratosphärischen Meßflug Umgebungstemperaturen in einem weiten Bereich von 40 °C am Boden bis durchschnittlich -70 °C – mitunter bis zu -90 °C – in der Stratosphäre ausgesetzt. Trotzdem werden die Temperatureinstellungen von Kondensator und Saturator innerhalb einer Genauigkeit von  $\pm 0,5$  °C konstant gehalten. Das

resultiert wiederum in der Anforderung einer umfassenderen Steuerung und Regelung aller Betriebsparameter wie Probenstrom und Temperatur, was in diesem Umfang von der Automation eines kommerziellen CPC nicht geleistet wird. Ferner sind alle Rohrleitungen und Verschlüsse im COPAS-CPC unter einer Druckdifferenz von 1000 hPa zwischen Geräteinnerem und -äußerem luftdicht, so daß der Druck im Durchflußsystem des COPAS-Instruments stets dem jeweilig herrschenden Umgebungsdruck der Atmosphäre entspricht.

Der Einsatz eines Meßinstruments speziell mit dem Forschungsflugzeug Geophysica, das außer für den Piloten keine Möglichkeit zum Mitführen weiterer Passagiere bietet, hat einen automatisierten Betrieb über einen Zeitraum von bis zu fünf Stunden zur generellen Voraussetzung. Außerdem steht im Flugbetrieb für die Meßinstrumente ausschließlich die Spannungsversorgung von 28 Volt Gleich- und 110 Volt Wechselspannung zur Verfügung.

Ferner muß ein flugzeuggetragenes Meßinstrument resistent gegen mechanische Erschütterung sein, weil sonst die mitunter turbulenten Flugbedingungen den Meßbetrieb beeinträchtigen können.

Für den flugzeuggestützten Betrieb ist die sogenannte elektromagnetische Verträglichkeit ein weiterer wesentlicher Bestandteil der allgemeinen Anforderungen an ein Meßinstrument. Durch entsprechende Abschirmung aller Bestandteile des Meßgerätes, die elektromagnetische Störungen emittieren oder für derartige Störungen sensibel sind, wird nicht nur der Einfluß der auf einem Forschungsflugzeug operierenden Meßinstrumente untereinander verhindert. Insbesondere wird dadurch der Flugbetrieb sichergestellt, weil sich elektromagnetische Störungen auf die Bordelektronik des Flugzeugs auswirken könnten.

Vor dem Einsatz eines neu entwickelten Instruments bei flugzeuggetragenen Messungen wird es einer Reihe von Tests und einer luftfahrtechnischen Zertifizierung unterzogen. Dabei wird das Instrument Schock- und Vibrationsbelastungen mit bis zu 12-facher Erdbeschleunigung ausgesetzt sowie umfassend bezüglich der elektromagnetischen Verträglichkeit untersucht.

Aus diesen allgemeinen und speziellen Voraussetzungen an das Meßinstrument für den flugzeuggetragenen Einsatz resultiert eine umfassend durchdachte Konstruktion des Instruments. Zusätzlich ist die Bemaßung und das Instrumentengewicht an die Gegebenheiten in einem Flugzeug anzupassen. Mit den Abmessungen des COPAS-Instruments von Länge = 70 cm, Breite = 28 cm und Höhe = 30 cm und einem Gesamtgewicht von 25 kg handelt es sich bei COPAS um ein sehr kompaktes Meßsystem.

## 4.2 Der Instrumentelle Aufbau im Detail

Der zuvor beschriebene prinzipielle Aufbau eines CPC bildet die Grundlage des COPAS-Instruments. Näherer Erläuterung bedarf es weiterhin, wie die Automation des Gerätes realisiert wurde. Ebenfalls werden die technischen Details von COPAS nun näher erläutert. In Abbildung 4-2 sind die Verknüpfungen zwischen dem Rechner und den verschiedenen Sensoren dargestellt.

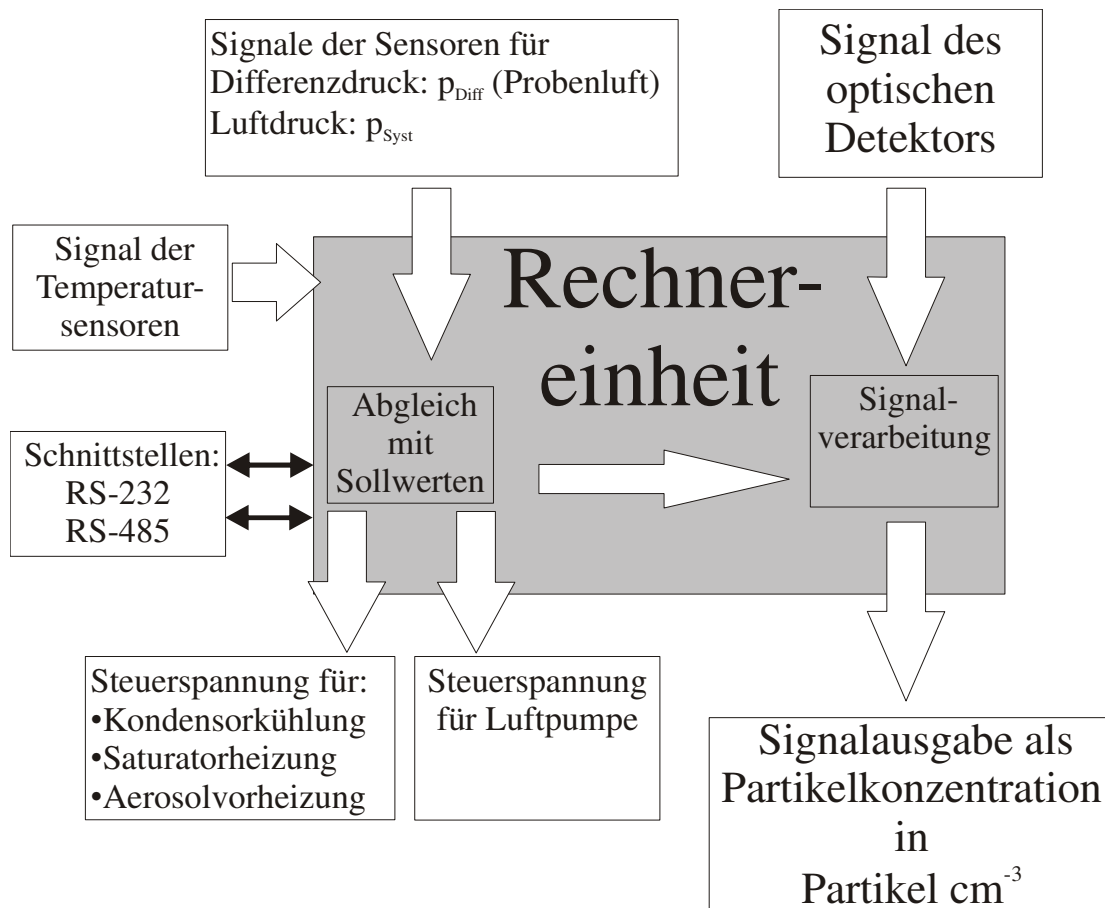


Abbildung 4-2: Schema der Signalverknüpfung innerhalb des COPAS – Instruments

Zu sehen ist die Signalstruktur aus sensorischen Daten der Temperaturfühler, Druck- und Differenzdrucksensoren und optischen Detektors zum Rechner hin und die von dort ausgehenden Steuerungssignale zu den Pumpen und den Heiz- bzw. Kühlelementen.

### 4.2.1 Die Datenerfassung

Ursprünglich war COPAS mit einem PC-104-System als Daten- und Steuerungsrechner ausgestattet. Die Steuerung und Regelung erfolgte durch eine in der Programmiersprache „C“ verfaßte Befehlsstruktur. Dieses System war von Volker Dreiling (DLR – in Oberpfaffenhofen) und Maurizio Viterbini

(Consiglio Nazionale delle Ricerche: Istituto di Fisica Atmosferica – in Rom) entwickelt worden. Zur Platzersparnis und Gewährleistung eines stabilen Meßbetriebs wurde die Steuerung im Rahmen dieser Arbeit auf ein neues Computersystem umgestellt, das umfassend für die speziellen Aufgaben ausgelegt wurde. Dessen Konzipierung und Entwicklung erfolgte durch die Elektronikwerkstatt am Max Planck-Institut für Chemie in Mainz.

Die Datenspeicherung wird hierbei auf einem wechselbaren Speichermedium (PCMCIA-Speicherkarte) durchgeführt, was die Datensicherung im Anschluß an eine Messung erleichtert und was – im Vergleich zu einem herkömmlichen Festplattenspeicher – die Luftdruckempfindlichkeit reduziert sowie die Schocktoleranz bei turbulenten Flugbedingungen erhöht. Die Steuerung wird nun von einem Computerprogramm in der Sprache „Pascal“ unter dem Betriebssystem DOS (Disc Operating System) übernommen.

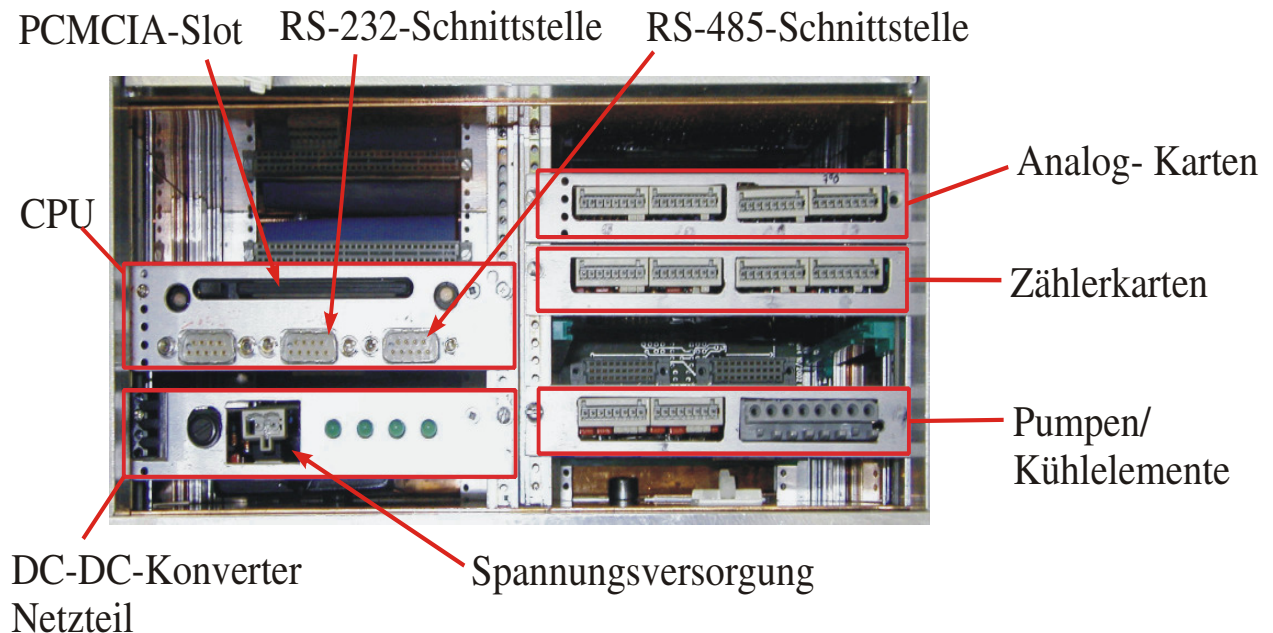


Abbildung 4-3: Aufbau der neuen COPAS – Rechnereinheit. Erklärung der Baugruppen im Text.

Die Rechnereinheit ist aus CPU, Netzteil und Signal- und Steuerkarten zusammengesetzt. Der Anschluß eines Computers an die Rechnereinheit von COPAS ist im Laborbetrieb über eine serielle Schnittstelle (RS-232) möglich. So können der Status und aktuelle Daten von COPAS während einer Messung kontrolliert werden. Außerdem ist dadurch ein Eingriff in die Meßoperation möglich, so daß jederzeit den Anforderungen entsprechende Änderungen der Meßparameter vorgenommen werden können.

Über die RS-485-Schnittstelle werden bei einer Flugzeugmessung die Parameter der Umgebungsbedingungen von dem Bordcomputer der Geophysica an den

COPAS-Rechner übermittelt. Dieser Datensatz umfaßt neben der Uhrzeit zur Synchronisation der Meßdaten aller Instrumente auch die Werte des Luftdrucks, der Temperatur, der Flughöhe über NN, der geographischen Koordinaten und der Fluglage der Geophysica.

#### **4.2.2 Der Volumenstrom der Probenluft**

Der Volumenstrom der Probenluft durch das Gerät wird von einer Pumpe erzeugt. Sie wird so gesteuert, daß entsprechend der äußeren Druckbedingungen ein Volumenstrom durch das COPAS-Instrument geleitet wird, bei dem die Verweilzeit der Probenluft im Kondensator der Wachstumszeit der Partikel entspricht. Laboruntersuchungen haben gezeigt, daß der Volumenstrom beim COPAS-CPC nicht konstant gehalten werden kann, wie das beispielsweise mit der Verwendung einer leistungsstarken Pumpe und einer kritischen Düse im Leitungssystem realisiert wird (Hermann, 2000; Hermann und Wiedensohler, 2001). Die Zähleffizienz des COPAS-CPC ist wesentlich davon abhängig, wie schnell die Probenluft mit der gesättigten Mantelluft durch die Kondensoreinheit strömt. Ist die Verweilzeit der Probenluft im Kondensator aufgrund eines zu hohen Volumenstroms zu kurz, wachsen die Partikel nicht ausreichend an, um detektiert zu werden. Bei zu langer Verweilzeit im Kondensator erhöhen sich die Verluste der Partikel, weil sie koagulieren oder sedimentieren können. Daher wurden für den COPAS-CPC druckabhängige Werte des Volumenstroms durch Labormessungen bestimmt. Die Steuerung zur Aufrechterhaltung des jeweiligen Volumenstroms resultieren aus den Messungen der Differenzdrucksensoren, die den jeweiligen Teilstrom der beiden Kanäle bestimmen (siehe Abbildung 4-1), und der Druckmessung im Saturator.

#### **4.2.3 Die Heizelemente des Saturators**

Wie zuvor beschrieben, gelangen etwa 90 % des Gesamtstromes als gefilterte Luft in den Saturator, um mit dem Dampf des entsprechenden Betriebsmediums gesättigt zu werden. Die in die Saturatorwand eingelassenen bzw. äußerlich befestigten Heizelemente erwärmen den Saturator auf die voreingestellte Solltemperatur auf. Diese ist einer der Komponenten von  $\Delta T$  und ist somit ausschlaggebend für die Zähleffizienz des CPC (vgl. Kapitel 5). Die Temperatur des Saturators wird durch die Thermistoren kontrolliert (Abbildung 4-2) und die Steuerung regelt die Leistung der Heizelemente entsprechend des Sollwertes.

#### **4.2.4 Die Kühleinheit des Kondensators**

In der Kondensorstrecke von COPAS muß der Luftstrom abgekühlt werden, um die Kondensation der Betriebsflüssigkeit auf den Partikeln hervorzurufen. Dazu werden die Wände des Kondensators mit Peltierelementen gekühlt. Die

Wärmeabgabe der Peltierelemente auf der Warmseite ist allerdings stärker als die Kühlleistung. Damit es nicht zu einer Rückwirkung der Wärmeabgabe auf die Kaltseite kommt, muß die erzeugte Wärme unbedingt abgeführt werden. Ursprünglich wurde erprobt, diese Wärmeabfuhr mittels Luftkühlung zu erreichen. Weil COPAS auf Geophysica den Außendruckbedingungen ausgesetzt ist, hat sich eine einfache Luftkühlung wegen des niedrigen Druckes von bis zu 50 hPa und der damit einhergehenden niedrigen Wärmekapazität der Luft als nicht ausreichend erwiesen. Weiterentwicklungen gingen dahin, die Warmseite der Peltier-Elemente mit einer Flüssigkeit zu kühlen. Zu diesem Zweck wurde die Warmseite der Peltierelemente in Kontakt mit einem von Kühlflüssigkeit durchströmten Metallblock gebracht. Dieser Block ist mit einem Kapillarsystem in Gitterstruktur durchsetzt, um eine Wärmeabfuhr zu gewährleisten. Bei der verwendeten Kühlflüssigkeit handelt es sich um Silikonöl, das sich vor allem durch seine gute Fließfähigkeit auch bei niedrigen Temperaturen von  $-70\text{ °C}$  auszeichnet. Zunächst wurden hier Versuche unternommen, die Wärme an die inneren Flugzeughaut oder dem COPAS-Gehäuse abzuleiten. Diese scheiterten jedoch aufgrund nicht ausreichender thermischer Kontaktierung oder mangelnder Wärmeabfuhr durch die Luft bei niedrigem Druck. Die aktuelle Version dieser Flüssigkeitskühlung wird derart betrieben, daß das Silikonöl im Einlaß-System bei flugzeuggestützten Messungen mit Geophysica durch eine Rohrschleife geleitet wird, wodurch die Wärmeabgabe an die den Einlaß umströmende Luft stattfindet. Dies wird im Detail im folgenden Abschnitt über die Beschreibung des Einlaßschwertes erläutert.

### **4.3 Das Aerosoleinlaß-System**

Das Einlaß-System für flugzeuggestützte Messungen mit Geophysica setzt sich aus drei Teilen zusammen: Grundplatte, Schaft und Probenahmekopf. Die Grundplatte wird von außen an die Flugzeughülle montiert, so daß die Aerosol-, Abgas- und Ölleitungen durch die Flugzeugwand bis ins Flugzeuginnere reichen und dort an das Instrument angeschlossen werden können. Die Skizze in Abbildung 4-4 soll die Details des Einlaß-Systems verdeutlichen. Der Schaft des Einlaß-Systems ist 30 cm lang, wodurch die Probenahme deutlich außerhalb der Grenzschicht des Flugzeuges erfolgt (Myasishchev Design Bureau – persönliche Mitteilungen). In dessen Inneren verläuft die Aerosolleitung bis zum Probenahmekopf. Die Auslaßleitung endet 5 cm von der Grundplatte entfernt auf der der Flugrichtung abgewandten Seite innerhalb der Flugzeuggrenzschicht, um die Messungen anderer Instrumente, wie z.B. bezüglich der Spurengase, nicht zu beeinflussen.

Außerdem befindet sich an der inneren Wand des Schafts in Flugrichtung eine Führungsschiene, in die die Ölschleife thermisch leitend eingebettet ist. Mit dieser Konstruktion soll erreicht werden, daß im Flug die Luftströmung um den Schaft das zirkulierende Öl abgekühlt. Die ersten Versuche mit diesem Einlaß-System auf Geophysica im Juli 2002 und dessen Einsatz bei den darauf folgenden Kampagnen zeigten die ausreichende Effizienz dieses Verfahrens, die überschüssige Wärme der Peltier-Elemente abzuführen.

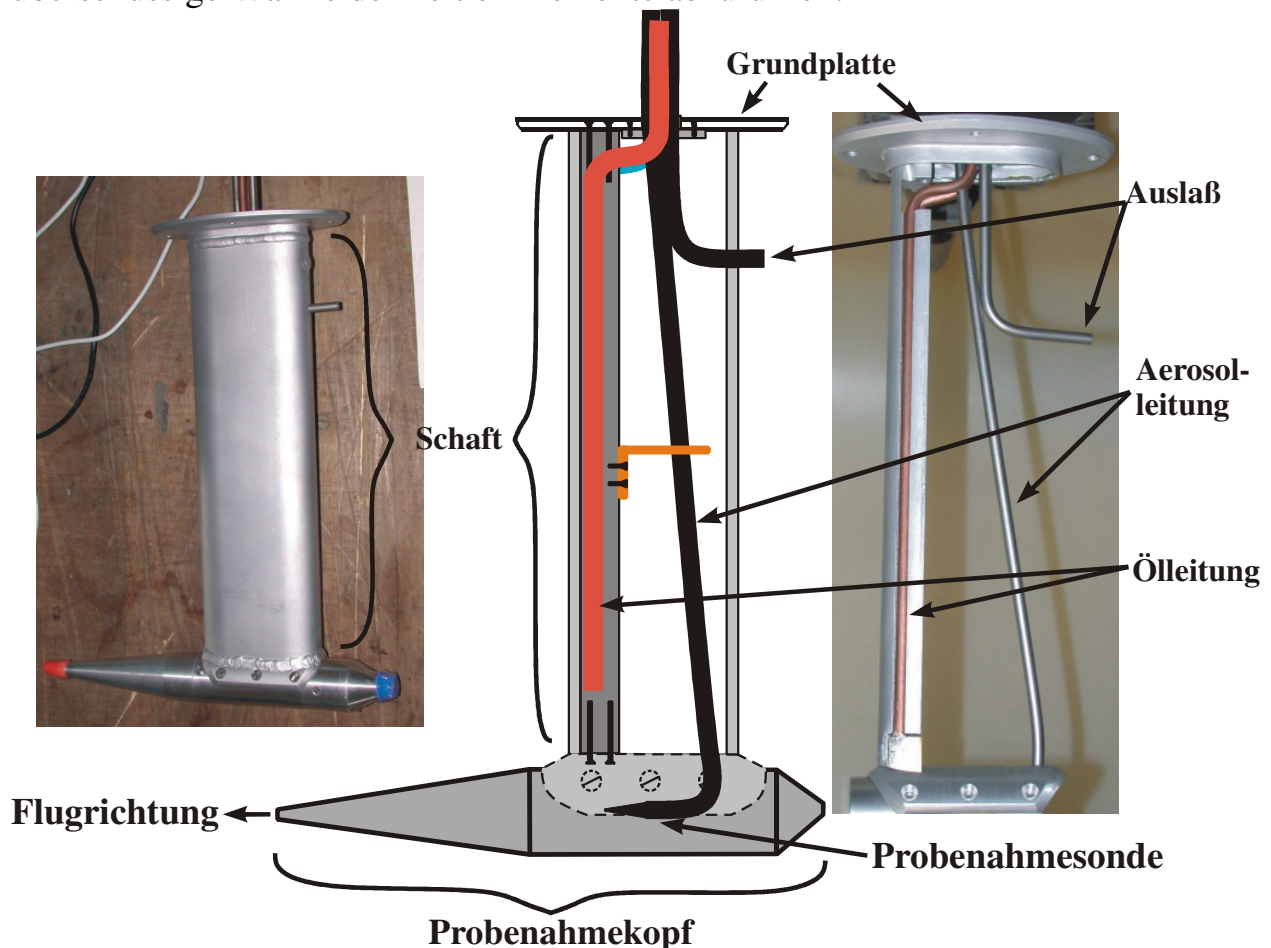


Abbildung 4-4: Schema des COPAS Einlaß – Systems auf Geophysica (Mitte), Fotos der in dem Schaft verlaufenden Leitungen (rechts) und des gesamten Einlaß-Systems (links). Erklärung zu den Einzelbaugruppen im Text.

Mit der Arbeit von Walter (2004) wurde unter anderem die Effizienz des Wärmeübertrags vom Einlaß-System an die umströmende Luft mit einem strömungsmechanischen Modell „FLUENT“ auch theoretisch gezeigt. Die Abbildungen 4-5 sind aus Walter (2004) entnommen und zeigen das Ergebnis der Modellierung. Im linken Bild ist das Druckfeld um den Querschnitt des Schafts dargestellt. In der Graphik rechts ist die Temperaturverteilung um den Schaft und die daraus resultierende Temperatur der Schaftwand zu sehen. Die Modellierung führt zu dem Ergebnis, daß der Schaft relativ zu den

Temperaturbedingungen der freien Strömung um 5,5 % wärmer ist. Das entspricht bei einer Temperatur der freien Strömung von 200 K einer Schafttemperatur von 211 K, oder etwa -62 °C. Das heißt, daß das zirkulierende Öl im Einlaßschaft deutlich herabgekühlt werden kann. Die Warmseite der Peltierelemente kann ohne Kühlung während eines Fluges eine Temperatur von 40 °C erreichen. Messungen der Öltemperatur bei eingeschaltetem Kreislauf während des Fluges ergaben eine mittlere Temperatur über die Flugzeit von 5 °C, was für eine ausreichende Kühlung der Peltierelemente genügt.

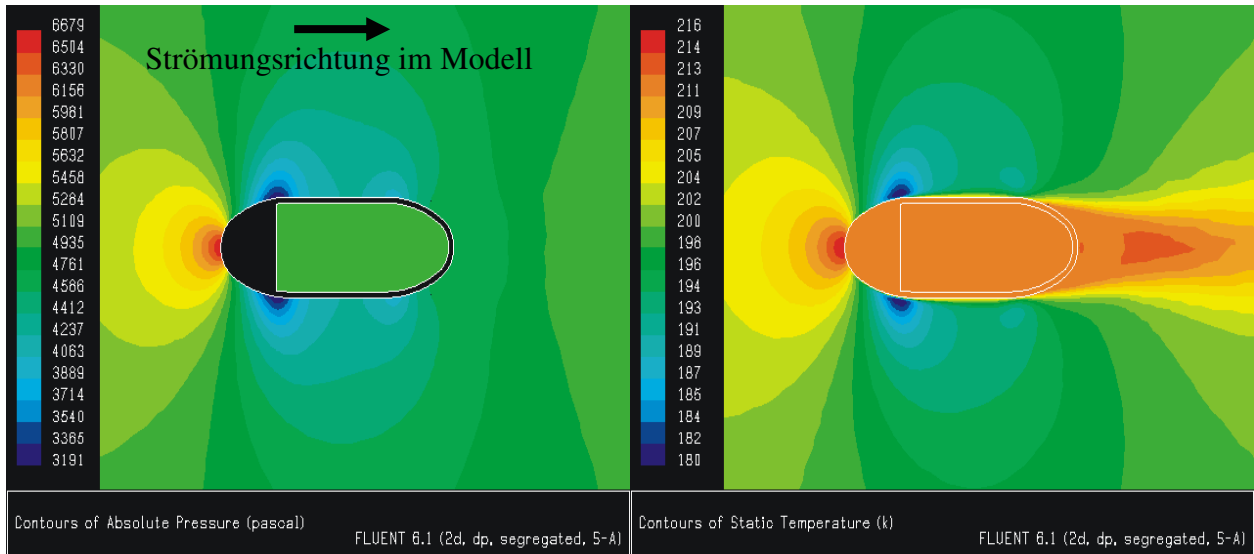


Abbildung 4-5: Ergebnis der „FLUENT“-Modellierung aus Walter (2004) zum Wärmeübertrag des Einlaß-Schaftes. Links: Druckverteilung um den Einlaßschaft; Rechts: Temperaturverteilung um den Einlaßschaft.

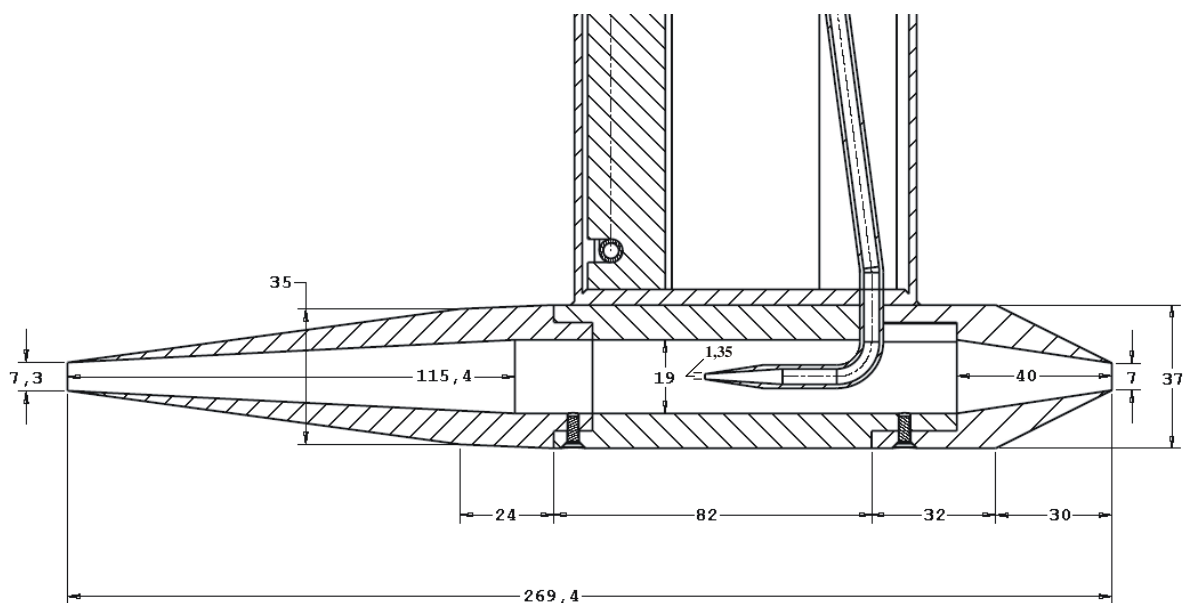


Abbildung 4-6: Querschnitt des Probenahmekopfes aus Walter (2004); Längenangaben in mm.



Die eigentliche Aerosolprobenahme findet innerhalb des Probenahmekopfes statt (Abbildung 4-6). Ein Diffusor mit einer in Strömungsrichtung größer werdenden Querschnittsfläche verlangsamt die einströmende Luft. Dabei beträgt der Öffnungswinkel des Diffusors weniger als  $7^\circ$ , weil sonst die Strömung innerhalb des Probenahmekopfes zu turbulent wird. Das über Öffnungswinkel und die Diffusorlänge festgelegte Querschnittsflächenverhältnis zwischen Ein- und Ausgang des Diffusors ist der maßgebliche Parameter zur Reduktion von Strömungsstörungen im Probenahmekopf (Baumgardner et al., 1991; Brock und Wilson, 1993). Untersuchungen ergaben, daß turbulente Strömungen innerhalb eines Diffusors aufgrund zu geringer Diffusorlänge zu erhöhten Partikelverlusten führen (Huebert et al., 1990; Ivie et al., 1990; Wilson et al., 2004).

Im Inneren des Probenahmekopfes wird die eigentliche Luftprobe über die Probenahmesonde mit einem weiteren Diffusor abgegriffen. Die Öffnung dieser Sonde mit  $d = 1,35 \text{ mm}$  weist im Zentrum des Probenahmekopfes in Flugrichtung. Auch hier beträgt der Öffnungswinkel des Diffusors weniger als  $7^\circ$ . Mit einer Querschnittsflächenzunahme auf einen Durchmesser von  $\frac{1}{4}$  Zoll geht der Sondendiffusor in die Aerosolleitung über, wodurch die Luftprobe in den CPC geleitet wird.

Durch die Charakterisierung eines Aerosoleinlaß-Systems wird die Effizienz der Probenahme beschrieben. Dafür wird die Anzahl der Partikel bestimmt, die in das Einlaß-System und in die Probenahmeleitung, bzw. durch sie in das Meßinstrument gelangen. Die Charakterisierung des hier verwendeten Einlaß-Systems erfolgt in Kapitel 5.

#### **4.4 Die Aerosolvorheizung**

Zur Bestimmung des nichtvolatilen Anteils am Gesamtaerosol wird der COPAS-CPC mit einer Aerosolvorheizung (Abbildung 4-7) versehen.

Durch das Beheizen der Probenluft sollen vor allem Schwefelsäureanteile des stratosphärischen Aerosols verdampft werden. Der nichtvolatile Anteil des Gesamtaerosols resultiert aus den Aerosolpartikeln, die nach der Heizstrecke mit dem COPAS-CPC noch detektiert werden.

Die Aerosolvorheizung besteht aus einer 1,30 m langen Edelstahlleitung mit  $\frac{1}{2}$  Zoll Durchmesser. Beim Übergang von  $\frac{1}{4}$  Zoll der Probenahmeleitung auf  $\frac{1}{2}$  Zoll der Vorheizung wird der Luftstrom gebremst, um dessen Aufenthaltsdauer in dem beheizten Rohr zu erhöhen.

Die eigentliche Heizstrecke hat eine Länge von 1 m und ist völlig mit Heizelementen und Isolationsmaterial ummantelt. Nach der Heizstrecke geht der Rohrquerschnitt der Edelstahlleitung wieder zu  $\frac{1}{4}$  Zoll über.

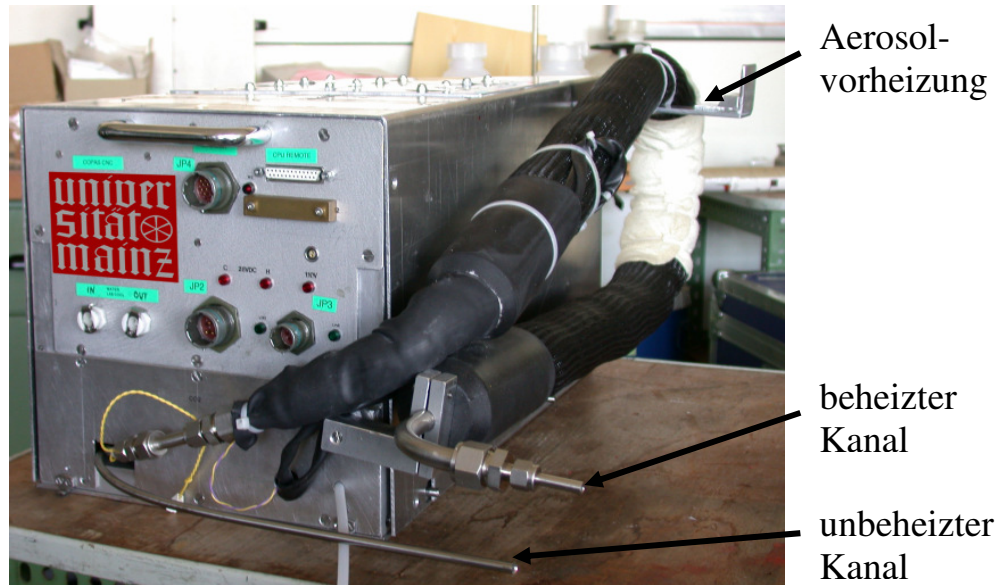


Abbildung 4-7: Foto des COPAS-Instruments mit Aerosolvorheizung zum Verdampfen des volatilen Anteils von Aerosolpartikeln.

Die Verluste an Aerosolpartikeln, die aufgrund des längeren Leitungsweges der Luftprobe durch die Aerosolvorheizung erhöht sind, sowie die Effizienz der Aerosolvorheizung werden in Kapitel 5 diskutiert.

#### 4.5 Mögliche Aufgabenstellungen für das COPAS-Instrument

Ein COPAS-Instrument umfaßt jeweils zwei der CPC-Aufbauten, wie in Abbildung 4-1 dargestellt, wodurch das Gerät verschiedene Aufgabenstellungen verfolgen kann. Wie bereits erklärt, legt die Einstellung von  $\Delta T$  die untere Nachweisgrenze des Instrumentes fest. Für beide CPC pro COPAS-Instrument, die im weiteren auch als Kanäle bezeichnet werden, können verschiedene  $\Delta T$  vorgegeben werden, wodurch zum Beispiel eine Unterscheidung der Konzentration von Aitken- und ultrafeinen Partikeln erfolgt.

Ein alternativer Betriebsmodus für einen der beiden Kanäle ergibt sich in Verbindung mit der Aerosolvorheizung. Dazu wird als untere Nachweisgrenzen für beide Kanäle eines COPAS-Instruments der gleiche Wert eingestellt. Die Bestimmung von volatilem oder nichtvolatilem Anteil ergibt sich aus der Differenz der gemessenen Konzentrationen.

Bei Messungen mit Geophysica kann zudem ein zweites COPAS-Instrument installiert werden, was auch bei der polaren und der tropischen Kampagne (vgl. Kapitel 7 und folgende) im Rahmen dieser Arbeit erfolgte. Somit ergibt sich die Möglichkeit, die Aerosolkonzentration mit insgesamt bis zu vier verschiedenen Nachweisgrenzen zu bestimmen, oder bis zu drei Nachweisgrenzen unter Verwendung der Aerosolvorheizung für den vierten Kanal.

## **5 Die Charakterisierung des COPAS-Instruments**

Die Charakterisierung von COPAS ist ein Hauptbestandteil dieser Arbeit. Im folgenden wird beschrieben, wie die Kalibrierung von Temperatur und Druck- bzw. Differenzdrucksensoren durchgeführt wurde. Außerdem erfolgte eine rechnerische Untersuchung der Partikelverluste im Leitungssystem von COPAS und dem Einlaß-System für flugzeuggetragene Messungen. Des weiteren wurde die partikelgrößenabhängige Nachweiseffizienz von COPAS bestimmt und schließlich die Funktion der Aerosolvorheizung nachgewiesen.

### **5.1 Die Kalibrierung von Druck, Fluß und Temperatur**

Bei COPAS handelt es sich um einen CPC mit aktiver Flußsteuerung. Hier wird der Volumenstrom durch das Gerät nicht wie bei anderen flugzeuggetragenen Systemen (Hermann und Wiedensohler, 2001, Hermann et al., 2003; Minikin et al., 2003) durch eine kritische Düse konstant gehalten, sondern durch eine aktive Steuerung dem jeweiligen Luftdruck angepaßt. Dabei ist die kontinuierliche Messung des Durchflusses nicht nur für dessen Regulierung nötig, sondern auch für die Berechnung der aktuellen Aerosolkonzentration pro Luftvolumen. Daher müssen die im System befindlichen Druck- und Differenzdrucksensoren sowie die Temperatursensoren kalibriert sein.

Bei den Temperatursensoren handelt es sich um Thermistoren, deren elektrischer Widerstand in Abhängigkeit zur Temperatur über eine Kennlinie festgelegt ist (3 k $\Omega$  bei 20 °C). Indem die Kennliniendaten dieser Thermistoren, die von Seiten des Herstellers angegeben sind, in das Betriebsprogramm eingebracht werden, erfolgt eine direkte Umrechnung des elektrischen Widerstandes in Temperatureinheiten durch die Rechneinheit.

Die Drucksensoren wurden mittels geeichter Referenzsensoren kalibriert. Dabei wurde der Referenzsensor in unmittelbarer Nähe zu den zu kalibrierenden Sensoren in das Leitungssystem integriert (Abbildung 5-1). Die Kalibrierung ergibt sich als lineare Regression von Referenz- und Sensordaten. Die so erhaltene Kennlinie der Drucksensoren wird ebenfalls in das Betriebsprogramm eingebracht.

Bei der Flußkalibrierung von COPAS war für einen Differenzdrucksensor pro Kanal die Kennlinien zu bestimmen. Weil übliche Massenfluß-Sensoren als Referenzinstrument einen gewissen eigenen Strömungswiderstand besitzen, was zu einem großen Fehler bei niedrigem Luftstrom führt, wurde ein Gilibrator Blasengenerator (Sensidyne Incorporated, 2000) verwendet. Dieser hat den Vorteil, daß dessen eigener Strömungswiderstand sehr gering ist. Hierbei wird die Laufzeit einer Seifenblase über eine definierte Rohrstrecke gemessen. Der Blasengenerator kann allerdings nicht in ein Unterdrucksystem integriert

werden. Ausgehend von dem Gesetz von Boyle-Mariotte gilt für den Volumenstrom  $Q_{\text{Syst}}$  im Unterdrucksystem:

**Gleichung 5-1:** 
$$Q_{\text{syst}} = \frac{p_0 \cdot Q_0}{p_{\text{syst}}},$$

wobei:

$p_0$  = Standardluftdruck = 1013 hPa

$p_{\text{Syst}}$  = Systemdruck in hPa

$Q_0$  = Volumenstromstrom in  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ , unter Standardbedingungen

Es wurde nun das Differenzdrucksignal  $p_{\text{Diff}}$  über der Kapillare (Abbildung 4-1) bei entsprechendem Systemdruck gegen den Standardvolumenstrom kalibriert und mit einem Polynom 2. Grades parametrisiert:

**Gleichung 5-2:** 
$$Q_0 = ax^2 + bx + c,$$

wobei:

$$\mathfrak{P} = p_{\text{diff}} \cdot p_{\text{Syst}}$$

mit

$p_{\text{Diff}}$  = Differenzdruck in hPa

a = Faktor 2. Ordnung

b = Faktor 1. Ordnung

c = konstantes Glied

$\mathfrak{P}$  = Produkt aus Differenzdruck und Systemdruck in  $\text{hPa}^2$

Die Umrechnung in Volumenströme erfolgt dann gemäß Gleichung 5-1.

Die Druck- bzw. Flußkalibrierung erfolgte mit dem Aufbau aus Abbildung 5-1. Dabei wurde der Luftstrom durch den Saturator unterbrochen, so daß der gesamte Luftstrom durch die Kapillare geleitet wird, an der das Differenzdrucksignal zu kalibrieren war. Dieses Vorgehen ist bei jeder Flußkalibrierung von COPAS zwingend, weil bei aktivierter Mantelluftströmung das Differenzdrucksignal zur Kalibrierung verfälscht wird. Ist die Mantelluft ausgeschaltet, wird der Kapillarfluß über das Differenzdrucksignal dem Standardvolumenstrom, gemessen mit dem Referenzgerät, über die Gleichung 5-2 zugeordnet. Mit dem Aufbau aus Abbildung 5-1 erfolgte gleichzeitig zur Flußkalibrierung auch die Kalibrierung der Drucksensoren mittels eines Referenzdrucksensors.

Mit zwei Nadelventilen (NV) werden Systemdruck und die Volumenströme eingestellt. Dabei dient das erste Ventil (NV-1) als kritische Düse. Über das

zweite Ventil (NV-2) werden die Druckbedingungen des Systems geregelt. Der Fluß durch das System wird durch eine Vakuumpumpe erzeugt.

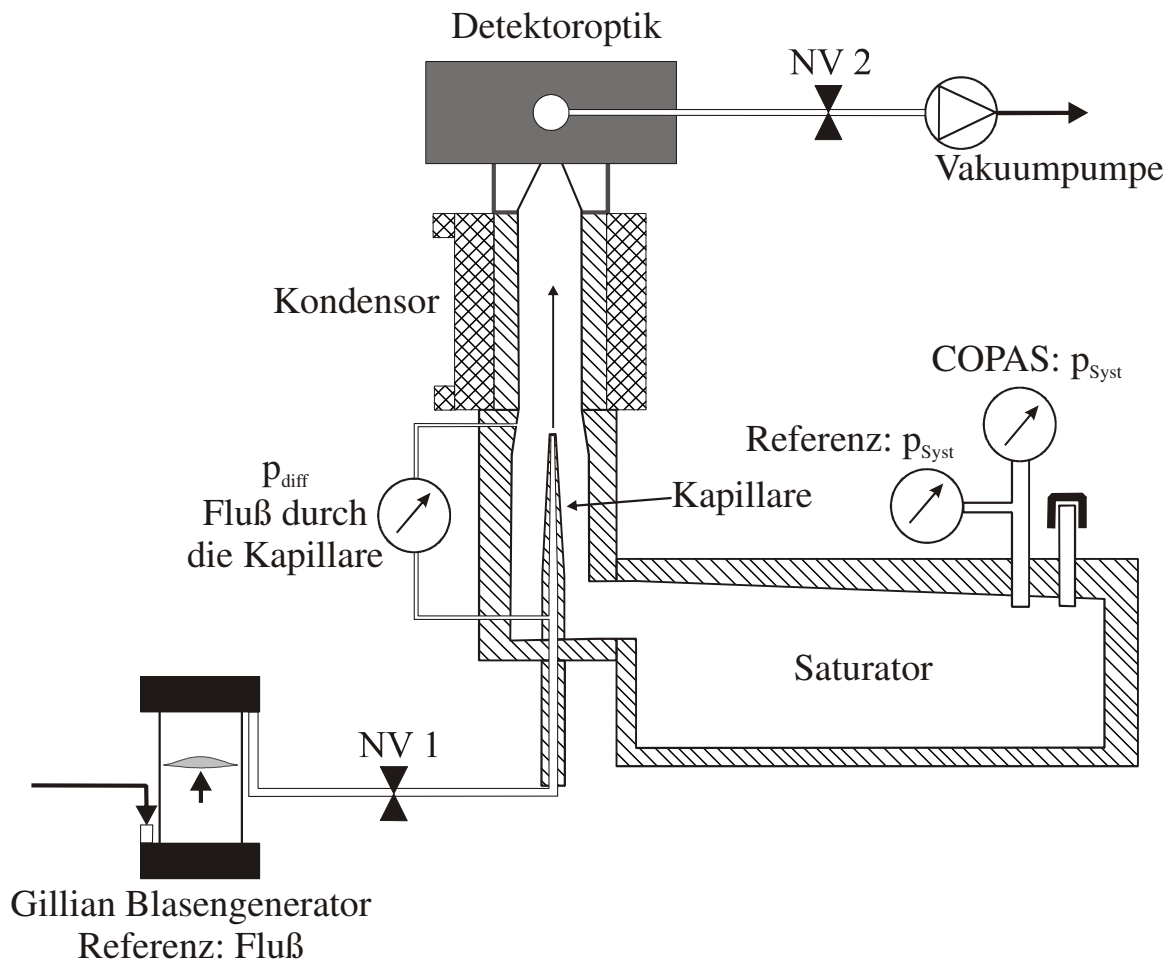


Abbildung 5-1: Aufbau für Druck- und Flußkalibrierung. Die Mantelluft wird ausgeschaltet, der Gesamtfluß durch COPAS läuft über die Kapillare. Als Referenzsensor für die Druckkalibrierung dient ein Gillian Blasengenerator. Systemfluß und -druck werden über zwei Nadelventile geregelt.

Ein Beispielergebnis soll in den Abbildungen 5-2 A-C gezeigt werden, um die Vorgehensweise bei der Datenauswertung zu verdeutlichen. Abbildung 5-2 A) zeigt die direkte Kalibrierung des Differenzdrucks an dem zuvor errechneten Volumenstrom. Es ist zu sehen, daß es durch die Abhängigkeit des Differenzdrucks von zwei Variablen, nämlich von dem Systemdruck und dem Volumenstrom, zu Mehrfachdeutungen aus dem Differenzdrucksignal kommt. Abbildung 5-2 B) zeigt die Kalibrierung des Produkts  $\varphi$  aus Differenz- und Systemdruck (Gleichung 5-2) gegen den Standardvolumenstrom. Hierdurch wird mit dem Parameter  $\varphi$  ein Wertepaar bestimmt, für den eine eindeutige Zuordnung zu dem entsprechenden Standardvolumenstrom erfolgen kann.

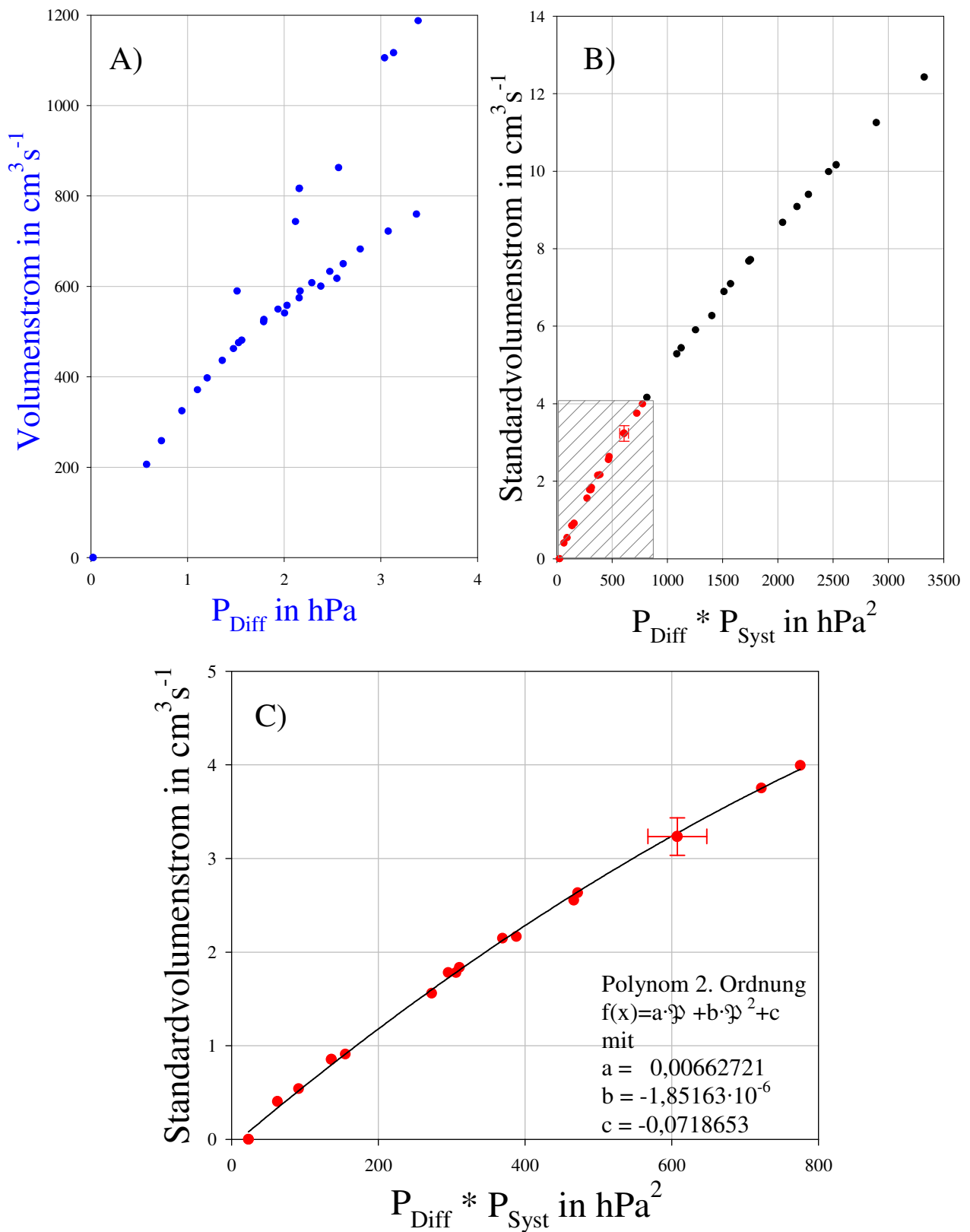


Abbildung 5-2: Kalibrierung der Differenzdrucksensoren. A): Der Differenzdruck ist direkt gegen den Volumenstrom im System aufgetragen – es kommt zu Mehrfachdeutung. B): Das Produkt  $\mathcal{P}$  aus Differenz- und Systemdruck aufgetragen gegen den Standardvolumenström. C): Der für Flugzeugmessungen relevante Wertebereich mit Regression.

Die Regression durch ein Polynom 2. Grades wird schließlich nur in dem für die Flugzeugmessungen relevanten Bereich bestimmt (Abbildung 5-2 C)), der in Abbildung 5-2 B) mit einer schraffierten Fläche gekennzeichnet ist.

Die Umrechnung des Standardvolumenstroms zu dem Volumenstrom im Unterdrucksystem ergibt sich dann aus Gleichung 5-1. Wie in den Abbildungen 5-2 B) und C) zu sehen, ist der Fehler dieser Kalibrierung sehr gering, er liegt außerdem innerhalb der Regelgenauigkeit der COPAS-Steuerung von  $\pm 0,25 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Der in den Graphen angegebene Fehler resultiert aus den Standardabweichungen der Messungen mit dem Gilibrator Blasengenerator (Ordinaten-Fehler) und mit den Sensoren für Referenz- und Differenzdruck (Abszissen-Fehler).

## **5.2 Die Untersuchung der Partikelverluste in Rohrleitungen**

Der Transport von Aerosolpartikeln durch Rohrleitungen in den CPC ist in der hier relevanten Größenordnung von  $d < 1 \mu\text{m}$  hauptsächlich durch Verluste aufgrund von Diffusion an die Rohrleitungswand beeinflusst, insbesondere betrifft dies Partikel in der Größenordnung von  $d = 1\text{-}25 \text{ nm}$ . Das heißt, daß abhängig von Partikeldurchmesser, dem atmosphärischen Druck und dem Volumenstrom ein bestimmter Anteil des Aerosols auf dem Weg zum Zähler an den Wänden der Aerosolleitung verloren geht und nicht detektiert werden kann. Zu kleinen Partikeldurchmessern und zu niedrigen Druckbedingungen hin erhöhen sich diese Verluste.

Die folgende Betrachtung gliedert sich in drei Teile. Zunächst werden die instrumentspezifischen Partikelverluste berechnet. Hierbei werden nur die geräteeigenen Rohrleitungen betrachtet, die beispielsweise in Laborversuchen das Aerosol in das Innere des CPC leiten.

Des weiteren kommt bei dem Betrieb eines COPAS-Kanals mit der Aerosolvorheizung ein zusätzliches Stück Leitungsweg hinzu, wodurch eine erhöhte Diffusionsverlustrate zum Tragen kommt. Für flugzeuggestützte Messungen schließlich müssen die Partikelverluste innerhalb des Einlaß-Systems und in den gesamten Rohrleitungen bestimmt werden. Die im folgenden durchgeführte rechnerische Analyse dieser Verluste erfolgten mit dem Programm „Aerosol Calculator“, das auf den Untersuchungen in Willeke und Baron (1993) und Hinds (1999) basiert (siehe Anhang A.1).

### **5.2.1 Partikelverluste in Rohrleitungen innerhalb des COPAS-Instruments**

Für jeden unbeheizten COPAS Kanal führt eine 50 cm lange Edelstahlleitung mit  $\frac{1}{4}$  Zoll Durchmesser (entsprechender Innendurchmesser  $\varnothing_i = 4\text{mm}$ , auch im weiteren gültig) den Aerosolstrom in das Gerät. Für die Berechnungen der Partikelverluste wurden außerdem die Werte aus Tabelle 5-1 verwendet.

	Labormessung	Flugmessung	Einheiten
Temperatur T	293,15	223,15	Kelvin
Druck p	70-600		hPa
Partikeldurchmesser d	0,001-1		$\mu\text{m}$
Rohrinnendurchmesser $\varnothing$	0,004		m
Rohrlänge L	0,5		m
Volumenstrom $Q_{\text{Vol}}(p)$	$1,64 \cdot 10^{-5} - 3,94 \cdot 10^{-6}$		$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$

Tabelle 5-1: Ausgangsparameter für die Berechnung der Verluste der Aerosolleitungen im COPAS-Instrument.

Für die Berechnungen wurde der atmosphärische Druck zwischen 70 und 600 hPa, sowie die Partikeldurchmesser von 1 nm bis 1  $\mu\text{m}$  variiert. Zunächst erfolgte diese Analyse unter Laborbedingungen. Die gleichen Berechnungen wurden dann erneut unter den Temperaturbedingungen von  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt, um Flugbedingungen zu simulieren.

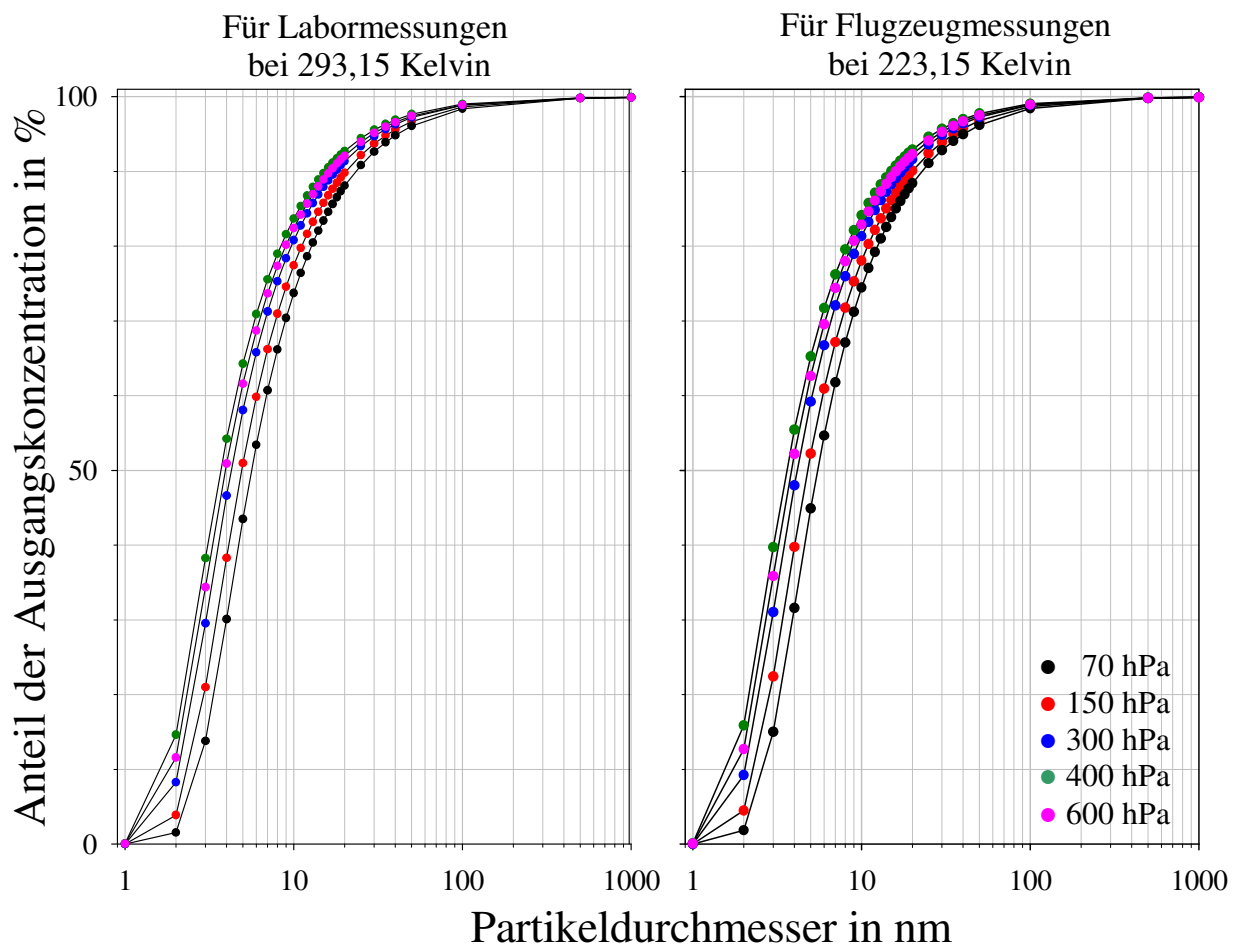


Abbildung 5-3: Berechneter partikelgrößenabhängiger Anteil der Partikel, die einen 50 cm langen Rohrleitungsweg bei verschiedenen Druckbedingungen passieren. Linker Graph für  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , rechter Graph für  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  Lufttemperatur.



Abbildung 5-3 zeigt den größenabhängigen Anteil der Partikel, die den Leitungsweg passieren. Es wird deutlich, daß die Diffusionsverluste kaum von der Temperatur, stärker jedoch vom Druck und vor allem von der Partikelgröße abhängig sind. Für einen Druck von 70 hPa wird die Leitung von Partikeln mit  $d = 5,5 \text{ nm}$  zu 50 % passiert. Zu höherem Druck hin verschiebt sich der Partikeldurchmesser zu kleineren Durchmessern bei gleicher Ausbeute. Bei einem Druck von 600 hPa passieren bereits Partikel mit  $d = 4 \text{ nm}$  die Leitungen zu 50 %.

Im Gegensatz dazu macht ein Temperaturunterschied von  $70 \text{ °C}$  zwischen Laborbedingungen und mittleren Flugbedingungen bei der Berechnung keinen maßgeblichen Unterschied. Eine 50 %-Ausbeute ist bei ähnlichem Druck erreicht wie zuvor. Für beide Berechnungen zeigt sich, daß Partikel mit  $d = 1 \text{ nm}$  schließlich ganz auf dem Leitungsweg verloren gehen, ab einer Partikelgröße  $d > 25 \text{ nm}$  passieren bei allen Temperatur- und Druckbedingungen fast 100 % der Partikel die Rohrleitung von 50 cm.

Der dimensionslose Depositionsparameter (Gleichung A-1) ist ein Maß für Diffusionsverluste von Partikeln in Rohrleitungen. Der Parameter ist abhängig von der Länge der Rohrleitung, dem Volumenstrom durch das Leitungssystem und dem Diffusionskoeffizienten der Aerosolpartikel.

Der Diffusionskoeffizient (Gleichung A-2) wird durch den Partikeldurchmesser, die Cunninghamsche Gleitkorrektur und durch die Temperatur bestimmt. Für kleine Partikel wird der Diffusionskoeffizient größer, was sich auf eine Erhöhung des Depositionsparameters auswirkt. Bei niedrigem Druck nimmt außerdem die mittlere freie Weglänge (Gleichung A-4) und somit die Cunninghamsche Gleitkorrektur zu (Gleichung A-3), woraus ebenfalls eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten resultiert. Daraus ergeben sich bei der rechnerischen Untersuchung zunehmende Diffusionsverluste bei kleiner werdendem Partikeldurchmesser und niedrigem Luftdruck.

Bei den beiden Berechnungen wurden jeweils unterschiedliche Temperaturen von 223,15 K und 293,15 K zugrunde gelegt, was einen Temperaturunterschied um einen Faktor von etwa 1,3 ausmacht. Die Auswirkungen dieses Faktors auf eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten sind daher gering.

### **5.2.2 Partikelverluste durch die Aerosolvorheizung**

Für den beheizten Kanal setzt sich die Rohrleitung aus zwei Teilstücken zusammen. Das eigentliche Heizrohr aus Edelstahl hat eine Länge von 1 m und einen Durchmesser von  $\frac{1}{2}$  Zoll. Daran angeschlossen sind dann noch 20 cm Rohrleitung mit  $\frac{1}{4}$  Zoll Durchmesser, so daß sich die Verluste beider Teilstücke

akkumulieren. Die Variation von Druck und Partikeldurchmesser erfolgte gemäß Tabelle 5-1. Daraus ergeben sich die errechneten Verluste aus Abbildung 5-4.

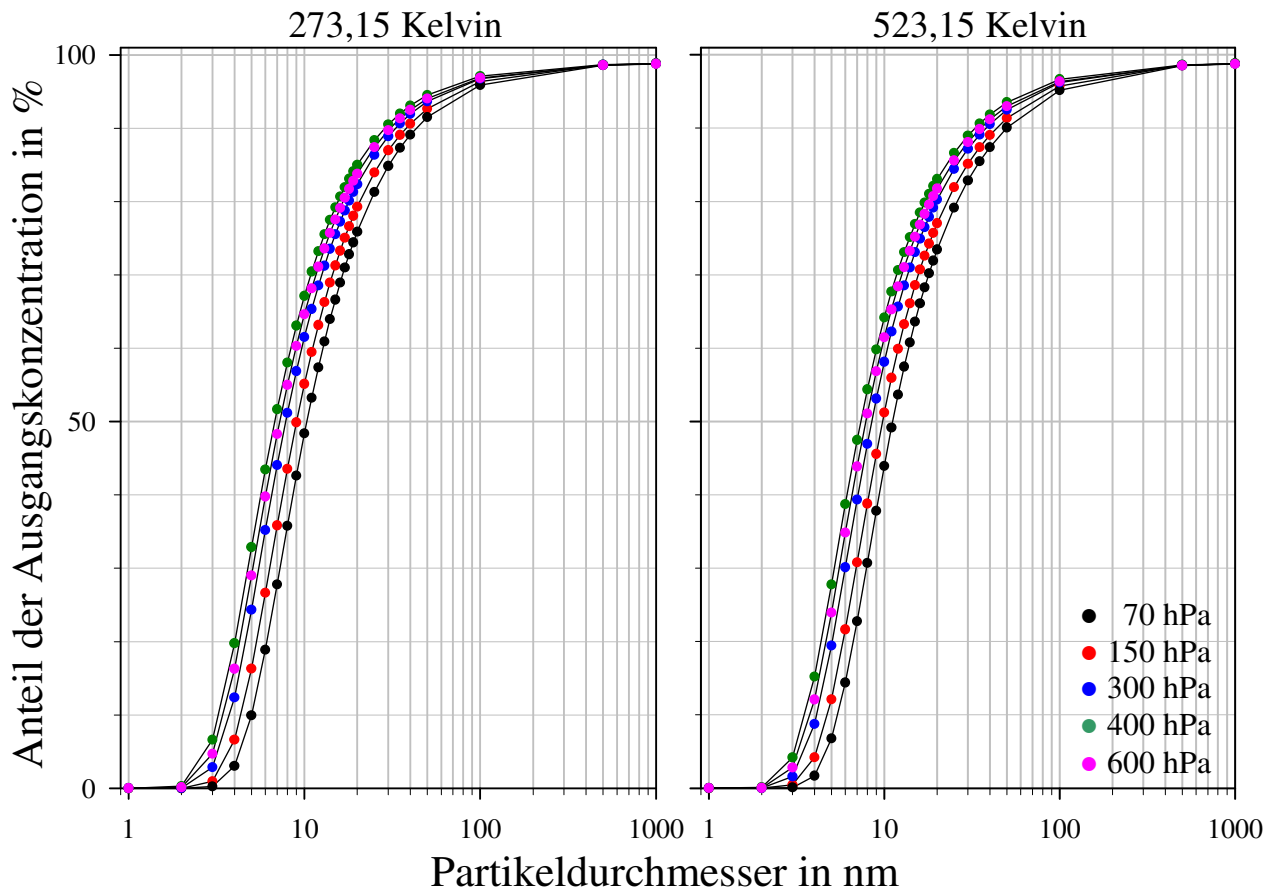


Abbildung 5-4: Berechneter partikelgrößenabhängiger Anteil der Partikel, die die Aerosolvorheizung bei verschiedenen Druckbedingungen passieren. Linker Graph für 20 °C, rechter Graph für 250 °C Lufttemperatur.

Das hier erhaltene Ergebnis zeigt im Gegensatz zur vorherigen Berechnung deutliche Verluste durch den Weg über die Vorheizung. Wie in Abbildung 5-4 zu sehen, wurde hierbei die Untersuchung für das unbeheizte (linker Graph) und das mit 250 °C beheizte Rohr (rechter Graph) vorgenommen. Der Einfluß durch den Temperaturunterschied um einen Faktor von 1,9 zwischen den beiden Berechnungen läßt eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten der Partikel erkennen.

Im unbeheizten Zustand und bei 70 hPa passieren Partikel mit  $d \approx 10$  nm das Rohr zu 50 %. Der entsprechende Partikeldurchmesser im Heizungsbetrieb liegt etwa bei 11 nm. Für die anderen Druckwerte wird der Durchmesser, für den 50 % der Partikel das Rohr passieren, um 1 nm größer. Weil mit der Aerosolheizung ein Bauteil verwendet wird, durch das Verluste von Aerosolpartikeln mit  $d < 10$  nm deutlich hervorgerufen wird, ist das

insbesondere bei der Konfiguration der Betriebstemperaturen  $\Delta T$  hinsichtlich der unteren Nachweisgrenze dieses Kanals zu berücksichtigen. Eine Nachweisgrenze  $< 10$  nm für den entsprechenden COPAS-Kanal ist daher nicht praktikabel.

### **5.2.3 Partikelverluste im Einlaß-System für Flugmessungen mit Geophysica**

Zusätzlich zu den Diffusionsverlusten der COPAS-Rohrleitungen sind auch jene Verluste einzubeziehen, die aus der Art und dem Aufbau des Einlaß-Systems resultieren. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Einlaß-System ist ein Nachbau nach Vorgaben von Wilson et al. (1992). Es handelt sich dabei um ein System, bei dem durch Diffusoren die Geschwindigkeit der freien Luftströmung für die Probenahme um bis zu einer Faktor 10 abgebremst wird. Sind die Partikel erst einmal innerhalb des Einlasses, wird ihre Anzahl durch Deposition in turbulenter und auch laminarer Strömung vermindert. Quantitativ läßt sich ausschließlich die Effizienz bestimmen, mit der Partikel in eine Diffusoröffnung eintreten (Aspiration), und mit der sie im Falle, daß sich daran eine zylindrische Rohrleitung anschließt, weitergeführt werden (Transmission). Mit welcher Effizienz die Partikel die Leitungen zum Meßinstrument passieren, ist im wesentlichen durch Verluste aufgrund von Diffusion beeinflusst (Transport). Die Transmissionseffizienz durch sich konisch aufweitende Diffusoren kann rechnerisch bislang nicht quantifiziert werden (Brock und Wilson, 1993). Eine empirisch bestimmte Einlaßcharakterisierung durch Versuche in einem Windkanal (wie z.B. von Hermann et al., 2000) konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

#### A) Aspirationseffizienz

Die Aspirationseffizienz wird im wesentlichen durch die Position des Einlaß-Systems an der Flugzeugaußenhaut beeinflusst. Die Probenahme muß außerhalb der Grenzschicht der Flugzeughülle, also aus der freien Luftströmung erfolgen, um verfälschende Einflüsse durch Grenzschichteffekte zu vermeiden. Besonders wirksam werden diese störenden Einflüsse in der Nähe der Rumpfnase eines Flugzeugs, weil hier Partikel mit  $d > 10 \mu\text{m}$  den Stromlinien um den Rumpf nicht folgen können (King et al., 1984, Geller et al., 1993; Twohy und Rogers, 1993). Für den COPAS-Einlaß ist die Länge des Schafts mit 30 cm so bemessen, daß die Probenahme in der freien Luftströmung außerhalb der Flugzeuggrenzschicht erfolgt. Die Bemessung des Einlaß-Systems erfolgten nach den Vorgaben zur Grenzschicht der Flugzeughersteller (Myasishchev Design Bureau – persönliche Mitteilungen).

Außerdem kann eine anisokinetische und anisoaxiale Probenahme zu verminderter Aspiration führen (Belyaev und Levin, 1974; Hangal und Willeke, 1990; Willeke und Baron, 1993).

Isoaxiale Ausrichtung:

Die Längsachse eines Flugzeugs weicht gegen die tatsächliche Flugrichtung um den sogenannten Anstellwinkel ab. Um Höhe zu gewinnen, wird der Anstellwinkel des Flugzeugs vergrößert, zum Sinken wird der Anstellwinkel verringert. Auf einem konstanten Flugniveau, was bei Flugprofilen für Geophysica-Missionen den größten Anteil des gesamten Fluges ausmacht, stellt sich ein positiver Anstellwinkel von etwa  $7^\circ$  ein (Abbildung 5-5), der weder zu einem Steigen noch zum Sinken des Flugzeugs führt. Der Einlaß ist so konstruiert, daß der Probenahmekopf in diesem Falle in Flugrichtung ausgerichtet ist. Der Probenahmekopf des COPAS-Einlaß ist dementsprechend für den größten Teil eines Meßfluges isoaxial ausgerichtet.

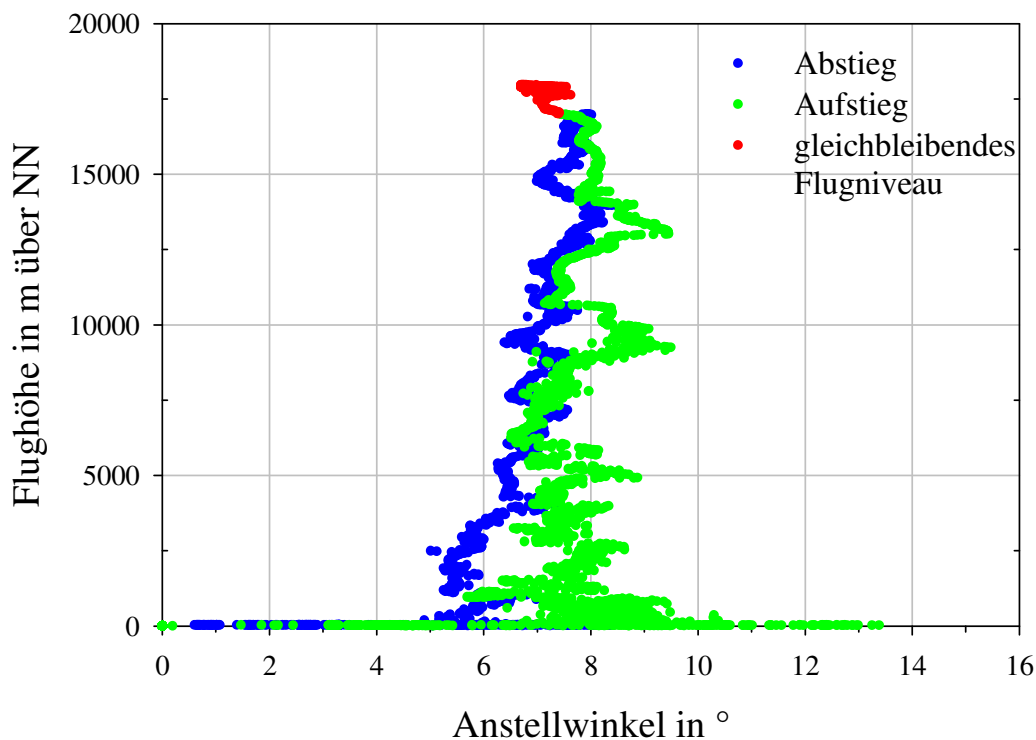


Abbildung 5-5: Anstellwinkel von Geophysica bezüglich der resultierenden Flugrichtung während eines Fluges von insgesamt fünf Stunden. Auf höchstem Flugniveau geht das Flugzeug zu einem Anstellwinkel von etwa  $7^\circ$  über (rot). Das hier gezeigte gleichbleibende Flugniveau wurde über 3,5 Stunden hinweg eingehalten.

Partikel von  $d < 1 \mu\text{m}$  sind durch geringfügige Abweichungen von dieser Meßbedingung nicht betroffen.

### Isokinetik:

Eine isokinetische Probenahme wäre dann gegeben, wenn für die Geschwindigkeiten der freien Strömung  $v_{\text{frei}}$  und der Strömung im Einlaß  $v_{\text{Einlaß}}$  gilt:  $v_{\text{frei}} = v_{\text{Einlaß}}$ . Eine subisokinetische ( $v_{\text{frei}} > v_{\text{Einlaß}}$ ) oder superisokinetische ( $v_{\text{frei}} < v_{\text{Einlaß}}$ ) Probenahme führt zu verminderter oder erhöhter Aspiration. Mit Hilfe der strömungsmechanischen Modellierung mit „FLUENT“ aus Walter (2004) lassen sich die Änderungen der Umgebungsbedingungen um den Probenahmekopf des Einlaß-Systems, wie beispielsweise die Geschwindigkeit der Luftströmung, der Druck und die Temperatur simulieren. Abbildung 5-6 zeigt das Ergebnis dieser Modellierung für das Geschwindigkeitsfeld der Luftströmung um den Probenahmekopf. Entsprechend einer mittleren Geschwindigkeit der Geophysica von  $170 \text{ m s}^{-1}$  zeigt sich bereits an der Öffnung des Diffusors eine herabgesetzte Strömungsgeschwindigkeit von etwa  $140 \text{ m s}^{-1}$ . Damit ist das Verhältnis der Geschwindigkeiten zwischen der freien Luftströmung und der Strömung innerhalb des Probenahmekopfes streng genommen nicht isokinetisch, sondern subisokinetisch.

