

Hygroskopische Eigenschaften atmosphärischer Partikel in kontinentalen Luftmassen

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

Konrad Kandler
geboren in Mainz

Mainz 2002

ZUSAMMENFASSUNG	193
ENGLISH ABSTRACT	194

Die vorliegende Dissertation entstand am Institut für Physik der Atmosphäre der Johannes Gutenberg-Universität Mainz. Die Forschungsarbeiten fanden im Rahmen des Projektes AF07/112 des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (bmb+f) statt.

Mein Dank gilt zuallererst Herrn Prof. Dr. Jaenicke dafür, dass er mir die Möglichkeit eröffnete, in diesem Rahmen zu arbeiten.

Wie jede experimentelle Arbeit so konnte auch diese nicht ohne die Unterstützung vieler helfender Hände durchgeführt werden. Mein Dank gilt an dieser Stelle allen Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstatt des Institutes für die tatkräftige Hilfe bei der Vorbereitung der sechs einzelnen Messkampagnen. Darüber hinaus hat jeder einzelne Mitarbeiter mich mindestens einmal auf einer Messkampagne begleitet. Für die Herstellung zahlloser Bauteile der Messanlage und die Wartung des Geräteparks möchte ich mich bedanken.

Doch auch außerhalb des Instituts wurde mir viel Hilfe zuteil: so möchte ich mich – in chronologischer Reihenfolge – bedanken

- beim Meteorologischen Observatorium Lindenberg des Deutschen Wetterdienstes für die Bereitstellung der Infrastruktur des Messexperimentes LACE 98,
- beim Institut für Inhalationsbiologie des GSF-Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit in Neuherberg für bereitgestellten Messplatz, Arbeitsplatz und Wohnung während MA-CE 99,
- für die aufwändige Logistik des Experimentes CLACE 2000 bei der Internationalen Stiftung Jungfrauoch/Gornergrat sowie dem Paul Scherrer-Institut in Villingen; ganz besonders gilt hier mein Dank auch den Hausmeistern der Hochalpinen Forschungsstation Jungfrauoch.

Im Rahmen eines Verbundprojektes gibt es natürlich auch wissenschaftliche Synergien: so möchte ich mich bei meinen Kollegen Dr. Busch, Herrn Karg und Dr. Tschiersch, sämtlich tätig gewesen am GSF-Forschungszentrum, für die Bereitstellung ihres Datenmaterials und vor allem für die erfreuliche Zusammenarbeit bedanken.

Besonderer Dank gilt Dr. Busch für die fruchtbaren – wissenschaftlichen sowie nichtwissenschaftlichen – Gespräche und auch Debatten während des ganzen Zeitraums unseres Projektes und darüber hinaus.

Abschließend möchte ich mich ganz besonders bei Herrn Dr. Schütz für die ausdauernde und umfassende Betreuung meiner Arbeit bedanken. Seine ständige Ansprechbereitschaft hat mir sehr geholfen.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	7
1.1	Warum werden hygroskopische Parameter gemessen?	12
1.2	Messmethoden und Messungen: Stand der Forschung	18
1.2.1	Messmethoden zur Bestimmung des wasserlöslichen Volumenanteils von Aerosolen	18
1.2.2	Messergebnisse des hygroskopischen Wachstumsfaktors und des wasserlöslichen Volumenanteils	26
2	MESSMETHODIK	32
2.1	Die SoFA-Methode	32
2.1.1	Probenahme	34
2.1.2	Aufbereitung	47
2.1.3	Analyse	49
2.1.4	Auswertung	54
2.1.5	Grenzen und Fehler	61
2.1.6	Berechnung des hygroskopischen Wachstumsfaktors aus dem wasserlöslichen Volumenanteil.....	71
2.1.7	Zeitaufwand von Probenahme und Analyse	72
2.2	Der HTDMA	73
2.2.1	Hygroskopische Wachstumsfaktoren	75
2.2.2	Wasserlöslicher Volumenanteil	77
3	DIE MESSKAMPAGNEN	78
3.1	Messstandorte	78
3.1.1	Falkenberg (LACE 98)	78
3.1.2	Neuherberg (MACE 99)	80
3.1.3	Jungfrauoch (CLACE 2000).....	81
3.2	Witterungsbedingungen während der Messkampagnen	83
3.2.1	Falkenberg (LACE 98)	83
3.2.2	Neuherberg (MACE 99)	84
3.2.3	Jungfrauoch (CLACE 2000).....	87
3.3	Fazit	88
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	89
4.1	Der mittlere lösliche Volumenanteil	89
4.1.1	Abhängigkeit des mittleren löslichen Volumenanteils von der Partikelgröße	90
4.1.2	Abhängigkeit des gesamt-mittleren löslichen Volumenanteils von Messstandort und Luftmassen.....	93
4.1.3	Jahresgang des mittleren wasserlöslichen Volumenanteils während MACE 99	94

4.2	Partikel mit unterschiedlichen löslichen Volumenanteilen	96
4.2.1	Der lösliche Volumenanteil der verschiedenen Partikeltypen.....	97
4.2.2	Die Häufigkeit des Auftretens der Partikeltypen und -klassen.....	105
4.3	Chemische Untersuchungen	113
4.4	Anwendungsbeispiel mit den gemessenen Daten	117
5	SCHLUSSBEMERKUNG	123
6	LITERATUR	130
A	ANHANG	147
A.1	Bisherige Messungen von hygroskopischem Wachstumsfaktor und wasserlöslichem Volumenanteil	147
A.2	Transmission der Sammelstrecke	157
A.2.1	Strömungskennzahlen.....	158
A.2.2	Einlasseffizienz.....	160
A.2.3	Transporteffizienz.....	161
A.2.4	Berechnung der Gesamteffizienz.....	168
A.3	Hygroskopische Modelle	175
A.3.1	Abschätzung des wasserlöslichen Volumenanteils aus dem hygroskopischen Wachstumsfaktor.....	175
A.3.2	Berechnung des Wachstumsfaktors aus dem wasserlöslichen Volumenanteil.....	178
B	VERZEICHNISSE	184
B.1	Akronyme und Abkürzungen	184
B.2	Symbolverzeichnis	184
B.3	Abbildungsverzeichnis	188
B.4	Tabellenverzeichnis	191
	ZUSAMMENFASSUNG	193
	ENGLISH ABSTRACT	194
	ERKLÄRUNG DER SELBSTÄNDIGKEIT	195
	VERÖFFENTLICHUNGEN IN VERBINDUNG MIT DIESER ARBEIT	195

1 EINLEITUNG

Die atmosphärischen Spurenstoffe sind Forschungsobjekte, denen sich – forciert durch die anhaltende Diskussion um die Veränderung des Klimas der Erde – mittlerweile ganze Forschungsinstitute widmen. Die Spurenstoffe setzen sich zusammen aus Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen. Die Flüssigkeiten und Feststoffe, die im luftgetragenen Zustand sind und nicht überwiegend aus Wasser bestehen, werden als atmosphärische Aerosole bezeichnet. Sie sind Gegenstand der vorgelegten Untersuchung.

Aerosole entstehen durch Zerfall aus Feststoffen und Flüssigkeiten der planetaren Oberfläche und durch Nukleation aus der Gasphase. Entfernt werden sie aus der Atmosphäre durch Anlagerung an andere Flächen und Einlagerung in Flüssigkeiten (Regen, Nebel), sowie in selteneren Fällen auch durch Übergang in die Gasphase (Verbrennung). Während ihrer Lebenszeit interagieren sie in der Atmosphäre mit anderen Gasen und Feststoffen, vor allem aber mit Flüssigkeiten, hauptsächlich dem Wasser, aber auch mit der elektromagnetischen Strahlung. Auf diese Art und Weise beeinflussen sie als Kondensationskerne maßgeblich den atmosphärischen Wasserhaushalt und nehmen Teil an atmosphärisch-chemischen Prozessen. Sie können als Katalysator für fremde chemische Reaktionen dienen, indem sie eine Oberfläche zur Verfügung stellen, an der diese Reaktionen ablaufen können.

Aus wissenschaftlicher Sicht gewann vor allem ihr direkter und indirekter Einfluss auf den globalen Strahlungshaushalt in den letzten zwanzig Jahren immer mehr an Bedeutung. Auch der direkte Einfluss auf den Menschen, z. B. in Form von Gesundheitsgefährdung durch Toxine und Allergene, ist nicht zu vernachlässigen.

Die Interaktion des atmosphärischen Aerosols mit Wasser ist der wohl schwerwiegendste Einfluss, den das Aerosol ausübt. So beschäftigte sich schon AITKEN (1888), einer der Urväter der Aerosolwissenschaften, mit der Frage, wie stark die atmosphärischen Aerosole an dieser Interaktion teilhaben können. Die Idee, dass Aerosole ein unabdingbarer Bestandteil des atmosphärischen Wasserhaushaltes sind, wurde von KÖHLER (1921) vorgebracht.

Die Vorstellung, dass Aerosole über ihre Strahlungswirksamkeit auch das globale Klima beeinflussen können, scheint erst seit den sechziger Jahren in den Mittelpunkt gerückt zu sein, doch stellte schon DOBSON (1936) die Frage nach der Strahlungswirksamkeit atmosphärischer Aerosole im Zusammenhang mit ihrer Fähigkeit zur Interaktion mit dem Wasser. Auch vermutete DOBSON (1936), dass die Aerosole sich nicht uniform bezüglich ihrer Wasserinteraktion verhalten, sondern dass es verschiedene Partikeltypen geben muss. Diese Frage wurde

z. B. von JUNGE (1952a) und TWOMEY (1954) aufgegriffen, jedoch erst WINKLER (1969) und COVERT et al. (1972) belegten diesen Fakt. Später wurde eine Vielzahl immer detaillierter Messungen vorgenommen, in die sich auch diese Arbeit einreihen soll.

Die meisten Messungen beschäftigten sich bislang mit Partikeln mit $d < 1 \mu\text{m}$, oberhalb standen eher grobe Werte zur Verfügung. Hier sollen hingegen auch die größeren Partikel detailliert untersucht werden. Des Weiteren soll in dieser Arbeit Aerosol verschiedener Messstandorte in deren typischen Luftmassen analysiert werden.

Da es sich bei dem atmosphärischen Aerosol um ein komplexes System von Interaktionen handelt, wurde im Laufe der Zeit je nach betrachteter Eigenschaft eine große Zahl von Maßzahlen entwickelt. Dies reicht von grundlegenden Maßzahlen, wie Anzahlkonzentration oder Größenverteilung, bis hin zu sehr speziellen Maßzahlen, wie Lungendepositionswahrscheinlichkeit oder spektralem Streuquerschnitt.

Die hier vorgelegte Untersuchung beschäftigt sich mit Maßzahlen, die die hygroskopischen Eigenschaften des kontinentalen Aerosols betreffen, also seine Art und Weise der Interaktion mit Wasser.

Hierzu wurde zunächst ein vorhandenes System (SoFA-System) zur Messung des wasserlöslichen Volumenanteils des Aerosols weiterentwickelt. Sodann wurden im Rahmen des bmf+t-Projektes 07AF112 sechs mehrwöchige Messkampagnen in Bereichen verschiedener Aerosoltypen durchgeführt: im Sommer 1998 im ruralen Raum in Falkenberg (LACE 98), im Spätwinter, Frühjahr, Sommer und Herbst 1999 im urbanen Raum in Neuherberg (MACE 99) und schließlich im Winter 2000 in frei-troposphärischer Luft auf dem Jungfraujoch (CLACE 2000). Die über 200 während dieser Messkampagnen gewonnenen Aerosolproben wurden anschließend in aufwändiger Laborarbeit analysiert. Ein computergestütztes Auswerteverfahren für die Messergebnisse wurde entwickelt und eingesetzt. Mit den daraus gewonnenen Daten wurde beispielhaft die Sensibilität der physikalischen Aerosolgrößenverteilung für unterschiedlich detaillierte Betrachtungsweisen der hygroskopischen Parameter untersucht. Hierzu wurde ein vorhandenes Wachstumsmodell verändert.

Begriffsklärung

An dieser Stelle sollen noch einige in dieser Arbeit verwendete grundlegende Begriffe geklärt werden, da diese von verschiedenen Autoren mit leicht unterschiedlichen Bedeutungen verwendet werden.

Wenn in dieser Arbeit der Begriff der „hygroskopischen Parameter“ oder „hygroskopischen Eigenschaften“ von Aerosolen verwendet wird, so soll darunter die Art und Weise verstanden werden, wie ein Aerosol mit Wasserdampf und/oder Flüssigwasser interagiert. Die hygroskopischen Parameter werden als Überbegriff gebraucht für die Einzelbegriffe des „hygroskopischen Wachstumsfaktors“, des „wasserlöslichen Volumenanteils“ und des „Aerosol-Flüssigwassergehaltes“.

Der „hygroskopische Wachstumsfaktor“ oder „Aerosol-Wachstumsfaktor“ bezieht sich auf die „Hygroskopizität“ eines Aerosols, also seine Eigenschaft, in Abhängigkeit von der Umgebungfeuchte Wassermoleküle aus der Gasphase anzulagern. Er wird üblicherweise als Faktor angegeben, da er beschreibt, auf welches Vielfache die Größe eines Aerosolpartikels bei einer vorher definierten Feuchteerhöhung anwächst. In diesem Zusammenhang bedeutet „hydrophil“ stark hygroskopisch – das Partikel lagert also vergleichsweise viel Wasser an –, wohingegen „hydrophob“ schwach oder gar nicht hygroskopisch bedeutet.

Der „wasserlösliche Volumenanteil“ bezeichnet denjenigen Anteil am Gesamtvolumen eines Aerosolpartikels, der in flüssigem Wasser löslich ist. Hierbei wird das Aerosol in trockenem Zustand betrachtet.

Der „Aerosol-Flüssigwassergehalt“ bezeichnet schließlich die Masse oder das Volumen an flüssigem Wasser, das an einem Aerosolpartikel angelagert ist, bzw. – sofern das Aerosol als Lösungstropfen vorliegt – die Menge des Lösungsmittels. Der Flüssigwassergehalt ist im allgemeinen abhängig von der relativen Feuchte. Üblicherweise wird Kristallwasser – sofern unterscheidbar – nicht dem Flüssigwassergehalt zugerechnet.

Ein großer Teil der wasserlöslichen Stoffe in der Atmosphäre ist auch hydrophil (vor allem Salze), häufig sogar ein derart großer Anteil, dass das hygroskopische Verhalten des Gesamtaerosols gänzlich durch ihre Anwesenheit erklärt werden kann (SWIETLICKI et al., 1999). Doch ist dies nicht zwingend notwendig: so gibt es Stoffe (z. B. biologische Partikel; REPONEN et al., 1996), die durchaus in der Lage sind, Wassermoleküle anzulagern, jedoch nicht löslich sind. Andere wiederum (z. B. Zuckerarten und andere organische Stoffe; VARGA et al., 2001) sind sehr gut löslich und hydrophil, doch ist ihre Wasseraufnahmerate so gering, dass sie für atmosphärische Prozesse als kaum hygroskopisch bzw. hydrophob angesehen werden können.

Ein anderer Begriffskomplex, der häufig im Zusammenhang mit der Betrachtung des wasserlöslichen Volumenanteils verwendet wird, ist der „Mischungszustand“ mit seinen Ausprägungen „interner“ und „externer Mischung“. Zwar ist der Mischungszustand nicht zwingend an die hygroskopischen Parameter gebunden, doch hat man an Hand dieser zuerst festgestellt, dass nicht alle Aerosolpartikel hygroskopisch (und damit auch chemisch) uniform sind.

In dieser Arbeit soll der Begriffskomplex des Mischungszustandes ausschließlich auf die hygroskopischen Eigenschaften bezogen werden.

Der Begriff des Mischungszustandes bezieht sich in jedem Fall auf ein Aerosol, das aus unterschiedlichen (z. B. chemischen) Komponenten besteht. Im Falle der „vollständigen internen Mischung“ beinhaltet jedes Aerosolteilchen alle Komponenten, und zwar im gleichen Verhältnis. Im Fall der „vollständigen externen Mischung“ besteht jedes Aerosolteilchen aus einer einzigen Komponente. Es existieren dafür dann unterschiedliche Aerosolteilchen (in Größe und Anzahl), so dass in der Summe das Verhältnis der Komponenten gewahrt bleibt. Dieses Konzept der vollständigen internen bzw. externen Mischung wurde von JUNGE (1950) beschrieben. WINKLER (1973) definierte dann eine Maßzahl zur Beschreibung der Zustände zwischen den beiden Extremen.

Da man anfangs hauptsächlich größere Mengen an Aerosol sammeln musste – z. B. durch Filterprobenahme – und diese (z. B. chemisch) als Gesamtmasse untersuchte, war eine Unterscheidung nicht zu treffen. So sah JUNGE (1950) auch das atmosphärische Aerosol als ausschließlich intern gemischt an. Später erkannte man, dass es einzelne Partikel unterschiedlicher hygroskopischer Eigenschaften geben muss (COVERT et al., 1972; WINKLER, 1973). Detailliertere Messungen unter verschiedenen Bedingungen haben dann gezeigt, dass der Mischungszustand des atmosphärischen Aerosols kein konstanter Wert ist: so sahen AHR et al. (1989) und TEN BRINK und VEEFKIND (1995) das Aerosol – zumindest bezüglich eines Größenbereichs – eher in interner Mischung vorliegen, wogegen z. B. für AHLBERG et al. (1978) und COVERT und HEINTZENBERG (1984) und auch die hier durchgeführten Messungen das Aerosol überwiegend als extern gemischt gilt.

Im weiteren Verlauf soll aber auf die Benutzung des Begriffs des Mischungszustandes möglichst verzichtet werden, da dieser nur in Bezug auf den gesamten Aerosolkörper sinnvoll ist. In dieser Arbeit ist es daher kaum möglich, ihn sinnvoll zu bestimmen, da gröbenseparierte Proben betrachtet werden: Selbst wenn man den Mischungszustand für eine einzelne Partikelgröße bestimmen würde, ist es trotzdem nicht möglich auf einen aussagekräftigen Gesamtwert

rückzuschließen, da ein Gewichtungsfaktor der einzelnen Größen nicht zwingend an einem Parameter (Volumen, Masse, Anzahl, hygroskopische Aktivität) festzumachen ist.

Im folgenden werden häufig die Begriffe „Aitkenpartikel“, „große und Riesenpartikel“ verwendet. Diese beziehen sich auf die Partikelgröße: als Aitkenpartikel werden Partikel mit $d < 200$ nm bezeichnet, als große Partikel solche mit $200 \text{ nm} < d < 2 \text{ }\mu\text{m}$, und schließlich als Riesenpartikel alle mit $d > 2 \text{ }\mu\text{m}$.

Der Begriff „Akkumulationsbereich“ ($100 \text{ nm} < d < 1 \text{ }\mu\text{m}$) hingegen hat einen genetischen Aspekt: sofern keine weitere Partikelproduktion stattfindet, akkumuliert in diesem Bereich atmosphärisches Aerosol auf Grund der hier schlechten Effizienzen der Ausscheidungsprozesse (einzig die Ausscheidung durch Regenprozesse ist im Akkumulationsbereich effizient; diese findet jedoch vergleichsweise selten statt). Kleinere Partikel ($d < 100$ nm) koagulieren und wachsen in den Akkumulationsbereich hinein. Größere Partikel ($d > 1 \text{ }\mu\text{m}$) können zerkleinert werden und gelangen so in den Akkumulationsbereich. Die Partikel des Akkumulationsbereichs haben somit die längste Lebenszeit in der Atmosphäre.

In der vorliegenden Arbeit wird unterschieden zwischen den Begriffen „Partikeltyp“ und „Partikelklasse“. Als Partikeltypen werden Gruppen von Partikeln bezeichnet, die sich durch ein auffällig gehäuftes Auftreten eines bestimmten Merkmals von anderen Aerosolen unterscheiden. Dagegen basiert eine Partikelklasse auf der festen – nach angegebenen Kriterien vorgenommenen – Einteilung von Partikeln an Hand eines Merkmals. Konkret wird hier von Partikeltypen und Partikelklassen bezüglich des löslichen Volumenanteils als Merkmal gesprochen: die Partikeltypen treten als charakteristische Häufung von Aerosolen mit einem schmalen Variationsbereich unterschiedlicher löslicher Volumenanteile auf; in einer Partikelklasse dagegen werden z. B. alle Partikel mit einem löslichen Volumenanteil unter 25 % zusammengefasst.

Der Begriff eines Partikeltyps darf nicht verwechselt werden mit dem Begriff des „Aerosoltyps“: hiermit wird die charakteristische Gesamtheit von Aerosolpartikeln bezeichnet, die typischerweise mit einem sie prägenden Raum assoziiert werden: als Beispiel können hier der rurale oder urbane Aerosoltyp genannt werden.

1.1 WARUM WERDEN HYGROSKOPISCHE PARAMETER GEMESSEN?

Die Gründe für die Beschäftigung mit den hygroskopischen Parametern des atmosphärischen Aerosols lassen sich bisher im Wesentlichen in vier Kategorien einteilen: ihr Einfluss auf den direkten globalen Strahlungsantrieb und auf die terrestrische Sichtweite, ihr Einfluss auf Wolkenprozesse und damit ihr indirekter Strahlungsantrieb, ihr direkter Einfluss auf den Menschen in Form von modifizierter Lungendeposition und schließlich ihr Einfluss auf die Artefaktbildung bei Aerosolmessungen.

Da sowohl die Auswirkungen der hygroskopischen Parameter des Aerosols als auch die Zusammensetzung der Aerosolpartikel bezüglich dieser Parameter von der betrachteten Partikelgröße abhängig sind, ist es sinnvoll, die hygroskopischen Parameter mit möglichst guter Größenauflösung zu bestimmen.

Der direkte Strahlungsantrieb

Aerosole in der Atmosphäre beeinflussen die Strahlungsbilanz und damit die globale Temperaturverteilung: im kurzwelligen Bereich streut Aerosol hauptsächlich solare Strahlung in den Weltraum zurück, im langwelligen Bereich absorbiert es terrestrische Strahlung (SCHWARTZ, 1996). Der erste Effekt kühlt die Atmosphäre, der letzte erwärmt sie. Da die optische Dicke des Aerosols im langwelligen Bereich meist geringer ist als im kurzwelligen Bereich, ging man anfangs davon aus (CHARLSON et al., 1991; SCHWARTZ, 1996), dass Aerosol generell einen kühlenden Effekt auf die Atmosphäre hat.

Spätere Untersuchungen ergaben dann, dass es von der chemischen Zusammensetzung (WEST et al., 1998; BUSECK und PÓSFAL, 1999; CHAZETTE und LIOUSSE, 2001) und dem atmosphärischen Wirkungsort (HAYWOOD und RAMASWAMY, 1998; KIRKEVÅG et al., 1999) der Aerosolpartikel abhängig ist, ob sie eine kühlende (z. B. Sulfataerosole) oder eine wärmende (z. B. schwarze Kohlenstoff-Aerosole) Wirkung haben.

Die zusätzliche Abhängigkeit der Strahlungswirksamkeit der Aerosole von der Luftfeuchte wurde schon früh (PILAT und CHARLSON, 1966) erkannt. So wurde u. a. auch von HÄNEL (1970 und 1976) ein Modell zur Berechnung des Einflusses der Feuchte vorgestellt, das später von SLOANE (1984) verfeinert wurde. Die Frage nach dem Einfluss auf den globalen Strahlungsantrieb wurde allerdings erst von HEGG et al. (1993) untersucht. Kurz darauf gab es dann eine größere Anzahl von Arbeiten, die sich mit diesem Thema beschäftigten (BERTRAND und VAN YPERSELE, 1997; FASSI-FIHRI et al., 1997; MALM und KREIDENWEIS, 1997; KOLOUTSOU-VAKAKIS et al., 1998; KIRKEVÅG et al., 1999; KAY und BOX, 2000).

Es scheint sich in diesen Untersuchungen herauszukristallisieren, dass der Mischungszustand selbst auf die Strahlungsbilanz nur einen sehr geringen Einfluss hat (FASSI-FIHRI et al., 1997; MALM und KREIDENWEIS, 1997; KIRKEVÅG et al., 1999), wohl aber die Veränderung der Aerosolpartikel mit der Luftfeuchte (KIRKEVÅG et al., 1999; KAY und BOX, 2000). Hier sind naturgemäß die hydrophilen Partikel stärker betroffen als die hydrophoben (KIRKEVÅG et al., 1999). Ob die detaillierte Berechnung der Veränderung bedeutsam ist, darüber sind die Meinungen geteilt: so ist nach MALM und KREIDENWEIS (1997) die genaue Betrachtung des Feuchtwachstums nicht notwendig, wogegen BERTRAND und VAN YPERSELE (1997) und KOLOUTSOU-VAKAKIS et al. (1998) diese als wichtig erachten.

Im Allgemeinen scheint man nun davon ausgehen zu können, dass die erwärmende Wirkung des Aerosols, die meist durch hydrophobe Partikel zustandekommt (z. B. Ruß), wenig von der Feuchte abhängig ist, wohingegen die kühlende Wirkung überwiegend den hydrophilen Partikeln (z. B. Sulfaten) zuzuschreiben ist und somit mit der Luftfeuchte variiert. Jedoch haben z. B. HEINTZENBERG et al. (2001) durch den Fund hydrophober, aber Strahlung nicht absorbierender Partikel gezeigt, dass dieses Schema nicht immer gültig ist.

Für den direkten Strahlungsantrieb sind also die hier durchgeführten Messungen in sofern bedeutsam, als die ermittelten hygroskopischen Parameter für verschiedene Aerosoltypen mittels hygroskopischer Wachstumsmodelle in globale Strahlungsmodelle mit einbezogen werden können.

Sichtweiteveränderungen

Ähnlich der globalen Strahlungsbilanz wird auch der meteorologische Parameter der horizontalen Sichtweite durch das Wachstum der Aerosole mit der Luftfeuchte beeinflusst. Anfangs waren diesbezügliche Untersuchungen vor allem für den militärischen Einsatz interessant. Erste Arbeiten wurden von WRIGHT (1939) durchgeführt, der feststellte, dass unterhalb von 70 % relativer Luftfeuchtigkeit die Beeinflussung der Sichtweite durch die Luftfeuchte zu vernachlässigen ist. Später wurde dann von KASTEN (1968) ein Formelsatz zur Berechnung der Veränderung der spektralen Transmission in Abhängigkeit von der Luftfeuchte entwickelt. HÄNEL (1971) stellte ein Modell zur Vorhersage der Sichtweite und zur Abschätzung der Sichtweite in Kenntnis eines gegebenen Aerosoltyps als Funktion der relativen Feuchte vor.

Auch heute noch bleibt der Parameter Sichtweite interessant: so haben LEE und SEQUIERA (2002) diesen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteils in Hong Kong bestimmt.

Auch die hier vorgelegten Untersuchungsergebnisse könnten im Rahmen eines Modells – ähnlich dem von HÄNEL (1971) – zur Abschätzung der Sichtweite eingesetzt werden.

Wolkenprozesse

Aerosole interagieren mit dem Wasser in der Atmosphäre und nehmen somit Einfluss auf die Wolkenprozesse, werden aber auch von diesen verändert. Ihr wesentlicher Effekt ist, als Kondensationskerne für Wolkentropfen zu wirken.

Die Eigenschaft der Aerosolpartikel, als Kondensationskern zu dienen, ist von ihren hygroskopischen Eigenschaften und ihrer Größe abhängig: Auf Grund des Kelvin-Effektes (THOMSON, 1870) können bei typischen atmosphärischen Übersättigungen Wolkentropfen nicht aus reinem Wasser gebildet werden, sondern es ist eine Erniedrigung des Sättigungsdampfdrucks nötig (KÖHLER, 1921), die üblicherweise durch Lösung von Salzen aus Aerosolen geschieht. KÖHLER (1931) entwickelte hierzu eine Rechenvorschrift in Form der nach ihm benannten Köhler-Kurve, die bis heute mit geringen Modifikationen (z. B. HOWELL, 1949; WEXLER und GE, 1998) verwendet wird.

Je größer und je hygroskopischer ein Aerosolpartikel nun ist, umso früher wird er zum Wolkentropfen aktiviert. Schon KÖHLER (1931) erkannte, dass im Grenzbereich der Aktivierung die Hygroskopizität des Partikels der ausschlaggebende Faktor ist: ab einer bestimmten Partikelgröße – abhängig von der vorhandenen Übersättigung – werden alle Partikel aktiviert, unterhalb dieser Partikelgröße ist die Aktivierungsgrenze stark von der Hygroskopizität abhängig (AHR et al., 1989; GIERAY et al., 1997; SCHWARZENBOECK et al., 2000). Dieser Einfluss ist vor allem deswegen bedeutsam, weil die Partikelkonzentration mit zunehmender Partikelgröße stark abnimmt (JAENICKE, 1988), also sehr viele Partikel durch eine geringe Erniedrigung der Aktivierungsgrenze aktiviert werden können. Zwar kann es auch dazu kommen, dass sich durch eine erhöhte Hygroskopizität der Aerosolpartikel weniger Wolkentropfen bilden, dann nämlich, wenn nur wenig Wasserdampf vorhanden ist und die Partikel nicht bis auf Wolkentropfengröße heranwachsen können, doch sind dies Ausnahmen (KORHONEN et al., 1996a).