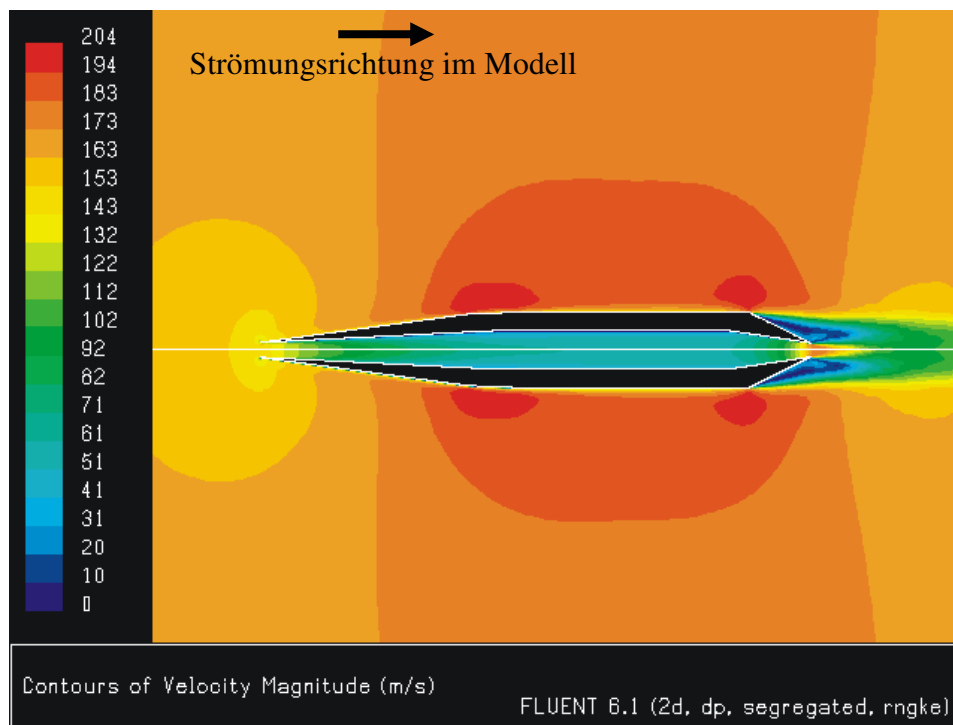


Abbildung 5-6: Ergebnis der Strömungssimulation im Probenahmekopf mit „FLUENT“ aus Walter (2004). Die Ausgangsgeschwindigkeit der freien Strömung beträgt  $170 \text{ m s}^{-1}$ . Die Modellierung ergibt unrealistisch hohe Geschwindigkeiten von  $60 \text{ m s}^{-1}$  im Probenahmekopf.

Im weiteren Verlauf wird die Strömung durch den sich erweiternden Rohrquerschnitt des Probenahmekopfes weiter abgebremst, nach Berechnung

von Walter (2004) mittels Kontinuitätsgleichung auf Werte von etwa  $20 \text{ m s}^{-1}$ . Das Ergebnis der komplexeren zweidimensionalen Modellierung mit „FLUENT“ ergibt hierfür unrealistisch hoch erscheinende Werte von bis zu  $60 \text{ m s}^{-1}$ . Daher scheint es, als ob selbst für die relativ einfache Geometrie dieses Einlaß-Systems eine dreidimensionale Modellierung erforderlich ist, um dessen strömungsmechanische Eigenschaften genauer zu untersuchen.

Bei einem Gesamtvolumenstrom von  $2 \text{ l min}^{-1}$ , mit dem die Probe mittels COPAS-Pumpe bei  $70 \text{ hPa}$  durch die Probenahmesonde (Abbildung 4-6) mit  $d = 1,35 \text{ mm}$  entnommen wird, ergibt sich eine Strömungsgeschwindigkeit in der Öffnung des Sondendiffusers von  $23,3 \text{ m s}^{-1}$ . Nach der Kontinuitätsgleichung wäre der Anspruch der Isokinetik an die Probenahme erfüllt. Im weiteren Verlauf des Sondendiffusers wird die Strömungsgeschwindigkeit durch die Querschnittszunahme im Sondendiffuser auf  $2,7 \text{ m s}^{-1}$  weiter abgebremst.

Zur Berechnung der Aspirationseffizienz  $E_a$  der Probenahme wird auf die Kalkulationen von Hangal und Willeke (1990) zurückgegriffen. Danach gilt ausschließlich für eine isoaxiale Probenahme:

$$\text{Gleichung 5-3: } E_a = 1 + (R - 1) \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + \left( 2 + \frac{0,617}{R} \right) \cdot \text{Stk}} \right) \cdot \left( \frac{1 + 2,617 \cdot \text{Stk}}{2,617 \cdot \text{Stk}} \right) \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + 0,55 \cdot \text{Stk} \cdot \exp(0,25\text{Stk})} \right)$$

Des weiteren ist aus Hangal und Willecke (1990) entnommen: die dimensionslose Stokeszahl  $\text{Stk}$ :

$$\text{Gleichung 5-4: } \text{Stk} = \tau v_{\text{frei}} \frac{1}{D_D},$$

und die Partikelrelaxationszeit  $\tau$  in s:

$$\text{Gleichung 5-5: } \tau = \rho_p d^2 \frac{1}{18\nu},$$

wobei:

$d$  = Partikeldurchmesser in m

$\rho_p$  = Partikeldichte in  $\text{kg m}^{-3}$

$\nu$  = Viskosität der Luft in  $\text{Pa s}$

$D_D$  = Durchmesser Diffusoröffnung m

mit dem Geschwindigkeitsverhältnis  $R$ :

**Gleichung 5-6:** 
$$R = \frac{V_{\text{frei}}}{V_{\text{Einlaß}}}$$

Im folgenden werden zwei Fälle unterschieden:

1.) Die Strömung wird in der Diffusoröffnung des Probenahmekopfes von  $170 \text{ m s}^{-1}$  auf  $140 \text{ m s}^{-1}$  und im weiteren Verlauf des Diffusors auf  $20 \text{ m s}^{-1}$  gebremst. Dadurch erfolgt im Probenahmekopf die Aspiration unter subisokinetischen Bedingungen. Die Probenahme mit der Sonde erfolgt isokinetisch, weil das Geschwindigkeitsverhältnis der Strömung im Probenahmekopf und in der Öffnung des Sondendiffusors  $R = 1$  ist.

Die Aspirationseffizienz der Diffusoröffnung des Probenahmekopfes, abhängig von der Partikelgröße und verschiedenen Druckbedingungen, ist in Abbildung 5-7 dargestellt. Die Berechnungen hierfür erfolgten nach der Gleichung 5-3 aus Hangal und Willeke (1990).

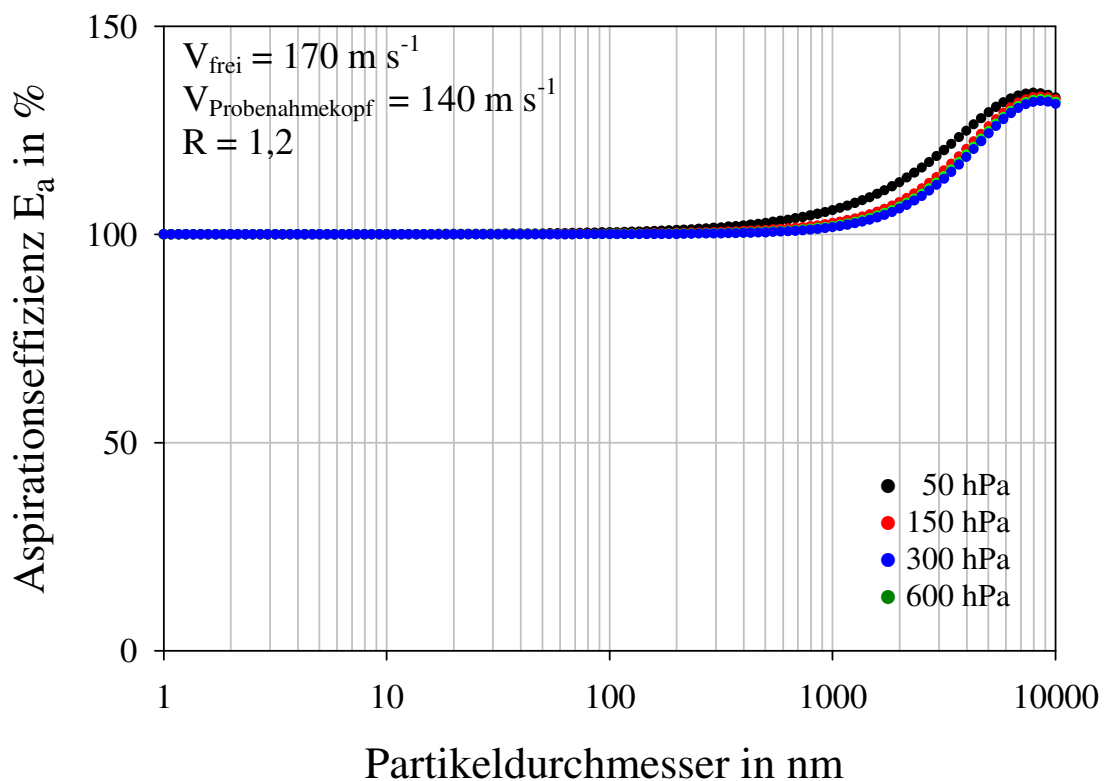


Abbildung 5-7: Berechnete Aspirationseffizienz der Diffusoröffnung des Probenahmekopfes durch subisokinetische Probenahme, abhängig von Partikeldurchmesser und Druckbedingung.

Die Effizienz  $E_a$  der Diffusoröffnung des Probenahmekopfes zeigt im Falle  $R = 1,2$  (Abbildung 5-7), daß die Aspiration im Probenahmekopf für Partikel ab  $d < 200 \text{ nm}$  aufgrund der subisokinetischen Probenahme übereffizient ist.

Dadurch wird mit weiter zunehmendem Partikeldurchmesser die Partikelkonzentration im Probenahmekopf überrepräsentativ für die tatsächliche Konzentration in der freien Strömung.

Für die Aspirationseffizienz der Probenahmesonde wird im Falle von isokinetischer Probenahme in Gleichung 5-6 das Geschwindigkeitsverhältnis  $R = 1$  und somit gilt nach Gleichung 5-3 auch  $E_a = 1$ .

2.) Für den alternativen Fall gelten gleiche Strömungsbedingungen in der Diffusoröffnung wie im ersten Fall. Dagegen ergibt die Modellierung der Strömungsgeschwindigkeit im weiteren Verlauf des Probenahmekopfes einen Wert von  $60 \text{ m s}^{-1}$ . Demnach wäre auch die Probenahme durch die Sonde subisokinetisch mit einem Geschwindigkeitsverhältnis  $R = 2,6$ . In diesem Falle ergibt sich nach Gleichung 5-3 eine Aspirationseffizienz der Sondenöffnung, die in Abbildung 5-8 dargestellt ist.

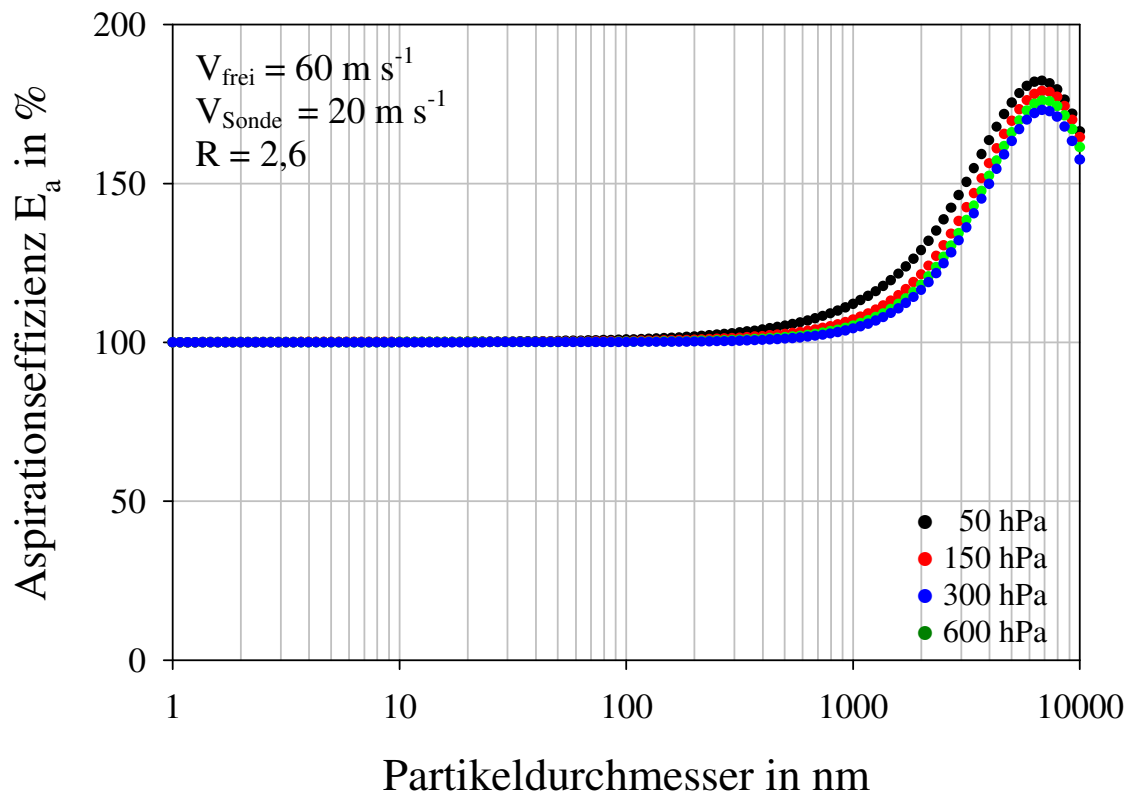


Abbildung 5-8: Berechnete Aspirationseffizienz der Diffusoröffnung der Probenahmesonde abhängig von Partikeldurchmesser und Druck für den Fall von subisokinetischer Probenahme mit  $R = 2,6$ .

In beiden Fällen kommt es zu einer subisokinetischen Probenahme. Im ersten Fall alleine durch die Diffusoröffnung des Probenahmekopfes. Im zweiten Fall erfolgt zusätzlich durch die Sonde eine subisokinetische Probenahme und somit eine deutlichere Übereffizienz der Aspiration oberhalb einer Partikelgröße von



$d > 200$  nm. Dieser Effekt wird bei einer Partikelgröße von  $d = 7 \mu\text{m}$  mit einer Aspirationseffizienz  $E_a$  von 180 % maximal. Für den ersten Fall liegt dieser Wert bei gleichem Partikeldurchmesser unter 130 %.

### B) Transmissionseffizienz

Das Design der Einlaßöffnung des Probenahmekopfes ist der hauptsächlich beeinflussende Faktor der Transmissionseffizienz. Prinzipiell gibt es zwei unterschiedliche Arten von Einlaßöffnungen. Für den COPAS-Einlaß ist diese Öffnung mit einer scharfen Kante versehen, im Gegensatz zu der zweiten Möglichkeit, einer stumpfen, abgerundeten Öffnung. Im Falle, daß die Partikel nach Eintritt in die Einlaßöffnung in einem zylindrischen Rohr, also mit gleich bleibendem Querschnitt weitergeführt werden, läßt sich die Effizienz der Transmission berechnen. Sie wird hauptsächlich durch Sedimentations- und Impaktionsverluste in der Grenzschicht der Rohrwände beeinflusst. Durch die isoaxiale Probenahme werden diese Verlusteffekte bereits vermindert (Hangal und Willeke, 1990).

Im Falle der hier vorliegenden sich konisch erweiternden Diffusoröffnungen läßt sich die Transmission nur experimentell bestimmen. Hermann (2000) beschreibt den experimentellen Nachweis der Transmission durch einen Diffusoreinlaß.

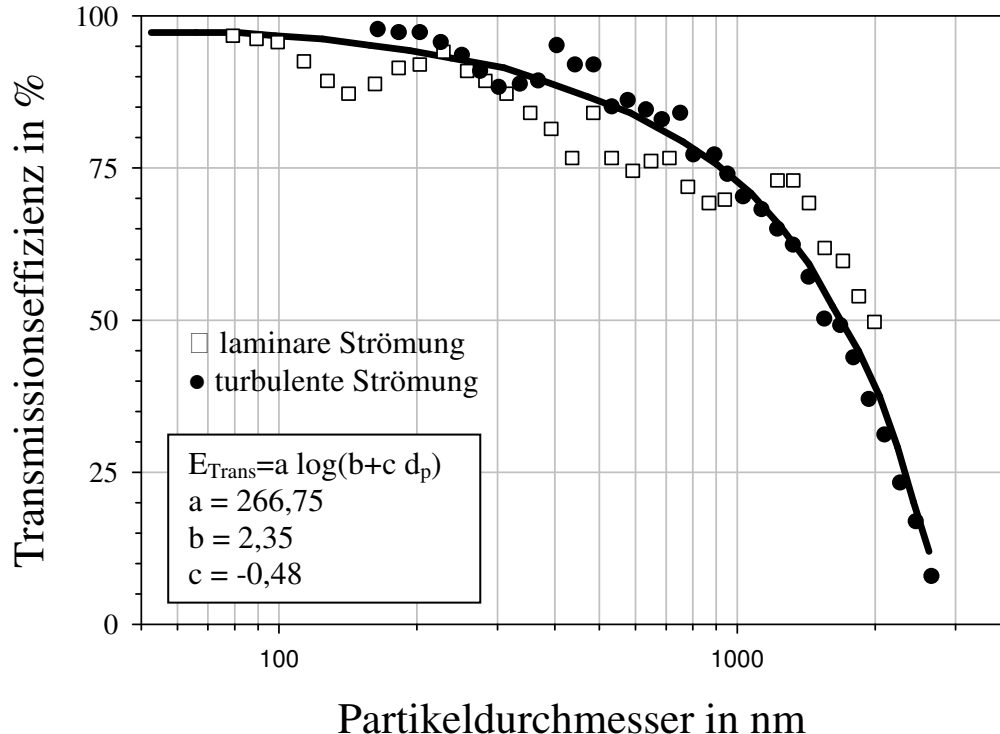


Abbildung 5-9: Transformierte mittlere Einlaß – Transmissionseffizienz für große Partikel. Die durchgezogene Linie zeigt eine logarithmische Fitfunktion zu beiden Datensätzen aus Hermann (2000).

Abbildung 5-9 zeigt ein Ergebnis für die Transmissionseffizienz aus Hermann (2000) für Partikel mit  $d > 50$  nm unter laminarer sowie turbulenter Strömung durch den Einlaß.

Hierbei wurde in Windkanalversuchen in den Fällen von laminarer ( $Re = 1452$ ) und turbulenter Strömung ( $Re = 2231$ ) die Partikelkonzentration im Windkanal ohne Einlaß-System gemessen und mit dem Ergebnis verglichen, das sich aus der Messung der Partikelkonzentration durch das Einlaß-System ergibt.

Dieser direkte Vergleich umfaßt alle Verluste von der Diffusoröffnung des Probenahmekopfes bis zum Meßinstrument. Nach Berechnung der Transportverluste durch die Aerosolleitung zum Meßinstrument kann auf die Transmission des Einlaß-Systems geschlossen werden.

Anhand von Abbildung 5-9 zeigt sich, daß die Transmission ab  $d > 200$  nm zunehmend durch Verluste vermindert wird, bis für  $d > 3$   $\mu$ m die Transmission gegen null geht. Außerdem scheint die Transmission in diesem Einlaß-System nahezu unabhängig davon zu sein, ob die Strömung laminarer oder turbulenter Art ist.

### C) Aspiration und Transmission des COPAS-Einlasses

Der Vergleich des Einlaß-Systems aus Hermann (2000) mit dem COPAS-Einlaß ist schwierig, und Rückschlüsse aus den Ergebnissen von Hermann (2000) auf den COPAS-Einlaß sind spekulativ. Die tatsächliche Charakteristik des COPAS-Einlasses bezüglich der Transmission kann ausschließlich experimentell bestimmt werden, indem ähnliche Windkanalstudien durchgeführt werden wie durch Hermann (2000).

Dennoch kann mit der Aspirationseffizienz aus Abbildung 5-7 und unter der Annahme einer ähnlichen Transmission wie in Abbildung 5-9 aus Hermann (2000) davon ausgegangen werden, daß in einer Größenordnung von  $1 \text{ nm} < d < 1 \text{ }\mu\text{m}$  alle Partikel aus der freien Strömung in den Probenahmekopf und bis zur Probenahmesonde gelangen. Dort erfolgt die Probenahme entweder nach der Kontinuitätsgleichung isokinetisch mit der Aspirationseffizienz von  $E_a = 1$ , oder mit einer überrepräsentativen Aspirationseffizienzen (Abbildung 5-8) ab einem Partikeldurchmesser von 200 nm, legt man das Ergebnis der Modellierung zugrunde. Die Größenverteilungen des stratosphärischen Hintergrundaerosols nach Deshler et al. (2003) (siehe Abbildung 2-1) sowie nach Thomas (2003) (Abbildung 2-2) zeigen für Partikelgrößen oberhalb von  $d = 500$  nm schnell abnehmende Partikelkonzentrationen. Für  $d = 1 \text{ }\mu\text{m}$  zeigen beide Ergebnisse niedrige Konzentrationen von  $10^{-3} \text{ cm}^{-3}$ . Das bedeutet, daß die Überschätzung durch subisokinetische Probenahme bei stratosphärischen Messungen vernachlässigt werden kann. Für Partikeldurchmesser von  $1 \text{ nm} < d < 200 \text{ nm}$  ist

die Probenahme unbeeinflusst durch Aspirations- und Transmissionsverluste. Im Größenbereich  $200 \text{ nm} < d < 1 \mu\text{m}$  heben sich im Falle subisokinetischer Probenahme die Effekte aus Aspiration und Transmission nahezu auf. Für den Fall der isokinetischen Probenahme nach der Kontinuitätsgleichung müssen Transmissionsverluste im COPAS-Einlaß mit 5 % (für  $d = 200 \text{ nm}$ ) bis 15 % (für  $d = 1 \mu\text{m}$ ) abgeschätzt werden.

#### D) Transporteffizienz

Die Bestimmung der Transporteffizienz des Einlaß-Systems beruht (wie in Kapitel 5.2.1) auf den Kalkulationen nach Willeke und Baron (1993) (Anhang A.1). Da Verluste durch gravitative Deposition bei Partikeln mit  $d < 1 \mu\text{m}$  kaum eine Rolle spielen, kommen für die hier relevante Größenordnung der Partikel ausschließlich Diffusionsverluste zum Tragen. Die Transporteffizienz von Partikeln durch die Rohrleitungen wird entsprechend Kapitel 5.2.1 berechnet. Die Länge der Aerosolleitung durch den Einlaßschaft beträgt 40 cm. Die graphische Darstellung dieser Berechnung ist in Abbildung 5-10 zu sehen.

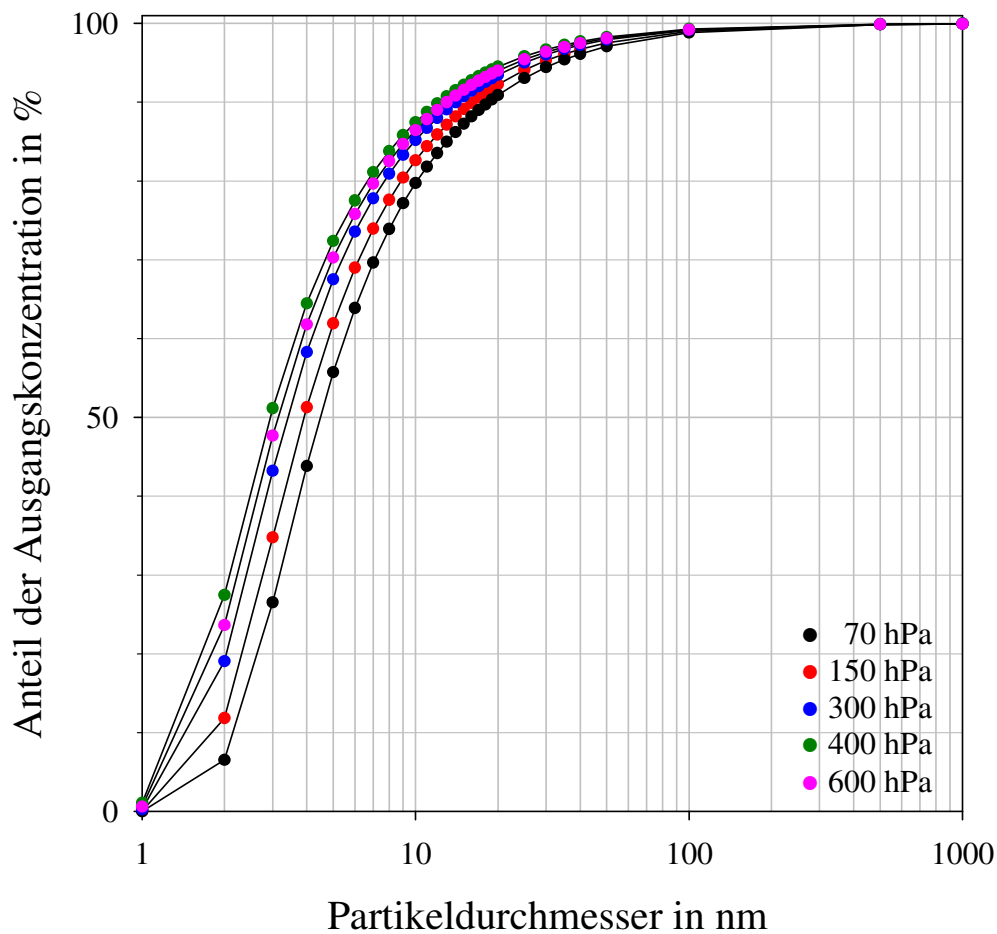


Abbildung 5-10: Berechnete Transporteffizienz der Aerosolleitung im COPAS – Einlaß abhängig vom Partikeldurchmesser und verschiedenen Druckbedingungen.

Wie zuvor treten die stärksten Diffusionsverluste bei geringem Druck auf und sind besonders in dem Partikelgrößenbereich von  $1 \text{ nm} < d < 20 \text{ nm}$  mit mehr als 10 % wirksam. Diese Verluste müssen bei den Messungen mit Geophysica berücksichtigt werden. Für Partikeldurchmesser von  $d = 10 \text{ nm}$  muß ein Verlust von 20 % und für  $d = 6 \text{ nm}$  bereits von 35 % alleine durch den COPAS-Einlaß einkalkuliert werden.

#### 5.2.4 Zusammenfassung: Gesamtverluste an Aerosolpartikeln

Für den Laborbetrieb sind die Verluste aufgrund von Diffusion dem Abschnitt 5.2.1 zu entnehmen.

Bei Flugzeugmessungen mit Geophysica kommen zusätzlich die Verluste durch das Einlaß-System zum Tragen (Abschnitt 5.2.3). Für den beheizten Kanal wirkt sich außerdem noch die Strecke der Aerosolvorheizung auf die Verluste von Partikeln in der Größenordnung von  $1 \text{ nm} < d < 1 \text{ }\mu\text{m}$  (Kapitel 5.2.2) aus.

Insgesamt ergibt sich für die drei unbeheizten Kanäle durch Multiplikation der einzelnen Effizienzen von Transport und Transmission die Gesamteffizienz des Partikeltransports durch alle Rohrleitungen bei Flugzeugmessungen, die in Abbildung 5-11 graphisch dargestellt ist.

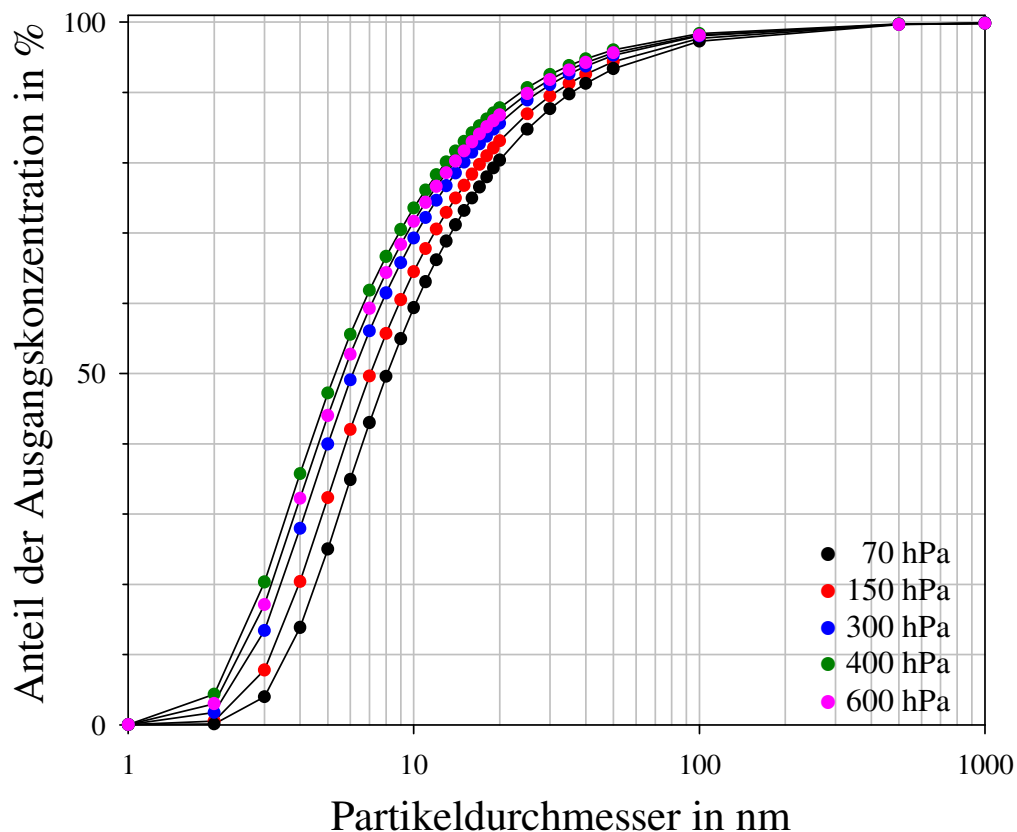


Abbildung 5-11: Berechnete Gesamteffizienz des Partikeltransports durch Rohrleitungen für die unbeheizten Kanäle abhängig vom Partikeldurchmesser und Druckbedingungen für COPAS-Messungen mit Geophysica.

In Tabelle 5-2 sind die Diffusionsverlustraten in Prozent für Partikel mit  $6 \text{ nm} < d < 1 \text{ }\mu\text{m}$  für fünf verschiedene Druckbedingungen eingetragen.

Druck in hPa	Partikeldurchmesser in nm														
	6	7	8	9	10	11	12	14	16	18	20	35	50	100	1000
70	65%	57%	50%	45%	41%	37%	34%	29%	25%	22%	20%	10%	7%	3%	<1%
150	58%	50%	44%	39%	35%	32%	29%	25%	22%	19%	17%	9%	6%	2%	<1%
300	51%	44%	39%	34%	31%	28%	25%	21%	19%	16%	14%	7%	5%	2%	<1%
400	44%	38%	33%	30%	26%	24%	22%	18%	16%	14%	12%	6%	4%	2%	<1%
600	47%	41%	36%	32%	28%	26%	23%	20%	17%	15%	13%	6%	4%	2%	<1%

Tabelle 5-2: Berechnete Diffusionsverlustraten durch die Gesamtleitung von der Probenahme bis zum COPAS-Instrument in Prozent abhängig von Druck und Partikeldurchmesser für drei unbeheizte COPAS-Kanäle.

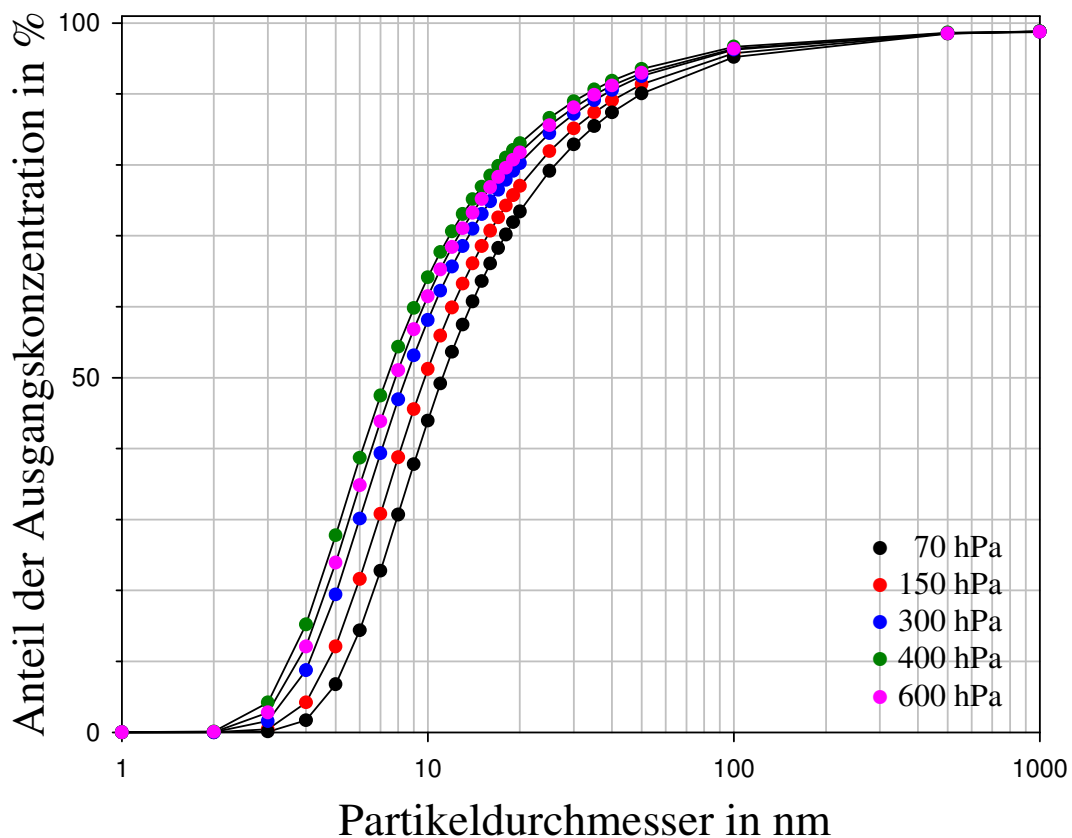


Abbildung 5-12: Berechnete Gesamteffizienz des Partikeltransports für den beheizten Kanal bei einer Heiztemperatur von  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , abhängig vom Partikeldurchmesser und Druckbedingungen für COPAS-Messungen mit Geophysica.

Die Gesamteffizienz des Partikeltransports für den beheizten Kanal mit einer Betriebstemperatur für die Aerosolheizung von 250 °C ist in Abbildung 5-12 graphisch dargestellt, die Werte der Verlustraten in Abhängigkeit von Partikeldurchmesser und Druck sind in Tabelle 5-3 zusammengefaßt.

Druck in hPa	Partikeldurchmesser in nm														
	6	7	8	9	10	11	12	14	16	18	20	35	50	100	1000
70	95%	90%	85%	79%	74%	69%	65%	57%	50%	45%	41%	23%	16%	7%	1%
150	91%	85%	78%	72%	67%	62%	58%	50%	45%	40%	36%	20%	14%	6%	1%
300	85%	78%	71%	65%	60%	55%	51%	44%	39%	35%	31%	17%	12%	6%	1%
400	78%	71%	64%	58%	53%	48%	45%	39%	34%	30%	27%	15%	10%	5%	1%
600	82%	74%	67%	61%	56%	51%	48%	41%	36%	32%	29%	16%	11%	5%	1%

*Tabelle 5-3: Diffusionsverlusten durch die Gesamtleitung von der Probenahme bis zum COPAS-Instrument in Prozent abhängig von Druck und Partikeldurchmesser für den mit 250 °C beheizten COPAS-Kanal.*

Der Vergleich mit den Diffusionsverlusten für die unbeheizten Kanäle (Tabelle 5-2) zeigt deutlich, daß der zusätzliche Rohrleitungsweg der Aerosolvorheizung maßgeblich zu Partikelverlusten beiträgt. Die aus Berechnungen resultierenden Ergebnisse für den beheizten COPAS-Kanal (Tabelle 5-3) lassen darauf schließen, daß für einen Partikeldurchmesser von  $d = 12$  nm bereits 50 % der Partikel (über alle Druckbedingungen gemittelt) auf dem Leitungsweg verloren gehen. Das gleiche Resultat ergibt sich für die unbeheizten Kanäle erst bei einem Partikeldurchmesser von  $d = 6$  nm.

Bei der experimentellen Bestimmung der partikelgrößenabhängigen Nachweiseffizienz  $\eta$  ( $d$ ) des COPAS-Instruments können die tatsächlichen Diffusionsverluste an den Leitungswänden bereits mit berücksichtigt werden, indem die Verwendung dieser Rohrleitungen bei den Laboruntersuchungen erfolgt.

### 5.3 Bestimmung der Nachweiseffizienz $\eta$ ( $d$ )

Für den Einsatz eines CPC bei flugzeuggestützten Messungen muß die Zähl- oder Nachweiseffizienz in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser  $\eta$  ( $d$ ) für verschiedene atmosphärische Druckbedingungen bekannt sein. Die Nachweiseffizienz eines CPC ergibt sich als Quotient der gemessenen Partikelanzahlkonzentrationen des CPC und der entsprechenden Ergebnisse eines Referenzinstruments.

Die Verwendung eines geeigneten Referenzinstruments und Kalibrier aerosols bildet die Voraussetzung zur Untersuchung der Nachweiseffizienz eines CPC.

Für kommerziell zu erwerbende Zähler, wie den CPC 3020 von TSI (TSI Incorporated, St. Paul, MN, USA), haben Heintzenberg und Ogren (1985), Dreiling und Jaenicke (1988), sowie Saros et al. (1996) Kalibrierexperimente beschrieben. Theoretische Berechnungen zur Nachweiseffizienz eines CPC finden sich bei Zhang und Liu (1990). Für die Kalibrierung der CPC-Modelle 3025 und 3760 (TSI) ist auf Cofer et al. (1998) zu verweisen, die allerdings nur bei einem einzigen Systemdruck von 213 hPa durchgeführt wurde. Eine weitere Charakterisierung des CPC-Modells 3760 (TSI) wurde von Noone und Hansson (1990) im Druckbereich von 1000-160 hPa beschrieben. Sehr umfassende Studien über die Bestimmung der Nachweisgrenzen eines CPC finden sich bei Zhang und Liu (1991) und Hermann und Wiedensohler (2001). Letztere beschreiben die Kalibrierung eines für Flugzeugmessungen modifizierten CPC-Modells von TSI (Modell 7610).

Eingehende Studien über die Erzeugung von sehr reinen monodispersen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Partikeln als Kalibrier aerosol stellen Middelbrook et al. (1997) und Knopf et al. (2001) vor.

Mit einem DMPS-System (Differential Mobility Particle Sizer) in Kombination mit einem CPC Modell 3010 (TSI) wurden Experimente bei stratosphärischen Temperatur- und Druckbedingungen an der AIDA-Aerosolkammer des Forschungszentrums Karlsruhe von Seifert et al. (2004) beschrieben.

Für die Erzeugung von Partikeln mit  $d < 100$  nm wurde bei der Kalibrierung des COPAS-CPC auf die Verwendung von Aerosolgeneratoren zurückgegriffen, bei denen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Partikel durch Beheizen eines Reservoirs auf 100-200 °C erzeugt werden. Durch homogene Nukleation und Koagulationsprozesse formieren sich die Partikel aus der Dampfphase über der Flüssigkeitsoberfläche. Im Anschluß wird ein DMA (Differential Mobility Analyzer) zur Größenseparierung des zunächst polydispersen Aerosols eingesetzt. Als Referenzinstrument zur Bestimmung von  $\eta(d)$  diente hierbei ein CPC TSI-Modell 3025.

Eine weitere Möglichkeit, die bei einer späteren Bestimmung der Nachweiseffizienz des COPAS-CPC verwendet wurde, ist die Generierung von Silber- oder Goldpartikeln in diesem Größenbereich. Hierbei wird ein Reservoir des jeweiligen Metalls mit einem Nukleationsofen auf Temperaturen von über 1000 °C erhitzt. Auch hier wurde ein DMA für die Größenseparierung der Partikel verwendet sowie ein Aerosolelektrometer als Referenzzähler.

### **5.3.1 Erste Bestimmung von $\eta(d)$**

Zunächst wurden Versuche unternommen, die Nachweiseffizienz von COPAS mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Partikeln rückwirkend für das EUPLEX-Projekt und

ENVISAT-Validierungen in Forli und in Kiruna (Kapitel 6) zu bestimmen. Bei dieser ersten Charakterisierung von COPAS wurde ein Versuchsaufbau verwendet, der in Abbildung 5-13 skizziert ist.

#### Aufbau:

Gereinigte Preßluft wurde durch den Aerosolgenerator und einen DMA (TSI-Modell 3085, Nano-DMA) geleitet. Bei dem Aerosolgenerator (Böttger, 2000; Middlebrook et al., 1997) handelt es sich um einen beheizbaren Aluminiumblock, in dessen Inneren sich eine Glaskapillare befindet. Die Kapillare ist um ca.  $160^\circ$  gewinkelt, und in dem dadurch entstehenden Scheitel befindet sich das Reservoir für die Schwefelsäure. Durch Beheizen des Aluminiumblocks wird polydisperses Aerosol über der Flüssigkeitsoberfläche generiert und von dem Trägergas weitertransportiert. In dem gesättigten Milieu über dem Flüssigkeitsreservoir nukleieren die Dampfmoleküle zu Aerosolpartikeln.

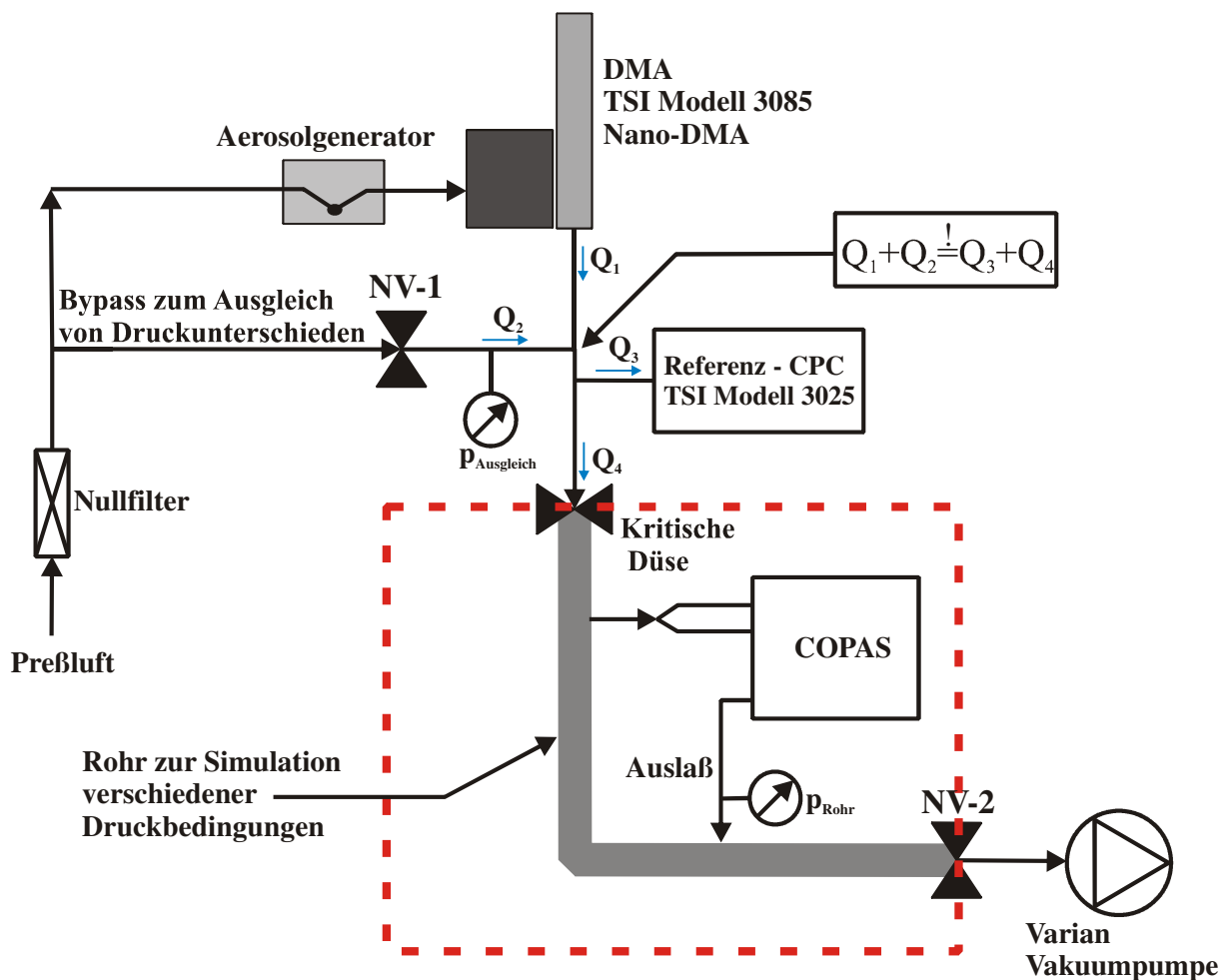


Abbildung 5-13: Aufbau zur Charakterisierung von COPAS rückwirkend in Hinblick auf die EUPLEX- Kampagne. Der Unterdruckteil des Aufbaus ist rot umrandet.



Im DMA werden die Partikel mit einer radioaktiven  $\beta$ -Quelle (Krypton,  $^{85}\text{Kr}$ ) in ein Boltzmannsches Ladungsgleichgewicht gebracht. Daraus resultiert eine bekannte Fraktion elektrisch einfach und mehrfach geladener Partikel. Im Hochspannungsfeld des DMA erfolgt die Größenseparierung der Partikel anhand ihrer elektrischen Mobilität (TSI Incorporated, 2001). Danach steht elektromobil monodisperses Aerosol zur Kalibrierung zur Verfügung.

Als Referenz-Instrument, anhand dessen die Kalibrierung erfolgte, stand hierbei ein kommerzieller CPC (TSI Incorporated, Modell 3025) zur Verfügung. Er wurde hinter die Zusammenführung aus DMA- und Bypassfluß integriert. Dieser Bypassfluß sollte auftretende Druckunterschiede in den Leitungen ausgleichen, so daß der Referenz-CPC unter Normaldruckbedingung arbeitete. Mit einem Nadelventil (NV-1) wurde der Bypassfluß geregelt und über einen Drucksensor  $p_{\text{Ausgleich}}$  kontrolliert.

Die Simulation der verschiedenen Druckbedingungen für das COPAS-Instrument erfolgte in einem Rohr mit einer Länge von etwa 1,5 m und einem Durchmesser von 5 cm. Durch eine kritische Düse am Eingang und über ein Nadelventil (NV-2) am Ausgang des Rohrs, an das eine Vakuumpumpe (Varian Incorporated, Modell: SH 100 Hermetic Single Scroll Pumpe) angeschlossen war, wurden die verschiedenen Druckbedingungen eingestellt. Die kritische Düse wurde so gewählt, daß ein konstanter Volumenstrom von ca.  $3,4 \text{ l min}^{-1}$  in das Rohr gelangt. Das Rohr hat zwei Anschlüsse für ein COPAS-Instrument. Beide Anschlüsse enden im Inneren des Rohrs und sind im Zentrum des Luftstroms entweder in oder gegen die Strömungsrichtung gebogen. Ersterer dient als Abgriff und Aerosoleinlaß für COPAS und weist gegen die Strömungsrichtung innerhalb des Rohres. Die Probenahme aus der Strömung im Rohr erfolgt nicht isokinetisch. Der Aerosoleinlaß innerhalb des Rohrs ist nicht mit einem Diffusor ausgestattet, es handelt sich bei dem Aerosolabgriff um eine Rohrleitung mit gleichbleibendem Innendurchmesser von 4 mm, was eine mögliche Fehlerquelle bei dieser Kalibrierung darstellt, wie in der folgenden Fehleranalyse erläutert wird.

Durch den zweiten Anschluß wird das Abgas von COPAS wieder in das Rohr geleitet und von der Pumpe abgesaugt, daher ist dieses Anschlußrohr in Strömungsrichtung innerhalb des Rohres gebogen.

Durch die druckdicht kontaktierten Rohrleitungen des COPAS-Instruments herrschen innerhalb des COPAS-Systems überall die gleichen simulierten Druckbedingungen. Die automatische Flußsteuerung des COPAS paßt den Volumenstrom durch das Gerät den der jeweiligen Flughöhe entsprechenden Druckbedingungen an.

Durchführung:

Mit den für die EUPLEX-Kampagne gewählten Einstellungen für  $\Delta T$  (Tabelle 5-4) wurde die Kalibrierung für beiden COPAS-Instrumente, die im folgenden durch die Bezeichnung COPAS I und COPAS II unterschieden werden, unter verschiedenen Druckbedingungen durchgeführt.

Dabei wurde COPAS II mit Butanol als Kondensationsmedium betrieben, da dies dem Einsatz in Forli und Kiruna entsprach. COPAS I konnte erst ab der zweiten Hälfte der EUPLEX-Kampagne zum Einsatz gebracht werden, wobei hier erstmals auch FC-43 als Betriebsmedium verwendet wurde (Flug vom 16.03.2003).

	COPAS II		COPAS I	
	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 1	Kanal 2
$T_{\text{Sat}}$ in °C	32		28	
$T_{\text{Cond}}$ in °C	2		-2	
$\Delta T$ in °C	30		30	

*Tabelle 5-4: Betriebstemperaturen der COPAS-Kanäle während des EUPLEX-Projektes zur Bestimmung der Nachweiseffizienz.*

Mit entsprechenden Betriebstemperaturen aus Tabelle 5-4 wurde für COPAS I, betrieben mit FC-43, ebenfalls eine Kalibrierung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Partikeln bei verschiedenen Druckbedingungen vorgenommen.

Ergebnisse:

Abbildung 5-14 zeigt die Nachweiseffizienz von COPAS II mit Butanol. In Abbildung 5-14 sind links die Daten zu Kanal 1 und im rechten Graphen die Daten von Kanal 2 von COPAS II aufgetragen. Die Zähleffizienzen wurden bei drei verschiedenen Druckbedingungen, 200 hPa (rot), 120 hPa (grün) und 70 hPa (schwarz) bestimmt. Die Messung bei 70 hPa wurde auch für Kanal 1 durchgeführt. Wegen der zu geringen Anzahl an erzeugten Partikeln bei dieser Kalibrierung und des daraus resultierenden statistischen Fehlers ist diese Auswertung nicht dargestellt.

Die untere Nachweisgrenze der Kanäle wird als  $d_{50}$  angegeben, also der Partikeldurchmesser, bei dem die Effizienz des Zählers 50 % beträgt. Die aus dieser Kalibrierung resultierenden  $d_{50}$  mit dem Fehler  $\Delta d_{50}$  finden sich in Tabelle 5-5.

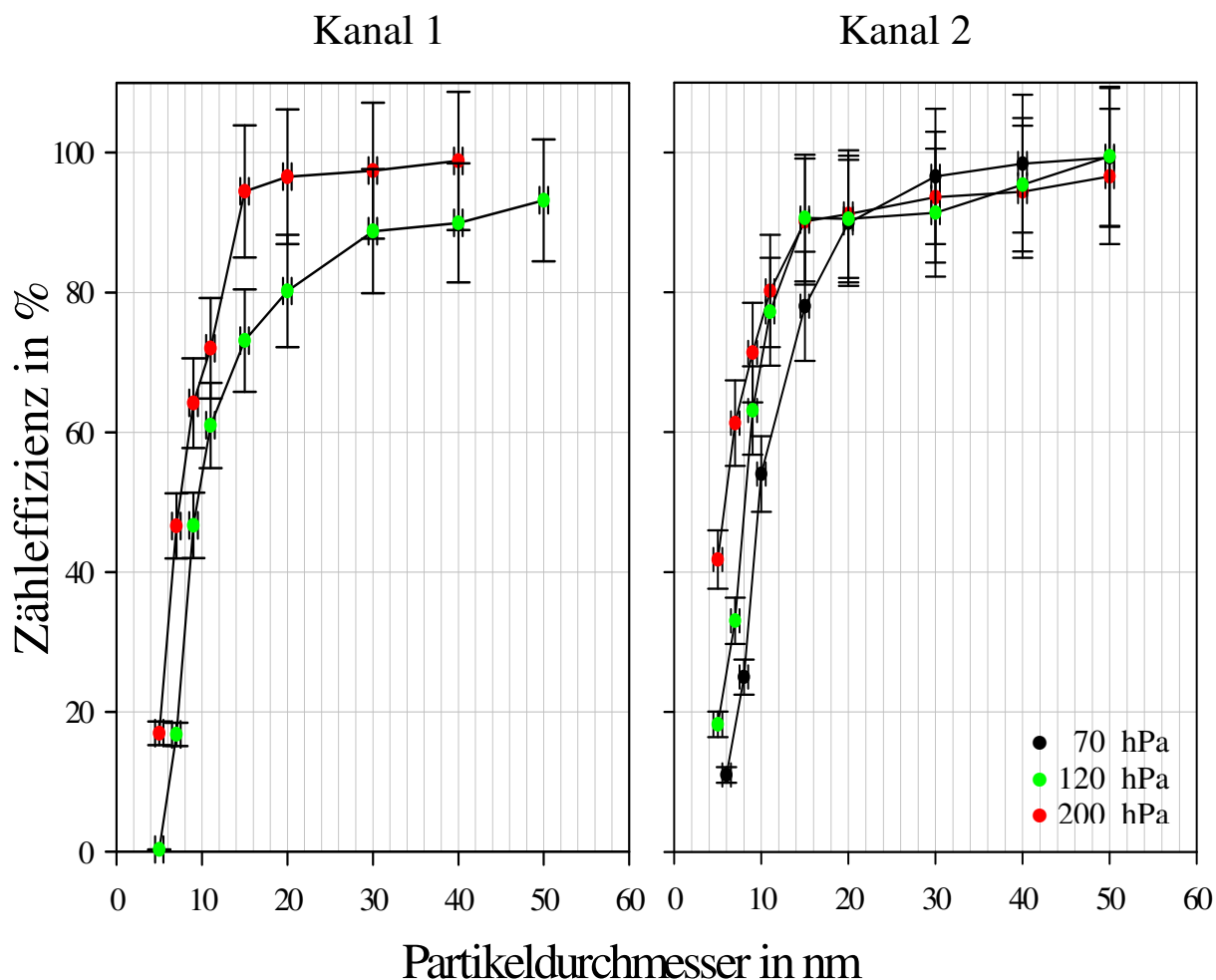


Abbildung 5-14: Zählereffizienz von COPAS II bei dem EUPLEX-Projekt mit Butanol für verschiedene Druckbedingungen, 200 hPa (rot), 120 hPa (grün) und 70 hPa (schwarz). Die Kalibrierung erfolgte mit  $H_2SO_4$ - $H_2O$ -Partikel. Links die Daten für Kanal 1, rechts die Daten für Kanal 2.

Druck $p_{\text{Syst}}$	COPAS II	
	Kanal 1	Kanal 2
70 hPa	-	$9,7 \pm 1,6$ nm
120 hPa	$9,5 \pm 2,4$ nm	$8,1 \pm 1,7$ nm
200 hPa	$7,4 \pm 2,2$ nm	$5,8 \pm 2$ nm

Tabelle 5-5:  $d_{50} \pm \Delta d_{50}$  der beiden Kanäle von COPAS II (Butanol) bei der EUPLEX-Kalibrierung für verschiedene Druckbedingungen.

In Abbildung 5-15 sind die Ergebnisse der Kalibrierung von COPAS I mit FC-43 als Betriebsmedium bei vier verschiedenen Druckbedingungen graphisch dargestellt. Außerdem wurde für diese Kalibrierung FC-43 als

Kondensationsmedium für COPAS I verwendet. Die daraus resultierenden Werte für  $d_{50} \pm \Delta d_{50}$  sind in Tabelle 5-6 zusammengefaßt.

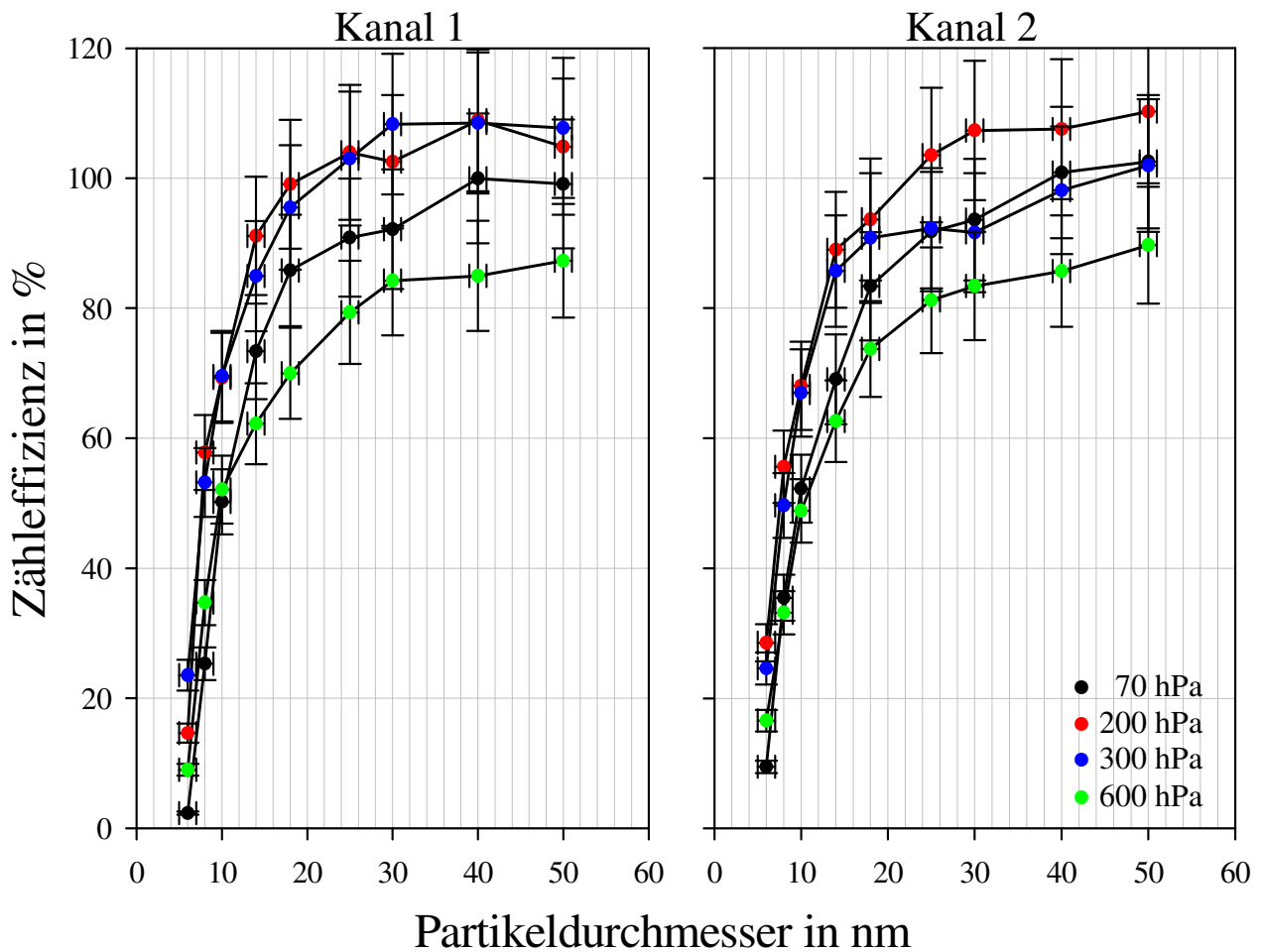


Abbildung 5-15: Zählereffizienz von COPAS I bei dem EUPLEX-Projekt mit dem Betriebsmedium FC-43 für verschiedene Druckbedingungen, 600 hPa (grün), 300 hPa (blau), 200 hPa (rot) und 70 hPa (schwarz). Die Kalibrierung erfolgte mit  $H_2SO_4-H_2O$ -Partikel. Links die Daten für Kanal 1, rechts für Kanal 2.

Druck $p_{\text{Syst}}$	COPAS I	
	Kanal 1	Kanal 2
70 hPa	$10 \pm 0,9$ nm	$9,7 \pm 1,1$ nm
200 hPa	$7,6 \pm 0,7$ nm	$7,6 \pm 0,9$ nm
300 hPa	$7,8 \pm 1,7$ nm	$8 \pm 1,1$ nm
600 hPa	$9,8 \pm 0,8$ nm	$10,3 \pm 1,9$ nm

Tabelle 5-6:  $d_{50} \pm \Delta d_{50}$  der beiden Kanäle von COPAS I (FC-43) bei der EUPLEX-Kalibrierung für verschiedene Druckbedingungen.

Die mittleren Nachweiseffizienzen von COPAS I mit FC-43 als Betriebsmedium zeigen, daß die Verwendung des FC-43 für den Betrieb in Höhen der OT/US wesentliche Vorteile mit sich bringt. Die vergleichsweise geringe Variabilität von  $\eta(d)$  um den  $d_{50}$  bei verschiedenen Druckbedingungen von 70-300 hPa weist auf ein druckstabileres Verhalten bei der Partikelaktivierung in der Kondensorkammer hin. Die Variabilität von  $\eta(d)$  bei COPAS II mit Butanol ist an dieser Stelle deutlich ausgeprägter.

Auch Hermann et al., (2005) diskutieren die unterschiedlichen Eignungen von Butanol und FC-43 mit dem Fazit, daß sich FC-43 bei Druckbedingungen unterhalb von 300 hPa wesentlich besser zur Aktivierung der Aerosolpartikel in einem CPC eignet als Butanol. Der Einsatz von Butanol ist hingegen bei einem Druck zwischen 300-1000 hPa zu bevorzugen. Das hängt mit der längeren Molekülkette des FC-43 im Vergleich zu Butanol zusammen. Somit ist der Diffusionskoeffizient des FC-43 geringer und die Aktivierung von Aerosolpartikeln bei niedrigem Druck besser. Weil die Messungen von COPAS mit Geophysica überwiegend in dem Druckbereich von 70-300 hPa durchgeführt werden, wurde der Einsatz von FC-43 für die folgenden Geophysica-Kampagnen vorgezogen.

Außerdem ist anhand der Abbildungen 5-14 und 5-15 zu erkennen, daß die maximale Effizienz der Einzelkanäle oberhalb eines Partikeldurchmessers von  $d = 30$  nm unter den verschiedenen Druckbedingungen eine hohe Variabilität um den zu erwartenden Maximalwert von 100 % aufweist. Es kommt teilweise zu einer Übereffizienz von 108 % (Abbildung 5-15) oder einer Nachweiseffizienz, die deutlich unterhalb von 100 % liegt (Abbildung 5-14). Insbesondere für die Messungen bei 600 hPa (Abbildung 5-15) ergibt sich eine maximale Nachweiseffizienz der Einzelkanäle von COPAS I bei einem Partikeldurchmesser von  $d = 50$  nm mit etwa 88 %. Dies resultiert zum einen daraus, daß die Kalibrierung dieser Nachweiseffizienzen lediglich anhand einer Stichprobe für jeden Partikeldurchmesser durchgeführt wurde, zum anderen sind hierfür die möglichen Fehlerquellen des Versuchsaufbaus zu berücksichtigen.

#### Fehleranalyse:

Die Durchführung dieser Kalibriermessung konnte nicht wiederholt werden. Insofern liegt mit den oben aufgeführten Messungen ausschließlich eine Stichprobe vor. Dies und die möglichen Fehlerquellen des Aufbaus aus Abbildung 5-13, wie z.B. die anisokinetische Probenahme innerhalb des Druckrohrs, erfordern eine Fehlerabschätzung.

In den Abbildungen 5-14 und 5-15 sind die verschiedenen Stichprobenwerte für  $\eta(d)$  mit Fehlerbalken versehen. Der Abszissen-Fehler ergibt sich aus der

Präzision des DMA. Die sogenannte DMA-Breite  $\Delta Z(d)$ , beschrieben durch die Transferfunktion in Abhängigkeit von der elektrischen Mobilität der Partikel, wirkt sich darauf aus, daß die ausgegebenen Aerosolpartikel nicht von einheitlicher Größe, also nicht vollständig monodispers sind. Die Größe dieser Partikel weist vielmehr eine gewisse Variabilität um den eingestellten mittleren Durchmesser auf. Die Transferfunktion ist als die Wahrscheinlichkeit definiert, mit der in den DMA mit einer elektrischen Mobilität  $Z(d)$  eintretende Aerosolpartikel als monodisperses Aerosol austreten (TSI Incorporated, 2001; hierzu verweisend auf Knutson und Whitby, 1975).

Die Transferfunktion in Abhängigkeit von der elektrischen Mobilität der Aerosolpartikel stellt sich als Gaußfunktion mit dem entsprechenden Partikeldurchmesser als Maximum dar. In der Literatur wird diese Funktion oft auch durch eine Dreiecksfunktion angenähert (Abbildung 5-16). Bei abnehmendem Systemdruck flacht diese Funktion ab und wird aufgrund zunehmender Diffusion breiter (Stolzenburg, 1988).

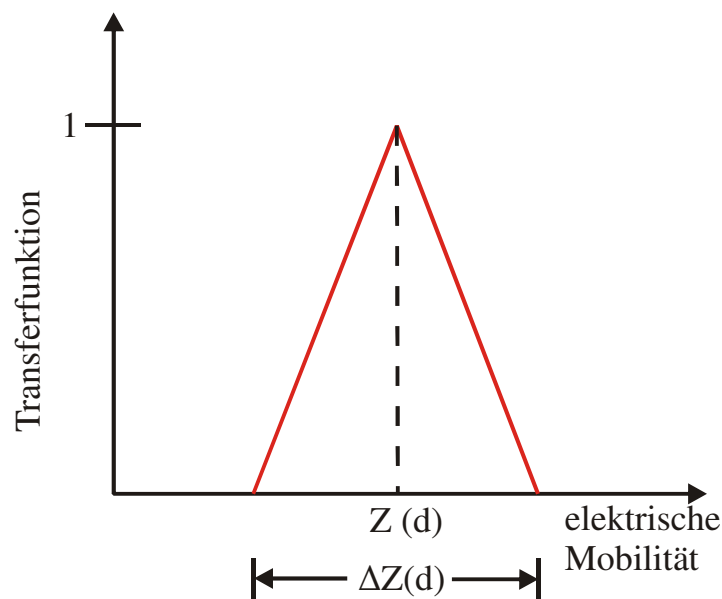


Abbildung 5-16: Transferfunktion des DMA aus TSI Incorporated (2001) nach Knutson und Whitby (1975).

Als maßgeblicher Abszissen-Fehler der COPAS-Effizienzkurven geht die für  $\Delta Z(d)$  entsprechende maximale Breite bei halber Höhe der Transferfunktion ein. Die maximale DMA-Breite wird durch Gleichung 5-7 beschrieben:

**Gleichung 5-7:**

$$\Delta Z(d) = \frac{Q_{\text{Probenluft}}}{Q_{\text{Mantelluft}}} Z(d),$$

wobei:

$Z(d)$  = die elektrische Mobilität der Partikel ausgewählter Größe

$Q_{\text{Probenluft}}$  = Fluß der Probenluft im DMA

$Q_{\text{Mantelluft}}$  = Fluß der Mantelluft im DMA

Abhängig vom Partikeldurchmesser und dem Flußverhältnis aus Proben- und Mantelluft im DMA läßt sich diese Breite oder auch Transferfunktion des DMA bestimmen (Knutson und Whitby, 1975). Der Fehler anhand der Transferfunktion ist in der hier durchgeführten Betriebsart des DMA unter Normalbedingungen relativ klein. Weiterhin geht bei dieser Kalkulation noch der Fehler in den Flüssen selbst ein, wodurch insgesamt ein Abszissen-Fehler von  $\pm 0,5$  nm für die Effizienzkurven der COPAS-Kalibrierung bestimmt wurde.

Der Ordinaten-Fehler bezieht mögliche systematische Fehlerquellen mit ein. Der Referenz-CPC in der Konfiguration aus Abbildung 5-13 zählt unter Normaldruckbedingungen, während für COPAS nach einer kritischen Düse verschiedene atmosphärische Druckbedingungen simuliert werden. Deshalb und aufgrund der Länge der Rohrleitungen geht ein Teil des Aerosols auf dem Weg zwischen Referenz-CPC und COPAS aufgrund von Diffusion verloren (Kapitel 5.2.1). Vermutlich impaktiert auch ein erheblicher Anteil der Partikel vor Eintritt in das Unterdruckrohr auf der kritischen Düse.

Schließlich erfolgt die Probenahme innerhalb des Unterdruckrohrs anisokinetisch, was eine weitere mögliche Fehlerquelle bei dieser Kalibrierung darstellt. Die Variabilität des Volumenstroms und der Druckmessung durch COPAS können eine Über- oder Unterschätzung der Stichprobe bewirken.

Ein weiterer Punkt, der bei dieser Kalibrierung nicht ausgeschlossen werden kann, ist eine mögliche inhomogene Partikelverteilung in den Leitungen, wodurch unterschiedliche Werte zwischen den Einzelkanälen zustande kommen können. Die Einzelbeiträge dieser möglichen Fehlerquellen des Versuchsaufbaus zu dem Gesamtfehler können nicht eindeutig bestimmt werden. Anhand der Variabilität der gemessenen maximalen Nachweiseffizienz um den zu erwartenden Maximalwert von 100 % (Abbildungen 5-14 und 5-15) scheint die Abschätzung eines Ordinaten-Fehlers bei dieser Messung von insgesamt  $\pm 10$  % realistisch.

Der  $d_{50}$  ist der Durchmesser, bei dem die Nachweiseffizienz  $\eta = 0,5$  des CPC beträgt. Das heißt, daß 50 % der Partikel dieser Größe durch die Übersättigung im Instrument aktiviert und detektiert werden. Der  $d_{50}$  wird allgemein auch als untere Nachweisgrenze eines CPC angegeben. Zur Bestimmung des  $d_{50}$  wurde daher zwischen zwei Stichprobenwerten, von denen einer unter 50 % und der

andere darüber liegt, eine lineare Interpolation für  $\eta(d)$  durchgeführt. Diese Vorgehensweise resultiert aus der Überlegung, daß eine lineare Interpolation zwischen diesen beiden Punkten an der ansteigenden Flanke der Effizienzkurve einen geringeren Fehler erzeugt als eine Polynom-Parametrisierung über die Gesamtheit oder mehrere Punkte der Messung. Zur Veranschaulichung der Vorgehensweise dient Abbildung 5-17.

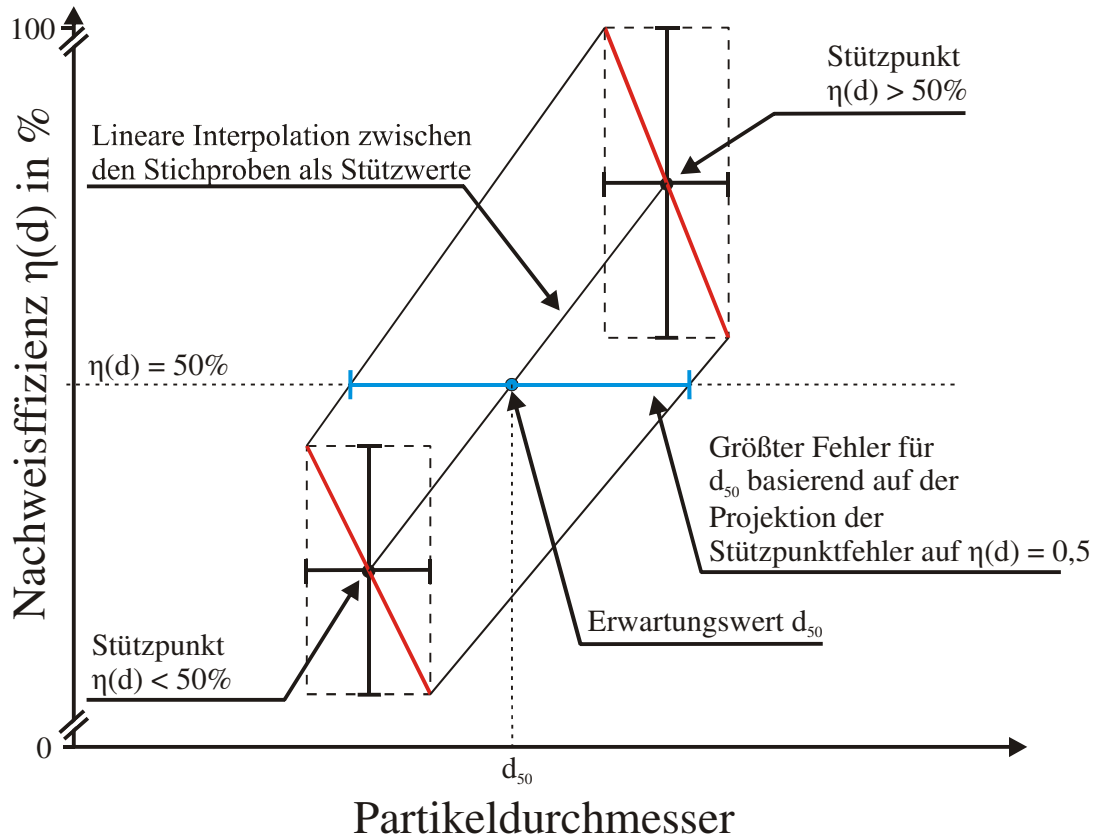


Abbildung 5-17: Skizze zur Verdeutlichung des statistischen Verfahrens zu Bestimmung des Erwartungswertes  $d_{50}$  und dessen größter Fehler als Projektion der Stützpunktfehler auf  $\eta=0,5$ .

Die Erwartungswerte für  $d_{50}$  aus der linearen Interpolation sind in den Tabellen 5-5 und 5-6 basierend auf den Stützpunkten  $\eta(d) < 50\%$  und  $\eta(d) > 50\%$  aufgeführt. Für  $d_{50}$  wurde der größte anzunehmende Fehler aus den Eckpunkten der Fehlerrechtecke gebildet, die durch den Abszissen- und Ordinaten-Fehler der Stützpunkte aufgespannt werden. Die Projektion der maximalen Erstreckung beider Fehlerrechtecke auf die Gerade  $\eta = 50\%$  ergibt den größten anzunehmenden Fehler für  $d_{50}$ .

### 5.3.2 Bestimmung von $\eta(d)$ für die TROCCINOX-Kampagne

Die Kalibrierung fand in Zusammenarbeit mit dem Institut für Troposphärenforschung in Leipzig mit deren Standardaufbau nach Hermann und



Wiedensohler (2001) statt. Der dort entwickelte und intensiv getestete Kalibrierstand wurde bereits für mehrere umfangreiche Kalibrierungen von flugzeuggestützten CPC anhand eines Aerosolelektrometers (AE) eingesetzt (Hermann und Wiedensohler, 2001 und Hermann et al., 2005). Vor allem wegen der Vergleichbarkeit der erhaltenen Daten wurde die TROCCINOX-Kalibrierung der COPAS-Instrumente in Leipzig durchgeführt. Ein weiterer Vorteil des Leipziger Kalibrierstandes besteht in der Verwendung von Silberpartikeln als Kalibrier aerosol.

Das Erzeugen von Silberpartikeln bietet im Vergleich zur Generierung von  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Partikeln entscheidende Vorzüge in der Handhabung.

Die Silberpartikel werden nach Verlassen eines Nukleationsofens nochmals erhitzt. Durch dieses erneute Schmelzen (Sintern) im luftgetragenen Zustand wird gewährleistet, daß die Partikel eine sphärische Form annehmen, wie es bei Flüssigpartikeln der Fall ist. Im Gegensatz zu  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Partikeln sind die Silberpartikel nahezu inert. Schwefelsäureaerosol ist dagegen sehr reaktionsfreudig und verändert durch Verunreinigungen seine physikalischen Eigenschaften, wie z.B. leichtes Anwachsen durch Aufnahme von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), was bei der anschließenden Kalibrierung zu Verfälschungen führen kann. Außerdem können Silberpartikel auch bei Druckbedingungen von  $p < 100$  hPa in ausreichend hoher Anzahl von mehr als  $1000 \text{ cm}^{-3}$  erzeugt werden, um eine für die statistische Auswertung akzeptable Konzentration zu gewährleisten.

Daher wurde für die zweite Charakterisierung von beiden COPAS-Instrumenten Silberpartikel zur Kalibrierung verwendet.

#### Aufbau:

Der Versuchsaufbau (Abbildung 5-18) setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Rot umrandet ist der Teil, der für die Experimente unter verschiedene Systemdrücke gesetzt wird. Im davor angeschlossenen Teil werden die Partikel generiert. Das geschieht im ersten Ofen, der mit etwa  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  betrieben wird. Hier verdampft Silber aus dem Reservoir, und durch homogene Nukleation formiert sich polydisperses Aerosol aus der Gasphase. Ein Luftstrom von  $1,5$  Standardlitern pro Minute ( $\text{Sl min}^{-1}$ ) transportiert die Partikel weiter. Vor dem Sinterofen wird der Luftstrom mit weiteren  $1,5 \text{ Sl min}^{-1}$  reiner Luft verdünnt. Im zweiten, mit etwa  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  betriebenen Sinterofen werden die Silberpartikel erneut geschmolzen. Der Zweck dieses Verfahrens ist, den Partikeln die aerodynamischen Eigenschaften von Flüssigaerosol zu verleihen.

In der Verdünnungsstufe wird ein Teil des Luftstroms abgezweigt, gefiltert und dem Hauptstrom erneut zugeführt. Durch Einstellung der Ventile wird eine Verdünnung des Aerosolstroms mit gereinigter Luft erreicht. Anschließend

werden  $2 \text{ Sl min}^{-1}$  aus dem Aerosolstrom wieder entfernt, so daß schließlich ein Volumenstrom von  $1 \text{ Sl min}^{-1}$  für die Kalibrierung im Unterdruckteil zur Verfügung steht.

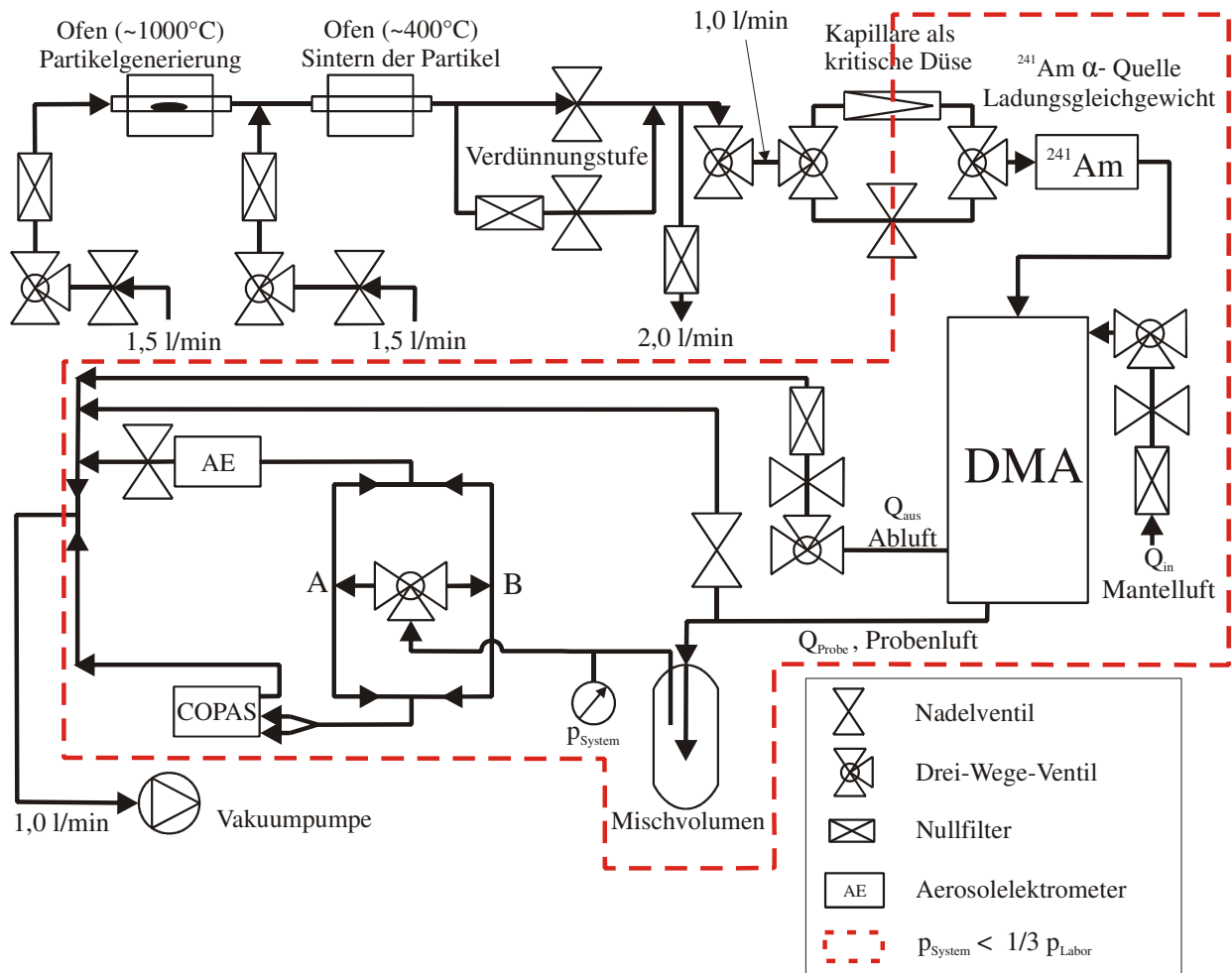


Abbildung 5-18: Kalibrieraufbau zur Charakterisierung von COPAS am IFT Leipzig nach Hermann und Wiedensohler (2001): Alle Flüsse sind unter Standardbedingungen angegeben.  $Q_{in}$  entspricht dem Betrag nach  $Q_{aus}$  und hängt wie  $Q_{Probe}$  von dem jeweiligen Systemdruck ab. Rot umrandet sind die Teile des Systems, für die  $p_{System} < 1/3 p_{Labor}$ . Zur Druckreduzierung wird eine Kapillare als kritische Düse verwendet.

Die Druckminderung erfolgt durch eine Kapillare als kritische Öffnung. Um den Druck des Systems langsam herunterzufahren, wird erst über einen Bypass ein Ventil geregelt. Erst nach Einstellen der korrekten Flüsse und Druckbedingungen wird die Kapillare durch Umlegen beider Drei-Wege-Ventile ins System integriert.

Bei dem Leipziger Kalibrierstand werden die Aerosolpartikel mit einer radioaktiven  $\alpha$ -Quelle, ( $^{241}\text{Am}$ ) in das Boltzmannsche Ladungsgleichgewicht gebracht. Die Größenseparierung der Partikel erfolgt wieder im Hochspannungsfeld eines DMA anhand ihrer elektrischen Mobilität abhängig

von der aktueller Temperatur, dem Systemdruck und dem Volumenstrom. Bei dem hier verwendeten DMA handelte es sich um ein vom IFT angefertigtes Exemplar. Dabei wird der Aerosolstrom mittels Mantelluft durch das Hochspannungsfeld geführt. Diese Mantelluft gelangt nach der Filterung von außen in das System. Der gleiche hierbei zugeführte Anteil des Luftstroms wird nach Verlassen des DMA dem Gesamtstrom wieder entzogen. Zur Kalibrierung wird im weiteren der erneut verdünnte Aerosol- oder Probenstrom verwendet. Die Flüsse von Mantelluft und Probenluft stehen in einem bestimmten Verhältnis (Tabelle 5-7) zueinander. Dieses dient der optimalen Ausbeute monodispersen Aerosols einer bestimmten Größe, abhängig vom Innendruck des Systems. Das heißt, falsche Flußverhältnisse vergrößern den Fehler in der ausgegebenen Partikelgröße und verringern die Anzahl der Partikel, die anschließend zur Kalibrierung zur Verfügung stehen.

Systembedingungen				Standardbedingungen	
$P_{\text{System}}$ [hPa]	$T_{\text{Labor}}$ [°C]	$Q_{\text{Mantel}}$ [l min <sup>-1</sup> ]	$Q_{\text{Probe}}$ [l min <sup>-1</sup> ]	$Q_{\text{Mantel}}$ [Sl min <sup>-1</sup> ]	$Q_{\text{Probe}}$ [Sl min <sup>-1</sup> ]
70	22	6	1	0,384	0,064
300	22,5	8	1,3	2,189	0,356

*Tabelle5-7: Werte für DMA- Flußverhältnisse unter System- und Standardbedingungen.*

In einem Mischvolumen soll der Probenstrom turbulent verwirbelt werden. Hermann und Wiedensohler (2001) beschreiben die Verwendung dieses Mischvolumens, um eine möglichst homogene Verteilung des Aerosols über den gesamten Rohrquerschnitt zu erreichen. Um eine inhomogene Verteilung innerhalb der Rohrleitungen auszuschließen, wird außerdem auch folgender Teilaufbau verwendet: Der Probenstrom wird durch einen Drei-Wege-Ventil auf zweierlei Arten weitergeleitet. Entweder über den Weg A oder über den Weg B. Dieser Teilaufbau wird im folgenden als A-B-Umleitung bezeichnet. Auf eine inhomogene Verteilung des Aerosols wird dann geschlossen, wenn die Anzahlkonzentrationen nach jeweiligem Passieren von Weg A und B stark voneinander abweichen. In diesem Falle muß eine homogene Verteilung über Einstellungen am Mischvolumen wieder hergestellt werden, da sonst die Nachweiseffizienz verfälscht wird.

Somit steht der Probenstrom für die Kalibrierung zur Verfügung. Anhand eines Aerosolelektrometers (AE) als Referenzinstrument wurde die Nachweiseffizienz  $\eta(d)$  von COPAS bestimmt. Beide Instrumente, Aerosolelektrometer und

COPAS, sind in den Unterdruckteil des Aufbaus integriert. Die Gesamtflüsse durch das System wurden von einer Vakuumpumpe aufrecht erhalten.

Das Aerosolelektrometer (AE):

Das AE wird in erster Linie zur Bestimmung der Ionenkonzentration in der Luftprobe verwendet. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Konzentration von monodispersen einfach geladenen Aerosolpartikeln mit sehr hoher Genauigkeit zu bestimmen. Der Aerosolstrom elektrisch einfach geladener Partikel mit nahezu monodisperser Verteilung nach Durchlaufen des DMA gelangt in das AE und wird aus dem Luftstrom gefiltert. Der Filter ist durch einen Faradayschen Käfig gegen elektromagnetische Einflüsse abgeschirmt. Um den Filter elektrisch zu neutralisieren, wird entgegen der Ansammlung der sich hier abscheidenden und elektrisch geladenen Partikel ein Ausgleichs- oder Verschiebestrom an dem Filter angelegt. Dieser Ausgleichsstrom  $I$  wird gemessen und steht im Verhältnis zu der auf dem Filter gesammelten Partikelanzahl, wie durch Gleichung 5-8 (TSI Incorporated, 2003) beschrieben ist:

**Gleichung 5-8:** 
$$I = n \cdot n_e \cdot e \cdot Q,$$

mit:

$I$  = Ausgleichs- oder Verschiebestrom in A (Ampère)

$n$  = Aerosolanzahlkonzentration in  $\text{cm}^{-3}$

$n_e$  = Anzahl der Elementarladungen

$e$  = elementare Einheitsladung,  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  A s

$Q$  = Volumenstrom durch das AE in  $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Bei bekannter elektrischer Ladung der Partikel läßt sich also die Anzahlkonzentration des Kalibrier aerosols bestimmen. Die Ungenauigkeit des bei dieser Kalibrierung verwendeten AE liegt in dem Partikelgrößenbereich  $6 \text{ nm} < d < 35 \text{ nm}$  unterhalb von 5 % (M. Hermann, IfT in Leipzig – persönliche Mitteilungen).

Durchführung:

Die Einstellungen von  $\Delta T \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  erfolgten für die Einzelkanäle in Hinblick auf die Aufgabenstellung bei der TROCCINOX-Kampagne (Kapitel 6.5), und sind in Tabelle 5-8 aufgeführt. Mit diesen Einstellungen sollte erreicht werden, daß mit COPAS II frisch nukleierte Partikel nachgewiesen werden können. Daher sollten die Kanäle von COPAS II mit unterschiedlichen  $\Delta T$  operieren, so

daß ein Kanal mit möglichst niedriger Nachweisgrenze mit einem Kanal hoher Nachweisgrenze verglichen werden kann.

Hinsichtlich der Aufgabenstellung für COPAS I, den volatilen Anteil des Aerosols mit Hilfe der Vorheizung zu bestimmen, wurden beide Kanäle von COPAS I mit gleichem  $\Delta T$  betrieben.

	COPAS I		COPAS II	
	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 1	Kanal 2
$T_{\text{Sat}}$ in °C	32		24	40
$T_{\text{Kond}}$ in °C	2		7	7
$\Delta T$ in °C	30		17	33

*Tabelle 5-8: Betriebstemperaturen der COPAS-Kanäle in Hinblick auf das TROCCINOX-Projekt zur Bestimmung der Nachweiseffizienz.*

Es muß an dieser Stelle noch erwähnt werden, daß diese Kalibrierung für COPAS I mit bereits angebaute Aerosolvorheizung durchgeführt wurde, wobei sie während der Kalibrierung nicht eingeschaltet war. Die so bestimmte Effizienz läßt zu, daß die hier empirisch bestimmten Verluste von Partikeln in der Aerosolvorheizung mit den rechnerischen aus Kapitel 5.2.2. verglichen werden können.

Bei den Versuchsreihen wurden für den jeweiligen Druck die Durchmesser der Partikel am DMA von 5-30 nm bzw. 35 nm variiert. Durch die A-B-Umleitung der Probenluft erfolgt für jede Partikelgröße eine Wiederholungsmessung, wie bereits erwähnt, um eine inhomogene Verteilung des Aerosols zu erkennen bzw. auszuschließen. Durch zweimalige Durchführung der Versuche bei allen Druckbedingungen ergeben sich für jeden COPAS-Kanal vier Stichprobenwerte von  $\eta(d)$  für jeden Partikeldurchmesser und somit eine wesentlich bessere Statistik als in der Untersuchung, die in Abschnitt 5.3.1 beschrieben ist.

Die Einstellungen des jeweiligen Partikeldurchmessers am DMA erfolgten für einen jeweils konstanten Zeitabschnitt von 30 Sekunden, so daß der Durchlauf durch den gesamten Partikelgrößenbereich für jedes Instrument zu einer Zeitreihe der Partikelkonzentration führt. Für die Auswertung wurden die gespeicherten Daten des AE und des COPAS-Instrumentes über diese jeweiligen Zeitabschnitte gemittelt, um anschließend den Quotient zur Berechnung der Zähleffizienz für jeden Partikeldurchmesser zu bestimmen.

Die Ergebnisse der Kalibrierung beider COPAS-Instrumente unter den Druckbedingungen von 70 hPa und 300 hPa sind in Abbildung 5-19 A-D gezeigt.

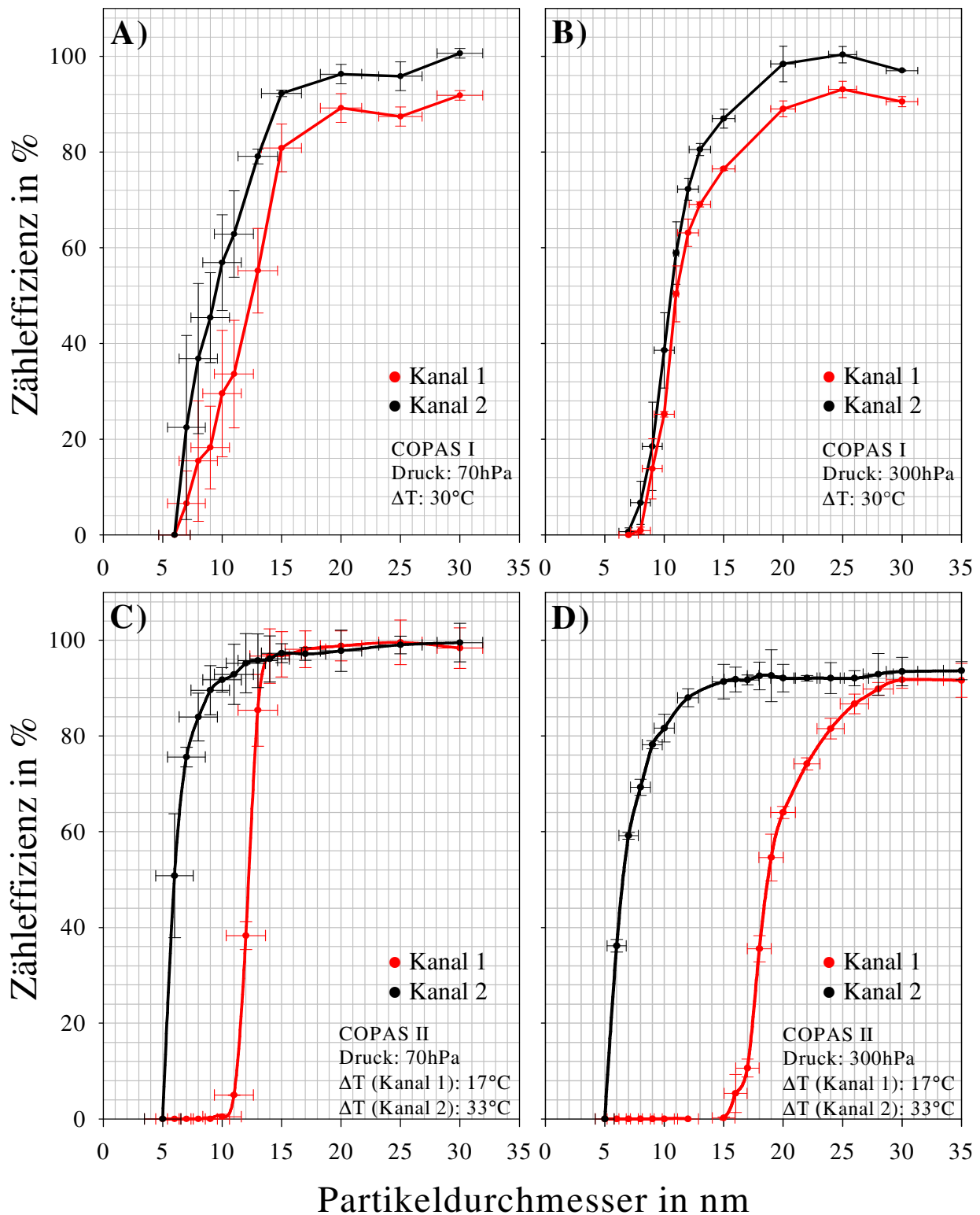


Abbildung 5-19 A)-D): Nachweiseffizienzen  $\eta(d)$  beider COPAS Instrumente bei 70 und 300 hPa mit Silberpartikeln als Kalibrier aerosol und mit einem Aerosolelektrometer als Referenzzähler. A) COPAS I, Kanal 1 (rot) und Kanal 2 (schwarz)  $\Delta T = 30^\circ\text{C}$  bei 70 hPa. B) COPAS I, Kanal 1 (rot) und Kanal 2 (schwarz)  $\Delta T = 30^\circ\text{C}$  bei 300 hPa. C) COPAS II, Kanal 1 mit  $\Delta T = 17^\circ\text{C}$  (rot) und Kanal 2 mit  $\Delta T = 33^\circ\text{C}$  (schwarz) bei 70 hPa. D) COPAS II, Kanal 1 mit  $\Delta T = 17^\circ\text{C}$  (rot) und Kanal 2 mit  $\Delta T = 33^\circ\text{C}$  (schwarz) bei 300 hPa.

Für die Einzelkanäle ergeben sich für die Einstellungen aus Tabelle 5-8 und unter den jeweiligen Druckbedingungen folgende Werte als untere Nachweisgrenzen (Tabelle 5-9):

Druck $p_{\text{Syst}}$	COPAS I		COPAS II	
	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 1	Kanal 2
70 hPa	$12,4 \pm 2,5 \text{ nm}$	$9,5 \pm 3,6 \text{ nm}$	$12,3 \pm 1,7 \text{ nm}$	$6 \pm 1,8 \text{ nm}$
300 hPa	$11,1 \pm 0,6 \text{ nm}$	$10,6 \pm 1,2 \text{ nm}$	$18,8 \pm 1,2 \text{ nm}$	$6,6 \pm 0,8 \text{ nm}$

*Tabelle 5-9:  $d_{50} \pm \Delta d_{50}$  der beiden Kanäle von COPAS I und II bei der TROCCINOX-Kalibrierung für Druckbedingungen von 70 und 300 hPa.*

### Fehleranalyse

Die Fehlerbalken der in Abbildung 5-19 A-D aufgeführten Effizienzkurven ergeben sich aus dem Fehler des DMA (Abszissen-Fehler) und der Standardabweichung der COPAS-Zähleffizienz (Ordinaten-Fehler).

Der Abszissen-Fehler folgt, wie in Kapitel 5.3.1. bereits beschrieben, aus der Transferfunktion des DMA. Weil der DMA im Unterdruckteil betrieben wurde, flacht die Transferfunktion ab und wird breiter (Stolzenburg, 1988). Dementsprechend vergrößert sich der Abszissen-Fehler im Vergleich zum Versuch aus Kapitel 5.3.1.

Der Zählfehler von COPAS ergibt sich primär als Standardabweichung des Mittelwerts der Messungen. Wie bereits erwähnt, werden die gemessenen Partikelkonzentrationen für COPAS sowie für das AE über den Zeitabschnitt von 30 s gemittelt, für den der jeweilige Partikeldurchmesser am DMA eingestellt war.

Der Quotient aus diesen zeitlich gemittelten partikelgrößenabhängigen Anzahlkonzentrationen des COPAS und des AE ergibt die Nachweiseffizienz des COPAS-Instrumentes. Bei jedem Durchlauf durch den gesamten Partikelgrößenbereich ergeben sich zwei Werte der Zähleffizienz, indem für jeden Partikeldurchmesser die Anzahlkonzentration durch Verwendung der A-B-Umleitung zweimal bestimmt wird. Die jeweils erhaltenen Zähleffizienzen werden geometrisch gemittelt:

**Gleichung 5-9:** 
$$\bar{\eta}_1(d) = \sqrt{\eta_A(d) \cdot \eta_B(d)}$$

Weil die Messung wiederholt wurde, ergibt sich auf gleichem Wege ein  $\bar{\eta}_2(d)$ . Die resultierende mittlere Nachweiseffizienz  $\bar{\eta}_{\text{gesamt}}(d)$  für alle Partikeldurchmesser ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel:

**Gleichung 5-10:** 
$$\bar{\eta}_{\text{gesamt}}(d) = \frac{\bar{\eta}_1(d) + \bar{\eta}_2(d)}{2}$$

Als Fehler von  $\bar{\eta}_{\text{gesamt}}(d)$  wird die Standardabweichung der Effizienzen  $\bar{\eta}_1(d)$  und  $\bar{\eta}_2(d)$  wie folgt als Ordinaten-Fehler in Abbildung 5-19 A-D angenommen:

**Gleichung 5-11:** 
$$\sigma_{\eta} = \sqrt{(\eta_1(d) - \bar{\eta}_{\text{gesamt}}(d))^2 + (\eta_2(d) - \bar{\eta}_{\text{gesamt}}(d))^2}$$

Die in Tabelle 5-9 aufgeführten Schätzwerte für  $d_{50}$  und deren größter anzunehmender Fehler werden entsprechend der Interpolation in Kapitel 5.3.1. bestimmt.

Um den statistischen Zählfehler der vier Einzelkanäle zu bestimmen, wurden die über den Größenbereich der Partikel von  $d_{50} < d < 35$  nm gemittelten Werte von  $\bar{\sigma}_{\eta}$  berechnet. Daraus ergeben sich für die Einzelkanäle in dem Partikelgrößenbereich die in Tabelle 5-10 aufgeführten durchschnittlichen statistischen Zählfehler in Prozent.

	COPAS I		COPAS II	
	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 1	Kanal 2
$\bar{\sigma}_{\eta}$ (70 hPa)	± 14,15 %	± 11,60 %	± 4,88 %	± 4,23 %
$\bar{\sigma}_{\eta}$ (300 hPa)	± 8,94 %	± 6,35 %	± 5,02 %	± 2,76 %

*Tabelle 5-10: Durchschnittlicher statistischer Zählfehler der Einzelkanäle von COPAS bei der Kalibrierung im Partikelgrößenbereich von  $5 \text{ nm} < d < 35 \text{ nm}$  in Prozent.*

Die zählstatistische Unsicherheit der COPAS-Kanäle in dem Größenbereich der Partikel von  $d_{50} < d < 35$  nm beträgt in Abhängigkeit des Systemdrucks bei der Kalibrierung zwischen ± 9 % und ± 3 %. Die Ausnahme bilden die Messungen des COPAS I bei 70 hPa, bei der die zählstatistische Unsicherheit der beiden Kanäle ± 14,15 % bzw. ± 11,6 % beträgt. Dies ist allerdings auf einen systematischen Fehler im Meßaufbau ausschließlich bei diesem Versuchsdurchlauf zurückzuführen, weil Laborluft durch eine Undichtigkeit in einem Zulaufventil am DMA in das Unterdrucksystem gelangen konnte. Aufgrund eines dem Ventil vorgeschalteten Partikelfilters wurde die Laborluft vor Eintritt in das Unterdrucksystem von Aerosolpartikeln gereinigt. Durch die von außen in das System zusätzlich einströmende Luft kann dennoch eine turbulente Strömung oder eine inhomogene Verteilung des Kalibrieraerosols innerhalb der Rohrleitungen nicht ausgeschlossen werden. Beide Effekte



könnten zu dem hohen zählstatistischen Fehler bei diesem Versuchsdurchlauf beigetragen haben.

Der Versuchsdurchlauf für COPAS I bei 70 hPa konnte aus Zeitgründen nicht wiederholt werden, die Undichtigkeit wurde allerdings für die folgenden Kalibrierungen von COPAS I bei 300 hPa und von COPAS II durch Austausch des Ventils beseitigt.

#### Koinzidenz:

Der optische Sensor des COPAS-CPC gibt für jedes Partikel, das den Lichtweg kreuzt, ein Pulssignal aus. Für hohe Aerosolkonzentrationen ist bei der Kalibrierung und tatsächlichen Messungen der Möglichkeit Rechnung zu tragen, daß die Detektion von Einzelpartikeln bei Konzentrationen  $n > 10^4 \text{ cm}^{-3}$  zunehmend mit dem Fehler der Koinzidenz behaftet ist. Das heißt in diesem Falle, daß zwei oder mehr Partikel in so kurzem zeitlichen Abstand das Detektorvolumen passieren, daß sie als ein einzelnes Zählereignis registriert werden. Die tatsächliche Partikelkonzentration  $n_t$  kann aus der gemessenen Konzentration  $n_M$  rechnerisch bestimmt werden (Jaenicke, 1970 und 1972; Hermann, 2000):

#### **Gleichung 5-12:**

$$n_t = n_M \cdot \exp(n_t \cdot Q \cdot t) = n_M \cdot \exp(n_t \cdot c),$$

mit

Q = Volumenstrom in  $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$

t = Verweilzeit eines Partikels im Detektorvolumen in s

c = Koinzidenzparameter  $Q \cdot t$  in  $\text{cm}^{-3}$

Weil diese implizite Funktion nicht direkt nach  $n_t$  aufgelöst werden kann, erfolgt die Lösung über eine Taylorentwicklung zweiter Ordnung (Hermann, 2000):

#### **Gleichung 5-13:**

$$n_t = \frac{1}{c^2} \cdot \left( \frac{1}{n_M} - c \right) - \sqrt{\left( \frac{1}{c^2} \cdot \left( \frac{1}{n_M} - c \right) \right)^2 - \frac{2}{c^2}}$$

Der Fehler durch die Taylorentwicklung ist kleiner als 2 % für Partikelkonzentrationen von bis zu  $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$  (Hermann, 2000). Für größere Partikelkonzentrationen kann die implizite Gleichung 5-12 durch ein iteratives Verfahren gelöst werden (Jaenicke, 1970).

Mit Gleichung 5-13 läßt sich aus  $c$  und  $n_M$  die tatsächliche Partikelkonzentration errechnen. Der Koinzidenzparameter ist für den optischen Detektor (TSI Modell 3760, TSI Incorporated, 2002) als Konstante mit  $c = 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$  angegeben.

Abbildung 5-20 zeigt das graphische Ergebnis dieser Berechnung für entsprechende Werte von Volumenstrom und der Verweilzeit eines Partikels in dem optischen Detektorvolumen (Tabelle 5-11).

Druck in hPa	Q in $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$	t in $\mu\text{s}$
70	16,45	0,6
150	10,06	1
300	6,71	1,5
600	4	2,5

Tabelle 5-11: Verweilzeit  $t$  der Aerosolpartikel im optische Detektorvolumen bei COPAS in Abhängigkeit von dem Volumenstrom bei entsprechenden Druckbedingungen.

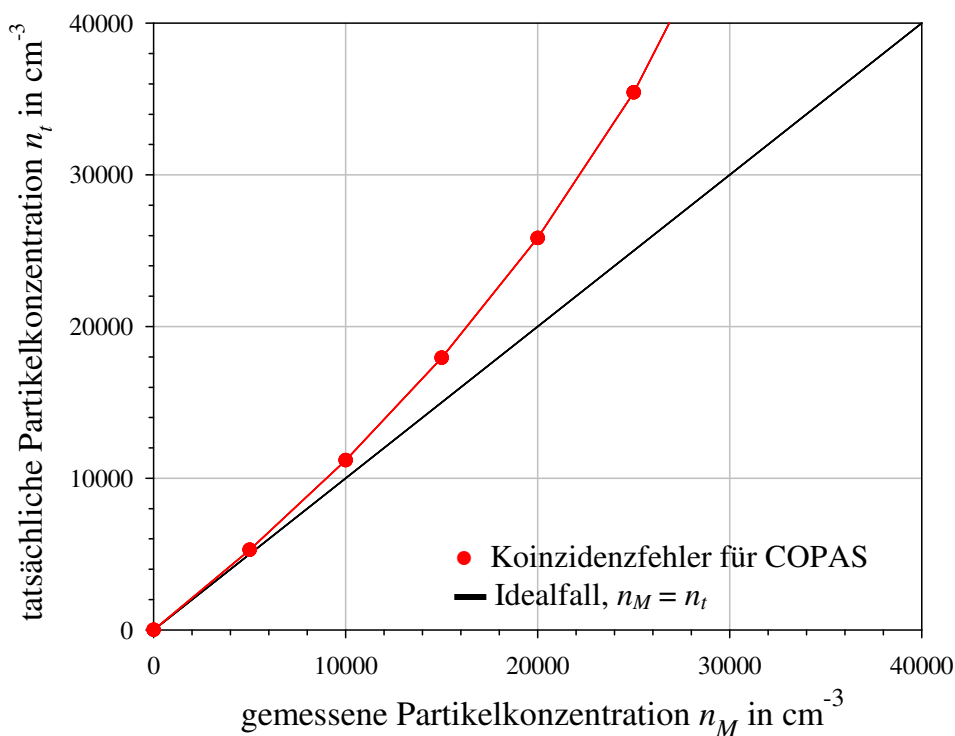


Abbildung 5-20: Koinzidenzuntersuchung der COPAS-Messung. Unterschätzung der tatsächlichen Konzentration (rote Punkte). Die schwarze Linie verdeutlicht den Idealfall,  $n_M = n_t$ .

Die Graphik ergibt, daß für eine gemessenen Konzentration  $n_M > 10^4 \text{ cm}^{-3}$  ein Korrekturfaktor angebracht werden muß, um die tatsächliche Partikelkonzentration zu bestimmen.

Dieser Fehler nimmt mit steigender Anzahl der Aerosolpartikel zu. Um den Fehler durch Koinzidenz zu vermeiden, wurde für das Kalibrier aerosol typischerweise eine Anzahlkonzentration bis  $6000 \text{ cm}^{-3}$  verwendet, eine maximale Anzahl der Partikel von  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  aber nie überschritten. Für den Meßbetrieb im Flugzeug ist dieser Fehler für COPAS im allgemeinen vernachlässigbar, da die hier üblichen Aerosolkonzentrationen unter  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  liegen. Einzig bei Nukleationsereignissen nehmen die Aerosolkonzentrationen auf Werte über  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  zu. In diesem Falle muß die gemessene Aerosolkonzentration korrigiert werden.

#### Autonukleation:

In einem weiteren Versuch sollte die Möglichkeit von Autonukleation im COPAS-Instrument ausgeschlossen werden. Autonukleation tritt dann auf, wenn die Übersättigung im System eine Partikelneubildung durch das Betriebsmedium aus der Gasphase hervorruft, also bei niedrigen Druckbedingungen und bei großem  $\Delta T$  zwischen Saturator und Kondensator. Autonukleation findet bevorzugt unter Abwesenheit von Kondensationsoberflächen wie Aerosolpartikeln statt.

Weiterhin ist der Prozeß instrumentenspezifisch, da er auch abhängig von der Bauart des CPC ist. Der Meßfehler durch den Prozeß der Autonukleation ist abhängig von dem Volumenstrom, der Strömungsgeschwindigkeit und somit der Verweilzeit der gesättigten Luft im Kondensatorvolumen.

In das Unterdrucksystemsystem aus Abbildung 5-18 wurde ausschließlich gefilterte Reinluft geleitet und der Druck bis zu 50 hPa verringert. Es sollte festgestellt werden, ob bei dem maximalen  $\Delta T$  von  $33 \text{ }^\circ\text{C}$  ein Zählensignal beobachtet werden kann, das auf Autonukleation des FC-43 im Instrument hinweisen würde. Da mit diesen Einstellungen bis 50 hPa keine Partikelneubildung nachgewiesen werden konnte, wurde  $\Delta T$  variiert. Bei 50 hPa wurde ein deutliches Zählensignal mit Konzentrationen  $> 10 \text{ cm}^{-3}$  erst bei  $\Delta T = 42 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht. Bei 100 hPa war dies erst bei  $\Delta T > 47 \text{ }^\circ\text{C}$  der Fall. Für höhere Systemdrücke konnte dieser Nachweis nicht mehr durchgeführt werden, da die Heiz- bzw. Kühlleistung von COPAS nicht ausreichend ist.

### **5.4 Die Effizienz der Aerosolvorheizung**

In diesem Abschnitt soll die Effizienz der Aerosolvorheizung untersucht werden. Das heißt, ob die Länge der Heizstrecke und die eingestellten Temperaturen für den Energieübertrag auf die durchströmende Luft ausreichend sind, um volatile Anteile des Aerosols vollständig zu verdampfen.

Aufbau und Durchführung:

Hierfür wurde mit dem Versuchsaufbau aus Abbildung 5-21 eine Meßreihe für unterschiedliche Temperaturen der Aerosolheizung aufgenommen, um die Temperatur zu bestimmen, bei der Schwefelsäurepartikel vollständig verdampfen. Des weiteren wurden verschiedene Partikelgrößen durch die Vorheizung geleitet, bei voreingestellter Heiztemperatur von 250 °C und Systemdrücken von 70, 150 und 300 hPa und direkt mit den Meßwerten des unbeheizten Kanals verglichen. Die Einstellung von  $\Delta T$  erfolgte so, daß COPAS eine untere Nachweisgrenze von  $d_{50} = 10$  nm hatte.

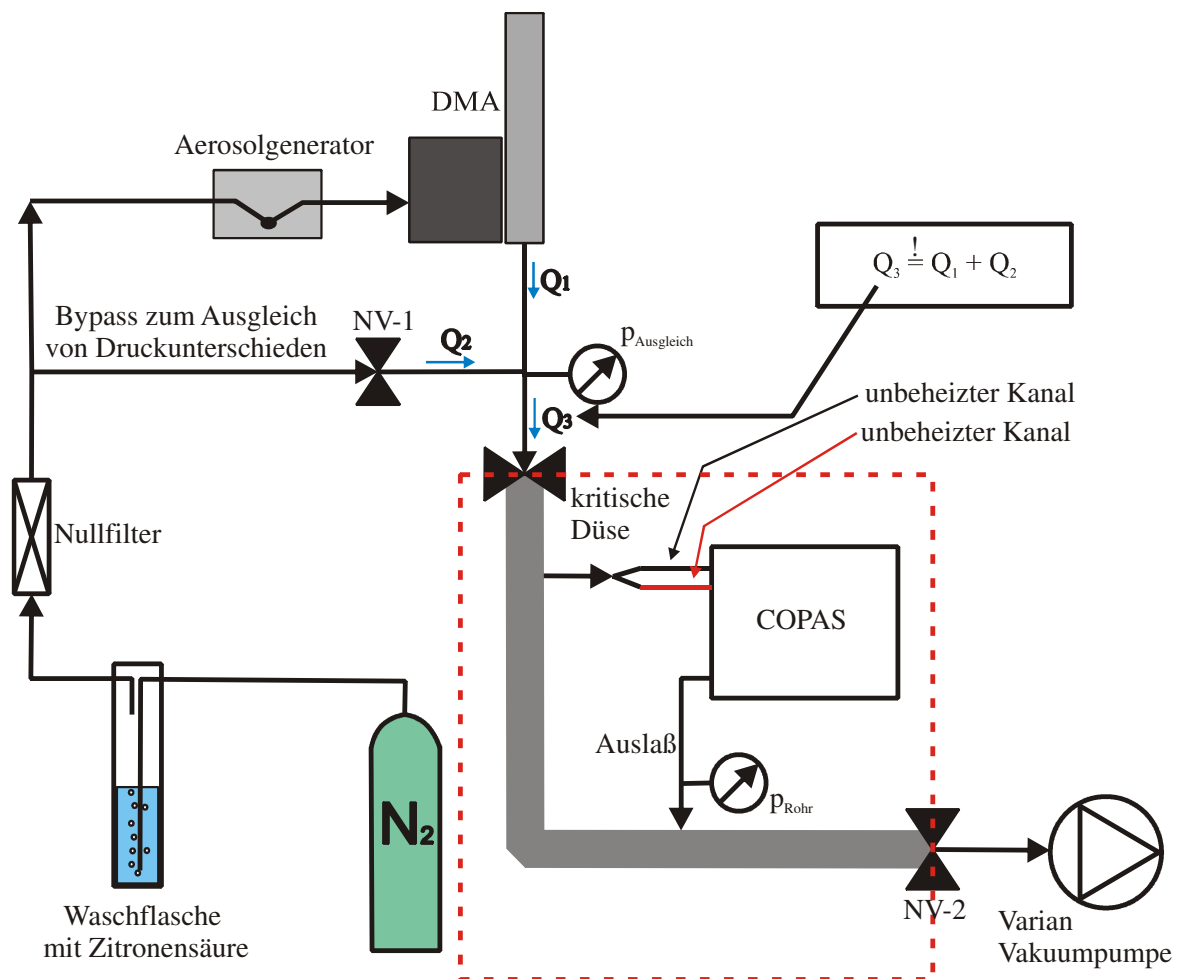


Abbildung 5-21: Schema des Versuchsaufbaus zur Effizienzbestimmung der Aerosolverheizung.

Bei diesen Versuchen wurde weder Laborluft noch reine Preßluft, sondern reiner Stickstoff ( $N_2$ ) als Trägergas verwendet, um Verunreinigungen der  $H_2SO_4$ - $H_2O$ -Partikel zu vermeiden. Für die Aerosolleitungen wurden ausschließlich Edelstahlrohre verwendet.

Das größte Problem bei der Erzeugung von reinen  $H_2SO_4$ - $H_2O$ -Partikeln ist die hohe Reaktionsfreudigkeit der Schwefelsäure. Bereits kleine Verunreinigungen

mit  $\text{NH}_3$  in den Rohrleitungen führen zur Reaktion mit der Schwefelsäure zu Ammoniumsulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ).

Clarke und Porter (1991) geben an, daß sie  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Aerosolpartikel bei Temperaturen von mindestens  $260\text{ }^\circ\text{C}$  soweit verdampfen konnten, daß die Partikelgröße unterhalb ihrer Nachweisgrenze von  $d = 150\text{ nm}$  lag. Das bedeutet, daß für das Verdampfen von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Partikeln mit  $d < 150\text{ nm}$  wesentlich höhere Temperaturen benötigt werden.

Deshalb wurde auf die Verwendung von reinem Stickstoff als Trägergas zurückgegriffen, der mittels einer Spülflasche mit konzentrierter Zitronensäure gereinigt wurde.

Zunächst wurde bei einem Druck von  $70\text{ hPa}$  die Heiztemperatur variiert, um für einen Partikeldurchmesser von  $50\text{ nm}$  die Temperatur zu bestimmen, bei dem kein Aerosolpartikel durch den beheizten Kanal von COPAS nachgewiesen werden kann. Bei einer Temperatur von  $176\text{ }^\circ\text{C}$  wurden alle Partikel mit  $d = 50\text{ nm}$  soweit verdampft, daß der Durchmesser der Residuen unter  $d = 10\text{ nm}$  lag, womit diese von COPAS nicht mehr nachgewiesen werden konnten. Clarke und Porter (1991) zeigen anhand von Labormessungen mit reiner Schwefelsäure, daß bei einer Temperatur von  $100\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosolpartikel unter die Größe von  $d = 150\text{ nm}$  verdampfen. Rosen (1971) gibt Ergebnisse zum Siedepunkt des stratosphärischen Aerosols unter atmosphärischen Druckbedingungen in Relation zu reiner Schwefelsäure und zu 75 %-iger Schwefelsäure an. Demzufolge liegt der Siedepunkt des atmosphärischen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Aerosols in Abhängigkeit der Höhe und somit des Dampfdruckes sehr nahe bei entsprechenden Werten für 75 %-ige Schwefelsäure. Für eine Höhe zwischen  $10\text{ km}$  und  $20\text{ km}$  konnte Rosen (1971) eine Siedepunkttemperaturen des  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Aerosols von  $100$ - $150\text{ }^\circ\text{C}$  ermitteln.

Im weiteren Verlauf wurde die Aerosolheizung auf  $250\text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt, um ein vollständiges Verdampfen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Partikel sicherzustellen. Für jeweils drei Druckbedingungen,  $70$ ,  $150$  und  $300\text{ hPa}$ , wurde monodisperses Aerosol im Größenbereich von  $20$ - $200\text{ nm}$  mit COPAS vermessen. Als Referenz wurde der unbeheizte Kanal von COPAS herangezogen. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 5-22 gezeigt.

Aus diesem Experiment geht hervor, daß die Aerosolvorheizung mit  $250\text{ }^\circ\text{C}$  bei allen drei Druckbedingungen mehr als  $98\%$  der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Partikel verdampft hat. Daher kann davon ausgegangen werden, daß die Effizienz auch im tatsächlichen Flugeinsatz entsprechend gut ist. Die Aerosolvorheizung wurde bei den durchgeführten Meßkampagnen (Kapitel 7) mit der Einstellung von  $250\text{ }^\circ\text{C}$  als Standardbetriebstemperatur eingesetzt.

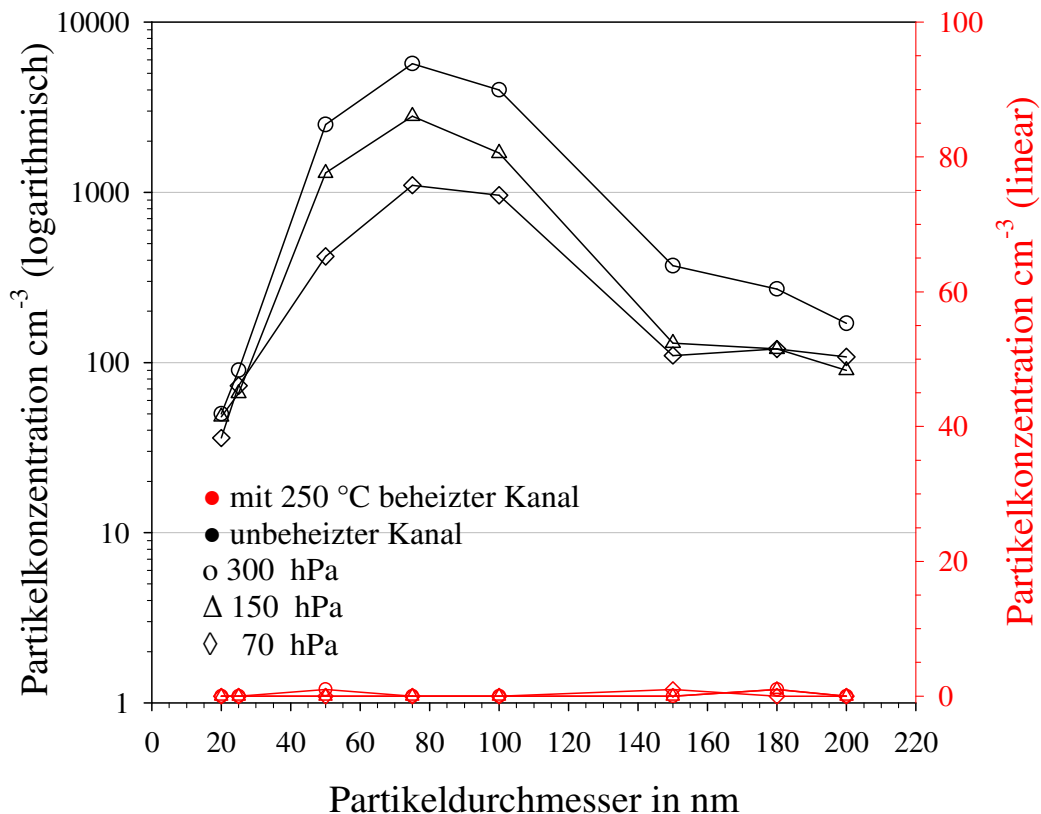


Abbildung 5-22: Effizienzbestimmung der Aerosolvorheizung (rot) bei 250 °C anhand der linearen Skala (rechts) im Vergleich zum unbeheizten Kanal (schwarz) anhand der logarithmischen Skala (links) bei verschiedenen Druckbedingungen für  $H_2SO_4$ - $H_2O$ -Partikel mit verschiedenen Durchmessern.

## 5.5 Zusammenfassung: Charakterisierung des COPAS-CPC

Die Bestimmung der Nachweiseffizienz der beiden COPAS-Instrumente erfolgte entsprechend der oben beschriebenen Versuchsdurchführungen, indem das Kalibrier aerosol durch die instrumenteneigenen Aerosolleitungen ins Geräteinnere geführt wurde.

Die Zähleffizienz jedes Kanals wird dadurch eingeschränkt, daß nicht alle Partikel der Größe von  $d < 100$  nm die Aerosolleitungen aufgrund von Diffusionsverlusten passieren können (Kapitel 5.2.1). Die experimentell bestimmten Werte von  $\eta(d)$  (Kapitel 5.3) sind also bereits durch die Diffusionsverluste in den Aerosolleitungen beeinflusst.

Bei flugzeuggetragenen Messungen unterscheidet sich die Zählcharakteristik der COPAS-Instrumente von der experimentell bestimmten Effizienz  $\eta(d)$  aufgrund der Verluste im Einlaß-System. Mit der Diskussion zu Aspiration und Transmission des Einlaß-Systems konnte abgeschätzt werden, daß Partikel mit  $d > 1 \mu\text{m}$  nicht in den Probenahmediffusor gelangen. Der Transport durch die Aerosolleitung erfolgt unter Diffusionsverlusten der Partikel mit  $1 \text{ nm} < d <$

100 nm, wie in Abbildung 5-10 dargestellt. Als relevanter Meßbereich für die COPAS-Messung werden demnach Partikeldurchmesser von  $6 \text{ nm} < d < 1 \text{ }\mu\text{m}$  angesehen, von der niedrigsten Nachweisgrenze eines COPAS-Kanals bis zu der Größe, mit der die Partikel noch in die Probenahmesonde des Einlaß-Systems gelangen.

Unter Berücksichtigung der Log-Normalverteilung des stratosphärischen Hintergrundaerosols von Deshler et al. (2003) (vgl. Abbildung 2-1) wird somit der Größenbereich des stratosphärischen Aerosols bis  $d = 1 \text{ }\mu\text{m}$  mit dem Meßbereich der COPAS-Instrumente nahezu vollständig erfaßt. Für Partikeldurchmesser zwischen  $100 \text{ nm} < d < 200 \text{ nm}$  zeigen nach Deshler et al., (2003) die Log-Normalverteilung das Maximum des stratosphärischen Aerosols. Wie gezeigt werden konnte, sind die Verluste in diesem Größenbereich für die COPAS-Messungen am geringsten. Insbesondere für Partikel  $d > 400 \text{ nm}$  fällt die Modellverteilung von Deshler et al. (2003) in Übereinstimmung mit den Meßwerten steil ab (vgl. dazu auch Borrmann et al., 1993; Wilson et al., 1993; Borrmann et al., 2000 [a]; Thomas et al., 2002).

Aus dem in Abschnitt 5.3.2 ermittelten statistischen Zählfehler im Größenbereich der Partikel von  $d_{50} < d < 35 \text{ nm}$  muß der Zählfehler über den gesamten Meßbereich von COPAS bis  $d = 1 \text{ }\mu\text{m}$  abgeschätzt werden. Ohne die tatsächliche Effizienz des Aerosoleinlaß-Systems für flugzeuggetragene Messungen zu kennen, wird die zählstatistische Unsicherheit bei der Messung der Partikelanzahlkonzentration durch COPAS im gesamten Meßbereich von  $6 \text{ nm} < d < 1 \text{ }\mu\text{m}$  auf  $\pm 10 \%$  abgeschätzt. Dieser Wert beruht auf den Ergebnissen in Abschnitt 5.3.2 und den bisherigen Erfahrungen aus den Untersuchungen mit COPAS im Vergleich zu anderen CPC mit ähnlicher unterer Nachweisgrenze.

Im Falle eines Nukleationsereignisses – also der Bildung neuer Partikel mit Durchmesser von  $d < 10 \text{ nm}$  – treten im Partikelgrößenbereich der Nukleationsmode erhöhte Konzentrationen auf. Bei einem Nukleationsereignis kann die Aerosolkonzentration Werte von  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  überschreiten. Ähnlich hohe Konzentrationen von ultrafeinen Aerosolpartikeln können auftreten, wenn der Flugweg bei der Messung den Bereich frisch emittierter Abgasschleppen anderer Flugzeuge kreuzt (Curtius, 1999).

Daher ist für die Bestimmung der tatsächlichen Partikelkonzentration zunächst der Korrekturfaktor aufgrund der Koinzidenz (Kapitel 5.3.2) mit der gemessenen Partikelkonzentration zu verrechnen. Die Werte des Korrekturfaktors für Koinzidenz  $\kappa_K$  sind in Tabelle 5-12 für gemessene Partikelkonzentrationen von 1 bis  $4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$  zusammengefaßt.

$n_M \cdot 10^4$ in $\text{cm}^{-3}$	Koinzidenzkorrektur $\kappa_K$
1,0	1,1
1,5	1,2
2,0	1,3
2,5	1,4
3,0	1,6
3,5	1,9
4,0	2,5

Tabelle 5-12: Korrekturfaktor für Koinzidenz  $\kappa_K$  für gemessene Konzentrationen von  $1-4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ , zur Bestimmung der tatsächlichen Partikelkonzentration  $n_t$ .

Während der TROCCINOX-Kampagne wurde durch die Differenz der Ergebnisse von zwei COPAS-Kanälen (COPAS II: Kanal 1 mit  $d_{50} = 15 \text{ nm}$ , Kanal 2 mit  $d_{50} = 6 \text{ nm}$ ) die Aerosolkonzentration im Größenbereich von  $6 \text{ nm} < d < 15 \text{ nm}$  bestimmt. Weil in diesem Größenbereich der Diffusionsverlust in den Aerosolleitungen des Einlaß-Systems relevant ist, muß für die Ergebniskonzentration in diesem Größenbereich ebenfalls ein Korrekturfaktor angegeben werden.

Die aus der Berechnung in Kapitel 5.2.3 und Abbildung 5-10 resultierenden Verlustraten für das Einlaß-System in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser und den Druckbedingungen sind in Tabelle 5-13 zusammengefaßt.

Druck in hPa	Partikeldurchmesser in nm								
	6	7	8	9	10	11	12	14	16
70	36 %	30 %	26 %	23 %	20 %	18 %	16 %	14 %	12 %
150	31 %	26 %	22 %	20 %	17 %	16 %	14 %	12 %	10 %
300	26 %	22 %	19 %	17 %	15 %	13 %	12 %	10 %	9 %
400	22 %	19 %	16 %	14 %	13 %	11 %	10 %	8 %	7 %
600	24 %	20 %	17 %	15 %	14 %	12 %	11 %	9 %	8 %

Tabelle 5-13: Verlustraten durch die Aerosolleitung des Einlaß-Systems in Prozent abhängig von Druck und Partikeldurchmesser.

Bei Druckbedingungen von 70 hPa gelangen nach Tabelle 5-13 zwischen 64 % (für  $d = 6 \text{ nm}$ ) und 87 % (für  $d = 15 \text{ nm}$ ) der Partikel durch das Einlaß-System. Daraus folgt, daß bei 70 hPa die gemessene Konzentration  $n_M$  einen prozentualen Anteil von 13-36 % der tatsächlichen Konzentration  $n_t$  ergibt.

Die so erhaltenen Konzentrationen  $n_M$  sind also im Falle, daß eine erhöhte Konzentration von frisch nukleierten Partikeln nachgewiesen werden kann, mit



einem Korrekturfaktor  $\kappa_V$  zu multiplizieren. Für die Druckbedingungen zwischen 70 hPa und 600 hPa sind diese als gemittelte Korrekturfaktoren für den Partikelgrößenbereich  $6 \text{ nm} < d < 15 \text{ nm}$  in Tabelle 5-14 aufgeführt.

Druck in hPa	Korrekturfaktor $\kappa_V$ für Partikelverluste
70	1,35
150	1,25
300	1,25
400	1,2
600	1,2

*Tabelle 5-14: Gemittelter Korrekturfaktoren  $\kappa_V$  für die Ergebniskonzentration im Größenbereich von  $6 \text{ nm} < d < 15 \text{ nm}$ .*

Mit den in den Tabellen 5-12 und 5-14 aufgeführten Faktoren wird die mit COPAS gemessene Partikelanzahlkonzentration korrigiert, wenn –

- die gemessene Partikelanzahlkonzentration eines COPAS-Kanals den Wert  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  übersteigt. In diesem Falle wird in Abhängigkeit von der Anzahlkonzentration die Koinzidenzkorrektur  $\kappa_K$  angewendet (vgl. Kapitel 8).
- eine erhöhte Anzahlkonzentration ultrafeiner Partikel nachgewiesen werden kann. Dann wird die Anzahlkonzentration im ultrafeinen Partikelgrößenbereich zwischen  $6 \text{ nm} < d < 15 \text{ nm}$  (für COPAS II) mit dem druckabhängigen Korrekturfaktor  $\kappa_V$  multipliziert, um die Partikelverluste in den Aerosolleitungen zu berücksichtigen.

Die Korrektur der Partikelverluste kann ausschließlich auf die Anzahlkonzentration des ultrafeinen Partikelgrößenbereichs angewendet werden. Ohne Kenntnis der aktuellen Aerosolgrößenverteilung im Meßbereich der COPAS-Instrumente von  $6 \text{ nm} < d < 1 \mu\text{m}$  ist ein Korrekturfaktor für die gemessenen Gesamtanzahlkonzentrationen  $n_6$  (aller Partikel mit  $d > 6 \text{ nm}$ ),  $n_{10}$  (aller Partikel mit  $d > 10 \text{ nm}$ ) und  $n_{15}$  (aller Partikel mit  $d > 15 \text{ nm}$ ) der einzelnen COPAS-Kanäle nicht anwendbar.

Anhand eines Beispiels soll im folgenden die Korrektur der mit COPAS gemessenen Partikelanzahlkonzentration demonstriert werden. In Abbildung 5-23 zeigt ein dreidimensionaler Graph das Profil eines Meßflugs vom 05.02.2005 während der TROCCINOX-Kampagne in tropischen Breiten.

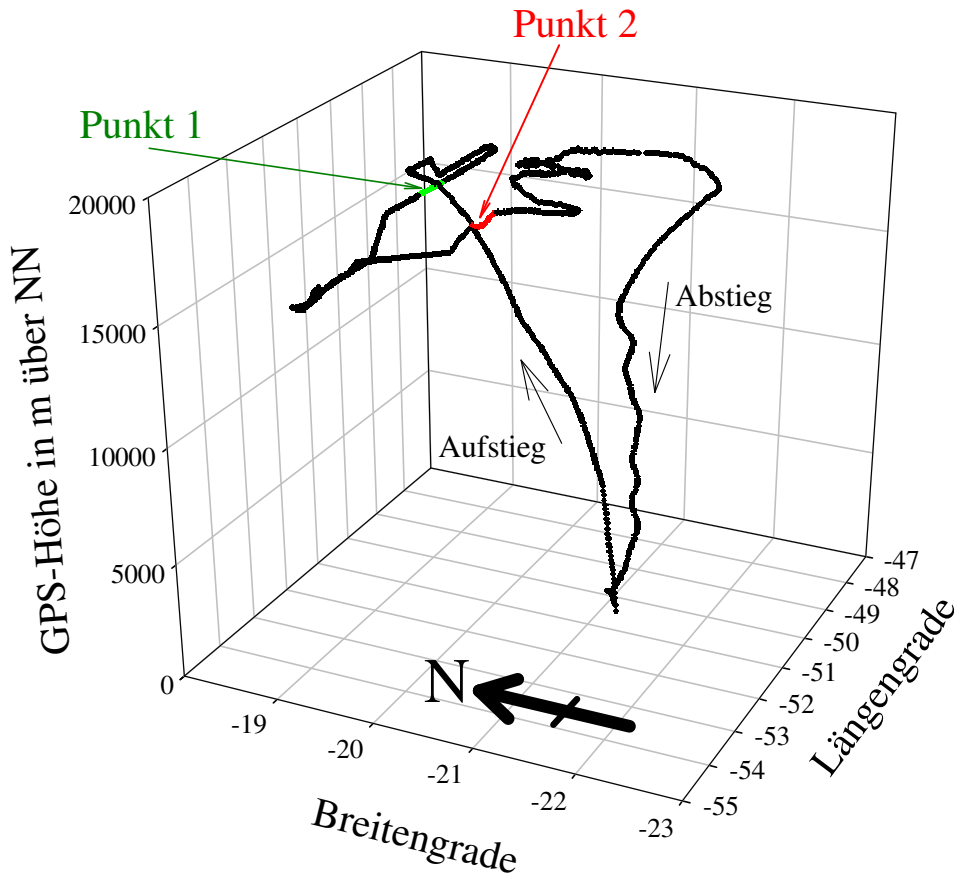


Abbildung 5-23: Flugprofil des Meßfluges vom 05.02.2005 bei der TROCCINOX-Kampagne.

Hier sind die Daten der geographischen Länge und Breite während des Fluges in der horizontalen Ebene gegen die Flughöhe als vertikale Achse aufgetragen. Zu zwei Zeitpunkten (Punkt 1 und Punkt 2 in Abbildung 5-23) kreuzt sich der Weg des Meßfluges, wodurch zweimalig die Abgasemission der Geophysica durchflogen wurde.

Durch COPAS II – mit unterschiedlichen Nachweisgrenzen  $d_{50}$  von 6 nm und 15 nm operierend – wurde bei diesem Meßflug eine Zeitreihe der Partikelanzahlkonzentrationen  $n_6$  und  $n_{15}$  aufgenommen. Die Zeitreihe dieses Meßfluges ist in Abbildung 5-24 dargestellt und zeigt an den markierten Stellen von Punkt 1 und Punkt 2 sehr deutlich eine kurzzeitige Erhöhung der Partikelanzahlkonzentrationen  $n_6$  und  $n_{15}$ . Laut der Beobachtungen des Piloten herrschten zu diesen Zeitpunkten des Meßfluges wolkenfreie Bedingungen (Oleg Kononenko, Pilot der Geophysica, Myasishchev Design Bureau in Moskau – persönliche Mitteilungen).

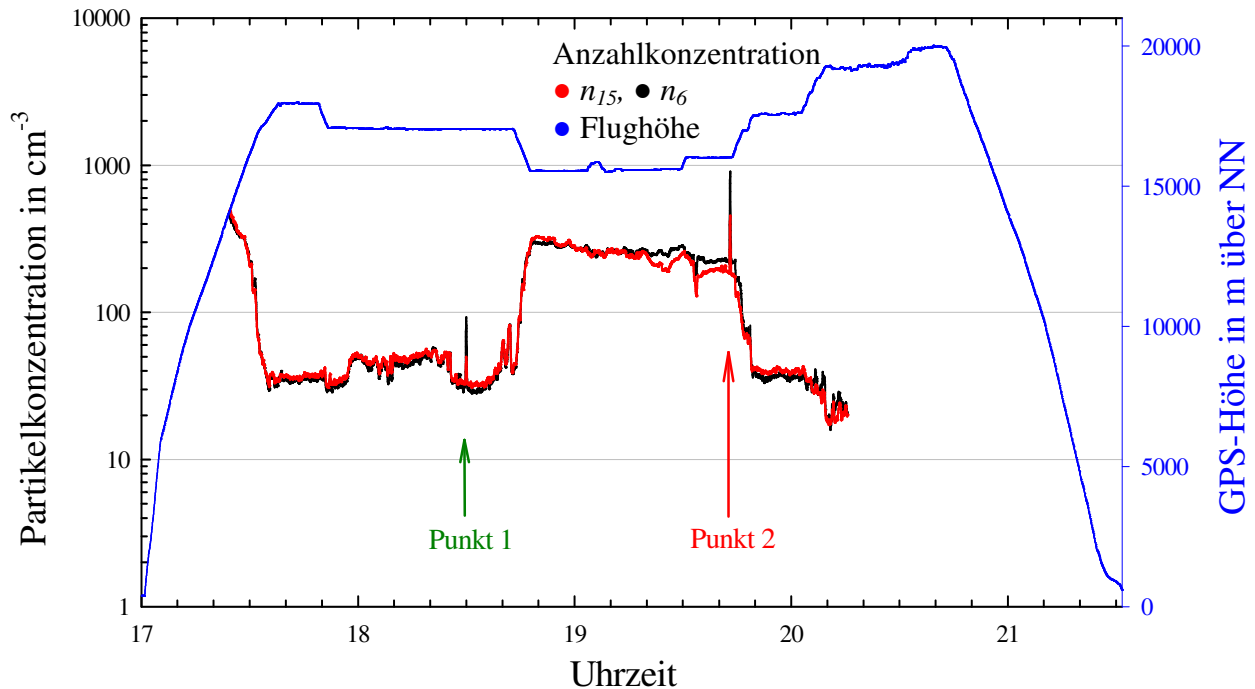


Abbildung 5-24: Zeitreihe der Partikelanzahlkonzentration  $n_6$  und  $n_{15}$  über 15 Sekunden gemittelt bei dem Meßflug vom 05.02.2005 mit COPAS II. Punkt 1 und Punkt 2 markieren die Zeitpunkte, zu denen sich das Flugprofil kreuzt.

In Punkt 1 nimmt die Anzahlkonzentration  $n_6$  aufgrund des Durchfliegens der Abgasemission über einen Zeitraum von 22 Sekunden von  $30 \text{ cm}^{-3}$  auf bis zu  $90 \text{ cm}^{-3}$  zu, etwas geringer zeigt sich die Zunahme von  $n_{15}$ . In Punkt 2 ist das Ereignis zunehmender Anzahlkonzentration stärker ausgeprägt. Von einer Hintergrundkonzentration von etwa  $200 \text{ cm}^{-3}$  erhöht sich die Konzentration  $n_6$  über 35 Sekunden hinweg auf etwa  $900 \text{ cm}^{-3}$ . Auch hier ist die Zunahme der Konzentration  $n_{15}$  nicht gleichermaßen stark ausgeprägt. Die Differenz zwischen  $n_6$  und  $n_{15}$  in beiden Punkten des Meßfluges deutet auf eine erhöhte Konzentration ultrafeiner Partikel hin.

Die Zeitreihe (Abbildung 5-24) zeigt außerdem, daß trotz der hohen Geschwindigkeit der Meßplattform selbst relativ kleinskalige Erhöhungen der Partikelanzahlkonzentration durch Flugzeugabgas mit COPAS aufgrund der Signalverarbeitung mit einer Frequenz von 1 Hz aufgelöst werden können. Bei einer mittleren Fluggeschwindigkeit der Geophysica von  $170 \text{ m s}^{-1}$  erstreckt sich das Gebiet der Partikelanreicherung im Punkt 1 über 3,7 km, im Punkt 2 beträgt die horizontale Erstreckung der Abgasschleppe fast 6 km.

Um die Konzentration der ultrafeinen Partikel zu untersuchen, werden die Anzahlkonzentrationen  $n_6$  und  $n_{15}$  voneinander subtrahiert. Weil sich für  $n_6$  und  $n_{15}$  maximale Werte von  $1000 \text{ cm}^{-3}$  ergeben, muß hier keine Korrektur für Koinzidenz angebracht werden.

In Abbildung 5-25 ist das Ergebnis für die Anzahlkonzentration der ultrafeinen Partikel graphisch dargestellt. Die umgebenden Druckbedingungen zu den Zeitpunkten der Kreuzungen im Punkt 1 und Punkt 2 lag zwischen 90 hPa und 100 hPa. Demzufolge ergibt sich für beide Ereignisse aus Tabelle 5-14 ein Korrekturfaktor für die Verluste der ultrafeinen Partikel in den Aerosolleitungen von  $\kappa_V = 1,3$ .

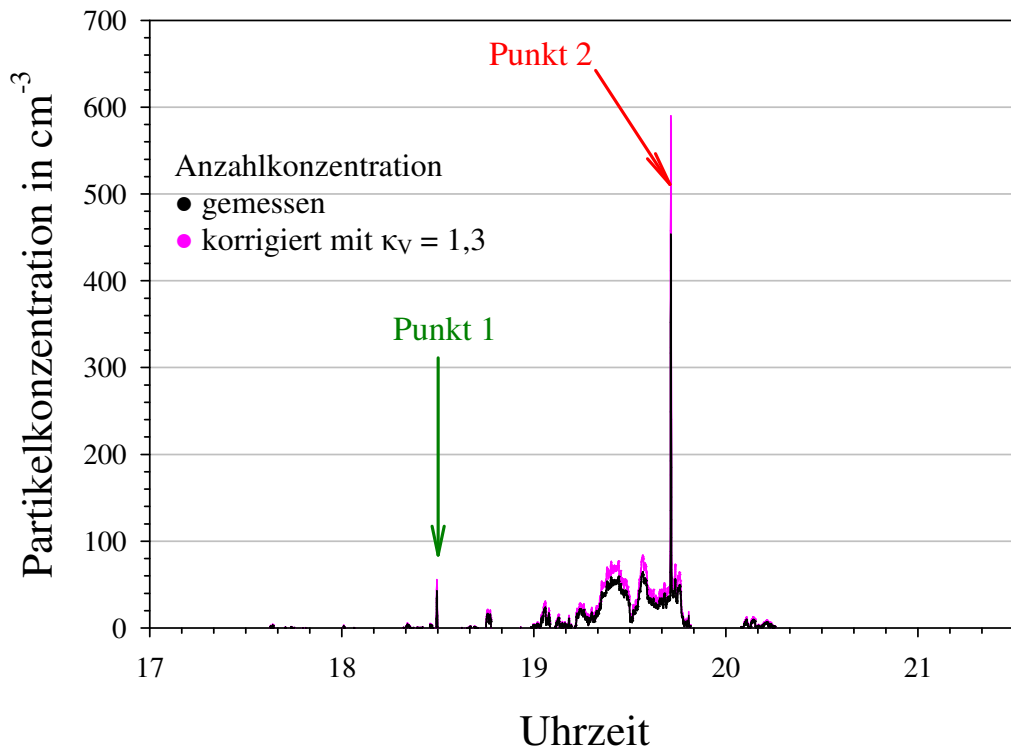


Abbildung 5-25: Zeitreihe der gemessenen ultrafeinen Aerosolanzahlkonzentration (schwarz) und die mit  $\kappa_V = 1,3$  korrigierten Werte (pink) für den Meßflug vom 05.02.2005 mit COPAS II.

In Abbildung 5-25 ist die aus  $n_6$  und  $n_{15}$  errechnete Anzahlkonzentration ultrafeiner Partikel (schwarz) und die korrigierten Werte (pink) als Zeitreihe aufgetragen. Während sich im Punkt 1 die Konzentration ultrafeiner Partikel durch die Korrektur von etwa  $40 \text{ cm}^{-3}$  auf etwa  $50 \text{ cm}^{-3}$  erhöht, ergibt sich im Punkt 2 ein Anstieg der Konzentration durch die Korrektur von etwa  $45 \text{ cm}^{-3}$  auf etwa  $590 \text{ cm}^{-3}$ .

## **6 In-situ-Messungen in der Oberen Troposphäre/Untersten Stratosphäre (OT/US)**

Die in dieser Arbeit durchgeführten flugzeuggestützten Meßkampagnen wurden im Rahmen verschiedener Forschungsprojekte mit dem Forschungsflugzeug Geophysica absolviert. Dabei fanden Messungen in Höhen der OT/US in mittleren Breiten, im arktischen Polarwirbel (Vortex) und in den Tropen der Südhemisphäre statt.

### **6.1 Die Plattform für flugzeuggestützte Messungen: M-55 Geophysica**

COPAS ist primär für den Einsatz an Bord des Höhenforschungsflugzeugs Geophysica konzipiert. Seit 1996 wird Geophysica für atmosphärische Messungen eingesetzt. Unter dem übergeordneten Projektnamen APE (Airborne Polar Experiment) fanden von Ende 1996 bis Anfang 1997 die ersten Forschungsflüge im Randgebiet des nördlichen Polarwirbels in der OT/US statt.

#### Eckdaten der Geophysica- Missionen:

- Test-Kampagne des APE-Programms im Oktober/November 1996 in Pratica di Mare bei Rom, Italien.
- Erste arktische Mission im Rahmen des APE-Programms im Dezember 1996 bis Januar 1997 in Rovaniemi, Finnland.
- Test-Kampagnen zu den Projekten APE-GAIA und APE-THESEO im Dezember 1998 bis Januar 1999 in Forli, Italien.
- Tropische Mission APE-THESEO im Februar-März 1999 auf den Seychellen.
- Antarktische Mission APE-GAIA, September-Oktober 1999, Ushuaia, Argentinien.
- Test-Kampagne zu EUPLEX (European Polar Stratospheric Cloud and Lee Wave Experiment) und ENVISAT-Validierung im Juli und Oktober 2002 in Forli, Italien.
- EUPLEX-Kampagne in polaren Breiten innerhalb und außerhalb des arktischen Polarwirbels mit besonderem Schwerpunkt auf polare Stratosphärenwolken und Leewellen-Ereignisse im Januar-Februar 2003 in Kiruna, Schweden, und im Anschluß die ENVISAT-Validierung, Februar-März 2003, Kiruna, Schweden.
- TROCCINOX (Tropical Convection, Cirrus and Nitrogen Oxides Experiment)/ENVISAT-Validierungs-Kampagne, Januar-Februar 2005, Araçatuba, Brasilien, inklusive der Transferflüge: Oberpfaffenhofen-

Sevilla (Spanien)-Sal (Kapverdische Inseln)-Recife (Brasilien)-Araçatuba (Brasilien).

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit Geophysica umfassen die letzten drei Kampagnen der zuvor aufgeführten Liste.

### Integration von COPAS auf Geophysica

Zur genauen Erläuterung und als Verdeutlichung der Größenverhältnisse der Geophysica dient Abbildung 6-1.