Die naheliegende Vermutung, dass Aerosole mit identischer Größenverteilung in Abhängigkeit von ihrer Hygroskopizität unterschiedliche Wolkentropfenspektren erzeugen, wurde von z. B. von FITZGERALD (1974) und KULMALA et al. (1996) bestätigt. Weiterhin wurde von beiden genannten sowie von EICHEL et al. (1996), FASSI-FIHRI et al. (1997) und BRINKMANN et al. (2001) auch gezeigt, dass es für ein Wolkentropfenspektrum nicht unerheblich ist, ob alle vorhandenen Partikel die gleiche Hygroskopizität besitzen oder Partikel unterschiedlicher hygroskopischer Eigenschaften vorhanden sind.

Abschließend kann man festhalten, dass bei Vorhandensein überwiegend vieler kleiner hygroskopischer Partikel sich ein von kleinen Tropfen dominiertes Wolkenspektrum entwickelt (KORHONEN et al., 1996a; KULMALA et al., 1996), in dem sich somit wenige niederschlagsfähige Tropfen gebildet haben. Die Anwesenheit überwiegend hydrophober und somit nur weniger hydrophiler Partikel oder sehr großer Partikel führt hingegen eher zu niederschlags-trächtigen Wolken mit großen Tropfen (FITZGERALD, 1974; LEVIN et al., 1996; WURZLER et al., 1997).

Die hier präsentierten größen aufgelösten Daten können – ähnlich wie von EICHEL et al. (1996) durchgeführt – im Rahmen eines Wolkenmodells zur besseren Vorhersage der Wolkentropfen-Spektren eingesetzt werden.

Wie schon oben erwähnt, wird durch die Inkorporierung des Aerosols in den Wolken natürlich auch das Aerosol selbst verändert. Im statistischen Mittel durchlaufen Aerosolpartikel während ihrer Lebenszeit drei Wolkenzyklen (PRUPPACHER und JAENICKE, 1995). Da die Wolkentropfen irreversibel lösliche Gase aus der Luft aufnehmen, bleiben diese nach Abtrocknung der Wolken in Form von Salzen an den Aerosolpartikeln angelagert (z. B. KORHONEN et al., 1996b). Deshalb sind ein großer Teil der in der Atmosphäre angetroffenen Aerosolpartikel Mischpartikel (ANDREAE et al., 1986), wie schon JUNGE (1950) vermutete.

Im Allgemeinen erhöht daher die Wolkenprozessierung den wasserlöslichen Anteil der Aerosole (GIERAY et al., 1997; KRÄMER, 1998; DESBOEUFs et al., 2001), wobei vor allem die Parameter der letzten vorangegangenen Prozessierung maßgeblich sind (DESBOEUFs et al., 2001). Am stärksten werden hierdurch naturgemäß die kleinsten aktivierten Partikel verändert, da diese im Verhältnis zu ihrer Anfangsmasse die größte Menge an wasserlöslichem Material aufnehmen, wogegen große Partikel sich nur wenig verändern (KRÄMER et al., 2000).

Der indirekte Strahlungsantrieb

Der indirekte Strahlungsantrieb – also die Beeinflussung des globalen Klimas auf Grund durch Aerosole veränderter Wolkenprozesse – wird zur Zeit als einer der bedeutendsten, aber auch am schlechtesten verstandenen Einflussfaktoren des Aerosols auf das Klima diskutiert (RAMASWAMY et al., 2001). Hierbei wird unterschieden in den ersten indirekten Strahlungsantrieb – auch Twomey-Effekt nach TWOMEY (1974 und 1977) – und in den zweiten indirekten Strahlungsantrieb (RAMASWAMY et al., 2001). Beide Effekte wirken kühlend auf die Atmosphäre.

Eine Zunahme der Aerosolkonzentration und damit eine Erhöhung der Kondensationskern-Konzentration bewirkt eine Verteilung des vorhandenen Wasserdampfes auf eine größere Anzahl von Wolkentropfen. Diese Wolkentropfen sind zwangsweise kleiner.

Als erster indirekter Effekt wird die Tatsache bezeichnet, dass diese größere Anzahl von kleineren Tropfen der Wolke eine erhöhte Albedo verschafft, somit die Atmosphäre gekühlt wird (TWOMEY, 1977; BOTT, 1997). Auch der zweite indirekte Effekt resultiert aus den veränderten Tropfenspektren: er besteht eigentlich aus mehreren Effekten, nämlich einer – auf Grund der verringerten Tropfengröße – verringerten Niederschlagsfähigkeit und damit erhöhten Lebensdauer der Wolken, daraus folgend einer Erhöhung des mittleren Flüssigwasser-gehaltes der Atmosphäre (ALBRECHT, 1989) und schließlich einer Erhöhung der Mächtigkeit der Wolken (PINCUS und BAKER, 1994).

Eine Veränderung der hygroscopischen Eigenschaften des Aerosols beeinflusst diese Strahlungsantriebe durch Veränderung der Wolkenkondensationskern-Konzentration nun zusätzlich (siehe auch vorangegangenes Kapitel): so haben KULMALA et al. (1996) gezeigt, dass eine erhöhte Hygroscopizität der Aerosolpartikel durch eine erniedrigte Aktivierungsgrenze für Wolkenkondensationskerne die indirekten Effekte der Kühlung verstärkt.

Daten aus Messungen der hygroscopischen Eigenschaften, wie sie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, können also zur Verbesserung von Klimamodellen unter Berücksichtigung der Wolkenpopulationen eingesetzt werden.

Lungendeposition

Durch die Veränderung der Größe der Aerosole mit der Luftfeuchtigkeit wird ihre Depositionsfähigkeit im menschlichen Atemtrakt beeinflusst. So können z. B. einerseits Partikel, die auf Grund ihrer Größe ohne Wachstum nur mit geringer Effizienz in der Lunge abgeschieden

würden, durch ein Anwachsen ihre Abscheideeffizienz vervielfachen; andererseits können Partikel, die im unveränderten Zustand in den Alveolen deponiert würden, durch ihr Wachstum schon im Rachenraum abgeschieden werden (HEYDER, 1997). In diesem Zusammenhang hat FERRON (1977) ein Wachstumsmodell für den menschlichen Atemtrakt vorgestellt, in dem ähnlich wie bei BRODAY und GEORGOPOULOS (2001) die Deposition von Aerosol in Abhängigkeit von seinen hygroscopischen Eigenschaften untersucht wird.

Die in dieser Arbeit erhobenen Daten könnten im Rahmen von Modellrechnungen dazu dienen, von verschiedenen atmosphärischen Aerosoltypen die Deponierbarkeit im Atemtrakt abzuschätzen.

Artefakte in der Aerosolmesstechnik

Die durch die hygroscopischen Parameter verursachte Artefaktbildung in der Aerosolmesstechnik besteht im wesentlichen aus zwei Effekten: zum einen ist der optische Brechungsindex der Aerosole von ihrer Zusammensetzung abhängig, zum andern können hygroscopische Aerosole ihre Größe verändern, sobald sich die Umgebungsfeuchte ändert.

YOO et al. (1996) haben für optische Aerosolspektrometer die untere Erfassungsgrenze in Abhängigkeit vom Brechungsindex – der unter anderem vom wasserlöslichen Volumenanteil beeinflusst wird – untersucht und herausgefunden, dass sich diese untere Erfassungsgrenze um bis zu 10 % verändern kann.

Der bedeutendere Einfluss auf die Aerosolmesstechnik dürfte aber vom Partikel-Feuchtwachstum ausgehen: In fast allen Aerosolmessgeräten werden die Partikel durch einen Unterdruck und den daraus folgenden Luftstrom in das Gerät gebracht; weiterhin nutzen einige gängige Aerosolmessgeräte (optische Teilchenzähler, aerodynamische Partikelspektrometer) Düsen zur Konzentration des Aerosol-beladenen Luftstrahls in das Messvolumen. Durch diese adiabatische Expansion, die von dem erzeugten Unterdruck bzw. der hinter den Düsen stattfindenden Entspannung des Gases verursacht wird, kommt es zur Abkühlung der Luft und somit zur Erhöhung der relativen Luftfeuchte: die Aerosolpartikel können in kürzester Zeit ihre Größe ändern. YANG (1999) hat z. B. für optische Teilchenzähler gefunden, dass durch diesen Effekt – je nach betrachteten Typs der Aerosolgrößenverteilung – ein Fehler in der Partikelkonzentration von bis zu 45 % auftreten kann. Andererseits kann gerade dieser Effekt aber auch zur Konstruktion eines Teilchenzählers für hygroscopische Teilchen verwendet werden (YANG, 1999).

Die hier in der Arbeit erhobenen Daten könnten also dazu verwendet werden, einen geräte-spezifischen, vom Aerosoltyp abhängigen Messfehler abzuschätzen oder zu korrigieren.

1.2 MESSMETHODEN UND MESSUNGEN: STAND DER FORSCHUNG

Im Folgenden soll ein kurzer Abriss über die Methoden gegeben werden, die zur Messung der hygroskopischen Parameter des Aerosols benutzt werden.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Bestimmung des wasserlöslichen Volumenanteils. Eng verknüpft jedoch mit der Messung des wasserlöslichen Volumenanteils sind Messungen des hygroskopischen Wachstumsfaktors. Auch Messungen des Aerosol-Flüssigwasser-gehaltes stehen zumindest methodisch im Zusammenhang mit den hier durchgeführten Messungen. Daher sollen im folgenden methodischen Teil Verfahren zu primärer Messung aller genannten hygroskopischen Parameter besprochen werden.

Im Anschluss daran wird eine aus der Literatur zusammengestellte Übersicht über die bisherigen Messergebnisse gegeben.

Da partikelgrößen- und ortsabhängige Variationen der hygroskopischen Parameter sich sowohl im wasserlöslichen Volumenanteil als auch im hygroskopischen Wachstumsfaktor niederschlagen – somit Charakteristika gleichermaßen erkennbar bleiben –, soll auch der Wachstumsfaktor hier besprochen werden.

1.2.1 MESSMETHODEN ZUR BESTIMMUNG DES WASSERLÖSLICHEN VOLUMENANTEILS VON AEROSOLEN

Im Laufe der Zeit hat man mit verschiedenen Methoden versucht, den wasserlöslichen Volumenanteil bzw. den hygroskopischen Wachstumsfaktor von atmosphärischen und künstlichen Aerosolen zu bestimmen. Im Folgenden wird daher die Vielzahl der Messmethoden kurz besprochen. In der anschließenden tabellarischen Zusammenstellung (Tab. 1) wird kritisch auf die Problembereiche der einzelnen Methoden hingewiesen, um u. a. die schwierige Vergleichbarkeit der Ergebnisse aufzuzeigen.

Elektrische Mobilität in Abhängigkeit von der Feuchte (JUNGE, 1952b)

Aerosolpartikel durchströmen in einem Luftstrom variabler definierter Feuchte einen Zylinderkondensator. An diesem Kondensator wird Abhängigkeit von der relativen Feuchte ein elektrischer Strom gemessen, der durch die Abscheidung geladener Aerosolpartikel erzeugt

wird. Die Spannung am Kondensator wird dabei so gering gehalten, dass dieser ständig im ohmschen Bereich operiert. Dieser Ionenstrom ist abhängig von der elektrischen Mobilität und somit von der Größe der Partikel. Hieraus kann also auf den Wachstumsfaktor der Partikel zurückgeschlossen werden. Mit Annahmen über die chemische Zusammensetzung könnte mittels eines hygroskopischen Wachstumsmodells auch der wasserlösliche Volumenanteil bestimmt werden.

Phasenübergang in Abhängigkeit von der Feuchte (TWOMEY, 1953)

Aerosolpartikel werden auf Spinnweben (siehe dazu DESSENS, 1949) gesammelt. Anschließend wird ihre Größe im Lichtmikroskop unter sich ändernder relativer Feuchte betrachtet. Aus der Feuchte, bei der der Phasenübergang stattfindet, wird durch Vergleich mit reinen Salzteilchen unter Annahme der chemischen Zusammensetzung der wasserlösliche Volumenanteil abgeschätzt.

Ermittlung des wasserlöslichen Anteils durch Dialyse (MOSSOP, 1963; TANAKA, 1980)

Aerosolpartikel werden auf Oberflächenfiltern gesammelt und im Raster-Elektronenmikroskop untersucht. Anschließend wird der Filter mit der Unterseite in Kontakt mit destilliertem Wasser oder einer verdünnten Lösung gebracht. Da der Filter für Wasser permeabel ist, werden die wasserlöslichen Anteile gelöst und diffundieren in die Flüssigkeit. Anschließend wird der Filter ein zweites Mal im Raster-Elektronenmikroskop untersucht. An Hand der Differenz der Partikelgrößen nach und vor der Dialyse kann der wasserlösliche Volumenanteil ermittelt werden.

Während diese Untersuchungen von TANAKA (1980) eher qualitativ durchgeführt wurden, analysierte OKADA (1983b) einzelne Partikel vor und nach der Dialyse. Um das Partikelvolumen im Raster-Elektronenmikroskop quantifizierbar zu machen, wurde eine Metallbeschichtung der Partikel aus schrägem Winkel vorgenommen; aus der Länge des durch den Partikel geworfenen Schattens wurde auf die im Raster-Elektronenmikroskop nicht erfassbare „Partikelhöhe“ zurückgeschlossen.

Gravimetrische Messung der Wasseranlagerung (WINKLER, 1969)

Partikel werden durch Impaktoren gröbensepariert bei definierter Feuchte auf Folien gesammelt. Die Masse der Aerosolpartikel zusammen mit dem angelagerten Wasser wird in Abhängigkeit von der relativen Feuchte durch Wägung mit einer Stabfederwaage bestimmt. Über

ein Wachstumsmodell könnte aus diesen Daten unter Annahme der chemischen Zusammensetzung der wasserlösliche Volumenanteil abgeschätzt werden.

Bestimmung der Wasseranlagerung mittels Nephelometrie (COVERT et al., 1972)

Aerosol wird aus der Umgebung angesaugt. Die Trägerluft wird – zur Konditionierung auf verschiedene definierte Feuchten – geregelt mit feuchter bzw. trockener Luft gemischt. Die Größenveränderung der Partikel durch Wasseranlagerung wird nun mit Hilfe eines integrierenden Nephelometers quasi-kontinuierlich in-situ untersucht. Diese Art der Messung liefert eine hohe Zeitauflösung im Minutenbereich (WINKLER et al., 1981). Allerdings weisen WINKLER et al. (1981) darauf hin, dass Artefakte durch Hystereseeffekte auftreten können: da wegen auftretender Inhomogenitäten bei der Feuchteconditionierung durch die Luftmischung nicht bekannt ist, ob die betrachteten Aerosolpartikel in gelösten oder auskristallisiertem Zustand vorliegen, können bei gleicher Feuchte höhere oder geringere Wassermengen an die Partikel angelagert sein. Aus den Nephelometriedaten könnte über ein Wachstumsmodell unter Annahme der chemischen Zusammensetzung der wasserlösliche Volumenanteil abgeschätzt werden.

HTDMA (LIU et al., 1978)

Bei den Messungen mit dem HTDMA (Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer) wird Aerosol mit Luft definierter Feuchte durch einen ersten DMA (Differential Mobility Analyzer) nach dem Kriterium der elektrischen Mobilität quasi-monodispers separiert. Dieses Aerosol wird anschließend – je nach Intention der Messung: Wachstumsfaktor oder Aerosol-Flüssigwassergehalt – befeuchtet oder getrocknet. Die auf Grund der Befeuchtung geänderte Größenverteilung wird mittels eines zweiten DMA aufgenommen. Aus der Differenz zur Ursprungsgröße kann ein Spektrum von hygroskopischen Wachstumsfaktoren bzw. der Aerosol-Flüssigwassergehalt bestimmt werden. Unter Annahmen über die chemische Zusammensetzung des Aerosols kann mit Hilfe eines hygroskopischen Wachstumsmodells der wasserlösliche Volumenanteil abgeschätzt werden.

Zur Erweiterung dieser Tandem-Methode hin zu größeren Partikeln wurde von LEINERT und WIEDENSOHLER (2001) ein Gerät konzipiert, bei dem die Bestimmung der feuchten Größenverteilung mit einem aerodynamischen Partikelspektrometer anstelle eines DMA erfolgt.

Außerdem wurde von JUOZAITIS et al. (1993) eine weitere Tandem-Methode entwickelt, bei der die Separierung und Klassifikation des Aerosols mittels zweier EAC (Electrostatic Aerosol Classifier) an Stelle der DMA erfolgt.

Messung der kritischen Übersättigung (ALOFS et al., 1989)

Luftgetragenes Aerosol wird getrocknet und anschließend mittels eines elektrostatischen Aerosolklassifizierers quasi-monodispers separiert. Dieser Aerosolstrom wird in einer Nebelkammer auf Wasserdampfsättigung befeuchtet. Anschließend wird die Feuchte so langsam in den Übersättigungsbereich hinein erhöht, dass die Partikel im Gleichgewicht mit der Umgebungfeuchte bleiben. Mittels eines optischen Teilchenspektrometers wird ständig die Größenverteilung der sich bildenden Nebeltropfen – und somit der Anteil der aktivierten Partikel – aufgenommen. So kann für die untersuchten Partikel eine Verteilung kritischer Übersättigungen gemessen werden. Aus diesen kritischen Übersättigungen wird unter Annahmen über die chemische Zusammensetzung der Partikel der wasserlösliche Volumenanteil ermittelt.

Messung der wasserlöslichen Volumenanteils mittels der SoFA-Methode (EICHEL, 1994)

Die SoFA (Water-Soluble Fraction of Large and Giant Atmospheric Particles)-Methode ist die in dieser Arbeit eingesetzte und weiterentwickelte Messmethode (siehe dazu Kap. 2.1). Hierbei wird atmosphärisches Aerosol durch Impaktoren quasi-monodispers auf Probenträgern abgeschieden, anschließend werden die Partikel in Lösung gebracht und die Größe der unlöslichen Residualkerne bestimmt. Aus der Differenz zwischen der ursprünglichen Partikelgröße und der Größe der Residualkerne kann innerhalb einer Partikelgröße ein Spektrum verschiedener löslicher Volumenanteile bestimmt werden.

Messung von Wasseranlagerung mittels β -Strahlenabsorption (SPEER et al., 1997)

Aerosol wird auf einem Filter gesammelt. Die Masse des Aerosols auf dem Filter wird in einer Klimakammer durch β -Strahlenabsorption bei unterschiedlichen Luftfeuchten bestimmt. Somit kann der Aerosol-Flüssigwassergehalt in Abhängigkeit von der Luftfeuchte bestimmt werden. Auch könnte über ein Wachstumsmodell unter Annahme der chemischen Zusammensetzung aus diesen Massenzuwachskurven der wasserlösliche Volumenanteil abgeschätzt werden.

Messung der von Aerosol absorbierten Wasserdampfmenge (LEE und HSU, 1998)

Aerosolpartikel mit Trägerluft bekannter Feuchte werden mit Reinluft definierter variabler Feuchte gemischt. Anschließend werden die Aerosolpartikel mitsamt dem angelagerten Wasser aus dem Gasstrom entfernt. Durch Vergleich des Wasserdampfgehaltes des Mess-Gasstroms mit einem Referenzstrom wird die entfernte Wassermasse – somit der Aerosol-Flüssigwassergehalt – in Abhängigkeit von der Feuchte bestimmt. Über ein Wachstumsmodell könnte unter Annahme der chemischen Zusammensetzung hieraus auch der wasserlösliche Volumenanteil abgeschätzt werden.

Messung trockener und feuchter Partikelmasse mittels eines TEOM (ROGERS et al., 1998)

Mittels eines TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) wird die aktuelle Massenkonzentration des feuchten Aerosols bestimmt. Die Massenkonzentration des trockenen Aerosols wird entweder mittel eines zweiten beheizten Gerätes oder intervallweise mit dem selben Gerät bestimmt. Aus der Differenz der Messwerte kann das aktuell am Aerosol angelagerte flüssige Wasser quasi kontinuierlich bestimmt werden. Über ein Wachstumsmodell könnte unter Annahme der chemischen Zusammensetzung hieraus auch der wasserlösliche Volumenanteil abgeschätzt werden.

Abschätzung des wasserlöslichen Volumenanteils auf Grund chemischer Untersuchungen

Viele Autoren habe sich des Verfahrens bedient, den wasserlöslichen Volumenanteil durch chemische Untersuchung von – üblicherweise auf Probenträgern gesammeltem – Aerosolpartikeln abzuschätzen. Zur chemischen Analyse kommen Einzelpartikel-analytische (z. B. Elementanalysen im Raster-Elektronenmikroskop) und Massen-analytische Verfahren (z. B. Ionenchromatographie, Kapillaronen-Elektrophorese, protonen-induzierte Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie) zum Einsatz. Im Falle von Elementuntersuchungen wird nach stöchiometrischen Anhaltspunkten auf das Vorhandensein zu erwartender chemischer Verbindungen quantitativ zurückgeschlossen. Aus den direkt oder indirekt ermittelten Anteilen chemischer Verbindungen und deren bekannter Löslichkeit wird ein löslicher Gesamtanteil berechnet.

Abschließend in dieser Aufzählung sei noch eine Methode von MARTINSSON et al. (1992) erwähnt, die primär jedoch nicht der Messung des wasserlöslichen Volumenanteils, sondern der Sammlung von Partikeln geringer Hygroskopizität dient: Hier werden mittels zweier parallel betriebener Impaktoren (trocken und feucht) Partikel nach ihrer Wachstumsfähigkeit

separiert gesammelt. Diese können anschließend chemisch oder mikroskopisch untersucht werden.

Aus dem Überblick in Tab. 1 wird erkenntlich, dass viele Messverfahren – wie auch die in dieser Arbeit eingesetzte SoFA-Methode – nicht in der Lage sind, kontinuierlich oder zumindest quasi-kontinuierlich zu messen. Dies ist als großer Nachteil anzusehen, da vergleichsweise schnell ablaufende Aerosolprozesse damit nicht erfasst werden können. Weiterhin muss sicher bei der Betrachtung des hygroskopischen Wachstumsverhaltens nicht luftgetragener Partikel die atmosphärische Relevanz diesbezüglicher Messungen sorgfältig untersucht werden. Ebenso muss die Berechnung des wasserlöslichen Volumenanteils aus der Hygroskopizität unter Annahme einer chemischen Zusammensetzung kritisch betrachtet werden, da diese chemische Zusammensetzung zwangsweise nur in Form von groben Mittelwerten vorliegt und somit nicht unbedenklich auf den Einzelfall angewendet werden kann. Schließlich ist es mit den meisten Verfahren nicht möglich, bei einer einzelnen Partikelgröße Partikel unterschiedlichen hygroskopischen Verhaltens zu erkennen. Letzteres trifft allerdings auf die hier eingesetzten Verfahren HTDMA und SoFA nicht zu.

Tab. 1 (Seite 24 bis 25): Verschiedene Messverfahren zur Bestimmung des wasserlöslichen Volumenanteils von Aerosolen

Tab. 1: Verschiedene Messverfahren zur Bestimmung des wasserlöslichen Volumenanteils von Aerosolen

Methoden / Beschreibung	Messparameter	Größenbereich ¹	Nachteile
Elektrische Mobilität (JUNGE, 1952b)	Elektrische Mobilität in Abhängigkeit von der Feuchte	$d < 0.1 \mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> – zur Berechnung des wasserlöslichen Volumenanteils sind Annahmen über die chemische Zusammensetzung notwendig – unbekannte Größenseparierung, daher schwierige repräsentative Probenahme – erfasst nur geladene Partikel – nur Bestimmung eines mittleren löslichen Volumenanteils möglich
Phasenübergangsmethode (TWOMEY, 1953)	Feuchte am Deliqueszenzpunkt	$d > 1 \mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> – Annahmen über die chemische Zusammensetzung sind notwendig – schwierige repräsentative Probenahme – zeitaufwändige Auswertung – Partikel nicht luftgetragen – keine kontinuierliche Messung
Dialysetechnik (MOSSOP, 1963; TANAKA, 1980)	wasserlöslicher Volumenanteil	Gesamtaerosol	<ul style="list-style-type: none"> – aufwändige Auswertung – Partikel nicht luftgetragen – keine kontinuierliche Messung
Gravimetrie (WINKLER, 1969)	Massenveränderung in Abhängigkeit von der Feuchte	Gesamtaerosol	<ul style="list-style-type: none"> – zur Berechnung des wasserlöslichen Volumenanteils sind Annahmen über die chemische Zusammensetzung notwendig – Partikel nicht luftgetragen – auf Grund benötigter Partikelmasse grobe Größenauflösung oder lange Integrationszeit – nur Bestimmung eines mittleren löslichen Volumenanteils möglich – keine kontinuierliche Messung
Nephelometrie (COVERT et al., 1972)	Veränderung aerosol-optischer Eigenschaften in Abhängigkeit von der Feuchte	Gesamtaerosol (Hauptanteil bei $0.1 < d < 1 \mu\text{m}$)	<ul style="list-style-type: none"> – zur Berechnung des wasserlöslichen Volumenanteils sind Annahmen über die chemische Zusammensetzung notwendig – Hystereseeffekte auf Grund der Art der Konditionierung (WINKLER et al., 1981). – keine Größenseparierung – Kenntnis der Größenverteilung und der Massenkonzentration notwendig – nur Bestimmung eines mittleren löslichen Volumenanteils möglich
HTDMA (LIU et al., 1978)	Partikelgröße in Abhängigkeit von der Feuchte, Aerosol-Flüssigwassergehalt	$d < 1 \mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> – zur Berechnung des wasserlöslichen Volumenanteils sind Annahmen über die chemische Zusammensetzung notwendig

¹ „Gesamtaerosol“ bezeichnet hier natürlich nicht das tatsächlich in der Atmosphäre vorhandene gesamte Aerosol, die tatsächlich betrachteten Partikelgrößen sind natürlich von der Sammel-/Analysemethode abhängig, werden jedoch nicht genauer spezifiziert

Tab. 1 (Fortsetzung): Verschiedene Messverfahren zur Bestimmung des wasserlöslichen Volumenanteils von Aerosolen

Kritische Übersättigung (ALOFS et al., 1989)	kritische Übersättigung	$d < 0.5 \mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> – zur Berechnung des wasserlöslichen Volumenanteils sind Annahmen über die chemische Zusammensetzung notwendig – nur Bestimmung eines mittleren löslichen Volumenanteils durchgeführt
SoFA-Methode (EICHEL, 1994)	wasserunlöslicher Volumenanteil	$0.4 < d < 4 \mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> – Annahmen über die Partikelstruktur sind notwendig – lange Integrationszeit – aufwändige Auswertung – keine kontinuierliche Messung
β -Strahlenabsorption (SPEER et al., 1997)	Aerosol-Flüssigwassergehalt	Gesamtaerosol	<ul style="list-style-type: none"> – zur Berechnung des wasserlöslichen Volumenanteils sind Annahmen über die chemische Zusammensetzung notwendig – Partikel nicht luftgetragen – keine Größenseparierung – nur Bestimmung eines mittleren löslichen Volumenanteils möglich – keine kontinuierliche Messung
Wasserdampfabsorption (LEE und HSU, 1998)	Aerosol-Flüssigwassergehalt	Gesamtaerosol	<ul style="list-style-type: none"> – zur Berechnung des wasserlöslichen Volumenanteils sind Annahmen über die chemische Zusammensetzung notwendig – keine Größenseparierung (durch Vorauswahl z. B. mit einem DMA aber möglich) – nur Bestimmung eines mittleren löslichen Volumenanteils möglich – keine kontinuierliche Messung
TEOM (ROGERS et al., 1998)	Aerosol-Flüssigwassergehalt	Gesamtaerosol	<ul style="list-style-type: none"> – Gerät ist nicht für notwendigen unbeheizten Betrieb konzipiert, daher sind große Messfehler durch Wasseranlagerung am Filtersubstrat und durch Interaktion mit flüchtigen Organika (ALLEN, 1998) möglich – zur Berechnung des wasserlöslichen Volumenanteils sind Annahmen über die chemische Zusammensetzung notwendig – keine Größenseparierung – nur Bestimmung eines mittleren löslichen Volumenanteils möglich
Abschätzung auf Grund chemischer Untersuchungen	wasserlöslicher Volumenanteil	abhängig von Probenahme	<ul style="list-style-type: none"> – zur Berechnung des wasserlöslichen Volumenanteils sind Annahmen über die Abhängigkeit der Wasserlöslichkeit von der chemischen Zusammensetzung notwendig – Partikel üblicherweise nicht luftgetragen – bei Verfahren ohne Einzelpartikeluntersuchung ist nur Bestimmung eines mittlere löslichen Volumenanteils möglich – keine kontinuierliche Messung

1.2.2 *MESSERGEBNISSE DES HYGROSKOPISCHEN WACHSTUMSFAKTORS UND DES WASSERLÖSLICHEN VOLUMENANTEILS*

Mit den im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Messmethoden wurden in der Vergangenheit an vielen Orten hygroskopische Parameter von Aerosolen bestimmt. Eine umfangreiche Übersicht über die Ergebnisse dieser Messungen wird in Anhang A.1 in Tab. 25 gegeben. Hierbei sind im ersten Teil von Tab. 25 Messungen des hygroskopischen Wachstumsfaktors zusammengestellt, der zweite Teil beschäftigt sich mit dem wasserlöslichen Volumenanteil. In diese Übersicht wurden nur Messungen atmosphärischen und in der menschlichen Umwelt vorkommenden Aerosols aufgenommen. Entsprechend der eingesetzten Methode sind einige der ungefähr sechzig Autoren in beiden Abschnitten zu finden.

Die Messungen wurden hier untergliedert nach Aerosoltypen in Abhängigkeit vom Messstandort. Da die Charakterisierung dieser Typen in anderen Arbeiten nicht eindeutig gehandhabt wird, wird in Tab. 2 eine kurze Definition für diese Arbeit gegeben.