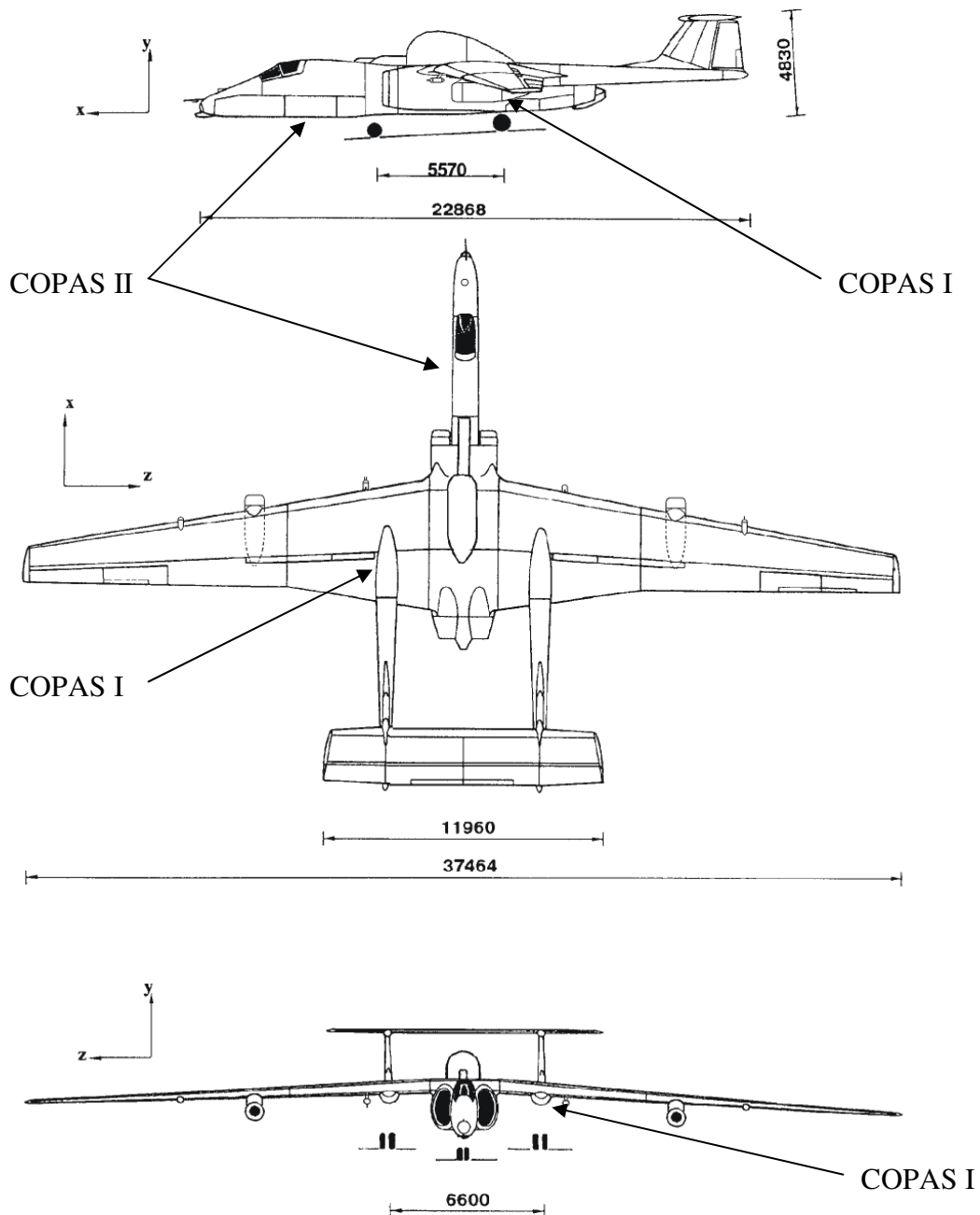


Abbildung 6-1: Dreiseitenansicht der M-55 Geophysica. Längenangaben in mm, (Myasishchev Design Bureau, 2002). Die Position der COPAS-Instrumente ist durch die Pfeile angedeutet.

Für Meßflüge mit Geophysica wird COPAS I hinter dem bockbordseitigen Fahrwerksschacht im Leitwerksträger eingebaut (Abbildung 6-2 A-D). Die hier herrschenden Platzverhältnisse erlauben es, COPAS I mit der Aerosolverheizung zu betreiben.

COPAS II wird im vorderen Rumpfteile installiert. Hier befindet sich, wie in Abbildung 6-2 D angedeutet, ein weiteres Instrumentenpaket unter der Rumpfverkleidung.

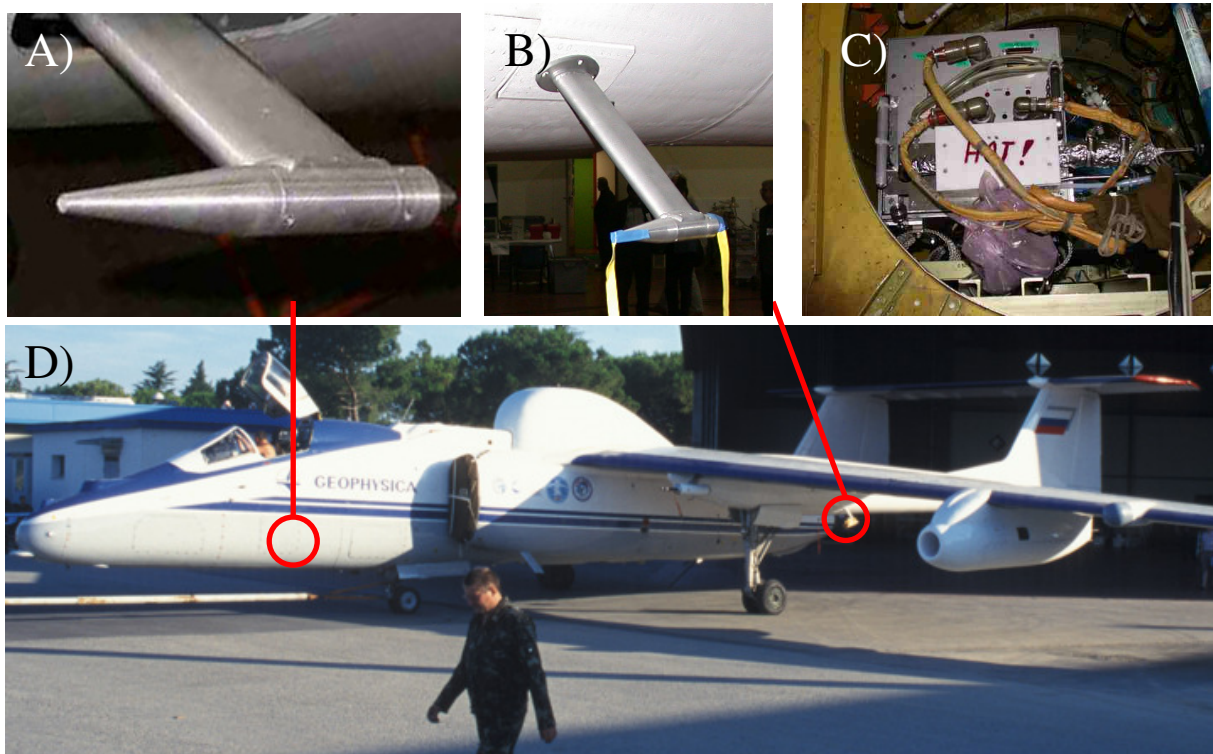


Abbildung 6-2 A)-D): Plazierung von COPAS auf Geophysica. A) COPAS-Aerosoleinlaß am vorderen Rumpfteile. B) Aerosoleinlaß am bockbordseitigen Leitwerksträger hinter dem Fahrwerksschacht. C) Blick in den Fahrwerksschacht auf integrierten COPAS I. D) Gesamtansicht der Geophysica.

## 6.2 Mittlere Breiten: EUPLEX-Testkampagne und ENVISAT-Validierung in Forli, Italien, 2002

Die ersten flugzeuggetragenen Messungen von COPAS im Rahmen dieser Arbeit fanden auf Geophysica im Juli und Oktober 2002 in Forli und somit in mittleren geographischen Breiten statt. Die hierbei absolvierten Meßflüge dienten als Test aller Instrumente für die bevorstehende EUPLEX-Kampagne (Kapitel 6.3). Außerdem fanden im gleichen Zeitraum Meßflüge im Rahmen einer ENVISAT-Validierung statt. Die an die EUPLEX-Kampagne

angeschlossene Validierung diente im wesentlichen dazu, das auf dem ENVISAT-Satelliten stationierte MIPAS-Instrument (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding) mit einem auf Geophysica integrierten MIPAS gleicher Bauart zu vergleichen.

### **6.3 Polare Breiten: EUPLEX-Kampagne und ENVISAT-Validierung in Kiruna, Schweden, 2003**

Im Frühjahr 2003 fand zwischen 10. Januar und 19. März die EUPLEX-Kampagne sowie eine ENVISAT-Validierung in Kiruna in Schweden statt.

Die EUPLEX-Kampagne zielte darauf ab, detaillierte Erkenntnisse über die im Zusammenhang mit dem Ozonabbau in der arktischen Stratosphäre stehenden Prozesse zu gewinnen. Eine besondere Rolle kommt hierbei den polaren Stratosphärenwolken (PSC) zu. Die Bildung von PSC in der arktischen Stratosphäre wird durch die Gebirgsketten der Rocky Mountains und durch die Skanden begünstigt, da sich hier durch Leewellen-Effekte die sogenannten Leewellen-PSC ausbilden können. Die Ursachen für die durch die PSC hervorgerufenen Denitrifizierungs- und Dehydrierungsprozesse sollten genauer beleuchtet werden, insbesondere auch deren Einfluß auf die Halogen-Aktivierung und den damit verbundene Ozonabbau durch große PSC-Partikel (Peter, 1997; Voigt et al., 2000; Mann et al., 2002; Voigt et al., 2005).

Zu diesem Zweck wurde das Höhenforschungsflugzeug Geophysica mit einer Vielzahl von in-situ-Meßinstrumenten ausgestattet zur Messung der Spurengase in der Atmosphäre (ClO/BrO, NO, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CFC<sub>11</sub>, CO und CO<sub>2</sub>). Außerdem wurden Instrumente zur Bestimmung der Aerosolkonzentration (COPAS-CPC) und der Partikelgrößenverteilung (FSSP) sowie LIDAR-Instrumente zur Erkennung von PSC und Cirrus-Wolken mitgeführt.

Für die Realisierung der verschiedenen Aufgabenstellungen erfolgte die Planung der einzelnen Flugprofile von Kiruna ausgehend primär in nördliche Richtung der Arktis. Der Verlauf der Flugprofile erfolgte meist nach der Quasi-Lagrange-Strategie, wobei ein Luftpaket in einem zeitlichen Abstand von Stunden zwei- oder mehrfach vermessen wird, so daß die zeitliche Entwicklung der Aerosolkonzentration und der chemischen Komposition dieses Luftpakets untersucht werden kann. Die gleiche Absicht, nämlich die Untersuchung einer zeitlichen Änderung der chemischen Komposition von Luftpaketen, steckt hinter der zweiten durchgeführten Flugstrategie, die dazu diente, die Meßdaten mit einem atmosphärischen Transportmodell zu vergleichen. Dabei beträgt der Zeitraum zwischen Erst- und Wiederholungsmessung allerdings 5-7 Tage.



## 6.4 Tropische Breiten: TROCCINOX-Kampagne und ENVISAT-Validierung in Araçatuba, Brasilien, 2005

Vom 18. Januar bis 07. März 2005 fand die TROCCINOX-Kampagne in Brasilien ausgehend von Weßling bei Oberpfaffenhofen, Deutschland, statt. Im Rahmen dieser Kampagne wurden ein Testflug in Oberpfaffenhofen, die Transferflüge von Oberpfaffenhofen nach Araçatuba und zurück (Abbildung 6-3), acht Meßflüge von Araçatuba ausgehend sowie ein weiterer Testflug in Oberpfaffenhofen absolviert.



Abbildung 6-3: Weg des Überführungsfluges (rote Linie) zum Meßstandort bei der TROCCINOX-Kampagne. (Quelle: <http://www.reliefweb.int>, mit freundlicher Genehmigung durch United Nations - Office for Coordination of Humanitarian Affairs (OCHA)).

Die Ziele des TROCCINOX-Projektes waren:

- Eingehende Untersuchungen zur Stickoxid ( $\text{NO}_x$ )-Bildung durch Blitze in tropischen Gewittern, im Vergleich zu anderen Hauptquellen von  $\text{NO}_x$ , und die Bewertung des anthropogenen Beitrags zur globalen  $\text{NO}_x$ -Bilanz.
- Erweiterung des Kenntnisstandes zum Vorkommen von Spurengasen, inklusive Wasserdampf, sowie Eispartikeln und Aerosol in der OT/US, vor allem im Zusammenhang mit hochreichender tropischer Konvektion sowie mit großskaliger aufwärtsgerichteter Luftbewegung.

Die gesamte Instrumentierung der Geophysica war im wesentlichen identisch mit der Instrumentierung während der EUPLEX-Kampagne. Es ergaben sich für die Planung der verschiedenen Meßflüge folgende Ausrichtungen:

- Meßflüge über hochreichenden Konvektionszellen oder durch den vereisten Amboß von Cumulonimbus-Wolken (Abbildung 6-4),
- Quasi-Lagrange-Flüge zur Messung im Ausfluß hochreichender Konvektion,
- Meßflüge in Cirrus-Wolken,
- Stratosphärische Meßflüge zur Validierung mit dem ENVISAT-Satelliten.



Abbildung 6-4: Hintergrund: Cumulonimbus incus, davor: Kette aus Cumulus congestus, Vordergrund: zwei einzelne Cumulus humilis, Araçatuba, Brasilien 2005

Im Anschluß an die TROCCINOX-Kampagne fanden wiederum zwei Meßflüge zur ENVISAT-Validierung für das MIPAS-Instrument statt.

## 6.5 Die COPAS-Konfigurationen bei verschiedenen Kampagnen

Die beiden COPAS-Instrumente konnten bei den drei zuvor beschriebenen Kampagnen nicht immer gleichzeitig, bzw. nicht mit gleicher Konfiguration betrieben werden. Aus Gründen der Übersicht wird in diesem Abschnitt der Einsatz des COPAS-Instruments in verschiedenen Versionen und mit unterschiedlicher Konfiguration der jeweiligen Kampagne zugeordnet. Die in Tabelle 6-1 aufgeführten Versionen des COPAS-CPC beziehen sich in erster Linie auf die Ausstattung mit der erneuerten Rechneinheit, die Verwendung des Betriebsmediums und die untere Nachweisgrenze der Einzelkanäle. Während in der Konfiguration B noch die Vergleichbarkeit der beiden COPAS-Instrumente und die Untersuchung der nichtvolatilen Aerosolpartikel im Vordergrund stand, erfolgte mit der Konfiguration C eine klare Ausrichtung der Meßaufgabe für COPAS. Durch die Konfiguration mit Nachweisgrenze  $d_{50} = 6$  nm für einen Kanal des COPAS II war es möglich, auch den ultrafeinen Größenbereich der Aerosolpartikel zu untersuchen. Außerdem erfolgte die Verwendung des FC-43 als Betriebsmedium in der Konfiguration C, was in dem Druckbereich der OT/US bessere Eigenschaften zur Aktivierung der Aerosolpartikel aufweist als Butanol (vgl. Kapitel 5).

	Konfiguration A	Konfiguration B	Konfiguration C
COPAS I	-Rechner: PC-104 -Medium: Butanol - $d_{50} = 10$ nm (ein Kanal) (Plöger, 2000)	-Rechner: PC-104 -Medium: Butanol - $d_{50}$ (Kanal 1) = 10 nm (beheizt mit 250 °C) - $d_{50}$ (Kanal 2) = 10 nm	-Rechner: neu -Medium: FC-43 - $d_{50}$ (Kanal 1) = 10 nm (beheizt mit 250 °C) - $d_{50}$ (Kanal 2) = 10 nm
COPAS II	—	-Rechner: neu -Medium: Butanol - $d_{50}$ (Kanal 1) = 10 nm (beheizt mit 250 °C) - $d_{50}$ (Kanal 2) = 10 nm	-Rechner: neu -Medium: FC-43 - $d_{50}$ (Kanal 1) = 15 nm - $d_{50}$ (Kanal 2) = 6 nm

Tabelle 6-1: Konfigurationsübersicht der COPAS-Instrumente.

Schließlich geht aus Tabelle 6-2 die Verwendung der entsprechenden COPAS-Konfiguration bei den verschiedenen Kampagnen hervor. Demnach kam bei der EUPLEX-Testkampagne nur ein COPAS-CPC mit einem Kanal im Einsatz, mit der durch Plöger (2000) beschriebenen Ausstattung und Konfiguration. Erst mit

der EUPLEX- und schließlich der TROCCINOX-Kampagne kamen die modifizierten COPAS-Instrumente mit deren Neuentwicklungen zum Einsatz.

	COPAS I-Konfiguration	COPAS II-Konfiguration
EUPLEX-Testkampagne, Italien, 2002	A	-
EUPLEX, Schweden, 2003	A	B
ENVISAT, Schweden, 2003	-	B
TROCCINOX-Transfer nach Brasilien, 2005	-	C
TROCCINOX/ENVISAT, Brasilien, 2005	C	C
TROCCINOX-Transfer nach Deutschland, 2005	-	C

*Tabelle 6-2: Übersicht zum Einsatz der verschiedenen COPAS-Konfigurationen bei den jeweils durchgeführten Kampagnen.*

## 7 Die Ergebnisse der COPAS-Messungen

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Meßergebnisse bezüglich der Partikelanzahlkonzentration der OT/US in mittleren, polaren und tropischen Breiten gezeigt. Hiermit erfolgt zunächst eine Übersicht der Resultate, die im Kapitel 8 eingehend diskutiert werden. Die aus den Messungen resultierenden Daten werden in diesem Kapitel als Partikelanzahlkonzentration  $n$  in Einheiten von  $\text{cm}^{-3}$  unter den jeweiligen Umgebungsdruckbedingungen gegen die Höhe als Ordinate, also als Vertikalprofil angegeben, falls nicht anders erläutert.

### 7.1 Untersuchungen in der OT/US mittlerer Breiten

Bei der EUPLEX-Testkampagne im Juli 2002 und der ENVISAT-Validierung im Oktober des gleichen Jahres in Forli war, wie in Kapitel 6 beschrieben, nur eines der beiden COPAS-Instrumente beteiligt. Mit den Einstellungen von  $\Delta T$  war dem CPC eine untere Nachweisgrenze von  $d_{50} = 10 \text{ nm}$  für beide Kanäle zugeordnet worden (vgl. Kapitel 5). Dementsprechend erfolgt hier die Bezeichnung  $n_{10}$  für die Gesamtanzahlkonzentration der Partikel mit  $d > 10 \text{ nm}$ .

In Abbildung 7-1 sind die Vertikalprofile der Einzelflüge als über 15 Sekunden gemittelte Partikelanzahlkonzentration  $n_{10}$  gegen die Flughöhe in Metern für die Monate Juli und Oktober getrennt aufgetragen. Zusätzlich ist in den Graphen der Median der Partikelkonzentration in Höhenintervallen von 500 m angegeben. Der Median ist das statistische Moment einer Verteilung, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 % der Datenpunkte liegen. Für das Vertikalprofil der Juli-Messung hat die Darstellung des Median erst oberhalb einer Höhe von 14 km eine ausreichende statistische Grundlage und ist aussagekräftig. Das gleiche gilt für die Oktobermessung oberhalb von 9 km Höhe. Anhand einer Meßreihe, die insbesondere bei der Juli-Messung unterhalb von 14 km mit einer hohen Variabilität behaftet ist, erweist sich die statistische Grundlage zur Berechnung des Median als unzureichend.

Für die Meßperiode im Oktober konnte im Höhenintervall von 9 km bis 14 km eine ausreichende Anzahl von Meßreihen ausgewertet werden. Hierfür ergibt sich eine Konzentration  $n_{10}$  um etwa  $1000 \text{ cm}^{-3}$  zwischen 9 km bis 11,5 km, bis in Höhen der thermischen Tropopause (siehe Abbildung A-1, Temperaturprofile im Anhang). In Tropopausenhöhe, im Mittel um 10-13 km, geht  $n_{10}$  deutlich zurück auf Werte um  $150 \text{ cm}^{-3}$  in 13 km Höhe. Oberhalb der Tropopause nehmen die Werte für  $n_{10}$  insgesamt kontinuierlich ab.

Für den vertikalen Verlauf der Partikelkonzentration der Messungen im Juli ist erst oberhalb der Tropopause der Median berechnet worden. Daher wird hierfür der Rückgang der Partikelkonzentration mit Erreichen der Tropopausenhöhe

nicht wiedergegeben. Oberhalb der Tropopause zeigen die Messungen aus beiden Monaten einen ähnlichen Verlauf. Insgesamt liegen die Werte von  $n_{10}$  oberhalb von 14 km in der Juli-Periode höher als bei der Messung im Oktober. Während sich anhand des Median auf höchstem Flugniveau im Juli bei 19 km noch eine Partikelkonzentration von mehr als  $10 \text{ cm}^{-3}$  ergibt, liegt in gleicher Höhe im Oktober die Konzentration bei  $7 \text{ cm}^{-3}$ . Der weitere Vergleich der beiden Meßperioden ist aufgrund einer nicht ausreichenden Zahl von Messungen im Juli schwierig. Die Ergebnisse beider Meßperioden werden in Abbildung 7-2 zu einem für mittlere geographische Breiten repräsentativen Vertikalprofil zusammengefaßt.

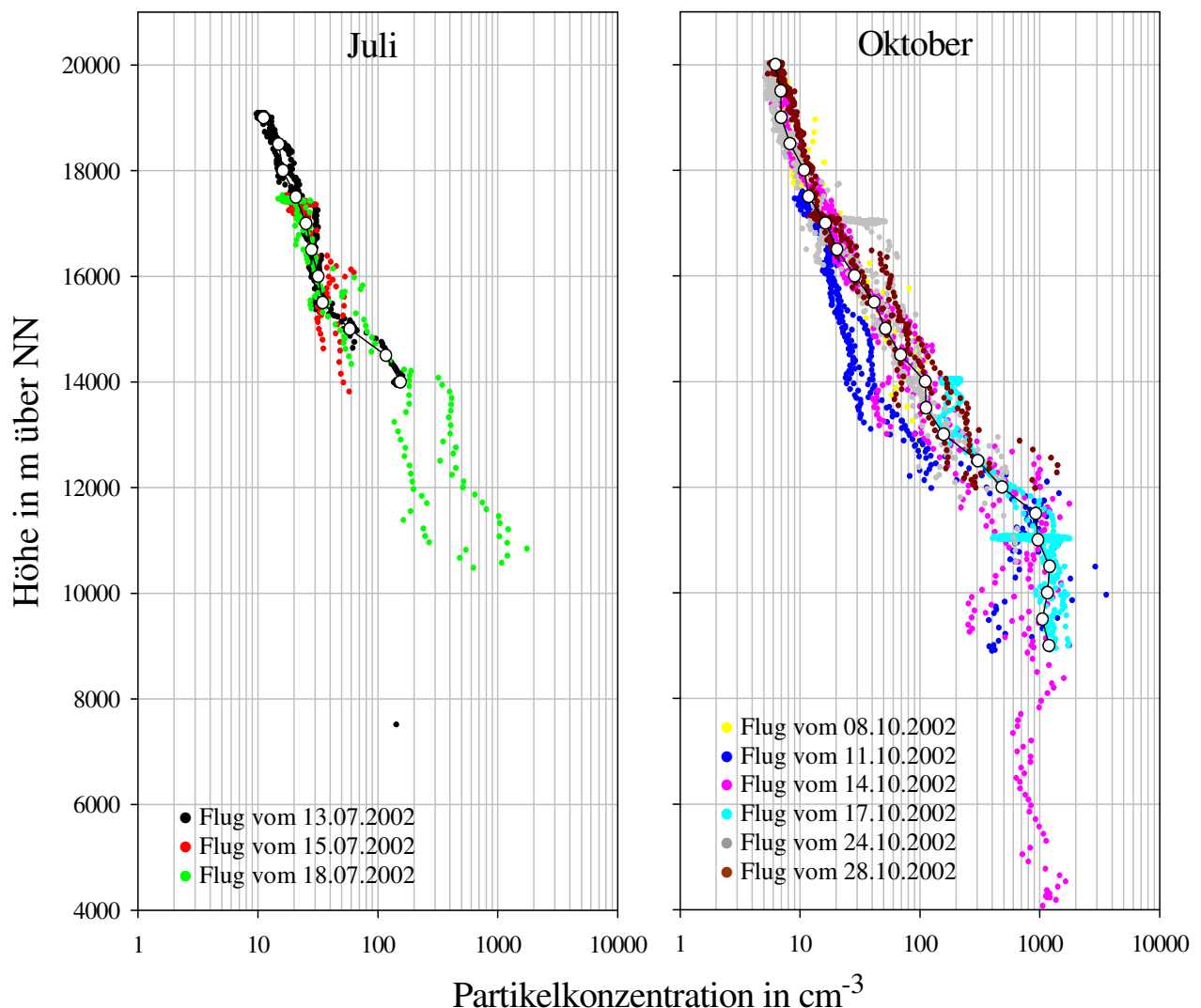


Abbildung 7-1: Vertikalprofile der Partikelkonzentration  $n_{10}$  über 15 Sekunden gemittelt (Punkte), der Median in 500 m-Höhenintervallen des jeweiligen Meßfluges (Kreise), Links: Profile von drei Meßflügen im Juli 2002, Rechts: Profile von sechs Meßflügen im Oktober 2002.

Für das Gesamtprofil aus Abbildung 7-2 können anhand des Medians typische Werte für  $n_{10}$  von 600-1000  $\text{cm}^{-3}$  bis in eine Höhe von 12 km angegeben werden mit einer Variabilität, die hier durch das 25- und das 75-Perzentil dargestellt ist. Die Konzentration ist bis 11,5 km mit 800-1000  $\text{cm}^{-3}$  sehr homogen, was typisch für die durchmischte Troposphäre ist. Oberhalb von 11,5 km nimmt  $n_{10}$  mit der Höhe kontinuierlich auf Werte von bis zu 6  $\text{cm}^{-3}$  in 19 km Höhe ab, wobei die Variabilität der Konzentrationen um den Median aus den verschiedenen Meßflügen deutlich geringer wird.

Als Grenzschicht, die einen direkten vertikalen Austausch von Spurenstoffen und Aerosolen zwischen Troposphäre und Stratosphäre verhindert, liegt die thermische Tropopause zwischen 9,5 km und 13 km (Abbildung A-1, im Anhang). Dementsprechend stellt sich dieser Sprung im Temperaturprofil im Rückgang der Partikelkonzentration in 11,5 km bis 12 km Höhe mit sehr guter Übereinstimmung dar.

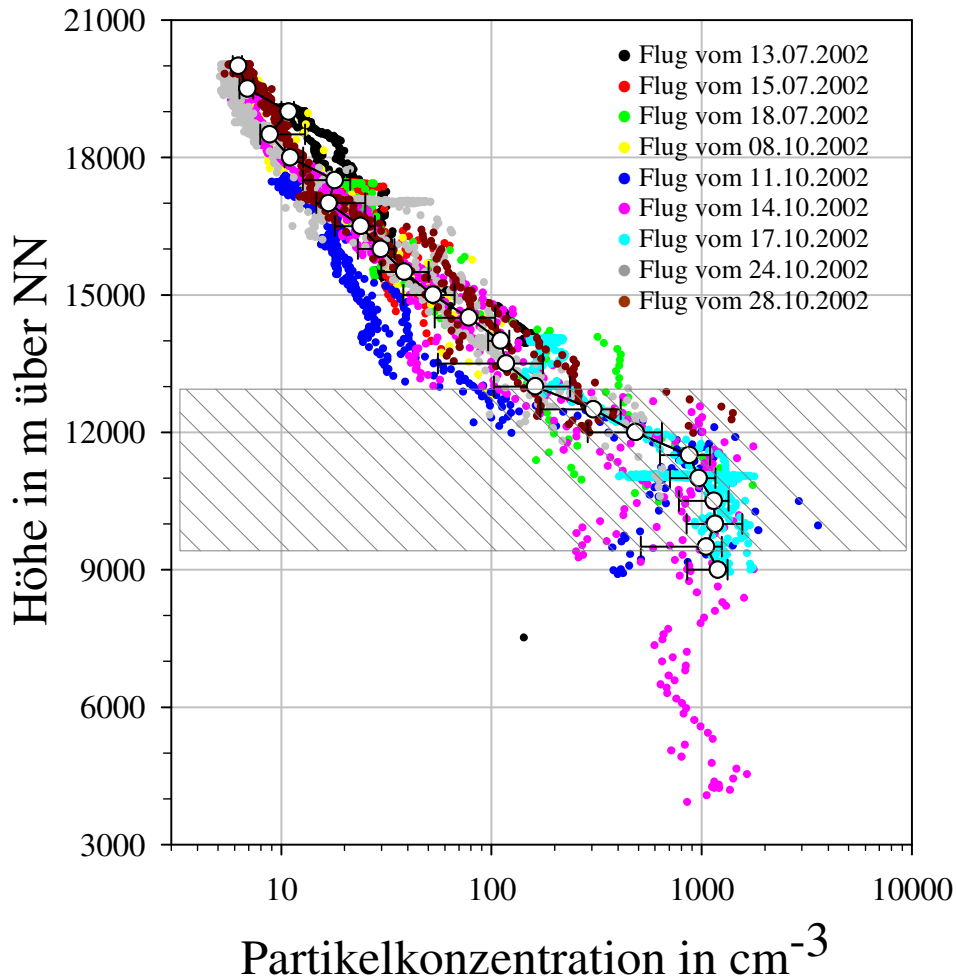


Abbildung 7-2: Vertikalprofile der Partikelkonzentration  $n_{10}$  in mittleren Breiten (Punkte), der Median in 500 m-Höhenintervallen (Kreise). Die Variabilität der Meßwerte ist durch das 25- und das 75-Perzentil (Balken) dargestellt. Die schraffierte Fläche kennzeichnet die mittlere Tropopausehöhe während der Kampagne (vgl. Abbildung A-1 im Anhang).

## 7.2 Untersuchungen in der OT/US nordpolarer Breiten

Aus der EUPLEX-Kampagne in polaren Breiten stehen die Ergebnisse mehrerer Kanäle mit gleicher Nachweisgrenze für einen Vergleich zu Verfügung (vgl. Kapitel 6). In Abbildung 7-3 sind deshalb zunächst die Ergebnisse von jeweils zwei Kanälen miteinander korreliert, um zu zeigen, ob sich die Ergebnisse durch die Messung der Einzelkanäle verifizieren lassen. In Abbildung 7-3 A) sind die Messungen zweier Kanäle des gleichen Instruments gegenübergestellt, in Abbildung 7-3 B) werden die Ergebnisse zweier Kanäle unterschiedlicher COPAS-Instrumente miteinander verglichen.

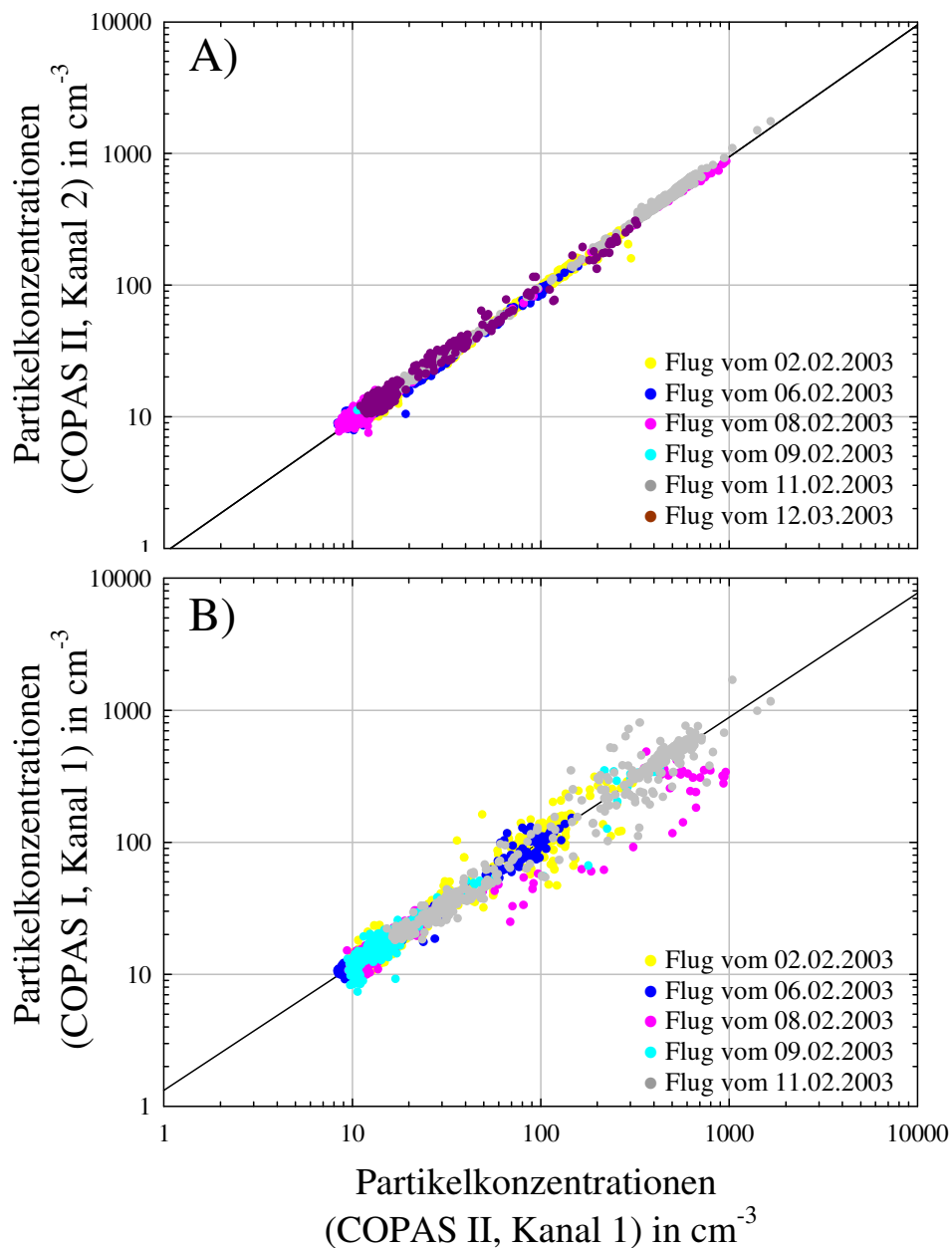


Abbildung 7-3: Korrelation von Einzelkanälen der COPAS-Instrumente. A) Interne Korrelation zwischen den beiden Kanälen von COPAS II. B) Korrelation eines COPAS II-Kanals mit dem unbeheizten COPAS I-Kanal.



Anhand der Korrelation der COPAS-Kanäle kann eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt werden. Die lineare Regression der Datenpunkte liefert folgende Parameter (Tabelle 7-1) für die Regressionsgeraden:

	Abbildung 7-3 A)	Abbildung 7-3 B)
Steigung	1,003	0,95
Achsenabschnitt	-0,03	0,1
Korrelationskoeffizient $r^2$	0,996	0,985

*Tabelle 7-1: Parameter der Regression aus der Korrelation in Abbildung 7-3 A) und B).*

Die Steigung der beiden linearen Regressionen beträgt in beiden Fällen fast 1, der Achsenabschnitt liegt im Fall von Abbildung 7-3 B) bei 0,1. Für beide Regressionen resultieren Korrelationskoeffizienten mit einer geringen Abweichung von dem Idealwert 1. Der interne Vergleich mit COPAS II ergibt eine Abweichung von maximal 0,4 % vom Idealwert. Die COPAS I-COPAS II-Korrelation resultiert in einem Korrelationskoeffizienten, der 1,5 % unterhalb des Idealwertes liegt. Die Ursache hierfür ist, daß während der EUPLEX-Kampagne nur die Systemuhr von COPAS II mit der universellen Flugzeug-Zeit synchronisiert werden konnte. Aufgrund technischer Probleme mit der Konfiguration A von COPAS I, war die Synchronisation nur bedingt möglich. Es konnte eine Drift der Systemzeit von COPAS I gegenüber der universellen Flugzeug-Zeit festgestellt werden, die bei der Datenbearbeitung korrigiert wurde und daher für folgende Diskussionen keinen maßgeblichen Fehler bewirkt. Artefakte dieser Zeitverschiebung verursachen aber die Variabilität der Meßdaten bei der Korrelation in Abbildung 7-3 B).

Dennoch konnte hiermit gezeigt werden, daß sich die Messungen der beiden COPAS-Instrumente mit sehr guter Übereinstimmung verifizieren.

Die EUPLEX-Kampagne mit der daran angeschlossenen ENVISAT-Validierung lieferte außerdem Ergebnisse über die vertikale Verteilung der Aerosolkonzentration in polaren Breiten, innerhalb und außerhalb des arktischen Vortex, die zusammengefaßt in Abbildung 7-4 graphisch dargestellt sind. Auch hier ist in 500 m-Höhenintervallen der Median aus der vertikalen Verteilung der Partikelkonzentration  $n_{10}$  für die gesamten Meßflüge errechnet worden. Als Maß für die Variabilität der Einzelmessungen dient wiederum das 25- und 75-Perzentil.

Für insgesamt 12 Meßflüge soll die Graphik aus Abbildung 7-4 zur Erläuterung in drei Teile unterteilt werden.

A): Für eine Höhe  $< 14$  km zeichnet sich  $n_{10}$  durch eine hohe Variabilität aus. Zwischen 7 km und 12,5 km Höhe liegen Anzahlkonzentrationen anhand des Median von  $100$ - $500$   $\text{cm}^{-3}$  vor. In diesem Höhenintervall variieren die Datenpunkte der Einzelflüge zwischen  $60$   $\text{cm}^{-3}$  (z.B. Flüge vom 23.01., 30.01.) und fast  $1000$   $\text{cm}^{-3}$  (Flüge vom 11.02., 28.02., 02.03.).

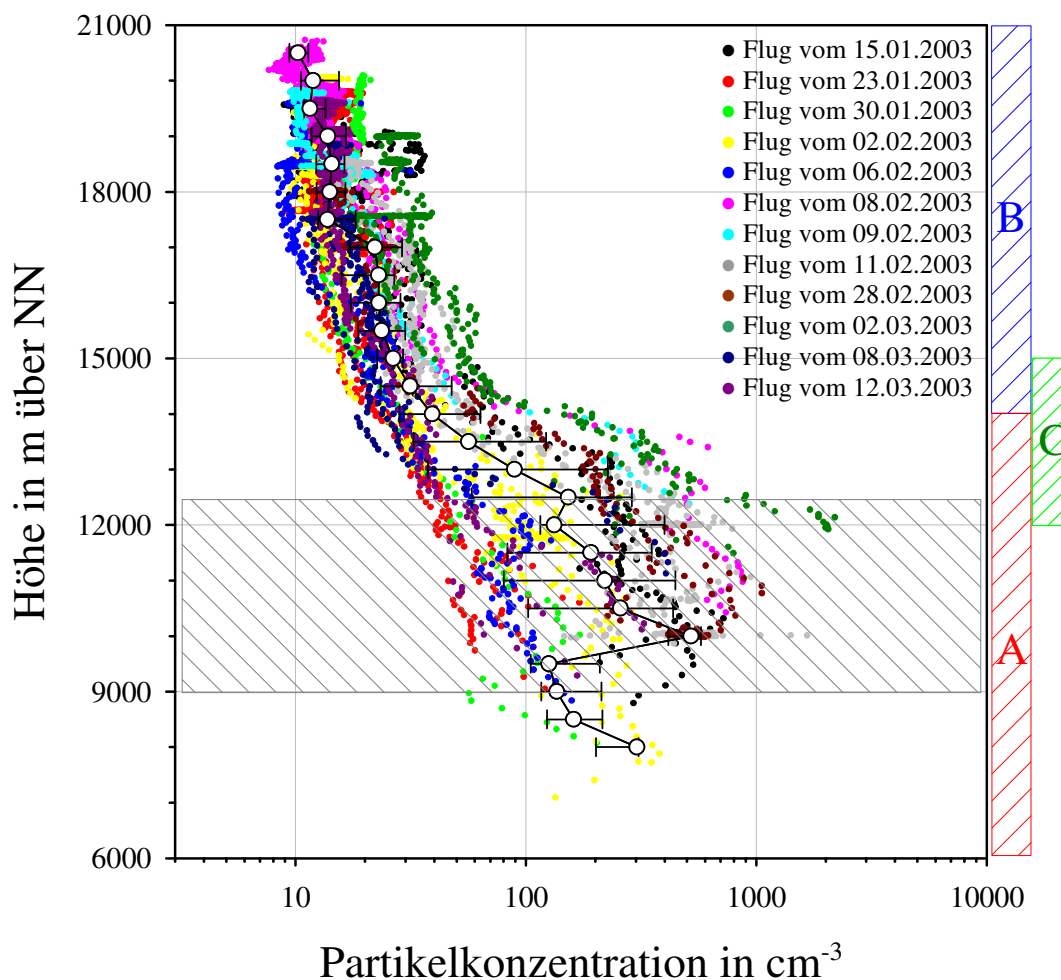


Abbildung 7-4: Vertikalprofile der Partikelkonzentration  $n_{10}$  für Einzelflüge in polaren Breiten (Punkte), der Median (Kreise) mit Perzentilen (Balken) in 500 m-Höhenintervallen. Die schraffierte Fläche kennzeichnet die mittlere Tropopausenhöhe während der Kampagne (vgl. Abbildung A-2 im Anhang). Die Unterteilung der Graphik erfolgt in die Teilabschnitte A (rot), B (blau) und C (grün) – Erläuterung im Text.

B): Für eine Höhe  $> 14$  km gehen die Median-Werte für  $n_{10}$  kontinuierlich auf etwa  $20$ - $30$   $\text{cm}^{-3}$  zurück und bleiben nahezu konstant zwischen 15 und 17 km. Oberhalb von 17,5 km verringern sich die Werte weiter auf  $10$ - $20$   $\text{cm}^{-3}$  und bleiben nahezu konstant  $> 10$   $\text{cm}^{-3}$  bis zur maximalen Höhe von fast 21 km.

C): In dem Höhenintervall zwischen 12 km und 15 km unterscheiden sich die Ergebnisse der Einzelmessungen dadurch, daß bei einigen der Profile in der

Höhe von 14 km ein scharfer Einbruch der Partikelkonzentration innerhalb eines Höhenintervalls von 1-2 km zu erkennen ist (Flüge vom 15.01., 02.02., 08.02., 09.02., 11.02., 28.02. und 02.03.), während bei den übrigen Profilen der Rückgang von  $n_{10}$  mit der Höhe sehr kontinuierlich ohne signifikante Strukturen verläuft (Flüge vom 23.01., 30.01., 06.02., 08.03. und 12.03.).

Anhand der Temperaturprofile (Abbildung A-2, im Anhang) liegt die thermische Tropopause über dem gesamten Zeitraum der Kampagne unterhalb von 12 km (schraffierte Fläche in Abbildung 7-4). Daß sich die Partikelkonzentration für einen Teil der Meßflüge erst oberhalb der thermischen Tropopause verringert, zeigt einen deutlichen Unterschied zu den Ergebnissen aus den mittleren Breiten (Abbildung 7-2) und wird in Kapitel 8 genauer diskutiert.

Zusätzlich konnte während der polaren Kampagne der nichtvolatilen Anteil der Aerosolpartikel bestimmt werden. Das Ergebnis dieser Messungen ist die Berechnung des prozentualen nichtvolatilen Anteils als Fraktion  $f$  von  $n_{10}$  und geht aus Abbildung 7-5 hervor.

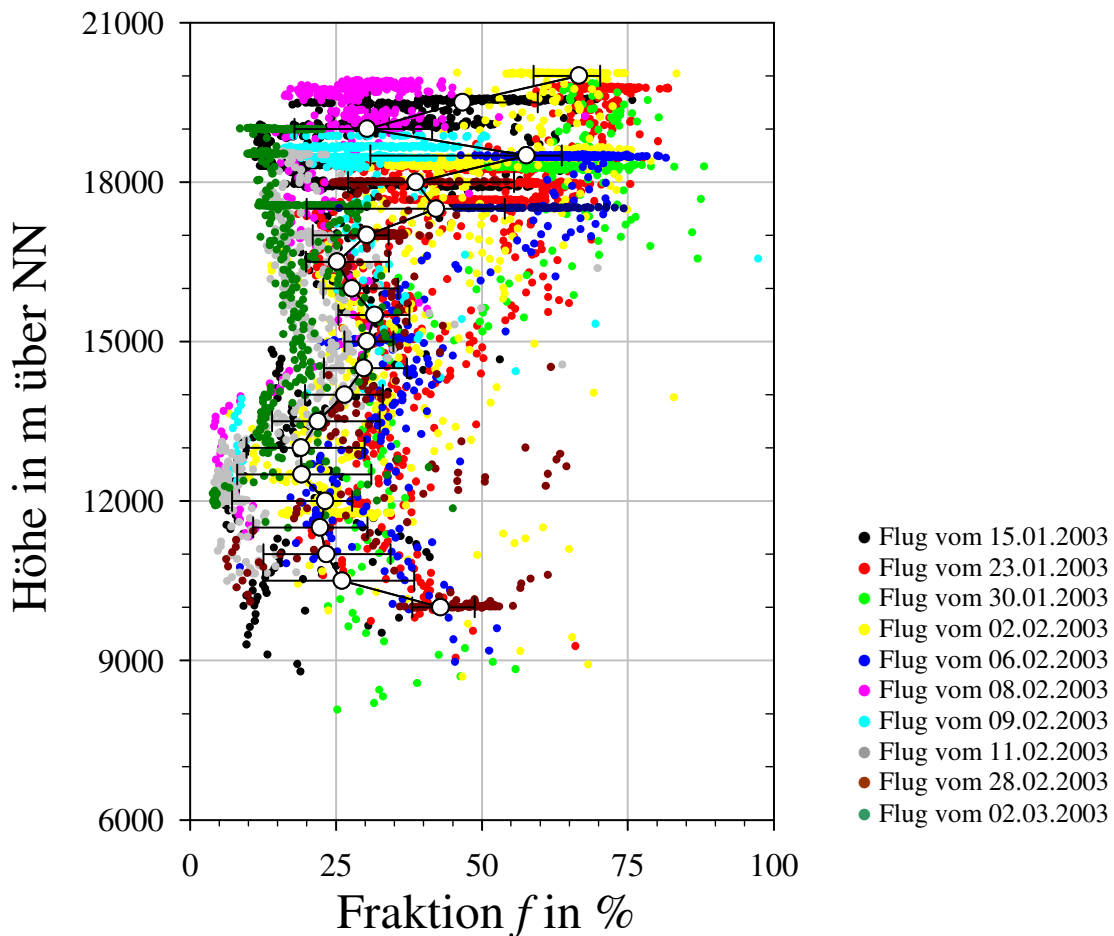


Abbildung 7-5: Vertikalprofil der nichtvolatilen Anteilsprozent der Fraktion  $f$  an der Gesamtkonzentration in polaren Breiten für Einzelflüge während der EUPLEX-Kampagne (Punkte), der Median aus allen Profilen (Kreise) mit 25- und 75- Perzentil (Balken).

Der vertikale Verlauf des Median für  $f$  aus allen Profilen geht von 30-40 % zwischen 8,5-10 km zurück auf Werte von 20-30 % oberhalb von 10 km. Bis 16 km variiert  $f$  zwischen 20 % und 30 %. Oberhalb von 16 km steigt der nichtvolatile Anteil erneut auf Werte um 60 % in 18,5 km und nach einem erneuten Rückgang auf 30 % in 19 km Höhe erreicht der nichtvolatile Anteil ein Maximum von mehr als 65 % in einer Höhe von 20 km.

Im folgenden Kapitel 8 wird untersucht, in welchem Zusammenhang das Verhalten der vertikalen Verteilung der Partikelanzahlkonzentration (Abbildung 7-4) zu den lokalen polaren Bedingungen steht. Der hohe Anteil an nichtvolatilem Aerosol (Abbildung 7-5), insbesondere in Höhen oberhalb von 16 km, wird ebenfalls Thema der Diskussion in Kapitel 8.

### 7.3 Untersuchungen der OT/US tropischer Breiten

Bei der TROCCINOX/ENVISAT-Kampagne konnte während der Transferflüge eine breitenabhängige Konzentrationsverteilung  $n_6$  von Partikeln mit  $d > 6$  nm über den Äquator hinweg bis in die Südhemisphäre gemessen werden, wie in Abbildung 7-6 dargestellt ist.

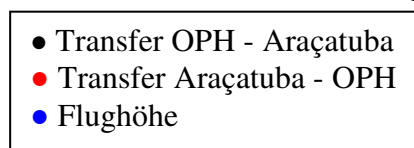
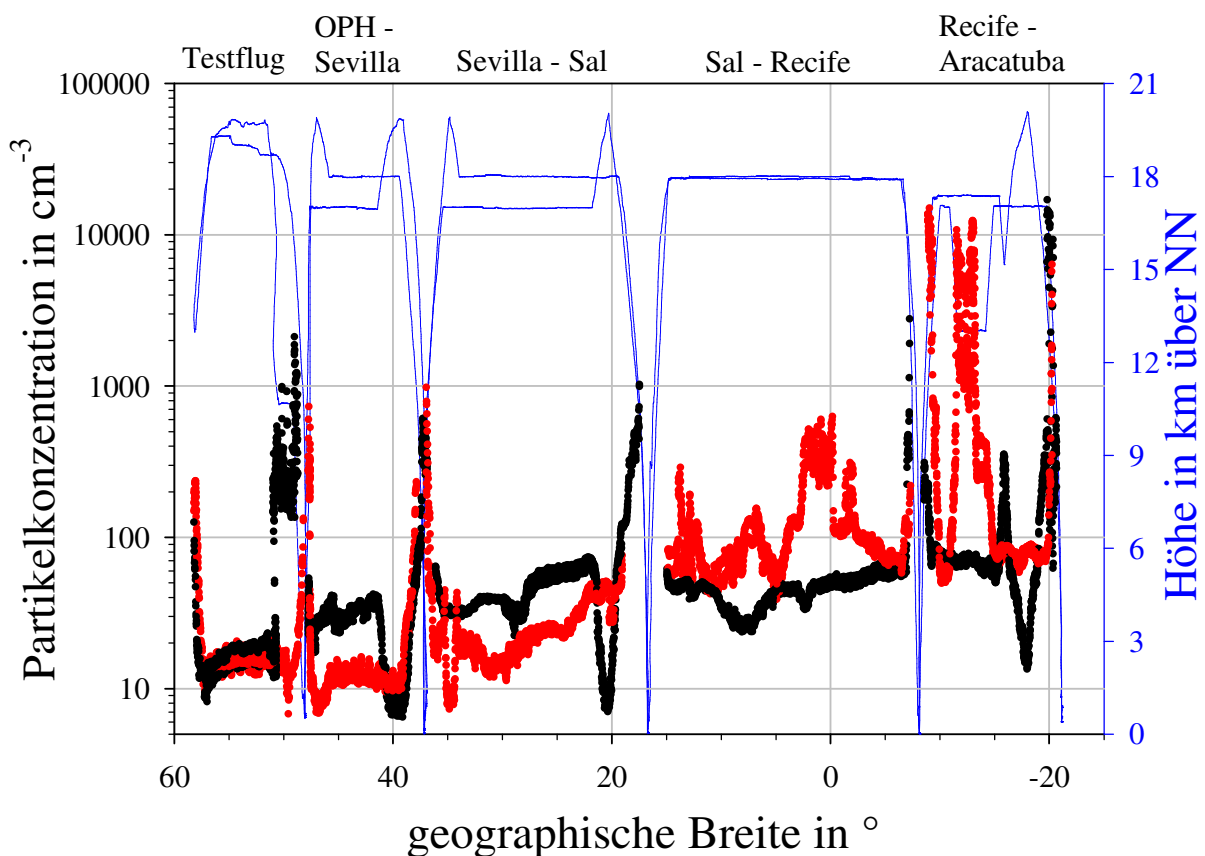


Abbildung 7-6: Breitenabhängige Partikelkonzentration  $n_6$  von  $58^\circ\text{N}$  bis  $23^\circ\text{S}$ . Schwarz: Teilflüge in südliche Richtung, Rot: Teilflüge in nördliche Richtung, Blau: Flughöhe in m über NN.

Der Verlauf der Partikelkonzentration  $n_6$  erstreckt sich vom Startpunkt der Kampagne in Weßling bei Oberpfaffenhofen (OPH) ( $48^\circ$  Nord) bis nach Araçatuba ( $21^\circ$  Süd). Im Anschluß an die erneute Rückführung der Geophysica nach Weßling konnte ein zusätzlicher Flug bis hin zu  $58^\circ$  Nord durchgeführt werden. Dabei wurde der an diesem Tag ungewöhnlich weit nach Süden ausgedehnte arktische Polarwirbel erreicht. Deshalb ist der Breitenschnitt der TROCCINOX-Kampagne um die Ergebnisse dieses Testfluges erweitert worden.

Die Verteilung (Abbildung 7-6) zeigt zunächst, daß die Partikelkonzentration in Richtung der Tropen zunimmt (schwarz), von Werten zwischen  $10\text{-}20\text{ cm}^{-3}$  im äußersten Norden auf mittlere Werte um  $100\text{ cm}^{-3}$  in den Tropen. Auf dem Rückführungsflug (rot) lassen sich die Meßwerte des Hinführungsfluges nicht eindeutig reproduzieren, obwohl z.B. zwischen den Kapverdischen Inseln ( $18^\circ\text{N}$ ) und Recife ( $8^\circ\text{S}$ ) die Flugprofile nahezu identisch waren. Die teilweise deutlichen Unterschiede lassen sich aber mit dem zeitlichen Abstand zwischen Hin- und Rückführungsflug erklären. In drei Maxima weicht die rote Verteilung in diesem Flugabschnitt stark von der schwarzen Verteilung ab. Daß hier Unterschiede in der Konzentration von bis zu einer Zehnerpotenz auftreten, ist zu untersuchen.

Eine weitere Ausnahme bildet der Flugabschnitt zwischen Recife,  $8^\circ$  Süd und Araçatuba,  $21^\circ$  Süd. Bereits die Flugprofile des Hin- und Rückfluges unterscheiden sich deutlich, daher ist der Vergleich von  $n_6$  des Hin- und Rückfluges schwierig. Allerdings wird in diesem Flugabschnitt auf dem Rückflug in der Höhe von 13 km eine Partikelkonzentration  $n_6$  von mehr als  $10^4\text{ cm}^{-3}$  gemessen. Dieser Flugabschnitt wird daher im folgenden Kapitel 8 im Detail untersucht.

Schließlich wurden anhand aller innertropischen Flüge, einschließlich des Transferflugabschnitts zwischen Recife und Araçatuba, die vertikalen Verteilungen der Partikelkonzentration  $n_6$  untersucht. In Abbildung 7-7 sind diese Vertikalverteilungen von  $n_6$  aller Einzelflüge und das Höhenprofil des daraus resultierenden Median dargestellt. Außerdem ist durch die schraffierte Fläche die mittlere Tropopausenhöhe (vgl. Abbildung A-3 im Anhang) während der TROCCINOX-Kampagne gekennzeichnet. Der troposphärische Teil der Vertikalprofile weist wiederum eine große Variabilität auf. Bis in eine Höhe von 14,5 km ergeben sich Median-Werte für  $n_6$  von  $400\text{-}1000\text{ cm}^{-3}$ . Oberhalb von 14,5 km bis zur thermischen Tropopause liegen die Werte für  $n_6$  bei  $100\text{-}800\text{ cm}^{-3}$ . Oberhalb der Tropopause verringert sich die Konzentration kontinuierlich von Werten zwischen  $30\text{-}70\text{ cm}^{-3}$  bei 16-17 km auf Werte von

$8 \text{ cm}^{-3}$  in der maximalen Höhe von 21 km. Die Variabilität von  $n_6$  ist oberhalb der Tropopause deutlich geringer.

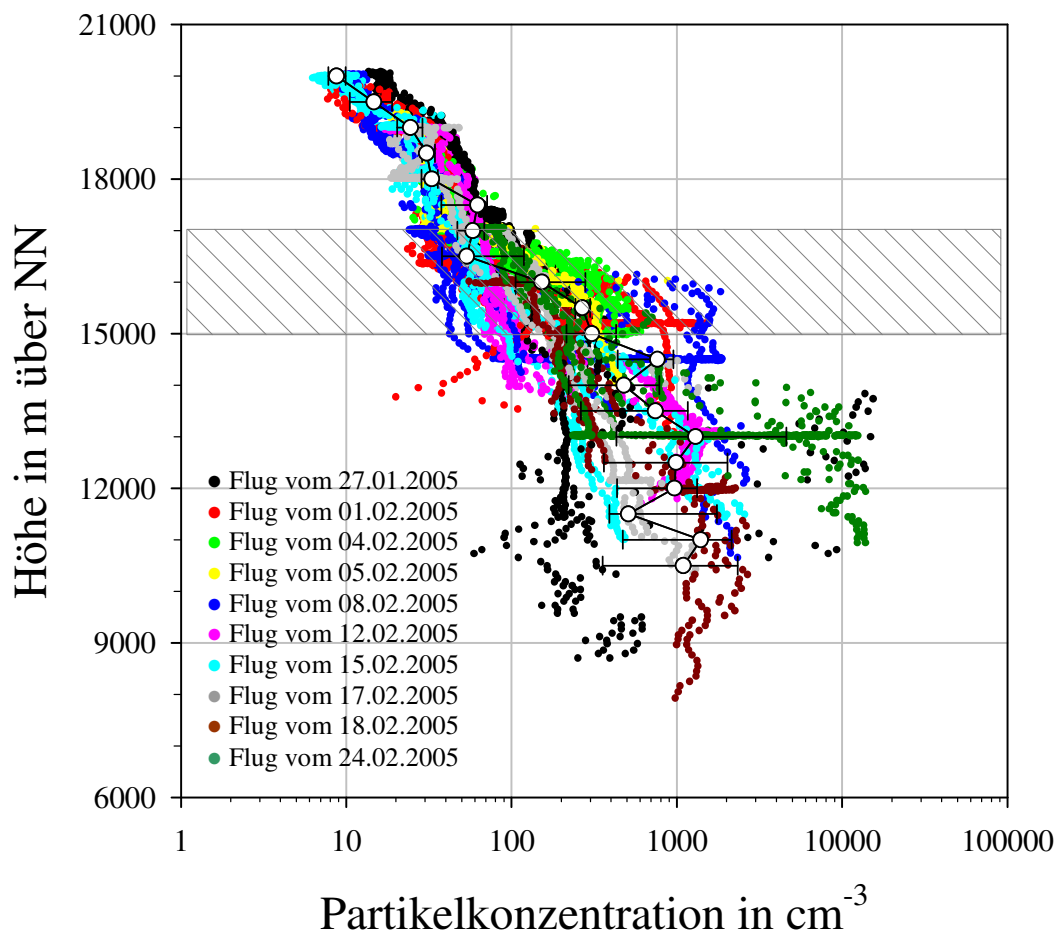


Abbildung 7-7: Vertikalprofil der Partikelanzahlkonzentration  $n_6$  in tropischen Breiten für Einzelflüge während der TROCCINOX-Kampagne (Punkte) und Median (Kreise) aus allen Profilen mit 25- und 75- Perzentil (Balken). Die schraffierte Fläche kennzeichnet die mittlere Tropopausehöhe während der Kampagne (siehe Abbildung A-3 im Anhang).

Der nichtvolatilen Fraktion  $f$  wird in den Tropen in Höhen der TTL besondere Bedeutung zugemessen, da hier aus vollständiger Verdampfbarkeit der ultrafeinen Partikel auf den Partikelbildungsprozess der homogenen Nukleation geschlossen werden kann. Der Anteil nichtvolatiler Partikel aus der TROCCINOX-Kampagne ist in Form von Vertikalprofilen für die Einzelflüge in Abbildung 7-8 graphisch zusammengefasst. Die hier aufgeführten Ergebnisse stammen ausschließlich von Flügen innerhalb der Tropen. Bis 14 km Höhe beträgt der prozentuale Anteil der nichtvolatilen Aerosolpartikel zwischen 20 und 40 %. Bei 9,5 km werden ausschließlich für eine Messung beim Flug vom 18.02. Werte von fast 50 % erreicht. Dagegen belegen mehrere Messungen Anteile von über 40 % in 12,5-13 km Höhe.

Zwischen 14 und 14,5 km verringert sich der nichtvolatile Anteil sprunghaft auf Werte um 10 %. Mit zunehmender Höhe erhöht sich der Anteil insgesamt wieder bis auf Werte über 20 % oberhalb von 19 km.

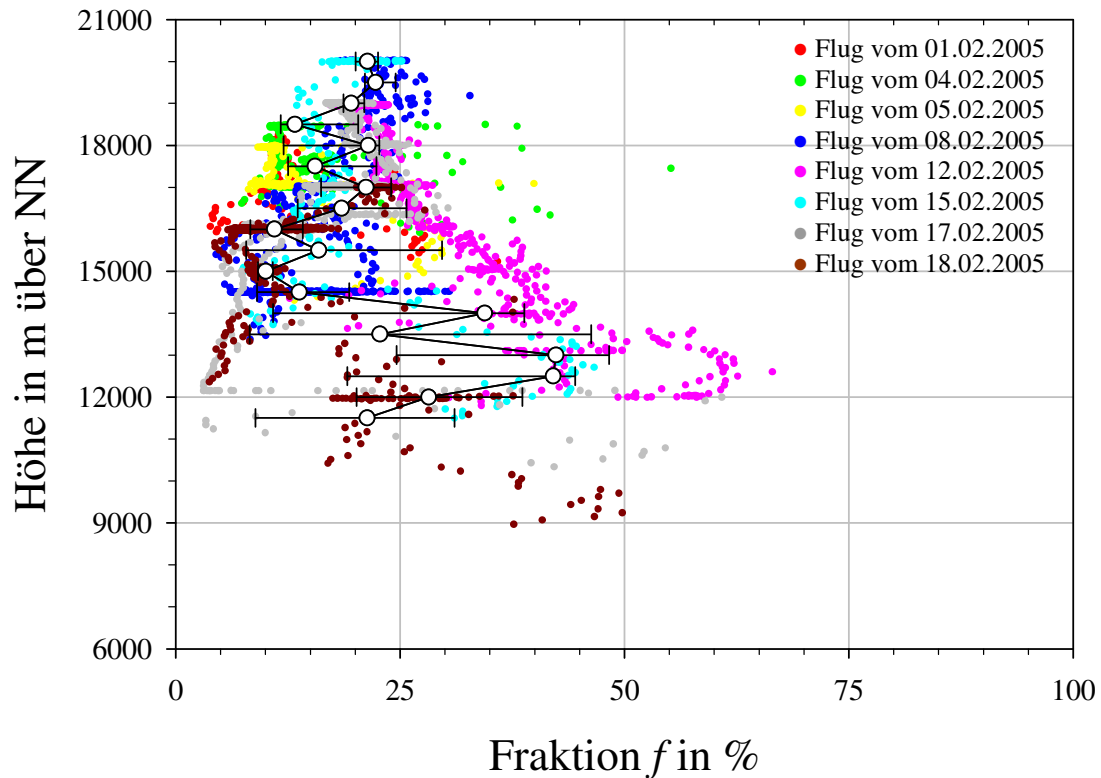


Abbildung 7-8: Vertikalprofil der nichtvolatilen Anteilsprozent an der Gesamtkonzentration in tropischen Breiten für Einzelflüge während der TROCCINOX-Kampagne (Punkte) und der Median (Kreise) aus allen Profilen mit 25- und 75- Perzentil (Balken).

In der anschließenden Diskussion sollen die Ergebnisse aus mittleren, polaren und tropischen Breiten und die in diesem Kapitel hervorgehobenen Besonderheiten der Meßdaten genauer interpretiert und in einen atmosphärenphysikalischen Kontext gestellt werden.

## **8 Ergebnisdiskussion hinsichtlich der physikalischen und chemischen Prozesse in der OT/US**

In der folgenden Diskussion und Interpretation werden zunächst die Aerosolkonzentrationen aus mittleren, polaren und tropischen Breiten näher betrachtet. Dabei erfolgt der Vergleich der hier erlangten Ergebnisse mit den Messungen anderer Autoren. Außerdem werden die hier vorliegenden Resultate mit den Daten anderer auf Geophysica durchgeführten Messungen des Mischungsverhältnisses von Spurengasen korreliert. Und schließlich erlauben die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen eine Synopsis der vertikalen Verteilung der Aerosolkonzentration aus mittleren, polaren und tropischen Breiten.

Ein besonderes Augenmerk wird auf die Meßergebnisse der Polarregion bezüglich des Vortex gelenkt. Ferner werden die Vertikalprofile für den Bereich der untersten Stratosphäre genauer diskutiert.

Schließlich konnte während des Überführungsfluges von Mitteleuropa bis nach Südbrasilien ein Breitenschnitt der Aerosolkonzentration erstellt werden, von mittleren Breiten der Nordhemisphäre, über den Äquator hinweg, bis in die Südhemisphäre.

Die Angabe der Aerosolkonzentration erfolgt hier grundsätzlich in  $\text{cm}^{-3}$  Luft unter Umgebungsbedingungen während der Flugmessung.

Die Ergebnisse werden häufig in Abhängigkeit von der potentiellen Temperatur  $\Theta$  in Kelvin (K) als Ordinate angegeben, wodurch die Ergebnisse der troposphärischen oder stratosphärischen Meßumgebung zugeordnet werden können (vgl. Kapitel 2).

Für den Vergleich der hier erhaltenen Ergebnisse mit den Resultaten anderer Autoren werden die Konzentrationen des Aerosols auch als Mischungsverhältnis in Einheiten von Partikel  $\text{mg}^{-1}$  Luft unter den in der jeweiligen Flughöhe herrschenden Druckbedingungen der potentiellen Temperatur gegenüber gestellt.

### **8.1 Die vertikale Verteilung des Aerosols**

Als Messung der vertikalen Verteilung der Partikelanzahlkonzentration in mittleren Breiten wird das Ergebnis von Deshler et al. (2003) vergleichend herangezogen. Das in Abbildung 8-1 gezeigte Vertikalprofil (schwarze Linie) stammt von einer Ballonmessungen im Jahr 1999 bei  $41^\circ$  nördlicher Breite über Laramie, Wyoming, USA. Die weiteren Profile der Partikelanzahlkonzentration mittlerer Breiten stammen aus COPAS-Messungen im Jahr 2002 (schwarze Punkte) in Forli ( $44^\circ\text{N}$ ) und aus einem einzelnen Meßflug aus dem Jahr 2005 ausgehend von Oberpfaffenhofen ( $48^\circ\text{N}$ ) (grüne Punkte).



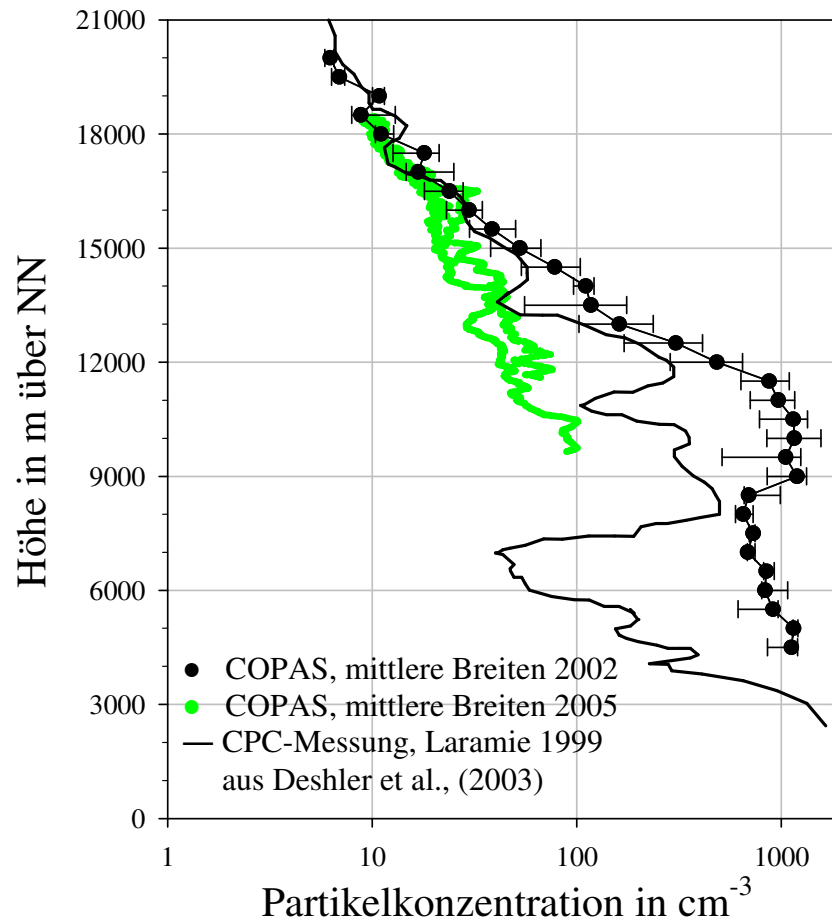


Abbildung 8-1: Profile von  $n_{10}$  für mittlere Breiten mit dem COPAS-CPC aus Messungen im Juli und Oktober 2002 (schwarze Punkte) in Höhengritten von 1 km, mit 25- und 75-Perzentil. Zum Vergleich: Ein Vertikalprofil von  $n_{10}$  für mittlere Breiten anhand eines Meßfluges mit COPAS im Juli 2005 ausgehend von Oberpfaffenhofen (grüne Punkte). Ein Vertikalprofil von CPC-Messungen aus Deshler et al. (2003) (schwarze Linie), von Ballonmessungen bei  $41^\circ$  nördlicher Breite über Laramie, Wyoming, USA, im April 1999.

Die Unterschiede der drei Profile in dem troposphärischen Höhenintervall bis 13 km sind deutlich. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sowohl die Messung von Deshler et al. (2003) als auch beide COPAS-Messungen an verschiedenen Orten durchgeführt wurden. Außerdem machen die jahreszeitlich unterschiedlich starke Durchmischung der Troposphäre und lokal unterschiedliche Einflüsse auf die Aerosolkonzentration zwischen Nordamerika und Mitteleuropa einen Vergleich der Ergebnisse im troposphärischen Höhenintervall schwierig.

Wird der troposphärische Teil der drei Profile außer acht gelassen und nur der stratosphärische Teil oberhalb von 13 km betrachtet, kann eine zunehmend gute Übereinstimmung der Partikelkonzentrationen festgestellt werden. Oberhalb von 16 km Höhe, also in der freien Stratosphäre, sind sowohl der vertikale Verlauf

als auch die Absolutwerte der drei Profile nahezu gleich. Die Verteilungen zeigen bei etwa 16 km Höhe Anzahlkonzentrationen von  $20 \text{ cm}^{-3}$ . Mit zunehmender Höhe gehen die Anzahlkonzentrationen kontinuierlich zurück auf Werte von  $6 \text{ cm}^{-3}$  in 20 km.

Zwischen der Messung von Deshler et al., (2003) und der COPAS-Messung im Jahr 2005 liegt also ein zeitlicher Abstand von sechs Jahren. Alle in Abbildung 8-1 gezeigten Messungen der Anzahlkonzentration von Kondensationskernen oder Aitken-Teilchen fanden 8-14 Jahre nach der letzten explosiven Vulkaneruption des Pinatubo im Jahr 1991 statt. Die gezeigten Vertikalprofile der Partikelanzahlkonzentration oberhalb von 16 km, also in der freien Stratosphäre, sind repräsentativ für die vulkanisch ungestörte Stratosphäre (vgl. Abbildung 2-3 und die Abschnitte 2-3 bis 2-5). Aus den Vertikalprofilen in Abbildung 8-1 oberhalb von 16 km ergibt sich trotz der statistischen Unsicherheit der COPAS-Messung von  $\pm 10 \%$  (Abschnitt 5.5) ein deutlicher Hinweis darauf, daß sich in der vulkanisch ungestörten Stratosphäre auch im Partikelgrößenbereich der Aitken-Teilchen ein nahezu konstanter Hintergrund der Partikelanzahlkonzentration ausbildet (vgl. Abschnitt 2-3). Dies ist bislang ausschließlich für optisch aktive Partikel ( $d > 400 \text{ nm}$ ) durch Fernerkundungsmethoden (Jäger und Deshler, 2002; Mattis et al. 2004) oder in-situ-Messungen (Deshler et al., 2003; Thomas et al., 2002; Thomas, 2003) experimentell belegt. Durch weiterführende Untersuchungen oberhalb der untersten Stratosphäre in mittleren Breiten könnte die Ausbildung dieser stratosphärischen Hintergrundkonzentration auch für die Aitken-Teilchen bewiesen werden.

Das Mischungsverhältnis der Partikelanzahl aus mittleren, polaren und tropischen Breiten ist in Abbildung 8-2 A)-C) in der Einheit  $\text{mg}^{-1}$  Luft gegen die potentielle Temperatur  $\Theta$  in Kelvin, zusammen mit früheren flugzeuggestützten Messungen von Wilson et al., (1990) und Brock et al., (1995) mit der ER-2 der NASA, dargestellt.

Mittlere Breiten: In Abbildung 8-2 A) sind die COPAS-Messungen zum Vergleich mit Messungen von Brock et al., (1995) gegen die potentielle Temperatur  $\Theta$  aufgetragen. Die Ergebnisse von Brock et al. (1995) ergeben sich den Angaben der Autoren zufolge aus Messungen zu verschiedenen Jahreszeiten von Kalifornien (USA) ausgehend in den Jahren von 1987 bis 1994. Ferner wird durch Brock et al. (1995) angegeben, daß die Ergebnisse, die nachweislich durch vulkanische Eruptionen beeinflusst sind, aus dem hier zugrundeliegenden Datensatz entfernt wurden.

Oberhalb von 350 K weisen die beiden Profile eine bemerkenswerte Übereinstimmung auf. Unterhalb von 350 K im Bereich der OT/US ergeben die COPAS-Messungen um einen Faktor 2 bis 2,5 höhere Werte gegenüber den Resultaten aus Brock et al. (1995). Das läßt sich aufgrund der unterschiedlichen Meßorte und des zeitlichen Abstandes zwischen der COPAS-Messung und den Messungen von Brock et al. (1995) begründen. In der freien Stratosphäre dagegen, oberhalb von 380 K, ist die Übereinstimmung der beiden Profile sehr deutlich.

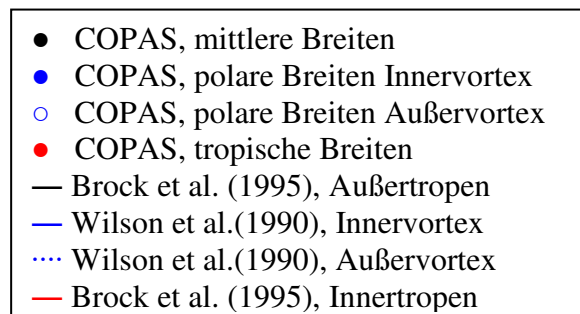
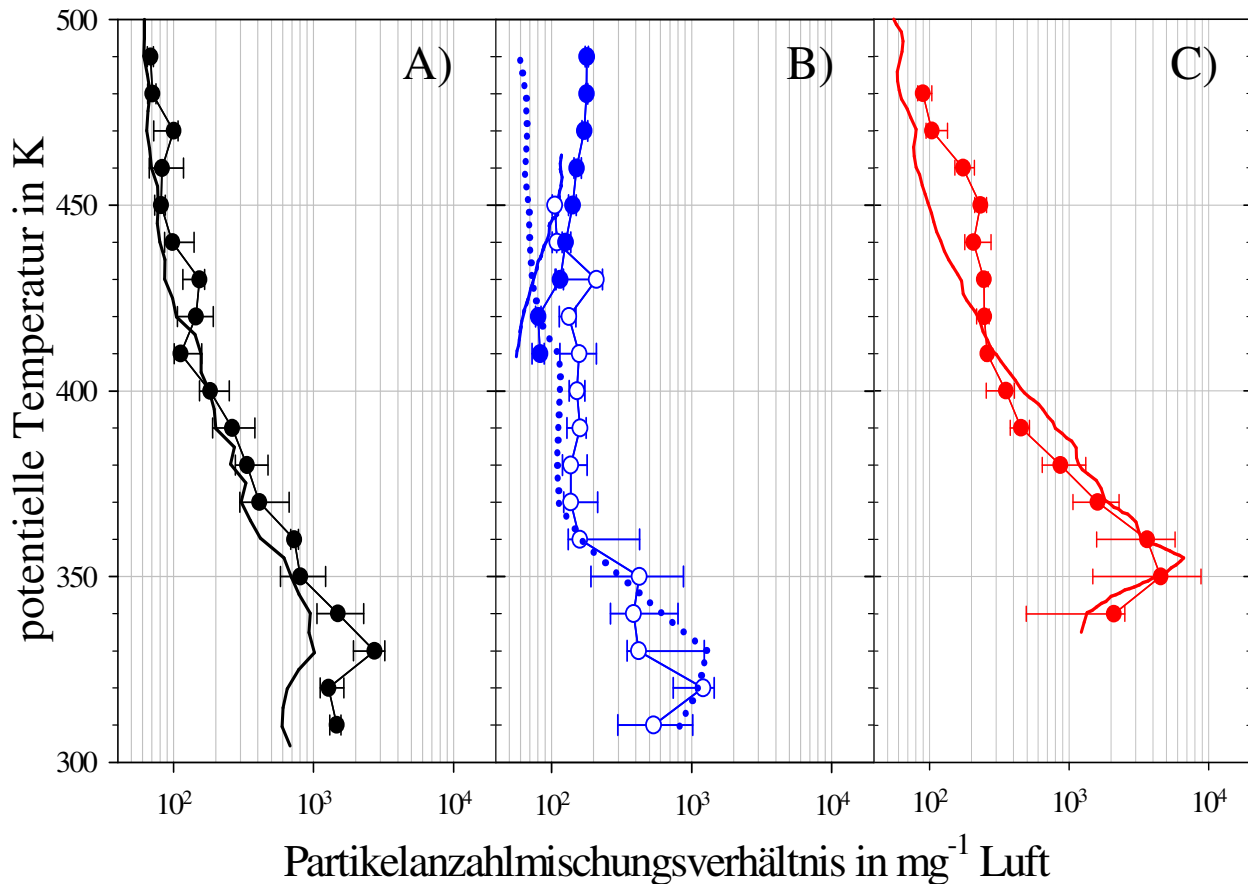


Abbildung 8-2: Partikelanzahlmischungsverhältnis in  $\text{mg}^{-1}$  Luft unter Bedingungen der Umgebung gegen die potentielle Temperatur in K. Median der COPAS-Messungen (Punkt-Graphen) in Schritten von 10 K mit 25- und 75-Perzentil im Vergleich zu Ergebnissen anderer Autoren (Linien-Graphen) aus mittleren (schwarz), polaren (blau) und

tropischen Breiten (rot). A): Vergleich mit Ergebnissen aus Brock et al. (1995) für Außertropen. B) Vergleich mit Ergebnissen aus Wilson et al. (1990) für den polaren Raum. C): Vergleich mit Ergebnissen aus Brock et al. (1995) für die Tropen.

Polare Breiten: Abbildung 8-2 B) zeigt das Mischungsverhältnis der Partikelanzahl anhand der COPAS-Messungen bei der EUPLEX-Kampagne. Diese Daten werden hinsichtlich zweier Teilbereiche untersucht: Die Messungen innerhalb des Vortex (Punkte) und die Messungen außerhalb des polaren Vortex (Kreise) werden unterschieden. Dementsprechend werden die Resultate aus Wilson et al. (1990) aus Messungen im Jahr 1989 zum Vergleich herangezogen. Für die Messungen außerhalb des Vortex zeigen die COPAS-Ergebnisse und das Vergleichsprofil (gestrichelte Linie) eine sehr gute Übereinstimmung.

Für reine Vortexluft zeigt der Vergleich der Ergebnisse übereinstimmend, daß sich die Mischungsverhältnisse mit zunehmendem  $\Theta$  entgegengesetzt zur Messung außerhalb des polaren Vortex verhalten. Innerhalb des Vortex nehmen die Mischungsverhältnisse der Partikelanzahl mit steigender potentieller Temperatur zu. Dennoch ergeben die Messungen von Wilson et al. (1990) Werte, die um 25-30 % Prozent niedriger sind als die mit COPAS gemessenen Mischungsverhältnisse.

Tropische Breiten: Abbildung 8-2 C) zeigt das Ergebnisprofil der COPAS-Messung (Punkte) im Vergleich zu den Ergebnissen aus Brock et al. (1995) (Linie) aus den Jahren 1987 bis 1994, wobei durch Brock et al. (1995) keine genauere Angabe zu den Meßstandorten gemacht wird. Der Vergleich der beiden Profile bestätigt insgesamt die COPAS-Messung sehr gut. Insbesondere bis zu einem  $\Theta$  von 420 K zeigen beide Profile einen übereinstimmenden vertikalen Verlauf mit sehr ähnlichen Werten des Mischungsverhältnisses der Partikelanzahl innerhalb der Variabilität der COPAS-Messung. Erst oberhalb von 420 K zeigt sich, daß die Ergebnisse von COPAS um  $50\text{-}120\text{ mg}^{-1}$  oberhalb der Werte von Brock et al. (1995) liegen.

Angeichts der äußerst geringen Zahl an vergleichbaren flugzeuggetragenen Messungen in der OT/US und trotz der zeitlichen und räumlichen Distanz zwischen der COPAS-Messung und den Vergleichsmessungen der anderen Autoren ist die Übereinstimmung der Ergebnisse bemerkenswert.

In der untersten Stratosphäre wird insbesondere in polaren Breiten die Beobachtung einer vertikalen Zunahme des Mischungsverhältnisses von Wilson et al. (1990) innerhalb des polaren Vortex durch die COPAS-Messung bestätigt (Abbildung 8-2 B). Dies wird im folgenden noch genauer untersucht.

In tropischen Breiten ergibt die COPAS-Messung höhere Werte des Aerosolmischungsverhältnisses in der unteren Stratosphäre als von Brock et al. (1995) gemessen wurden. Eingehende Untersuchungen, beispielsweise des Luftmassentransports, könnten einen Einfluß troposphärischer Luftmassen in die

Stratosphäre während der COPAS-Messungen in tropischen Breiten als Ursache für den Unterschied der beiden Ergebnisse erkennen lassen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte diese umfassende Analyse der Ergebnisse aus tropischen Breiten jedoch nicht mehr erfolgen.

Ein direkter Vergleich der COPAS-Daten  $n_{10}$ , bzw.  $n_6$ , bezüglich der verschiedenen geographischen Breiten erfolgt in Abbildung 8-3 gemäß der Darstellung Partikelkonzentration  $n$  in  $\text{cm}^{-3}$  unter Umgebungsbedingungen gegen die potentielle Temperatur  $\Theta$  in K. Unter Ausschluß von Nukleationsereignissen in dem Vertikalprofil von  $n_6$  gilt im allgemeinen  $n_6 - n_{10} \approx 0$ . Die potentielle Temperatur  $\Theta$  wurde anhand der während des Fluges aufgezeichneten Daten der Umgebungsbedingungen berechnet.

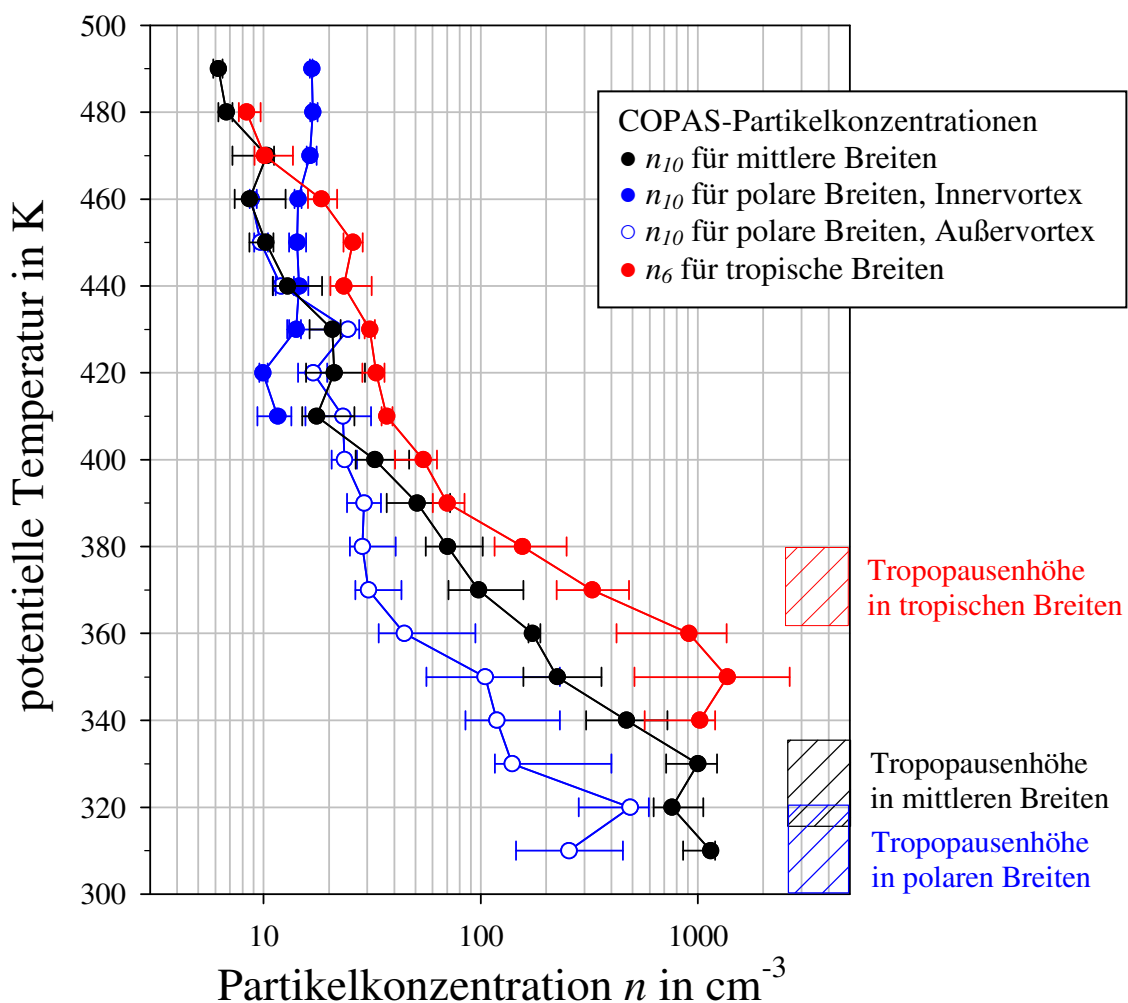


Abbildung 8-3: Median der Partikelkonzentrationen  $n$  in  $\text{cm}^{-3}$  der COPAS-Messungen aus mittlern, polaren und tropischen Breiten gegen die potentielle Temperatur in K.

Der direkte Vergleich der vertikalen Verteilungen aus drei verschiedenen Breiten zeigt, daß zwischen 310 K und 400 K die Konzentration von polaren, über mittlere zu tropischen Breiten hin zunimmt. Oberhalb von 400 K zeigen die

Messungen außerhalb des polaren Vortex im Vergleich zu den Ergebnissen in mittleren Breiten nahezu gleiche Konzentrationen. Oberhalb von 470 K stimmen auch die Ergebnisse der tropischen Messung mit den Daten aus mittleren Breiten überein. Des weiteren fällt auf, daß der Gradient der Konzentrationsabnahme mit zunehmender potentieller Temperatur von hohen zu niedrigen Breiten hin allgemein größer wird.

In polaren Breiten geht die Ausbildung des polaren Wirbels prinzipiell mit einem Absinken von Luftmassen aus der oberen und mittleren Stratosphäre in die unterste Stratosphäre einher (Naujokat et al., 1999; Borrmann, 2004). Dadurch wird stratosphärische Luft mit niedriger Partikelkonzentration bis zum Unterrand des Vortex transportiert (vgl. Abschnitt 2.5). Langzeitliche Mischungsprozesse am gesamten Randbereich des Polarwirbels können den Eintrag der polaren partikelarmen Luft in die obere Troposphäre außerhalb des Vortex hervorrufen, was sich in der insgesamt niedrigen Partikelkonzentration in Abbildung 8-3 (blaue Kreise) darstellt. Der langsamere Konzentrationsrückgang mit zunehmendem  $\Theta$  oberhalb von 320 K kennzeichnet die Meßumgebung der untersten Stratosphäre. Die thermische Tropopause liegt bei Werten von  $\Theta$  zwischen 270 und 320 K (siehe Abbildung A-1, im Anhang). Diese Beobachtung sowie die erneute Zunahme der Partikelkonzentration mit zunehmender potentieller Temperatur innerhalb des polaren Vortex (blaue Punkte) werden im folgenden genauer untersucht.

In mittleren Breiten sind die Partikelkonzentrationen (schwarze Punkte) zwischen 320 K und 400 K im Vergleich zu polaren Breiten höher. Hier steht der Bereich der untersten Stratosphäre durch Tropopausenfaltungen im Falle von Zyklogese über die thermische Tropopause hinweg mit der oberen Troposphäre im Austausch (vgl. Abschnitt 2.5). Während der Kampagne in mittleren Breiten lag die Tropopause im Durchschnitt bei etwa 318-335 K (siehe Abbildung A-1, im Anhang). Durch den Eintrag troposphärischer Luft wird, wie durch Abbildung 8-3 verdeutlicht, die Partikelkonzentration der untersten Stratosphäre in mittleren Breiten beeinflußt. Oberhalb von 400 K, also in der mittleren oder freien Stratosphäre, ergeben sich gleiche Partikelkonzentrationen wie in der Polregion. Dies gibt den Übergang der Partikelkonzentration von Werten der untersten Stratosphäre zu Partikelkonzentrationen der mittleren Stratosphäre wieder. Das bedeutet zudem, daß oberhalb von 400 K die Partikelkonzentration zwischen mittleren und polaren Breiten horizontal homogen verteilt ist.

In tropischen Breiten verläuft der prinzipielle Luftmassentransport durch hochreichende Konvektion in der Innertropischen Konvergenzzone (ITKZ) nach oben bis in Höhen der TTL. Dadurch werden Aerosolpartikel und Spurengase

bis in große Höhen transportiert (vgl. Abschnitt 2.5). Das Profil aus tropischen Breiten in Abbildung 8-3 (rote Punkte) zeigt daher eine Anreicherung von Aerosolpartikeln bei  $\Theta$ -Werten von 340-360 K. Die Tropopause lag während der Messungen in den Tropen etwa bei Werten zwischen 360-380 K. Die TTL wird als die Region in der freien Atmosphäre angesehen, in der die homogene Nukleation von Aerosolpartikeln vorwiegend stattfindet (Brock et al., 1995). Im folgenden werden daher die Ergebnisse der tropischen Messung im Bereich der TTL in erster Linie hinsichtlich der Bildung ultrafeiner Partikel durch homogene Nukleation erfolgen. Oberhalb von 410 K zeigt der Verlauf der Partikelkonzentration in Abbildung 8-3 eine Änderung in der Abnahme mit steigendem  $\Theta$ . Diese Struktur ist nicht stark ausgeprägt, weist aber auf den vertikalen Übergang zur freien Stratosphäre hin.

Die breitenabhängige Partikelkonzentration kann direkt anhand der Messungen von  $n_6$  mit COPAS während des Überflugs bei der TROCCINOX-Kampagne quantifiziert werden. In Abbildung 8-4 ist der Verlauf der Partikelkonzentration mit der geographischen Breite von 60° Nord bis 20° Süd zu sehen.

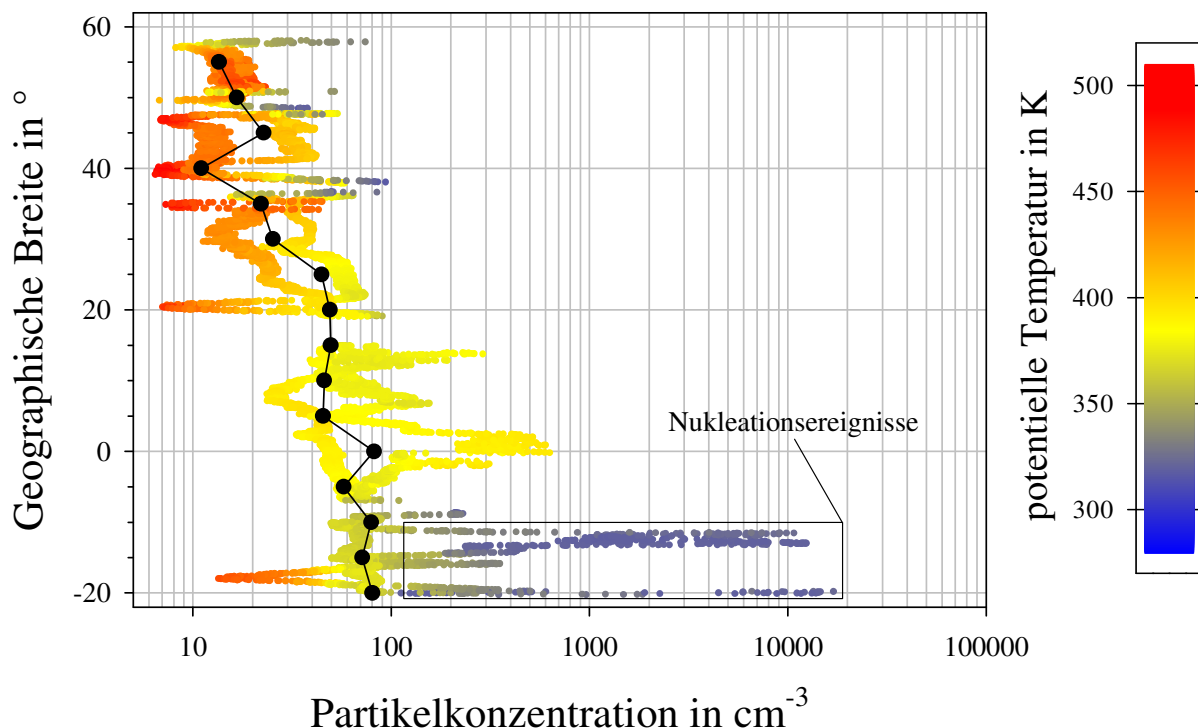


Abbildung 8-4: Partikelanzahlkonzentration  $n_6$  in  $\text{cm}^{-3}$  unter Umgebungsbedingungen oberhalb von 12 km Höhe gegen die geographische Breite von 60° Nord bis 20° Süd. Die Farbskalierung erfolgte anhand der potentiellen Temperatur. Punkte: Median der Konzentration in Schritten von 10°.

In der Abbildung sind die Werte von  $n_6$  für beide Überflüge oberhalb von 12 km Höhe graphisch dargestellt und anhand der Skala für die potentielle Temperatur eingefärbt. Daraus ist zu sehen, daß die Messung nördlich von  $25^\circ$  eindeutig in der Stratosphäre erfolgte (vorwiegend  $\Theta \geq 400$  K), während die nach Süden hin steigende Aerosolkonzentration in zunehmend troposphärischer Umgebung ( $\Theta \leq 380$  K) gemessen wurde. Nördlich von  $20^\circ$  N liegen alle Meßwerte von  $n_6$  unterhalb von  $100 \text{ cm}^{-3}$ . Erst südlich von  $20^\circ$  N werden in einer Flughöhe oberhalb von 12 km Partikelanzahlkonzentrationen  $n_6 > 100 \text{ cm}^{-3}$  gemessen.

Der Median ist für diese Konzentrationsverteilung in  $5^\circ$ -Schritten berechnet worden. Danach ergeben sich über den gesamten Breitenbereich von  $55^\circ$  N bis  $20^\circ$  S Partikelanzahlkonzentrationen unterhalb von  $100 \text{ cm}^{-3}$ . Anhand des Median in Abbildung 8-4 erfolgt zwischen  $55^\circ$  Nord und  $20^\circ$  Süd insgesamt eine Zunahme der Partikelanzahlkonzentration von etwa  $10\text{-}15 \text{ cm}^{-3}$  in hohen Breiten auf etwa  $80 \text{ cm}^{-3}$  in tropischen Breiten. Das Maximum dieser breitenabhängigen Verteilung liegt zwischen  $10^\circ$  Süd und  $20^\circ$  Süd, was aus der südlichen Verlagerung der ITKZ in der Sommerperiode der Südhemisphäre resultiert.

Das Minimum liegt mit etwa  $12 \text{ cm}^{-3}$  am nördlichsten Punkt bei  $55^\circ$  N. Für eine genauere Untersuchung der breitenabhängigen Konzentrationsverteilung ist allerdings der Einbezug des Luftmassentransports und der Daten anderer Meßinstrumente für die jeweiligen Flugabschnitte erforderlich, was im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnte.

## **8.2 Die polaren Breiten**

Im folgenden sollen die Ergebnisse der polaren Meßkampagne im Detail erläutert werden. Genauer untersucht werden die Partikelkonzentration innerhalb und außerhalb des polaren Vortex und der nichtvolatilen Anteil des Aerosols in polaren Breiten. Ferner wird beispielhaft anhand von Daten einzelner Meßflüge der Unterschied im Verlauf der Vertikalverteilung aus Abbildung 7-4 diskutiert.

### **8.2.1 Die Vortexgrenze**

CLaMS ist ein Chemie-Transport-Modell (CTM) und lieferte wertvolle Daten für die Analyse der COPAS-Messungen aus polaren Breiten. Bei CLaMS (Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere) handelt es sich um ein dreidimensionales Modell zur Analyse der Transport- und Mischungsprozesse von Spurengasen in der Stratosphäre (McKenna et al., 2002; Konopka et al., 2004). Unter anderem lassen sich mit diesem Modell Mischungs- und Austauschprozesse von Luft durch die Vortexgrenze quantifizieren und



verfolgen. Als Vortexgrenze ist allgemein der größte Gradient der potentiellen Vorticity (PV) definiert (Nash et al., 1996).

Mit dem CLaMS-Modell werden in der Nordhemisphäre Luftpakete statistisch in den drei Koordinaten, der geographischen Länge und Breite und der potentielle Temperatur als Vertikalkoordinate, verteilt. Anhand der Daten des ECMWF (European Centre of Medium-range Weather Forecast) wird die Advektion der Luftpakete analysiert. Vor dem Start der Modellierung wird außerdem jedem Luftpaket ein Index von 1 oder 0 zugeordnet, je nachdem, ob es sich zu Beginn des Winters (1. Dezember) innerhalb oder außerhalb des polaren Vortex befindet. Als Maßzahl für reine Vortexluft bekommt ein Luftpaket innerhalb des Vortex die Indizierung 1 und entsprechend wird ein Luftpaket außerhalb des Vortex mit 0 indiziert. Über den Zeitraum der Modellierung ergeben sich entsprechend der Stärke der Mischung zwischen den Luftpaketen neue Indizierungen zwischen 0 und 1.

Bezüglich der EUPLEX-Kampagne wurden anhand der Modellierung des Transports und der Mischung von Luftmassen ausschließlich die Luftpakete weiter untersucht, die bei der Messung durchflogen wurden. Für eine während des Fluges vermessene Luftmasse wird also durch das CLaMS-Modell sowohl der atmosphärische Transportweg bestimmt als auch das Maß der Mischungsprozesse quantifiziert. Durch die Zuordnung der COPAS-Messung zu dem CLaMS-Ergebnis ist eine Abhängigkeit zwischen der Aerosolkonzentration und dem Maß für die Mischung der Luft festzustellen.

In Abbildung 8-5 sind alle Datenpunkte aus den Messungen in polaren Breiten gegen die potentielle Temperatur  $\Theta$  dargestellt und entsprechend der Skala des CLaMS-Modells eingefärbt. Anhand dieses Modells wird das für polare Breiten resultierende Profil der Partikelanzahlkonzentration  $n_{10}$  nicht insgesamt diskutiert, sondern wie zuvor zur genaueren Untersuchung in zwei Bereiche unterteilt. Es wird unterscheiden zwischen Messung in reiner Vortexluft (CLaMS Vortex Indikator  $> 0,75$ ) und Messungen außerhalb des polaren Vortex (CLaMS Vortex Indikator  $< 0,25$ ).

Der Verlauf von  $n_{10}$  mit zunehmendem  $\Theta$  in Abbildung 8-5 zeigt einen eindeutigen Zusammenhang mit den Ergebnissen des CLaMS-Modells. Das Teilprofil von der Messungen außerhalb des Vortex (CLaMS Vortex Indikator  $< 0,25$ ) (Kreise) ist mit der potentiellen Temperatur negativ korreliert, während die Korrelation zwischen dem Verlauf von  $n_{10}$  für Messungen reiner Vortexluft (CLaMS  $> 0,75$ ) (Punkte) mit zunehmendem  $\Theta$  eindeutig positiv ist. Die Differenz  $\Delta n$  der Konzentration der beiden Teilprofile bei gleichen Werten von  $\Theta$  deutet darauf hin, daß die Vortexgrenze eine Barriere für den isentropen Transport von Luftmassen in den polaren Vortex darstellt.

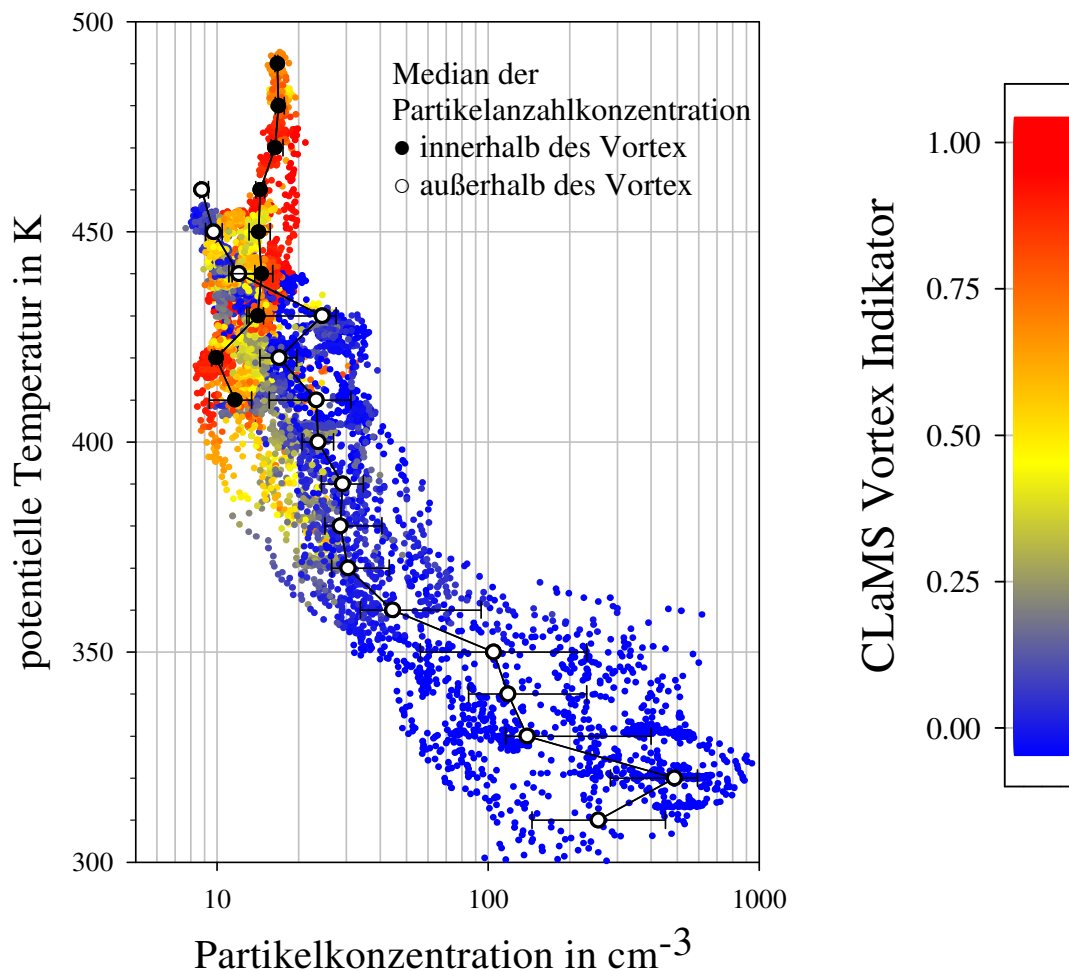


Abbildung 8-5: Partikelanzahlkonzentration  $n_{10}$  gegen die potentielle Temperatur. Die Einfärbung erfolgte nach dem CLaMS Vortex Indikator. Der Median wurde berechnet für

Meßpunkte außerhalb des Vortex,  $\text{CLaMS} < 0,25$  (schwarze Kreise), und in Meßpunkte im Inneren des Vortex,  $\text{CLaMS} > 0,75$  (schwarze Punkte).

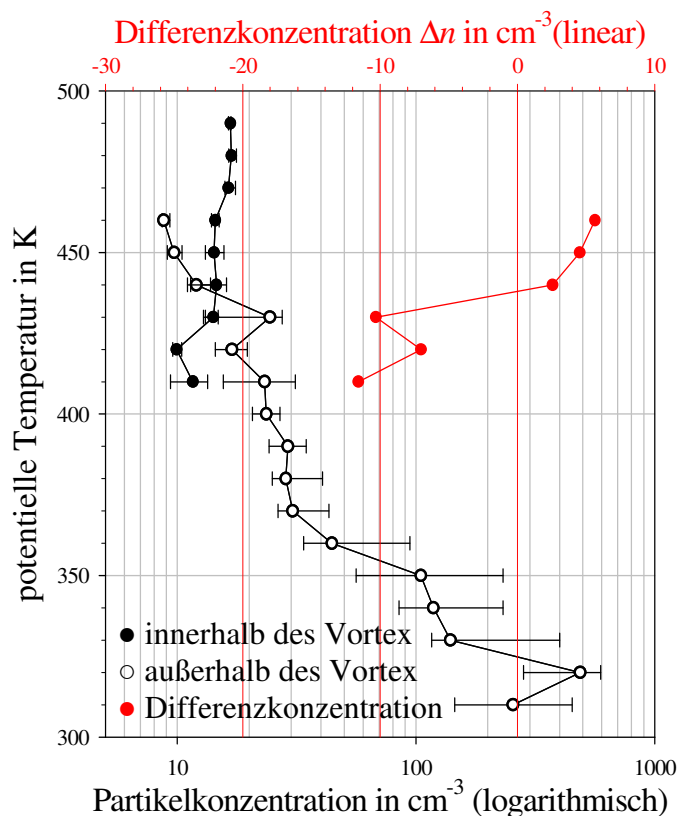


Abbildung 8-6: Anzahlkonzentration  $n_{10}$  aus Abbildung 8-5 (logarithmische Abszissen-Skala, schwarz) und Differenzkonzentration  $\Delta n$  zwischen Innervortex und Außervortex-Messung (lineare Abszissen-Skala, rot) gegen die potentielle Temperatur.

Zwischen 410 K und 430 K sind die Werte von  $n_{10}$  außerhalb des Vortex um einen Faktor 2 höher als im Vortex. Oberhalb von 450 K kehrt sich dieses Verhältnis um. In Abbildung 8-6 ist die Differenz  $\Delta n$  (rot) zwischen der Partikelanzahlkonzentration innerhalb und außerhalb des polaren Vortex graphisch dargestellt. Die Interpolation der potentiellen Temperatur, für die  $\Delta n = 0$ , ergibt einen Wert von  $\Theta = 335$  K, was einer Höhe von  $17,6 \pm 1,5$  km entspricht.

In dieser Höhe ist die Partikelanzahlkonzentration innerhalb und außerhalb des polaren Vortex gleich. Anhand der Ergebnisse der COPAS-Messung kann nicht eindeutig belegt werden, daß die Vortex-Wand bei  $\Theta = 335$  K eine Barriere für den Luftmassenaustausch darstellt, so daß es durch den Luftmassentransport über den Randbereich des Vortex hinweg zu einer ausgeglichenen Partikelanzahlkonzentration kommen könnte. Die Vermutung liegt allerdings nahe, daß die gleiche Partikelanzahlkonzentration in reiner Vortexluft und außerhalb des Vortex nicht durch einen Luftmassenaustausch hervorgerufen wird, der Randbereich des Vortex also auch an dieser Stelle den direkten Austausch von Luftmassen verhindert.

Ein Indiz für die Herkunft der vermessenen Luftmassen liefert der Vergleich zwischen dem Partikelanzahlmischungsverhältnis (Partikel-MV) und dem bei den EUPLEX-Flügen gleichzeitig gemessenen Mischungsverhältnis (MV) von Spurengasen. In Abbildung 8-7 sind die Ergebnisse der COPAS-Messung als Partikel-MV in  $\text{mg}^{-1}$  Luft im Bereich von 0-600  $\text{mg}^{-1}$  gegen das MV von Ozon ( $\text{O}_3$ ) in ppbv aufgetragen, um einen Vergleich mit früheren Messungen von Borrmann et al. (1995) zu ermöglichen.

Die Meßgrößen als MV darzustellen, hat den Vorteil, daß ein MV unabhängig von den sich ändernden Druckbedingungen bei Auf- und Abstieg der Meßplattform ist. Das MV ist im Gegensatz zur Meßgröße als Konzentration in einem Luftvolumen eine konservative Größe.

Die Ergebnisse von Borrmann et al., (1995) stammen aus Flugzeugmessungen mit der ER-2 in mittleren Breiten über dem US-Bundesstaat Maine ( $45^\circ$  N,  $69^\circ$  W) im Januar 1992, also sieben Monate nach dem Ausbruch des Pinatubo. Daher sind hier zum Vergleich die Daten der polaren Meßflüge von 2003 (EUPLEX-Kampagne) ausschließlich außerhalb des polaren Vortex dargestellt. Dadurch werden hierbei Meßergebnisse aus dem Höhenbereich der OT/US miteinander verglichen, wo durch Austausch- und Transportprozesse zwischen mittleren und höheren Breiten durchaus übereinstimmende oder nahe beieinander liegende Ergebnisse zu erwarten wären. Bei gleicher Flughöhe zwischen 15 und 20 km, in der sowohl die ER-2 der NASA als auch die

russische Geophysica operierten, zeigen sich allerdings anhand von Abbildung 8-7 deutlich niedrigere Werte von Ozon- und Partikel-MV für die Messungen von Borrmann et al. (1995) im Vergleich zu der Messung im Jahr 2003. Die um einen Faktor 6-10 höheren Werte des Partikel-MV von 2003 bei gleichem Ozon-MV wie im Jahr 1992 können sich nicht alleine durch den unterschiedlichen Meßstandort oder durch den Zeitraum zwischen den Messungen von 1992 und 2003 erklären lassen.

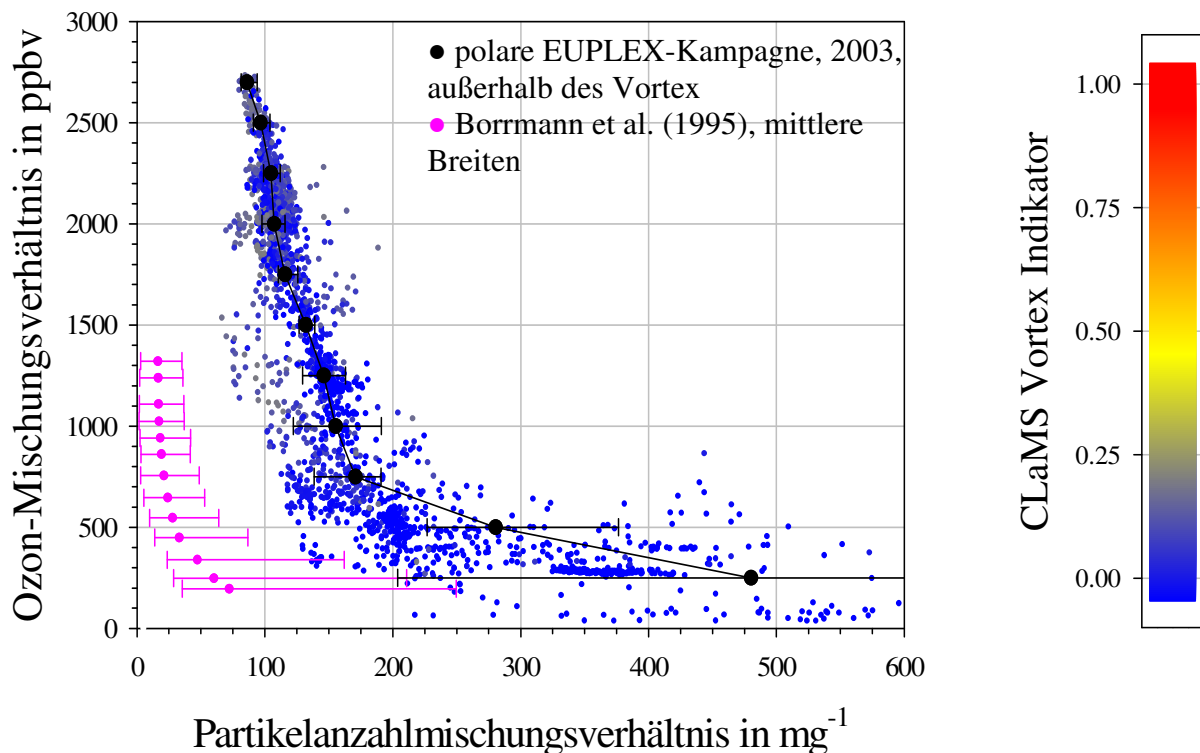


Abbildung 8-7: Korrelation zwischen dem Partikelanzahlmischungsverhältnis (Partikel-MV) in  $\text{mg}^{-1}$  und dem Mischungsverhältnis (MV) von Ozon in ppbv außerhalb des polaren Vortex ( $\text{CLaMS} < 0,25$ ) und Median mit 25- und 75-Perzentil aus polaren Messungen im Jahr 2003 (schwarz). Zum Vergleich die Ergebnisse früherer Messungen von 1992 in mittleren Breiten, 7 Monate nach Ausbruch des Pinatubos von Borrmann et al. (1995) (pink). Die Fehlerbalken geben hierbei die Variabilität der Korrelation wieder.

Als entscheidende Ursache für den deutlichen Unterschied der beiden Ergebnisse muß demzufolge der Einfluß des Pinatuboausbruchs auf die atmosphärischen Bedingungen im Jahr 1992 angesehen werden. Wilson et al. (1993) konnten zeigen, daß die mikrophysikalischen Prozesse der Koagulation neu gebildeter Partikel und der Kondensation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Dampf nach dem Ausbruch des Pinatubo etwa sechs Monate andauernd mit erhöhter Effizienz ablaufen. Die Autoren konnten für diesen sechsmonatigen Zeitraum feststellen, daß das Maximum der Aerosolgrößenverteilung von einem Partikeldurchmesser von 300 nm auf  $1,2 \mu\text{m}$  anstieg, und daß sich die Konzentration der

Partikeloberfläche um einen Faktor von 20 erhöhte. Das hat innerhalb von sechs Monaten nach einem hochreichenden, explosiven Vulkanausbruch zur Folge:

- Durch die wesentliche Erhöhung der Partikeloberfläche erfolgt die Kondensation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Dampf an den zusätzlich in die Stratosphäre eingetragenen Kondensationskernen und somit die Reduktion von homogenen Nukleationsprozessen zur Bildung von ultrafeinen und Aitken-Teilchen.
- Durch Koagulation erfolgt das Zusammenschließen von Aerosolpartikeln zu größeren Partikeln. Insbesondere betrifft dies die Partikel des Größenbereichs der Aitken-Teilchen, da diese bevorzugt an größeren Aerosolpartikeln koagulieren als an Partikeln des gleichen Größenbereichs (Seinfeld und Pandis, 1998).

Durch den zusätzlichen vulkanischen Eintrag großer Mengen von Aerosolpartikeln in die OT/US werden durch erhöhte Koagulation insbesondere Aitken-Teilchen gebunden und durch Sedimentation in die Troposphäre wieder aus der OT/US entfernt (Jónsson et al., 1996; Thomas, 2003). Durch einen Vulkanausbruch wird zwar als unmittelbare Folge das Partikel-MV über den gesamten Partikelgrößenbereich erhöht (vgl. Abschnitt 2.3), das Partikel-MV der Aitken-Teilchen kann allerdings als sekundäre Folge der Eruption im Bereich der OT/US reduziert werden. Weil die Messungen von Borrmann et al. (1995) sieben Monate nach der Eruption des Pinatubo erfolgten, also zu einem Zeitpunkt, unmittelbar nachdem die mikrophysikalischen Prozesse von Koagulation und Kondensation mit einer maximalen Effizienz abgelaufen sind (Wilson et al., 1993), äußert sich dies durch ein insgesamt niedrigeres MV der Partikelanzahl im Größenbereich der Aitken-Teilchen.

Untersuchungen zu dem Einfluß von Vulkanausbrüchen auf die heterogenen chemischen Reaktionsmechanismen der Atmosphäre erfolgten durch Hofmann und Solomon (1989) bezüglich der El Chichón-Eruption im Jahre 1982 und von Prather (1992) zum Ausbruch des Pinatubo. Zu beiden Ereignissen konnte als direkte Konsequenz eine Erhöhung der heterogenen Produktion von reaktivem Chlor nachgewiesen werden, was zum Ozonabbau in der unteren und mittleren Stratosphäre mittlerer und hoher Breiten führt (Hofmann und Solomon, 1989). Prather (1992) gibt eine zweifache Effizienz des Abbaus stratosphärischen Ozons als Folge des Pinatuboausbruchs im Vergleich zur Eruption des El Chichón an, mit direkten Auswirkungen bis zu einem Jahr nach Ausbruch des Pinatubo. Das bedeutet, daß die Ergebnisse von Borrmann et al. (1995) durch den Pinatuboausbruch auch hinsichtlich reduzierter Ozon-MV beeinflusst sind. Damit stellen die Ergebnisse von Borrmann et al. (1995) den Extremfall für die vulkanische beeinflusste OT/US-Region dar.

Ozon wird allgemein in der OT/US eine Lebenszeit von Jahren zugeschrieben. Nahe der Tropopause allerdings beträgt die Lebenszeit von Ozon in mittleren Breiten etwa vier Monate, was in-situ-Messungen durch Wennberg et al. (1994) zeigen. Von gleichen Autoren wird eine Abbaurrate des Ozons in mittleren Breiten außerhalb des polaren Vortex von bis zu 10 % pro Monat angegeben. Weil sich dadurch eine vergleichsweise hohe temporäre und lokale Variabilität des Ozon-MV ergibt, wird für die Spurengas-Partikel-Korrelation oft auf die wesentlich langlebigeren Spurengase Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ), mit einer Lebenszeit von 119 Jahren (Müller, 2002), und Trichlorfluormethan (Chlorofluorcarbon CFC-11), mit einer Lebenszeit von 45 Jahren (Müller, 2002), zurückgegriffen. Beide Spurengase haben ihre Quelle am Boden und sind beim Transport in der Troposphäre weitestgehend inert gegenüber Reaktionen mit anderen Spurenstoffen. Der Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  erfolgt in der Stratosphäre über Photodissoziation und Reaktionen mit  $\text{O}(^1\text{D})$ , für CFC-11 geschieht der Abbau durch den Prozeß der Photolyse (Borrmann, 2004).

In Abbildung 8-8 sind die Ergebnisse der COPAS-Messung erneut als Partikelanzahlmischungsverhältnis in  $\text{mg}^{-1}$  Luft im Bereich von 0-500  $\text{mg}^{-1}$  gegen das Mischungsverhältnis (MV) von  $\text{N}_2\text{O}$  in ppbv aufgetragen und es erfolgt der Vergleich mit früheren Messungen von Wilson et al., (1990).

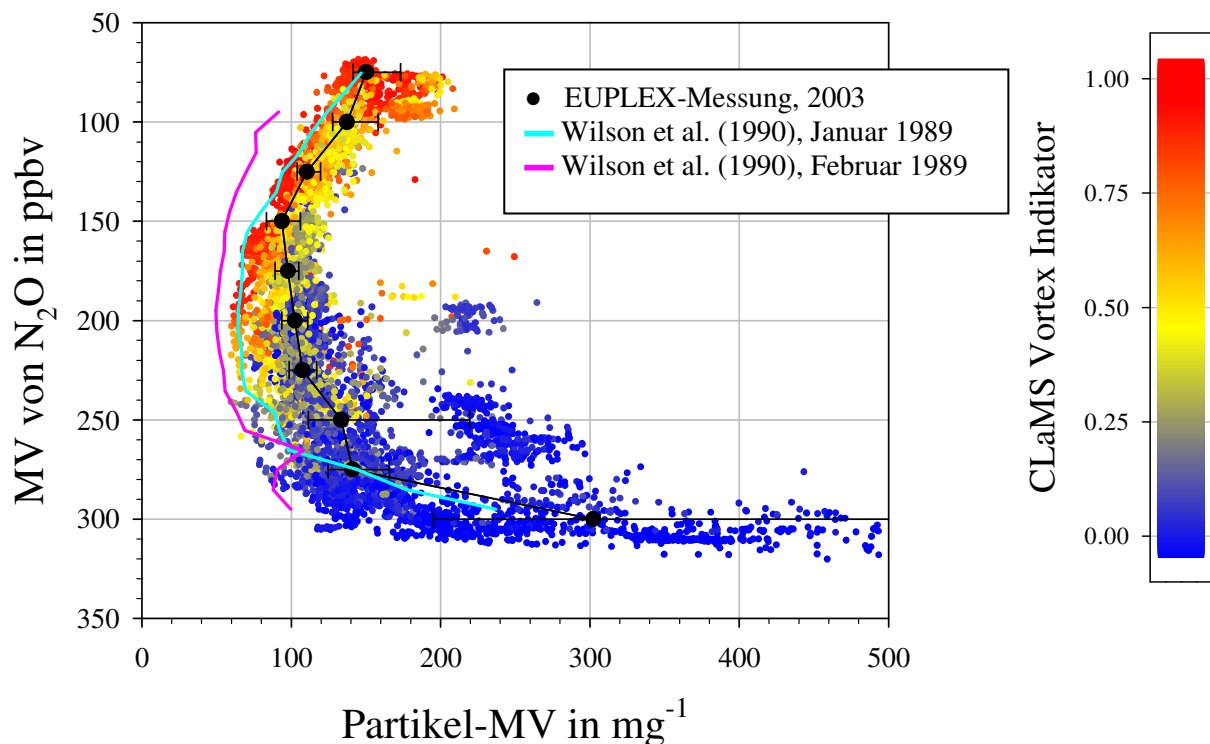


Abbildung 8-8: Partikelanzahlmischungsverhältnis (Partikel-MV) in  $\text{mg}^{-1}$  mit resultierendem Median aufgetragen gegen das Mischungsverhältnis (MV) von  $\text{N}_2\text{O}$  in ppbv (schwarz). Die Farbskalierung der Daten erfolgte entsprechend dem CLaMS Vortex Indikator. Zum Vergleich die Ergebnisse von Wilson et al. (1990) aus Messungen von 1989.

Mit abnehmendem N<sub>2</sub>O-MV von 300 ppbv auf 275 ppbv geht das Partikel-MV bei der Messung von 2003 zunächst mit einem deutlichen Gradienten von 300 mg<sup>-1</sup> auf etwa 120 mg<sup>-1</sup> zurück. Dieser Gradient verringert sich für ein N<sub>2</sub>O-MV von 270-225 ppbv. Unterhalb von 225 ppbv bis zu 150 ppbv bleibt das Partikel-MV nahezu konstant um 100 mg<sup>-1</sup>. Unter 150 ppbv, insbesondere für Meßwerte innerhalb des Vortex, kehrt sich die Abhängigkeit um: Mit abnehmendem N<sub>2</sub>O-MV nimmt das Partikel-MV von 100 mg<sup>-1</sup> auf 150 mg<sup>-1</sup> zu.

Die Korrelation zwischen N<sub>2</sub>O-MV und Partikel-MV der COPAS-Messung läßt sich mit den Ergebnissen von Wilson et al. (1990) vergleichen (Abbildung 8-8), ebenfalls von Messungen im arktischen Polarvortex mit der ER-2 aus dem Jahr 1989. Hierbei wird zwischen zwei Winterperioden differenziert. Aus dem Vergleich der Ergebnisse der Monate Januar (cyan) und Februar (pink) schließen Wilson et al. (1990) auf eine zeitliche Entwicklung des N<sub>2</sub>O-MV innerhalb einer Saison, die jedoch anhand der Messungen von 2003 nicht bestätigt werden kann. Die Antikorrelation von N<sub>2</sub>O-MV und Partikel-MV unterhalb von 150 ppbv ist dagegen auch hier deutlich, der Verlauf der Korrelationen ist sehr ähnlich. Die Literaturergebnisse zeigen insbesondere außerhalb des polaren Vortex bei Werten des N<sub>2</sub>O-MV oberhalb von 150 ppbv deutlich geringere Werte des Partikel-MV. Die Ergebnisse der EUPLEX-Kampagne sind insgesamt zu höheren Partikel-MV hin verschoben. Die Korrelation von Wilson et al. (1990) ergibt für ein Partikel-MV von 50-70 mg<sup>-1</sup> bei 150-220 ppbv des N<sub>2</sub>O, wogegen die EUPLEX-Messungen Partikel-MV von 80-100 mg<sup>-1</sup> bei gleichem N<sub>2</sub>O-MV zeigen.

Der Unterschied zwischen den Messungen von 2003 und 1989 wird durch Abbildung 8-9 deutlicher. Hier ist zusätzlich das Partikel-MV alleine der volatilen Aerosolpartikel mit berücksichtigt, indem von dem gesamten Partikel-MV der COPAS-Daten das MV der nichtvolatilen Partikel subtrahiert wurde.

Für die Korrelation des Partikel-MV ausschließlich der volatilen Partikel mit dem N<sub>2</sub>O-MV ergibt sich oberhalb von 200 ppbv und außerhalb des polaren Vortex eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den Ergebnissen von 1989. Allerdings sind die Werte des Partikel-MV unterhalb von 180 ppbv des N<sub>2</sub>O-MV anhand der COPAS-Messungen zunehmend niedriger als die Daten von Wilson et al. (1990).

Die Messungen von Wilson et al. (1990) erfolgten im Jahr 1989, also sieben Jahre nach dem Ausbruch des El Chichón. Ein Einfluß der Vulkaneruption auf die Meßergebnisse von 1989 kann daher nahezu ausgeschlossen werden. Beide Messungen, sowohl von 1989 als auch von 2003, ergeben etwa den gleichen

Wertebereich des  $N_2O$ -MV, wodurch sich das  $N_2O$ -MV zur Korrelation mit dem Partikel-MV anbietet.

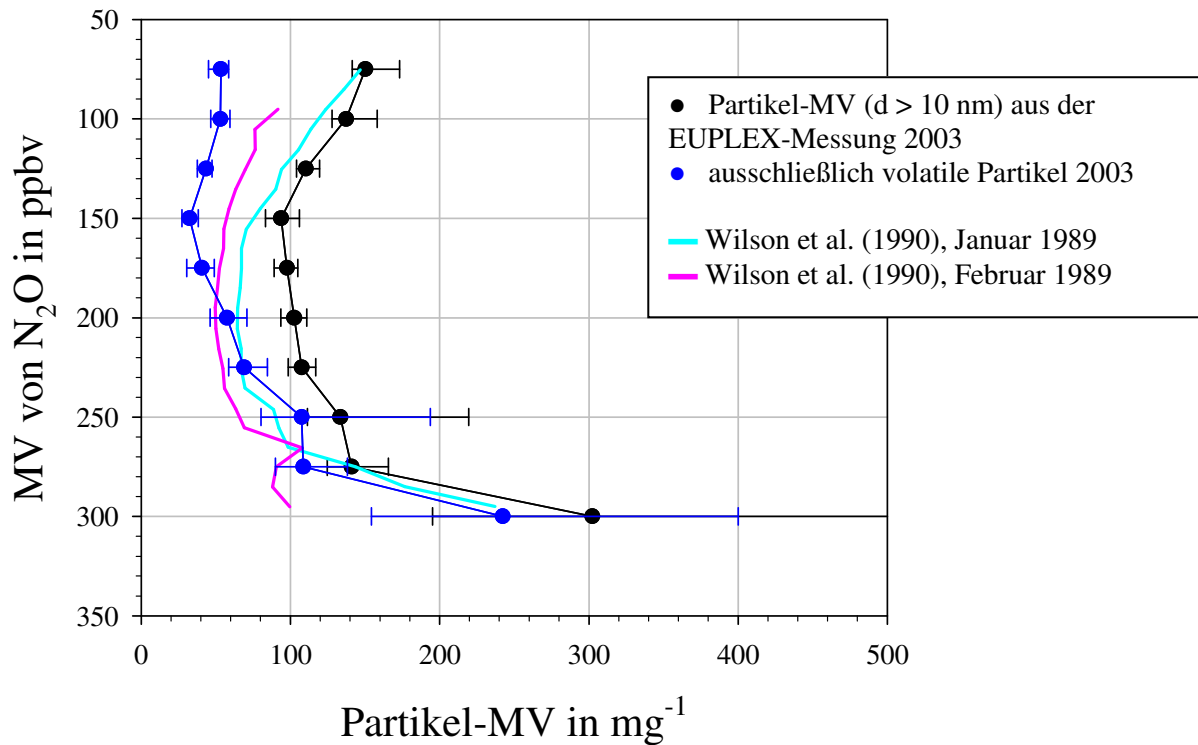


Abbildung 8-9: Median des Partikel-MV in  $mg^{-1}$  aufgetragen gegen das  $N_2O$ -MV in ppbv und zusätzlich Median des MV ausschließlich der volatilen Partikel aus COPAS-Messung von 2003. Zum Vergleich die Ergebnisse von Wilson et al. (1990) aus Messungen von 1989.

Der Unterschied der beiden Messungen ergibt sich also durch die erhöhten Werte des Partikel-MV im Jahr 2003 im Vergleich zu 1989. Wilson et al. (1990) konnten bei ihren Messungen nicht zwischen volatilen und nichtvolatilen Anteil des Aerosols unterscheiden. Dennoch kann anhand von Abbildung 8-9 ein Indiz dafür gezeigt werden, daß der nichtvolatile Anteil des Aerosols im Jahr 2003 eine mögliche Ursache für erhöhte Werte des Partikel-MV im Bereich von 150-280 ppbv des  $N_2O$ -MV darstellt. In Abschnitt 8.2.2 wird daher auf die besondere Rolle des nichtvolatilen Anteils des Aerosols bei den Messungen von 2003 in polaren Breiten eingegangen.

Die Korrelation zwischen dem Partikel-MV in  $mg^{-1}$  gegen das CFC-11-MV in pptv wird in Abbildung 8-10 gezeigt. Insgesamt stellt sich die Korrelation des Partikel-MV zu dem Spurengas-MV von CFC-11 ebenso dar wie mit  $N_2O$ , was angesichts der starken Korrelation zwischen  $N_2O$  und CFC-11 zu erwarten ist (Plumb und Ko, 1992; vgl. Abbildung A-4 im Anhang). Oberhalb von 100 pptv nimmt das Partikel-MV mit zurückgehendem CFC-11-MV ebenfalls ab auf Werte um  $100 \text{ mg}^{-1}$ . Unterhalb eines CFC-11-MV von 70 pptv bis unter 2 pptv



nimmt das Partikel-MV von  $100 \text{ mg}^{-1}$  auf über  $150 \text{ mg}^{-1}$  zu. Für eine weitere Betrachtung ist das MV von CFC-11 logarithmisch skaliert.

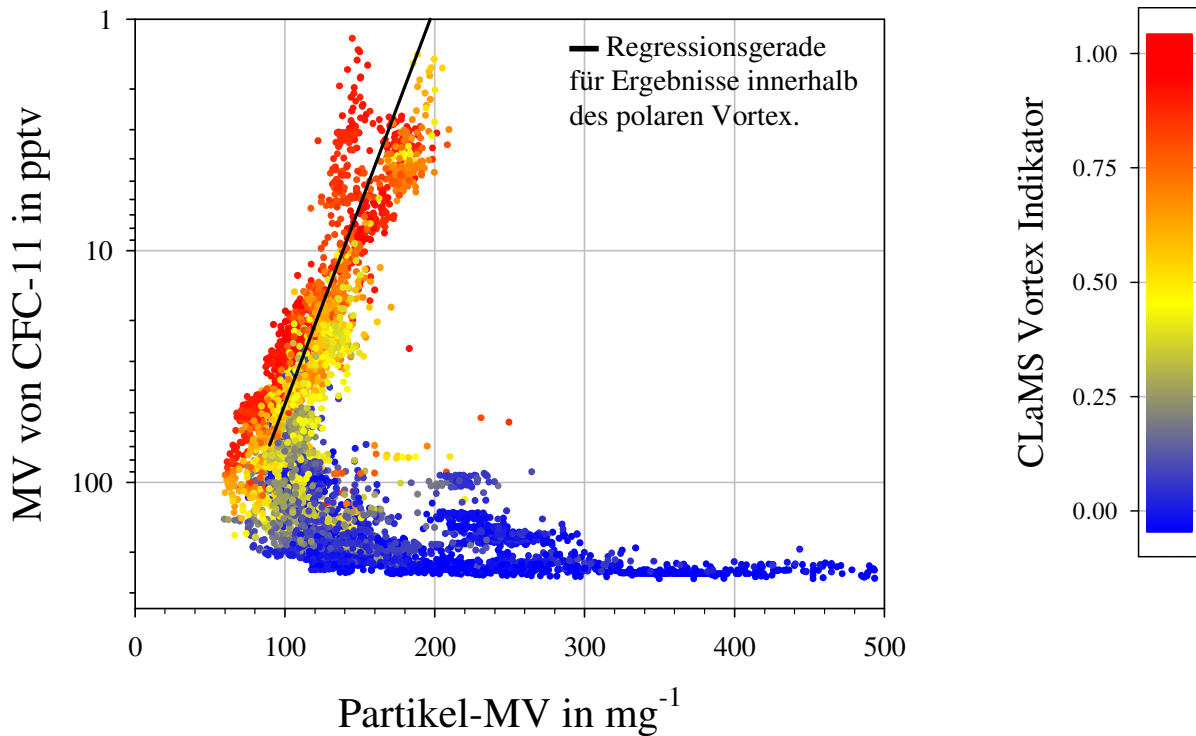


Abbildung 8-10: Partikel-MV in  $\text{mg}^{-1}$  mit resultierendem Median gegen das MV von CFC-11 in pptv. Die Farbskalierung erfolgte entsprechend dem CLaMS Vortex Indikator; außerdem Regression des Partikel-MV zum CFC-11-MV unterhalb von 70 pptv.

Oberhalb eines CFC-11-MV von 70 pptv, insbesondere für Messungen innerhalb des Vortex, ergibt sich die Regression des Partikel-MV mit dem MV von CFC-11 der Form:

**Gleichung 8-1:** 
$$x = a \cdot \log(y) + b,$$

mit:

$$x = \text{Partikel-MV in } \text{mg}^{-1}$$

$$y = \text{CFC-11-MV in pptv}$$

und den Koeffizienten von Steigung und Achsenabschnitt,  $a = -25,4$  und  $b = 196,8$  und einem Korrelationskoeffizienten  $r^2 = 0,93$ .

Im allgemeinen gehen die Konzentrationen der beiden hier betrachteten Spurengase mit zunehmender potentieller Temperatur zurück. Als primäre Quelle stratosphärischen Aerosols wird die Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Partikeln durch Nukleation in der tropischen Tropopause (TTL) angesehen. Allgemein findet in einer Periode vulkanischer Inaktivität keine Nukleation in der Stratosphäre statt (Brock et al., 1995; Hamill et al., 1997). Die einzige Ausnahme stellen Nukleationsprozesse innerhalb des polaren Vortex dar.

Außerhalb des polaren Vortex nimmt das Partikel-MV in der Stratosphäre oberhalb von  $\Theta = 460$  K durch Koagulationsprozesse auf Werte von weniger als  $100 \text{ mg}^{-1}$  ab (Brock et al., 1995) (siehe dazu auch Abbildung 8-2 A und C). Es wird außerdem angenommen, daß die Partikel bei höherer Temperatur in der oberen Stratosphäre verdampfen (Hamill et al., 1997).

Daher liefern die Antikorrelation von sinkendem Spurengas-MV bei steigender Konzentration von Partikeln, wie hier anhand von  $\text{N}_2\text{O}$  und CFC-11 gezeigt wurde, einen sicheren Hinweis auf eine Quelle für Aerosolpartikel in der Stratosphäre und Mesosphäre oberhalb des polaren Vortex. Partikel, die in der TTL neu gebildet werden und über den nordwärts gerichteten Luftmassentransport in den polaren Vortex einfließen, können als Ursache für die hohen Partikel-MV ausgeschlossen werden, weil Koagulation in der tropischen und außertropischen Stratosphäre eine Aerosolkonzentration unter  $100 \text{ mg}^{-1}$  bewirkt (Brock et al., 1995), wie auch im Kapitel 8-1 gezeigt werden konnte.

Die bei der EUPLEX-Kampagne erlangten Resultate der COPAS-Messung belegen die Ergebnisse von Hofmann (1988 und 1990), der Schichten mit erhöhter Partikelkonzentration im arktischen und antarktischen Polarvortex in Höhen von  $\sim 22\text{-}26$  km beobachtete, die durch Neubildung, vermutlich von  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Partikeln, verursacht werden. Es wird davon ausgegangen, daß gasförmiges  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus Verdampfungsprozessen von Partikeln in der oberen Stratosphäre in den polaren Vortex absinkt und dort in übersättigter Form vorliegt (Schlager und Arnold, 1987). Mit sehr niedrigen Temperaturen und unter Abwesenheit zur Verfügung stehender Kondensationsoberflächen durch bereits bestehende Partikel sind die Bedingungen für homogene Nukleation im polaren Vortex erfüllt.

Neben der homogenen Nukleation sind auch andere Prozesse möglich, die zu einer Partikelneubildung führen können. Für ioneninduzierte Nukleation sind die Bedingungen im polaren Vortex mit hinreichend hoher Ionendichte gegeben, die durch kosmische Strahlung in Höhen von  $15\text{-}25$  km erzeugt wird (Rosen et al., 1985; Lovejoy et al., 2004).

Des weiteren kann gasförmiges  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an Meteoriten-Rauchpartikeln mit Durchmessern im Nanometerbereich kondensieren. Diese Rauchpartikel entstehen durch Verglühen von Meteoriten in der Mesosphäre, werden von oben in den polaren Vortex eingebracht (Hunten et al., 1980; Zhao et al., 1995) und stehen hier als Kondensationsoberflächen zur Verfügung.

Ein Argument, das gegen homogene Nukleation als Ursache für die gezeigten hohen Partikelkonzentrationen spricht, ist die Kompaktheit der Korrelation zwischen Spurengas- und Partikel-MV innerhalb des Vortex. In dem Bereich

antikorrelierter MV ist die Variabilität sehr gering. Weil die Partikelneubildung durch homogene Nukleation stark von den Bedingungen der Temperatur und Übersättigung abhängt, variiert das MV der so gebildeten Partikel sowohl lokal und als auch temporär. Es wäre daher zu erwarten, daß der Zusammenhang aus Spurengas- und Partikel-MV über den gesamten Zeitraum der Kampagne und durch unterschiedliche Flugprofile eine größere Variabilität aufweist. Aus diesem Grund liegt es nahe, einen heterogenen Nukleationsprozeß als Ursache für die erhöhten Partikelkonzentrationen anzusehen, wie die zuvor erwähnte ioneninduzierte Nukleation oder Kondensation auf meteoritischen Rauchpartikeln. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, ist der heterogene Prozeß der Kondensation von gasförmigem  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Gemisch auf Partikeln meteoritischen Ursprungs wohl die wahrscheinlichste Ursache für die erhöhten Partikelkonzentrationen innerhalb des polaren Vortex.

### 8.2.2 Der nichtvolatile Anteil des Aerosols in polaren Breiten

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der COPAS-Messungen zur nichtvolatilen Fraktion  $f$  des Aerosols bei der EUPLEX-Kampagne diskutiert.

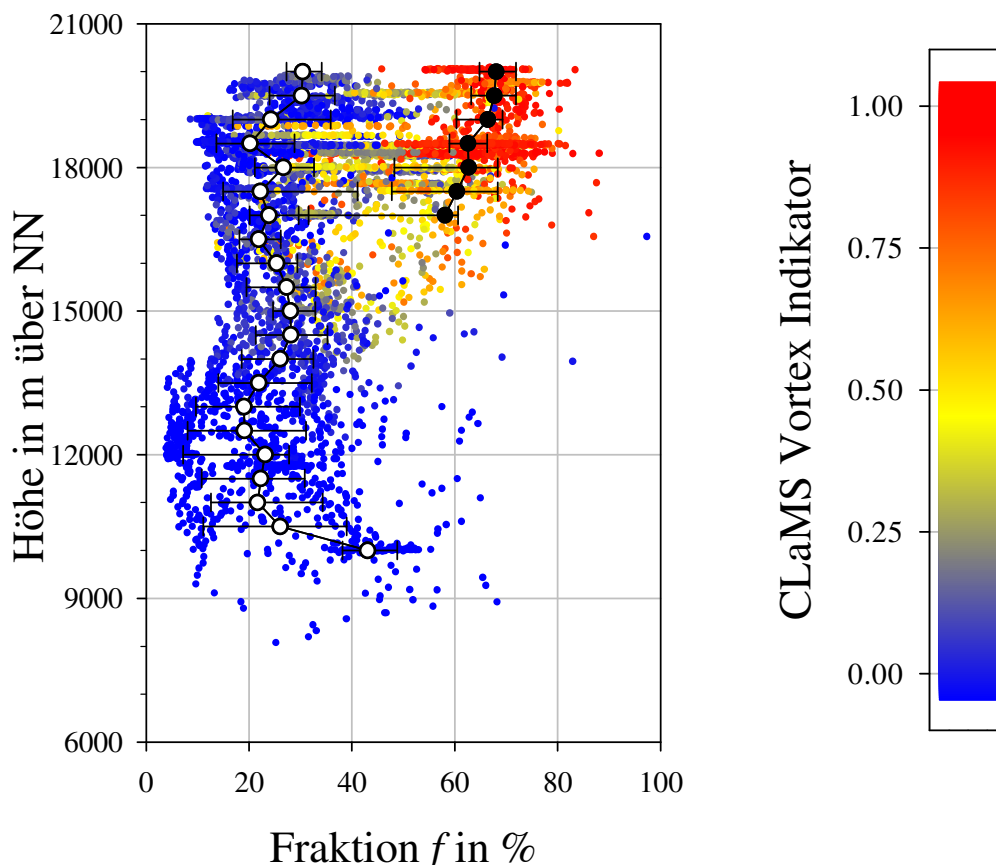


Abbildung 8-11: Prozentualer Anteil der nichtvolatilen Fraktion  $f$  am Gesamtaerosol gegen die Höhe über NN. Die Farbskalierung erfolgte anhand des CLaMS Vortex Indikators. Der Median der Teilprofile wurde in Höhenschritten von 500 m für reine Vortexluft (Punkte) und Messung außerhalb des polaren Vortex (Kreise) errechnet.

Abbildung 8-11 zeigt die gesamten Daten anhand des beheizten Kanals während der EUPLEX-Kampagne als Anteil der Fraktion  $f$  gegen die Höhe in Metern über NN. Die Färbung der Punkte anhand des CLaMS Vortex Indikators ist wiederum gegeben, um zwischen Messungen innerhalb und außerhalb des Vortex zu unterscheiden.

Das Vertikalprofil für Messungen außerhalb des polaren Vortex (Kreise) ergibt für Höhen zwischen 10,5-20 km einen Anteil nichtvolatiler Partikel von 20-30 %. Unterhalb von 10,5 km steigt der Median der Fraktion  $f$  auf Werte von mehr als 40 %. In reiner Vortexluft ist der Anteil der Fraktion  $f$  mit 60-70 % deutlich höher. Einzelne Meßpunkte ergeben Werte von etwa 80 % in Höhen von 18,5 km. Die beiden Teilprofile weisen oberhalb von 19 km aufgrund der unterschiedlichen Meßumgebung eine Differenz für  $f$  von 20-30 % für jeweils gleiche Höhenwerte auf, was darauf schließen läßt, daß sich die chemische Zusammensetzung der Partikel innerhalb und außerhalb des polaren Vortex unterscheidet. Das bedeutet, daß außerhalb des polaren Vortex 70-80 % der Partikel überwiegend aus  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  oder anderen leicht zu verdampfenden Substanzen bestehen. Innerhalb des polaren Vortex dagegen beträgt dieser Anteil nur 20-30 %.

Die Ergebnisse des bei dieser Kampagne gleichzeitig eingesetzten FSSP ergaben eine geringe Anzahl von großen Partikeln ( $d > 400 \text{ nm}$ ), wie in Abbildung 8-12 graphisch dargestellt ist (Curtius et al., 2005).

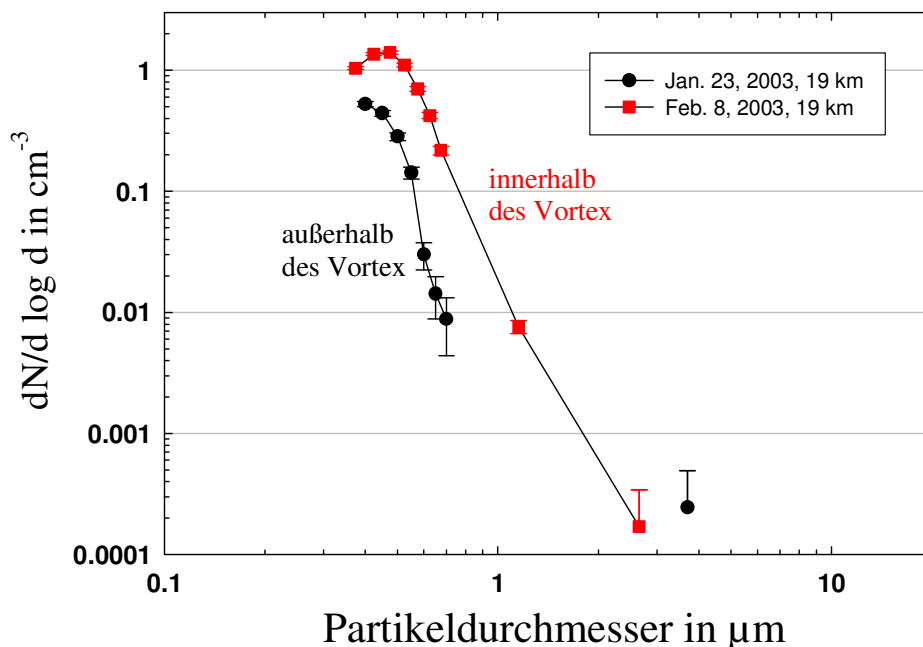


Abbildung 8-12: Aerosolgrößenverteilung aus Messungen mit dem FSSP-300 während der polaren Kampagne 2003 in einer Höhe von 19 km. Unterschieden wird zwischen Messungen innerhalb des polaren Vortex (schwarz) und außerhalb des polaren Vortex (rot).

Damit ist die Möglichkeit ausgeschlossen, daß etwa große Partikel nicht vollständig durch die Aerosolheizung verdampft worden wären, und eine hohe Partikelkonzentration im beheizten Kanal erzeugt hätten.

Als Ursache hierfür wird daher davon ausgegangen, daß der hohe Anteil nichtvolatiler Partikel innerhalb des Vortex aus meteoritischem Staubmaterial besteht. Partikel meteoritischen Ursprungs setzen sich aus Substanzen wie Eisen-, Magnesium- und Siliziumoxid zusammen, die bei 250 °C nicht verdampfbar sind. Numerische Modellierungen zeigen, daß mesosphärische Luftmassen in den polaren Vortex absinken, womit hier eine Anreicherung mitgeführten meteoritischen Materials zu erwarten ist (Prather und Rodriguez, 1988; Fisher et al., 1993; Plumb et al. 2003).

Schließlich bestätigt dieses Ergebnis die Annahme aus Abschnitt 8.2.1, daß nämlich der heterogene Nukleationsprozeß, die Kondensation von  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Dampf auf bereits vorhandenen Partikeloberflächen, die Ursache für die erhöhten Partikelkonzentrationen innerhalb des polaren Vortex ist.