<i>Aerosoltyp</i>	<i>Beschreibung</i>	<i>Beispiel</i>
maritim	ausschließlich durch Interaktion mit dem Meer geprägt	Schiffsmessungen, Messungen an einem Küstenstandort bei nachgewiesenen rein maritimen Luftmassen
semi-maritim	überwiegend durch Interaktion mit dem Meer geprägt	Messungen an Küstenstandorten in unspezifizierten Luftmassen, Messungen in maritimen Luftmassen bei kurzem Transport über Land
kontinental	durch Interaktion mit der Landoberfläche geprägt, vernachlässigbarer anthropogener Einfluss	Messungen in großen Naturschutzgebieten, an montanen (tiefer gelegenen) Bergstationen
rural	durch Interaktion mit der Landoberfläche geprägt, schwach anthropogen beeinflusst	Messungen im weiteren Umland von Siedlungsgroßräumen, Messungen in schwach besiedelten Gebieten
semi-urban	überwiegend anthropogen geprägt	Messungen an Stadträndern, in Wohngebieten, im unmittelbaren Stadtumland
urban	ausschließlich anthropogen geprägt	Messungen in Stadtzentren, an verkehrsreichen Stellen
frei-troposphärisch	außerhalb der atmosphärischen Grenzschicht	Flugzeugmessungen, Messungen an Bergstationen in großer Höhe

Tab. 2: *Definition der verwendeten Standort-/Aerosoltypen*

In den Abb. 1 bis Abb. 3 ist die Abhängigkeit des wasserlöslichen Volumenanteils von der Partikelgröße für verschiedene Aerosoltypen dargestellt.

Der mittlere wasserlösliche Volumenanteil ε der trockenen Partikel ist eine bezüglich der relativen Feuchte konservative physikalische Eigenschaft des Aerosols, im Gegensatz zum hygroskopischen Wachstumsfaktor. Deswegen wird dieser Parameter hier zur Darstellung ausgewählt. Der wasserlösliche Volumenanteil kann also von den Autoren als Einzelwert angegeben werden, wogegen der hygroskopische Wachstumsfaktor in Verbindung mit den Messbedingungen beschrieben werden muss. Messungen des Wachstumsfaktors unter verschiedenen relativen Feuchten sind daher nicht ohne weiteres vergleichbar.

Wie schon oben erwähnt, werden mit den in der vorliegenden Arbeit genutzten Messmethoden sehr viel detailliertere Aussagen als nur die eines mittleren wasserlöslichen Volumenanteils des Aerosols getroffen. Da derart detaillierte Messungen von anderen bisher kaum vorliegen, ist ein intensiver Literaturvergleich dieser Parameter aber nicht sinnvoll.

In den Grafiken soll der durch Punktierung gekennzeichnete Bereich die Bandbreite der verschiedenen Messungen darstellen und später als Referenzbereich eingesetzt werden. Die Grenzen dieses Bereichs wurden aus den vorhandenen Daten abgeschätzt. Datensätze mit sehr stark abweichenden Werten (z. B. Abb. 1 links oben: TWOMEY, 1965 und 1972; Abb. 3 unten: MÉSZÁROS, 1968) oder mit unbestimmten Größenangaben (z. B. LI et al., 1996) wurden zur Erstellung dieses Variationsbereichs nicht herangezogen. Weiterhin ist in den Grafiken ein mittlerer Verlauf des löslichen Volumenanteil in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser (schwarze unterbrochene Linie) eingetragen; auch dieser wurde aus den Daten abgeschätzt.

Dieser mittlere Verlauf kann beschrieben werden durch die Funktion

$$\varepsilon_t(d) = \varepsilon_0 + \varepsilon_v \cdot \exp \left\{ - \left[\frac{1}{\sigma_{log}^\varepsilon} \cdot \log \left(\frac{d}{d_0^\varepsilon} \right) \right]^2 \right\} \quad (1.1)$$

mit:

- ε_t wasserlöslicher Volumenanteil, % löslicher Volumenanteil
- ε_0 empirischer Parameter, % löslicher Volumenanteil
- ε_v empirischer Parameter, % löslicher Volumenanteil
- d Partikeldurchmesser, μm
- d_0^ε empirischer Parameter, μm
- σ_{log}^ε empirischer Parameter

Für den Variationsbereich ($\varepsilon_t - \delta_t < \varepsilon < \varepsilon_t + \delta_t$) gilt

$$\delta_t(d) = \delta_0 + \delta_v \cdot \exp \left\{ - \left[\frac{1}{\sigma_{log}^\delta} \cdot \log \left(\frac{d}{d_0^\delta} \right) \right]^2 \right\} \quad (1.2)$$

mit: δ_t Variation des wasserlöslichen Volumenanteils, % löslicher Volumenanteil
 δ_0 empirischer Parameter, % löslicher Volumenanteil
 δ_v empirischer Parameter, % löslicher Volumenanteil
 d_0^δ empirischer Parameter, μm
 σ_{log}^δ empirischer Parameter

Tab. 3 fasst die ermittelten Parameter zusammen.

<i>Aerosoltyp</i>	$\varepsilon_0, \%$	$\varepsilon_v, \%$	$d_0^\varepsilon, \mu\text{m}$	σ_{log}^ε	$\delta_0, \%$	$\delta_v, \%$	$d_0^\delta, \mu\text{m}$	σ_{log}^δ
maritim/semi-maritim	7.89	63.04	1.12	2.426	-10.17	33.00	1.66	4.281
kontinental/rural	45.40	20.45	1.21	0.802	15.47	10.37	0.13	0.599
urban/semi-urban	23.17	47.83	0.66	1.100	14.28	18.43	0.11	0.914

Tab. 3: Parameter zur Erstellung des mittleren Verlaufs und des Variationsbereichs des wasserlöslichen Volumenanteils in Abhängigkeit von der Partikelgröße und vom Aerosoltyp; für den maritimen/semi-maritimen Aerosoltyp ist die Kurve gültig bei $10 \text{ nm} < d < 20 \mu\text{m}$, für die anderen bei $30 \text{ nm} < d < 20 \mu\text{m}$

Im semi-maritimen und maritimen Milieu (Abb. 1) fällt – vor allem bei den großen Partikeln – ein allgemein hoher löslicher Volumenanteil auf, was auf Grund der Möglichkeit der Produktion gut löslicher Primärpartikel auch zu erwarten ist. Im Vergleich zu den Messungen im kontinentalen und urbanen Raum ist bei Partikeln $d > 1 \mu\text{m}$ die Variationsbreite der löslichen Volumenanteile recht hoch. Dies lässt sich möglicherweise durch hohe Variabilität der Quellen für verschieden lösliche Partikel – z. B. Seesalzproduktion in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit oder punktuell Auftreten von Verbrennungsprozessen (Schiffsmotoren) – erklären, aber auch Fehler und Unsicherheiten der Messmethoden sind denkbar. Weiterhin ist eine Tendenz zu verringerten unlöslichen Volumenanteilen im Akkumulationsbereich schwach ausgeprägt.

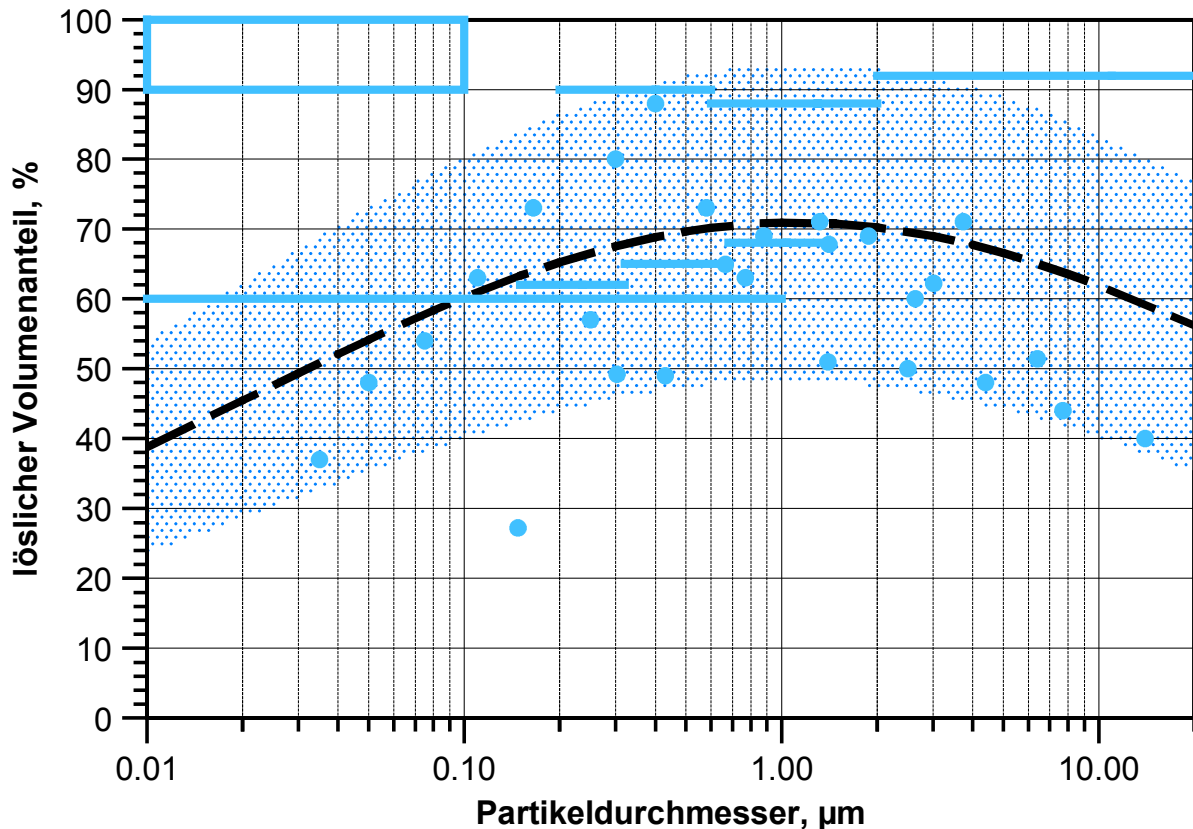


Abb. 1: Mittlere lösliche Volumenanteile von Messungen im semi-maritimen/maritimen Raum; durch dicke Punkte sind Messungen bei einer Partikelgröße, durch Linien Messungen in einem Größenintervall und durch einen Kasten (links oben) eine Messung in einem Größenintervall nur mit Angabe eines Wertebereichs symbolisiert; die schwarze unterbrochene Linie stellt die nach (1.1) abgeschätzte mittlere Funktion dar, der nach (1.2) abgeschätzte Variationsbereich ist punktiert dargestellt

In durch Landoberflächen beeinflussten Räumen (urban bis kontinental, Abb. 2 und Abb. 3) zeigt sich diese angesprochene Tendenz der erhöhten wasserlöslichen Volumenanteil im Akkumulationsbereich deutlicher. So kommen im Bereich $300 \text{ nm} < d < 3 \text{ µm}$ kaum Werte unter 40 % vor, außerhalb dieses Bereichs jedoch sehr wohl. Diese Eigenart ist wahrscheinlich durch die hohe Lebenszeit dieser Partikel und die damit verbundene höhere Wahrscheinlichkeit der Wolkenprozessierung zu erklären. Im Aitkenbereich finden sich hier im Vergleich zum maritimen Raum vor allem im semi-urbanen/urbanen Milieu geringfügig niedrigere lösliche Volumenanteile. Dies ist zum einen auf die fehlende Produktion von Seesalzteilchen, zum andern auf das Vorhandensein von Verbrennungsprozessen (vor allem im urbanen Raum) zurückzuführen. Im Riesenteilchenbereich kommen offensichtlich häufiger Partikel biologischen und mineralischen Ursprungs vor, die den mittleren löslichen Volumenanteil des semi-urbanen/urbanen und ruralen/kontinentalen Milieus im Vergleich zum semi-maritimen/maritimen Milieu absenken.

Die als Beispiel in Abb. 1 links oben bzw. Abb. 3 unten eingetragenen deutlich abweichenden Werte von TWOMEY (1965 und 1972) bzw. von MÉSZÁROS (1968) wurden – wie ersichtlich – bei der Erstellung des Variationsbereichs nicht berücksichtigt, da diese offensichtlich den typischen Variationsbereich nicht wiedergeben.

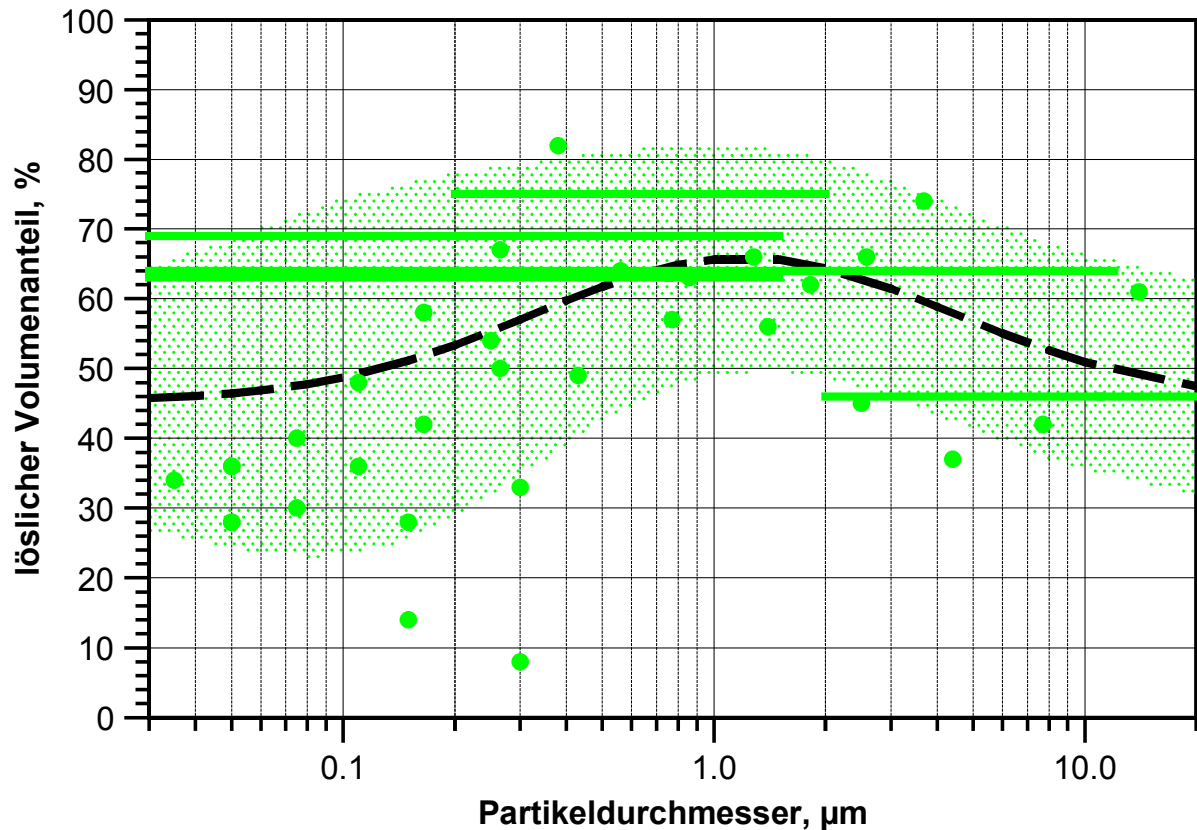


Abb. 2: Mittlere lösliche Volumenanteile von Messungen im ruralen/kontinentalen Raum; durch dicke Punkte sind Messungen bei einer Partikelgröße, durch Linien Messungen in einem Größenintervall symbolisiert; die schwarze unterbrochene Linie stellt die nach (1.1) abgeschätzte mittlere Funktion dar, der nach (1.2) abgeschätzte Variationsbereich ist punktiert dargestellt

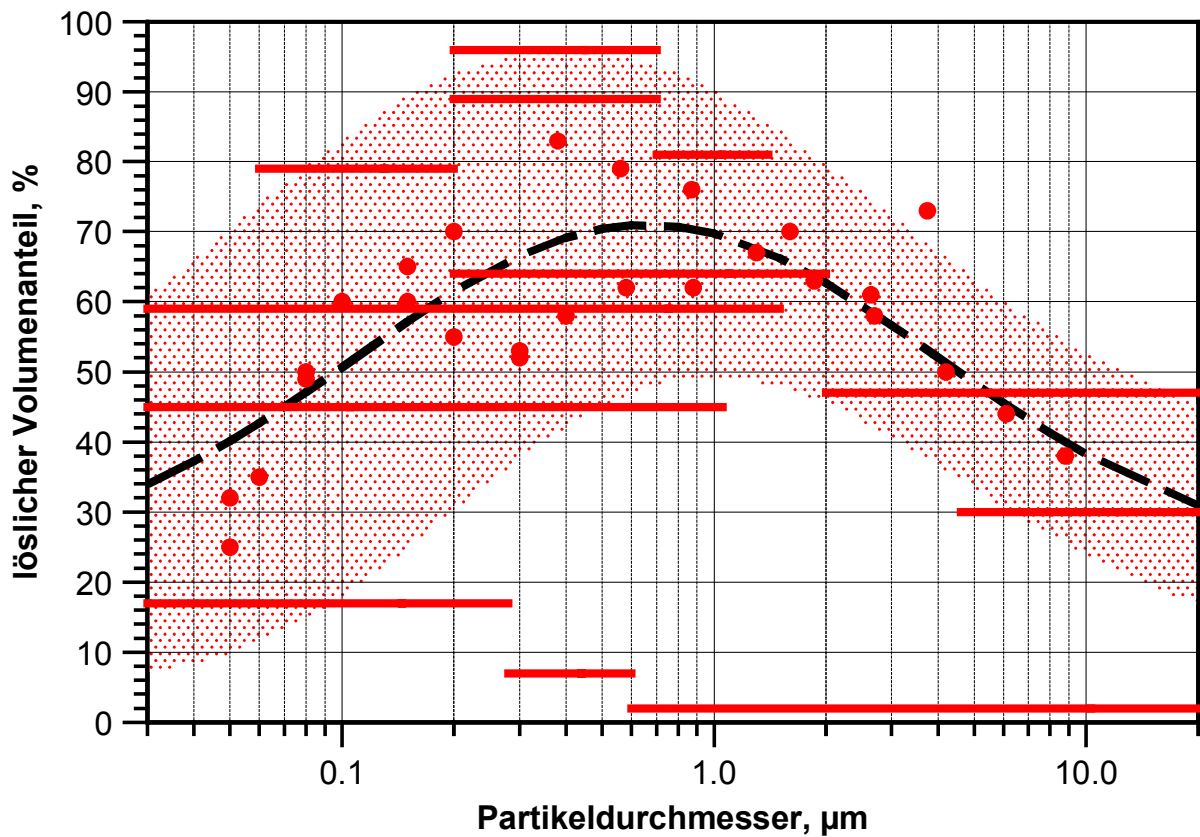


Abb. 3: Mittlere lösliche Volumenanteile von Messungen im semi-urbanen/urbanen Raum; durch dicke Punkte sind Messungen bei einer Partikelgröße, durch Linien Messungen in einem Größenintervall symbolisiert; die schwarze unterbrochene Linie stellt die nach (1.1) abgeschätzte mittlere Funktion dar, der nach (1.2) abgeschätzte Variationsbereich ist punktiert dargestellt

2 MESSMETHODIK

In Verbindung mit der vorliegenden Arbeit¹ kamen zwei Messsysteme zum Einsatz: Die „Water-Soluble Fraction of Large and Giant Atmospheric Particles“-Methode (SoFA) und das „Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer“-System (der HTDMA). Erstere wurde am Institut für Physik der Atmosphäre in Mainz entwickelt und von diesem eingesetzt, letzteres wurde vom Institut für Inhalationsbiologie der Gesellschaft für Strahlenschutzforschung (GSF) in Neuherberg bei München betrieben.

2.1 DIE SOFA-METHODE

Mit der SoFA-Methode (Schema siehe Abb. 4) wird der wasserlösliche Anteil atmosphärischer Aerosolpartikel im Größenbereich von ca. $400 \text{ nm} < d < 4 \text{ }\mu\text{m}$ bestimmt. Innerhalb dieses Größenintervalls wird der wasserlösliche Volumenanteil der Aerosolpartikel für sieben Partikelgrößen mit einer Obergrenze des löslichen Volumenanteils von über 90 % bestimmt. Auf Grund der vorgeschalteten Konditionierungsstrecke kann die SoFA-Methode auch bei hohen Luftfeuchtigkeiten bis hin zur Sättigung betrieben werden (Einschränkungen s. u.).

Zur Bestimmung des wasserlöslichen Volumenanteils werden zuerst mittels Impaktoren² quasi-monodisperse Aerosolproben auf Probenträgern abgeschieden. Diese Partikel werden anschließend durch Immersion der Probenträger in Wasser (bzw. verdünnte Salzlösung, s. u.) unter mechanische Bewegung abgelöst. Hierbei geht der wasserlösliche Volumenanteil der Partikel in Lösung, die unlöslichen Partikelresiduen werden in der Lösung suspendiert. Die Größenverteilung der Partikel in der Suspension wird nun mittels Partikelanalysegeräten (CCM³ und HSLIS, s. u.) erfasst. Aus der Differenz der gemessenen Größenverteilung der Partikelresiduen zu der bekannten, durch die Impaktoren bestimmten Ausgangs-Partikelgröße ergibt sich für alle erfassten Residualkerne der wasserlösliche Volumenanteil. Zeigt die erfasste Größenverteilung der Residuen Maxima und Minima, so bedeutet dies also ein häufigeres bzw. selteneres Auftreten von Partikeln des zugeordneten löslichen Volumenanteils in der Probe, somit also die Existenz eines Partikeltyps.

Eine Erläuterung der Methode wurde schon von EICHEL et al. (1996) gegeben. Im Laufe der vorliegenden Arbeit wurden abweichend davon vor allem die Konstanz der Probenahmebe-

¹ Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Projektes AF07/112 des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (bmb+f) durchgeführt.

² zum einfachen prinzipiellen Verständnis der Wirkungsweise eines Impaktors siehe z. B. JOHN (1999)

³ zur Erklärung der Abkürzungen siehe auch Kap. B.1

dingungen, der Ablauf der Probenaufbereitung und die Objektivität der Auswertung verbessert.

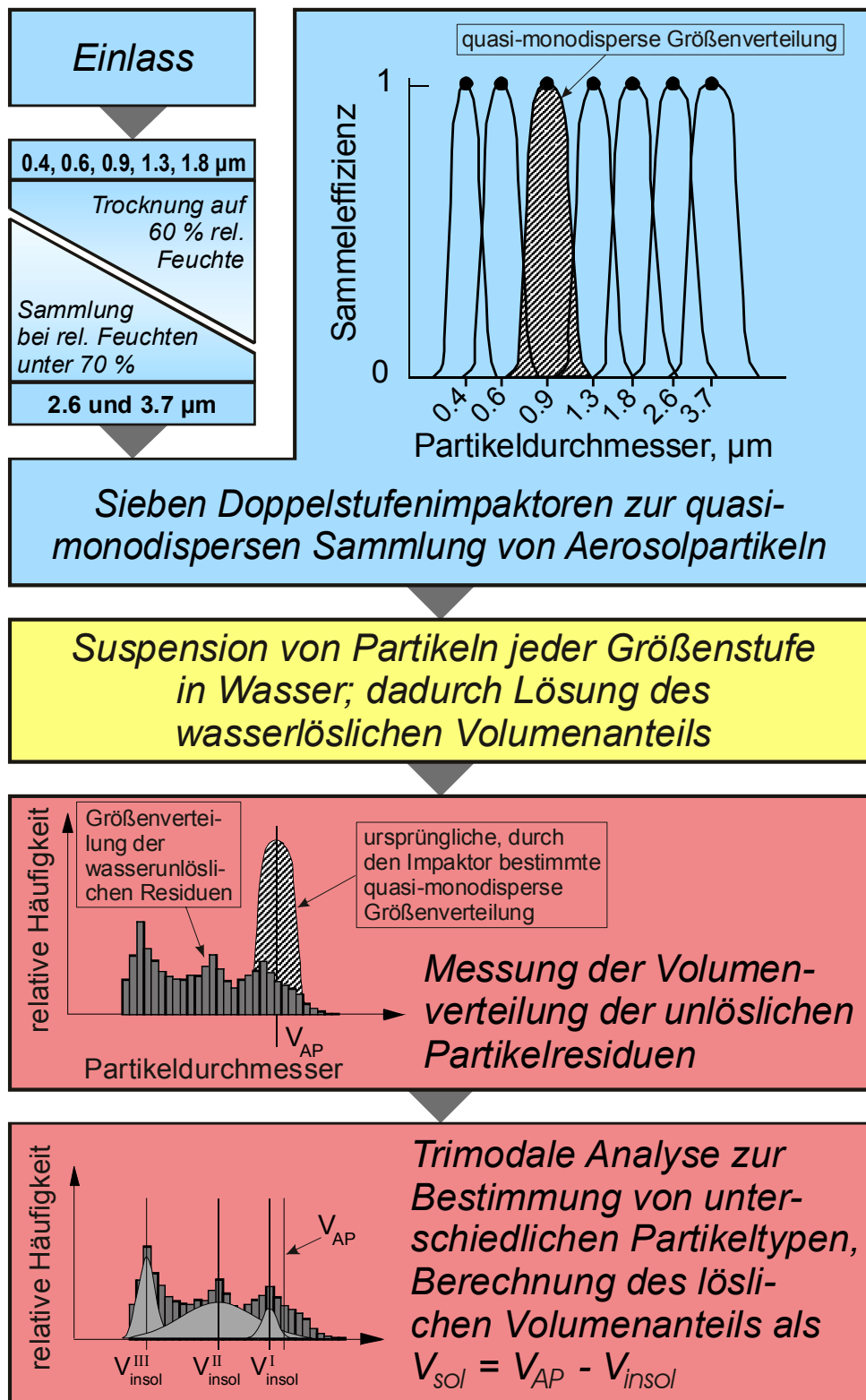


Abb. 4: Schematischer Ablauf der SoFA-Messmethode; der Teil der Probenahme ist blau hinterlegt, die Aufbereitung gelb und nachfolgend die Analyse und Auswertung rot

2.1.1 PROBENAHRME

Die Probenahme der SoFA-Methode erfolgt mit Doppelstufenimpaktoren (DSI) in Abhängigkeit von der Partikelgröße über einen konditionierten Ansaugschacht oder direkt aus der Luft.

In diesem Kapitel sollen die Details von der Probenahme bis hin zur Vorbereitung der Probenträger im Labor dargestellt werden.

2.1.1.1 Doppelstufenimpaktoren

Die SoFA-Methode erfordert Partikel möglichst nur einer Größe bzw. eines möglichst schmalen Größenintervalls. Dieses erhält man durch serielle zweimalige Abscheidung von Partikeln in zwei Impaktoren: in der ersten Stufe werden alle Partikel größer einer bestimmten Größe abgeschieden (Vorabscheider), in der zweiten Stufe alle größer einer etwas kleineren Größe (Hauptabscheider). Auf dem Probenträger der zweiten Stufe werden also alle Partikel gesammelt, die in dem Größenintervall zwischen den beiden Abscheidegrößen (entspricht denjenigen Größen, bei denen jeweils die Hälfte der Partikel aus dem Luftstrom entfernt werden) liegen. Verwendet man nun Düsenimpaktoren mit steiler Abscheidekurve und zwei nur wenig unterschiedliche Abscheidegrößen, so erhält man ein schmales Größenintervall. Die gesammelten Partikel können quasi als monodispers angesehen werden.

Diese Doppelstufenimpaktoren (DSI) wurden von zuerst von JAENICKE (1971) vorgeschlagen und konstruiert. Da die genaue Größe der abgeschiedenen Partikel ein wichtiger Parameter der SoFA-Methode ist, wurden Testmessungen von EICHEL (1994; DSI 3 bis DSI 5), von SPRENGARD-EICHEL (1998; DSI 1 und DSI 2) und BARTZ (2001; DSI 5 bis DSI 7) durchgeführt. Zur Nummerierung der DSI siehe Tab. 4 und Tab. 5. Die abgeschiedenen Partikel wurden im Raster-Elektronenmikroskop mit zufriedenstellenden Ergebnissen auf ihre Größe hin untersucht.

Auf die Dimensionierung der einzelnen DSI ist von SPRENGARD-EICHEL (1998) detailliert eingegangen worden. Deshalb sollen die Dimensionierung und die Betriebsparameter hier nur tabellarisch dargestellt werden (Tab. 4 und Tab. 5). Weiterhin sind dort die jeweiligen Abscheidegrößen eingetragen. Die Berechnung der einzelnen Abscheidegrößen erfolgte – anders als bei SPRENGARD-EICHEL (1998) – unter Berücksichtigung der Kompressibilität der Strömung und der Cunninghamschen Gleitkorrektur.