### **8.2.3 Die Partikelkonzentration in der untersten Stratosphäre polarer Breiten**

In Abbildung 7-4 wurde der vertikale Verlauf der Partikelkonzentration mit der Höhe über NN gezeigt. Es wurde darauf hingewiesen, daß die Vertikalprofile eines Teils der Meßflüge bis in etwa 14 km Höhe einen deutlichen Rückgang der Partikelkonzentration aufweisen. Bei den übrigen Profilen ist dieser Rückgang weniger stark oder überhaupt nicht ausgeprägt. Im folgenden soll diese Beobachtung anhand von ausgewählten Meßflügen genauer diskutiert werden.

Dazu werden die Daten der Flüge vom 23. Januar und vom 08. Februar genauer untersucht. Mit Hilfe von Analysen der Rückwärtstrajektorien soll die Herkunft der hierbei vermessenen Luftpakete ermittelt werden. Nach Holton et al. (1995) soll als unterste Stratosphäre die Übergangsregion zwischen thermischer Tropopause und dem  $\Theta$ -Niveau von 380 K bezeichnet werden. In Abbildungen 8-13 und 8-14 sind die Vertikalprofile der Partikelkonzentration zusammen mit den MV von  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , CFC-11 und  $\text{H}_2\text{O}$ , sowie die Vertikalprofile der Temperatur und der potentiellen Vortizität graphisch dargestellt.

Abbildung 8-13 behandelt den Meßflug vom 23. Januar, bei dem Auf- und Abstieg innerhalb oder unterhalb des polaren Vortex verläuft. Für diesen Flug liegt die thermische Tropopause bei  $\Theta$ -Werten von etwa 290 K.

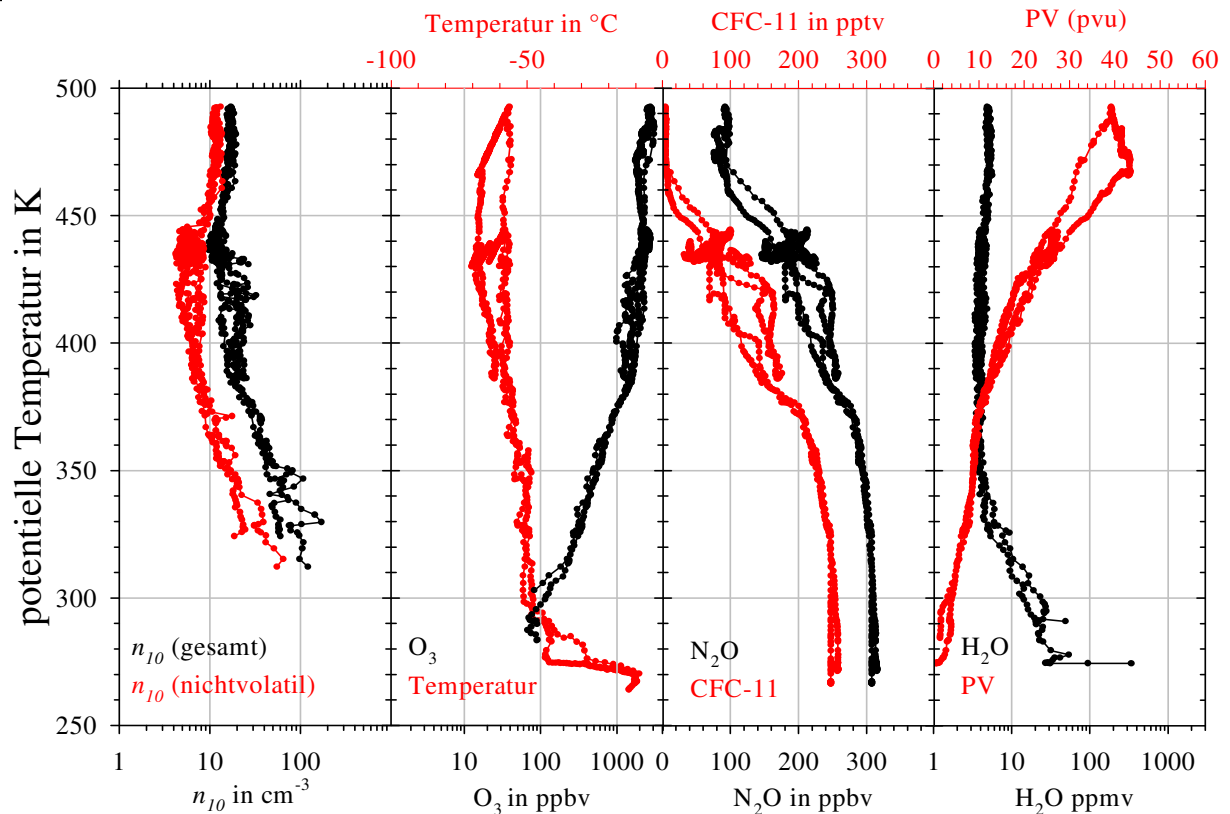


Abbildung 8-13: Vertikalprofile der Anzahlkonzentrationen von  $n_{10}$  in  $\text{cm}^{-3}$ , MV von  $\text{O}_3$  in ppbv, CFC-11 in pptv,  $\text{N}_2\text{O}$  in ppbv und  $\text{H}_2\text{O}$  in ppmv und Profile von Temperatur in  $^{\circ}\text{C}$  und PV in pvu gegen die potentielle Temperatur für den Flug vom 23. Januar 2003.

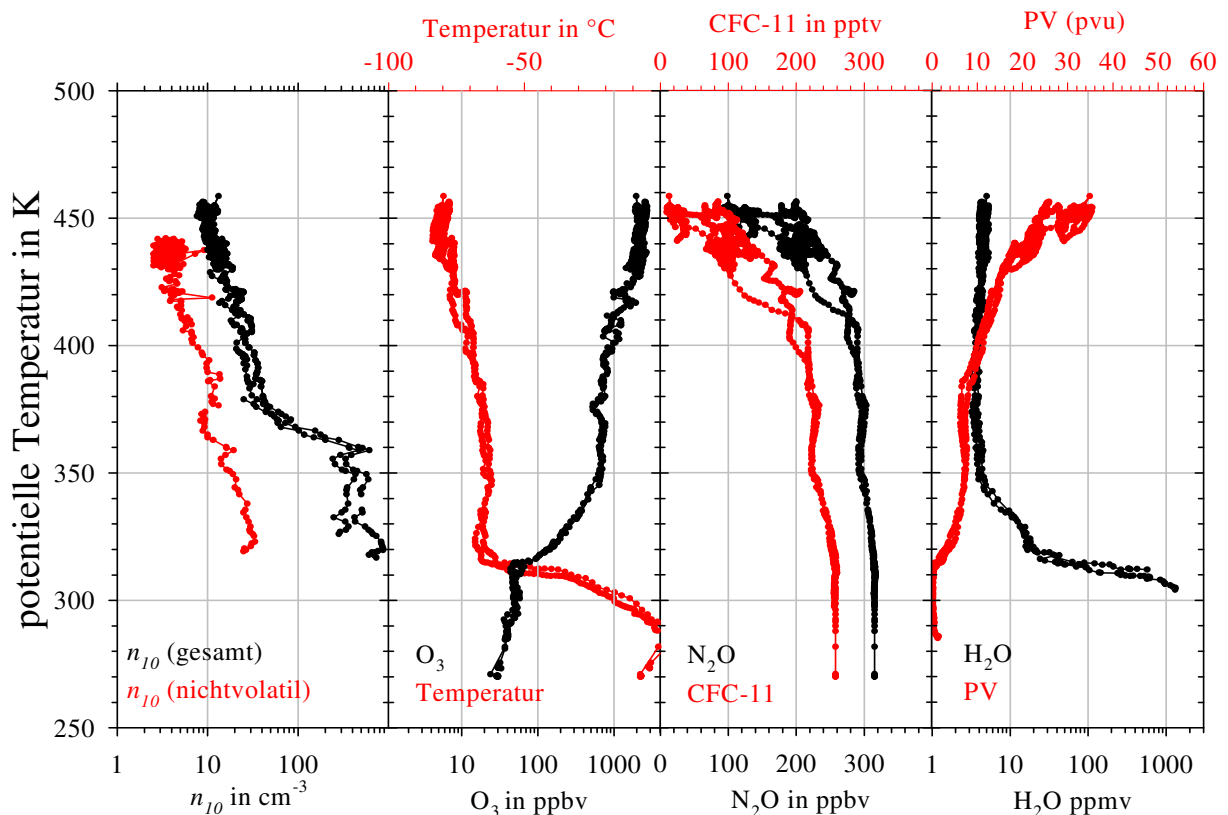


Abbildung 8-14: Vertikalprofile der Anzahlkonzentrationen von  $n_{10}$  in  $\text{cm}^{-3}$ , MV von  $\text{O}_3$  in ppbv, CFC-11 in pptv,  $\text{N}_2\text{O}$  in ppbv und  $\text{H}_2\text{O}$  in ppmv und Profile von Temperatur in  $^{\circ}\text{C}$  und PV in pvu gegen die potentielle Temperatur für den Flug vom 08. Februar 2003.

Von 310K-350 K werden Partikelanzahlkonzentrationen von  $50-100 \text{ cm}^{-3}$  gemessen. Oberhalb von 350 K geht die Konzentration kontinuierlich zurück auf Werte zwischen  $10$  und  $30 \text{ cm}^{-3}$ . Einen ganz ähnlichen Verlauf zeigt das Vertikalprofil für Wasserdampf mit kontinuierlicher Abnahme des MV bis 350 K. Oberhalb davon bleibt das  $\text{H}_2\text{O}$ -MV nahezu konstant mit Werten zwischen 3,5-4,5 ppmv. Das  $\text{N}_2\text{O}$ -MV geht oberhalb von 350 K auf etwa ein Drittel zurück im Vergleich zu den Werten unter 350 K. Das CFC-11-Profil zeigt einen identischen Verlauf, das MV nimmt von Werten um 250 ppbv unter 350 K auf weniger als 1 ppbv oberhalb von 450 K ab.

In Abbildung 8-14 sind entsprechende Profile des Fluges vom 08. Februar zu sehen. Die thermische Tropopause ergibt sich etwa bei  $\Theta = 313 \text{ K}$ . Bei diesem Meßflug erfolgten Auf- und Abstieg außerhalb des polaren Vortex. Die Partikelkonzentrationen sind unterhalb von 370 K wesentlich höher als bei der Messung vom 23. Januar. Oberhalb von 380 K sind Verlauf und Konzentration der beiden Vertikalprofile der Partikelanzahlkonzentration nahezu gleich. In der Graphik der Partikelanzahlkonzentration zeigen die Profile des Aufstiegs und des Abstiegs einen nahezu identischen Verlauf.

Eine ähnlich gute Übereinstimmung für den Auf- und Abstieg zeigen die MV-Profile von  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , CFC-11 und  $\text{H}_2\text{O}$ . Angesichts einer zeitlichen Differenz von 3,5 Stunden zwischen Start und Landung in Kiruna ist das ein Indiz für stationäre Bedingungen in der polaren Atmosphäre.

Dennoch kann aus diesen Profilen keine Ursache abgelesen werden, die den sprunghaften Rückgang der Partikelkonzentrationen oberhalb von 360 K erklärt. Die Profile von  $\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zeigen einen Vertikalbereich zwischen 313 K und 348 K, in dem das MV von troposphärischen auf stratosphärische Werte übergeht.  $\text{N}_2\text{O}$  und CFC-11 weisen jeweils bei  $\Theta < 300$  ein ähnliches MV auf wie beim Flug vom 23. Januar. Die Profile vom 08. Februar ergeben zunächst einen deutlichen Rückgang des MV zwischen 320-350 K. Zwischen 350 K und 375 K bleiben die MV nahezu konstant, bevor sie oberhalb von 375 K weiter abnehmen.

Das Profil der nichtvolatilen Partikel zeigt ebenfalls keine markante Struktur im Verlauf zwischen 320 K und 380 K. Daraus ist zu schließen, daß es sich bei den Partikeln, die durch die unbeheizten COPAS-Kanäle unterhalb von 360 K nachgewiesen wurden, um reine  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Partikel handelt. Die Werte von  $f$  liegen hier um 10 %.

Eine mögliche Ursache dieser Beobachtung stellt der quasi-horizontale Transport von partikelreicher Luft der oberen Troposphäre aus mittleren, subtropischen oder tropischen Breiten dar, wodurch troposphärische Luft in die Stratosphäre gelangt und dort bis in große Höhen transportiert werden kann.

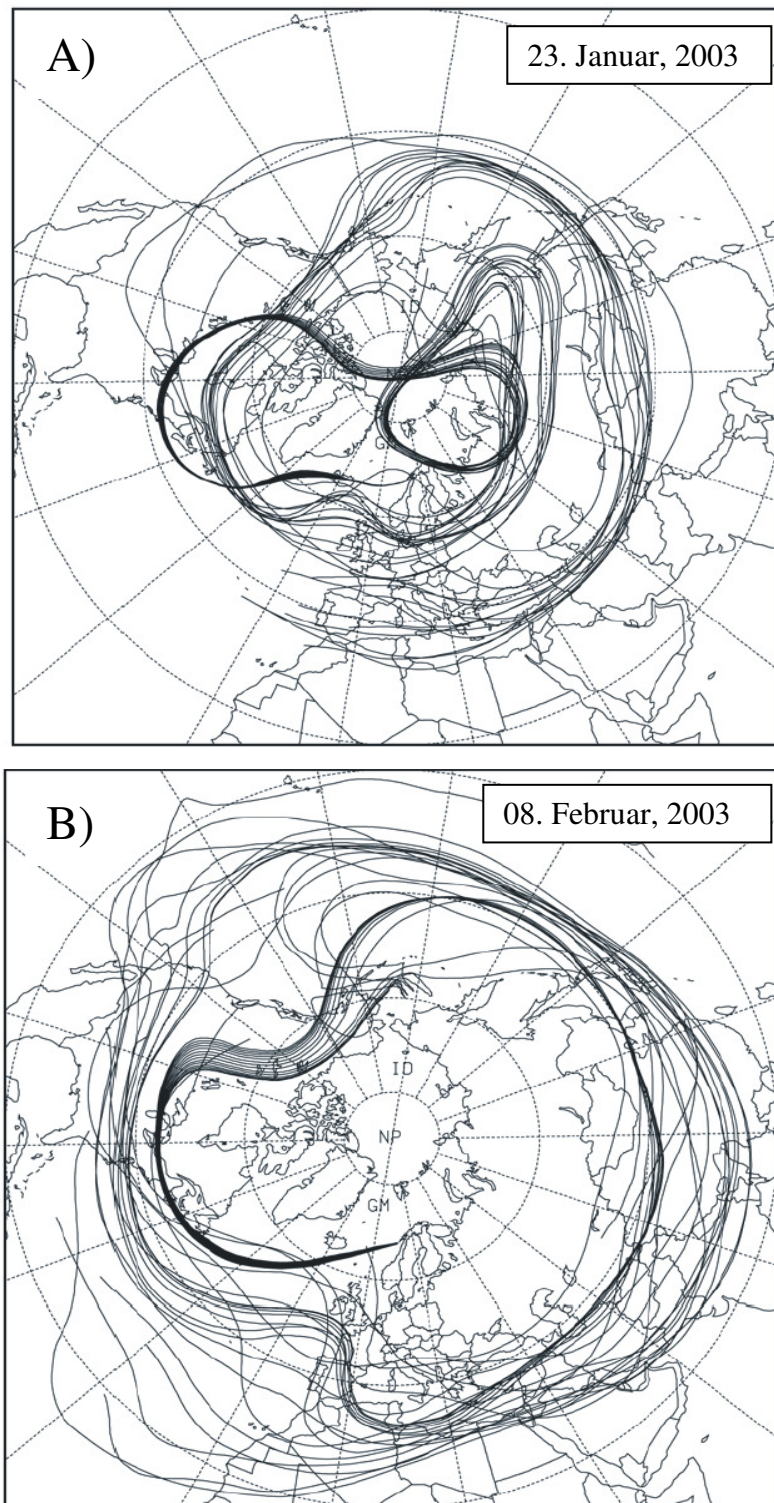


Abbildung 8-15: Rückwärtstrajektorien des Luftmassentransports über einen Zeitraum von 30 Tagen vor der Messung A) am 23. Januar 2003, B): am 08. Februar 2003 (Wernli, Institut für Physik der Atmosphäre, J. Gutenberg-Universität in Mainz – persönliche Mitteilungen).



Für die Meßflüge vom 23. Januar und 08. Februar kann anhand der 30-tägigen Rückwärtstrajektorien des Luftmassentransports der Ursprung der Luftpakete nachvollzogen werden, die während der jeweiligen Messung durchflogen wurden. Die Berechnungen wurden mit dem Trajektorien-Modell LAGRANTO (Wernli und Davies, 1997) durchgeführt, unter Verwendung von ECMWF-Daten des Wind- und Temperaturfelds. Die resultierenden Rückwärtstrajektorien der beiden Meßflüge sind in Abbildung 8-15 A) und B) dargestellt.

Hier sind für beide Meßflüge die Transportwege der Luftpakete, die bei der Messung zwischen 355 K und 365 K durchflogen wurden, über einen Zeitraum von 30 Tagen vor der Messung gezeigt. Die Trajektorien für den Meßflug vom 23. Januar (Abbildung 8-15A) zeigen, daß sich die Luftmassen über 30 Tage hinweg nördlich von  $40^\circ$  geographischer Breite in zumeist stratosphärischer Umgebung bewegt haben. Dagegen zeigen die Trajektorien vom 08. Februar (Abbildung 8-15B) eine wesentlich höhere Aufenthaltszeit der Luftpakete in niederen Breiten von etwa  $20^\circ$  Nord. Der Transportweg verläuft hier über einen Großteil des Zeitraums mit deutlichem Abstand um den Nordpol herum, was darauf hindeuten könnte, daß diese Luftmassen wesentlich durch troposphärische Einflüsse geprägt sind.

Um diesen Sachverhalt genauer zu betrachten, ist die ursprüngliche Position für ein Ensemble der Luftpakete, die während des Fluges vom 08. Februar vermessen wurden, in Abbildung 8-16 dargestellt. Unterschieden wird zwischen Luftpaketen, die während des Meßfluges am 08. Februar zwischen 325 K und 335 K (8-16 A) und den Luftpaketen, die zwischen 355 K und 365 K (8-16 B) untersucht wurden. Die Betrachtung erfaßt damit den Bereich der Vertikalprofile, in dem die Partikelkonzentration unerwartet hoch ist, und den Übergangsbereich, in dem die Partikelkonzentrationen sprunghaft abnehmen. Die einzelnen Luftpakete sind in der Abbildung durch Kreise dargestellt.

30 Tage vor dem 08. Februar beträgt die mittlere potentielle Temperatur der Luftpakete 342 K im Fall 8-16 A) und 393 K für den Fall 8-16 B). Für diese Werte der potentiellen Temperatur ist in der jeweiligen Abbildung die Verteilung der potentiellen Vorticity als PV-Karte dargestellt. Die Farbskala rechts von jeder Abbildung ergibt den jeweiligen Wert in pvu. Die Tropopause ist in den PV-Karten mit 2pvu definiert und in den Abbildungen mit einer schwarzen Linie hervorgehoben.

Anhand der Lage der Luftpakete bezüglich der Tropopausengrenze (2 pvu) wird deutlich, wie hoch die Zahl der troposphärisch geprägten Luftpakete ist, im Vergleich zu Luftpaketen, die ihren Ursprung in der polaren Stratosphäre haben.

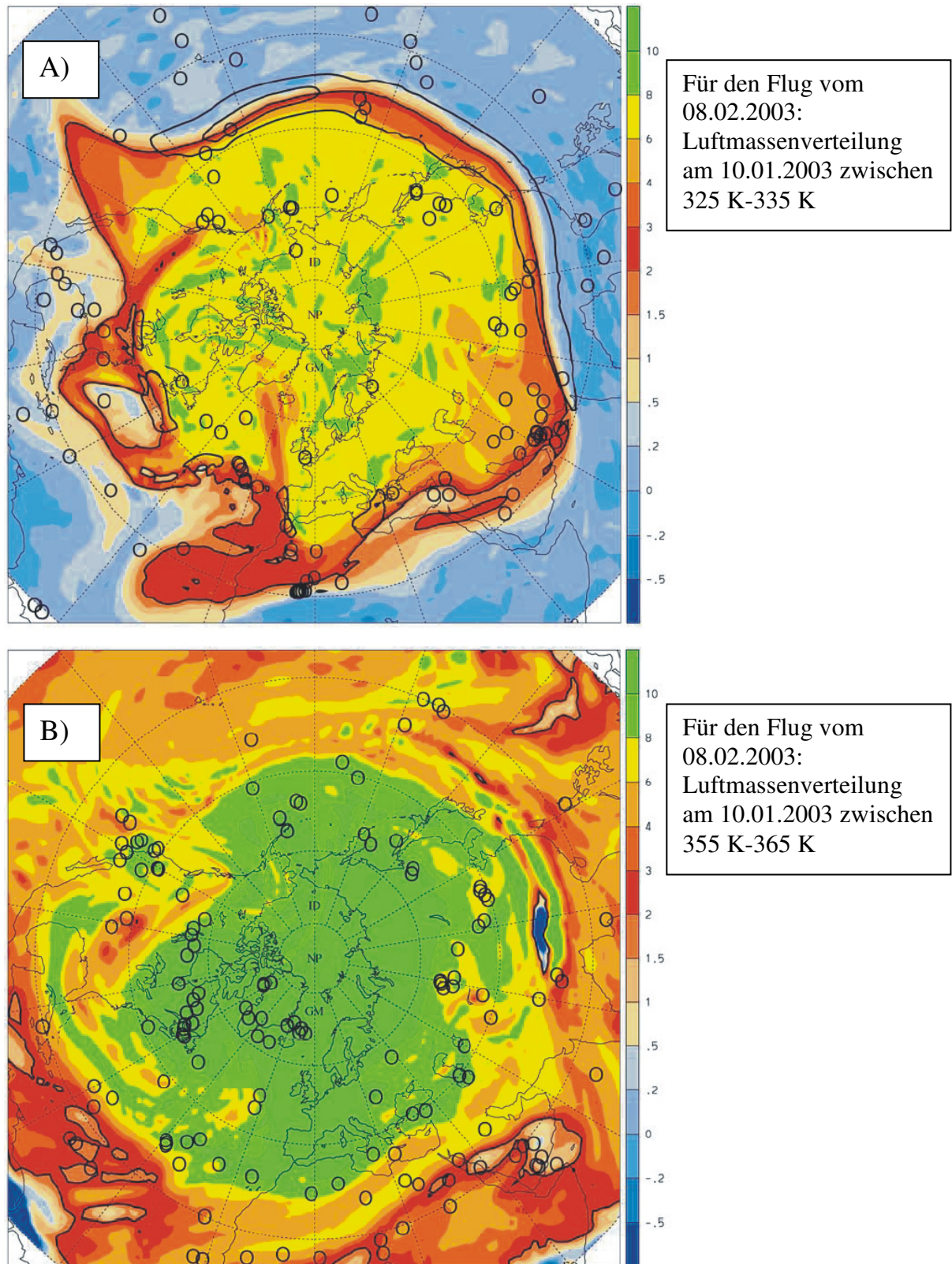


Abbildung 8-16: PV-Karten zur Unterscheidung von troposphärischem und stratosphärischem Einfluß auf die Luftpakete (Kreise) innerhalb von 30 Tagen vor der Messung vom 08. Februar. Die Tropopausengrenze befindet sich bei 2pvu (schwarze Linie). A) Für Luftmassen, die zwischen 325 K und 335 K untersucht wurden. B) Für Luftmassen, die zwischen 355 K und 365 K untersucht wurden (Wernli, Institut für Physik der Atmosphäre, J. Gutenberg-Universität in Mainz – persönliche Mitteilungen).

Aus Abbildung 8-16 A) ist zu sehen, daß ein Großteil der Luftpakete außerhalb der Tropopausengrenze liegt, demnach sind etwa 50 % der Luftpakete troposphärisch geprägt. Anhand der Abbildung 8-16 B) ist der Anteil troposphärisch beeinflusster Luftpakete deutlich geringer. Vereinzelt Luftpakete über dem Atlantik und über Saudi-Arabien haben eine ursprüngliche Lage in der Troposphäre und nehmen Einfluß auf die Partikelkonzentrationen bei der Messung zwischen 355 K und 365 K. Der überwiegende Teil der Luftpakete dagegen ist stratosphärisch geprägt.

Die Überlegung, daß troposphärischer Einfluß die Ursache für erhöhte Partikelkonzentrationen in der untersten Stratosphäre ist, wird auch durch das Profil des MV von  $N_2O$  und CFC-11 aus Abbildung 8-14 belegt. Hier ist das MV zwischen 350 K und 375 K fast konstant, im Gegensatz zu einem kontinuierlichen Rückgang für den Flug vom 23. Januar. Das konstante MV der Spurengase bis zu 400 K deutet auf eine gute Durchmischung der troposphärischen Luftmassen für den Meßflug vom 08. Februar hin.

Die Trajektorien der Luftmassen bezüglich der beiden Meßflüge zeigen, daß niedrige Partikelkonzentrationen in der untersten Stratosphäre, wie beim Meßflug vom 23. Januar, in einem Zusammenhang mit rein stratosphärisch geprägten Luftmassen steht. Dagegen konnte für erhöhte Konzentrationen der Partikelanzahl in der untersten Stratosphäre, wie beim Flug vom 08. Februar, anhand der Trajektorien gezeigt werden, daß die Luftmassen zu einem großen Teil troposphärischen Ursprungs sind. Ob der Transport troposphärisch beeinflusster Luft in die unterste Stratosphäre die alleinige Ursache für die beobachteten Partikelkonzentrationen und deren sprunghaften Rückgang oberhalb von 14 km Höhe ist, muß offen bleiben. Denn auch die Möglichkeit von Partikelnukleation in der untersten Stratosphäre ist nicht auszuschließen, wie sie in polaren und mittleren Breiten bereits beobachtet wurde (de Reus et al., 1999; Lee et al., 2003; Hermann et al., 2003).

Aufgrund der Tatsache, daß durch den beheizten COPAS-Kanal gezeigt werden konnte, daß im wesentlichen volatile Partikel verantwortlich für die hohen Partikelkonzentrationen sind, kann die Neubildung von Aerosolpartikeln durch homogene Nukleation von  $H_2SO_4$ - $H_2O$ -Dampf vermutet werden.

Daß hohe Partikelkonzentrationen in der untersten Stratosphäre bis in Höhen von 14 km mit der EUPLEX-Kampagne in polaren Breiten nicht erstmalig beobachtet wurden, zeigen die Ergebnisse von ballongetragenen CPC-Messungen (Borrmann et al., 2000 [a]).

Flugzeuggestützte Messungen in Höhen von 9-12 km von Baumgardner et al. (2004) im arktischen Winter 2003 zeigen eine unerwartet hohe Konzentration an

lichtabsorbierenden Partikeln, die z.B. aus Ruß bestehen könnten. Als Erklärung wird hierfür der Transport aus der Troposphäre niederer Breiten angegeben.

### 8.3 Die mittleren Breiten

Es wurde bereits gezeigt, daß sich anhand des vertikalen Verlaufs der Partikelkonzentration in mittleren Breiten sowohl der Übergangsbereich von der Tropopause zur untersten Stratosphäre als auch von der untersten zur freien Stratosphäre nachvollziehen läßt (Abschnitt 7-1 und 8-1).

Anhand der Korrelationen mit dem ebenfalls bei diesen Meßflügen bestimmten Spurengas-MV von  $O_3$  oder  $H_2O$ , konnte keine signifikante Abhängigkeit bezüglich des Partikel-MV festgestellt werden. Zum Vergleich mit den Messungen aus polaren Breiten sind in den Abbildung 8-17 und 8-18 die Ergebnisse für Partikel- und Spurengas-MV von  $N_2O$  und CFC-11 miteinander korreliert dargestellt.

Die Meßpunkte aus den mittleren Breiten sind entsprechend der potentiellen Temperatur eingefärbt.

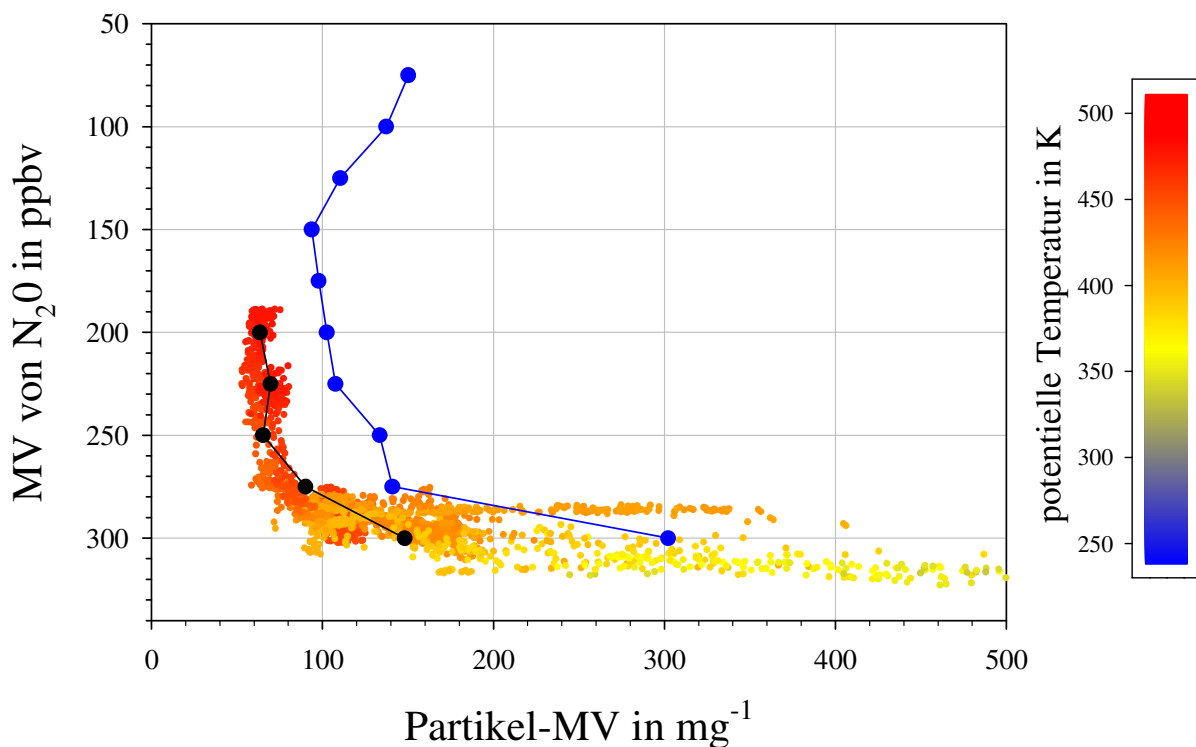


Abbildung 8-17: Partikel-MV in  $mg^{-1}$  (Punkte, entsprechend der potentiellen Temperaturskala gefärbt) und resultierender Median (schwarz), aufgetragen gegen das MV von  $N_2O$  in ppbv von insgesamt neun Meßflügen in mittleren Breiten. Zum Vergleich das Profil aus polaren Breiten (blau).

Die Korrelation von Partikel- und  $N_2O$ -MV (Abbildung 8-17) zeigt im Übergangsbereich der Tropopause, daß die Partikelkonzentration mit

abnehmendem  $\text{N}_2\text{O}$  auf  $80 \text{ mg}^{-1}$  bei 250 ppbv zurückgeht. In der untersten Stratosphäre bleibt das Partikel-MV mit sinkendem  $\text{N}_2\text{O}$  mit  $80 \text{ mg}^{-1}$  konstant. Der Verlauf der Korrelation aus mittleren Breiten ist der Korrelation aus der polaren Messung (blau) sehr ähnlich. Das Partikel-MV ist in mittleren Breiten insgesamt niedriger als in polaren Breiten bei gleichem MV von  $\text{N}_2\text{O}$ . Unterhalb von 280 ppbv ergibt sich eine Differenz der Partikelkonzentrationen aus den Messungen in mittleren und polaren Breiten von  $20\text{-}40 \text{ mg}^{-1}$ . Oberhalb von 280 ppbv beträgt diese Differenz  $150 \text{ mg}^{-1}$ .

Außerdem fällt anhand dieser Korrelation auf, daß bei etwa gleicher Maximalflughöhe während Messungen in mittleren und polaren Breiten das minimale MV von  $\text{N}_2\text{O}$  mit 185 ppbv in mittleren Breiten um einen Faktor 2,6 höher ist als der Minimalwert von 70 ppbv in polaren Breiten. Abbildung 8-18 zeigt die Korrelation von Partikel- und CFC-11-MV aus mittleren Breiten (schwarz), und zum Vergleich das entsprechende Profil aus polaren Breiten (blau).

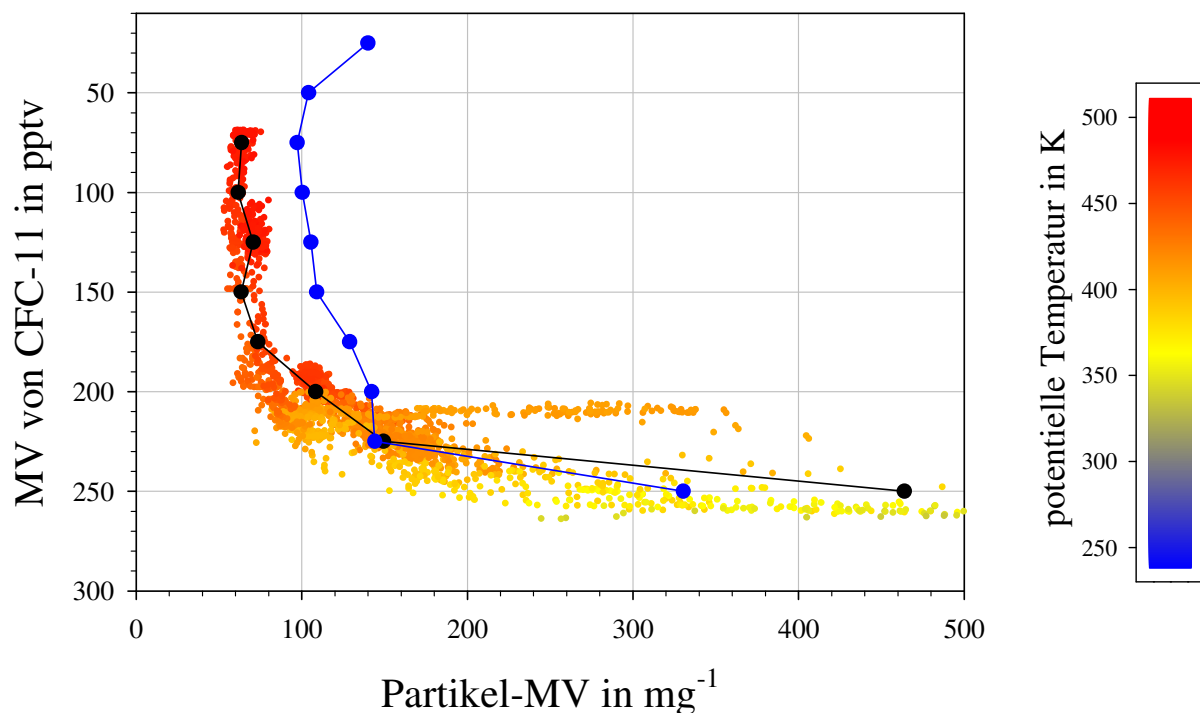


Abbildung 8-18: Partikel-MV in  $\text{mg}^{-1}$  (Punkte, entsprechend der potentiellen Temperaturskala gefärbt) und resultierender Median (schwarz), aufgetragen gegen das MV von CFC-11 in pptv von insgesamt neu Meßflügen in mittleren Breiten. Zum Vergleich das Profil aus polaren Breiten (blau).

Die Abnahme des Partikel-MV mit abnehmendem CFC-11-MV ist in der Troposphäre bis zu Werten von  $85 \text{ mg}^{-1}$  bei 275 pptv zu beobachten. Unterhalb von 275 pptv geht die Partikelkonzentration deutlich langsamer zurück bis auf  $80 \text{ mg}^{-1}$  bei minimalem CFC-11-MV von 70 pptv. Auch hier ist im Vergleich

zur Messung in polaren Breiten die Partikelkonzentration zu kleineren Werten bei entsprechendem CFC-11-MV verschoben. Die Ausnahme stellt das Partikel-MV oberhalb von 225 pptv dar, bei einer potentiellen Temperatur, die auf troposphärische Meßumgebung hinweist. Hier ist bei 225 pptv das Partikel-MV in mittleren und polaren Breiten fast identisch. Für 250 pptv ist das Partikel-MV mittlerer Breiten um  $130 \text{ mg}^{-1}$  höher als in polaren Breiten. Der Minimalwert des CFC-11-MV beträgt in mittleren Breiten 70 pptv, während in polaren Breiten Werte des MV  $< 10$  pptv erreicht werden.

In Abschnitt 8.2.1 wurde erläutert, daß in polaren Breiten der Transportweg der Luft aus der oberen Stratosphäre oder Mesosphäre in den polaren Vortex verläuft. In großer Höhe sind die Spurengase  $\text{N}_2\text{O}$  und CFC-11 den Abbauprozessen von Photodissoziation ( $\text{N}_2\text{O}$ ) und Photolyse (CFC-11) ausgesetzt. Die insgesamt niedrigeren MV der beiden Spurengase in Höhen von 21 km deuten also auf deren fortgeschrittenen Abbau aufgrund der Aufenthaltszeit in der oberen Stratosphäre hin. Das bedeutet, daß die Spurengase einen weitreichenden Transportweg größtenteils in der oberen Stratosphäre zurückgelegt haben müssen.

In mittleren Breiten dagegen findet ein Eintrag an Spurengasen aus der Troposphäre in die Stratosphäre durch verschiedene Austauschprozesse statt (Holton et al., 1995). Das heißt, daß die Spurengase  $\text{N}_2\text{O}$  und CFC-11 zum Teil auf relativ kurzem Weg in die unterste Stratosphäre transportiert werden. Dabei sind die Abbauprozesse aufgrund niedriger Strahlungsdichte hochenergetischen Lichtes in Höhen der OT/US wesentlich ineffektiver. Die höheren Spurengas-MV von  $\text{N}_2\text{O}$  und CFC-11 weisen demnach darauf hin, daß die Spurengase unmittelbar aus der Troposphäre gelangt sind, ohne den Abbauprozessen in großer Höhe ausgesetzt gewesen zu sein. Das bei entsprechendem Spurengas-MV niedrige Partikel-MV belegt erneut, daß in der polaren Stratosphäre ein Nukleationsprozeß zur Partikelneubildung beigetragen haben muß, der bei den COPAS-Messungen in mittleren Breiten nicht beobachtet wurde.

#### **8.4 Die tropischen Breiten**

Ein Vergleich der Meßdaten aus tropischen Breiten mit Messungen anderer Autoren erfolgte bereits zu Beginn dieses Kapitels. Anhand der Messungen während des Überführungsfluges konnten Ergebnisse zur breitenabhängigen Aerosolkonzentration oberhalb von 12 km Flughöhe zwischen  $55^\circ$  Nord und  $20^\circ$  Süd gezeigt werden.

Die obere Troposphäre, genauer die TTL zwischen der Wolkenobergrenze in etwa 14 km Höhe und der tropischen Tropopause in etwa 17 km Höhe, gilt als Region, in der die Neubildung von Aerosolpartikeln (Brock et al., 1995)

stattfindet. Durch hochreichende Konvektion in der Innertropischen Konvergenzzone (ITKZ) werden die Vorläufergase zur Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis in stratosphärische Höhen transportiert. In der TTL kann unter wolkenfreien Bedingungen und mit Erreichen ausreichender Übersättigung die homogene Nukleation von  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Dampf zu Aerosolpartikeln erfolgen (vgl. Abschnitt 2.4).

Durch die erstmalig mit unterschiedlicher Nachweisgrenze betriebenen Einzelkanäle des COPAS-CPC bei flugzeuggestützten Messungen kann zwischen ultrafeinen- ( $6 \text{ nm} < d < 10 \text{ nm}$  bzw.  $15 \text{ nm}$ ) und Aitken-Partikeln ( $15 \text{ nm} < d < 200 \text{ nm}$ ) unterschieden werden. Daher kann im Gegensatz zu den Messungen von Brock et al. (1995) durch Bestimmung der Konzentration  $n_{6-15}$  oder  $n_{6-10}$  für ultrafeines Aerosol auf Nukleation geschlossen werden. Die Konzentration  $n_{6-15}$ , bzw.  $n_{6-10}$  errechnet sich als Differenz aus den Ergebniskonzentrationen der Einzelkanäle  $n_6$  und  $n_{10}$  oder  $n_{15}$ , die gemäß Kapitel 5 dieser Arbeit korrigiert werden müssen. In erster Linie resultiert die Korrektur aus den Verlusten durch das Einlaß-System. Zusätzlich muß im Falle sehr hoher Partikelkonzentrationen ( $> 10^4 \text{ cm}^{-3}$ ) der Effekt von Koinzidenz berücksichtigt werden. Im folgenden werden die Daten von Einzelmessungen diskutiert, bei denen Nukleationsereignisse nachgewiesen werden konnten.

#### 8.4.1 Nukleationsereignisse in der tropischen Tropopausenregion

Abbildung 8-19 A)-D) zeigt die Ergebnisse der Partikelanzahlkonzentration  $n$  der verschiedenen COPAS-Kanäle als Zeitreihe entsprechender Meßflüge. Bei den im folgenden angegebenen Anzahlkonzentrationen ist der statistische Zählfehler der COPAS-Messung von  $\pm 10 \%$  (Abschnitt 5.5) zu berücksichtigen. Während einzelner Meßabschnitte der Flüge vom 01.02., 08.02. und 24.02.2005 sind erhöhte Konzentrationen von  $n_6$  unter wolkenfreien Bedingungen (Oleg Kononenko, Pilot der Geophysica, Myasishchev Design Bureau in Moskau – persönliche Mitteilungen) gemessen worden. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse des Fluges vom 12.02.2005 (Teilabbildung C) zu sehen, bei dem keine Nukleationsereignisse nachgewiesen werden konnten.

In Teilabbildung A) ist die als Nukleationsereignis bezeichnete erhöhte Anzahlkonzentration von  $n_6$  zwischen 16:05 und 17:10 Uhr am 01.02.2005 zu sehen. Zunächst ist der Unterschied von  $n_6$  zu  $n_{10}$  nicht signifikant ausgeprägt. Die Konzentration ist bis 16:45 Uhr leicht erhöht. Ab 16:45 Uhr wird eine Anzahlkonzentration oberhalb von  $1000 \text{ cm}^{-3}$  gemessen, während  $n_{10}$  unterhalb davon bei etwa  $700 \text{ cm}^{-3}$  liegt. Im Maximum liegt  $n_6$  um einen Faktor von 2 höher als  $n_{10}$ . Für diesen Flugabschnitt fehlen die Daten für  $n_{15}$  und  $n_{10nv}$  aufgrund eines technischen Defekts.

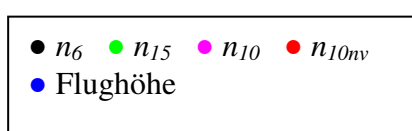
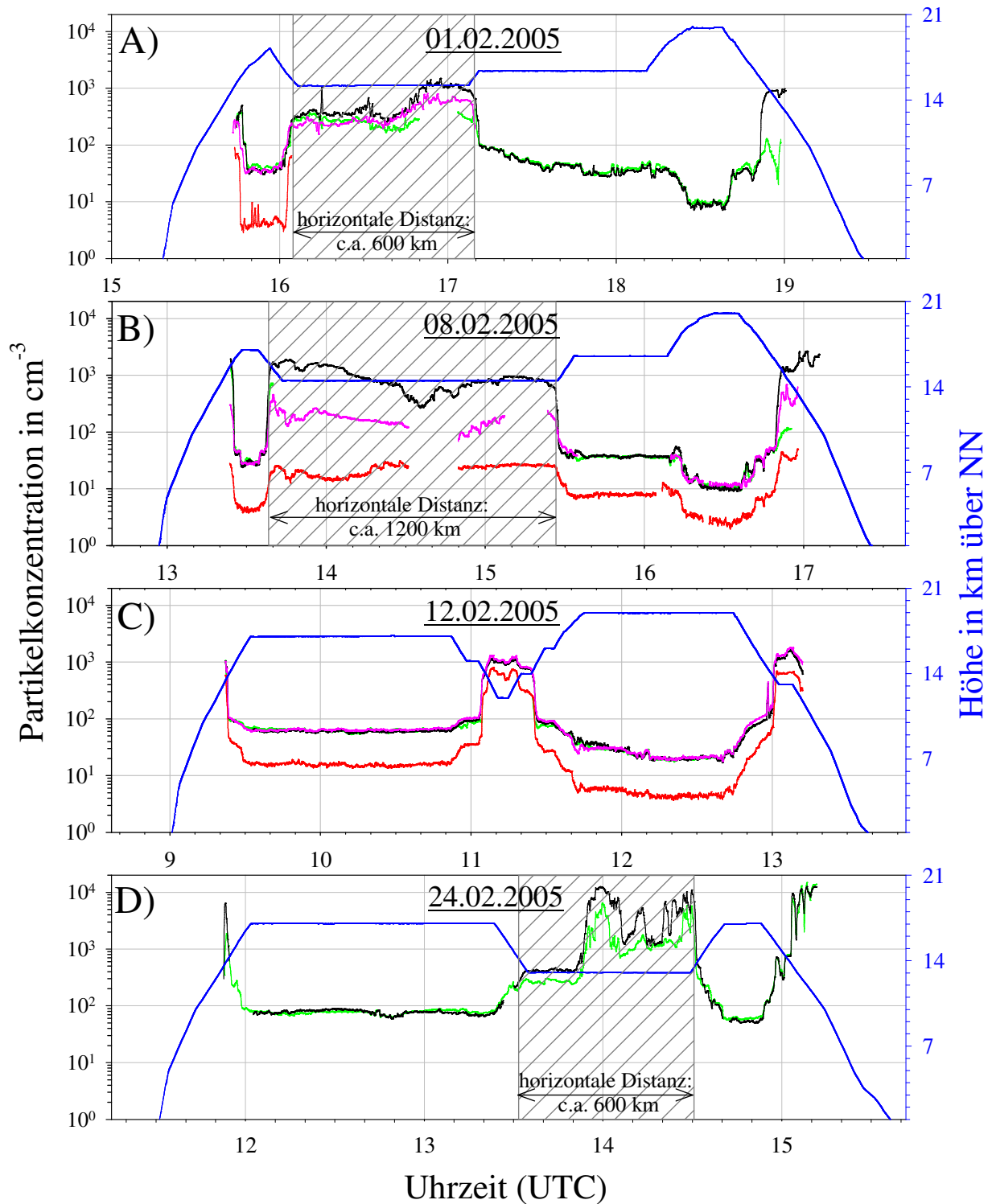


Abbildung 8-19 A) bis D): Partikelanzahlkonzentration  $n$  in  $\text{cm}^{-3} \pm 10\%$  der einzelnen COPAS-Kanäle über 15 Sekunden gemittelt als Zeitreihe und der Höhenverlauf (blau) verschiedener Meßflüge. A) Flug vom 01.02.2005, Ereignis zwischen 16:05 und 17:10. B) Flug vom 08.02.2005, Ereignis zwischen 13:40 und 15:30. C) Flug vom 12.02.2005, kein Ereignis. D) Flug vom 24.02.2005, Ereignis zwischen 13:35 und 14:35.



Es kann daher für diesen Meßflug keine Aussage über den nichtvolatilen Anteil der Aerosolpartikel getroffen und somit kein Anhaltspunkt zu dessen chemischer Beschaffenheit gegeben werden.

Abbildung 8-19 B) zeigt am 08.02.2005 ein stärkeres Ereignis in einer Flughöhe von etwa 14,5 km über einen Zeitraum von zwei Stunden zwischen 13:40 und 15:30 Uhr hinweg. Bei einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von  $170 \text{ m s}^{-1}$  wurde in dieser Zeit ein Flugweg von etwa 1200 km zurückgelegt. Die Anzahlkonzentration  $n_6$  ist im Vergleich zu  $n_{10}$  zwischen 13:50 und 14:05 Uhr zeitweise um einen Faktor 5 höher. Nach 14:05 Uhr nehmen die Werte insgesamt leicht ab, um 14:25 Uhr bewegt sich der Faktor um 2-3, um den die Anzahlkonzentration der ultrafeinen Partikel größer ist. Zwischen 14:50 und 15:05 Uhr wächst der Faktor wieder an. Der nichtvolatile Anteil von 1-30 % anhand der Messung von  $n_{10nv}$  weist darauf hin, daß das Aerosol im Zeitraum des Ereignisses vermutlich zum größten Teil als  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Gemisch vorliegt.

In Teilabbildung C) sind die Daten des Meßfluges vom 12.02.2005 graphisch dargestellt. Hierbei ist kein Nukleationsereignis nachgewiesen worden. Die Partikelanzahlkonzentrationen anhand der drei unbeheizten Kanäle sind über den gesamten Zeitraum des Fluges hinweg nahezu identisch. Der Anteil der nichtvolatilen Partikel liegt fast konstant bei 15-20 %. Während eines Abstiegs auf 12 km Höhe, in der Mitte der Zeitreihe durch das Höhenprofil verdeutlicht, nehmen die Anzahlkonzentrationen insgesamt zu. Die Anzahl nichtvolatiler Partikel steigt in Relation sehr viel stärker an. Hier beträgt der nichtvolatile Anteil etwa 60 %. Der Wiederaufstieg in größere Höhe als zuvor zeigt sich in niedrigeren Partikelanzahlkonzentrationen in der zweiten Hälfte des Meßfluges.

In Abbildung 8-19 D) ist das Nukleationsereignis vom Flug am 24.02.2005 dargestellt. Bei diesem Flug handelte es sich um den ersten Teil der Überführung nach der Kampagne zwischen Araçatuba ( $21^\circ \text{ S}$ ) und Recife ( $8^\circ \text{ S}$ ). Dabei konnte nur eines der beiden COPAS-Instrumente mitgeführt werden, daher fehlen hier die Ergebnisse für  $n_{10}$  und  $n_{10nv}$ . Zwischen 13:35 und 14:35 Uhr ergibt sich in einer Flughöhe von 13 km zunächst um einen Faktor 2 höhere Werte der Partikelanzahlkonzentration  $n_6$  im Vergleich zu  $n_{15}$ . Insgesamt liegen die Werte deutlich oberhalb von  $1000 \text{ cm}^{-3}$ . Um 14:00 und 14:30 Uhr überschreitet  $n_6$  den Wert von  $10^4 \text{ cm}^{-3}$ , während die  $n_{15}$ -Werte ständig niedriger liegen. Die Relation der beiden Anzahlkonzentrationen während dieses Ereignisses liegt im Maximum bei einem Faktor von 4.

Die Ergebnisse der drei Meßflüge vom 01.02., 08.02. und 24.02.2005 zeigen, daß Nukleationsereignisse ausschließlich bis zu einer maximalen Höhe von ~15 km, also im Höhenbereich der TTL, nachgewiesen werden konnten. Außerhalb dieser Ereignisse sind die Ergebnisse der unbeheizten Kanäle nahezu identisch. Die aus den drei Meßflügen resultierende Anzahlkonzentration ultrafeiner Partikel  $n_{6-10}$  (bzw.  $n_{6-15}$  für den Flug vom 24.02.2005) mit einem statistischen Zählfehler der COPAS-Messung von  $\pm 10\%$  zeigt Abbildung 8-20. Als Anzahlkonzentration ultrafeiner Partikel sind hier die korrigierten Werte von  $n_{6-10}$ , bzw.  $n_{6-15}$  in der Farbskalierung nach der potentiellen Temperatur dargestellt. Die Korrektur umfaßt die Diffusionsverluste durch das Einlaß-System  $\kappa_V = 1,25$  für 150 hPa aus Tabelle 5-14 und für den Flug vom 24.02.2005 zusätzlich den Korrekturfaktor  $\kappa_K = 1,1$  für Koinzidenz bei Konzentrationen  $n_M$  oberhalb von  $1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$  aus Tabelle 5-12.

Das Ergebnis vom Flug am 01.02.2005 ist in Abbildung 8-20 A) gezeigt. Während des Nukleationsereignisses ergibt sich eine Anzahlkonzentration der ultrafeinen Partikel  $n_{6-10}$  von  $200 \text{ cm}^{-3}$  zwischen 16:05 und 16:35 Uhr. Zwei kurzzeitige Maxima zeigen Werte von  $1000 \text{ cm}^{-3}$  und  $500 \text{ cm}^{-3}$ . Zwischen 16:50 und 17:10 liegt  $n_{6-10}$  überwiegend oberhalb von  $500 \text{ cm}^{-3}$ . Die Flughöhe lag in diesem Abschnitt konstant bei etwa 15 km.

Für den Flug vom 08.02.2005 (Abbildung 8-20 B) sind bei einer konstanten Flughöhe von etwa 14,5 km die Werte von  $n_{6-10}$  insgesamt größer als  $1000 \text{ cm}^{-3}$ . Um 13:45 Uhr wird das Maximum mit annähernd  $2500 \text{ cm}^{-3}$  erreicht, anschließend nimmt  $n_{6-10}$  mit der Zeit ab und erreicht ein Minimum bei  $350 \text{ cm}^{-3}$ .

Nach der Korrektur ergibt sich für den Flug vom 24.02.2005 anhand von Abbildung 8-20 C) die tatsächliche Anzahlkonzentration für  $n_{6-15}$  in einer konstanten Flughöhe von 13 km mit Maximalwerten von fast  $10^4 \text{ cm}^{-3}$ . Mit zwei weiteren lokalen Maxima in der Zeitreihe zwischen 13:30 Uhr und 14:30 Uhr wird eine Anzahlkonzentration von  $5000 \text{ cm}^{-3}$  um 14:10 Uhr und zwischen 14:15 und 14:25 Uhr mit  $8500 \text{ cm}^{-3}$  erreicht. Außerdem zeigen sich hierbei zwei weitere Nukleationsereignisse während des Auf- und Abstiegs ebenfalls in Flughöhen unterhalb von 14 km um etwa 11:40 Uhr mit einer Anzahlkonzentration  $n_{6-15}$  von  $8000 \text{ cm}^{-3}$  und etwa um 15:05 Uhr mit  $4000 \text{ cm}^{-3}$ . Die graphische Darstellung zeigt durch die farbliche Skalierung anhand der potentiellen Temperatur, daß die Messung zum Zeitpunkt der Nukleationsereignisse ausschließlich in der tropischen Tropopausenregion stattfand. Einzelne und kurzzeitige Nukleationsereignisse konnten auch bei höherer potentieller Temperatur von 425 K (Abbildung 8-20 B) oder bei 380 K

(Abbildung 8-20 C) nachgewiesen werden, doch verstärkte Partikelneubildung findet im Bereich von  $\Theta < 380$  K statt.

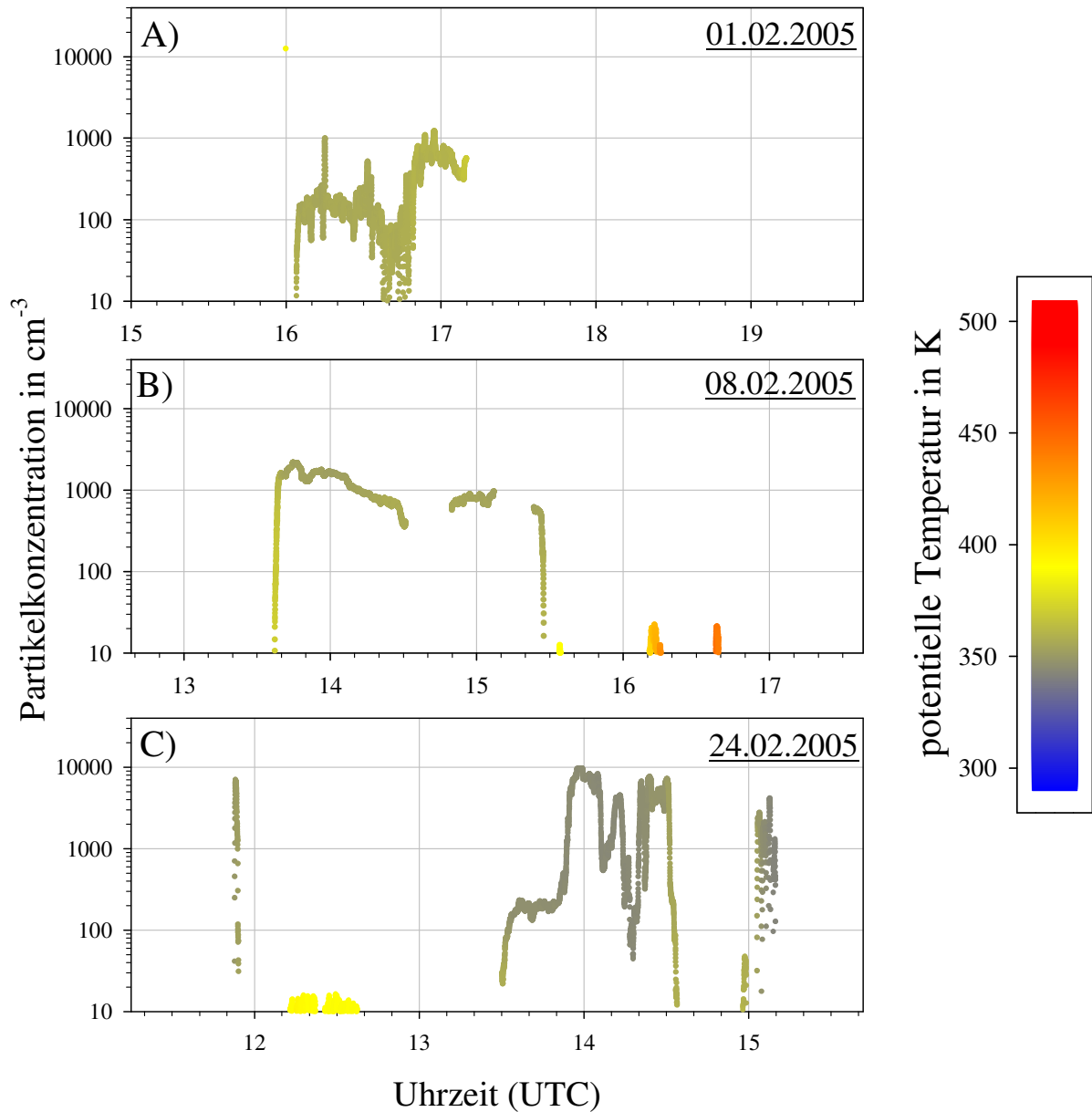


Abbildung 8-20: Korrigierte Anzahlkonzentration ultrafeiner Partikel mit dem statischen Zählfehler von  $\pm 10$  % als Zeitreihe der drei Meßflüge mit Nukleationsereignis, korrigierte Daten dargestellt in der Farbskalierung der potentiellen Temperatur. A) Flug vom 01.02.2005,  $n_{6-10}$  korrigiert um Verluste im Einlaß-System. B) Flug vom 08.02.2005,  $n_{6-10}$  korrigiert um Verluste im Einlaß-System. C) Flug vom 24.02.2005,  $n_{6-15}$  korrigiert um Koinzidenz und Verluste im Einlaß-System

Als Oberrand der TTL und der Übergang zur freien Stratosphäre in den Tropen wird die 380 K-Isentrope in einer Höhe von etwa 16-17 km angenommen (Folkins et al., 1999; Dessler, 2002). Bei einer mittleren Wolkenobergrenze in den Tropen von 14 km bei einer potentiellen Temperatur von  $\Theta \approx 355$  K

(Dessler, 2002), herrschen zwischen 14 km und 17 km in tropischen Breiten meist wolkenfreie Bedingungen. Die Vorläufergase für die homogene Nukleation werden durch konvektiven Transport bis in die TTL oberhalb von 14 km transportiert. Innerhalb der tropischen Konvektionszellen werden außerdem Aerosolpartikel durch Prozesse wie Koagulation, Sedimentation oder nasse Deposition aus der Luft entfernt (vgl. Abschnitt 2.5).

Folkins et al. (1999) diskutieren die Existenz einer Mischungsbarriere in 14 km Höhe, die einen direkten Eintrag durch Konvektion in die Stratosphäre verhindern könnte. Dem widerspricht Dessler (2002) mit der Argumentation, daß es in den Tropen häufig zu Konvektionsereignissen kommt, die bis zur tropischen Tropopause in 16 km Höhe reichen. Dessler (2002) kommt anhand seiner Untersuchung zu dem Schluß, daß 60% der durch Konvektion aufwärts transportierten Luft – über die 380 K-Isentrope hinaus – im Anschluß oberhalb der 370 K verweilen und somit in die Stratosphäre und wieder in den oberen Randbereich der TTL gelangen. Demzufolge kommt es zu einem Eintrag troposphärischer Luft über die TTL hinaus bis in die Stratosphäre und zu Austauschprozessen zwischen der Stratosphäre und der TTL.

Die Randwerte, die mit 355 K als Untergrenze und 380 K als Obergrenze für die TTL genannt werden (Dessler, 2002), sind auch durch Abbildung 8-21 wiedergegeben, in der für die drei Nukleationsmessungen die Konzentration  $n_{6-10}$ , bzw.  $n_{6-15}$ , gegen die potentielle Temperatur aufgetragen ist.

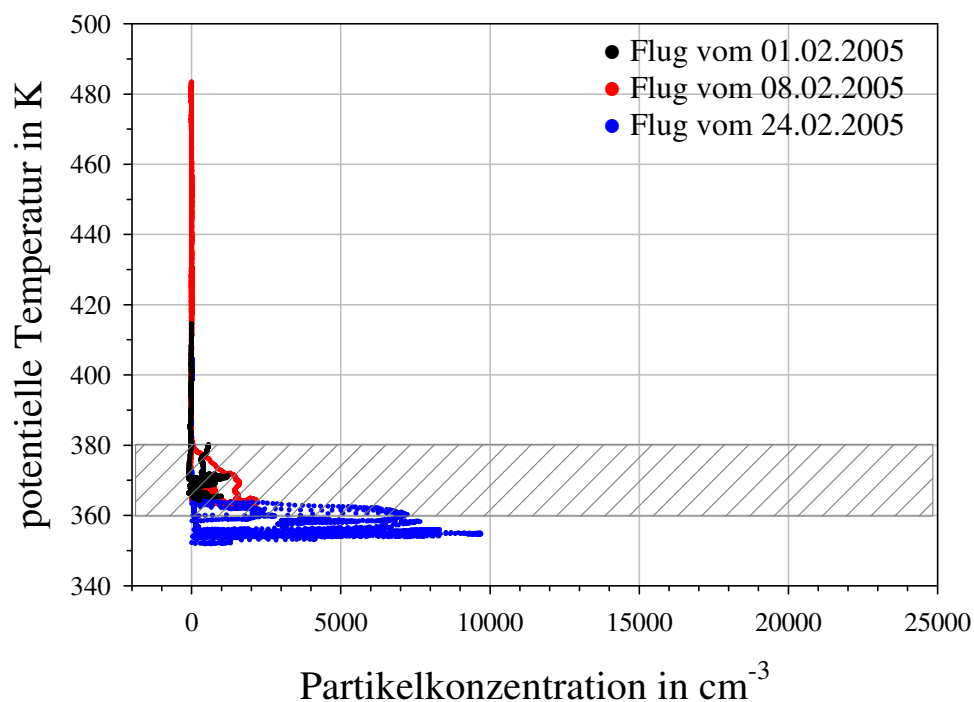


Abbildung 8-21: Anzahlkonzentration der ultrafeinen Partikel gegen die potentielle Temperatur für drei Meßflüge mit Nukleationsereignis. Die schraffierte Fläche kennzeichnet die Tropopause während der tropischen Meßkampagne.

Gleichzeitig zu den Geophysica-Flügen fanden in tropischen Breiten ebenfalls Messungen mit dem Forschungsflugzeug „Falcon“ des DLR bis in Höhen von 12 km bezüglich der vertikalen Verteilung von ultrafeinem Aerosol und Aitken-Teilchen statt. Dabei wurden regelmäßig Nukleationsereignisse im Ausfluß der tropischen Konvektionszellen zwischen 7 km und 12 km beobachtet, wie in Abbildung 8-22 gezeigt ist (Andreas Minikin, Institut für Physik der Atmosphäre am DLR in Oberpfaffenhofen – persönliche Mitteilungen).

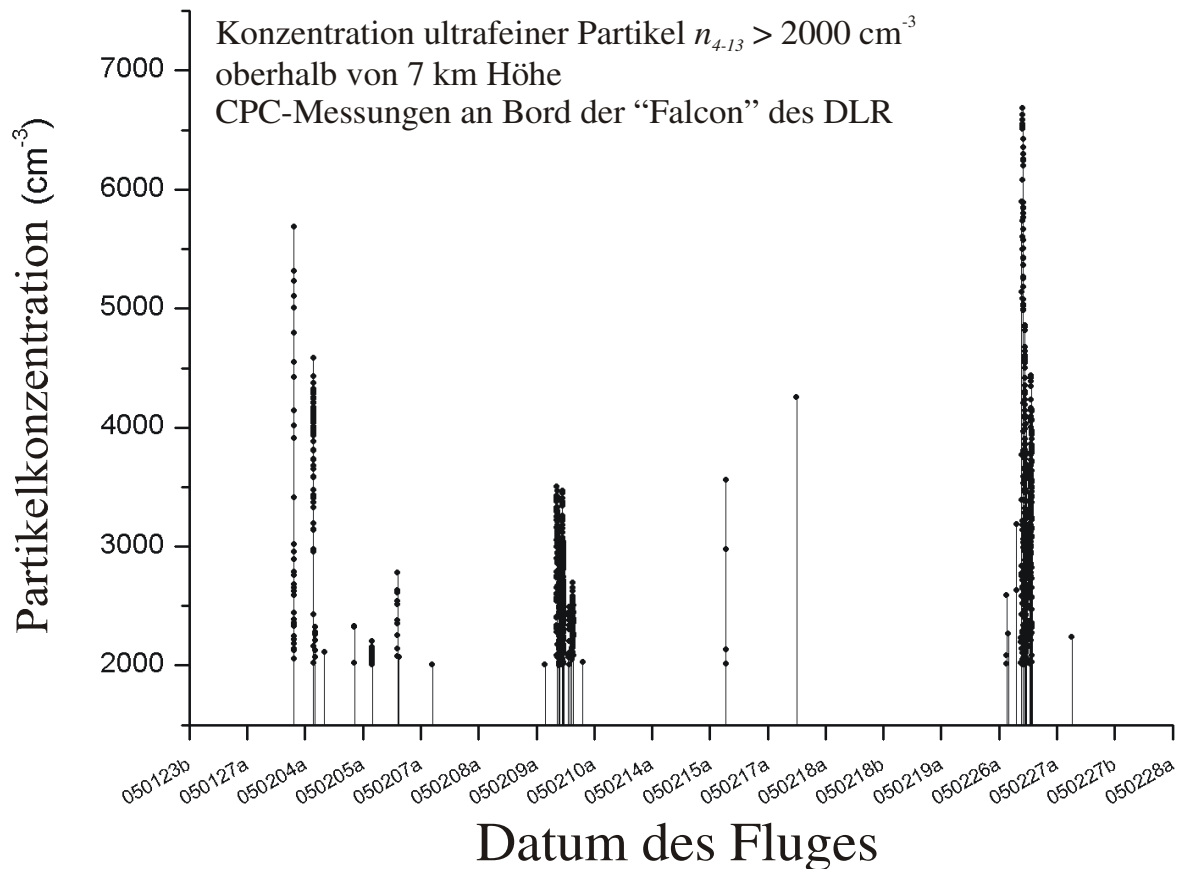


Abbildung 8-22: Anzahlkonzentration der ultrafeinen Partikel  $n_{4-13}$ , aufgetragen gegen das Datum des Meßfluges als Zeitreihe über die gesamte tropische Meßkampagne. Dargestellt sind ausschließlich Konzentrationen  $> 2000 \text{ cm}^{-3}$  zwischen 7 km und 12 km Höhe (Andreas Minikin, Institut für Physik der Atmosphäre am DLR in Oberpfaffenhofen – persönliche Mitteilungen).

Anhand der Messungen der Konzentration ultrafeiner Partikel zwischen 7 km und 14 km finden Nukleationsereignisse ebenfalls innerhalb der Tropopause in tropischen Breiten statt. Die Messungen erfolgten im wolkenfreien Ausfluß der Tropischen Konvektionszellen. In Abbildung 8-22 ist zu sehen, daß die Ereignisse von Partikelneubildung in diesem Höhenbereich wesentlich häufiger, allerdings mit geringerer Intensität, stattfinden als in dem Höhenbereich der TTL. Eine Anzahlkonzentration ultrafeiner Partikel von bis zu  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  konnte

in dem Höhenbereich zwischen 7 km und 14 km nicht nachgewiesen werden. Ob die in der Troposphäre frisch nukleierten Partikel einen Beitrag zur Aerosolkonzentration der TTL und darüber hinaus in der Stratosphäre liefern können, muß offen bleiben und anhand des vertikalen Transports in der tropischen Troposphäre näher untersucht werden.

#### 8.4.2 Nichtvolatile Partikel in tropischen Breiten

Da bei den Überführungsflügen zwischen Oberpfaffenhofen und Araçatuba der mit der Aerosolverheizung ausgestattete COPAS nicht mitgeführt werden konnte, kann ausschließlich für die Ergebnisse der Messungen ausgehend von Araçatuba aus der Fraktion  $f$  geschlossen werden, daß es sich bei diesen frisch nukleierten Partikeln zum überwiegenden Teil um  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Partikel handelt. In Abbildung 8-23 sind die Ergebnisse der COPAS-Messung in tropischen Breiten bezüglich des nichtvolatilen Anteils des Aerosols zusammengefaßt. Das resultierende Profil als Fraktion  $f$  innerhalb der Tropen gegen die Flughöhe ist den Daten aus polaren Breiten gegenübergestellt.

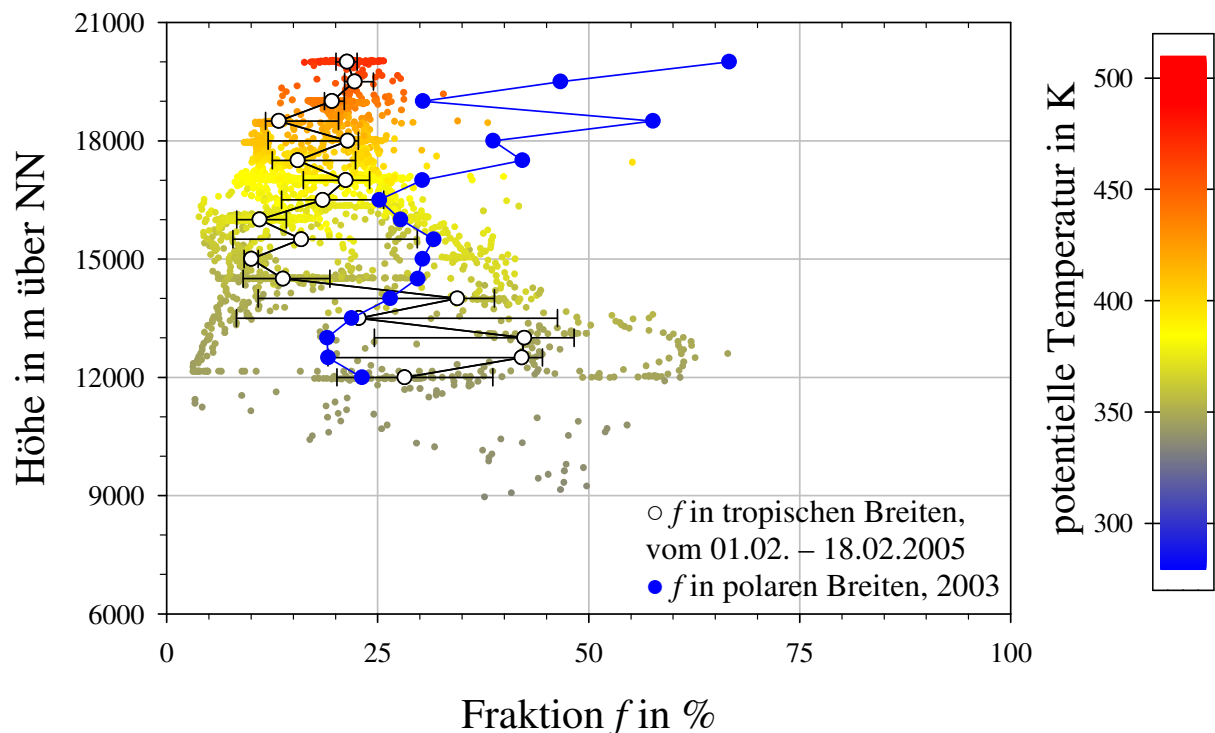


Abbildung 8-23: Prozentualer Anteil der nichtvolatilen Fraktion  $f$  am Gesamtaerosol aufgetragen gegen die Flughöhe und Medianprofil von  $f$  (schwarze Kreise). Die Daten aus den COPAS-Messungen zwischen dem 01.02. und 18.02. 2005 in tropischen Breiten sind anhand der potentiellen Temperatur gefärbt. Zum Vergleich der Median von  $f$  der COPAS-Messung in polaren Breiten (blaue Punkte).

Die Fraktion  $f$  in tropischen Breiten zeigt zwischen 12 km und 14 km das Maximum mit einem Anteil nichtvolatiler Partikel von mehr als 40 %, dagegen ergibt sich hier das Minimum des nichtvolatilen Anteils für die polaren Breiten. In einer Höhe von 15 km sinken die Werte der Fraktion  $f$  unter 10 %. Oberhalb von 16 km bewegen sich die tropischen Werte für  $f$  zwischen 15 % und 20 %. Im Vergleich dazu nimmt  $f$  der polaren Breiten oberhalb von 13 km mit der Höhe insgesamt deutlich zu, was bereits in Abschnitt 8.2.2 mit dem Eintrag nichtvolatiler Partikel aus der oberen Stratosphäre diskutiert wurde. Im Zusammenhang mit der Diskussion zur Nukleation in der TTL im vorangegangenen Abschnitt deutet alles darauf hin, daß sich die Partikelneubildung durch Nukleation von  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  in tropischen Breiten hauptsächlich in dem Höhenintervall um 15 km, zwischen 355 K und 380 K, ereignet.

In dieser Höhe ergibt sich anhand der Abbildung 8-23 das Maximum im vertikalen Verlauf der Fraktion  $f$  in tropischen Breiten in einer Höhe bis 14 km. Das Minimum des nichtvolatilen Anteils ist zwischen 14,5 und 16 km nachgewiesen worden.

Durch hochreichende Konvektion werden Aerosolpartikel und die Vorläufergase für homogene Nukleation (z.B. OCS oder  $\text{SO}_2$ ) in der ITKZ von der Erdoberfläche bis in große Höhen transportiert (Thornton et al., 1997). Die Anzahl der Partikel, die als Kondensationsoberflächen in der TTL dienen könnten, wird bei diesem vertikalen Transport durch Wolkenbildungsprozesse und nasser Deposition durch Niederschlag verringert, was durch den deutlichen Rückgang der Fraktion  $f$  in tropischen Breiten oberhalb von 14 km wiedergegeben wird (Abbildung 8-23).

Durch chemische Umwandlung der Vorläufergase erfolgt die Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Stratosphäre (vgl. Abschnitt 2.5), die in übersättigter Form durch homogene Nukleation zur Neubildung von Aerosolpartikeln führt (Brock et al., 1995; Clarke et al., 1998; Weber et al., 1999; de Reus et al., 2001).

Eine geringe Anzahl von vorhandenen Kondensationsoberflächen in der Region der TTL zeigt die Abbildung 8-23 in der Höhe von 14,5 bis 16 km, wodurch die Partikelneubildung bei ausreichender Übersättigung bevorzugt stattfindet (Clarke et al., 1998; de Reus et al., 1998). Die Ergebnisse der COPAS-Messung lassen daher die Vermutung zu, daß die beobachteten Konzentrationen der ultrafeinen Partikel durch homogene Nukleation von  $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$ -Partikeln hervorgerufen werden. Der zunehmende Anteil nichtvolatiler Partikel mit der Höhe wird vermutlich durch Koagulation der ultrafeinen  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Partikel bei dem weiteren vertikalen Transport in die Stratosphäre hervorgerufen. Dadurch nimmt die Absolutkonzentration der ultrafeinen Partikel ab, verbunden mit einem relativen Anstieg der nichtvolatilen Fraktion.

## 9 Zusammenfassung

Die hier vorliegende Arbeit hat zwei Schwerpunkte zum Thema:

1. Der erste Teil dieser Arbeit beschreibt die Modifikation und Charakterisierung der Kondensationskernzähler (CPC) im COPAS-Instrument für flugzeuggestützte Messungen unter troposphärischen und stratosphärischen Bedingungen. Dieser Teil umfaßte neben einer Beschreibung des instrumentellen Aufbaus und der Funktion des COPAS auch Laborexperimente zur Nachweiseffizienz der vier Kernzählerkanäle. Zudem erfolgten Untersuchungen zur Effizienz einer neu konstruierten Aerosolvorheizung sowie die rechnerische Bewertung der Aerosolverluste durch Rohrleitungen.
2. Der zweite Teil dieser Arbeit befaßt sich mit dem Einsatz der COPAS-CPC bei flugzeuggestützten Messungen bis in Höhen der OT/US an Bord des Höhenforschungsflugzeugs Geophysica und mit der Datenanalyse von Messungen in mittleren, polaren und tropischen Breiten.

Durch die Kalibrierung der COPAS-Instrumente erfolgte die Bestimmung der unteren Nachweisgrenze der CPC, zunächst unter Verwendung von  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Partikeln als Kalibrier aerosol unter verschiedenen Druckbedingungen. Dabei konnte den Einzelkanälen des COPAS eine untere Nachweisgrenze von  $d_{50}=10$  nm zugewiesen werden. Des weiteren gelang die Konstruktion einer Aerosolvorheizung zur Unterscheidung von volatilen und nichtvolatilen Anteilen des Aerosols. Mit einer Betriebstemperatur von  $250^\circ\text{C}$  konnte die Funktion dieser Vorheizung im Labor festgestellt werden, indem  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Aerosol durch die Apparatur vollständig verdampft wurde. Beide COPAS-Instrumente wurden mit einer neuentwickelten PC-Steuerung und -Datenerfassung ausgestattet, um einen stabilen automatisierten Betrieb bei den Flugzeugmessungen zu gewährleisten. Ferner konnte das Problem der geräteinternen Überhitzung im Flugbetrieb durch einen neuartigen Kühlkreislauf gelöst werden, durch den das Kühlmittel innerhalb des Aerosol-Einlaß-Systems zirkuliert und die Wärme außerhalb des Flugzeugs an die freie strömende Umgebungsluft abgeben werden kann.

Mit einem zweiten, aufwendigeren Kalibrier Aufbau wurde in Zusammenarbeit mit dem IfT in Leipzig die untere Nachweisgrenze von beiden modifizierten COPAS-Instrumenten mit jeweils zwei Kanälen unter Verwendung von Silberpartikeln als Kalibrier aerosol bei unterschiedlichen Druckbedingungen bestimmt. Durch Einstellung verschiedener Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  zwischen Saturator und Kondensator für jeweils drei der vier Kanäle wurden den COPAS-



Instrumenten bei dieser Kalibrierung verschiedene Nachweisgrenzen von  $d_{50} = 6$  nm, 10 nm und 15 nm zugeordnet. Diese Einstellungen erfolgten hinsichtlich der tropischen Messungen bei der TROCCINOX-Kampagne, um die Anzahlkonzentration der ultrafeinen Partikel untersuchen zu können.

Bei einem der vier Kanäle wurde zusätzlich die Aerosolvorheizung integriert. Für diesen Kanal erfolgte ebenfalls die Einstellung einer unteren Nachweisgrenze von  $d_{50} = 10$  nm.

In diesem Zusammenhang wurde die Charakterisierung des COPAS-CPC durch Quantifizierung von Koinzidenzfehlern und durch Ausschluß von Aut nukleation bei den eingestellten Betriebstemperaturen vervollständigt

Ebenfalls im Rahmen der Charakterisierung erfolgten Kalkulationen zu Diffusionsverlusten in den Aerosolzuleitungen. Weil diese Aerosolleitungen bereits bei den Experimenten bezüglich der unteren Nachweisgrenze verwendet wurden, sind die Diffusionsverluste in den resultierenden Effizienzen  $\eta$  für jeden COPAS-Kanal impliziert. Alleine die Diffusionsverluste durch das bei den Flugzeugmessungen eingesetzte Einlaß-System wirken sich zusätzlich auf die Effizienz der CPC-Kanäle aus. Daher richtete sich ein besonderes Augenmerk auf die Charakterisierung des Einlaß-Systems. Weil dieser Aerosol-Einlaß mit einer Diffusoröffnung ausgestattet ist, um den Luftstrom für die Probenahme zu verlangsamen, war eine rechnerische Bestimmung der Einlaß-Effizienz nicht vollständig möglich. Auch die strömungsmechanische Modellierung des Einlaß-Systems führte zu widersprüchlichen Resultaten bezüglich der Isokinetik. Eine umfassende Charakterisierung hierzu, die durch eine dreidimensionale Modellierung oder durch Experimente in einem Windkanal erfolgen muß, konnte in dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Flugzeug-Meßkampagnen mit dem russischen Höhenforschungsflugzeug M-55 Geophysica durchgeführt:

- Die EUPLEX-Testkampagne in Forli, Italien wird als repräsentative Messung der Aerosolkonzentration in Höhen der OT/US in mittleren Breiten angesehen. Hier kam ein COPAS-Instrument der ursprünglichen Bauform zum Einsatz (Plöger, 2000). Aus den hierbei durchgeführten Messungen resultieren die Ergebnisse eines Kanals, für den durch Laborexperimente eine untere Nachweisgrenze von  $d_{50}=10$  nm bestimmt wurde.
- Die arktische EUPLEX-Kampagne zielte auf atmosphärenphysikalische und -chemische Untersuchungen des Aerosols innerhalb und außerhalb des polaren Vortex ab. Dabei kamen bei mehreren Meßabschnitten beide COPAS-Instrumente zum Einsatz, wobei für alle vier Kanäle die gleiche

Betriebstemperatur eingestellt war. Dadurch erfolgte für alle COPAS-Kanäle eine Zuordnung von  $d_{50}=10$  nm als untere Nachweisgrenze. Durch eine Korrelation der Ergebnisse der drei unbeheizten Kanäle konnte gezeigt werden, daß die Messungen der Partikelanzahlkonzentration durch die unabhängigen Kanäle mit sehr guter Übereinstimmung erfolgt. Bei der EUPLEX-Kampagne konnte auch die Aerosolheizung im Meßbetrieb erstmals erfolgreich eingesetzt werden.

- Die tropische TROCCINOX-Kampagne fand in Araçatuba, Brasilien, auf etwa  $20^\circ$  südlicher Breite statt. In den Tropen ist hochreichende Konvektion in der ITKZ die Ursache für intensiven vertikalen Transport von Spurengasen bis in die tropische Tropopausenregion oder sogar bis in die Stratosphäre. Die anhand der zweiten Kalibrierung der beiden COPAS-CPC vorgenommene Einstellung von  $\Delta T$  für die Einzelkanäle sollte die Möglichkeit geben, Nukleationsereignisse (Brock et al., 1995) in Höhen der TTL nachzuweisen.

Die Ergebnisse aus diesen drei Kampagnen bestätigen die Messungen anderer Autoren und erweitern darüber hinaus die Kenntnis über die Prozesse von Partikelneubildung, dem stratosphärischen Transport und der Austauschprozesse zwischen der Troposphäre und Stratosphäre. Insbesondere die Ergebnisse von Brock et al. (1995) für tropische und außertropische Breiten werden durch die COPAS-Messungen belegt. Darüber hinaus konnte die Existenz von neugebildeten ultrafeinen Aerosolpartikeln mit Durchmessern  $6 \text{ nm} < d < 15 \text{ nm}$  in dem Höhenbereich der TTL direkt nachgewiesen werden.

In polaren Breiten wurde gezeigt, daß ein Eintrag von Partikeln aus großer Höhe von oben in den polaren Vortex stattfindet. Innerhalb des polaren Vortex in Höhen von 19 km ist eine signifikant höhere Partikelkonzentration gemessen worden als außerhalb des Polarwirbels. In Verbindung mit den Ergebnissen der Spurengaskorrelationen mit  $\text{N}_2\text{O}$  und CFC-11 deutet dies auf Partikelneubildung in der oberen Stratosphäre hin. Der nichtvolatile Anteil des Vortex-Aerosols, mit 60-76 % überraschend hoch, ist ein Indiz dafür, daß es sich bei dem Prozeß der Partikelneubildung um heterogene Nukleation handelt, bei der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auf vorhandenen Partikeloberflächen kondensieren. Die nichtvolatilen Partikelresiduen sind vermutlich meteoritischen Ursprungs.

Die durch das Verglühen von Meteoriten in der Mesosphäre entstehenden Rauchpartikel gelangen durch abwärtsgerichteten Transport im polaren Winter bis zum Unterrand des Vortex und stehen innerhalb des Polarwirbels als Kondensationsoberfläche zur Verfügung. Dies wirkt sich zum einen positiv auf

die Bildung von PSC aus, weil durch die Anwesenheit zusätzlicher Reaktionsoberflächen die heterogene heteromolekulare Nukleation von  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HNO}_3$ -Partikeln begünstigt wird. Zum anderen kann der Nachweis nichtvolatiler Aerosolpartikel in der Stratosphäre der Polarregion als experimenteller Vortex-Indikator zur Unterscheidung von außer- und innervortizitärer Meßumgebung herangezogen werden.

Ferner konnte anhand der COPAS-Daten aus Messungen in polaren Breiten beobachtet werden, daß die Partikelkonzentration in der untersten Stratosphäre ( $320\text{K} \leq \Theta \leq 380\text{K}$ ) mehrfach Werte von  $100 \text{ cm}^{-3}$  übersteigt. Die Analyse des Luftmassentransports zeigte, daß hierbei die Vermessung von troposphärisch geprägten Luftmassen erfolgte, die aus niederen Breiten quasi-horizontal entlang der Isentropen zu höheren Breiten in die unterste Stratosphäre gelangen. Es wurde gefolgert, daß durch diesen Transportprozeß partikelreiche Luft aus der oberen Tropopause eingetragen wird, wobei sich allerdings auch ein Nukleationsprozeß in der untersten Stratosphäre als Beitrag für die erhöhte Partikelkonzentration nicht ausschließen läßt. Der Betrieb der COPAS-Kanäle mit unterschiedlicher Nachweisgrenze zur Erkennung von frisch nukleierten Partikeln hätte hier ein eindeutigeres Ergebnis geliefert, was aber aufgrund des Entwicklungsstandes der COPAS-Instrumente zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich war.

Anhand der Resultate der tropischen Kampagne wurden drei Meßflüge detailliert untersucht. Durch den Betrieb der einzelnen COPAS-Kanäle mit unterschiedlicher Nachweisgrenze war es bei diesen Messungen möglich, Nukleation von Aerosolpartikeln in Höhen der tropischen Tropopausenregion unterhalb von 380 K experimentell zu untersuchen.

Durch die Messung der Konzentration ultrafeiner Aerosolpartikel wurde erstmals experimentell direkt belegt, daß in der TTL der Prozeß der homogenen Nukleation zur Bildung neuer Partikel führt, was Brock et al. (1995) ausschließlich anhand hoher Gesamtkonzentrationen  $n_8$  aller Partikel mit  $d > 8 \text{ nm}$  und dessen nichtvolatilen Anteil geschlossen haben.

Während der tropischen Messungen wurden drei solcher Nukleationsereignisse verschiedener Intensität bei einer potentiellen Temperatur von weniger als 380 K nachgewiesen. Damit scheint das Vorkommen von Nukleation nach oben hin eingeschränkt zu sein, was aber anhand der stichprobenartigen Anzahl der Meßflüge während eines Zeitraums von wenigen Wochen nicht sichergestellt ist. Bei gleichzeitig durchgeführten Flugzeugmessungen der Partikelkonzentration in der tropischen Troposphäre bis in Höhen von 12 km (DLR-„Falcon“) wurden

Nukleationsereignisse dagegen mit regelmäßiger Häufigkeit, allerdings mit geringeren Anzahlkonzentrationen von  $n_{4-13}$ , nachgewiesen.

Der in Kapitel 2 skizzierte Kreislauf des stratosphärischen Aerosols (Abbildung 2.2) kann anhand der Ergebnisse aus den Untersuchungen in polaren, mittleren und tropischen Breiten belegt und zudem ergänzt werden, wie in Abbildung 9.1 zu sehen ist.

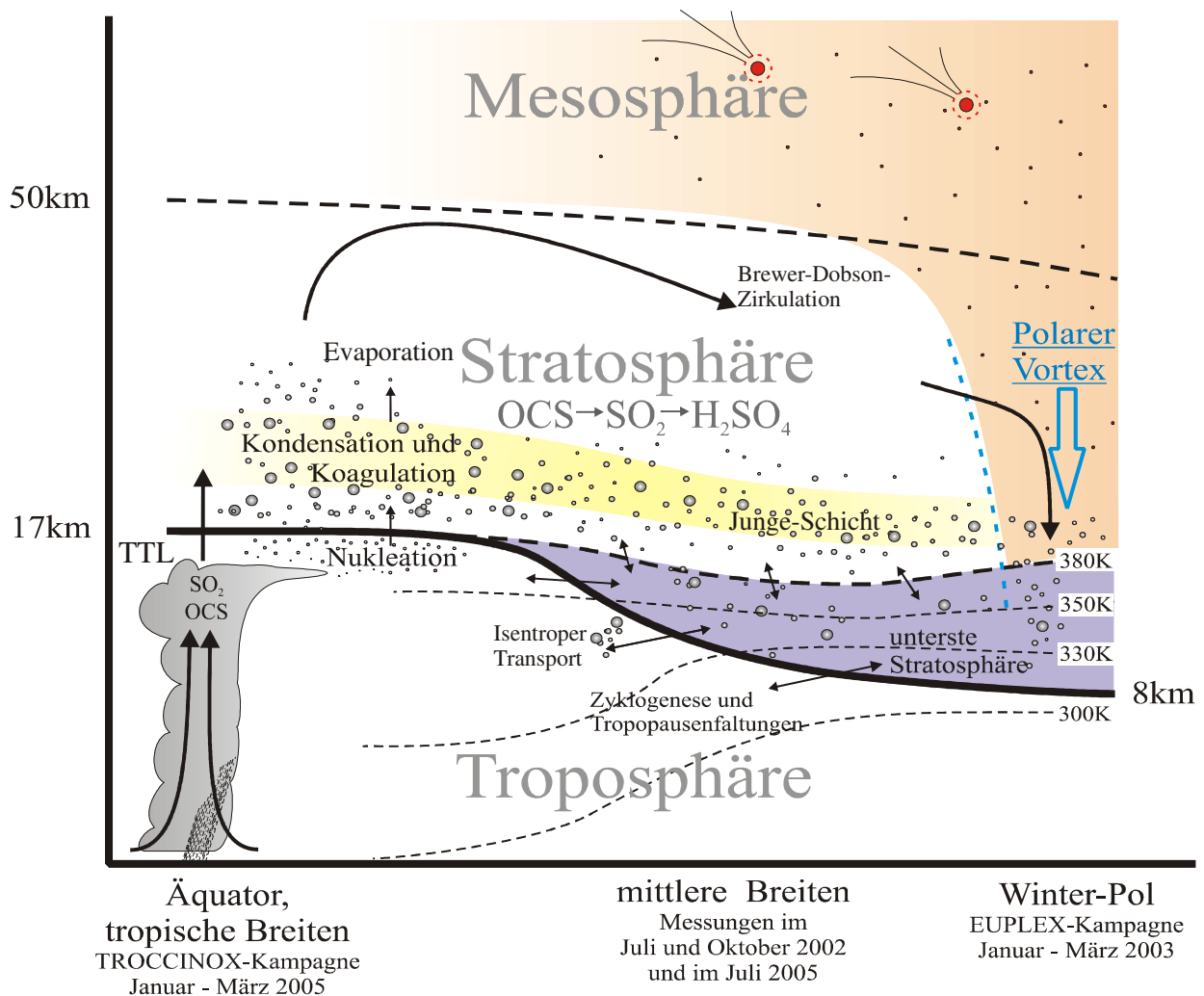


Abbildung 9-1: Erweitertes Schema zum Transport des stratosphärischen Aerosols um den Eintrag mesosphärischer Aerosolpartikel in die obere Stratosphäre des polaren Vortex in der Wintersaison.

Aus den Untersuchungen in tropischen Breiten wird die TTL als Ort der Partikelneubildung von stratosphärischem Aerosol bestätigt. Die Bildung ultrafeiner Aerosolpartikel in der TTL ist im wesentlichen auf den Bereich unterhalb der 380K-Isentrope begrenzt. Oberhalb der tropischen Tropopause wachsen die Partikel aufgrund der zunehmenden Prozesse von Koagulation und

Kondensation zu größeren Durchmessern an und werden daher aus dem Größenbereich der ultrafeinen Partikel transformiert. Daß aus der Nukleation die Bildung von Schwefelsäureaerosol hervorgeht, läßt sich anhand des geringen Anteils nichtvolatiler Partikel vermuten.

Anhand der Messungen in mittleren Breiten, die zu Beginn dieser Doktorarbeit durchgeführt wurden, kam aufgrund der gerade begonnen Instrumentenentwicklung ausschließlich ein Meßkanal zum Einsatz. Mit diesem wurde die Gesamtanzahlkonzentration  $n_{10}$  gemessen. Daraus wurden typische Höhenprofile der vertikalen Partikelkonzentration für mittlere Breiten gewonnen, die mit den entsprechenden Profilen aus polaren und tropischen Breiten verglichen wurden. Anhand des Profils aus mittleren Breiten waren die Übergangsregionen von der Troposphäre zur untersten Stratosphäre sowie von der untersten Stratosphäre zur mittleren oder freien Stratosphäre eindeutig zuzuordnen.

Ferner konnte aus dem Vergleich mit früheren Messungen in der freien Stratosphäre (> 15 km) mittlerer Breiten der Schluß gezogen werden, daß sich in Perioden vulkanischer Inaktivität ebenfalls in dem Partikelgrößenbereich der Aitken-Teilchen eine nahezu konstante Hintergrundkonzentration ergibt. Dies wurde anhand von Fernerkundungsmessungen für optisch aktive Partikel ( $d > 400$  nm) für die Zeitabschnitte nach einer Vulkaneruption bereits festgestellt und dokumentiert. Durch den Vergleich der Ergebnisse aus dem Jahr 1999 (Deshler et al., 2003) mit den Daten der COPAS-Messung in den Jahren 2002 und 2005 ergibt sich acht Jahre nach dem Ausbruch des Pinatubo zudem eine nahezu konstante Hintergrundkonzentration der Aitken-Teilchen von  $6-50 \text{ cm}^{-3}$  zwischen 15 km und 20 km in der freien Stratosphäre.

Weiterhin erfolgte die Korrelation der Mischungsverhältnisse der Partikelanzahl bezüglich der Spurengase  $\text{N}_2\text{O}$  und CFC-11, zudem im Zusammenhang mit entsprechenden Korrelationen aus polaren Breiten. Daraus konnte bestätigt werden, daß ein direkter Austausch zwischen Troposphäre und unterer Stratosphäre in mittleren Breiten besteht, der durch turbulente Mischungsprozesse oder Tropopausenfaltungen hervorgerufen wird.

Die Ergebnisse der Untersuchungen in polaren Breiten lassen darauf schließen, daß der Eintrag von troposphärischen Luftmassen in die unterste Stratosphäre sogar bis in den polaren Vortex reicht, so daß hier Aerosolkonzentrationen mit troposphärischen Einflüssen gemessen werden konnten. Außerdem liefern die Meßdaten dieser Kampagne eine Erweiterung des bisherigen Bildes über das stratosphärische Aerosol. Durch die absinkenden Luftmassen im polaren Winter gelangt vermutlich auch meteoritisches Aerosolmaterial aus der Mesosphäre in

die obere Stratosphäre des Vortex und steht hier als Oberfläche für die Kondensation von  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Dampf zur Verfügung. Dies war die Schlußfolgerung aus den Messungen eines überraschend hohen Anteils nichtvolatiler Aerosolpartikel innerhalb des polaren Vortex in 20 km Höhe.

Gestützt wird diese Messung durch die Modellierungen von Plumb et al. (2003), die zeigen, daß große Teile mesosphärischer Luft im polaren Wirbel absinken. Durch den Eintrag meteoritischer Aerosolpartikel stehen in der polaren oberen Stratosphäre zusätzliche Oberflächen für chemische Reaktionen bereit, die die Bildung polarer Stratosphärenwolken begünstigen (Voigt et al., 2005). Durch Sedimentation dieser Wolkenpartikel werden der Stratosphäre  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  irreversibel entzogen (Dehydrierung und Denitrifizierung), die eine wichtige Rolle bei der Passivierung von ozonabbauenden Halogenen spielen.

Insgesamt sind die Mechanismen zur Erzeugung und Aufrechterhaltung des stratosphärischen Aerosols und der Junge-Schicht noch nicht vollständig untersucht und modellierbar. Dies trifft insbesondere in Perioden vulkanischer Inaktivität zu, das heißt ohne explosiven Vulkanismus mit einem starken vertikalen Ausstoß, wie seit dem Ausbruch des Pinatubo im Jahr 1991.

Das im polaren Winter durch die Absinkbewegung der Luft innerhalb des Vortex von der Mesosphäre bis in die unterste Stratosphäre eingetragene Meteoritenaerosol kann sich nach der Auflösung des polaren Vortex global in der untersten und freien Stratosphäre verteilen. Der mögliche Beitrag, den das Meteoritenaerosol für den Erhalt der Aerosolkonzentration in der Stratosphäre und der Junge-Schicht leistet, ist nicht abschätzbar und sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

## **Ausblick**

Eine vollständige experimentelle Effizienzbestimmung des Einlaß-Systems ist ein primärer Punkt zur Vervollständigung der Charakterisierung des hier verwendeten Meßsystems COPAS. Diese Untersuchung sollte bevorzugt durch Experimente in einem Windkanal durchgeführt werden, wodurch sie mit den Ergebnissen von Hermann et al. (2001) vergleichbar wären.

Als weiterer Punkt ist zu nennen, daß bei einer erneuten polaren Meßkampagne, wozu im internationalen Polarjahr 2007-2009 die Gelegenheit sein könnte, die COPAS-Messungen mit unterschiedlicher Nachweisgrenze für die Einzelkanäle erfolgen sollten, um so mehr Aufschluß über Nukleationsprozesse in der untersten Stratosphäre und gegebenenfalls über die Größe der Partikel meteoritischen Ursprungs zu erlangen.

Bei einer solchen Kampagne könnten die hier diskutierten Ergebnisse der Polarregion reproduziert und verifiziert werden. Zudem ist es von erhöhtem Interesse, den mesosphärischen Aerosoleintrag in die mittlere und untere Stratosphäre eingehender zu untersuchen.

Die Integration zusätzlicher Kanäle in ein COPAS-Instrument trägt ferner dazu bei, die Messungen von Größenverteilungen des atmosphärischen Aerosols im Größenbereich  $d < 400$  nm zu vervollständigen oder zu verfeinern.

Durch den inzwischen möglichen Betriebsmodus mit unterschiedlichen Nachweisgrenzen und durch die Messung des nichtvolatilen Aerosolanteils könnte durch COPAS auch in mittleren Breiten ein wesentlicher Beitrag zur Erweiterung des Kenntnisstandes zum Austausch zwischen der Troposphäre und untersten Stratosphäre geleistet werden.

Schließlich ist die Datenanalyse der COPAS-Messungen in tropischen Breiten zu vervollständigen. Detaillierte Untersuchungen, wie die Korrelation mit gemessenen Spurengaskonzentrationen oder der Einbezug der Trajektorien des Luftmassentransports, stehen noch aus. Diese könnten wichtige Ergebnisse zum Kenntnisstand bezüglich der atmosphärischen Bedingungen, bei denen die Partikelneubildung in der TTL stattfindet, zum globalen Transport des stratosphärischen Aerosols und zu dessen Einfluß sowohl auf das Erdklima als auch auf die heterogenen chemischen Umwandlungsprozesse der OT/US beitragen.

## Literatur

ANSMANN, A.; F. Wagner, U. Wandinger, I. Mattis, U. Görndorf, H.-D. Dier, J. Reichardt; *Pinatubo aerosol and stratospheric ozone reduction: Observations over central Europe*; Journal of Geophysical Research, 1001:18 775-18 785, (1996).

ARNOLD, F.; J. Curtius, S. Speng, T. Deshler; *Stratospheric aerosol sulfuric acid: First in situ measurements using a novel balloon-based mass spectrometer apparatus*; Journal of Atmospheric Chemistry, 30:3-10, (1998).

BAUMGARDNER, D.; B. Huebert, C. Wilson; *Meeting review: Airborne aerosol inlet workshop*; NCAR Technical Note TN-362 + 1A, 288 pp, (1991).

BAUMGARDNER, D.; G. Kok, G. Raga; *Warming of the Arctic lower stratosphere by light absorbing particles*; Geophysical Research Letters, 31, doi: 101029/2003GL018883, (2004).

BELYAEV, S. P.; L. M. Levin; *Techniques for collection of representative aerosol samples*; Journal of Aerosol Science, 5:325-338, (1974).

BORRMANN, S.; J. E. Dye, D. Baumgardner, J. C. Wilson, H. H. Jonsson, C. A. Brock, M. Loewenstein, J. R. Podolske, G. V. Ferry, K. S. Barr; *In-situ measurements of change in Stratospheric Aerosol and the N<sub>2</sub>O-Aerosol relationship inside and outside of the polar vortex*; Geophysical Research Letters, 20:2559-2562, (1993).

BORRMANN, S.; J. E. Dye, D. Baumgardner, M. H. Proffitt, J. J. Margitan, J. C. Wilson, H. H. Jonsson, C. A. Brock, M. Loewenstein, J. R. Podolske, G. V. Ferry; *Aerosols as dynamical tracers in the lower stratosphere: Ozone versus aerosol correlation after Mount Pinatubo eruption*; Journal of Geophysical Research, 100:11147-11156, (1995).

BORRMANN, S.; *The aerosol in the tropopause region and the lower stratosphere: An in-situ measurement perspective on microphysics and heterogeneous chemistry*; Habilitationsschrift am Fachbereich Physik der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz, (1997).

BORRMANN, S. A. Thomas, V. Rudakov, V. Yushkov, B. Lepuchov, T. Deshler, N. Vinnichenko, V. Khattatov, L. Stefanutti; *Stratospheric aerosol measurements in the arctic winter of 1996/1997 with the M-55 Geophysica high-altitude research aircraft*; Tellus, 52B:1088-1103, (2000)[a].

BORRMANN, S.; B. Luo, M. Mishchenko; *The application of the T-matrix method to the measurement of aspherical (ellipsoidal) particles with the forward scattering optical particle counter*; Journal of Aerosol Science, 31:789-799, (2000)[b].

BORRMANN, S.; *Die physikalische Chemie der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre*; Vorlesung zur Experimentellen Meteorologie II, (2004).

BÖTTGER, T.; *Aufbau einer Anlage zur Beschichtung luftgetragener Aerosolpartikel mit H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*; Diplomarbeit an der Fachhochschule Aachen / dem Forschungszentrum Jülich, (2000).



- BREWER, A. M.; *Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere*; Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 75:351-363, (1949).
- BROCK, C. A.; J. C. Wilson; *Measurements of aerosols and clouds from aircraft*; Kapitel 31 in Willeke K.; P. A. Baron; *Aerosol measurement, principles, techniques, and applications*; Van Nostrand Reinhold, New York, (1993).
- BROCK, C. A.; P. Hamill, J. C. Wilson, H. H. Jonsson, K. R. Chan; *Particle formation in the upper Tropical Troposphere: A source of nuclei for the stratospheric aerosol*; Science, 270:1650-1653, (1995).
- CALVERT, J. G.; F. Su, J. W. Bottenheim, O. P. Strausz; *Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfur dioxide in the troposphere*; Atmospheric Environment, 12:197-226, (1978).
- CHARLSON, R. J.; S. E. Schwartz, J. M. Hales, R. D. Cess, J. A. Coakley Jr., J. E. Hansen, D. J. Hofmann; *Climate forcing by anthropogenic aerosols*; Science, 155:423-430, (1992).
- CHIN, M.; D. D. Davis; *A reanalysis of carbonyl sulfide as a source of stratospheric background sulfur aerosol*; Journal of Geophysical Research, 100:8993-9005, (1995).
- CLARKE, A. D.; J. N. Porter; *Aerosol size distribution, composition, and CO<sub>2</sub> backscatter at Mauna Loa observatory*; Journal of Geophysical Research, 96:5237-5247, (1991).
- CLARKE, A. D.; J. L. Varner, F. Eisele, L. Mauldin, D. Tanner, M. Litchy; *Particle production in the remote marine atmosphere: Cloud outflow and subsidence during ACE 1*; Journal of Geophysical Research, 103:D13:16397-16409, (1998).
- COFER, W. R.; B. E. Anderson, E. L. Winstead, D. R. Bagwell; *Calibration and demonstration of a condensation nuclei counting system for airborne measurements of aircraft exhausted particles*; Atmospheric Environment, 32:169-177, (1998).
- CRUTZEN, P. J.; *The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere*; Geophysical Research Letters, 3:73-76, (1976)
- CURTIUS, J.; *Massenspektrometrische Messungen von Schwefelsäure in atmosphärischen Aerosolpartikeln*; Diplomarbeit am Fachbereich Physik der Ruprecht Karls-Universität in Heidelberg, (1996).
- CURTIUS, J.; *Aerosol-Schwefelsäure in der Atmosphäre und im Nachlauf von Düsenflugzeugen: Entwicklung und Einsatz einer neuartigen, flugzeuggetragenen Massenspektrometersonde*; Dissertation an der naturwissenschaftlich-mathematischen Gesamtfakultät der Ruprecht Karls-Universität in Heidelberg, (1999).
- CURTIUS, J.; F. Arnold; *Measurement of aerosol sulfuric acid – 1. Experimental setup, characterization, and calibration of a novel mass spectrometric system*; Journal of Geophysical Research, 106:31965-31974, (2001).

CURTIUS, J.; R. Weigel, H.-J. Vössing, H. Wernli, A. Werner, C.-M. Volk, P. Konopka, M. Krebsbach, C. Schiller, A. Roiger, H. Schlager, V. Dreiling, S. Borrmann; *Observation of meteoritic material and implication for aerosol nucleation in the winter arctic lower stratosphere derived from in situ measurements*; Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 5:5039-5080, (2005).

CZICZO, D. J.; D. S. Thomson, D. M. Murphy; *Ablation, flux, and atmospheric implications of meteors inferred from stratospheric aerosol*; Science, 291:1772-1775, (2001)

DE REUS, M.; J. Ström, P. Hoor, J. Lillieveld, C. Schiller; *Particle production in the lowermost stratosphere by convective lifting of the tropopause*; Journal of Geophysical Research, 104:23935-23940, (1999).

DE REUS, M.; R. Krejci, J. Williams, H. Fischer, R. Scheele, J. Ström; *Vertical and horizontal distributions of aerosol number concentration and size distribution over the northern Indian Ocean*; Journal of Geophysical Research, 106:28629-28642, (2001).

DESHLER, T.; M. E. Hervig, C. Kröger, D. J. Hofmann, J. M. Rosen, J. B. Liley; *Thirty years of in situ stratospheric aerosol size distribution measurements from Laramie, Wyoming (41°N), using balloonborne instruments*; Journal of Geophysical Research, 108:4167, doi:10.1029/2002JD002514, (2003).

DESSLER, A. E.; *The effect of deep, tropical convection on the tropical tropopause layer*; Journal of Geophysical Research, 107:4033, doi:10.1029/2001JD000511, (2002).

DOBSON, G. M. B.; *Origin and distribution of polyatomic molecules in the atmosphere*; Proceedings of the Royal Society of London; Reihe A, 236:187-193, (1956)

DREILING, V.; R. Jaenicke; *Aircraft measurement with condensation nuclei counter and optical counter*; Journal of Aerosol Science, 19:1045-1050, (1988).

ENGEL, A.; U. Schmidt; *Vertical profile measurements of Carbonylsulfid in the stratosphere*; Geophysical Research Letters, 21:2219-2222, (1994).

FISHER, M.; A. O'Neill, R. Sutton; *Rapid descent of mesospheric air into the stratospheric polar vortex*; Geophysical Research Letters, 20:1267-1270, (1993).

FLAGAN, R. C.; *History of electrical aerosol measurements*; Aerosol Science and Technology; 28:301-380, (1998).

FOLKINS, I.; M. Loewenstein, J. Podolske, S. J. Oltmans, M. Proffit; *A barrier to vertical mixing at 14 km in the tropics: Evidence from ozonesondes and aircraft measurements*; Journal of Geophysical Research; 104:22095-22102, (1999).

FUERSTENAU, S. D.; W. H. Benner; *Molecular weight determination of megadalton DNA electrospray ions using charge detection time-of-flight mass spectrometry*; Rapid Communications in Mass Spectrometry, 9:1528-1538, (1995).

GANDRUD, B. W.; P. D. Sperry, L. Sanford, K. K. Kelly, G. V. Ferry; *Filter measurement results from the airborne antarctic ozone experiment*; Journal of Geographical Research, 94:D9:11285-11297, (1989).

- GELLER, A. S.; D. J. Rader, S. N. Kempka; *Calculation of particle concentration around aircraft – like geometries*; Journal of Aerosol Science, 24:823-834, (1993).
- GUTACKER, H.; *Das Wachstum von Tropfen im molekularkinetischen Übergangs- und Kontinuumsbereich*; Diplomarbeit am Institut für Physik der Atmosphäre, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, (2004).
- HAMILL, P.; E. J. Jensen, P. B. Russel, J. J. Bauman; *The life cycle of stratospheric aerosol particles*; Bulletin of the American Meteorological Society, 78:1395-1410, (1997).
- HANGAL, S.; K. Willeke; *Overall efficiency of turbular inlets sampling at 0-90 degrees from horizontal aerosol flows*; Atmospheric Environment, 24A:2379-2386, (1990).
- HANSON, D. R.; F. L. Eisele, S. M. Ball, P. M. McMurry; *Sizing small sulfuric acid particles with an ultrafine particle condensation nucleus counter*; Aerosol Science and Technology, 36:554-559, (2002).
- HEINTZENBERG, J.; J. A. Ogren; *On the operation of the TSI- 3020 condensation nuclei counter at altitudes up to 10 km*; Atmospheric Environment, 19:1385-1387, (1985).
- HERMANN, M.; *Development and application of an aerosol measurement system for use on commercial aircraft*; Doktorarbeit am Fachbereich Meteorologie der Universität Leipzig, (2000).
- HERMANN, M.; F. Stratmann, M. Wilck, A. Wiedensohler; *Sampling Characteristics of an Aircraft- Borne Aerosol Inlet System*; Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 18:7-19, (2001).
- HERMANN, M.; A. Wiedensohler; *Counting efficiency of condensation particle counters at low-pressure with illustrative data from the upper troposphere*; Journal of Aerosol Science, 32:975-991, (2001).
- HERMANN, M.; J. Heintzenberg, A. Wiedensohler, A. Zahn, G. Heinrich, C.A.M. Brenninkmeijer; *Meridional distribution of aerosol particle number concentration in the upper troposphere and lower stratosphere obtained by civil aircraft for regular investigation of the atmosphere based on an instrument container (CARIBIC) flights*. Journal of Geophysical Research, 108:4114, doi:10.1029/2001JD001077, (2003).
- HERMANN, M.; S. Adler, R. Caldow, F. Stratmann, A. Wiedensohler; *Pressure-dependent efficiency of a condensation particle counter operated with FC-43 as working fluid*, eingereicht und akzeptiert bei Journal of Aerosol Science, (2005).
- HINDS, W. C.; *Aerosol technology - properties, behaviour, and measurement of airborne particles*; 2. Auflage, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1999).
- HITCHMAN, M. H.; M. McKay, C. R. Trepte; *A climatology of stratospheric aerosol*; Journal of Geophysical Research, 99:20689-20700, (1994)
- HOFMANN, D. J.; J. M. Rosen; *On the background stratospheric aerosol layer*; Journal of the Atmospheric Sciences, 38:168-181, (1981).

HOFMANN, D. J.; J. M. Rosen; *Antarctic observation of stratospheric aerosol and high altitude condensation nuclei following the El Chichón eruption*; Geophysical Research Letters, 12:13-16, (1985).

HOFMANN, D. J.; *Balloon-borne measurements of middle atmosphere aerosols and trace gases in Antarctica*; Review of Geophysics, 26:113-130, (1988).

HOFMANN, D. J.; J. M. Rosen, J. W. Harder, J. V. Hereford; *Balloon-borne measurements of aerosol condensation nuclei, and cloud particles in the stratosphere at McMurdo Station, Antarctica, during the spring of 1987*; Journal of Geophysical Research, 94:D9:11253-11269, (1989).

HOFMANN, D. J.; S. Solomon; *Ozone destruction through heterogeneous chemistry following the eruption of El Chichón*; Journal of Geophysical Research, 94:5029-5041, (1989).

HOFMANN, D. J.; *Measurements of condensation nuclei profile to 31 km in the arctic in January 1989 and comparison with arctic measurements*; Geophysical Research Letters, 17:357-360, (1990).

HOLTON, J. R.; P. H. Haynes, M. E. McIntyre, A. R. Douglass, R. B. Rood, L. Pfister; *Stratospheric-tropospheric exchange*; Reviews of Geophysics, 33:403-439, (1995).

HUEBERT, B. J., G. Lee, W. L. Warren; *Airborne aerosol inlet passing efficiency measurements*; Journal of Geophysical Research, 95:16369-16381, (1990).

HUNTEN, D. M.; R. P. Turco, O. B. Toon; *Smoke and dust particles of meteoric origin in the mesosphere and stratosphere*; Journal of the Atmospheric Sciences, 37:1342-1357, (1980).

IVIE, J. J.; L. J. Forney, R. L. Roach; *Supersonic particle probes: Measurement of inertial wall losses*; Aerosol Science and Technology, 13:368-385, (1990).

JAENICKE, R; *Untersuchung von Geräten zur Messung der Größenverteilung großer Aerosolteilchen in anthropogen nicht beeinflussten Atmosphären*; Doktorarbeit an der Naturwissenschaftlichen Fakultät, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, (1970).

JAENICKE, R.; *The optical particle counter. Cross-sensitivity and coincidence*; Journal of Aerosol Science, 30:95-111, (1972).

JAENICKE, R.; H. J. Kanter; *Direct condensation nuclei counter with automatic photographic recording, and general problems of "absolute" counters*; Journal of Applied Meteorology, 15:620-632, (1976).

JÄGER, H.; T. Deshler; *Lidar backscatter to extinction, mass and area conversions for stratospheric aerosol based on midlatitude balloonborne size distribution measurements*; Geophysical Research Letters, 29:1929, doi:10.1029/2002GL015609, (2002).

JÓNSSON, H. H.; J. C. Wilson, C. A. Brock; *Evolution of the stratospheric aerosol in the northern hemisphere following the June 1991 volcanic eruption of Mount Pinatubo: Role of the tropospheric-stratospheric exchange transport*; Journal of Geophysical Research, 101:1553-1570, (1996).

JUNGE, C.; *Neuere Untersuchungen an großen atmosphärischen Kondensationskernen*; Meteorologische Zeitschrift, 52:467-470, (1935).

JUNGE, C. E.; C. W. Chagnon, J. E. Manson; *A world-wide stratospheric aerosol layer*; Science, 133:1478-1479, (1961).

JUNGE, C. E.; J. E. Manson; *Stratospheric Aerosol Studies*; Journal of Geophysical Research, 66:7:2163-2182, (1961).

JUNGE, C. E.; *Vertical profiles of condensation nuclei in the stratosphere*; Journal of Meteorology, 18:505-509, (1961).

KEIM, E. R.; D. W. Fahey, L. A. Del Negro, E. L. Woodbridge, R. S. Goa, P. O. Wennberg, R. C. Cohen, R. M. Stimpfle, K. K. Kelly, E. J. Hints, J. C. Wilson, H. H. Jónsson, J. E. Dye, D. Baumgardner, S. R. Kawa, R. J. Salawitch, M. H. Proffitt, M. Loewenstein, J. R. Podolske, K. R. Chan; *Observations of large reduction in the NO/NO<sub>y</sub> ratio near the mid-latitude tropopause and the role of heterogeneous chemistry*; Geophysical Research Letters, 23:3223-3226, (1996).

KING, W. D.; D. E. Turvey, D. Williams, D. J. Llewellyn; *Air flow and particle trajectories around aircraft fuselages. II: Measurements*; Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 1:14-21, (1984).

KNOPF, D. A.; P. Zink, J. Schreiner, K. Mauersberger; *Calibration of an aerosol composition mass spectrometer with sulfuric acid water aerosol*; Aerosol Science and Technology, 35:924-928, (2001).

KNUTSON, E. O.; K. T. Whitby; *Aerosol classification by electric mobility: Apparatus theory and application*; Journal of Aerosol Science, 6:443-451, (1975).

KONOPKA, P.; H. M. Steinhorst, J.-U. Grooß, G. Günter, R. Müller, J. W. Elkins, H. J. Jost, E. Richard, U. Schmidt, G. Toon, D. S. McKenna; *Mixing and ozone loss in the 1999-2000 arctic vortex: Simulation with the three-dimensional Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere (CLaMS)*, Journal of Geophysical Research, 109, doi:10.1029/2003JD003792, (2004).

KULMALA, M., A. Laaksonen; *Binary nucleation of water-sulfuric acid system: Comparison of classical theories with different H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturation vapor pressures*; Journal of Chemical Physics, 93:696-701, (1990).

KÜRTEEN, A., J. Curtius, B. Nillius, S. Borrmann; *Characterization of an automated, water-based expansion condensation nucleus counter for ultrafine particles*; eingereicht bei Aerosol Science and Technology, (2005).

LANGNER, J.; H. Rodhe; *A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle*; Journal of Atmospheric Chemistry, 13:225-263, (1991).

LAZRUS, A. L.; B. W. Gandrud, R. D. Cadle; *Chemical composition of air filtration samples of the stratospheric sulfate layer*; Journal of Geophysical Research, 76:8083-8088, (1971).

- LAZRUS, A. L.; B. W. Gandrud; *Stratospheric sulfate aerosol*; Journal of Geophysical Research, 79:3424-3431, (1974).
- LAZRUS, A. L.; B. W. Gandrud; *Stratospheric sulfate at high altitudes*, Geophysical Research Letters, 4:521-522, (1977).
- LEE, S.-H.; J. M. Reeves, J. C. Wilson, D. E. Hunton, A. A. Viggiano, T. M. Miller, J. O. Ballenthin, L. R. Lait; *Particle formation by ion nucleation in the upper troposphere and lower stratosphere*; Science, 301:1886-1889, (2003).
- LOVEJOY, E. R.; J. Curtius, K. D. Froyd; *Atmospheric ion-induced nucleation of sulfuric acid and water*, Journal of Geophysical Research, 109, doi: 10.1029/2003JD004460, (2004).
- MANN, G. W.; S. Davies, K. S. Carslaw; M. P. Chipperfield, J. Kettleborough; *Polar vortex concentricity as a controlling factor in arctic denitrification*; Journal of Geophysical Research, 107:4663, doi:10.1029/2002JD002102, (2002).
- MARTINSSON, B. G.; G. Papaspiropoulos, J. Heintzenberg, M. Hermann; *Fine mode particulate in the tropopause region measured from intercontinental flights (CARIBIC)*; Geophysical Research Letters, 28:1175-1178, (2001).
- MATTIS, I.; A. Ansmann, D. Müller, U. Wandinger, D. Althausen; *Multiyear aerosol observations with dual-wavelength Raman Lidar in the framework of EARLINET*; Journal of Geophysical Research, 109, doi:10.1029/2004JD004600, (2004).
- MCKENNA, D. S.; P. Konopka, J.-U. Groöß, G. Günter, R. Müller, R. Spang, D. Offermann, Y. Orsolini; *A new Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere (CLaMS): I. Formulation of advection and mixing*; Journal of Geophysical Research, 107:4309, doi: 10.1029/2000JD000114, (2002).
- McMURRY, P. H.; *The history of condensation nucleus counters*; Aerosol Science and Technology, 33:297-322, (2000).
- MIDDLEBROOK, A. M.; D. S. Thomson, D. M. Murphy; *On the purity of laboratory-generated sulfuric acid droplets and ambient particles studied by laser mass spectrometry*; Aerosol Science and Technology, 27:293-307, (1997).
- MILLS, M. J.; *Stratospheric sulfate aerosol: A microphysical model*; Dissertation an der Universität von Colorado, Boulder, (1996).
- MINIKIN, A.; A. Petzold, J. Ström, R. Krejci, M. Seifert, P. v. Velthoven, H. Schlager, U. Schumann; *Aircraft observation of upper tropospheric fine particle aerosol in the northern and southern hemisphere at midlatitudes*; Geophysical Research Letters, 30:1503-1509, (2003).
- MURPHY, D. M.; D. S. Thomson, M. J. Mahoney; *In situ measurements of organics, meteoritic material, mercury, and other elements in aerosols at 5 to 19 kilometers*; Science, 282:1664-1669, (1998).
- MÜLLER, M.; *Untersuchungen stratosphärischer Transportprozesse mittels der Verteilung langlebiger Spurengase*; Dissertation am Fachbereich Geowissenschaften/Geographie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt, (2002).

- MYASISHCHEV DESIGN BUREAU; *High-altitude M55 Geophysica aircraft*; Handbuch, 3. Edition, Moskau, (2002).
- NAUJOKAT, B.; A. Dörnbrack, A. Ebel, C. Marquardt; *Meteorologie der Stratosphäre - Struktur des Polarwirbels*; in Zeller, R. (Hrsg.); *10 Jahre deutsche Ozonforschung 1989-1999*; Dokumentation des Ozonforschungsprogramms des BMBF, (1999).
- NASH, E. R.; P. A. Newman, J. E. Rosenfield, M. R. Schoeberl; *An objective determination of the polar vortex using Ertel's potential vorticity*; Journal of Geophysical Research, 101:9471-9478, (1996).
- NOONE, K. J.; H.-C. Hansson; *Calibration of the TSI 3760 condensation nucleus counter for non-standard operating conditions*; Aerosol Science and Technology, 13:478-485 (1990).
- NOTHOLT, J.; Z. Kuang, C. P. Rinsland, G. C. Toon, M. Rex, N. Jones, T. Albrecht, H. Deckelmann, J. Krieg, C. Weinzierl, H. Bingemer, R. Weller, O. Schrems; *Enhanced upper tropical tropospheric COS: Impact on the stratospheric aerosol layer*; Science, 300:307-310, (2003).
- O'DOWD, C., P. Aalto, K. Hämeri, M. Kulmala, T. Hoffmann; *Atmospheric particles from organic vapours*; Nature, 416:497-498, (2002).
- PETER, T.; *Microphysics and heterogeneous chemistry of polar stratospheric clouds*; Annual Review of Physical Chemistry, 48:785-822, (1997).
- PLÖGER, M.; *Modifikation und Kalibrierung eines Stratosphären-Kondensationskernzählers (COPAS)*; Diplomarbeit am Institut für Physik der Atmosphäre der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, (2000).
- PLUMB, R. A.; M. K. W. Ko; *Interrelationship between mixing ratios of long-lived stratospheric constituents*, Journal of Geophysical Research, 97:10145-10156, (1992).
- PLUMB, R. A.; W. Heres, J. L. Neu, N. M. Mahowald, J. del Corral, G. C. Toon, E. Ray, F. Moor, A. E. Andrews; *Global tracer modeling during SOLVE: High-latitude descent and mixing*, Journal of Geophysical Research, 108:8309, doi:10.1029/2001JD001023, (2003).
- PRATHER, M. J.; J. M. Rodriguez; *Antarctic ozone: Meteoritic control of HNO<sub>3</sub>*; Geophysical Research Letters, 15:1-4, (1988).
- PRATHER, M. J.; *Catastrophic loss of stratospheric ozone in dense volcanic clouds*; Journal of Geophysical Research, 97:10187-10191, (1992).
- PRUPPACHER, H. R.; J. D. Klett; *Microphysics of clouds and precipitation*; 2. Ausgabe, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, (1997).
- ROSEN, J. M.; *The boiling point of stratospheric aerosols*; Journal of Applied Meteorology, 10:1044-1045, (1971).
- ROSEN, J. M.; D. J. Hofmann, W. Gringel; *Measurements of ion mobility to 30 km*; Journal of Geophysical Research, 90:5876-5884, (1985).

ROTH, P.; A. Hospital; *Design and test of a particle mass spectrometer (PMS)*; Journal of Aerosol Science, 25:61-73, (1994).

SAROS, M. T.; R. J. Weber, J. J. Marti, P. H. McMurry; *Ultrafine aerosol measurement using a condensation nucleus counter with pulse height analysis*; Aerosol Science and Technology, 25:200-213, (1996).

SCHLAGER, H.; F. Arnold; *Balloon-borne composition measurements of stratospheric negative ions and inferred sulfuric acid vapor abundances during the MAP/GLOBUS 1983 campaign*; Planetary and Space Science, 35:693-701, (1987).

SCHOLZ, V. J.; *Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Zahl der geladenen und ungeladenen Kerne*; Zeitschrift für Instrumentenkunde, 51:505-522, (1931).

SCHOLZ, V. J.; *Vereinfachter Bau eines Kernzählers*; Meteorologische Zeitschrift, 49:381-388, (1932).

SCHREINER, J.; C. Voigt, A. Kohlmann, F. Arnold, K. Mauersberger, N. Larsen; *Chemical Analysis of Polar Stratospheric Clouds*; Science, 283:968-970, (1999).

SEDLACEK, W. A.; E. J. Mroz, A. L. Lazrus, B. W. Gandrud; *A decade of stratospheric sulfate measurements compared with observations of volcanic eruptions*; Journal of Geophysical Research, 88:3741-3776, (1983).

SEIFERT, M.; R. Tiede, M. Schnaiter, C. Linke, O. Möhler, U. Schurath, J. Ström; *Operation and performance of a differential mobility particle sizer and a TSI 3010 condensation particle counter at stratospheric temperatures and pressures*; Journal of Aerosol Science, 35:981-993, (2004).

SEINFELD, J. H.; Pandis, S. N.; *Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate changes*; Wiley and Sons, New York, (1998).

SENSIDYNE INCORPORATED; *Gilian Gilibrator 2, Calibration System, Benutzerhandbuch, Dokument-Nummer: 850190M, Sensidyne Incorporated, Clearwater, (2000).*

SGRO, L.A.; J. F. de la Mora; *A simple turbulent mixing CNC for charged particle detection down to 1,2 nm*; Aerosol Science and Technology, 38:1-11, (2004).

SPURNY, K. R.; *Atmospheric condensation nuclei. P. J. Coulier 1875 and J. Aitken 1880. (Historical Review)*; Aerosol Science and Technology, 32:243-248, (2000).

STOCKWELL, W. R.; J. G. Calvert; *The mechanism of the HO-SO<sub>2</sub> reaction*; Atmospheric Environment, 17:2231-2235, (1983).

STOLZENBURG, M. R.; *An ultrafine aerosol size distribution measuring system. Doktorarbeit, Mechanical Engineering Department, Universität von Minnesota, Minneapolis, USA, (1988).*

STOLZENBURG, M. R.; P. H. McMurry; *An ultrafine aerosol condensation nucleus counter*; Aerosol Science and Technology, 14:48-65, (1991).



SZYMANSKI, W.; P. E. Wagner; *Aerosol size distribution during a condensational growth process. Measurements and comparison with theory*; Atmospheric Environment, 17:2271-2276, (1983).

THOMAS, A., S. Borrmann, C. Kiemle, F. Cairo, M. Volk, J. Beuermann, B. Lepuchov, V. Santacesaria, R. Matthey, V. Radukov, V. Yushkov, A. R. MacKenzie, L. Stefanutti; *In situ measurements of background aerosol and subvisible cirrus in the tropical tropopause region*; Journal of Geophysical Research, 107:4763, doi: 10.1029/2001JD001385, (2002).

THOMAS, A.; *Flugzeuggestützte Messungen des atmosphärischen Aerosols: Saharastaub, stratosphärisches Hintergrundaerosol und nicht sichtbare Wolken in den Tropen*; Doktorarbeit am Fachbereich Physik, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, (2003).

THOMASON, L. W., L. R. Poole, T. Deshler; *A global climatology of stratospheric aerosol surface area density deduced from Stratospheric Aerosol and Gas Experiment II measurements*; Journal of Geophysical Research, 102:8967-8976, (1997).

THORNTON, D. C., A. R. Bandy, B. W. Blomquist, J. D. Bradshaw, D. R. Blake; *Vertical transport of sulfur dioxide and dimethyl sulfide in deep convection and its role in new particle formation*; Journal of Geophysical Research, 102:28501-28509, (1997).

TSI INCORPORATED; *Model 3936 Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) – Instruction Manual*; Revision F, TSI Incorporated, (2001).

TSI INCORPORATED; *Model 3760A/3762 Condensation Particle Counter – Instruction Manual*; Revision D, TSI Incorporated, (2002).

TSI INCORPORATED; *Model 3068A Aerosol Electrometer - Instruction Manual*; Revision K, TSI Incorporated, (2003).

TSI INCORPORATED; *Model 3785 Water-based Condensation Particle Counter – Operation and Service Manual*; Revision C, TSI Incorporated, (2005) [a].

TSI INCORPORATED; *Model 3786 Water-based Condensation Particle Counter – Operation and Service Manual*; Revision B, TSI Incorporated, (2005) [b].

TURCO, R. P.; R. C. Whitten, O. B. Toon; *Stratospheric Aerosols: Observation and theory*; Review of Geophysics and Space Physics, 20:233-279, (1982).

TWOHY, C. H.; D. Rogers; *Airflow and water – drop trajectories at instrument sampling points around the Beechcraft King Air and Lockheed Electra*; Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 10:566-578, (1993).

VOIGT, C.; J. Schreiner, A. Kohlmann, P. Zink, K. Mauersberger, N. Larsen, T. Deshler, C. Kröger, J. Rosen, A. Adriani, F. Cairo, G. Di Donfrancesco, M. Viterbini, J. Ovarlez, H. Ovarlez, C. David, A. Dörnbrack; *Nitric Acid Trihydrate (NAT) in Polar Stratospheric Clouds*; Science, 290:1756-1758, (2000).

VOIGT, C.; H. Schlager, B. P. Luo, A. Dörnbrack, A. Roiger, P. Stock, J. Curtius, H. Vössing, S. Borrmann, S. Davies, P. Konopka, C. Schiller, G. Suhr, T. Peter; *Nitric Acid Trihydrate (NAT) formation at low NAT supersaturation in Polar Stratospheric Clouds (PSCs)*; Atmospheric Chemistry and Physics, 5:1371-1380, (2005).

WAGNER, P. E.; *Aerosol growth by condensation*. in W. H. Marlow (Hrsg.); *Aerosol Microphysics II*; Springer-Verlag, Berlin, (1982).

WALTER, S.; *Simulation der Umströmung eines Teilstromentnahme-Einlasssystems für Höhenforschungsflugzeuge*; Diplomarbeit am Fachbereich Physik, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, (2004).

WAYNE, R. P.; *Chemistry of Atmospheres*; 3. Edition, Oxford University Press, (2000).

WEBER R. J.; P. H. McMurry; R. L. Mauldin III; D. J. Tanner; F. L. Eisele; A. D. Clarke; V. N. Kapustin; *New particle formation in the remote troposphere: A comparison of observations at various sites*; Geophysical Research Letters, 26:307-310, (1999).

WENNBERG P. O.; R. C. Cohen, R. M. Stipfle, J. P. Koplow, J. G. Anderson, R. J. Salawitch, D. W. Fahey, E. L. Woodbridge, E. R. Keim, R. S. Goa, C. R. Webster, R. D. May, D. W. Toohey, L. M. Avallone, M. H. Proffitt, M. Loewenstein, J. R. Podolke, K. R. Chan, S. C. Wofsy; *Removal of stratospheric O<sub>3</sub> by radicals: In situ measurements of OH, HO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, ClO and BrO*; Nature, 266:398-404, (1994).

WERNLI, H.; H. C. Davies; *A Lagrangian-based analysis of extratropical cyclones. 1. The method and some applications*; Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 123:467-489, (1997).

WILLEKE, K.; P. A. Baron; *Aerosol measurement, principles, techniques, and applications*; Van Nostrand Reinhold, New York, (1993).

WILSON, J. C.; J. H. Hyun, E. D. Blackshear; *The function and response of an improved stratospheric condensation nucleus counter*; Journal of Geophysical Research, 88:6781-6785, (1983).

WILSON J. C.; M. Loewenstein, D. W. Fahey, B. Gary, S. D. Smith, K. K. Kelly, G. V. Ferry, K. R. Chan; *Observation of condensation nuclei in the airborne Antarctic ozone experiment: Implications for new particle formation and polar stratospheric cloud formation*; Journal of Geophysical Research, 94:16437-16448, (1989).

WILSON, J. C.; M. R. Stolzenberg, W. E. Clark, M. Loewenstein, G. V. Ferry, K. R. Chan; *Measurements of condensation nuclei in the airborne Arctic stratospheric expedition: Observations of particle production in the polar Vortex*; Geophysical Research Letters, 17:361-364, (1990).

WILSON, J. C.; M. R. Stolzenburg, W. E. Clark, M. Loewenstein, G. V. Ferry, K. R. Chan, K. K. Kelly; *Stratospheric sulfate aerosol in and near the northern hemisphere polar vortex: The morphology of the sulfate layer, multimodal size distribution, and the effect of denitrification*; Journal of Geophysical Research, 97:7997- 8013, (1992).

WILSON, J. C.; H. H. Jonsson, C. A. Brock; D. W. Toohey, L. M. Avallone, D. Baumgardner, J. E. Dye, L. R. Poole, D. C. Woods, R. J. DeCoursey, M. Osborn, M. C. Pitts, K. K. Kelly, K. R. Chan, G. V. Ferry, M. Loewenstein, J. R. Podolske, A. Weaver; *In situ observations of aerosol and chlorine monoxide after the 1991 eruption of mount Pinatubo: effect of reactions on sulfate aerosol*; Science, 216:1140-1143, (1993).

WILSON, J. C.; B. G. Lafleur; H. Hilbert; W. R. Seebaugh, J. Fox; D. W. Gesler; C. A. Brock; B. J. Huebert; J. Mullen; *Function and performance of a low turbulence inlet for sampling supermicron particles from aircraft platforms*; Aerosol Science and Technology, 38:790-820, (2004).

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION (WMO); *Scientific assessment of ozone depletion: 1994*; Report Nummer 37, (1995).

YANG, J.; *Condensational growth of atmospheric aerosol particles in an expanding water saturated air flow: Numerical optimisation and experiment*; Dissertation am Fachbereich Physik der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, (1999).

ZHANG, Z. Q.; B. Y. H. Liu; *Dependence of the performance of TSI 3020 condensation nucleus counter on pressure, flow rate and temperature*; Aerosol Science and Technology, 13:493-504, (1990).

ZHANG, Z. Q.; B. Y. H. Liu; *Performance of TSI 3760 Condensation Nuclei Counter at reduced pressure and flow rates*; Aerosol Science and Technology, 15:228-238, (1991).

ZHAO, J.; O. B. Toon, R. P. Turco; *Origin of condensation nuclei in the springtime polar stratosphere*; Journal of Geophysical Research, 100:5215-5227, (1995).

ZIEMANN, P. J.; P. Liu, N. P. Rao, D. B. Kittelson, P. H. McMurry; *Particle beam mass spectrometry of submicron particle charges to saturation in an electron beam*; Journal of Aerosol Science, 26:745-756, (1995).

ZIMMERMANN, U.; N. Malinowski, U. Naher, S. Frank, T. P. Martin; *Producing and detecting very large clusters*, Zeitschrift für Physik, D31:85-93, (1994).

## A Anhang

### A.1 Berechnung der Diffusionsverlustrate in Aerosolleitungen

Die folgenden Gleichungen zur Berechnung der Diffusionsverluste stammen aus Willecke und Baron (1993) und Hinds (1999) und gelten für laminare Flußbedingungen.

Der partikelgrößenabhängige Anteil der Aerosolpartikel, die eine zylindrische Rohrleitung passieren, ist abhängig von der Funktion des dimensionslosen Depositionsparameters  $\mu_D$ .

**Gleichung A-1:** 
$$\mu_D = \frac{\pi \cdot D \cdot L}{Q} \quad (\text{Willecke und Baron (1993): Gl. 19 - 19})$$

mit:

D = Partikeldiffusionskoeffizient in  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

L = Länge der Rohrleitung in m

Q = Volumenstrom durch die Rohrleitung in  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$

wobei:

**Gleichung A-2:** 
$$D = \frac{k \cdot T_{\text{abs}} \cdot C_C}{3\pi \cdot \nu \cdot d} \quad (\text{Willecke und Baron (1993): Gl. 3 - 13})$$

mit

d = Partikeldurchmesser in m

k = Boltzmannkonstante in  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

$T_{\text{abs}}$  = Absoluttemperatur des Gases in K

$\nu$  = Viskosität des Gases, in diesem Fall Luft, in Pa s

$C_C$  = Cunninghamsche Gleitkorrektur

und mit der Cunninghamschen Gleitkorrektur:

**Gleichung A-3:** 
$$C_C = 1 + \frac{2 \cdot \lambda^*}{d} \left[ 1,142 + 0,558 \cdot \exp\left(\frac{-0,999 \cdot d}{2 \cdot \lambda^*}\right) \right]$$
 (Hinds, 1999: Gl. 3 - 20)

mit der mittleren freien Weglänge  $\lambda^*$  in m:

**Gleichung A-4:** 
$$\lambda^* = \frac{k \cdot T_{\text{abs}}}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot p \cdot d_x^2} \quad (\text{Hinds, 1999: Gl. 2 - 25})$$

mit:

$d_x$  = der Kollisionsdurchmesser in m, für Luft:  $d_x = 3,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  (Hinds, 1999)

p = Luftdruck in Pa

In Willecke und Baron (1993) erfolgt die Parametrisierung der Funktion zur Bestimmung des Anteils P der Partikel, die ein Rohrleitung passieren (der Quotient aus der Anzahl der passierenden Partikel und der Anzahl der ursprünglichen Partikel), für den laminaren Strömungsfall für Werte von  $\mu_D > 0,02$  und für  $\mu_D \leq 0,02$ .

**Gleichung A-5:**

$$P = 0,81905 \cdot \exp(-3,6568 \cdot \mu_D) + 0,09753 \cdot \exp(-22,305 \cdot \mu_D) \\ + 0,0325 \cdot \exp(-56,961 \cdot \mu_D) + 0,01544 \cdot \exp(-107,62 \cdot \mu_D) \\ \text{für } \mu_D > 0,02 \quad (\text{Willecke und Baron (1993): Gl.19 - 20})$$

**Gleichung A-6:**

$$P = 1,0 - 2,5638 \cdot \mu_D^{2/3} + 1,2 \cdot \mu_D + 0,1767 \cdot \mu_D^{4/3} \\ \text{für } \mu_D \leq 0,02 \quad (\text{Willecke und Baron (1993): Gl.19 - 21})$$

Die mit dem Programm „Aerosol Calculator“ durchgeführten Berechnungen zu Partikelverlusten basieren auf diesen Gleichungen.

## A.2 Temperaturprofile – Tropopausenhöhe

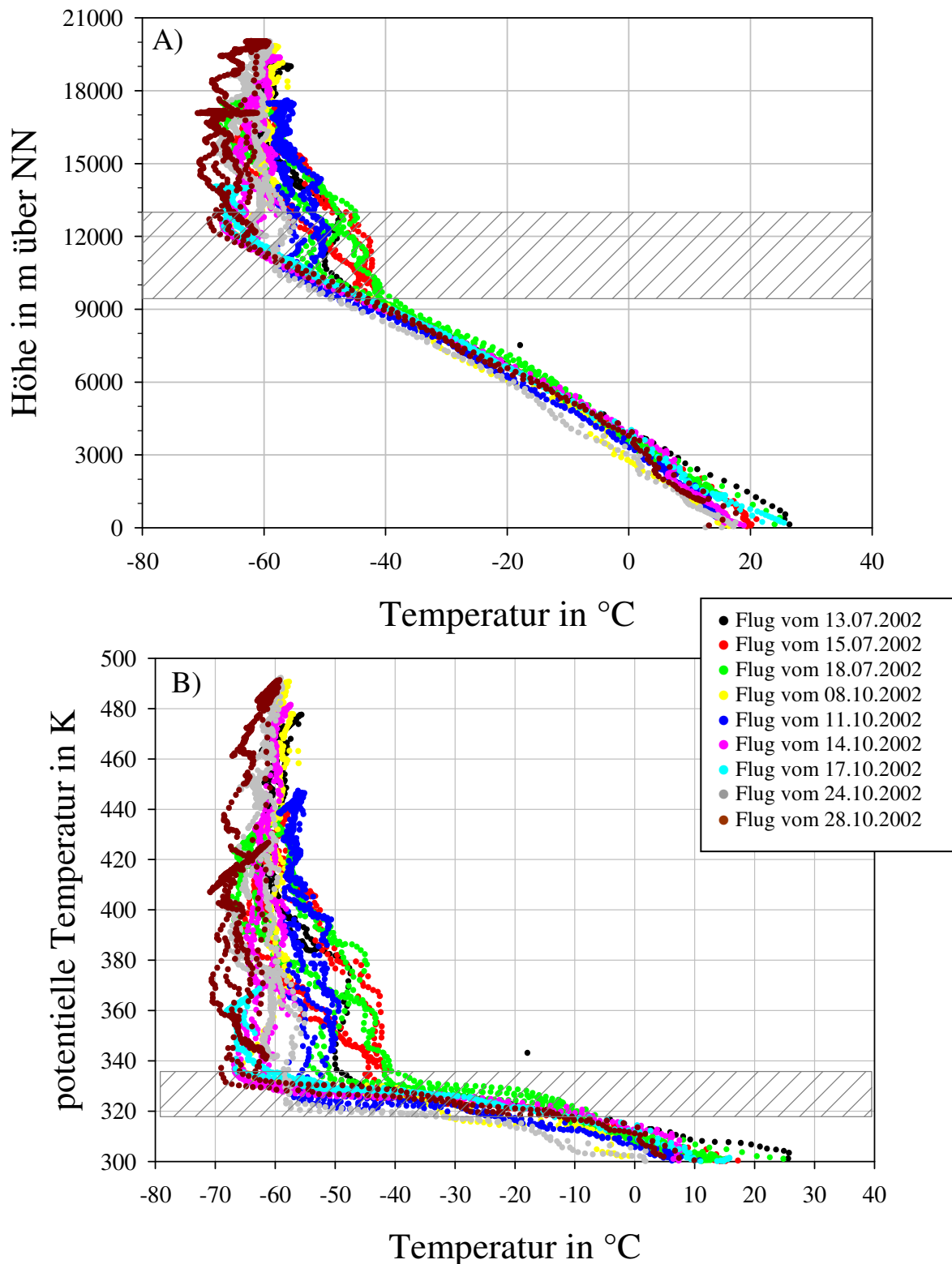


Abbildung A-1: Temperaturprofil der EUPLEX-Testkampagne in Forli, Italien, 2002. A) Mittlere Tropopausenhöhe zwischen 9,5 und 13 km (schraffierte Fläche). B) Mittlere Tropopause zwischen 310 K und 335 K potentieller Temperatur (schraffierte Fläche).

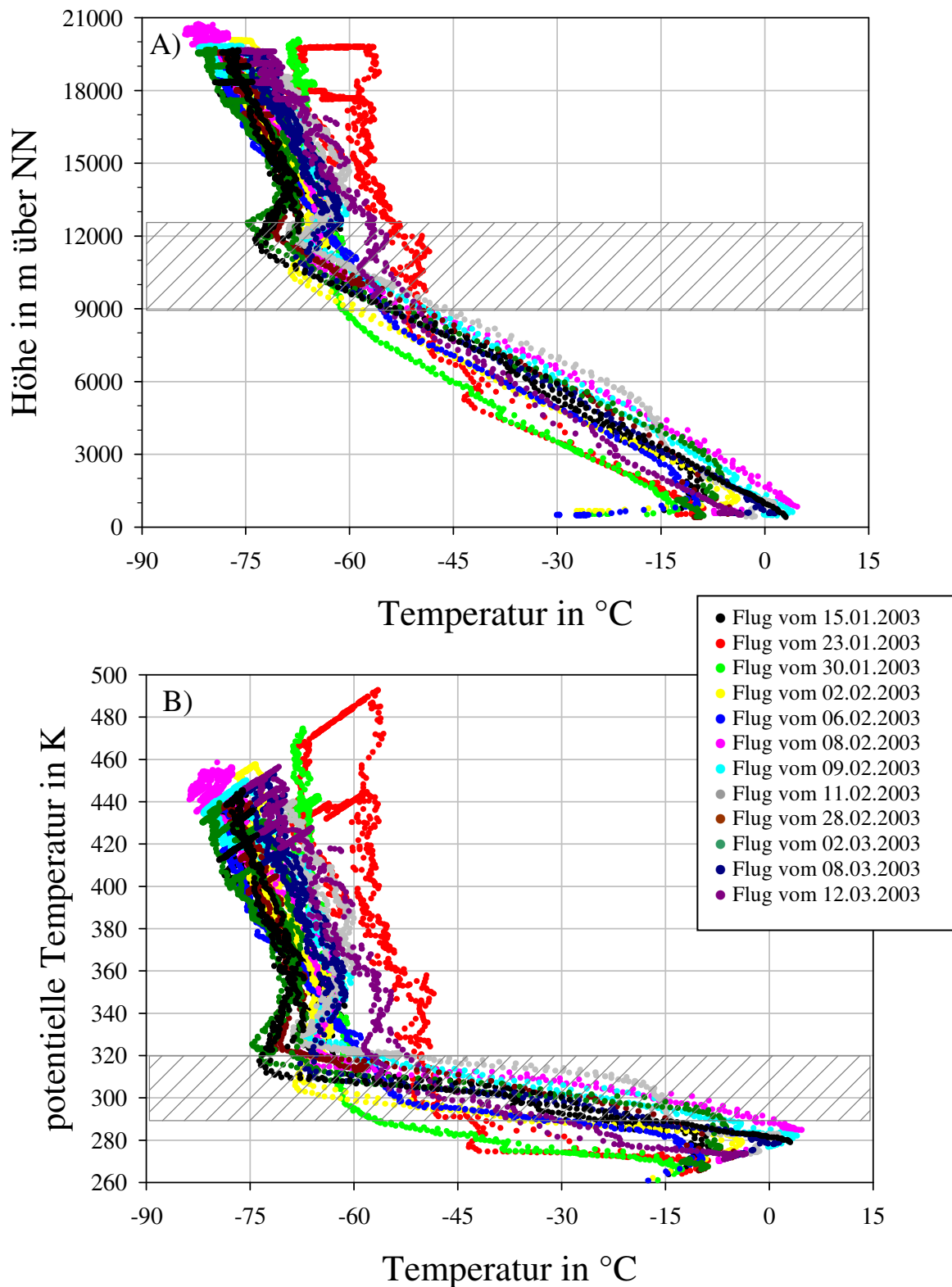


Abbildung A-2: Temperaturprofil der EUPLEX-Kampagne in Kiruna, Schweden, 2003. A) Mittlere Tropopausenhöhe zwischen 9 und 12,5 km (schraffierte Fläche). B) Mittlere Tropopause zwischen 270 K und 320 K potentieller Temperatur (schraffierte Fläche).