LACE 98: Außentemperatur 20 °C, Druck 1000 hPa, Volumenfluss 1.1 m³/h; Reynoldszahl ca. 1330

Stufe / DSI	1	2	3	4	5	6	7
Düsenlänge, mm	15	15	15	15	15	15	15
Düsenbreite Vorabscheider, mm	0.43	0.64	0.93	1.33	1.90	2.68	3.90
Düsenbreite Hauptabscheider, mm	0.34	0.46	0.64	0.95	1.30	1.83	2.49
Geschwindigkeit im Vorabscheider m/s	46.9	31.7	21.9	15.3	10.7	7.6	5.2
Geschwindigkeit im Hauptabscheider, m/s	59.6	44.1	31.8	21.4	15.7	11.1	8.2
Temperatur nach dem Vorabscheider, °C	18.9	19.5	19.8	19.9	19.9	20.0	20.0
Temperatur nach dem Hauptabscheider, °C	17.1	18.5	19.3	19.7	19.8	19.9	20.0
Abscheidedurchmesser Vorabscheider, µm	0.450	0.706	1.060	1.550	2.248	3.206	4.702
Abscheidedurchmesser Hauptabscheider, µm	0.338	0.486	0.706	1.084	1.514	2.162	2.972
Geometrischer Mittelwert der Abscheidedurchmesser, µm	0.390	0.586	0.864	1.296	1.844	2.634	3.738

Tab. 4: Partikel-Abscheidegrößen und Dimensionierung der DSI während LA-CE 98; als Abscheidedurchmesser ist diejenige Größe bezeichnet, bei der 50 % der Partikel aus dem Luftstrom entfernt werden

CLACE 2000: Außentemperatur -15 °C, Druck 650 hPa, Volumenfluss 1.1 m³/h; Reynoldszahl ca. 1080

Stufe / DSI	1	2	3	4	5	6	7
Düsenlänge, mm	15	15	15	15	15	15	15
Düsenbreite Vorabscheider, mm	0.43	0.64	0.93	1.33	1.90	2.68	3.90
Düsenbreite Hauptabscheider, mm	0.34	0.46	0.64	0.95	1.30	1.83	2.49
Geschwindigkeit im Vorabscheider m/s	46.9	31.7	21.9	15.3	10.7	7.6	5.2
Geschwindigkeit im Hauptabscheider, m/s	59.5	44.1	31.7	21.4	15.7	11.1	8.2
Temperatur nach dem Vorabscheider, °C	-16.1	-15.5	-15.2	-15.1	-15.1	-15.0	-15.0
Temperatur nach dem Hauptabscheider, °C	-17.9	-16.5	-15.7	-15.3	-15.2	-15.1	-15.0
Abscheidedurchmesser Vorabscheider, µm	0.398	0.642	0.978	1.442	2.106	3.016	4.440
Abscheidedurchmesser Hauptabscheider, µm	0.290	0.430	0.640	1.000	1.408	2.024	2.794
Geometrischer Mittelwert der Abscheidedurchmesser, µm	0.340	0.526	0.790	1.202	1.722	2.472	3.522

Tab. 5: Partikel-Abscheidegrößen und Dimensionierung der DSI während CLACE 2000; als Abscheidedurchmesser ist diejenige Größe bezeichnet, bei der 50 % der Partikel aus dem Luftstrom entfernt werden

Die ursprüngliche Dimensionierung der DSI wurde derart vorgenommen¹, dass die Abscheidegrößen (zu deren Berechnung wurde bezüglich der Abscheidecharakteristik der Impaktoren die Untersuchung von JAENICKE und BLIFFORD, 1974 herangezogen) der einzelnen DSI einander in etwa berühren, um eine möglichst gleichmäßige Abdeckung des Größenspektrums zu erhalten.

¹ Der Entwurf erfolgte von M. Krämer (nach EICHEL, 1994) und SPRENGARD-EICHEL (1998).

Die Reynoldszahl zwischen 1080 und 1330 entspricht einschlägigen Empfehlungen für optimale Abscheidekurven von 500 bis 3000 (MARPLE et al., 1993).

Im Gegensatz zu SPRENGARD-EICHEL (1998) wurden in der hier vorliegenden Arbeit die Volumenflüsse in den einzelnen DSI im Wesentlichen nicht durch arbeitsaufwändig nachzujustierende Ventile, sondern durch fixierte kritische Düsen eingestellt. Hierzu musste allerdings mit einer Vakuumpumpe hoher Pumpleistung (40 m³/h) gearbeitet werden, um den notwendigen Unterdruck von der Hälfte des Außendrucks zu gewährleisten. Die Konstanz der Volumenflüsse wurde durch stichprobenartige Messungen mit einem Flussmessgerät des Typs Gilibrator¹ überprüft.

Bei Betrachtung der Temperaturen nach dem Hauptabscheider fällt der relativ hohe Temperaturabfall in DSI 1 von fast 3 °C auf. Die dadurch bedingte Erhöhung um ca. 8 % relativer Luftfeuchte (bei 20 °C Temperatur und 60 % relativer Feuchte) kann zu geringer Überschätzung des wasserlöslichen Volumenanteils des Aerosols führen.

2.1.1.2 Konditionierung der Proben für DSI 1 bis DSI 5 – die Trocknungsstrecke

Partikel, die mit der SoFA-Methode analysiert werden sollen, dürfen zum Zeitpunkt der Probenahme kein Wasser angelagert haben. Wäre dies der Fall, würde der lösliche Volumenanteil der Partikel überschätzt werden, da die Partikel auf dem Glasprobenträger im trockenen Zustand kleiner wären als der für den jeweiligen Impaktor berechnete Wert (zur Problematik der Impaktor-Abscheidecharakteristik in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte siehe auch HÄNEL und GRAVENHORST, 1974). Mit diesem berechneten Wert muss die SoFA-Methode aber arbeiten, da sie nicht in der Lage ist, die tatsächliche Größe der Partikel zu ermitteln.

Liegt eine höhere Luftfeuchte vor, müssen die Partikel vor der Sammlung also abgetrocknet werden.

Konzeption

Hierzu wurde von SPRENGARD-EICHEL (1998) eine Trocknungsstrecke konzipiert und gebaut, die im Verlauf dieser Arbeit weiterentwickelt wurde. Als wesentliche Anforderungen an die Trocknungsstrecke wurden formuliert: vollständige Abtrocknung der Partikel durch ca. eine Sekunde Aufenthaltszeit in trockener Luft (HINDS, 1999); keine Wiederbefeuchtung, das heißt

¹ Firma Sensidyne, Clearwater/Florida

die trockene Luft muss bis zur Probenahme vorliegen, keine chemische Veränderung der Probe; schließlich geringe Transmissions- und Aspirationsverluste in der Sammelstrecke auch für größere Partikel. Weiterhin waren auch technische Anforderungen wie Transportabilität und durch vorhandene Geräte begrenzte Volumenflüsse zu beachten.

Da der prinzipielle mechanische Aufbau seit Erstkonstruktion nicht mehr verändert wurde, sei für Detailinformationen auf SPRENGARD-EICHEL (1998) verwiesen. Eine Skizze der Ansaugstrecke ist außerdem im Anhang im Kapitel A.2.4 in Abb. 46 zu finden.

Die relative Feuchte, die notwendig ist, damit die Partikel nicht zuviel Wasser anlagern, kann man z. B. den von HÄNEL (1984) bestimmten Wachstumskurven für atmosphärische Aerosole entnehmen: Setzt man 10 % als Obergrenze des Fehlers in der Partikelgröße an, so erhält man eine kritische relative Feuchte von ca. 70 %. Diese muss nun mittels der Trocknungsstrecke unterschritten werden, um ein übermäßiges Anlagern von Wasser an die gesammelten Partikel zu vermeiden. Dazu wird durch Beheizung der Wände des Ansaugschachtes die relative Feuchte auf unter 70 % gebracht.

Weiterhin ist zu beachten, dass die relative Feuchte aber auch nicht zu niedrig liegen darf, da einerseits sonst die Sammeleffizienz der unbeschichteten Glasprobenträger zu gering wird (WINKLER, 1974b), andererseits zudem noch die Gefahr besteht, dass Partikel nach ihrer Hygroskopizität selektiert gesammelt werden. Daher muss also die Beheizung in Abhängigkeit von der Außenfeuchte und -temperatur optimal eingeregelt werden.

Der Aufbau des Messsystems und seine Weiterentwicklung

Ursprünglich bestand die Trocknungsstrecke aus einem einzelnen heizbaren Element von ca. 7 m Länge. Mit einem kombinierten Temperatur-Feuchte-Sensor vom Typ HMP 230¹ wird die Außenfeuchte und Außentemperatur bestimmt. Mit vier Temperatursensoren (Pt1000) an verschiedenen Positionen des Ansaugschachtes, die ins Zentrum des Luftstroms hineinragen, wird die Lufttemperatur und damit über die Formel nach GOFF und GRATCH (1945) die Luftfeuchte bestimmt. Es kommen hier Temperaturfühler an Stelle von Feuchtefühlern zum Einsatz, weil diese schneller reagieren (im Bereich weniger Sekunden gegen über ca. 30 Sekunden bei Feuchtefühlern), weniger anfällig für luftgetragene Verschmutzung sind und schließlich bei Beschädigung wesentlich preisgünstiger zu ersetzen sind. Die Trocknungsstrecke ist nach außen hin gegen Temperatureinflüsse isoliert. Die Beheizung erfolgt elektrisch durch

¹ Firma Vaisala, Helsinki

Erhitzen eines um den Ansaugschacht herum angebrachten Konstantandrahtes. Um schließlich die Trocknungstemperatur auch bei ungünstigen Bedingungen bis in die Impaktoren zu erhalten, ist es auch möglich, den gesamten letzten Abschnitt der Probenahme zu beheizen, der dazu in einem geschlossenen Behältnis montiert ist.

Die Stärke der Beheizung wurde bei Bedarf manuell nach Abschätzung der benötigten Trocknungstemperatur eingestellt (SPRENGARD-EICHEL, 1998). Da durch dieses Verfahren jedoch nicht die Möglichkeit gegeben war, auf kurzfristige Temperaturschwankungen zu reagieren, und auch operatorloser Nachtbetrieb nicht möglich war, wurde die Trocknungsstrecke modifiziert.

Dazu wurde das Heizelement in drei einzeln regelbare Heizelemente von 3 m und zweimal 2 m Länge aufgeteilt. Die ursprüngliche Positionierung der Temperatursensoren wurde verändert, so dass am Ende jedes Heizelementes ein Temperatursensor die Lufttemperatur und somit die relative Feuchte bestimmen konnte.

Die ursprüngliche manuelle Steuerung wurde durch eine automatisierte Regelung ersetzt. Dazu werden die Werte der Außenfeuchte und –temperatur in Höhe des Einlasses des Ansaugschachtes (im Rahmen des CLACE 2000-Experiments auch die Partikelanzahlkonzentration, gemessen mit einem Kondensationspartikelzähler¹) und die Temperaturwerte der vier Sensoren in der Trocknungsstrecke digital erfasst. Ein zu diesem Zweck entwickeltes Programm regelt die Heizleistung der einzelnen Segmente durch gepulste Beheizung mit einem Grundintervall von einer Minute kontinuierlich auf 65 % relativer Luftfeuchte nach. Es zeigt sich erwartungsgemäß, dass die wesentliche Heizleistung im äußersten Segment benötigt wird, wogegen die beiden hinteren Segmente nur bei sehr hohen Luftfeuchten stark beheizt werden.

Durch diese differenzierte Regelung ist es nun möglich, die Trocknungstemperatur schon am Ende des ersten Heizsegmentes zu erreichen, so dass die Partikel fast vier Sekunden trockener Luft ausgesetzt sind, ohne jedoch die Feuchte so zu verringern, dass es zu Einbußen bei der Sammeleffizienz der Impaktoren kommt. Weiterhin ist die Trocknungsanlage nun in der Lage, innerhalb von fünf Minuten einen Anstieg der Luftfeuchtigkeit von 60 % auf 100 % bis auf 10 % Abweichung vom Endwert und innerhalb von zehn bis fünfzehn Minuten bis zur Grenze der Messgenauigkeit hin zu kompensieren. Auch Langzeitmessungen mit gut definierter maximaler Luftfeuchte sind im Dauerbetrieb möglich, wogegen vorher auf Grund der

¹ Typ CPC 3010, Firma TSI Inc., St. Paul

Abschätzung über die wahrscheinliche maximale Luftfeuchte meist die aktuelle Luftfeuchte der Probenahme zu niedrig eingestellt wurde (zur daraus folgenden Problematik siehe Kap. 2.1.5.3).

Transmission des Ansaugschachtes

Da eine solch aufwändige Konditionierung der Probe wegen notwendigen Trocknungszeit von mindestens einer Sekunde nur durch vergleichsweise langen Transport in Rohren zu realisieren ist, muss betrachtet werden, wie sehr dieser Transport die Größenverteilung der Probe beeinflusst. Diese Berechnungen sind detailliert in Kap. A.1 ausgeführt, wobei im Gegensatz zu früheren Betrachtungen auch der Versuch gemacht wurde, die Beeinflussung der Proben durch die Sammelstrecke bei verschiedenen Windgeschwindigkeiten zu charakterisieren.

Hier lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Transmission des Ansaugschachtes für die durchgeführten Messungen ausreichend ist, nur bei sehr hohen Windgeschwindigkeiten kann es zu Einschränkungen durch Partikelverluste kommen. Diese Resultate werden auch durch Testmessungen bestätigt, die SPRENGARD-EICHEL (1998) durchgeführt hat.

2.1.1.3 Messung mit DSI 6¹ und DSI 7 – der Aerosol-Konzentrator

An der Trocknungsstrecke ist es nicht möglich, mit den DSI 6 und 7 (abgeschiedene Partikelgrößen von ca. $d = 2.6 \mu\text{m}$ und $d = 3.7 \mu\text{m}$) Messungen durchzuführen: einerseits bietet der Verteilerkopf des Ansaugschachtes nicht genug Querschnittsfläche, andererseits ist die Transmissionseffizienz für die betreffenden Partikelgrößen zu schlecht; aus Kostengründen scheidet eine Neukonstruktion aus. Da aber natürlich diese beiden DSI den selben Einschränkungen bezüglich der Wasseranlagerung an die Partikel unterliegen wie die anderen, verbleibt hier nur die Möglichkeit, zu Zeiten geringer Luftfeuchtigkeit sammeln.

Die DSI 6 und 7 sind also – im Gegensatz zu den DSI 1 bis 5 – im Freien montiert, wenn möglich in ca. 2 m Höhe über Grund. Die Kontrolle der Luftfeuchte erfolgt durch einen in der Nähe in gleicher Höhe montierten Temperatur-/Feuchtefühler². Die Ansaugöffnungen der horizontal liegenden DSI werden jeden Tag in die Hauptwindrichtung orientiert, um eine

¹ zur Nummerierung der DSI siehe Tab. 4 und Tab. 5

² Typ HMP 230, Firma Vaisala, Helsinki

möglichst hohe Effizienz zu gewährleisten. Eine Montage auf einer Windfahne ist aus Gewichtsgründen nur schwer möglich.

Im früheren manuellen Betrieb waren nur Tagmessungen möglich, wobei die Ausbeute teilweise sehr schlecht war, da der Operator nur schwer abschätzen konnte, wie sich die Luftfeuchte entwickelt würde. Auch diese Kontrolle der Messungen ist automatisiert worden. Eine Messung beginnt oder wird wieder in Gang gesetzt, wenn die aktuelle Luftfeuchte unter 65 % fällt, sie wird abgebrochen, wenn die Feuchte über 70 % steigt.

Der Aerosol-Konzentrator

Trotz der verbesserten Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Zeit sind die notwendigen Sammelzeiten mit DSI 6 und DSI 7 noch sehr lang; sie liegen häufig im Bereich von Tagen und würden bei Messungen unter sehr geringen Aerosolkonzentrationen – wie z. B. auf dem Jungfraujoch (WEINGARTNER et al., 1999) – im Bereich von Wochen liegen. Da aber eine Mindestmasse an Partikeln zur Analyse auf dem Probenträger zur Verfügung stehen muss, ist es nicht möglich, einfach die Sammelzeit unter Beibehaltung der übrigen Parameter der Impaktoren zu verkürzen.

Eine Möglichkeit, in gleicher Zeit höhere Partikelmassen zu sammeln, wäre, den Volumendurchfluss an Luft zu erhöhen. Unter Beibehaltung der Impaktorgeometrie ist das aber nur in sehr begrenztem Umfang möglich, da die Größe der abgeschiedenen Partikel wesentlich von der Strömungsgeschwindigkeit in der Düse und damit vom Volumenstrom abhängt. Es müssten hierzu also neue DSI für höhere Volumenflüsse konstruiert werden. Da die DSI aus Schlitzimpaktoren aufgebaut sind, würde die Anpassung an höhere Flüsse durch Verlängerung des Schlitzes erfolgen. Da aber die Abscheidecharakteristik auf Grund der Deformation der Stromlinien durch die zentralen Absaugung der Luft zum Rand des DSI-Gehäuses hin schlechter wird, ist auch hier nicht viel Spielraum gegeben.

Alternativ wurde daher im Rahmen dieser Arbeit ein virtueller Impaktor als Aerosol-Konzentrator konzipiert und gebaut. Das Konzept des virtuellen Impaktors wurde schon früh z. B. von HOUNAM und SHERWOOD (1965) und CONNER (1966) entwickelt. Eine numerische Simulation mit Sensitivitätsstudie wurde von MARPLE und CHIEN (1980) durchgeführt.

Im Gegensatz zu einem Impaktor mit Prallplatte werden bei einem virtuellen Impaktor Partikel aus einem großen Luftstrom durch ihre Trägheit in einen kleineren Luftstrom überführt. In diesem kleineren Luftstrom ist dann die Partikelkonzentration erhöht. Dieses Prinzip kann

man sich also zunutze machen, um einen Luftstrom höheren Partikelgehaltes zu erzeugen. Diese Art von Konzentrator wurde erstmals von BARR et al. (1983) beschrieben. Später wurden solche Geräte zur Verbesserung der Effizienz optischer Partikelzähler (KESKINEN et al., 1987; WU et al., 1989; LIEBHABER et al., 1991), zur Verbesserung von Aerosol-Generatoren (PILACINSKI et al., 1990) oder zur Steigerung der Effizienz von Inhalationsuntersuchungen (DEMOKRITOU et al., 2002) eingesetzt.

Zwar ist die Konstruktion des virtuellen Impaktors – ähnlich der eines DSI mit sehr hohem Durchfluss – auch durch die Bauform der Gehäuse und Anschlüsse eingeschränkt, doch steht bei einem solchen Konzentrator die Fähigkeit zur Partikelkonzentration und nicht die möglichst strikte Größenseparierung im Vordergrund. Abweichungen von optimalen Werten bezüglich der Bemaßung der einzelnen Bauelemente führen hier nicht zu grundsätzlichen Messfehlern.

Bei der Konstruktion dieses Konzentrators wurde – soweit technisch realisierbar – im Wesentlichen auf den Empfehlungen von LOO und CORK (1988) aufgebaut. Weiterhin wurden aber auch Empfehlungen von LOO et al. (1976), NOVICK und ALVAREZ (1987), SIOUTAS et al. (1994), ASGHARIAN und GODO (1997), KIM und LEE (2000) und GOTOH und MASUDA (2000) mit einbezogen. Letztere beschäftigen sich als einzige auch mit dem hier genutzten Schlitzimpaktor mit rechteckiger Düse, im Gegensatz zu dem sonst üblicherweise verwendeten Impaktor mit runder Düse¹.

Ein schematischer Querschnitt durch den Konzentrator ist in Abb. 5 dargestellt: Ein großer Volumenstrom partikelbeladener Luft wird angesaugt und nach der Impaktordüse zur Seite umgelenkt. Ein kleiner Volumenstrom davon (zwischen 10 und 20 %) fließt geradeaus. Durch ihre Trägheit werden die Aerosolpartikel oberhalb einer Abscheidegröße (hier ca. 1.5 µm) in dem kleinen Volumenstrom konzentriert. Die Teilchen werden quasi auf einem „Luftpolster“ abgeschieden.

Abb. 6 zeigt eine Bild des geöffneten Konzentrators. Die Konzentratoren werden im Betrieb den DSI 6 und 7 vorgeschaltet (Abb. 7). Die bauchige Erweiterung des oberen Konzentrators in Abb. 7 verbessert die Fähigkeit zur Partikelkonzentration, da durch die weiter von der Schlitzdüse entfernten Wände Partikelverluste durch Grenzschichtbildung verringert werden.

¹ Von der Verwendung von Impaktoren mit runder Düse wurde hier abgesehen: auf Grund der notwendigen hohen Volumenflüsse müsste diese Düse eine so große Öffnung haben, dass wegen der darin auftretenden Geschwindigkeitsgradienten die Abscheidecharakteristik deutlich schlechter ausfiele.

Die hier entworfenen und gebauten Konzentratoren haben eine Düsenlänge von 60 mm, eine obere Düsenbreite von 1.3 mm und eine untere Düsenbreite von 1.6 mm. Sie werden mit einem Volumenstrom zwischen 5 und 10 m³/h betrieben, der nutzbare Volumenstrom von Luft höherer Partikelkonzentration beträgt – angepasst an die Bedürfnisse der DSI – 1.1 m³/h.

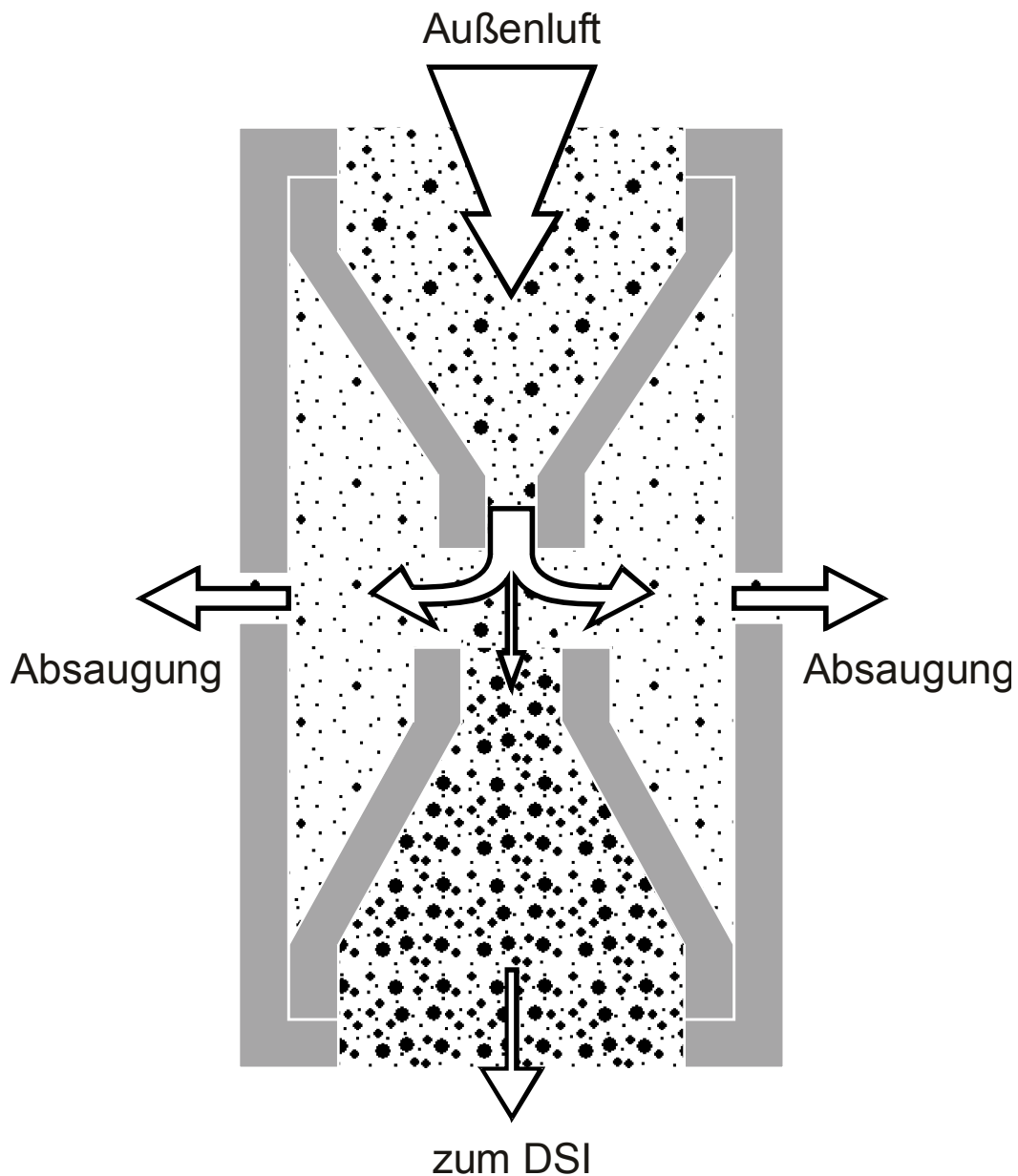
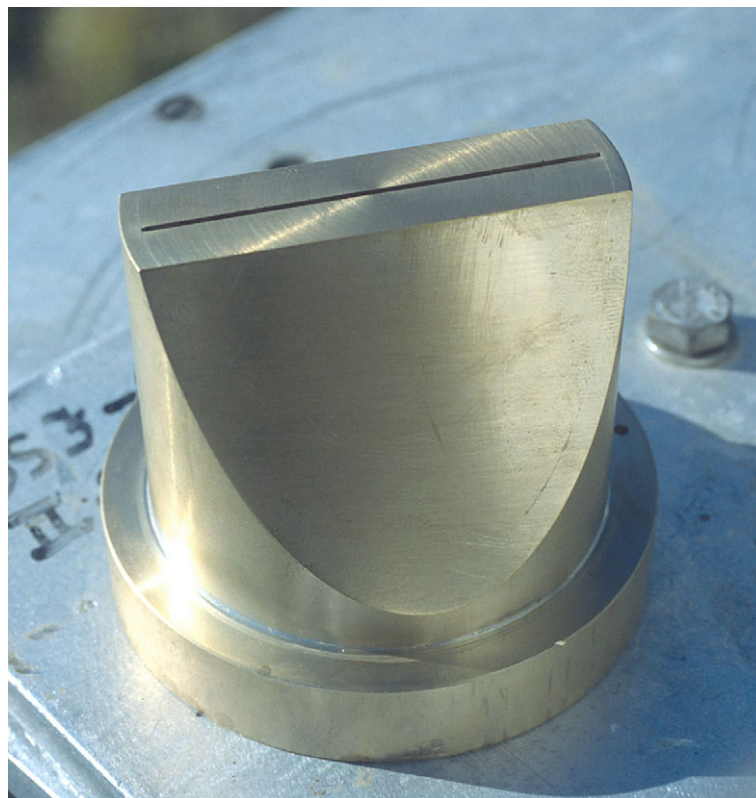


Abb. 5: Schematischer Querschnitt durch einen Aerosol-Konzentrator; der nach unten fließende kleinere Luftstrom beinhaltet fast alle Partikel (oberhalb einer Grenzgröße) des ursprünglichen gesamten Luftstroms



a



b

Abb. 6: (a) Geöffneter Aerosol-Konzentrator; die untere Schlitzdüse und die Absaugöffnungen sind sichtbar; die obere Schlitzdüse (b) ist zur Reinigung herausgenommen; die Länge der sichtbaren Schlitzdüse beträgt 60 mm



Abb. 7: DSI 6 und DSI 7 mit vorgeschalteten Konzentratoren und Schneeschutzblech (links) während CLACE 2000; der bauchige Konzentrator (2) ist die Weiterentwicklung des ursprünglichen (1)

Während der Herbstkampagne von MACE 99 wurden Testmessungen durchgeführt. Hierzu wurden jeweils mit und ohne Konzentrator und unter verschiedenen Volumenflüssen des Konzentrators Proben mit DSI 6 genommen und unter dem Lichtmikroskop ausgezählt. Ein Optimum der Konzentration wurde mit einem Volumenfluss von ca. 8 m³/h erzielt, nämlich eine Erhöhung um den Faktor 6. Bei höheren Volumenflüssen würde man noch größere Konzentrationserhöhungen vermuten, doch wird die Strömung dann instabil: dies äußert sich in hörbarem Strömungsabriss bzw. falls eine stehende Welle – ähnlich wie in einer Orgelpfeife – entsteht, in Pfeiflauten. Dies ist ein Problem aller virtuellen Impaktoren.

Mit dem Aerosol-Konzentrator wurde also eine – wie sich später bei den Messungen auf dem Jungfrauoch herausstellte, notwendige – Möglichkeit geschaffen, trotz geringer Partikelkonzentration mit der SoFA-Methode verkürzte Sammelzeiten für große Partikel zu erhalten.

2.1.1.4 Das Probensubstrat und seine Vorbereitung

Sowohl im Vorabscheider als auch im Hauptabscheider werden die Partikel auf Glasprobenträgern abgeschieden, die durch Metallrahmen fixiert werden. Glas wurde gewählt, weil es gut zu reinigen und chemisch inert gegenüber den später verwendeten Lösungsmitteln ist.

Der Glasprobenträger im Vorabscheider hat eine Größe von 25 x 40 mm und eine Dicke von ca. 1 mm. Zur Vermeidung des Abprallens der Partikel (siehe dazu auch TURNER und HERING, 1987) wird dieser mit in Cyclohexan gelöstem hochviskosem Silikonöl¹ beschichtet; das Cyclohexan verdunstet nach der Beschichtung, und es bleibt eine Silikonölschicht zurück, die viskos genug ist, um sich nicht bei vertikaler Ausrichtung der Glasplättchen zu verändern. Die Dicke der Beschichtung ist größer als 20 µm. Durch diese Beschichtung wird ein Abprallen der Partikel von der Glasplatte bis hin zu einer Partikelgröße von mindestens 40 µm – worauf schon JAENICKE (1964) hinwies – und damit Messfehler in der zweiten Stufe vermieden. Das Glasplättchen sowie die Metallhalterungen werden vor der Probenahme ca. 10 Minuten in partikelarmem, entionisiertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt.