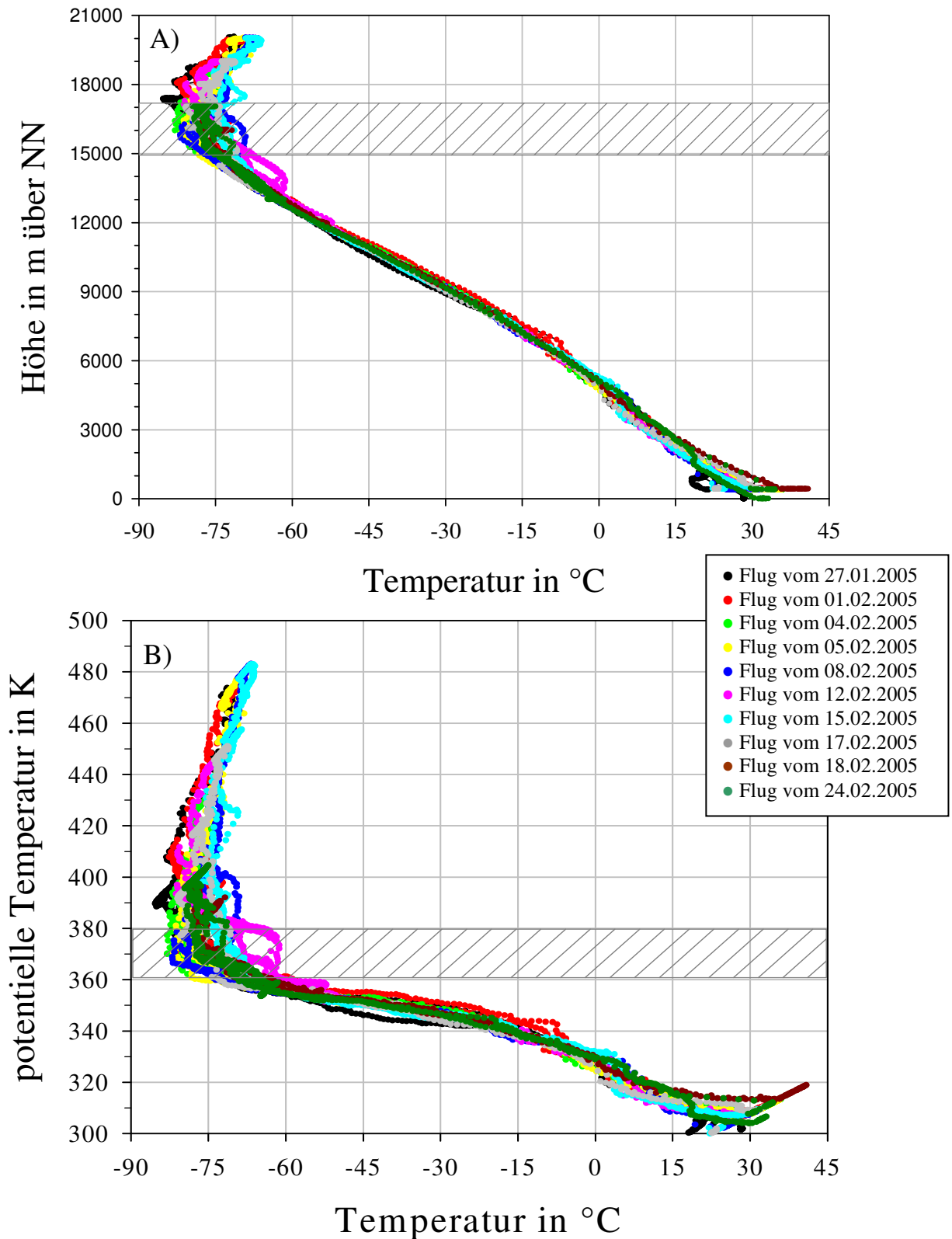


Abbildung A-3: Temperaturprofil der TROCCINOX-Kampagne Araçatuba, Brasilien, 2005. A) Mittlere Tropopausenhöhe zwischen 15 und 17 km (schraffierte Fläche). B) Mittlere Tropopause zwischen 360 K und 380 K potentieller Temperatur (schraffierte Fläche).



### A.3 Spurengaskorrelation von N<sub>2</sub>O und CFC-11

Die Spurengase N<sub>2</sub>O und CFC-11 haben ihre Quelle an der Erdoberfläche, sind bei dem Transport in der Troposphäre weitestgehend inert und werden ausschließlich in der mittleren und oberen Stratosphäre durch photochemische Prozesse abgebaut (Borrmann, 2004). Dadurch haben beide Spurenstoffe eine lange Lebenszeit in der Atmosphäre von 119 Jahren (N<sub>2</sub>O) und 45 Jahren (CFC-11) (Müller, 2002). Weil beide Spurengase den Abbauprozessen erst in großer Höhe ausgesetzt sind, eignen sie sich besonders zur Untersuchung des Ursprungs von Luftmassen in der OT/US.

Die Korrelation zwischen den Spurengas-MV von N<sub>2</sub>O und CFC-11 gilt als sehr eng und kompakt. Um dies zu veranschaulichen, ist in Abbildung A-4 die Korrelation aus insgesamt über  $13 \cdot 10^4$  Datenpunkten der Spurengasmessungen (Volk, J. W. v. Goethe-Universität in Frankfurt – persönliche Mitteilungen) während der polaren Meßkampagne im Jahr 2003 dargestellt.

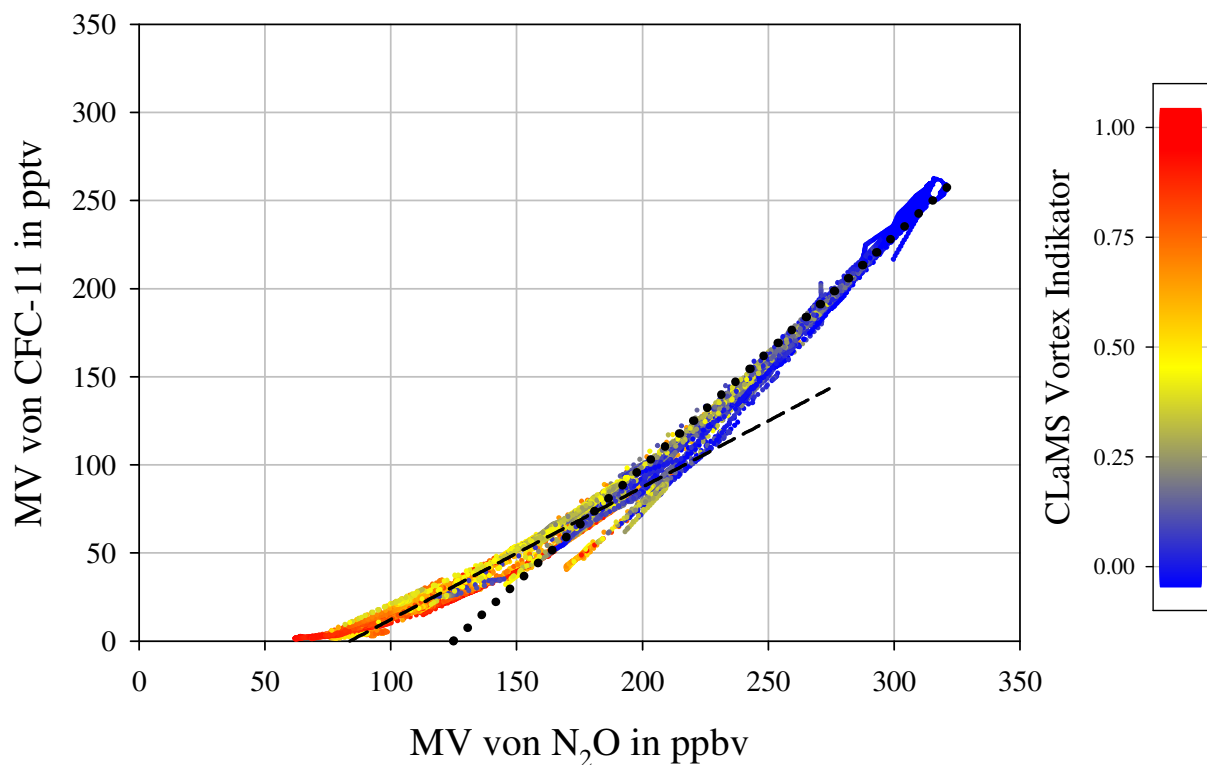


Abbildung A-4: Korrelation der Spurengas-MV von N<sub>2</sub>O in ppbv und CFC-11 in pptv aus Messungen während der EUPLEX-Kampagne im Jahr 2003 (Volk, J. W. v. Goethe-Universität in Frankfurt – persönliche Mitteilungen). Die Regressionen unterscheiden die Messungen innerhalb des Vortex (CLaMS > 0,75 - gestrichelte Linie) und außerhalb des Vortex (CLaMS < 0,25 - gepunktete Linie).

Die Korrelation liefert mit der Unterscheidung von Außer- und Innervortex-Messung anhand des CLaMS-Vortex Indikators folgende Parameter der linearen Regressionen der Form:

**Gleichung A-7:** 
$$f(x) = a \cdot x + b$$

mit:

a = Steigung

b = Achsenabschnitt

	a	b	Korrelationskoeffizient r <sup>2</sup>
Innervortex	0,75	-62,96	0,96
Außervortex	1,31	-163,8	0,99

*Tabelle A-1: Parameter der Regression in Abbildung A-4 zwischen N<sub>2</sub>O und CFC-11 unterschieden zwischen Messungen außerhalb und innerhalb des polaren Vortex*

Die Parameter der Regressionen ergeben für die Messungen außerhalb des Vortex einen Koeffizienten von 0,99, was den engen Zusammenhang zwischen den MV von N<sub>2</sub>O und CFC-11 belegt. Der Korrelationskoeffizient von 0,96 der Messungen innerhalb des Vortex verdeutlicht ebenfalls einen engen Zusammenhang, wenn auch nicht in gleichem Maße, wie das die Korrelation außerhalb des Vortex zeigt. Hierdurch wird allerdings erkennbar, daß die Luft innerhalb des Polarwirbels durch die absinkenden Luftmassen aus der oberen und mittleren Stratosphäre in die unterste Stratosphäre geprägt ist, wobei die mitgeführten Spurengase bereits den photochemischen Abbauprozessen in großer Höhe ausgesetzt waren.

## B Verzeichnisse

### B.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Bimodale Log-Normalverteilungen (gestrichelte Linie, Ordinate: $dn/d\log d$ ) des stratosphärischen Aerosols aus Deshler et al. (2003). Die kumulative Konzentration (durchgezogene Linie, Ordinate: Partikelkonzentration) ergibt sich durch Summieren der Integrale über den einzelnen Größenklassen (Punkte) aus Messungen von optischen Partikelzählern (Optical Particle Counter – OPC) und eines CPC für $d > 20$ nm in einer Höhe von 20 km. Links: Messungen von 1993, zwei Jahre nach dem Ausbruch des Vulkans Pinatubo. Rechts: Messungen von 1999, nach acht Jahren ohne stratosphärisch relevanten Eintrag von Aerosol und Spurenstoffen durch Vulkanismus. ....	11
Abbildung 2-2: Anzahlgrößenverteilung des stratosphärischen Aerosols nach dem Ausbruch des Pinatubo im Vergleich zu den Zeiten ohne starken vulkanischen Einfluß aus Messungen oberhalb einer potentiellen Temperatur von 430 K aus Thomas (2003). ....	13
Abbildung 2-3: Idealisiertes Schema zur Verdeutlichung des Transports von stratosphärischem Aerosol einer Erdhemisphäre zwischen tropischen Breiten und den Polen und dem Austausch mit der Troposphäre in Anlehnung an Hamill, et al.: The life cycle of stratospheric aerosol particles, (1997). ....	18
Abbildung 4-1: Schema des COPAS-Systems. Erklärung der Einzelbaugruppen im Text. ....	28
Abbildung 4-2: Schema der Signalverknüpfung innerhalb des COPAS – Instruments. ....	33
Abbildung 4-3: Aufbau der neuen COPAS – Rechneinheit. Erklärung der Baugruppen im Text. ....	34
Abbildung 4-4: Schema des COPAS Einlaß – Systems auf Geophysica (Mitte), Fotos der in dem Schaft verlaufenden Leitungen (rechts) und des gesamten Einlaß-Systems (links). Erklärung zu den Einzelbaugruppen im Text. ....	37
Abbildung 4-5: Ergebnis der „FLUENT“-Modellierung aus Walter (2004) zum Wärmeübertrag des Einlaß-Schaftes. Links: Druckverteilung um den Einlaßschaft; Rechts: Temperaturverteilung um den Einlaßschaft. ....	38
Abbildung 4-6: Querschnitt des Probenahmekopfes aus Walter (2004); Längenangaben in mm. ....	38
Abbildung 4-7: Foto des COPAS-Instruments mit Aerosolvorheizung zum Verdampfen des volatilen Anteils von Aerosolpartikeln. ....	40
Abbildung 5-1: Aufbau für Druck- und Flußkalibrierung. Die Mantelluft wird ausgeschaltet, der Gesamtfluß durch COPAS läuft über die Kapillare. Als Referenzsensor für die Druckkalibrierung dient ein Gilian Blasengenerator. Systemfluß und –druck werden über zwei Nadelventile geregelt. ....	43

Abbildung 5-2: Kalibrierung der Differenzdrucksensoren. A): Der Differenzdruck ist direkt gegen den Volumenstrom im System aufgetragen – es kommt zu Mehrfachdeutung. B): Das Produkt $\mathfrak{P}$ aus Differenz- und Systemdruck aufgetragen gegen den Standardvolumenstrom. C): Der für Flugzeugmessungen relevante Wertebereich mit Regression. ....	44
Abbildung 5-3: Berechneter partikelgrößenabhängiger Anteil der Partikel, die einen 50 cm langen Rohrleitungsweg bei verschiedenen Druckbedingungen passieren. Linker Graph für 20 °C, rechter Graph für -50 °C Lufttemperatur. ....	46
Abbildung 5-4: Berechneter partikelgrößenabhängiger Anteil der Partikel, die die Aerosolvorheizung bei verschiedenen Druckbedingungen passieren. Linker Graph für 20 °C, rechter Graph für 250 °C Lufttemperatur. ....	48
Abbildung 5-5: Anstellwinkel von Geophysica bezüglich der resultierenden Flugrichtung während eines Fluges von insgesamt fünf Stunden. Auf höchstem Flugniveau geht das Flugzeug zu einem Anstellwinkel von etwa 7° über (rot). Das hier gezeigte gleichbleibende Flugniveau wurde über 3,5 Stunden hinweg eingehalten. ....	50
Abbildung 5-6: Ergebnis der Strömungssimulation im Probenahmekopf mit „FLUENT“ aus Walter (2004). Die Ausgangsgeschwindigkeit der freien Strömung beträgt 170 m s <sup>-1</sup> . Die Modellierung ergibt unrealistisch hohe Geschwindigkeiten von 60 m s <sup>-1</sup> im Probenahmekopf.....	51
Abbildung 5-7: Berechnete Aspirationseffizienz der Diffusoröffnung des Probenahmekopfes durch subsokinetische Probenahme, abhängig von Partikeldurchmesser und Druckbedingung. ....	53
Abbildung 5-8: Berechnete Aspirationseffizienz der Diffusoröffnung der Probenahmesonde abhängig von Partikeldurchmesser und Druck für den Fall von subsokinetischer Probenahme mit R = 2,6.....	54
Abbildung 5-9: Transformierte mittlere Einlaß – Transmissionseffizienz für große Partikel. Die durchgezogene Linie zeigt eine logarithmische Fitfunktion zu beiden Datensätzen aus Hermann (2000). ....	55
Abbildung 5-10: Berechnete Transporteffizienz der Aerosolleitung im COPAS – Einlaß abhängig vom Partikeldurchmesser und verschiedenen Druckbedingungen.....	57
Abbildung 5-11: Berechnete Gesamteffizienz des Partikeltransports durch Rohrleitungen für die unbeheizten Kanäle abhängig vom Partikeldurchmesser und Druckbedingungen für COPAS-Messungen mit Geophysica. ....	58
Abbildung 5-12: Berechnete Gesamteffizienz des Partikeltransports für den beheizten Kanal bei einer Heiztemperatur von 250 °C, abhängig vom Partikeldurchmesser und Druckbedingungen für COPAS-Messungen mit Geophysica.....	59
Abbildung 5-13: Aufbau zur Charakterisierung von COPAS rückwirkend in Hinblick auf die EUPLEX- Kampagne. Der Unterdruckteil des Aufbaus ist rot umrandet. ....	62

- Abbildung 5-14: Zähleffizienz von COPAS II bei dem EUPLEX-Projekt mit Butanol für verschiedene Druckbedingungen, 200 hPa (rot), 120 hPa (grün) und 70 hPa (schwarz). Die Kalibrierung erfolgte mit  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Partikel. Links die Daten für Kanal 1, rechts die Daten für Kanal 2. .... 65
- Abbildung 5-15: Zähleffizienz von COPAS I bei dem EUPLEX-Projekt mit dem Betriebsmedium FC-43 für verschiedene Druckbedingungen, 600 hPa (grün), 300 hPa (blau), 200 hPa (rot) und 70 hPa (schwarz). Die Kalibrierung erfolgte mit  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Partikel. Links die Daten für Kanal 1, rechts für Kanal 2. .... 66
- Abbildung 5-16: Transferfunktion des DMA aus TSI Incorporated (2001) nach Knutson und Whitby (1975). .... 68
- Abbildung 5-17: Skizze zur Verdeutlichung des statistischen Verfahrens zu Bestimmung des Erwartungswertes  $d_{50}$  und dessen größter Fehler als Projektion der Stützpunktfehler auf  $\eta=0,5$ . .... 70
- Abbildung 5-18: Kalibrieraufbau zur Charakterisierung von COPAS am IFT Leipzig nach Hermann und Wiedensohler (2001): Alle Flüsse sind unter Standardbedingungen angegeben.  $Q_{\text{in}}$  entspricht dem Betrag nach  $Q_{\text{aus}}$  und hängt wie  $Q_{\text{Probe}}$  von dem jeweiligen Systemdruck ab. Rot umrandet sind die Teile des Systems, für die  $P_{\text{System}} < 1/3 P_{\text{Labor}}$ . Zur Druckreduzierung wird eine Kapillare als kritische Düse verwendet. .... 72
- Abbildung 5-19 A-D): Nachweiseffizienzen  $\eta(d)$  beider COPAS Instrumente bei 70 und 300 hPa mit Silberpartikeln als Kalibrier aerosol und mit einem Aerosolelektrometer als Referenzzähler. A) COPAS I, Kanal 1 (rot) und Kanal 2 (schwarz)  $\Delta T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  bei 70 hPa. B) COPAS I, Kanal 1 (rot) und Kanal 2 (schwarz)  $\Delta T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  bei 300 hPa. C) COPAS II, Kanal 1 mit  $\Delta T = 17 \text{ }^\circ\text{C}$  (rot) und Kanal 2 mit  $\Delta T = 33 \text{ }^\circ\text{C}$  (schwarz) bei 70 hPa. D) COPAS II, Kanal 1 mit  $\Delta T = 17 \text{ }^\circ\text{C}$  (rot) und Kanal 2 mit  $\Delta T = 33 \text{ }^\circ\text{C}$  (schwarz) bei 300 hPa. .... 76
- Abbildung 5-20: Koinzidenzuntersuchung der COPAS-Messung. Unterschätzung der tatsächlichen Konzentration (rote Punkte). Die schwarze Linie verdeutlicht den Idealfall,  $n_M = n_t$ . .... 80
- Abbildung 5-21: Schema des Versuchsaufbaus zur Effizienzbestimmung der Aerosolverheizung. .... 82
- Abbildung 5-22: Effizienzbestimmung der Aerosolverheizung (rot) bei  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  anhand der linearen Skala (rechts) im Vergleich zum unbeheizten Kanal (schwarz) anhand der logarithmischen Skala (links) bei verschiedenen Druckbedingungen für  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Partikel mit verschiedenen Durchmessern. .... 84
- Abbildung 5-23: Flugprofil des Meßfluges vom 05.02.2005 bei der TROCCINOX-Kampagne. .... 88
- Abbildung 5-24: Zeitreihe der Partikelanzahlkonzentration  $n_6$  und  $n_{15}$  über 15 Sekunden gemittelt bei dem Meßflug vom 05.02.2005 mit COPAS II. Punkt 1 und Punkt 2 markieren die Zeitpunkte, zu denen sich das Flugprofil kreuzt. .... 89

Abbildung 5-25: Zeitreihe der gemessenen ultrafeinen Aerosolanzahlkonzentration (schwarz) und die mit $\kappa_v = 1,3$ korrigierten Werte (pink) für den Meßflug vom 05.02.2005 mit COPAS II. ....	90
Abbildung 6-1: Dreiseitenansicht der M-55 Geophysica. Längenangaben in mm, (Myasishchev Design Bureau, 2002). Die Position der COPAS-Instrumente ist durch die Pfeile angedeutet. ....	92
Abbildung 6-2 A)-D): Plazierung von COPAS auf Geophysica. A) COPAS-Aerosoleinlaß am vorderen Rumpfteil. B) Aerosoleinlaß am backbordseitigen Leitwerksträger hinter dem Fahrwerksschacht. C) Blick in den Fahrwerksschacht auf integrierten COPAS I. D) Gesamtansicht der Geophysica. ....	93
Abbildung 6-3: Weg des Überführungsfluges (rote Linie) zum Meßstandort bei der TROCCINOX-Kampagne. (Quelle: <a href="http://www.reliefweb.int">http://www.reliefweb.int</a> , mit freundlicher Genehmigung durch United Nations - Office for Coordination of Humanitarian Affairs (OCHA)). ....	95
Abbildung 6-4: Hintergrund: Cumulonimbus incus, davor: Kette aus Cumulus congestus, Vordergrund: zwei einzelne Cumulus humilis, Arçatuba, Brasilien 2005 .....	96
Abbildung 7-1: Vertikalprofile der Partikelkonzentration $n_{10}$ über 15 Sekunden gemittelt (Punkte), der Median in 500 m-Höhenintervallen des jeweiligen Meßfluges (Kreise), Links: Profile von drei Meßflügen im Juli 2002, Rechts: Profile von sechs Meßflügen im Oktober 2002. ....	100
Abbildung 7-2: Vertikalprofile der Partikelkonzentration $n_{10}$ in mittleren Breiten (Punkte), der Median in 500 m-Höhenintervallen (Kreise). Die Variabilität der Meßwerte ist durch das 25- und das 75-Perzentil (Balken) dargestellt. Die schraffierte Fläche kennzeichnet die mittlere Tropopausenhöhe während der Kampagne (vgl. Abbildung A-1 im Anhang). ....	101
Abbildung 7-3: Korrelation von Einzelkanälen der COPAS-Instrumente. A) Interne Korrelation zwischen den beiden Kanälen von COPAS II. B) Korrelation eines COPAS II-Kanals mit dem unbeheizten COPAS I-Kanal. ....	102
Abbildung 7-4: Vertikalprofile der Partikelkonzentration $n_{10}$ für Einzelflüge in polaren Breiten (Punkte), der Median (Kreise) mit Perzentilen (Balken) in 500 m-Höhenintervallen. Die schraffierte Fläche kennzeichnet die mittlere Tropopausenhöhe während der Kampagne (vgl. Abbildung A-2 im Anhang). Die Unterteilung der Graphik erfolgt in die Teilabschnitte A (rot), B (blau) und C (grün) – Erläuterung im Text. ....	104
Abbildung 7-5: Vertikalprofil der nichtvolatilen Anteilsprozent der Fraktion $f$ an der Gesamtkonzentration in polaren Breiten für Einzelflüge während der EUPLEX-Kampagne (Punkte), der Median aus allen Profilen (Kreise) mit 25- und 75- Perzentil (Balken). ....	105
Abbildung 7-6: Breitenabhängige Partikelkonzentration $n_6$ von 58°N bis 23°S. Schwarz: Teilflüge in südliche Richtung, Rot: Teilflüge in nördliche Richtung, Blau: Flughöhe in m über NN. ....	106

- Abbildung 7-7: Vertikalprofil der Partikelanzahlkonzentration  $n_6$  in tropischen Breiten für Einzelflüge während der TROCCINOX-Kampagne (Punkte) und Median (Kreise) aus allen Profilen mit 25- und 75- Perzentil (Balken). Die schraffierte Fläche kennzeichnet die mittlere Tropopausenhöhe während der Kampagne (siehe Abbildung A-3 im Anhang). ..... 108
- Abbildung 7-8: Vertikalprofil der nichtvolatilen Anteilsprozent an der Gesamtkonzentration in tropischen Breiten für Einzelflüge während der TROCCINOX-Kampagne (Punkte) und der Median (Kreise) aus allen Profilen mit 25- und 75- Perzentil (Balken). ..... 109
- Abbildung 8-1: Profile von  $n_{10}$  für mittlere Breiten mit dem COPAS-CPC aus Messungen im Juli und Oktober 2002 (schwarze Punkte) in Höhenschritten von 1 km, mit 25- und 75- Perzentil. Zum Vergleich: Ein Vertikalprofil von  $n_{10}$  für mittlere Breiten anhand eines Meßfluges mit COPAS im Juli 2005 ausgehend von Oberpfaffenhofen (grüne Punkte). Ein Vertikalprofil von CPC-Messungen aus Deshler et al. (2003) (schwarze Linie), von Ballonmessungen bei 41° nördlicher Breite über Laramie, Wyoming, USA, im April 1999. .... 111
- Abbildung 8-2: Partikelanzahlmischungsverhältnis in  $\text{mg}^{-1}$  Luft unter Bedingungen der Umgebung gegen die potentielle Temperatur in K. Median der COPAS-Messungen (Punkt-Graphen) in Schritten von 10 K mit 25- und 75-Perzentil im Vergleich zu Ergebnissen anderer Autoren (Linien-Graphen) aus mittleren (schwarz), polaren (blau) und tropischen Breiten (rot). A): Vergleich mit Ergebnissen aus Brock et al. (1995) für Außertropen. B) Vergleich mit Ergebnissen aus Wilson et al. (1990) für den polaren Raum. C): Vergleich mit Ergebnissen aus Brock et al. (1995) für die Tropen. .... 113
- Abbildung 8-3: Median der Partikelkonzentrationen  $n$  in  $\text{cm}^{-3}$  der COPAS-Messungen aus mittlern, polaren und tropischen Breiten gegen die potentielle Temperatur in K. .... 115
- Abbildung 8-4: Partikelanzahlkonzentration  $n_6$  in  $\text{cm}^{-3}$  unter Umgebungsbedingungen oberhalb von 12 km Höhe gegen die geographische Breite von 60° Nord bis 20° Süd. Die Farbskalierung erfolgte anhand der potentiellen Temperatur. Punkte: Median der Konzentration in Schritten von 10°. .... 117
- Abbildung 8-5: Partikelanzahlkonzentration  $n_{10}$  gegen die potentielle Temperatur. Die Einfärbung erfolgte nach dem CLaMS Vortex Indikator. Der Median wurde berechnet für Meßpunkte außerhalb des Vortex, CLaMS < 0,25 (schwarze Kreise), und in Meßpunkte im Inneren des Vortex, CLaMS > 0,75 (schwarze Punkte). .... 120
- Abbildung 8-6: Anzahlkonzentration  $n_{10}$  aus Abbildung 8-5 (logarithmische Abszissen-Skala, schwarz) und Differenzkonzentration  $\Delta n$  zwischen Innervortex und Außervortex-Messung (lineare Abszissen-Skala, rot) gegen die potentielle Temperatur. .... 120
- Abbildung 8-7: Korrelation zwischen dem Partikelanzahlmischungsverhältnis (Partikel-MV) in  $\text{mg}^{-1}$  und dem Mischungsverhältnis (MV) von Ozon in ppbv außerhalb des polaren Vortex (CLaMS < 0,25) und Median mit 25- und 75-Perzentil aus polaren Messungen im Jahr 2003 (schwarz). Zum Vergleich die Ergebnisse früherer Messungen von 1992 in mittleren Breiten, 7 Monate nach Ausbruch des Pinatubos von Borrmann et al. (1995) (pink). Die Fehlerbalken geben hierbei die Variabilität der Korrelation wieder. .... 122

- Abbildung 8-8: Partikelanzahlmischungsverhältnis (Partikel-MV) in  $\text{mg}^{-1}$  mit resultierendem Median aufgetragen gegen das Mischungsverhältnis (MV) von  $\text{N}_2\text{O}$  in ppbv (schwarz). Die Farbskalierung der Daten erfolgte entsprechend dem CLaMS Vortex Indikator. Zum Vergleich die Ergebnisse von Wilson et al. (1990) aus Messungen von 1989. .... 124
- Abbildung 8-9: Median des Partikel-MV in  $\text{mg}^{-1}$  aufgetragen gegen das  $\text{N}_2\text{O}$ -MV in ppbv und zusätzlich Median des MV ausschließlich der volatilen Partikel aus COPAS-Messung von 2003. Zum Vergleich die Ergebnisse von Wilson et al. (1990) aus Messungen von 1989. .... 126
- Abbildung 8-10: Partikel-MV in  $\text{mg}^{-1}$  mit resultierendem Median gegen das MV von CFC-11 in pptv. Die Farbskalierung erfolgte entsprechend dem CLaMS Vortex Indikator; außerdem Regression des Partikel-MV zum CFC-11-MV unterhalb von 70 pptv. .... 127
- Abbildung 8-11: Prozentualer Anteil der nichtvolatilen Fraktion  $f$  am Gesamtaerosol gegen die Höhe über NN. Die Farbskalierung erfolgte anhand des CLaMS Vortex Indikators. Der Median der Teilprofile wurde in Höhengritten von 500 m für reine Vortexluft (Punkte) und Messung außerhalb des polaren Vortex (Kreise) errechnet. .... 129
- Abbildung 8-12: Aerosolgrößenverteilung aus Messungen mit dem FSSP-300 während der polaren Kampagne 2003 in einer Höhe von 19 km. Unterschieden wird zwischen Messungen innerhalb des polaren Vortex (schwarz) und außerhalb des polaren Vortex (rot). .... 130
- Abbildung 8-13: Vertikalprofile der Anzahlkonzentrationen von  $n_{10}$  in  $\text{cm}^{-3}$ , MV von  $\text{O}_3$  in ppbv, CFC-11 in pptv,  $\text{N}_2\text{O}$  in ppbv und  $\text{H}_2\text{O}$  in ppmv und Profile von Temperatur in  $^\circ\text{C}$  und PV in pvu gegen die potentielle Temperatur für den Flug vom 23. Januar 2003. .. 132
- Abbildung 8-14: Vertikalprofile der Anzahlkonzentrationen von  $n_{10}$  in  $\text{cm}^{-3}$ , MV von  $\text{O}_3$  in ppbv, CFC-11 in pptv,  $\text{N}_2\text{O}$  in ppbv und  $\text{H}_2\text{O}$  in ppmv und Profile von Temperatur in  $^\circ\text{C}$  und PV in pvu gegen die potentielle Temperatur für den Flug vom 08. Februar 2003. 132
- Abbildung 8-15: Rückwärtstrajektorien des Luftmassentransports über einen Zeitraum von 30 Tagen vor der Messung A) am 23. Januar 2003, B): am 08. Februar 2003 (Wernli, Institut für Physik der Atmosphäre, J. Gutenberg-Universität in Mainz – persönliche Mitteilungen). .... 134
- Abbildung 8-16: PV-Karten zur Unterscheidung von troposphärischem und stratosphärischem Einfluß auf die Luftpakete (Kreise) innerhalb von 30 Tagen vor der Messung vom 08. Februar. Die Tropopausengrenze befindet sich bei 2pvu (schwarze Linie). A) Für Luftmassen, die zwischen 325 K und 335 K untersucht wurden. B) Für Luftmassen, die zwischen 355 K und 365 K untersucht wurden (Wernli, Institut für Physik der Atmosphäre, J. Gutenberg-Universität in Mainz – persönliche Mitteilungen). .... 136
- Abbildung 8-17: Partikel-MV in  $\text{mg}^{-1}$  (Punkte, entsprechend der potentiellen Temperaturskala gefärbt) und resultierender Median (schwarz), aufgetragen gegen das MV von  $\text{N}_2\text{O}$  in ppbv von insgesamt neun Meßflügen in mittleren Breiten. Zum Vergleich das Profil aus polaren Breiten (blau). .... 138



- Abbildung 8-18: Partikel-MV in  $\text{mg}^{-1}$  (Punkte, entsprechend der potentiellen Temperaturskala gefärbt) und resultierender Median (schwarz), aufgetragen gegen das MV von CFC-11 in pptv von insgesamt neu Meßflügen in mittleren Breiten. Zum Vergleich das Profil aus polaren Breiten (blau)..... 139
- Abbildung 8-19 A) bis D): Partikelanzahlkonzentration  $n$  in  $\text{cm}^{-3} \pm 10\%$  der einzelnen COPAS-Kanäle über 15 Sekunden gemittelt als Zeitreihe und der Höhenverlauf (blau) verschiedener Meßflüge. A) Flug vom 01.02.2005, Ereignis zwischen 16:05 und 17:10. B) Flug vom 08.02.2005, Ereignis zwischen 13:40 und 15:30. C) Flug vom 12.02.2005, kein Ereignis. D) Flug vom 24.02.2005, Ereignis zwischen 13:35 und 14:35..... 142
- Abbildung 8-20: Korrigierte Anzahlkonzentration ultrafeiner Partikel mit dem statischen Zählfehler von  $\pm 10\%$  als Zeitreihe der drei Meßflüge mit Nukleationsereignis, korrigierte Daten dargestellt in der Farbskalierung der potentiellen Temperatur. A) Flug vom 01.02.2005,  $n_{6-10}$  korrigiert um Verluste im Einlaß-System. B) Flug vom 08.02.2005,  $n_{6-10}$  korrigiert um Verluste im Einlaß-System. C) Flug vom 24.02.2005,  $n_{6-15}$  korrigiert um Koinzidenz und Verluste im Einlaß-System ..... 145
- Abbildung 8-21: Anzahlkonzentration der ultrafeinen Partikel gegen die potentielle Temperatur für drei Meßflüge mit Nukleationsereignis. Die schraffierte Fläche kennzeichnet die Tropopause während der tropischen Meßkampagne..... 146
- Abbildung 8-22: Anzahlkonzentration der ultrafeinen Partikel  $n_{4-13}$ , aufgetragen gegen das Datum des Meßfluges als Zeitreihe über die gesamte tropische Meßkampagne. Dargestellt sind ausschließlich Konzentrationen  $> 2000 \text{ cm}^{-3}$  zwischen 7 km und 12 km Höhe (Andreas Minikin, Institut für Physik der Atmosphäre am DLR in Oberpfaffenhofen – persönliche Mitteilungen)..... 147
- Abbildung 8-23: Prozentualer Anteil der nichtvolatilen Fraktion  $f$  am Gesamtaerosol aufgetragen gegen die Flughöhe und Medianprofil von  $f$  (schwarze Kreise). Die Daten aus den COPAS-Messungen zwischen dem 01.02. und 18.02. 2005 in tropischen Breiten sind anhand der potentiellen Temperatur gefärbt. Zum Vergleich der Median von  $f$  der COPAS-Messung in polaren Breiten (blaue Punkte)..... 148
- Abbildung 9-1: Erweitertes Schema zum Transport des stratosphärischen Aerosols um den Eintrag mesosphärischer Aerosolpartikel in die obere Stratosphäre des polaren Vortex in der Wintersaison..... 154
- Abbildung A-1: Temperaturprofil der EUPLEX-Testkampagne in Forli, Italien, 2002. A) Mittlere Tropopausenhöhe zwischen 9,5 und 13 km (schraffierte Fläche). B) Mittlere Tropopause zwischen 310 K und 335 K potentieller Temperatur (schraffierte Fläche).172
- Abbildung A-2: Temperaturprofil der EUPLEX-Kampagne in Kiruna, Schweden, 2003. A) Mittlere Tropopausenhöhe zwischen 9 und 12,5 km (schraffierte Fläche). B) Mittlere Tropopause zwischen 270 K und 320 K potentieller Temperatur (schraffierte Fläche).173
- Abbildung A-3: Temperaturprofil der TROCCINOX-Kampagne Araçatuba, Brasilien, 2005. A) Mittlere Tropopausenhöhe zwischen 15 und 17 km (schraffierte Fläche). B) Mittlere Tropopause zwischen 360 K und 380 K potentieller Temperatur (schraffierte Fläche)..... 174

Abbildung A-4: Korrelation der Spurengas-MV von N<sub>2</sub>O in ppbv und CFC-11 in pptv aus Messungen während der EUPLEX-Kampagne im Jahr 2003 (Volk, J. W. v. Goethe-Universität in Frankfurt – persönliche Mitteilungen). Die Regressionen unterscheiden die Messungen innerhalb des Vortex (CLaMS > 0,75 - gestrichelte Linie) und außerhalb des Vortex (CLaMS < 0,25 - gepunktete Linie)..... 175

## B.2 Abkürzungen und Symbole

### Lateinische Symbole

Symbol	verwendete Einheit	Bedeutung
$c$	$\text{cm}^{-3}$	Koinzidenzparameter
$D$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
$D_D$	mm	Durchmesser der Diffusoröffnung
$d$	nm	Partikeldurchmesser
$d_T$	nm	Tropfendurchmesser
$d_X$	m	Kollisionsdurchmesser
$d_{50}$	nm	untere Nachweisgrenze Partikeldurchmesser mit 50 % Nachweiseffizienz
$\Delta d$	nm	variabler Partikeldurchmesser, Gleichung 5-7
$\bar{d}$	nm	gewählter Partikeldurchmesser, Gleichung 5-7
$E_A$	$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$	Sättigungsdampfdruck über ebener Fläche der reinen Spezies A
$E_a$	%	Aspirationseffizienz, Gleichung 5-3
$E_{\text{trans}}$	%	Transmissionseffizienz
$e_A$	Pa	Dampfdruck eines Flüssigkeitströpfchens der reinen Spezies A
$e$	A·s	Elementare Einheitsladung, $1,6 \cdot 10^{-19}$ A s
$f$	%	Fraktion nichtvolatiler Partikel
$I$	A	Ausgleichs- oder Verschiebestrom, Gleichung 5-8
$k$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	Boltzmannkonstante
$L$	cm	Rohrlänge
$M$	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	Molekulare Masse
$M_S$	Mt	durch Vulkanismus in die Stratosphäre eingetragene Materialmasse
$n_e$		Anzahl der Elementarladungen
$n_6$	$\text{cm}^{-3}$	Anzahlkonzentration der Partikel mit $d > 6$ nm
$n_{10}$	$\text{cm}^{-3}$	Anzahlkonzentration der Partikel mit $d > 10$ nm
$n_{15}$	$\text{cm}^{-3}$	Anzahlkonzentration der Partikel mit $d > 15$ nm
$n_{6-10}$	$\text{cm}^{-3}$	Anzahlkonzentration der Partikel mit $6 \text{ nm} > d > 10 \text{ nm}$
$n_{6-15}$	$\text{cm}^{-3}$	Anzahlkonzentration der Partikel mit $6 \text{ nm} > d > 15 \text{ nm}$
$n_{10nv}$	$\text{cm}^{-3}$	Anzahlkonzentration der nichtvolatilen Partikel
$P$		Anteil der Partikel, Gleichung A-5
$p$	hPa	Druck
$p_{\text{Ausgleich}}$	hPa	Ausgleichdruck
$p_{\text{Diff}}$	hPa	Differenzdruck
$p_{\text{Syst}}$	hPa	Systemdruck
$p_{\text{vu}}$	$\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot (\text{s} \cdot \text{kg})^{-1}$	Einheit der potentiellen Vorticity $1 \text{ pvu} = 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot (\text{s} \cdot \text{kg})^{-1}$
$\mathfrak{P}$	$\text{hPa}^2$	Produkt aus Differenz- und Systemdruck $\mathfrak{P} = p_{\text{diff}} \cdot p_{\text{Syst}}$
$Q_0$	$\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	Volumenstrom unter Standardbedingungen

## B Verzeichnisse

Symbol	verwendete Einheit	Bedeutung
$Q_{\text{Syst}}$	$\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	Volumenstrom im System
$Q_{\text{Vol}}$	$\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	Volumenstrom
R		Geschwindigkeitsverhältnis, Gleichung 5-6
$R^*$	$\text{J} (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$	
Re		Reynoldszahl
$r^2$		Korrelationskoeffizient
S		Sättigungsverhältnis, Gleichung 4-1
Stk		Stokeszahl, Gleichung 5-4
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
$\Delta T$	$^{\circ}\text{C}$	Temperaturdifferenz zwischen Saturator und Kondensor
$T_{\text{abs}}$	K	Absoluttemperatur
$T_{\text{d}}$	K	Tropfentemperatur Gleichung 4-1
t	s	Zeit
$v_{\text{Einlaß}}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Strömungsgeschwindigkeit im Einlaß
$v_{\text{frei}}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Geschwindigkeit der freien Strömung

### Griechische Symbole:

Symbol	verwendete Einheit	Bedeutung
$\gamma$	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	Oberflächenspannung eines Tropfens
$\eta$	%	Nachweiseffizienz
$\Theta$	K	Potentielle Temperatur
$\kappa_{\text{V}}$		Korrekturfaktor für Verluste in Rohrleitungen
$\kappa_{\text{K}}$		Korrekturfaktor für Koinzidenz
$\lambda$		Ratenkoeffizient des exponentiellen Abnahmegesetzes
$\lambda^*$	m	mittlere freie Weglänge
$\mu_{\text{D}}$		Depositionsparameter
$\rho_{\text{T}}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Tropfendichte
$\rho_{\text{P}}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Partikeldichte, Gleichung 5-5
$\sigma$		Standardabweichung
$\tau$	$\mu\text{s}$	Relaxationszeit, Gleichung 5-5
$\nu$	$\text{Pa} \cdot \text{s}$	Viskosität der Luft, Gleichung 5-5

### B.3 Akronyme

Akronym	Bezeichnung
AE	Aerosolelektrometer
APE	Airborne Polar Experiment
APE-GAIA	Airborne Polar Experiment- Geophysica Aircraft In Antarctica
APE-THESEO	Airborne Platform of Earth Observation - Third European Stratospheric Experiment on Ozone
AIDA	Aerosol Interactions and Dynamics in the Atmosphere
CARIBIC	Civil Aircraft for the Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container
CLaMS	Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere
CTM	Chemie-Transport-Modell
CNC	Condensation Nukleus Counter
COPAS	Condensation Particle counting System
CPC	Condensation Particle Counter
CPU	Central Processing Unit
DC	Direct Current, Gleichspannung
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DMA	Differential Mobility Analyzer
DMPS	Differential Mobility Particle Sizer
DOS	Disc Operating System
ECMWF	European Centre of Medium-range Weather Forecast
EUPLEX	European Polar Stratospheric Cloud and Lee wave Experiment
FCKW	Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoff
FSSP	Forward Scattering Spectrometer Probe
IfT	Institut für Troposphärenforschung, Leipzig
IMRMS	Ion Molecule Reaction Mass Spectrometer
LAGRANTO	Lagrangian Analysis Tool
LIDAR	Light Detection And Ranging
MV	Mischungsverhältnis
NASA	National Air and Space Agency
NN	Normal Null, Höhe des Meeresspiegels
OT/US	Obere Troposphäre/Unterste Stratosphäre
OPC	Optical Particle Counter
OPH	Oberpfaffenhofen
PCMCIA	Personal Computer Memory Card International Association
PSC	Polar Stratospheric Cloud
PV	Potential Vorticity – potentielle Vortizität (Wirbelstärke)
RS-232	Recommended Standard, Spannungsschnittstelle
RS-485	Recommended Standard, Spannungsschnittstelle
Stk	Stokeszahl, Gleichung 5-4
TTL	Tropical Tropopause Layer, oft auch Tropical Transition Layer
TROCCINOX	Tropical Convection, Cirrus an Nitrogen Oxides Experiment
VACA	Volatile Aerosol Composition Analyzer

## C Übersicht

Ein neu konstruierter Kondensationskernzähler COPAS (**CO**ndensation **PA**rticle counting System) für in-situ-Messungen der Konzentration von Aitken-Teilchen und ultrafeinen Aerosolpartikeln wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals erfolgreich bei Flugzeugmessungen eingesetzt. COPAS ist ein für flugzeuggestützte Messungen an Bord des Forschungsflugzeuges „Geophysica“ in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre angepaßtes und voll automatisiertes System.

Die Verfahrensweise, die Aerosolpartikel des Größenbereichs mit Durchmessern  $d < 100$  nm zum Anwachsen zu bringen, um sie mittels optischer Detektion zu erfassen, ist im COPAS durch das Prinzip der thermischen Diffusion realisiert, wodurch eine kontinuierliche Messung der Aerosolkonzentration mit der untersten Nachweisgrenze für Partikeldurchmesser von  $d = 6$  nm gewährleistet ist. Durch die Verwendung einer Aerosolheizung ist die Unterscheidung von volatil und nichtvolatil Anteil des Aerosols mit COPAS möglich.

In umfassenden Laborversuchen wurde das COPAS-System hinsichtlich der unteren Nachweisgrenze in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur und bei verschiedenen Druckbedingungen charakterisiert sowie die Effizienz der Aerosolheizung bestimmt.

Flugzeuggestützte Messungen fanden in mittleren und polaren Breiten im Rahmen des EUPLEX-/ENVISAT-Validierungs-Projektes und in den Tropen während der TROCCINOX/ENVISAT-Kampagne statt.

Die Messungen der vertikalen Konzentrationsverteilung des Aerosols ergaben in polaren Breiten eine Zunahme der Konzentration oberhalb von 17 km innerhalb des polaren Vortex mit hohem Anteil nichtvolatiler Partikel von bis zu 70 %. Als Ursache hierfür wird der Eintrag von meteoritischen Rauchpartikeln aus der Mesosphäre in die obere und mittlere Stratosphäre des Vortex angesehen. Ferner konnte in der unteren Stratosphäre des polaren Vortex der Einfluß troposphärischer Luft aus niedrigen Breiten festgestellt werden, die sich in einer hohen Variabilität der Aerosolpartikelkonzentration manifestiert.

In tropischen Breiten wurde die Tropopausenregion untersucht. Dabei wurden Konzentrationen von bis zu  $10^4$  ultrafeiner Aerosolpartikel mit  $6 \text{ nm} < d < 14 \text{ nm}$  pro  $\text{cm}^{-3}$  Luft gemessen, deren hoher volatiler Anteil einen sicheren Hinweis darauf gibt, daß die Partikel durch den Prozeß der homogenen Nukleation gebildet wurden. Damit konnte erstmals die Schlußfolgerungen von Brock et al. (1995) durch direkte Messungen der ultrafeinen Partikelkonzentration weitergehend belegt werden, daß in der tropischen Tropopausenregion die Neubildung von Aerosolpartikeln durch homogene Nukleation stattfindet.

Die vertikalen Verteilungen der stratosphärischen Aerosolpartikelkonzentration mittlerer Breiten verdeutlichen die Ausbildung einer über 6 Jahre hinweg nahezu konstanten Hintergrundkonzentration des stratosphärischen Aerosols unter vulkanisch unbeeinflußten Bedingungen. Ferner gibt die vergleichende Untersuchung der stratosphärischen Aerosolpartikelkonzentration aus polaren, mittleren und tropischen Breiten Aufschluß über den Transport und die Prozessierung des stratosphärischen Aerosols und insbesondere über den Austausch von Luftmassen zwischen der Stratosphäre und der Troposphäre.

## D Abstract

A condensation nucleus counter COPAS (COndensation Particle counting System) for airborne in situ measurements of the total aerosol number concentration was constructed and successfully deployed onboard the high-altitude research aircraft "Geophysica" for the first time. The COPAS instrument was optimised for fully automated measurements in the upper troposphere and lower stratosphere.

The COPAS instrument is a continuous flow condensation nucleus counter in which the particles are grown to optically detectable sizes by controlled condensation of a working fluid (Butanol or Fluorinert) onto the particles (operating principle of thermal diffusion and individual particle detection). All particles larger than the smallest detectable particle diameter ("cut-off") are counted. Additionally, a preheating device allows the vaporization of volatile aerosol components to study the fraction of non-volatile residual particles.

Detailed laboratory studies were performed to characterize the COPAS instrument with respect to the smallest detectable particle sizes as a function of the instrument's temperature settings and atmospheric pressure conditions. Furthermore, the efficiency of the preheating device was determined.

Airborne measurements were conducted at mid- and polar latitudes within the EUPLEX-/ENVISAT-Validation – project and at tropical latitudes as part of the TROCCINOX-/ENVISAT-Validation campaign.

Vertical profiles of the aerosol number concentration at polar latitudes show a significant increase at altitudes above 17 km inside the polar vortex with a high fraction of non-volatile particles of ~70 % most likely caused by transport of meteor smoke particles from the mesosphere into the polar vortex. Furthermore, intrusions of tropospheric air masses into the lowermost stratosphere were observed which cause a high variability of the aerosol number concentration at altitudes between 8 and 14 km.

The tropical measurements were aimed to study particle formation processes in the Tropical Tropopause Layer (TTL). Number concentrations of ultrafine aerosol particles in the size range of 6-14 nm of up to  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  were measured and a high fraction of the aerosol was entirely volatile. This is indicative of new particle formation and confirms the findings by Brock et al., 1995, in which the TTL was identified as the most important source region where stratospheric aerosol nuclei are formed.

The vertical profiles measurements at midlatitudes display an over 6 years nearly constant stratospheric background aerosol number concentrations in a period of volcanic quiescence. Furthermore the comparison of vertical profiles of the aerosol number concentration at polar, mid-, and tropical latitudes gives information about the life cycle of stratospheric aerosol particles and about stratosphere-troposphere air mass transport processes.

## **Erklärung der Selbständigkeit**

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung ausschließlich der angegebenen Quellen angefertigt habe.

Mainz, den 17.08.2005  
(Ralf Weigel)



# Veröffentlichungen in Verbindung mit der vorliegenden Arbeit



MAX-PLANCK-GESSELLSCHAFT  
Max-Planck-Institut für Chemie

## Low-Pressure Condensation Nucleus Counter: Instrumental Characterization and Stratospheric Measurements

Ralf Weigel<sup>1</sup>, Joachim Curtius<sup>2</sup>, Volker Dreiling<sup>2,3</sup>, and Stephan Borrmann<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, Germany • <sup>2</sup>Institut für Physik der Atmosphäre, Mainz, Germany,  
<sup>3</sup>now at: DLR-Flugbetrieb, Oberpfaffenhofen, Germany • email to: curtius@mail.uni-mainz.de

EGS-AGU joint assembly, Nice, France, April 2003, Poster contribution EAE03-A-08622, board number P1249, Session AS24

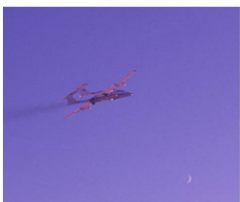


Institut für Physik der Atmosphäre

### Introduction

Stratospheric aerosol particles influence ozone and at least temporarily also climate and are therefore of considerable current interest. They also play an important role for the stratospheric sulfur cycle.

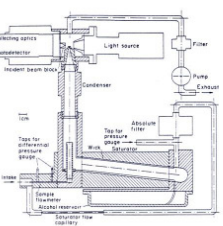
We have built two automated stratospheric aerosol counters COPAS (Condensation Particle System). These counters were successfully flown aboard the Russian high-altitude research aircraft Geophysica during several recent measurement campaigns.



Here we introduce the COPAS instrument and present data from two recent Arctic measurement campaigns EUPLEX and Envisat Validation Campaign which were conducted from January 10 to March 19, 2003. Both campaigns were based in Kiruna, Northern Sweden.

### COPAS Instrument

The COPAS instrument is a two channel aerosol counter designed for automated low pressure measurements of the particle number concentration. It is a continuous flow condensation nucleus counter (CNC) which uses butanol as its working fluid.



The COPAS instrument has been designed in accordance to the Denver University CNC (Wilson et al., 1983). Downstream from the air intake the flow is split into two subflows: A filtered particle-free subflow is saturated with butanol vapor at 30°C. Subsequently, sample air containing particles is added to the center of the saturated sheath flow. Then the total flow is cooled to 2°C in a condenser. By condensation of butanol vapor the particles grow to sizes >1 µm and are optically detected and counted. Flows are monitored and controlled by use of differential pressure sensors.

Figure 1: Schematics of COPAS (from Wilson et al., 1983)

Data are recorded at 1 Hz, operating pressure range is 50 – 500 mbar, temperatures of the saturator and condenser are controlled within 0.2°C, measurement uncertainty is ~25% for stratospheric particle concentration. The lower cut-off limit (smallest detectable aerosol particle diameter) of the counters has been determined experimentally to be ~10 nm. Operation of the instrument and data acquisition are fully automated. An isokinetic inlet protruding outside Geophysica's boundary layer has been designed to enable quantitative sampling of aerosol particles up to 1 µm size.

The first channel of the instrument measures the total number of aerosol particles. The second channel is heated to 250°C, thereby aerosol particles completely volatile at this temperature are evaporated and only the non-volatile fraction of aerosol particles is counted. Particles purely composed of sulfuric acid and water are volatile at this temperature. Therefore the difference between the two channels gives an estimate of the fraction of stratospheric particles not composed entirely of sulfuric acid and water.

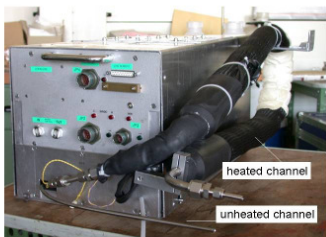


Figure 2: COPAS instrument

### Stratospheric Particle Data

Figure 3: Particle number concentration data obtained from all flights of the Arctic EUPLEX and Envisat campaigns is shown. At altitudes above 14 km concentrations range between 7 and 30 particles per ccm, which are considered typical stratospheric background concentrations (Deshler, 2003). Below 14 km altitude some flights revealed relatively high concentrations up to ~13 km altitude and a marked decrease in concentration between 13 and 15 km well above the tropopause (e.g. Envisat F2, Mar 02, 2003, and EUPLEX Flight 8, Feb 8, 2003). Other flights showed low concentrations throughout all altitudes (e.g. Flight 3, Jan 23, 2003).

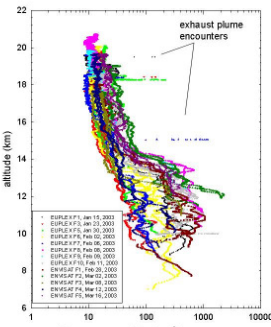


Figure 4: In some of the flights it was intended to sample the same air masses repeatedly within several hours. Within these flights it occurred that the Geophysica encountered its own aged exhaust plume. These plume intersections were characterized by highly elevated particle numbers. EUPLEX, F6, Jan 30, 2003.

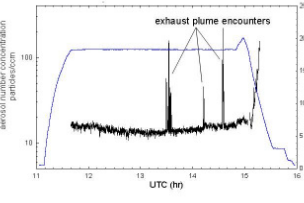
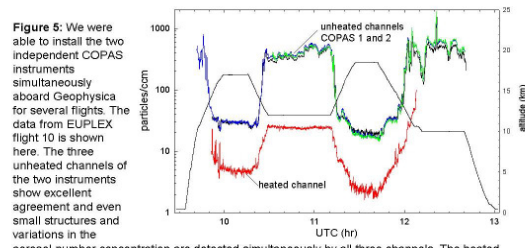


Figure 5: We were able to install the two independent COPAS instruments simultaneously aboard Geophysica for several flights. The data from EUPLEX flight 10 is shown here. The three unheated channels of the two instruments show excellent agreement and even small structures and variations in the aerosol number concentration are detected simultaneously by all three channels. The heated channel is displayed in red. Measured concentrations of the non-volatile aerosol are typically a factor 10-20 lower than the unheated aerosol, confirming the assumption that the lower stratospheric aerosol is composed of sulfuric acid and water to a large degree.



### Summary

Two automated Condensation Nucleus Counters for operation aboard the high altitude research aircraft Geophysica have been developed and characterized. The instruments operated successfully during two arctic measurement campaigns in winter 2003. Particle number concentrations measured were typical for the lower stratospheric conditions. High concentrations were occasionally measured when the Geophysica exhaust plume was encountered.

### Acknowledgments

We are very thankful to C. Brock, C. Wilson, Th. Böttger, F. Helleis, W. Schneider, M. Ploger, and the entire Geophysica team. Research and development was funded by the EC under the Project Numbers EVR1-CT-2001-40020 and EVK2-CT-2001-00119.

### References

Wilson, J.C., J.H. Hyun, and E.D. Blackshear, The function and response of an Improved Stratospheric Condensation Nucleus Counter, *J. Geophys. Res.*, 88, 6781, 1983

Deshler T., M.E. Hervig, D.J. Hofmann, J.M. Rosen, and J.B. Liley, Thirty years of in situ stratospheric aerosol size distribution measurements from Laramie, Wyoming (41°N) using balloon-borne instruments, *J. Geophys. Res.*, 108, 4167, 1029/2002JD002514, 2003

Eingereichter Abstract zum mündlichen Vortrag bei der European Aerosol Conference (EAC) in Madrid, 2003:

**IN-SITU MEASUREMENTS OF AEROSOL AND CLOUD PARTICLES IN THE MID-LATITUDE AND ARCTIC UPPER TROPOSPHERE/LOWER STRATOSPHERE DURING THE EUROPEAN POLAR LEE-WAVE EXPERIMENT (EUPLEX)**

R. WEIGEL<sup>1,2</sup>, J. CURTIUS<sup>1,2</sup>, H.-J. VÖSSING<sup>2</sup>, B. LEPUCHOV<sup>3</sup> and S. BORRMANN<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Cloud Physics and Chemistry Department, Max Planck Institute for Chemistry, D-55020 Mainz, Germany

<sup>2</sup> Institute for Atmospheric Physics, University of Mainz, D-55099 Mainz, Germany

<sup>3</sup> Myasishchev Design Bureau, Zhukovsky, Moscow Region, Russia

Keywords: Upper tropospheric and lower stratospheric aerosols, Condensation particle counters, Modified Forward Scattering Spectrometer Probe, M-55 High altitude research aircraft "Geophysica".

#### INTRODUCTION

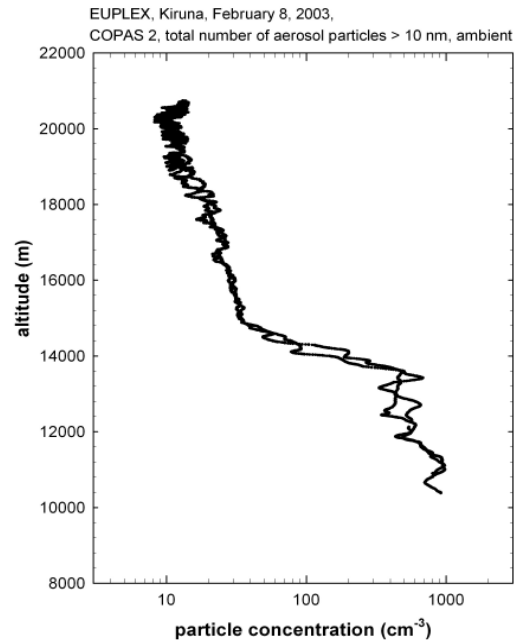
Polar Stratospheric Clouds at altitudes roughly between 16 and 25 km convert chlorine reservoir trace gases into active chlorine by heterogeneous chemical reactions [Borrmann et al., 1997] ultimately giving rise to the spring time polar ozone loss. These clouds form through heterogeneous nucleation on the lower stratospheric background aerosol. In order to perform in-situ measurements of lower stratospheric and upper tropospheric aerosols two low-pressure COndensation PArticle counter Systems (COPAS) have been designed along Wilson et al., 1983, and were implemented aboard the Russian M-55 high-altitude research aircraft (with a ceiling of 22 km) for fully automated operation. Each of the CPCs consist of two independent channels, one of which can be heated to ~200 °C in order to distinguish between non-volatile and total aerosol particle number. All instrument channels have been calibrated and characterized by laboratory experiments. In addition a modified FSSP-300 [Borrmann et al., 2000] (or alternatively a FSSP-100) optical particle counting instrument was operated on Geophysica to measure aerosol and cloud particle size distributions. In-situ data originating from 10 stratospheric flights were obtained during field campaigns in mid-latitudes (Forli, Italy, in July and October 2002) and the polar region (Kiruna, Sweden, January and February 2003) from inside and outside of the polar vortex. These data represent ambient background conditions, cirrus clouds, as well as aerosols and contrails from the air traffic corridor over Italy. During several flights in the polar stratosphere Geophysica sampled its own exhaust plume at cruising altitude.

#### METHODS

The condensation particle instruments operate based on growing of the ambient, sampled aerosol particles via condensation of Butanol vapor to sizes amenable for optical detection. The instruments and aerosol sampling inlets have been specially designed for use on a stratospheric aircraft reaching 22 km altitude at ambient pressures of 50 hPa and temperatures as low as -90 °C. In order to circumvent the significant encountered heat transfer problems causing particle detection loss a specialized cooling unit had to be constructed and optimized during several test flights. By means of laboratory measurements the lower size cutoff limit of the COPASes was determined to be near 10 nm. Both Forward Scattering Spectrometer Probes of the FSSP-300 and FSSP-100 types have been modified by implementing a specialized pulse processing electronics package. This enhances the instrument's size resolution and allows for more flexible size binning in order to avoid Mie-curve ambiguities. Additionally the entire data acquisition system was integrated into the wing sonde container without the need of connecting the sonde via cables to a separate data acquisition computer box. The particle size diameter range covered by the two instruments extends from ~ 0.3 to 50 microns.

#### CONCLUSIONS

The particle size and number density measurements obtained from the optical particle counters show values typical for the arctic lower stratosphere in periods of relative volcanic quiescence. Record low number densities for particles with diameters above 0.4  $\mu\text{m}$  had been measured in 1997, i.e. six years after the Mount Pinatubo eruption [Borrmann et al., 2000]. The measurements obtained during the 2003 EUPLEX campaign from Kiruna show similar background concentration levels as in 1996/7,



which implies that during the time between 1997 and 2003 the aerosol background was not reduced further despite the fact that there was no major volcanic eruption in the meantime.

The particle number densities measured by the unheated COPAS channel is shown in the figure as vertical profiles from the ascent and descent over Kiruna. The thermal tropopause was at 12 km while the significant reduction of the particle concentrations does not occur below 13 km. This is in agreement with previous measurements by Wilson et al., 1990, and data presented in Borrmann et al., 2000. This decrease in number density occurs in an altitude band much narrower compared to similar mid latitude measurements. When aircraft plumes were crossed at altitude the number densities indicated by COPAS increased by factors around 10. Further and more detailed data analyses of the EUPLEX and ENVISAT validation (February/March 2003) campaigns are provided in the conference presentation.

**Figure 1:** vertical profile of aerosol number concentration for 10-22 km altitude.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

We gratefully acknowledge Th. Böttger and W. Schneider for the instrumental engineering support. Also we would like to thank the pilots of Geophysica and the whole "Geophysica-Community". This research is financed through the Environment and Climate program of the EC (Framework V) and supported by the University and the Max Planck Institute for Chemistry in Mainz.

#### REFERENCES

- Borrmann, S., Solomon, S., Dye, J. E., Baumgardner, D., Kelly, K. K., and K. R. Chan, Heterogeneous reactions on stratospheric background aerosols, volcanic sulfuric acid droplets, and type I PSCs: The effects of temperature fluctuations and differences in particle phase, *J. Geophys. Res.*, 102, 3639-3648, 1997.
- Borrmann, S., Thomas, A., V. Rudakov, V. Yushkov, B. Lepuchov, T. Deshler, N. Vinnichenko, V. Khattatov, and L. Stefanutti, In-situ aerosol measurements in the northern hemispheric stratosphere of the 1996/7 winter on the Russian M-55 Geophysika high altitude research aircraft, *Tellus*, 52B, 1088-1103, 2000.
- Wilson J.C., Blackshear E.D., Hyun J.H., The Function and Response of an Improved Stratospheric Condensation Nucleus Counter, *J. Geophys. Res.*, 88, 6781-6785, 1983.
- Wilson, J.C., M. R. Stolzenburg, W.E. Clark, M. Loewenstein, G. V. Ferry, and K. R. Chan, Measurements of condensation nuclei in the Airborne Arctic Stratospheric Expedition: observations of particle production in the polar vortex, *Geophys. Res. Lett.*, 17, 361-364, 1990.


# In situ particle measurements in the winter Arctic stratosphere: Implications for particle nucleation and the meteoritic aerosol component

J. Curtius<sup>1</sup>, R. Weigelt, H.-J. Völsing, H. Wernli, A. Werner<sup>3</sup>, C.-M. Volk<sup>3</sup>, H. Schlager<sup>1</sup>, C. Schiller<sup>5</sup>, P. Konopka<sup>5</sup>, S. Borrmann<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Mainz, Institute for Atmospheric Physics, Mainz, Germany; <sup>2</sup>Cloud Physics and Chemistry Department, Max Planck Institute for Chemistry, Mainz, Germany; <sup>3</sup>Institute for Physics of the Atmosphere, German Center for Air and Space DLR, Oberpfaffenhöfen, Germany; <sup>4</sup>JCG-2, Research Center Jülich, Jülich, Germany

EGU, Vienna, April 2005, A53.07-IMOP-0093, email: curtius@uni-mainz.de

### Introduction



**Measurements:**

- obtained with:
  - near COPAS
  - FSSP-300
- operated aboard:
  - research aircraft M55 Gero (ceiling altitude 21 km)
- Campaigns:
  - EURLEX (European Polar and Lee Wave Experiment)
  - Stratospheric Cloud
  - both based in Kiruna, Sweden, January - March 2003
  - 15 successful flights

**GOALS:**

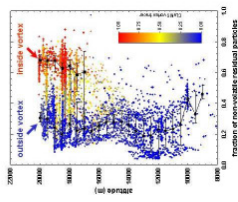
- particle characteristics inside and outside the polar vortex
- aerosol nucleation
- investigate question: are meteoritic compounds? particle variability in the LS?

**COPAS dual-channel low-pressure CN-Counter (Condensation Particle Counting System):**

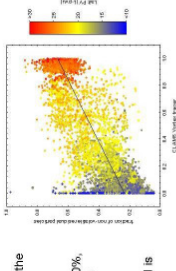
- size-off -10 nm
- low-pressure operation
- 1st channel measures total particle concentration
- 2nd channel measures concentration of particles non-volatile at 250 °C

### Meteoritic aerosol components in the Arctic vortex

The fraction  $f$  of non-volatile residual particles which is the ratio of the measured non-volatile particle concentration over the total particle concentration is shown.  $f$  increases from ~24% outside the vortex to ~67% inside the vortex. The non-volatile residues are most likely meteoritic smoke particles transported downward in the vortex from the mesosphere. The nanometer-sized particles nucleate on sulfuric acid and water when air subsides in the vortex. By transport through the vortex, meteoritic material bypasses the rest of the stratosphere.



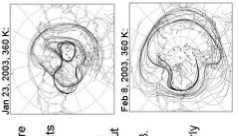
In the 3-D Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere (CLaMS) the dilution of the vortex is modeled by introduction of an artificial tracer that labels the air parcels inside and outside the vortex by 100 and 0%, and calculates the vortex dilution over the course of the winter. The fraction of non-volatile particles is calculated from the experimentally directly accessible vortex tracer. A linear relationship with the model is indicated.



### Particles in the Arctic lowermost stratosphere

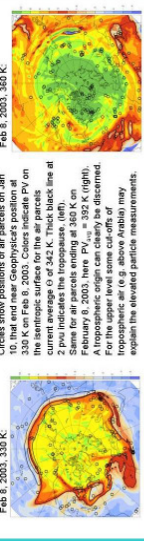
Two exemplary measurement flights (Jan 23 and Feb 8, left) were studied in detail to explain the variability of particle measurements observed in the lowermost stratosphere (LS  $\theta < 380\text{K}$ ).

On Jan 23 less than 100 particles per cm were observed throughout the LS, whereas 300 to 800 cm<sup>-3</sup> were found at  $\theta < 380\text{K}$  on Feb 8, 30-day backward trajectory calculations (right) for the 360 K flight levels reveal a more southerly origin for Feb 8.



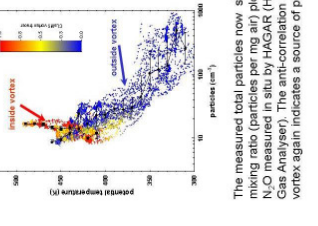
Chices show positions of air parcels on Jan 10, that end near Geopophysic's positions at the time of the flight. The thick black line on the semipolar surface for the air parcels on current average  $\theta$  of 342 K. Thick black line at 2-pa indicates the tropopause. (left)

February 8, 2003, here PV is at 352 K (right). A tropospheric origin can clearly be discerned. For the upper level some cut-offs of the trajectory explain the elevated particle measurements.

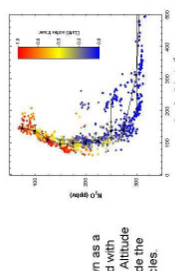


### Particle nucleation in the Arctic vortex

The measured total particle concentrations show a distinctly different correlation with potential temperature inside and outside the Arctic vortex. The inside vortex particles must be nucleated in the polar vortex at higher altitudes. These particles may be meteoritic smoke on which sulfuric acid and water condenses.



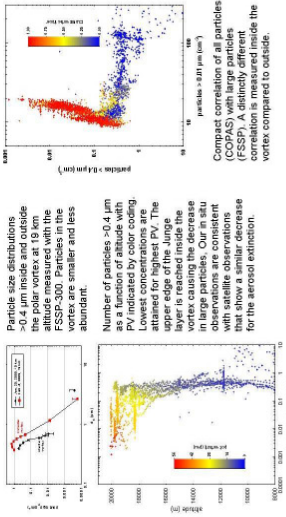
The measured total particles now shown as a mixing ratio (particles per mg air) plotted with N<sub>2</sub>O measured in situ by HAGAR (High Altitude Gas Analyser). The anti-correlation inside the vortex again indicates a source of particles.



### Particles >0.4 μm in the Arctic vortex

Particle size distributions inside the polar vortex at 19 km altitude measured with the FSSP-300. Particles in the smaller and less abundant.

Number of particles >0.4 μm PV indicated by color coding. Lowest concentrations are attained for highest PV. The layer is reached inside the vortex causing the decrease in large particles. Our in situ with satellite observations that show a similar decrease for the aerosol extinction.



Compact correlation of all particles (FSSP). A distinctly different correlation is measured inside the vortex compared to outside.

### Summary

- source of particles in the Arctic Vortex observed particles potentially heterogeneously nucleated on meteoritic smoke particles
- ~67% of particles inside vortex contain meteoritic inclusions
- ~24% of particles outside vortex contain meteoritic inclusions
- meteoritic material is transported downward from the mesosphere inside the vortex
- fraction of non-volatile residual particles represents experimentally accessible vortex tracer
- large particles decrease considerably with PV inside vortex
- subsidence of Junge layer observed
- Total particle concentration very variable in LS
- Quasi-horizontal transport from mid-latitude responsible for high particle concentrations in LS

**manuscript in preparation for Atmos. Chem. Phys.**

Manuscript received 15 October 2004, in final form 12 November 2004, accepted 12 November 2004. Copyright © 2005 by the American Meteorological Society. This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://www.creativecommons.org/licenses/by/2.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in Zusammenarbeit des Instituts für Physik der Atmosphäre der Johannes Gutenberg-Universität und dem Max Planck-Institut für Chemie, in Mainz.

Mein Danke gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. S. BXXXXXXXX, der mir die Möglichkeit eröffnete, im Rahmen dieser Doktorarbeit mit derartiger Vielseitigkeit zu arbeiten.

Ohne die Unterstützung vieler weiterer helfender Hände hätte der reibungslose und erfolgreiche Ablauf der verschiedenen Meßkampagnen und die Instandhaltung der Meßinstrumente sicherlich nicht verwirklicht werden können. Mein Dank gilt daher an dieser Stelle allen Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstatt sowie des Verwaltungsstabes, sowohl des Instituts für Physik der Atmosphäre als auch des Max Planck-Instituts für Chemie.

Für die Herstellung unzähliger elektronischer Ersatzteile möchte ich mich vor allem bei Herrn Dr. F. HXXXX und Herrn M. FXXX bedanken. Des weiteren bin ich auch Herrn T. BXXXX und Herrn W. SXXXX für die technische Umsetzung so mancher Modifikation und für ihre unterstützende Begleitung bei allen Meßkampagnen zu Dank verpflichtet.

Doch auch außerhalb der Institute in Mainz wurde mir größtmögliche Hilfe zuteil. Durch das Institut für Troposphärenforschung Leipzig erfolgte die Bereitstellung der Gerätschaften und Räumlichkeiten zur umfassenden Kalibrierung der COPAS-Instrumente. Insbesondere Herrn Dr. M. HXXXX möchte ich für die hilfreichen Ratschläge, die Hilfe bei der Kalibrierung und für die fruchtbaren Diskussionen in besonderem Maße danken.

Für zur Verfügung gestellte Meßdaten und die Hilfe bei deren Interpretation möchte ich mich bei den Herren Dr. C. M. VXXX (J. W. v. Goethe-Universität, Frankfurt), B. LXXXX (Myasishchev Design Bureau, Moskau), A. MXXXX (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Oberpfaffenhofen), P. KXXXX (Forschungszentrum Jülich) und insbesondere bei Herrn Prof. Dr. H. WXXXX (J. Gutenberg-Universität, Mainz) bedanken.

Abschließend gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. J. CXXXX, der mich durch eine ausdauernde und umfassende Betreuung meiner Arbeit in außerordentlichem Maße unterstützt hat. Seine ständige Ansprechbereitschaft – zu wissenschaftlichen sowie zu technischen Fragen – war mir eine unschätzbare Hilfe.

## Curriculum vitae

Name	Ralf Weigel
Adresse	Spelzengasse 17 D-65474 Bischofsheim
Geburtsdatum	28.08.1976
Geburtsort	Bad Dürkheim
Staatsangehörigkeit	deutsch
1982 - 1984	Pestalozzi - Grundschule, Bad Dürkheim
1984 - 1986	Dekan Ernst - Grundschule, Grünstadt
1986 - 1995	Leininger Gymnasium, Grünstadt
1995	Abitur
1996 - 2002	Studium der Meteorologie am Institut für Physik der Atmosphäre der Johannes Gutenberg - Universität, Mainz
1998	Vordiplom in Meteorologie
2002	Diplom in Meteorologie
2002 - 2005	Dissertation am Fachbereich Physik der Johannes Gutenberg - Universität, Mainz
2005	Einreichung der Dissertation Tag der mündlichen Prüfung: 15.11.2005