Das Substrat der Hauptabscheider besteht aus einem 18 x 18 mm großen Glasplättchen², das ca. 0.1 mm dick ist. In DSI 1 bis DSI 5 werden unbeschichtete Glasprobenträger, in DSI 6 und DSI 7 mit verdünnter Glycerin-Gelatine (MATTHIAS-MASER, 1992) beschichtete verwendet. Die Beschichtung ist notwendig, da zu viele größere Partikel nicht auf unbehandelten Glasprobenträgern haften. Die unbeschichteten Glasplättchen müssen trotz ihrer meist horizontalen Ausrichtung mit zwei möglichst kleinen Tropfen Glycerin-Gelatine an der Halterung befestigt werden. Da die Glycerin-Gelatine vollständig wasserlöslich ist, hat sie keinen Einfluss auf die spätere Analyse.

Die Metallhalterungen werden vor jeder Probenahme zweimal ca. 10 Minuten mit partikelarmem Wasser im Ultraschallbad gereinigt. Die Glasplättchen selbst erfordern eine etwas aufwändigere Vorbereitung: Sie werden im Labor unter Reinluftbedingungen einzeln mit partikelarmem Wasser in partikelfreie Gefäße gegeben, die dann für 10 bis 15 Minuten in einem

¹ Firma Wacker Chemie GmbH, München

² Mikroskopier-Deckgläser, Firma Menzel-Gläser, Braunschweig

Ultraschallbad gereinigt werden. Dieser Vorgang wird dreimal mit neuem Wasser wiederholt. Anschließend wird das Wasser mit partikelfreier Luft von den Glasplättchen abgeblasen. Die Glasplättchen werden bis zu ihrer Verwendung einzeln in partikelfreien Gefäßen¹ aufbewahrt. Die Partikelfreiheit der einzelnen Glasprobenträger wird in Stichproben mit einem Lichtmikroskop überprüft.

Die beschichteten Probenträger werden zuvor genauso gereinigt wie die unbeschichteten. Anschließend wird je ein Tropfen erwärmter Glycerin-Gelatine auf beide Seiten gegeben; das Plättchen wird solange gedreht, bis diese sich gleichmäßig verteilt hat. Damit diese gleichmäßige Verteilung erhalten bleibt, müssen diese Probenträger bis kurz vor ihrer Verwendung gekühlt bei ca. 5 °C aufbewahrt werden, da andernfalls die Glycerin-Gelatine zu flüssig bleibt.

2.1.1.5 *Sammelzeiten*

Für die Analyse der Proben muss auf dem Probenträger eine Mindestmenge an Partikelmasse gesammelt werden. Diese Mindestmenge wurde von SPRENGARD-EICHEL (1998) durch Testmessungen bestimmt und einer im Lichtmikroskop auszählbaren Belegungsdichte zugeordnet. Damit ist eine Mindest-Belegungsdichte vorgegeben, die erreicht werden muss, um eine Auswertung mit der SoFA-Methode zu ermöglichen.

Die Belegungsdichte wurde während der Messkampagnen im Lichtmikroskop (Dunkelfeld bei 250-facher Vergrößerung) kontrolliert. Im Gegensatz zu früheren Messungen von SPRENGARD-EICHEL (1998) wie z. B. NORDEX 96, wurden die Messungen in dieser Arbeit (LACE 98, MACE 99 und CLACE 2000) zusammen mit größeren Forschergruppen durchgeführt. Um repräsentativ vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde der Zeittakt der Messungen dem der anderen Gruppen angepasst. Das heißt, dass am Ende eines jeden Zeittaktes die Belegungsdichte des Probenträgers kontrolliert wurde, sofern nicht schon vorher durch Abschätzungen abzusehen war, dass zu wenig Partikelmasse auf dem Probenträger vorhanden sein würde. War diese Belegungsdichte noch nicht ausreichend, wurde die Sammlung mit diesem Probenträger fortgesetzt.

Der Zeittakt der Messungen betrug während LACE 98 und MACE 99 zwölf Stunden, während CLACE 2000 dagegen einen Tag. Die effektiven Sammelintervalle der einzelnen Messkampagnen sind in Tab. 6 dargestellt. Die in Klammern angegebenen Effektivwerte beziehen

¹ Hämatologie-Probengefäße, Firma Selzer GmbH, Waghäusel

sich auf die Zeitspanne, in der der Impaktor wirklich von Luft durchströmt wurde. Je nach den zur Abschaltung führenden Kriterien (zu hohe Außenfeuchte bzw. Partikelkonzentration, siehe Kap. 2.1.1.2) kann das Sammelintervall bis zu fünfmal so lang wie die Sammelzeit sein.

<i>Größenbereich</i>	<i>LACE 98</i>	<i>MACE 99</i>	<i>CLACE 2000</i>
DSI 1 bis DSI 5	24 – 48 h	6 – 24 h	4 – 10 Tage (70 – 175 h effektiv)
DSI 6 und DSI 7 ohne Konzentrator	48 h – 1 Woche (30 – 36 h effektiv)	24 h – 1 Woche (6 – 48 h effektiv)	
mit Konzentrator		2 – 6 h	5 – 10 Tage (80 – 120 h effektiv)

Tab. 6: Sammelintervalle der verschiedenen DSI während der einzelnen Messkampagnen; sind in Klammern Effektivwerte angegeben, so beziehen diese sich auf die Zeitspanne, während der tatsächlich Probenmaterial angesammelt wurde

Auf Grund der durch die geringen Partikelkonzentrationen langen Sammelintervalle können kurzfristige Variationen des Aerosols mit dieser Methode nicht untersucht werden. Die in dieser Arbeit gemachten Angaben sind daher eher als Mittelwerte denn als Momentaufnahmen anzusehen.

2.1.2 AUFBEREITUNG

Da trotz des hohen Aufwands zur Sammlung für die Analyse die gewonnene Menge an definierten Partikeln immer noch recht gering ist, muss darauf geachtet werden, dass möglichst wenig Kontamination durch die Probenlagerung und -behandlung eingebracht wird. Deshalb ist das Analyseverfahren schon seit EICHEL (1996) über SPRENGARD-EICHEL (1998) bis hin zu der vorliegenden Arbeit einem ständigen Optimierungsprozess unterworfen.

Nachdem die Probenträger mit Partikeln belegt worden sind, werden sie aus ihrer Metallhalterung einzeln in die oben bereits erwähnten partikelfreien Gefäßen übernommen. In diesen Gefäßen werden sie bis zur Analyse im Labor aufbewahrt. Um die Veränderung der Probe auf dem Probenträger möglichst gering zu halten, werden sie bei annähernd gleichbleibender Temperatur kühl und dunkel aufbewahrt.

Zur Analyse nach der SoFA-Methode müssen die Partikel nun vom Probenträger gelöst und ihr wasserlöslicher Anteil in Lösung gebracht werden, so dass der unlösliche Restkern mit Partikelspektrometern erfasst werden kann.

Da die beiden Analysegeräte – siehe nächstes Kapitel – am unteren Ende ihres nominellen Erfassungsbereiches bezüglich der Partikelkonzentration, im Falle des CCM¹ sogar noch darunter, genutzt werden, muss die Menge der Lösungsflüssigkeit möglichst gering gehalten werden. Die Art des Lösungsmittels ist durch die Betriebsflüssigkeiten der Messgeräte vorgegeben: im Falle des HSLIS kann hochreines, partikelfreies Wasser verwendet werden, für den CCM kommt Isoton II² (0.9-prozentige Kochsalzlösung) zum Einsatz.

Da die Transport- und Aufbewahrungsgefäße partikelfrei sind, findet die Analyse zweckmäßigerweise direkt in diesen statt. Dadurch wird eine Kontamination durch die Probenhandhabung vermieden.

Die zur Analyse verwendeten Flüssigkeiten und deren Mengen sind in Tab. 7 dargestellt. Im Gegensatz zu SPRENGARD-EICHEL (1998), die die Menge der zugesetzten Flüssigkeit durch Pipettierung konstant hielt, wird hier zugunsten der geringeren Kontamination nur eine ungefähre Flüssigkeitsmenge zugesetzt. Damit aber dennoch die wahre Partikelkonzentration berechnet werden kann, wird diese Flüssigkeitsmenge ausgewogen. Im Fall von DSI 2 und DSI 3, die auf Grund der abgeschiedenen Partikelgröße in HSLIS und CCM analysiert werden müssen, werden zuerst die Partikel mit Reinstwasser im HSLIS analysiert. Anschließend wird – da der CCM eine Lösung definierter Leitfähigkeit benötigt – die übrige Menge zu analysierender Flüssigkeit mit 4.5-prozentiger filtrierter Kochsalzlösung im Verhältnis eins zu vier versetzt, um eine dem Isoton II entsprechende elektrische Leitfähigkeit zu erzeugen.

<i>DSI</i>	<i>Analysegerät</i>	<i>Lösungsmittel</i>	<i>Menge, ml</i>
1	HSLIS	Reinstwasser	4 – 5
2	HSLIS, CCM	Reinstwasser, Zusatz von NaCl-Lösung	5 – 10
3	HSLIS, CCM	Reinstwasser, Zusatz von NaCl-Lösung	5 – 10
4	CCM	Isoton II	5 – 10
5	CCM	Isoton II	5 – 10
6	CCM	Isoton II	5 – 10
7	CCM	Isoton II	5 – 10

Tab. 7: Zur Ablösung von den Glasprobenträgern verwendetes Lösungsmittel und dessen Menge

¹ zur Erläuterung der Abkürzungen siehe auch Kap. B.1

² Firma Beckman-Coulter, Fullerton/California

Zur Ablösung der Partikel muss nun die Lösungsflüssigkeit in intensiven Kontakt mit den Probenträgern gelangen: Das Probengefäß muss geschüttelt werden. Während bei SPRENGARD-EICHEL (1998) diese Schüttelung noch per Hand vorgenommen wurde, kommt in dieser Arbeit ein Horizontalschüttler des Typs Unimax 1010¹ zum Einsatz. Vorversuche zeigten, dass eine Schüttelfrequenz von 300 min⁻¹ optimal ist: bei geringeren Frequenzen tendiert der Probenträger dazu, auf dem Boden des Gefäßes zu haften; da es ohne weitere Kontaminierung der Probe unmöglich festzustellen ist, auf welcher Seite des Probenträgers sich die Partikel befinden, könnte dann nicht ausgeschlossen werden, dass eine Ablösung der Partikel nicht stattfindet; bei höheren Schüttelfrequenzen besteht die Gefahr, dass die Flüssigkeitsoberfläche aufreißt und Luftblasen in die Flüssigkeit gelangen können; diese Luftblasen könnten von den Analysegeräten als Partikel interpretiert werden.

Nach dieser Behandlung verbleiben in der überwiegenden Zahl der Fälle fast keine Partikel auf dem Probenträger. Dies wurde mit dem Lichtmikroskop bestätigt. Allerdings gibt es Einzelfälle bei DSI 1 und DSI 2, bei denen dennoch Partikel zurückbleiben. Da diese Partikel sehr wahrscheinlich hydrophob sind, wird bei diesen Proben der Anteil der unlöslichen Partikel unterschätzt. Auf Grund der Seltenheit dieser Fälle wird aber hier auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

2.1.3 ANALYSE

Die unlöslichen Restkerne der Partikel liegen jetzt also im wassergetragenen Zustand vor. Sie müssen nun auf ihre Größe hin analysiert werden. Dazu stehen zwei Geräte zur Verfügung: Der High Sensitivity Liquid In-Situ Micro Laser Particle Spectrometer (kurz HSLIS) und der Coulter Counter Multisizer (CCM).

2.1.3.1 High Sensitivity Liquid In-Situ Micro Laser Particle Spectrometer

Das High Sensitivity Liquid In-Situ Micro Laser Particle Spectrometer² (HSLIS-S100) ist ein Spektrometer, das durch Auswertung der Seitwärtsstreuung an Partikeln, die flüssigkeitsgetragen durch einen Laserstrahl transportiert werden, deren Größe bestimmt. Insgesamt soll hier als HSLIS der Gesamtaufbau des Analysesystems (Abb. 8) verstanden werden, bestehend aus dem Liquid Portable Flow System (LPFS), dem Variable Speed Particle Injector (VSPI),

¹ Firma Heidolph, Kelheim

² Firma Particle Measurement Systems, Boulder/Colorado, USA; siehe auch Particle Measuring Systems (1991)

einem Durchflussmessgerät und dem eigentlichen HSLIS mit seiner Datenerfassungseinheit (μ -LPS).

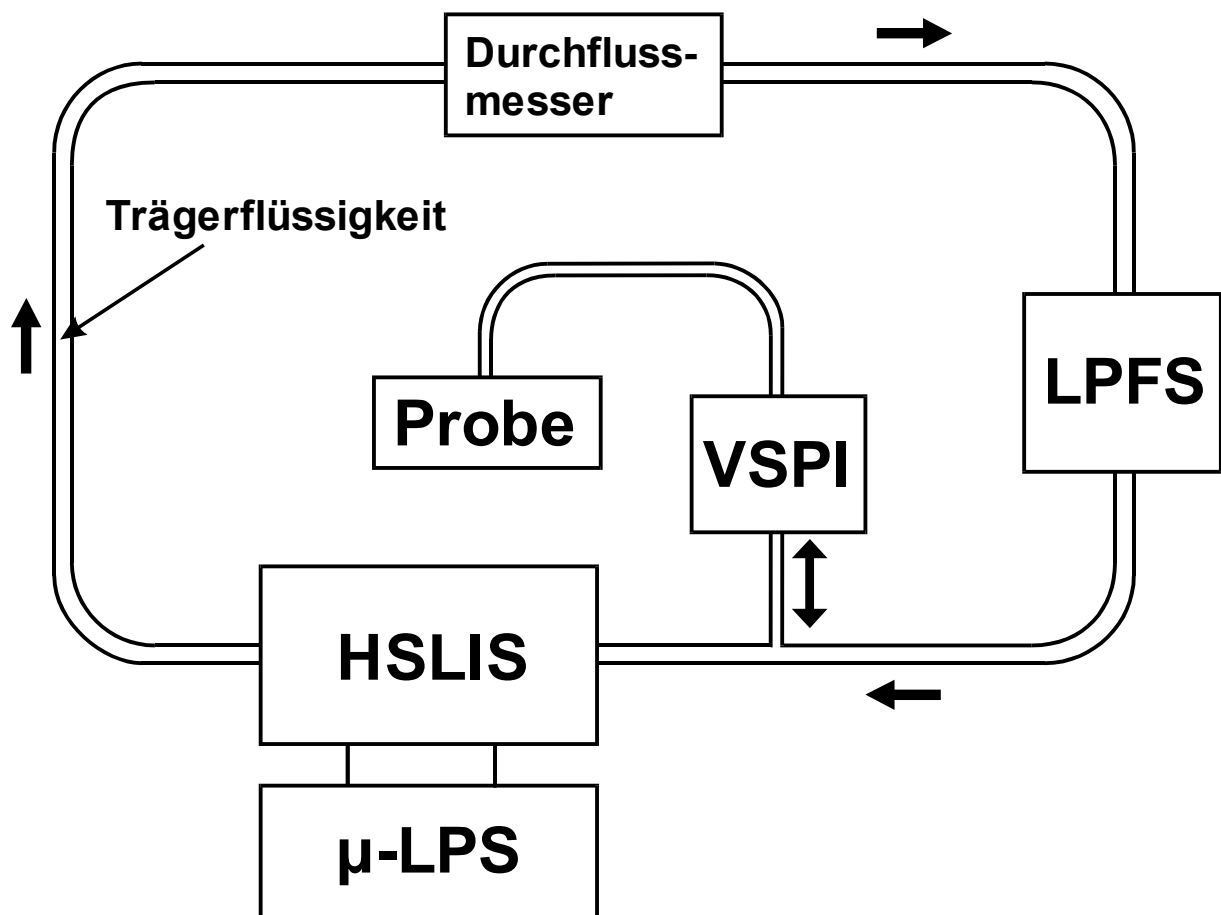


Abb. 8: Schematischer Aufbau des HSLIS-Messsystems (Erläuterung im Text)

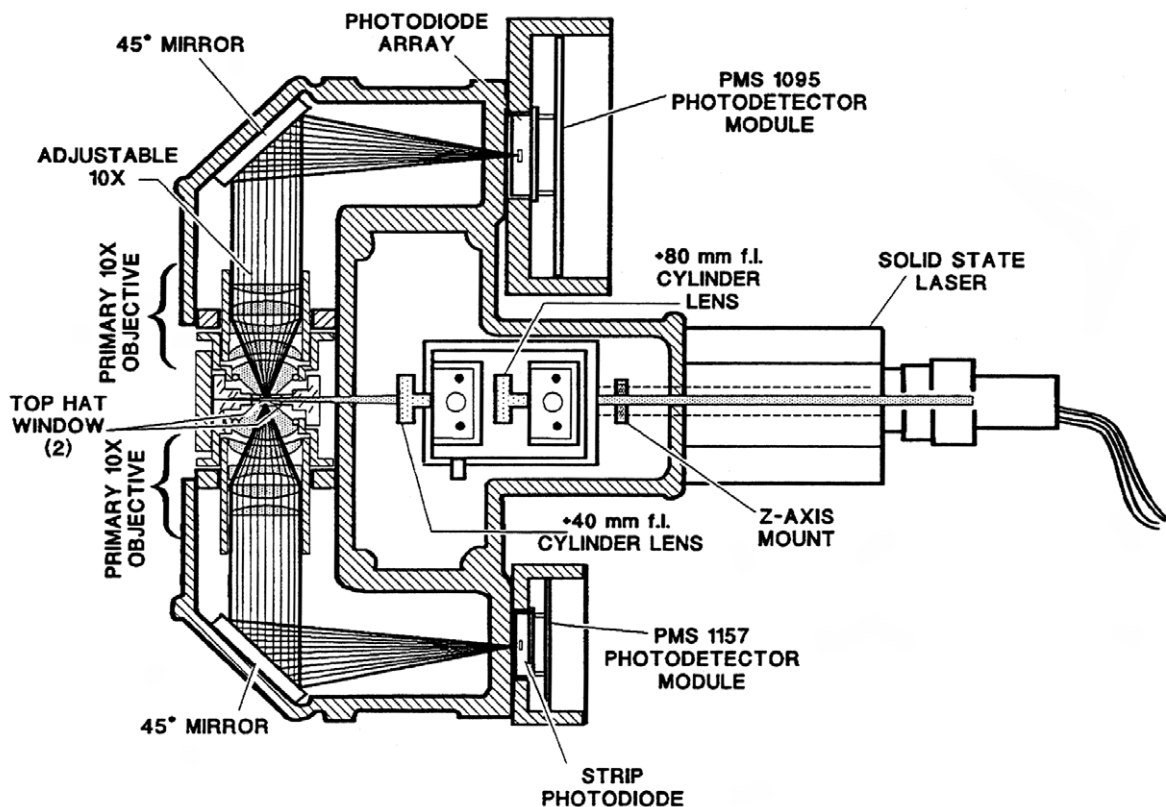
Die im internen Kreislauf zirkulierende Trägerflüssigkeit ist durch das LPFS von Partikeln gereinigtes Wasser. Mittels des VSPI wird diesem Kreislauf in einer voreingestellten Zeit eine definierte Menge von 0.98 ml partikelhaltiger Probenflüssigkeit injiziert. Die Partikel werden jetzt mit der Trägerflüssigkeit zur Sensoreinheit transportiert, dort analysiert und schließlich im LPFS wieder ausfiltriert.

Da die durch den HSLIS analysierte Flüssigkeit sich aus Probenflüssigkeit und partikelfreiem Trägerwasser zusammensetzt, müssen die gemessenen Konzentrationsverteilungen anschließend auf das Originalvolumen der Probe zurückgerechnet werden.

Messprinzip

Der HSLIS erfasst die Größenverteilung der flüssigkeitsgetragenen Partikel an Hand der Intensität des an den Partikeln zur Seite gestreuten Laserlichts. Durch eine Linsenanordnung

wird die Intensität des gestreuten Lichtes über einen Winkel von 50° bis 130° zur optischen Achse integriert. Diese Intensität ist proportional zum Streuquerschnitt der Partikel. Die durch die Partikel verursachten Lichtpulse werden durch Photodioden in elektrische Signale umgewandelt und deren maximale Amplitude mit einem Pulshöhenanalysator registriert. Diese Information wird an das μ -LPS weitergeleitet, das die Pulshöhen in 16 Klassen entsprechend 16 fest vorgegeben Größen klassifiziert. Die Klassengrenzen sind (jeweils in nm): 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300, 400, 500, 600, 800, 1000 und größer 1000.



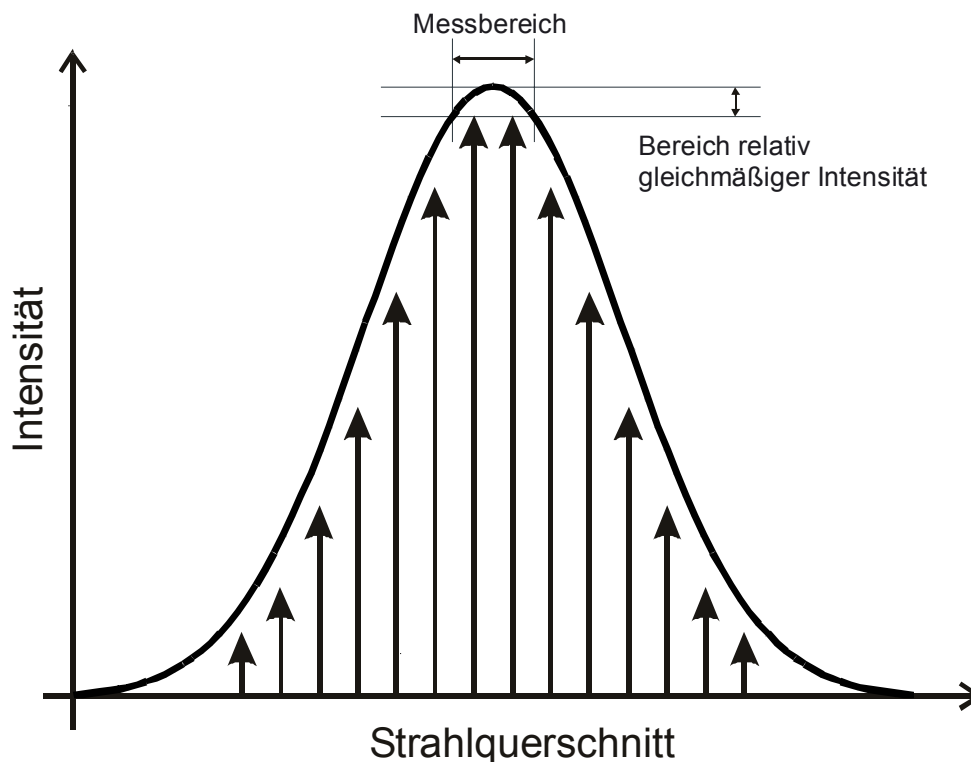
Quelle: Particle Measuring Systems (1991), S. 7-2

Abb. 9: Querschnitt durch die Sensoreinheit des HSLIS (Erläuterung im Text)

Ein Querschnitt durch die Sensoreinheit des HSLIS ist in Abb. 9 dargestellt. Mittels astigmatischer Kondensorlinsen wird ein polarisierter Laserstrahl (30 mW, 780 nm) in das Sammelvolumen fokussiert. Damit die Zuordnung zwischen Lichtintensität und Partikelgröße eindeutig bleibt, darf die Detektion eines Partikels nur in einem – als Probenahmevolumen definierten – Bereich ungefähr konstanter Lichtintensität in der Mitte des Gauß'schen Strahlprofils (Abb. 10) stattfinden. Dazu wird das Streulicht symmetrisch von zwei Objektiven (*primary 10x objective*) gesammelt und über Spiegel auf zwei Photodioden gleicher Empfindlichkeit fokussiert: eine Streifenphotodiode (*strip photodiode*) und ein maskiertes Photodiodenfeld (*photodiode array*). Durch die Maskierung vor dem Photodiodenfeld wird der Bereich abfal-

lender Intensität am Rande des Strahlprofils ausgeblendet, so dass nur Lichtpulse aus dem homogenen Intensitätsbereich des Laserstrahls detektiert werden können. Durch Vergleich dieser beiden Messungen kann festgestellt werden, ob der Partikel sich zur Zeit der Detektion im homogenen Zentrum des Laserstrahls befand: ist das Signal der maskierten Photodiode kleiner als das Signal der Streifenphotodiode, so muss sich der Partikel außerhalb des Probenahmevolumens befunden haben und die Messung wird verworfen¹. Wird die Messung akzeptiert, wird die Größe des Partikels an Hand des Signals des Photodiodenstreifens festgestellt.

Durch diese aufwändige Kontrolle des Messsignals soll sichergestellt werden, dass der HSLIS bis in den Bereich seiner unteren Messgrenze, die ja deutlich unterhalb der Wellenlänge des genutztes Laserlichtes liegt, repräsentative Ergebnisse produzieren kann.



Quelle: Eigener Entwurf nach Particle Measuring Systems (1991), S. 7-4

Abb. 10: Gauß'sches Intensitätsprofil des Laserstrahls im HSLIS

¹ Ob und wie diese verworfenen Messungen – z. B. also von Partikeln, die sich nur zum Teil innerhalb des Probenahmevolumens befanden – in das Endergebnis mit einbezogen werden, wird weder von Particle Measuring Systems (1991) noch von anderen Autoren erläutert.

2.1.3.2 Coulter Counter Multisizer

Ähnlich wie der HSLIS ist auch der Coulter Counter Multisizer¹ (CCM) ein Gerät zur Bestimmung der Anzahlgrößenverteilung von in Flüssigkeit suspendierten Partikeln.

Messprinzip

Im Gegensatz zum HSLIS ist der CCM kein Gerät auf optischer Basis, sondern er nutzt die Tatsache, dass die analysierten Partikel eine geringere Leitfähigkeit für elektrischen Strom als die Trägerflüssigkeit besitzen.

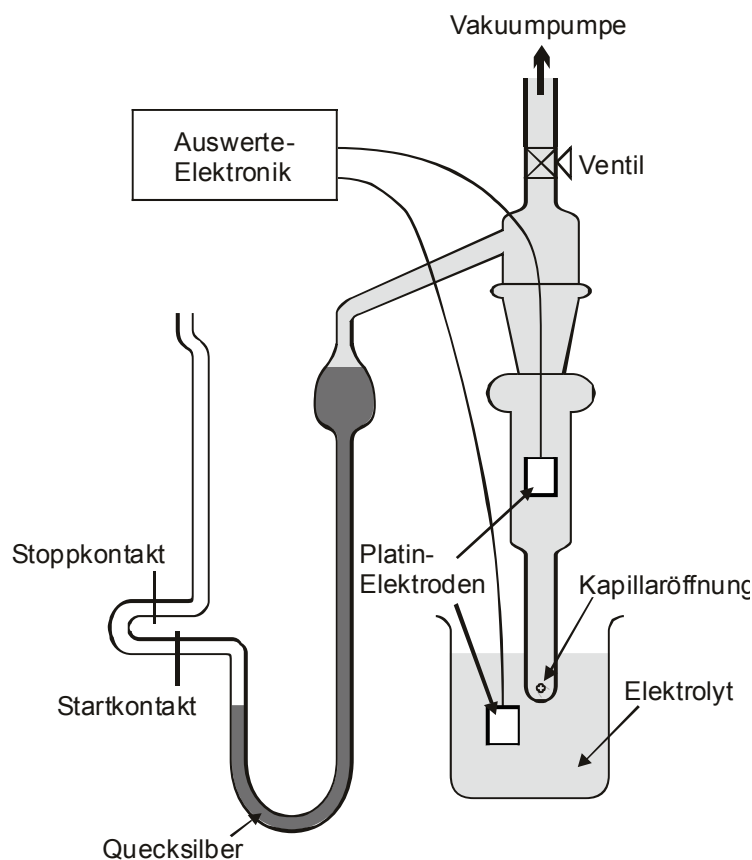


Abb. 11: Schematische Darstellung des Coulter-Messprinzips (Erläuterung im Text)

Abb. 11 zeigt den Messaufbau des CCM. Eine mit Elektrolyt gefüllte Kapillare mit einer definierten, kleinen Öffnung befindet sich in einem elektrolytischen Bad. Zwischen den zwei Elektroden innerhalb der Kapillare und im elektrolytischen Bad wird eine Spannung angelegt und ein Strom fließt, der gemessen wird. Durch Anlegen eines Vakuums an die Kapillare wird ein Sog erzeugt, der Flüssigkeit einschließlich der darin enthaltenen Partikel aus dem elekt-

¹ Firma Beckman-Coulter, Fullerton/California

rolytischen Bad ins Innere der Kapillare überführt. Passiert nun ein (nichtleitender) Partikel die Öffnung, so ändert sich der elektrische Widerstand zwischen den beiden Elektroden und somit auch der fließende Strom. Diese Änderung des elektrischen Stromes bzw. des Widerstands wird gemessen; sie ist proportional zum Volumen des Partikels (siehe auch Coulter Electronics, 1987). Das dargestellte Quecksilbermanometer dient in Verbindung mit den Start-/Stopkontakten dazu, das angesaugte Flüssigkeitsvolumen genau zu definieren.

Da der CCM das Volumen eines Partikels in Form einer Widerstandsänderung erfasst, ist der gemessene Kugeläquivalentdurchmesser weitgehend von der Partikelform und -orientierung unabhängig.

Die Begrenzung des Messbereichs des CCM ist durch die Größe der Kapillaröffnung gegeben: die obere Grenze ist durch die Weite der Öffnung, die untere durch das Signal/Rauschverhältnis bestimmt. Man geht davon aus, dass Partikel in der Größe von 2 bis 60 % des Durchmessers der Kapillare bestimmt werden können (KRÄMER, 1993).

2.1.4 AUSWERTUNG

Aus den gewonnenen Größenverteilungen der Partikelresiduen muss nun der lösliche Anteil der Partikel berechnet werden. Hierzu wird für jeden einzelnen Kanal der gemessenen Größenverteilung die Differenz zwischen der Residuengröße d_{Res} und der durch die Impaktoren festgelegten ursprünglichen Partikelgröße d_0 berechnet. Aus dieser Differenz kann dann für jeden einzelnen Kanal der lösliche Volumenanteil bestimmt werden als

$$\varepsilon = \frac{V_{sol}}{V_{AP}} = \frac{V_{AP} - V_{insol}}{V_{AP}} = 1 - \frac{V_{insol}}{V_{AP}} = 1 - \frac{d_{Res}^3}{d_0^3} \quad (1.3)$$

mit:	ε	wasserlöslicher Volumenanteil
	V_{sol}	wasserlösliches Partikelvolumen
	V_{AP}	Volumen des ursprünglichen Aerosolpartikels
	V_{insol}	Volumen des Partikelresiduums
	d_{Res}	Durchmesser des Partikelresiduums
	d_0	Durchmesser des ursprünglichen Aerosolpartikels

Bei früheren Messungen mit der SoFA-Methode (EICHEL, 1994 und SPRENGARD-EICHEL, 1998) hat sich gezeigt, dass in der überwiegenden Zahl der Fälle drei Partikeltypen auftraten. Diese zeigten die sich als drei klar erkennbare Maxima im Residualspektrum. Deshalb wurden

in den genannten Arbeiten jeweils nur die drei höchsten relativen Maxima des Spektrums ausgewertet. Bei den Spektren von DSI 2 und DSI 3, die mit dem HSLIS und dem CCM gemessen wurden, wurden Kanäle zusammengefasst, um eine annähernd einheitliche Kanalbreite zu erhalten.

Diese Vorgehensweise ist anwendbar, sofern die einzelnen Partikeltypen deutlich als Maxima erkennbar sind. In der vorliegenden Arbeit war dies jedoch nicht der Fall. Da bei dieser Vorgehensweise zudem jeweils nur drei Werte von bis zu 128 im Residualspektrum gemessenen in Betracht gezogen werden, besteht die Gefahr, dass nicht repräsentative Werte gewählt werden und somit ein hoher Fehler auftritt. Diese Gefahr wird um so größer, je stärker die Streuung der Einzelwerte ist.

2.1.4.1 Die trimodale Näherung durch den Simplex-Algorithmus

Da bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen gewöhnlich ein Kontinuum von Werten mit nur schwach ausgeprägten lokalen Maxima bei gleichzeitiger starker Streuung der Einzelwerte vorlag, musste eine neue Methode der Auswertung der Spektren entwickelt werden.

Geht man davon aus, dass sich das atmosphärische Aerosol – wie von SPRENGARD-EICHEL (1998) gefunden – aus Partikeltypen verschiedener, mit geringer Streuung definierter Löslichkeit zusammensetzt, so liegt es nahe, die Größenverteilung der Partikelresiduen durch eine Summenkurve aus drei Normalverteilungen anzunähern. Die Annäherung erfolgt hier in dieser Arbeit durch einen Simplex-Algorithmus.

Der Simplex-Algorithmus (hier nach STIEFEL, 1970), ursprünglich von DANTZIG (1951) für Kostenersparnis (beim Militär) entwickelt, dient dazu, ein komplexes multivariates System bezüglich einer Ergebnisvariablen zu maximieren/minimieren. Konkret wurde hier die quadratische Abweichung der Normalverteilungs-Summenkurve von den Messwerten minimiert. Bei einer Summenkurve von drei Normalverteilungen (trimodal) existieren neun Freiheitsgrade und damit neun Eingangsvariablen: je Normalverteilung der Zentraldurchmesser, die Breite und die Fläche unter der Normalverteilung (bzw. ein Vorfaktor).

Prinzipiell ist es nun möglich, die Löslichkeit eines Partikeltyps durch den Zentraldurchmesser der zugehörigen Normalverteilung und dessen relative Häufigkeit durch die Fläche unter der Normalverteilung zu bestimmen. In der Praxis zeigt sich jedoch, dass das Spektrum außer einer solchen Summenkurve noch andere Funktionen beinhalten muss (siehe dazu auch weiter

unten). Daher kann die Fläche unter der Normalverteilung nicht zur Bestimmung der Häufigkeit herangezogen werden.

Zum Test des Algorithmus wurde ein simuliertes Spektrum erzeugt. Dieses besteht aus drei Maxima, deren Form den im Raster-Elektronenmikroskop ermittelten Größenverteilungen – alsomit also der Urform der Größenverteilung auf dem Probeträger – entspricht (Abb. 12). Ein solches Spektrum ergäbe sich für DSI 5, wenn drei Partikeltypen diskreter Löslichkeit (0.5 %, 61.2 % und 91.7 %) und gleicher Häufigkeit auftreten würden.

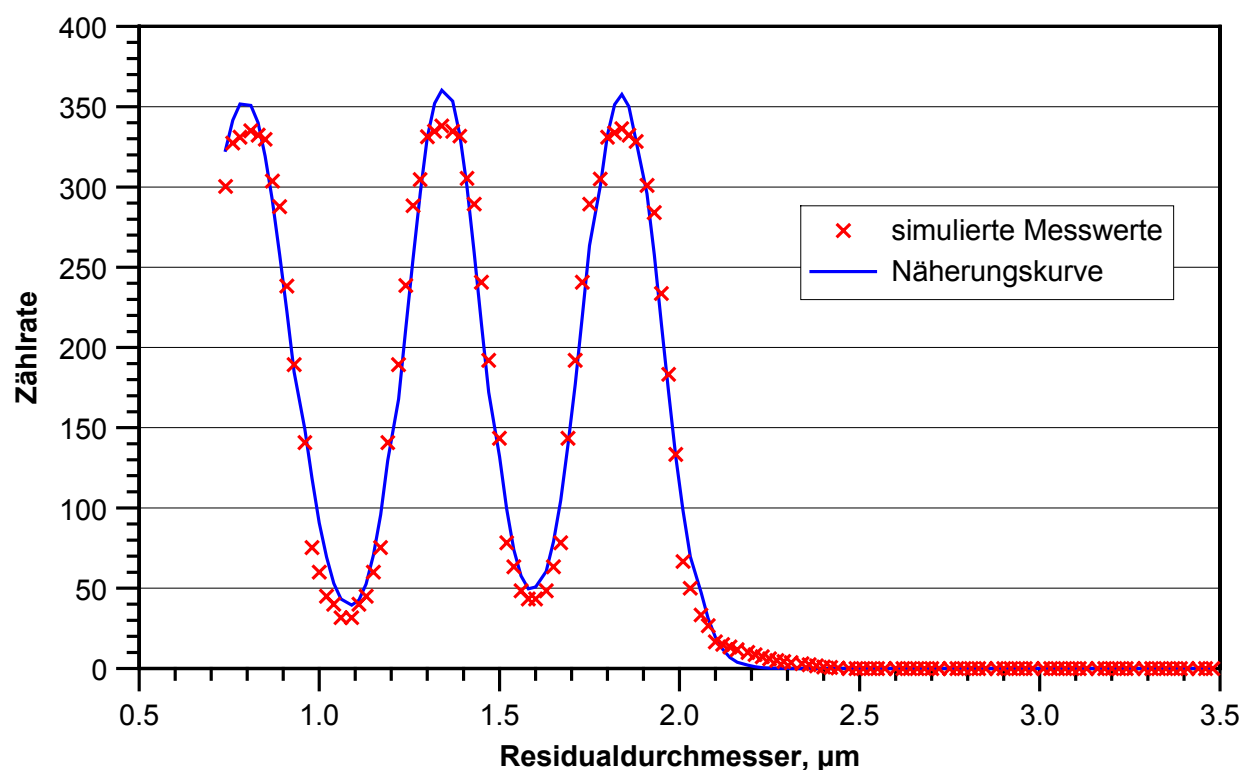


Abb. 12: Testspektrum mit Näherungskurve

Man erkennt, dass die Ursprungsgrößen der Maxima der Residualverteilung – also die Partikeltypen – sehr gut von dem Algorithmus wiedergefunden werden.

Natürlich wird ein solches Spektrum mit diesen drei Partikeltypen in ihrer Idealform in einer realen Messung nicht auftreten: es wird immer diesen Typen nicht zugeordnete Partikel und Messfehler geben, die das Spektrum von dieser Idealform weg verändern. Daher wird im Folgenden versucht, den eingesetzten Algorithmus unter realitätsnäheren Bedingungen zu testen. Hierzu wird dem idealen Residualspektrum aus Abb. 12 ein weißes Rauschen unterschiedlicher Intensität überlagert (siehe dazu auch Abb. 14 a bis d). Die Intensität des Rauschens wird in Form von einem Signal-Rauschabstand (signal-to-noise-ratio, SNR) angege-

ben. Dieser Signal-Rauschabstand wird hier definiert als das Verhältnis der mittleren Leistung des Signals zu der des Rauschens.

In Abb. 13 ist der Bereich der von dem Algorithmus gefundenen Zentralschwermetalle – hier schon umgerechnet in löslichen Volumenanteil – für verschiedene Signal-Rauschabstände dargestellt. Für jeden Wert des Signal-Rauschabstands wurden 250 verschiedene Einzelspektren berechnet. Aufgetragen für jeden Löslichkeitstyp ist jeweils der mittlere (Vollfarbe) und der maximale Fehler (Pastellfarbe).

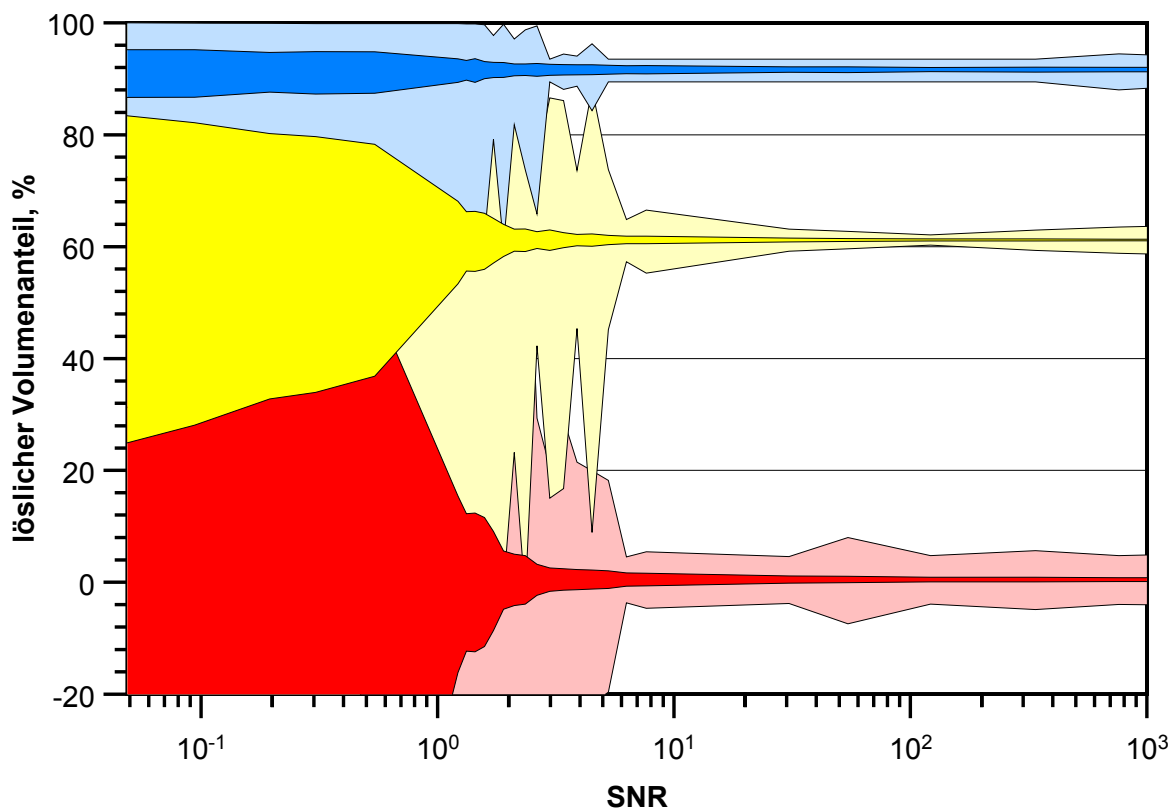


Abb. 13: Variationsbereich der durch den Algorithmus ermittelten löslichen Volumenanteile für verschieden stark verrauschte Testspektren (ausgedrückt durch den Signal-Rauschabstand); eine Vollfarbe symbolisiert den mittleren, eine Pastellfarbe den maximalen Variationsbereich

Man erkennt, dass erwartungsgemäß mit zunehmendem Signal-Rauschabstand die ursprünglichen Typen von Löslichkeiten besser detektiert werden. Auffällig ist, dass der Typ der hochlöslichen Partikel selbst bei sehr schlechtem Signal-Rauschabstand gut detektiert werden kann; dies ist bedingt durch die Lage am Rande des Messbereiches. Im Mittel beträgt ab einem Signal-Rauschabstand von ca. 1.5 der Fehler weniger als 10 % löslichen Volumenanteils, doch können vereinzelte hohe Fehler bis zu einem Signal-Rauschabstand von 6 auftreten.

Es stellt sich also die Frage, welcher Signal-Rauschabstand bei den gemessenen Größenverteilungen der Residuen vorliegt. Da bei diesen Größenverteilungen aber naturgemäß das wahre Signal unbekannt ist, kann dieser Signal-Rauschabstand hier nur durch Ähnlichkeitsbetrachtungen zwischen künstlich erzeugten und tatsächlich gemessenen Größenverteilungen abgeschätzt werden. Hierzu sind in Abb. 14 künstliche Spektren mit verschiedenen Signal-Rauschabständen (a bis d) sowie die Residualspektren einer durchschnittlichen Messung (e) und einer Messung aus dem schlechteren Bereich (f) dargestellt.

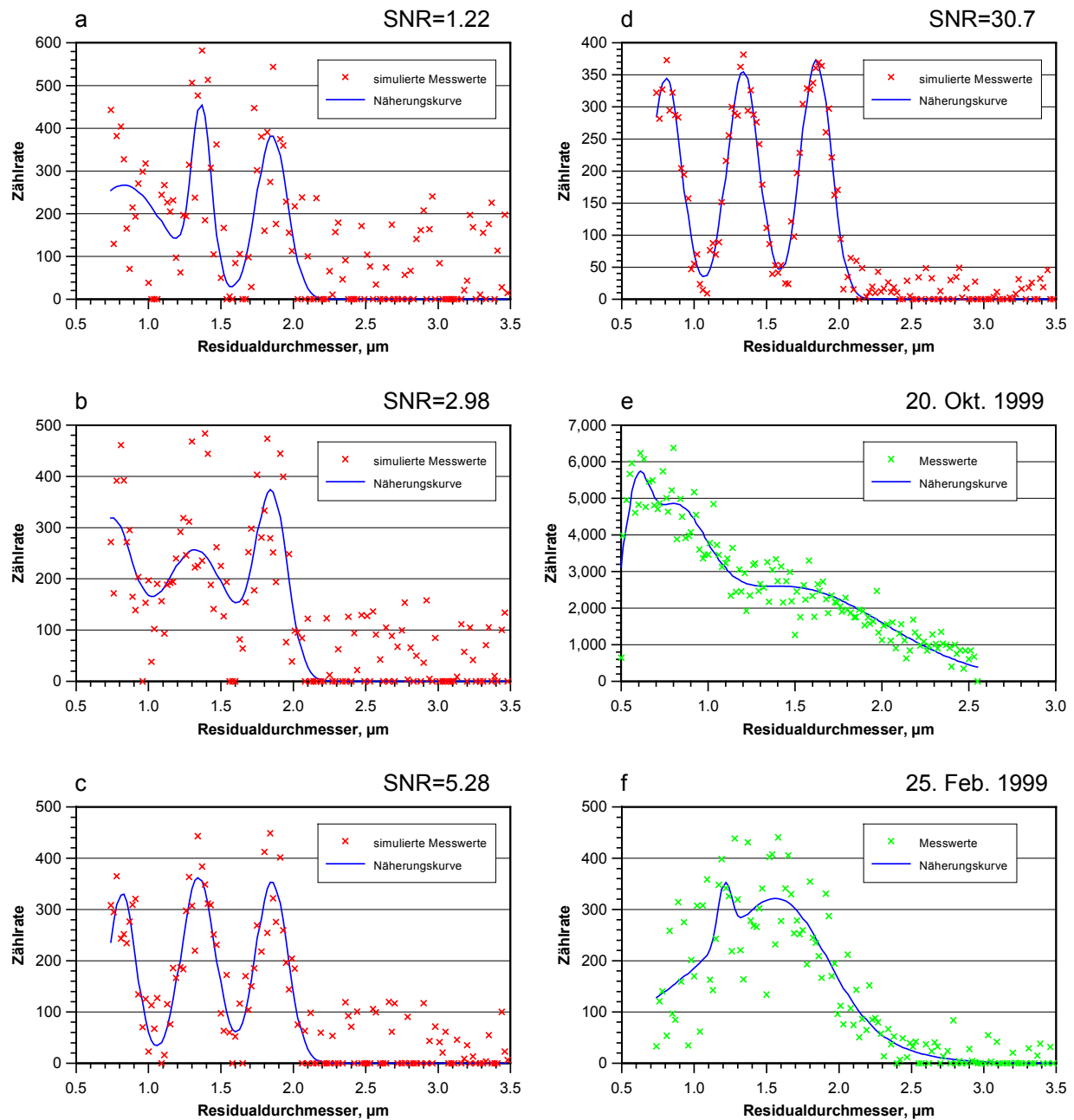


Abb. 14: Vergleich verschiedener unterschiedlich stark verrauschter Testspektren (a bis d) mit gemessenen Residualspektren durchschnittlicher (e) und schlechter (f) Qualität

An Hand dieses Vergleiches in Abb. 14 würde man der durchschnittliche Messung (e) einen Signal-Rauschabstand zwischen 5 und 30, der schlechteren Messung (f) einen unter 3 zuordnen.

Ruft man sich nun Abb. 13 in Gedächtnis, so kann man daraus folgern, dass der Algorithmus für die durchschnittliche Messung im Mittel geeignet ist. Grobe Fehlberechnungen können nur für die besseren Messungen ausgeschlossen werden (Signal-Rauschabstand größer 6), desgleichen können für die schlechteren Messungen auch im Mittel große Fehler auftreten.

Deshalb werden Ergebnisse verworfen, die offensichtlich auf Basis schlechter Messungen oder grober Fehler ermittelt wurden.

Weitere Verbesserungsversuche für den Algorithmus

Da die Resultate des trimodalen Näherungsalgorithmus' zwar recht gut sind, aber durchaus eine Verbesserung wünschenswert wäre, wurde versucht, durch zusätzliche Funktionen die Anpassung der Kurve an die Messwerte zu optimieren.

Die wurde auf dreierlei Weise versucht:

1. Auf der Beobachtung basierend, dass die Residualspektren häufig einen „Sockel“ aufzuweisen scheinen, wurde als zusätzlicher Freiheitsgrad eine Konstante eingeführt, die zu der ganzen Kurve addiert wurde.
2. Die Überlegung, dass die Probe eventuell stärker oder schwächer verschmutzt war, als durch Subtraktion des Blindwertspektrums berücksichtigt, führte dazu, als zusätzliche Optimierungsvariable eine Konstante zuzulassen, die mit dem Blindwertspektrum multipliziert zu der Kurve addiert wurde.
3. Aus der Überlegung heraus, dass eventuell Bruchstücke von unlöslichen Kernen oder überzählige kleine Kerne von koagulierten Partikeln die Probe kontaminieren, wurde die Möglichkeit gegeben, eine Kurve der Form $a \cdot x^{-b}$ mit a und b als Freiheitsgrade zu der Näherungskurve zu addieren.

Leider verbesserte keine der genannten Möglichkeiten das Ergebnis auch nur minimal, so dass diese alle wieder verworfen wurden.

Die kombinierte Messung mit HSLIS und CCM

Die Partikelproben von DSI 2 und DSI 3 müssen auf Grund ihrer Größe und der Beschränkung des Messbereiches des CCM und des HSLIS in beiden Geräten vermessen werden.

Hierbei zeigt sich jedoch häufig, dass im Überlappungsbereich beide Geräte stark (bis zu einem Faktor 100) voneinander abweichende Konzentrationen ermitteln. Dies mag durch unterschiedliche physikalische Messverfahren (Streulicht bzw. elektrische Leitfähigkeit) und daraus folgend unterschiedlichen Messwerten begründet oder aber durch Geräteeigenheiten (Artefakte) verursacht sein. Zwar wurde in der Vergangenheit in anderem Zusammenhang versucht, diese Unstimmigkeiten zu beseitigen (KANDLER, 1998) – unter anderem auch durch Vergleich der Messungen mit Raster-Elektronenmikroskop-Messungen –, doch waren diese Versuche nicht von Erfolg gekrönt.

In dieser Arbeit musste dieser Fehler also empirisch korrigiert werden, da für die Analyse mittels der trimodalen Näherung ein kontinuierliches Spektrum notwendig ist. Hierzu wurde der Mittelwert der Konzentrationen für den Überlappungsbereich der Messgeräte errechnet. An Hand dieses Mittelwertes wurden dann die Spektren des HSLIS korrigiert.

Der ungleichen und nicht äquidistanten Kanaleinteilung des HSLIS wurde Rechnung getragen, indem in den Spektren die Datenpunkte des HSLIS im Verhältnis der HSLIS-Kanalbreite des betrachteten Kanals zu der CCM-Kanalbreite stärker gewichtet wurden.

2.1.4.2 Relative Häufigkeit

Da im Gegensatz zu früheren Messungen (SPRENGARD-EICHEL, 1998) die dort als charakteristisch beschriebenen drei Partikeltypen unterschiedlichen löslichen Volumenanteils bei dieser Untersuchung nicht prägnant auftreten, die Vergleichbarkeit mit früheren Messungen aber gewahrt werden soll, wird hier das Spektrum der Löslichkeiten in drei ungefähr äquidistante Abschnitte eingeteilt: der Partikelklasse I werden lösliche Volumenanteile von ungefähr 0 % (hier werden auch Werte mit geringem berechneten „negativen“ löslichen Anteil von ca. 10 % miteinbezogen) bis 25 % zugeordnet, Klasse II Werte von über 25 bis 60 % und schließlich Klasse III lösliche Volumenanteile von 60 bis 94 %.

Die Fläche der durch den trimodalen Näherungsalgorithmus ermittelten Moden kann hier zur Bestimmung der relativen Häufigkeit nicht verwendet werden, da der Algorithmus (insbesondere bei eng benachbarten, ähnlich stark ausgeprägten Moden) sehr sensitiv auf Wertverschiebungen einzelner Kanäle reagiert; somit stellt diese Fläche kein zuverlässiges Maß dar.

2.1.5 GRENZEN UND FEHLER

In diesem Kapitel sollen die prinzipiellen Einschränkungen der SoFA-Methode und äußere wie innere Störeinflüsse angesprochen werden. Auf Grund der Komplexität dieser Störeinflüsse kann jedoch kein Fehler in Form einer Rechenvorschrift oder eines Wertes angegeben werden, wie es z. B. von EICHEL (1994) und SPRENGARD-EICHEL (1998) praktiziert wurde: die dort getroffenen Annahmen bezüglich Gerätefehlern und die Vernachlässigung einiger systematischer Fehler bewirken, dass die dortige Fehlerbetrachtung als nicht repräsentativ angesehen werden muss.

Als Tendenz sei hier nur festgehalten, dass bezüglich der Messung des wasserlöslichen Volumenanteils bei den geringen Löslichkeiten der Messfehler sehr hoch liegt, teilweise deutlich größer als der Messwert selbst; hin zu höheren Löslichkeiten nimmt der Fehler dann ab, um schließlich bei den überwiegend löslichen Partikeln in Bereiche von einigen Prozent zu kommen.

Auch der Fehler in den relativen Häufigkeiten, der von SPRENGARD-EICHEL (1998) als statistischer Zählfehler angegeben wird, kann hier nicht so übernommen werden, da eine Fehlklassifikation der Residuengröße natürlich auch diese relative Häufigkeit beeinflusst.

2.1.5.1 Prinzipielle Beschränkungen des Verfahrens

Vollkommen lösliche Partikel und Partikel nicht erfassbaren Residuen

Aus dem Ansatz des SoFA-Systems heraus, den löslichen Anteil der Partikel in vollkommene Lösung zu überführen, ergibt sich schon gleich der erste Kritikpunkt: vollkommen lösliche Partikel und Partikel, deren Residualkern zu klein ist, um mit den Analysegeräten erfasst werden zu können, sind durch dieses System nicht zu untersuchen. Zwar wurde von SPRENGARD-EICHEL (1998) durch Vergleich mit Literaturdaten eine Abschätzung des Anteils der nicht erfassten Partikel versucht, doch ist dieser Ansatz aus zwei Gründen wenig erfolgversprechend: zum einen können hier nur Mittelwerte unterschiedlicher Luftmassen zu unterschiedlichen Zeiten verglichen werden, zum andern ist der Fehler der eingesetzten Messverfahren im Vergleich zum Differenzwert groß, so dass diesem ermittelten Differenzwert wenig Signifikanz zugesprochen werden kann.

Allerdings ergibt sich aus Aerosoluntersuchungen mit Transmissions-Elektronenmikroskopie nach BUSECK und PÓSFAL (1999), dass selbst in maritimen Luftmassen über dem Nordatlantik gewöhnlich bis zu 90 % der untersuchten Partikel unlösliche Bestandteile hatten. Der Anteil

im kontinentalen Regime (OKADA, 1983a; OKADA, 1983b; OKADA, 1985; MÉSZÁROS und MÉSZÁROS, 1989; PARUNGO et al., 1994; OKADA und HITZENBERGER, 2001) liegt mit teilweise über 95 % üblicherweise noch höher. Zudem haben OKADA und HITZENBERGER (2001) herausgefunden, dass hin zu größeren Partikeln der Anteil der vollkommen löslichen Partikel stark abnimmt: so sind bei ihrer Untersuchung in Wien im Größenintervall zwischen $400 \text{ nm} < d < 700 \text{ nm}$ noch 40 % der Partikel vollkommen löslich, oberhalb von $d > 1 \text{ }\mu\text{m}$ jedoch nur noch 3 %. Doch soll nicht verschwiegen werden, dass in manchen Fällen der Anteil der voll löslichen Partikel im untersuchten Größenbereich auch bis zu 80 % betragen kann (MÉSZÁROS und MÉSZÁROS, 1989). In solchen Fällen würde die SoFA-Methode ein falsches Bild des löslichen Volumenanteils aufzeigen, ohne dass diese Tatsache für den Beobachter erkennbar wäre.

Eigenschaften der Partikelresiduen

Der zweite große Kritikpunkt ist die notwendige Annahme, dass Aerosolpartikel aus genau einem unlöslichen Kern in Verbindung mit löslichen Material bestehen. Diese Annahme mag für die kleinen Aerosolpartikel mit einem Durchmesser $d < 400 \text{ nm}$ und somit vergleichsweise einfacher Genese noch überwiegend zutreffend sein. Für Partikel oberhalb dieser Größe jedoch wächst mit hoher Wahrscheinlichkeit der Anteil der Partikel mit sehr heterogener Zusammensetzung. Zwar ist kein Zahlenmaterial für diese Vermutung verfügbar, doch die Tatsache, dass die Partikel im Größenbereich von 400 nm bis in den Mikrometerbereich eine hohe Aufenthaltszeit in der Atmosphäre besitzen und somit Bestandteil vieler chemischer Reaktionen werden können, begründet diese hohe Wahrscheinlichkeit. BUSECK und PÓSFAL (1999) wie auch EBERT et al. (2002) belegen durch Transmissions-elektronenmikroskopische Untersuchungen diese heterogene Struktur.

Man muss zur Bewertung der Fehlerquellen nun folgende Fälle unterscheiden („groß“ soll in diesem Zusammenhang bedeuten, dass die Analysesysteme den Residualkern erfassen können, „klein“, dass der Kern nicht erfasst wird):

1. Partikel mit nur einem großen unlöslichen Kern:
Dies ist der Fall, auf den das SoFA-System ausgelegt ist.
2. Partikel mit einem großen und mehreren kleinen unlöslichen Kernen:
In diesem Fall wird nur der große Kern erfasst, die nicht erfassten kleinen Kerne werden dem löslichen Material zugeschlagen, der lösliche Anteil wird also überschätzt. Da diese kleinen Kerne jedoch zwangsweise ein sehr kleines Volumen besitzen, ist der Fehler als gering zu erachten.
3. Partikel mit mehreren großen Kernen:
Ein Partikel mit mehreren großen Kernen und somit geringem löslichen Anteil wird durch die Analyse als mehrere Partikel mit jeweils hohem löslichen Anteil erkannt. Dieser Fall ist durch die Messtechnik der SoFA-Methode nicht überprüfbar. Jedoch ist die Genese einer solchen Partikelart in großer Anzahl unwahrscheinlich: ein solcher Partikel müsste durch Koagulation mehrerer ähnlich großer, überwiegend unlöslicher Partikel entstehen; jedoch ist bekanntermaßen (KLETT, 1975) die Koagulationswahrscheinlichkeit für Partikel der gleichen Größe am geringsten.
4. Partikel mit mehreren kleinen bzw. einem instabilen großen Kern, der in mehrere kleine Kerne zerbricht:
Hier wird der Partikel gar nicht erfasst werden, somit quasi in die Kategorie der vollkommen löslichen Partikel fallen, auf die die SoFA-Methode keinen Zugriff bietet. Je nach betrachtetem Aerosol kann dieser Fehler zwar signifikant sein (siehe oben), verfälscht jedoch nicht weiter die gelieferten Messwerte.
5. Partikel mit einem instabilen großen Kern, der in zwei oder mehr große Kerne zerbricht:
Dieser Fall ist der ungünstigste, weil hier bezüglich der gemessenen Werte der größte Fehler erzeugt werden kann: anstatt eines Partikels mit geringem löslichem Anteil werden zwei oder mehr Partikel mit jeweils hohem löslichem Anteil gemessen. Dieser Fehler kann über die Messtechnik der SoFA-Methode nicht ausgeschlossen werden.

Somit wird deutlich, dass – sofern die Fälle 3 und 5 nicht außerordentlich gehäuft auftreten – dieser die Residuen betreffende Problempunkt offensichtlich weniger schwerwiegend ist als das Problem der komplett löslichen Partikel.

2.1.5.2 Messtechnische Grenzen

Partikelgröße

Die Messgrenze bezüglich der Partikelgröße zu kleinen Partikeln hin wird durch die nachgeschaltete Analysetechnik, HSLIS und CCM, bestimmt. Die Erfassungsgrenze des HSLIS zu kleineren Partikeln hin liegt bei $d = 100$ nm Residualdurchmesser. Sollen mindestens Aerosolpartikel mit 95 % löslichen Volumenanteil erfasst werden, so ergibt sich daraus eine untere Messgrenze des Systems bezüglich der Aerosolpartikelgröße von $d = 270$ nm. Da im Moment die untere Grenze des SoFA-Systems bei ca. $d = 390$ nm liegt, wäre prinzipiell noch eine weitere Stufe denkbar. Jedoch ist die Auflösung des HSLIS vergleichsweise schlecht, so dass die Aussagefähigkeit dieser zusätzlichen Stufe – wie auch schon die der aktuellen Stufe 1 ($d = 390$ nm) – recht beschränkt wäre.

Zu größeren Partikeln hin existiert keine eindeutige Grenze für das SoFA-System. Mittels des CCMs ist es möglich, Partikel bis in den Millimeterbereich hinein zu analysieren. Jedoch wächst mit der Partikelgröße der Anspruch an das Sammel- und Abscheidesystem: je größer die untersuchten Partikel werden, desto schwieriger ist vor allem die Konstruktion des Aerosoleinlasses, will man große Partikelverluste vermeiden. Auch die Konstruktion der Impaktoren selbst wird durch die Gefahr von großen Partikelverlusten erschwert. Derzeit liegt der größte untersuchte Partikel bei ca. $d = 3.7$ μm . Die Untersuchung atmosphärisch relevanter Fragestellungen bezüglich Strahlungs- und Wolkenphysik wird somit von dieser Beschränkung nicht beeinträchtigt.

Löslichkeit

Zu geringen Löslichkeiten hin gibt es keine Einschränkungen des Messbereichs. Selbst Partikel ohne löslichen Volumenanteil können erfasst werden.

Zu hohen Löslichkeiten hin gibt es zwei Begrenzungen des Messbereichs. Zum einen spielt hier wieder die untere Erfassungsgrenze der verwendeten Analysegeräte eine Rolle. Diese unteren Messgrenzen sind in Tab. 8 aufgeführt. Zum andern limitiert das Auftreten von Partikelbruchstücken (siehe vorangehendes Kapitel) den Messbereich: erfasst man zu kleine Partikelresiduen, besteht die Gefahr, dass schon wenige zerbrochene Partikelkerne bzw. kleinste Einschlüsse die Messung stark beeinflussen.

<i>eingesetztes Messgerät</i>	<i>kleinster erfassbarer Partikeldurchmesser, μm</i>
HSLIS	0.10
CCM, 20 μm -Kapillare	ca. 0.50
CCM, 30 μm -Kapillare	ca. 0.74
CCM, 50 μm -Kapillare	ca. 1.1

Tab. 8: Untere Erfassungsgrenzen der verwendeten Analysegeräte

Aus diesen Überlegungen heraus wurden die in Tab. 9 dargestellten Messverfahren für den jeweiligen Größenbereich eingesetzt. Die daraus resultierenden Messgrenzen bezüglich des löslichen Volumenanteils – berechnet jeweils aus dem kleinsten detektierbaren Residuum – sind in der Tabelle eingetragen. Die „schlechtesten“ Erfassungsgrenzen existierten also generell auf dem Jungfrauoch. Bezüglich der einzelnen Stufen ist Nr. 6 die schlechteste. Es wäre zwar denkbar, Stufe 6 mittels der 30 μm -Kapillare des CCM zu analysieren, doch scheitert dies an der Gelatine-Beschichtung des Probenträgers: diese verklebt bei der 30 μm -Kapillare die Kapillaröffnung.

<i>Stufe</i>	<i>Analysegeräte</i>	<i>LACE 98</i>	<i>MACE 99</i>	<i>CLACE 2000</i>
1	HSLIS	98.1 %	97.9 %	97.5 %
2	HSLIS / CCM 20	99.5 %	99.4 %	99.3 %
3	HSLIS / CCM 20	99.8 %	99.8 %	99.8 %
4	CCM 20	92.8 %	93.0 %	92.6 %
5	CCM 30 / 20	93.6 % / –	92.3 % / 97.6 %	– / 97.5 %
6	CCM 50	92.7 %	91.4 %	91.1 %
7	CCM 50	97.5 %	97.0 %	96.9 %

Tab. 9: Erfassungsgrenzen des SoFA-Systems für den löslichen Volumenanteil; die Zahl nach CCM bezeichnet die eingesetzte Kapillare; in der Stufe Nr. 5 wurde anfangs die 30 μm -, später die 20 μm -Kapillare genutzt

Auflösungsvermögen

Die Auflösung des SoFA-Systems bezüglich des wasserlöslichen Volumenanteils wird durch die Kanalbreite der eingesetzten Messgeräte begrenzt. Als maximales Auflösungsvermögen soll daher die in löslichen Volumenanteil umgerechnete Kanalbreite betrachtet werden.

Wie oben schon angesprochen, besitzen einerseits die Analysegeräte keine konstante Größeneinteilung über den Messbereich, andererseits geht die Größe des Partikelresiduums nicht linear in den wasserlöslichen Volumenanteil ein; somit ist die Auflösung bezüglich des was-

serlöslichen Volumenanteils eine Funktion der Residuengröße und nicht konstant über den Messbereich. Deshalb wird hier nur ein Bereich angegeben, in dem das Auflösungsvermögen sich bewegt: in Tab. 10 ist das Auflösungsvermögen für die einzelnen Stufen und die darin eingesetzten Messsysteme beispielhaft dargestellt. Auffällig ist die schlechte Auflösung in Stufe 1, die von der großen Kanalbreite des HSLIS im Bereich der untersuchten Partikelgröße herrührt. Naturgemäß ist die Auflösung bei geringen löslichen Volumenanteilen am schlechtesten und bei hohen am besten. Abgesehen von der schon erwähnten Stufe 1 sind aber alle Auflösungen ausreichend für die nachfolgende numerische Analyse. Der mit dem Auflösungsvermögen verbundene Einfluss von Diskretisierungseffekten ist also als gering einzuschätzen.

Stufe	<i>HSLIS</i>		<i>CCM 20</i>		<i>CCM 30</i>		<i>CCM 50</i>	
	100 nm <i>schlechteste</i>	10 nm <i>beste</i>	16 nm <i>schlechteste</i>	<i>beste</i>	23 nm <i>schlechteste</i>	<i>beste</i>	32 nm <i>schlechteste</i>	<i>beste</i>
1	59 %	0.51 %						
2	30 %	0.15 %	8.0 %	6.0 %				
3	9.5 %	0.05 %	5.5 %	1.9 %				
4			3.7 %	0.55 %				
5			2.6 %	0.19 %	3.7 %	0.61 %		
6							3.6 %	0.64 %
7							2.5 %	0.22 %

Tab. 10: Auflösung der Analysegeräte in % löslichen Volumenanteils, hier berechnet am Beispiel LACE 98. Fett hervorgehoben je Stufe sind die relevanten besten und schlechtesten Auflösungen; die Zahl nach CCM bezeichnet die eingesetzte Kapillare; in der zweiten Kopfzeile ist die jeweilige Größenauflösung bezüglich der Residuengröße angegeben

2.1.5.3 Störeinflüsse und systematische Messfehler

Probenahme: Kenntnis der Partikelgröße

Einer der wichtigsten Parameter für die Funktion des SoFA-Systems ist die Größe der auf dem Impaktor abgeschiedenen Partikel. Diese Größe wird für die einzelnen Operationsstandorte aus der Impaktortheorie berechnet. Da die Kenntnis dieser Größe aber darüberhinaus gesichert werden soll, wurden in der Vergangenheit stichprobenartige Überprüfungen der abgeschiedenen Partikel mittels Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt (Stufen 3 bis 5: EICHEL, 1994; Stufen 1 und 2: SPRENGARD-EICHEL, 1998); hierbei wurde eine gute Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Werte gefunden. Zusätzlich war es in dieser

Arbeit durch den Einsatz eines „Environmental Scanning Electron Microscope“ möglich, mit Gelatine beschichtete Probenträger der Stufen 6 und 7 zu untersuchen. Hier konnte eine zufriedenstellende Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werte gefunden werden. Hauptproblem dieser Untersuchung war die starke Asphärizität der Partikel oberhalb von 2 µm Durchmesser: da nicht ausgeschlossen werden konnte, dass die Partikel eine bevorzugte Orientierung auf dem gelatinierten Probenträger einnehmen, muss diese Untersuchung mit Vorsicht betrachtet werden.

Als zusätzliches Indiz für eine der Berechnung entsprechend abgeschiedene Partikelgröße ist die Klassifizierung vollkommen unlöslicher Partikel, sofern solche vorhanden sind: diese müssen im nachgeschalteten Analysegerät dann unter ihrer korrekten Größe aufzufinden sein; dies konnte bestätigt werden.

Trotz dieser Kontrolle der abgeschiedenen Partikel sollen hier weitere Störeinflüsse dargestellt werden.

Zu Anfang der Untersuchung war vor allem die zeitliche Variation des Volumenflusses in den Impaktoren ein Problem: die damals verwendeten Ventile ließen nur eine sehr ungenaue und nicht zeitkonstante Steuerung des Flusses zu. Nach dem Messexperiment LACE 98 wurden diese durch entsprechende kritische Düsen ersetzt. Hierzu war die Nutzung einer stärkeren Vakuumpumpe notwendig, da zu korrekter Funktion dieser Düsen der Druck hinter der Düse höchstens halb so groß sein darf wie vor der Düse (z. B. DREILING, 1994). Ab diesem Zeitpunkt war die Konstanz der Flüsse sehr gut.

Ein Problem, dessen Auswirkungen konstruktionstechnisch nicht zu vermindern ist, ist die Dichteveriabilität des atmosphärischen Aerosols: während ein Impaktor Partikel nach der aerodynamischen Größe sortiert, die antiproportional zur Partikeldichte ist, klassifizieren die nachgeschalteten Analysegeräte nach anderen Kriterien: Über seine Widerstandsmessung ist der CCM ein Gerät, das ausschließlich volumensensibel ist, wogegen der HSLIS die Partikelgröße aus dem Streuquerschnitt ableitet. So werden z. B. Partikel gleichen löslichen Volumenanteils, die aerodynamisch die gleiche Größe bei unterschiedlicher Dichte haben, vom CCM als Partikel unterschiedlichen löslichen Volumenanteils erfasst. Dieses Problem ist systemimmanent; erfreulicherweise ist für atmosphärische Partikel jedoch eine vergleichsweise geringe Dichteveriation typisch (HÄNEL und THUDIUM, 1977). In Einzelfällen wurden allerdings deutlich zu große Pollen auf den Probenträgern gefunden. Ob diese allerdings auf Grund ihrer geringen Dichte (Luftsäcke) oder mangelhafter Adhäsion in den Vorabscheidern (siehe unten) dorthin gelangt sind, bleibt ungeklärt.

Schließlich soll auch noch ein Phänomen der Impaktorsammlung erwähnt werden, die Bildung von sogenannten Sekundärniederschlägen oder Nebenstreifen: Von dem zentralen Impaktionsfeld durch eine fast partikelfreie Zone getrennt bilden sich zusätzliche Gebiete mit deponierten Partikeln. Diese Gebiete weisen eine in Richtung der Strömung abnehmende Partikel-Belegungsichte auf; sie sind symmetrisch zum zentralen Impaktionsfeld angeordnet. Partikel werden an dieser Stelle aus zwei Gründen abgeschieden: Zum einen wird das Strömungsfeld der abfließenden Luft hier durch den sogenannten Einschlagwirbel deformiert (BERNER, 1978). Dieser quasi-stationäre Wirbel (Abb. 15) wird durch die aus der Impaktordüse mit hoher Geschwindigkeit austretende Luft angeregt. Die derart in den Nebenstreifen abgeschiedenen Partikel sind üblicherweise kleiner als die im zentralen Impaktionsfeld und könnten so die Messungen verfälschen, da bei der SoFA-Methode alle gesammelten Partikel in Lösung gebracht und untersucht werden. Zum andern können Partikel im zentralen Impaktionsfeld abprallen, da dieses bei den hier eingesetzten Impaktoren unbeschichtet ist. Diese abprallenden Partikel werden dann durch die starke tangentielle Strömung zur Seite verfrachtet und können dort deponieren.

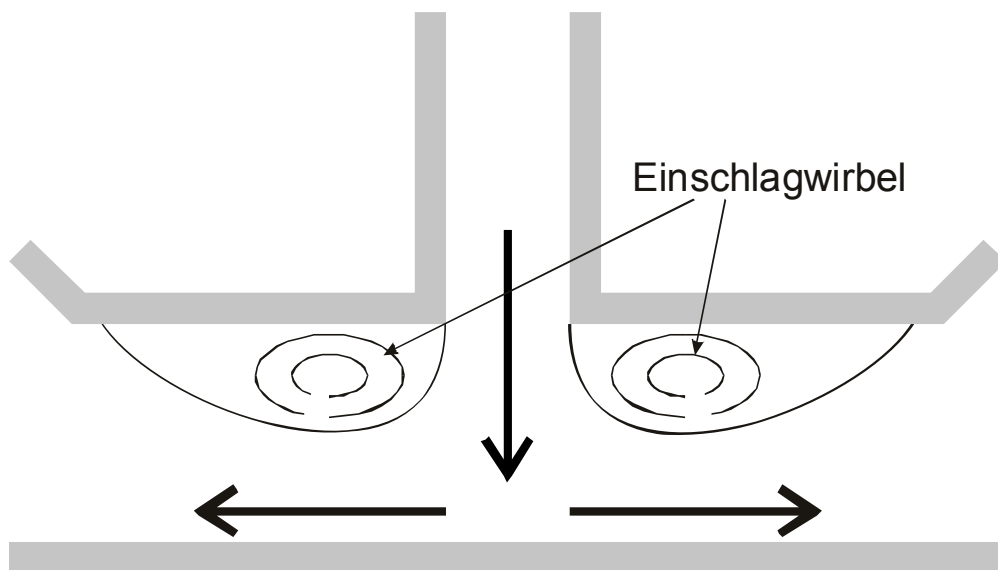


Abb. 15: Schema einer Impaktordüse mit Einschlagwirbel

Eine Kontrolle dieser Nebenstreifen im Lichtmikroskop ergab allerdings, dass die Partikelbelegung im Vergleich zum zentralen Impaktionsfeld vernachlässigbar gering war. Üblicherweise sind von der Bildung der Nebenstreifen nur die Stufen 1 und 2 mit den kleinsten Partikeln betroffen, da auf Grund der zur Impaktorgröße proportionalen Strömungsgeometrie bei der anderen Stufen der potentielle Beginn der Nebenstreifen jenseits des Randes des Probenträgers liegt.

Probenahme: materialabhängige Sammeleffizienzen

WINKLER (1974b) hat gezeigt, dass die Adhäsionseffektivität der Partikel an unbeschichteten Abscheideflächen in Abhängigkeit vom Aerosoltyp sich mit abnehmender relativer Feuchte verringert. Generell ist dieser Effekt für relative Feuchten oberhalb 75 % zu vernachlässigen. Doch können aus dem selben Grund (Anlagerung von Wasser an den Partikeln) solch hohe Feuchten während der Sammlung nicht verwendet werden, da sich damit die trockene Größe der abgeschiedenen Partikel verändert. Die Messungen von WINKLER (1974b) ergaben, dass die Adhäsionseffizienz für relative Feuchten um 65 % mit typischerweise 0.8 noch akzeptabel ist, unterhalb jedoch sich deutlich verringert bis hin zu Werten um 0.1. Zu der Feuchteabhängigkeit kommt noch eine Abhängigkeit der Adhäsionseffizienz von der chemischen Zusammensetzung der Partikel: Partikel mit hohem wasserlöslichen Anteil haften bei mittleren Feuchten um 40 % auf Grund ihrer Hygroskopizität deutlich besser als Partikel mit geringem wasserlöslichen Anteil. Sammelt man bei geringen relativen Feuchten (hier sind vor allem die Messungen auf dem Jungfraujoch zu nennen), wird möglicherweise also der Anteil an unlöslichem Material im Aerosol unterschätzt. Zur Minderung dieses Effekts wäre hier eine Konditioniermöglichkeit des SoFA-Systems hin zu geringeren Feuchten – d. h. Kühlung des Ansaugschachtes – denkbar; wegen des hohen technischen Aufwandes wurde eine solche Möglichkeit bislang nicht erprobt.

Von diesem Phänomen sind vor allem die Stufen 3 bis 5 mit unbeschichteten Probenträgern und größeren Partikeln betroffen. Kleinere Partikel haften auf Grund ihres Oberflächen-Volumenverhältnisses (und damit dem Verhältnis zwischen Adhäsionskräften und Impuls) von Natur aus auch auf unbeschichteten Oberflächen ausreichend gut.

Probenahme: Kontamination

Falls durch den Vorabscheider des DSI nicht alle Partikel deutlich größer als die Abscheidegröße herausgefiltert werden (z. B. durch Abprallen von der Impaktorplatte), werden diese sich als Kontamination und somit als Messfehler im Endergebnis bemerkbar machen. Dieser Fehler ist allerdings als sehr gering anzusehen, da die Impaktorflächen der Vorabscheider mit sehr adhäsivem Silikonöl beschichtet sind.

Analyse: unvollständige Partikelablösung

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der gesammelten Aerosolpartikel kann es beim Ablösevorgang dazu kommen, dass nicht alle Partikel vom Probenträger gelöst werden. Diese

Partikel müssen dann unlöslich sein und trotzdem eine starke Adhäsion zur Glasfläche besitzen (z. B. ölhaltige Partikel). Da die Kontrolle der vollständigen Ablösung zwangsweise mit der endgültigen Kontamination des Probenträgers verbunden ist, kann die dadurch entstandene Überschätzung des wasserlöslichen Volumenanteils nicht mehr quantifiziert werden. Diese unvollständige Ablösung vom Probenträger ist ein Problem der kleinen Partikel (Stufe 1 und 2), trat aber auch dort nicht häufig auf (weniger als ca. 20 % der Fälle).

Analyse: Kontamination

Bei nassanalytischen Verfahren besteht eine große Gefahr der nachträglichen Kontamination der Probe. Diese kann stattfinden ab dem Zeitpunkt des Entfernens der Probenträger aus dem Impaktor bis zur Beendigung der Analyse. Beim Ablauf des Analyseverfahrens wurde darauf geachtet, dass die Probenträger nach Entnahme aus den Impaktoren und Einlagerung in die partikelfreien Probengefäße keiner weiteren Berührung ausgesetzt wurden. Kontamination kann trotzdem noch durch unzureichend gereinigte Werkzeuge hervorgerufen werden. Tritt eine kontaminierte Probe auf, ist sie allerdings meist leicht an Hand ungewöhnlicher, z. T. um Größenordnungen erhöhter Partikelkonzentration zu erkennen. Eine solche Probe wird verworfen.

Analyse: Fehler der Messgeräte

Prinzipbedingt gibt es für beide Messgeräte Partikelarten, die nicht erfassbar sind. So ist der CCM nicht in der Lage, Partikel mit elektrischer Leitfähigkeit zu erfassen bzw. korrekt nach Größe zuzuordnen. Sieht man einmal von Industrieaerosol ab, so sind solche Partikel im atmosphärischen Aerosol aber selten. Der HSLIS kann Partikel mit gleichem Brechungsindex wie die Trägerflüssigkeit (Wasser) nicht erfassen. Auch solche Partikel in unlöslicher Form treten im atmosphärischen Aerosol nicht gehäuft auf. Allerdings können hier Partikel mit signifikant von den Kalibrierpartikeln (Polysteroldivinylbenzol-Latex) abweichendem Brechungsindex falsch größenklassifiziert werden (HERING und MCMURRY, 1991).

Fehlerhafte Größenklassifizierung der Messgeräte wird durch Kalibrierung mit monodispersen Polysteroldivinylbenzol-Latexpartikeln verschiedener Größe minimiert. Hierbei zeigte sich, dass der HSLIS während der Messperiode keinerlei Neukalibrierung benötigte. Der CCM wurde auf wöchentlicher Basis kalibriert (siehe auch KING und VALI, 1975), wobei sich geringe Verschiebungen des Messbereichs (kleiner 5 % der Größenordnung) ergaben. Beim CCM wurde in den unteren acht (von 128 verfügbaren) Kanälen eine Abweichung von der Linearität der Größenordnung festgestellt. Davon wurden auf Grund ihrer hohen Abwei-

chung die Zählungen der ersten vier Kanäle verworfen, wohingegen die anderen in die Auswertung mit einbezogen wurden, da sich bei hohen löslichen Volumenanteilen ein Fehler in der Größenklassifizierung der Residualkerne nur schwach auf das Endergebnis auswirkt.

2.1.5.4 Zufällige Messfehler

Als stochastische Fehler sind die Fehler bezeichnet, deren Auswirkung auf den Endwert mittels einer Gauß'schen Fehlerfortpflanzung berechnet werden kann. Da diese Fehler aber im Vergleich zu den oben angeführten, nicht quantifizierbaren systematischen Fehlern gering erscheinen, wird auf eine solche Berechnung verzichtet, die Fehler werden hier nur aufgeführt.

- Variation der auf den Impaktorplatten abgeschiedenen Partikelgröße durch thermische und mikroturbulente Effekte: dieser Fehler kann hier nicht konkret quantifiziert werden, doch habe analoge Messungen (z. B. JAENICKE und BLIFFORD, 1974) gezeigt, dass dieser Fehler unter 10 % anzusetzen ist.
- Unsicherheit des untersuchten Probenvolumens: die Messung erfolgt mit einer Präzisionswaage, der Messfehler ist unter 1 %.
- Unsicherheit bezüglich des untersuchten Messvolumens: beim CCM ist nach Coulter Electronics (1987) durch den Gebrauch des Quecksilbermanometers zur Bestimmung des Messvolumens der Fehler kleiner als 5 %; der gleiche Wert gilt auch für das Messvolumen des HSLIS nach KNOLLENBERG und VEAL (1992).
- Statistischer Zählfehler: der Zählfehler (Poissonfehler) beträgt bei N Zählungen \sqrt{N} . Da üblicherweise pro Kanal bei verwertbaren Proben mehr als 100 Zählungen, häufig auch mehr als 1000, vorliegen, kann dieser Fehler im Bereich von 3 bis 10 % abgeschätzt werden.
- Diskretisierungsfehler durch die Kanaleinteilung der Messgeräte: die Auswirkung dieser Effekte auf das Endergebnis ist in Tab. 10 beschrieben.

2.1.6 BERECHNUNG DES HYGROSKOPISCHEN WACHSTUMSFAKTORS AUS DEM WASSERLÖSLICHEN VOLUMENANTEIL

Mit dem SoFA-System kann ein hygroskopischer Wachstumsfaktor (siehe dazu Kap. 2.2.1) nicht direkt ermittelt werden. Er wird daher über ein Wachstumsmodell abgeschätzt. Zur

Anwendung dieses Modells ist die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der wasserlöslichen Bestandteile der Aerosolpartikel notwendig.

Unter der Annahme, dass ein Aerosolpartikel aus einem unlöslichen Kern und einer löslichen, hydrophilen Salzlösungshülle besteht, die bei sich ändernden relativen Feuchten Wasser anlagert, wird der Wachstumsfaktor im Gleichgewicht mit der Umgebungsfeuchte durch eine Modellrechnung abgeschätzt. Eine detaillierte Darstellung dieses Modells findet sich im Anhang (Kap. A.3.2).

Diese derart berechneten Wachstumsfaktoren können schließlich mit den direkt gemessenen Wachstumsfaktoren des HTDMA-Systems verglichen werden. Auch können weiterführende Berechnungen zur Auswirkung des hygroskopischen Wachstums damit ausgeführt werden.

2.1.7 ZEITAUFWAND VON PROBENAHE UND ANALYSE

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen sind sehr zeitaufwändig. Während der Messkampagnen muss das SoFA-System betreut werden: abgesehen vom mechanischen und elektrischen Auf- und Abbau des über eine Tonne schweren Systems müssen kontinuierlich die Betriebsparameter (Durchflüsse, Temperaturen) überwacht werden; im Abstand von Stunden bis Tagen – je nach Aerosolkonzentration und damit Probendurchsatz – müssen frische Vorabscheider beschichtet und Hauptabscheider vorbereitet werden.

Die längste Zeit wird aber im Anschluss zur Analyse benötigt: Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeit 215 Proben der einzelnen Stufen analysiert. Hinzu kommen ca. 60 Nullwertmessungen und etliche Eichmessungen. Eine Gesamtzahl von ca. 550 Spektren wurde mit dem CCM analysiert, ca. 120 Spektren mit dem HSLIS.

Pro Labortag können zwischen zwei und zehn Proben analysiert werden. Etwa einmal pro Woche müssen die Geräte gereinigt und kalibriert werden. Nach längerer Nichtbenutzung – wie sie zwischen den einzelnen Messkampagnen vorkommt – sind für diese Vorgänge ca. drei Tage notwendig. Insgesamt wurden zur Analyse der hier vorgestellten Messdaten etwa 70 Labortage aufgewendet, wobei Modifikationen der Analysegeräte, Reparaturen und Tests nicht mit einbezogen sind.

2.2 DER HTDMA

Mit dem HTDMA wird der Wachstumsfaktor atmosphärischen Aerosols im Gleichgewicht mit der Umgebungsfeuchte¹ bestimmt. Weiterhin kann nach einer Erweiterung des Systems durch einen dritten DMA der Flüssigwassergehalt der Aerosolpartikel gemessen werden.

Der Messbereich des hier eingesetzten HTDMA erstreckt sich ca. von 10 nm bis 250 nm Partikeldurchmesser. Die Partikel befinden sich während der Messung im luftgetragenen Zustand, d. h. die Messung der Wachstumsfaktoren erfolgt quasi in situ.

Der HTDMA (Schema siehe Abb. 16) wurde als Messgerät zur Bestimmung des hygroskopischen Wachstums von Aerosolen von LIU et al. (1978) entwickelt. Er besteht üblicherweise aus zwei – hier auch drei – DMA². Da es Unterschiede in der Funktionsweise des Aufbaus mit zwei oder drei DMA gibt, werden diese hier getrennt besprochen.

2-DMA-Aufbau

Die Aerosolpartikel werden aus der Luft gesammelt und durch den blau hinterlegten Diffusionstrockner (*Diffusion drier*) getrocknet. Anschließend werden alle Partikel oberhalb von $d > 1 \mu\text{m}$ durch einen Impaktor aus dem Luftstrom entfernt. Durch eine radioaktive Strahlungsquelle (*Neutralizer*) werden die Partikel in ein Boltzmann-Ladungsgleichgewicht gebracht. Mittels des ersten DMA (*DMA 1*) wird nun eine luftgetragene, annähernd monodisperse Fraktion von Aerosolen separiert (im Folgenden als quasi-monodispers bezeichnet). Die Anzahlkonzentration dieser Fraktion wird am Ausgang von *DMA 1* mit einem Kondensationskernzähler gemessen. Da dieser ganze Vorgang der Separation trocken erfolgt (der in Abb. 16 blau hinterlegte *Sheath air humidifier* ist also nicht in Betrieb), tritt keine Veränderung der Partikel durch Kondensation oder Evaporation von Wasserdampf auf.

Anschließend wird nun die quasi-monodisperse Partikelfraktion auf eine definierte hohe Feuchte (hier 90 % r. F.) gebracht (*Aerosol humidifier*), die Partikel wachsen auf Grund von Wasserdampfkondensation bis zu ihrem Gleichgewichtszustand an. Diese veränderte Größen-

¹ Es wird angenommen, dass das gesamte atmosphärische Aerosol in einem HTDMA im Gleichgewicht mit der Umgebungsfeuchte ist. Jedoch weisen HOFFMANN et al. (1997) darauf hin, dass diese Annahme nicht unbedingt richtig ist, da unter Umständen Minuten bis Stunden verstreichen können, bis auskristallisierte Salze in Lösung gehen. Auch für organische Salze ist diese Annahme nicht unbedingt gerechtfertigt (VARGA et al., 2001). Je kleiner die Partikel sind, desto geringer ist aber diese Problematik, so dass sie hier für die Partikel im Aitkenbereich vernachlässigt werden soll.

² Eine Übersicht über die Entwicklung und die Funktionsweise von DMA wird z. B. von KNUTSON und WHITBY (1975) gegeben.

verteilung wird nun analysiert durch die Kombination *DMA 2/CPC 2*, die die Größenverteilung oberhalb der von *DMA 1* separierten Größe aufnimmt.

Mit dem 2-DMA-Aufbau können Aerosol-Wachstumsfaktoren bei allen Feuchten bestimmt werden, jedoch nicht der Aerosolwassergehalt. Dieser Aufbau ist der ältere und wurde für atmosphärische Messungen seit RADER und MCMURRY (1986) eingesetzt.

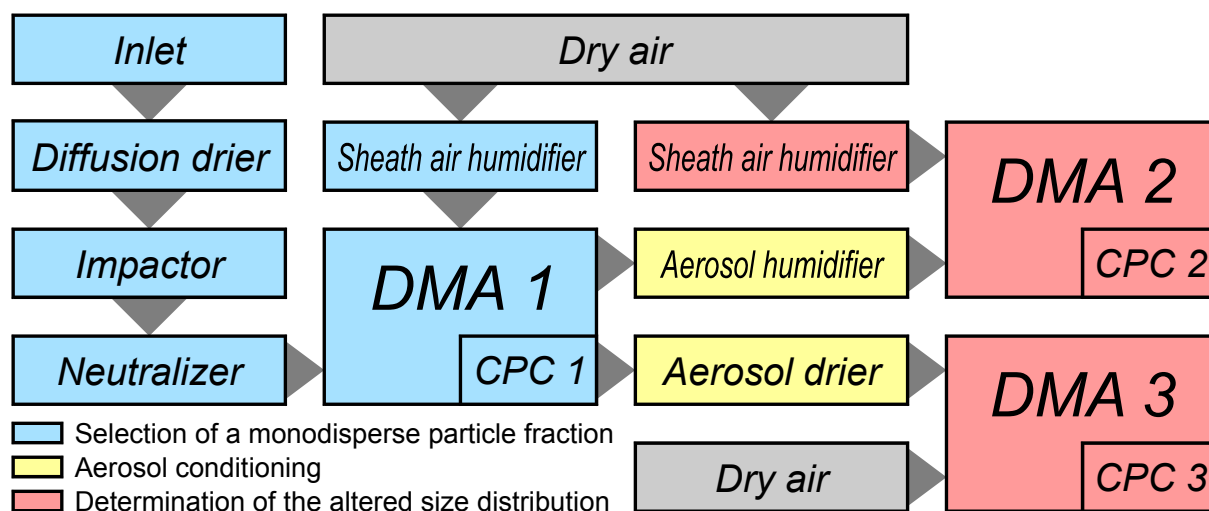


Abb. 16: Schematischer Aufbau des HTDMA mit Möglichkeit zur Bestimmung des Aerosol-Flüssigwassergehaltes (Erläuterung im Text)

3-DMA-Aufbau

Im Unterschied zum 2-DMA-Aufbau wird hier das Aerosol nicht getrocknet (der *Diffusion drier* ist außer Betrieb), sondern die Separation der quasi-monodispersen Partikelfraktion erfolgt bei Umgebungsfeuchte (hier also die Feuchte der angesaugten Außenluft). Hierzu wird auch die Hüll-Luft des *DMA 1* durch den blau hinterlegten *Sheath air humidifier* befeuchtet. Die Messung erfolgt allerdings weiterhin nicht bei Außentemperatur, sondern bei konstant 20 °C.

Nach der Separation der quasi-monodispersen Fraktion wird der Partikelstrom nun aufgespalten: ein Teil wird wiederum auf eine definierte hohe Feuchte gebracht und die durch Wasserdampfkondensation resultierende veränderte Größenverteilung mit der Kombination *DMA 2/CPC 2* bestimmt. Der andere Teil hingegen wird abgetrocknet (gelb hinterlegter *Aerosol drier*), und das auf Grund der Evaporation veränderte Größenspektrum wird durch die Kombination *DMA 3/CPC 3* gemessen.

Mit dem 3-DMA-Aufbau ist die Messung von Aerosol-Wachstumsfaktoren bei hohen Feuchten nicht möglich, da hier die Luft nicht weiter befeuchtet werden kann, und es somit natürlich auch zu keinem weiteren Anwachsen kommt; dafür ist die Möglichkeit zur Messung des aktuellen Aerosol-Flüssigwassergehaltes gegeben, wie sie z. B. auch von KIM et al. (1995) genutzt worden ist.

Während der hier durchgeführten Arbeiten wurde ausschließlich die Möglichkeit des HTDMA zur Messung von Wachstumsfaktoren genutzt.

Zur Vermeidung einer Verschiebung des Messbereichs des HTDMA in Bezug auf die hygroskopischen Wachstumsfaktoren wurde das Messsystem durch Kochsalzpartikel, deren Wachstumsfaktor gut bekannt ist, regelmäßig kalibriert. Diese Kochsalzpartikel wurden durch Verneblung einer Kochsalzlösung und anschließendem raschen Abtrocknen der Tröpfchen erzeugt. Solcherart erzeugte Kochsalzpartikel weisen bei wieder anwachsender Feuchte eine geringe Kristallgitter-Restrukturierung auf (KRÄMER et al., 2000), so dass dadurch auftretende Störeinflüsse (im Extremfall können sich Wachstumsfaktoren kleiner 1 ergeben) minimiert werden. Eine solche Kalibrierung wird nach jeder zweiten Messung durchgeführt.

Die zeitliche Auflösung des HTDMA liegt damit etwa bei 1 ½ Stunden. In dieser Zeit werden vier Mess- und zwei Kalibrationszyklen bearbeitet: Primärpartikel von $d = 50$ nm, $d = 100$ nm, Kalibrierung, Partikel von $d = 150$ nm, $d = 200$ nm, Kalibrierung.

2.2.1 HYGROSKOPISCHE WACHSTUMSFAKTOREN

Ein hygroskopischer Aerosol-Wachstumsfaktor wird – zuerst von JUNGE (1952b) – definiert als das Verhältnis der Partikelgröße bei einer höheren Feuchte zu der Partikelgröße bei einer niedrigeren Feuchte.

In dieser Untersuchung werden Aerosol-Wachstumsfaktoren gemessen, indem das nach dem Feuchtwachstum resultierende Größenspektrum der Aerosolpartikel bei einer definierten Feuchte mit dem quasi-monodispersen Aerosolspektrum vor der Befeuchtung verglichen wird. Da die Größenverteilung des trockenen Aerosols jedoch eine Verteilung mit endlicher Breite ist und nicht ein Einzelwert (eben nur quasi-monodispers), muss für diesen Vergleich ein Invertierungsalgorithmus (STRATMANN et al., 1997) verwendet werden. Als Ergebnis erhält man ein Kontinuum von Wachstumsfaktoren, das ein oder mehrere Maxima zeigt. Aus diesem Kontinuum werden dann durch Anpassung überlagerter Normalverteilungen für jedes

Maximum ein diskreter Wachstumsfaktor und eine relative Häufigkeit des Auftretens bestimmt.

Ein Auftreten mehrerer Maxima bedeutet nun, dass unter den Aerosolpartikeln, die von DMA 1 quasi-monodispers separiert wurden, je eine erhöhte Anzahl von Partikeln vorhanden gewesen ist, deren hygroskopisches Verhalten mit einem dieser Maxima korrespondiert. Häufig tritt z. B. der Fall einer Bimodalität von hydrophoben und hydrophilen Partikeln auf. In diesem Fall stellt sich das Spektrum der Wachstumsfaktoren dar wie in Abb. 17: ein Maximum der Verteilung liegt bei einem Wachstumsfaktor nahe 1, das heißt, die Partikel durchlaufen die Befeuchtungsstrecke, ohne stark anzuwachsen. Das zweite Maximum zeigt einen Wachstumsfaktor deutlich größer 1, dieser Teil der Partikel ist also hydrophil.

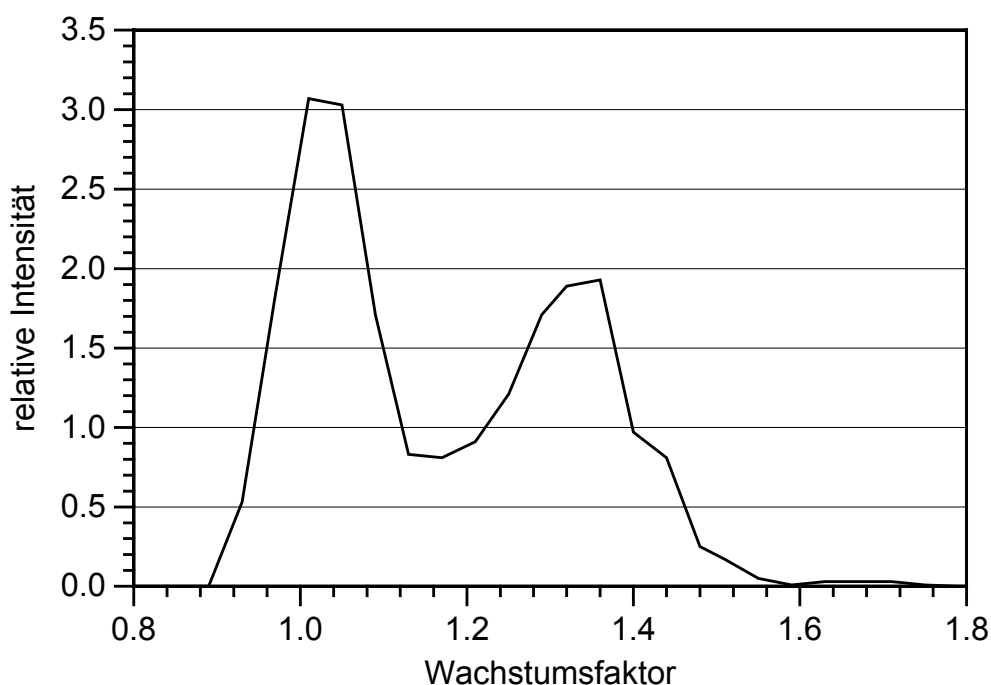


Abb. 17: Beispiel einer bimodalen Wachstumsfaktoren-Verteilung

Da der Wachstumsfaktor von Aerosolpartikeln im Allgemeinen von der relativen Luftfeuchte der Umgebung abhängig ist, müssen zusätzlichen zu den gemessenen Wachstumsfaktoren die Feuchteverhältnisse (relative Luftfeuchte in der Befeuchtungs- und in der Trocknungsstrecke) angegeben werden, bei der diese gemessen wurden. JUNGE (1952b) definierte seinen Wachstumsfaktor z. B. von 95 % r. F. zu 40 % r. F. Heute ist es üblich, in der Trocknungsstrecke sehr geringe Feuchten (kleiner 10 % relativer Feuchte) zu verwenden. Während der hier durchgeführten Arbeiten kamen für die Befeuchtungsstrecke relative Feuchten von 90 %

während LACE 98 und MACE 99 zum Einsatz, während CLACE 2000 85 %, die aber auf 90 % relativer Feuchte umgerechnet wurden (siehe dazu auch das nächste Kapitel).

2.2.2 WASSERLÖSLICHER VOLUMENANTEIL

Der wasserlösliche Volumenanteil kann mit dem HTDMA nicht direkt gemessen werden. Er muss daher über ein Wachstumsmodell abgeschätzt werden. Zur Anwendung dieses Modells ist die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der hydrophilen Bestandteile der Aerosolpartikel notwendig.

Unter der Annahme, dass ein Aerosolpartikel aus einem unlöslichen Kern und einer löslichen hydrophilen Hülle besteht, wird aus dem – im Vergleich zu einem Lösungströpfchen des reinen Salzes – verringerten Wachstumsfaktor des Aerosolpartikels auf den Volumenanteil an hydrophilem Material zurückgeschlossen. Eine detaillierte Darstellung dieses Modells findet sich im Anhang (Kap. A.3.1).

Als hydrophiler Bestandteil des Aerosols wurde während der Messkampagne LACE 98 Ammoniumbisulfat (NH_4HSO_4), während MACE 99 und CLACE 2000 Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) angenommen. Diese Annahmen wurden konkret durch ionenchromatographische Untersuchungen von NEUSÜB et al. (2002) während LACE 98 und Untersuchungen des Instituts für Strahlenschutz des gsf-Forschungszentrums in Neuherberg während MACE 99 belegt. Weiterhin ist diese Annahme in guter Übereinstimmung mit anderen chemischen Untersuchungen des Aerosols (MÉSZÁROS, 1968; AHLBERG et al., 1978; MCMURRY et al., 1996; LEE et al., 1999; PRENDES et al., 1999; WANG und SHOOTER, 2001).

Diese aus den Wachstumsfaktoren berechneten wasserlöslichen Volumenanteile können schließlich mit den direkt gemessenen Volumenanteilen aus der SoFA-Methode verglichen werden.

3 DIE MESSKAMPAGNEN

Im Laufe dieser Arbeit, die in das Projekt AF07/112 des bmb+f eingebettet war, wurden insgesamt sechs Feldmesskampagnen durchgeführt. Im Jahr 1998 wurde an der Messkampagne LACE 98 (Lindenberger Aerosol-Charakterisierungs-Experiment; ANSMANN et al., 2002), im Jahr 1999 an MACE 99 (Münchner Aerosol-Charakterisierungs-Experiment; BUSCH et al., 2000) und schließlich im Jahr 2000 an CLACE 2000 (Cloud and Aerosol Characterization Experiment in the Free Troposphere; BUKOWIECKI et al., 2000) teilgenommen. In Tab. 11 ist eine Übersicht über diese Messkampagnen gegeben.

<i>Experiment</i>	<i>Messzeitraum</i>	<i>Anzahl untersuchter Proben</i>
LACE 98	14. Juli – 13. August 1998	85
MACE 99 / 1	17. Februar – 2. März 1999	29
MACE 99 / 2	7. Mai – 20. Mai 1999	16
MACE 99 / 3	11. Juli – 22. Juli 1999	23
MACE 99 / 4	18. Oktober – 3. November 1999	22
CLACE 2000	16. Februar – 26. März 2000	40

Tab. 11: Zeitrahmen (Messzeit) der durchgeführten Messkampagnen und Anzahl der untersuchten Proben

Mit der Auswahl der Messstandorte sollte zusätzlich zu den 1996 durchgeführten Messungen von maritimem Aerosol während NORDEX 96 (Nordsee-Experiment; JAESCHKE et al., 2001) rurales, urbanes und frei-troposphärisches Aerosol untersucht werden. Durch die vier im Verlauf eines Jahres durchgeführten Messkampagnen während MACE 99 sollte ein eventuell vorhandener Jahresgang untersucht werden.

3.1 MESSSTANDORTE

Hier soll ein Überblick über die geographische Lage der Messpunkte und eventuell einflussnehmende Aerosolquellen gegeben werden.

3.1.1 FALKENBERG (LACE 98)

Als Messplatz für das Feldexperiment LACE 98 (52° 9' 48" N, 14° 7' 27" E; 80 m ü. N. N.) stand bei Falkenberg eine Rasenfläche mit fünf Mess- und Versorgungscontainern zur Verfügung. Einige 100 Meter weiter östlich befinden sich die Messcontainer des Meteorologischen

Observatoriums Lindenberg, wo auch die meteorologischen Standardparameter aufgezeichnet wurden. Östlich anschließend befindet sich eine wenig befahrene Straße.

Der Messplatz liegt im südwestlichen Bereich der stark landwirtschaftlich (hauptsächlich Getreideanbau) genutzten Beeskower Platte (siehe auch Abb. 18). In der weiteren Umgebung gibt es eine Gemengelage aus landwirtschaftlich genutzten Flächen und Waldbestand. In der Haupt-Anströmrichtung (W bis SW) findet sich das Naturschutzgebiet Dahme-Heidsee und das Biosphärenreservat Spreewald. Die nächste größere Ansiedlung ist Lübben in einer Entfernung von über 20 km. Der Rand des Stadtgebietes von Berlin ist ca. 50 km in nordwestlicher Richtung entfernt.

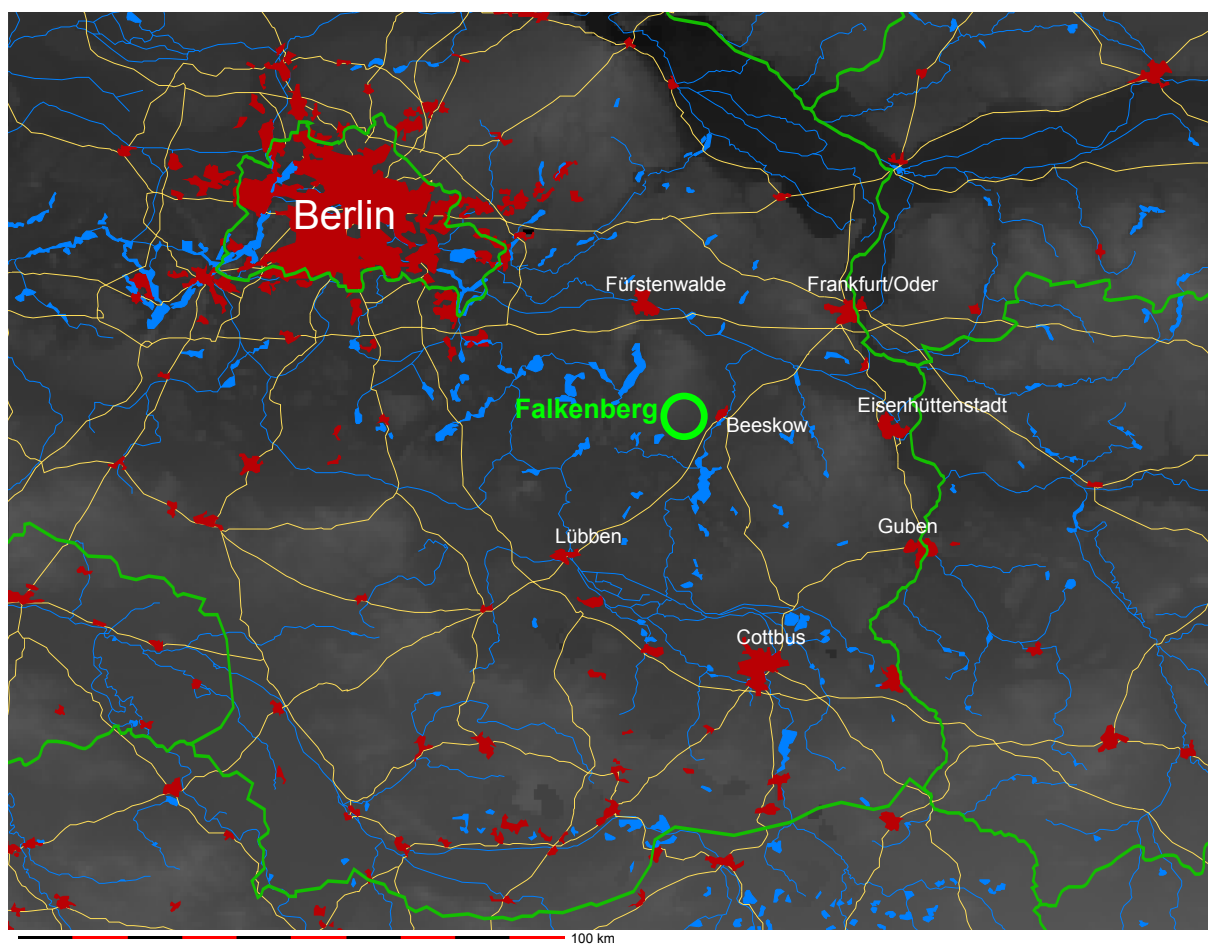


Abb. 18: Umgebungskarte des Messstandortes Falkenberg (LACE 98); Höhenlage (ca. 0 bis 200 m) wird durch Helligkeit symbolisiert

Insgesamt ist das Aerosol an diesem Standort rural geprägt. Als lokale Hauptquellen sind hier der Erntebetrieb (Emission von biologischen, terrogenen und Verbrennungspartikeln), Gasphasenprozesse (z. B. heterogene Nukleation unter Beteiligung von Methan aus Zersetzungsprozessen) und in geringerem Maße der Straßenverkehr zu nennen. In mittlerer Distanz befin-

det sich die Großstadt Berlin, so dass je nach Anströmrichtung der Messplatz in der Abluftfahne liegen kann. Großräumig kann es zu maritimem Einfluss kommen, falls der Transport der Luftmassen über Land schnell abläuft. Vor allem in Anbetracht der Emissionen durch den Erntebetrieb soll dieser Standort daher als semi-rural angesehen werden.

Die Probenahme für die DSI 1 bis 5 erfolgte mit dem oben beschriebenen Ansaugsystem 10 m über Grund. Die DSI 6 und 7 wurden in 2 m Ansaughöhe betrieben, ihre Position lag 15 m in Richtung der Hauptanströmung, um Kontamination durch Abluft zu vermeiden. Die Probenahme für den HTDMA erfolgte durch einen gemeinsam mit anderen Aerosolmessungen genutzten Ansaugschacht in gleicher Höhe.

3.1.2 NEUHERBERG (MACE 99)

Während MACE 99 stand als Messplatz wiederum eine Rasenfläche zur Verfügung, die mit je einem Mess- und Versorgungscontainer ausgestattet war. Die meteorologischen Standardparameter wurden in einem separaten Container nahe des Messplatzes aufgenommen.

Dieser Messplatz ($48^{\circ} 13' 21''$ N, $11^{\circ} 35' 40''$ E; 493 m ü. N. N.) befindet sich am östlichen Ende des Geländes der GSF – Gesellschaft für Strahlenschutzforschung – in Neuherberg. Westlich daran anschließend im Abstand von ca. 200 m folgen Forschungs- und Lagergebäude, anschließend die zeitweise stark befahrene Ingolstädter Landstraße. Nördlich und südlich des Messplatzes liegen Versuchsgelände des Instituts für Bodenökologie mit Schilf- und Krautbepflanzung. Im Osten direkt anschließend und im Westen anschließend an die Ingolstädter Landstraße ist offene Heidelandschaft.

In der weiteren Umgebung (Abb. 19) befinden sich im Norden ein Waldgebiet und die Bundesautobahn (BAB) 99 (ca. 500 m), im Osten die BAB 9 und die Kläranlage Großlappen (ca. 2 km) und eine ehemalige Mülldeponie, im Süden das Stadtgebiet von München (ab ca. 2 km) und im Westen anschließend an die Heidelandschaft dann Wohnbebauung (ca. 2 km).

Als Hauptquellen für Aerosol ist hier im wesentlichen Straßenverkehr und Hausbrand zu nennen, auch wurden die o. g. Heidelandschaften für militärische Geländeübungen genutzt (Verbrennungs- und terrorene Partikel). Weiterhin gibt es aber auch einen ruralen Einfluss durch die Nähe der Wald- und Heidelandschaften. Insgesamt ist der Charakter des Aerosols auf Grund der Quellenlage als semi-urban anzusprechen.

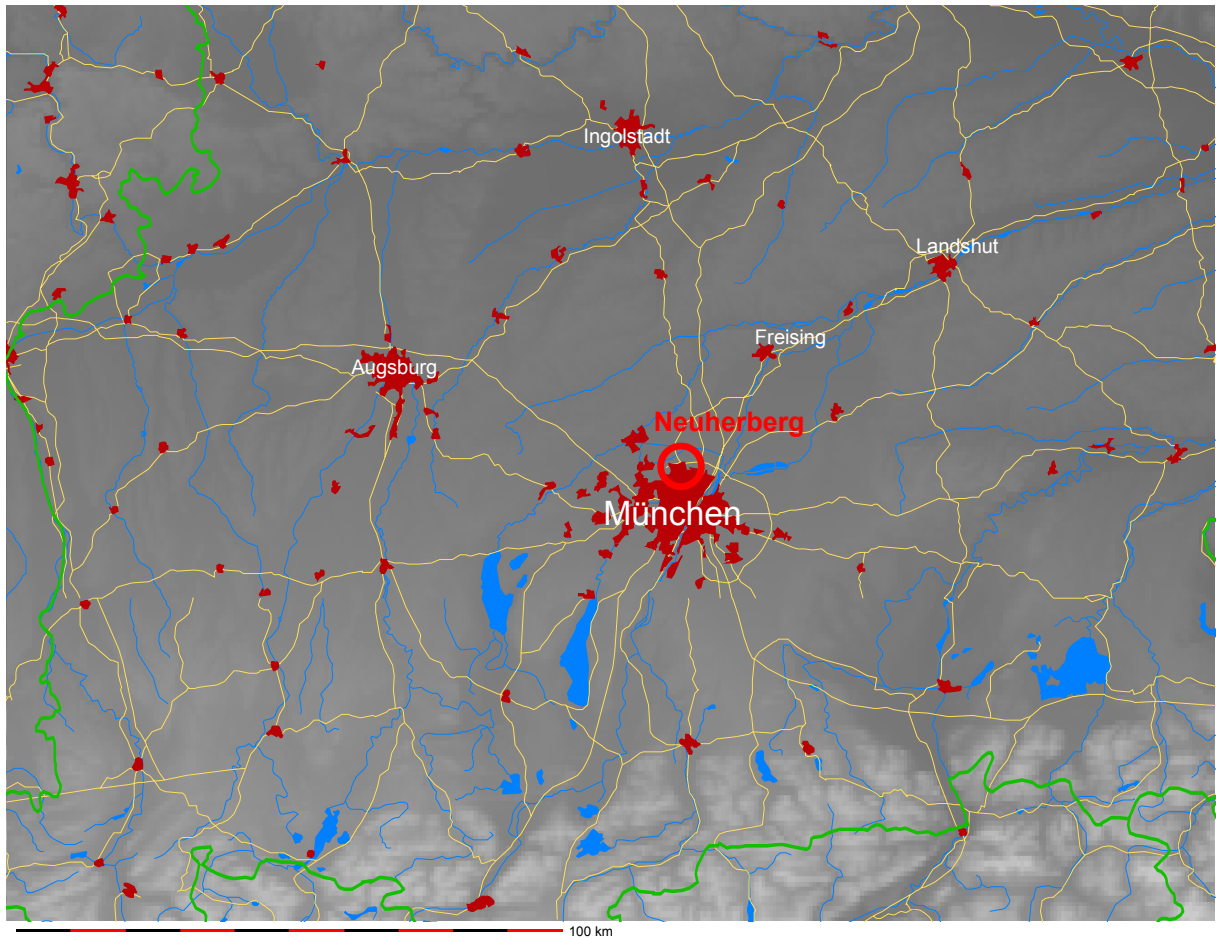


Abb. 19: Umgebungskarte des Messstandortes Neuherberg (MACE 99); Höhenlage (ca. 300 bis 3000 m) wird durch Helligkeit symbolisiert

Die Probenahme für die DSI 1 bis 5 erfolgte hier ähnlich wie bei LACE 98 über den beschriebenen Ansaugschacht, jedoch nur in 7.5 m Höhe. Die DSI 6 und 7 waren ca. 20 m südlich der Messcontainer in einer Höhe von 2 m montiert. Die Probenahme für die HTDMA-Messungen erfolgte über einen separaten Ansaugschacht gleicher Höhe (Strömungsgeschwindigkeit $1 \frac{m}{s}$), aus dem isokinetisch eine Teilstromprobenahme durchgeführt wurde. Auch die Probenahme zur Messung der übrigen Aerosolparameter erfolgte über diesen Schacht.

3.1.3 JUNGFRAUJOCH (CLACE 2000)

Der Messstandort während CLACE 2000 war die Dachplattform des Sphinx-Observatoriums der hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch ($46^{\circ} 32' 53''$ N, $7^{\circ} 59' 2''$ E; 3580 m ü. N. N.). Hier wurden auch die meteorologischen Standardparameter aufgezeichnet.

Der Messplatz liegt auf dem Joch zwischen den Bergen Jungfrau (4158 m) und Mönch (4099 m). Nach Süden hin erstreckt sich unterhalb eines Steilabfalls in einem Trogtal der Jungfrauferne, der in den Großen Aletschgletscher übergeht. In nördlicher Richtung fällt das

Gelände ab zur Kleinen Scheidegg. Auf Grund der Höhenlage gibt es keine Vegetationsbedeckung.

In weiterer Umgebung (Abb. 20) liegt in der Hauptanströmrichtung NW im Tal die Stadt Interlaken (ca. 20 km), weiter nordwestlich dann Thun (ca. 40 km) und Bern (ca. 60 km).

Als Hauptaerosolquellen sind in dieser Höhenlage Wolkenprozesse, Partikelproduktion durch Zerkleinerung des Felsmaterials sowie Partikelproduktion aus der Gasphase zu nennen. Weiterhin sind auf Grund der üblicherweise sehr niedrigen Aerosolkonzentrationen Einzelereignisse wie Antransport von Saharastaub und kleiner Luftvolumina mit hohem Partikelgehalt (Pollen, terrogene und anthropogene Aerosole) aus niedrigen Höhenlagen bedeutsam. Zuletzt spielt auch die lokale Verschmutzung durch den Betrieb der touristisch attraktiven Bergstation eine nicht zu unterschätzende Rolle.

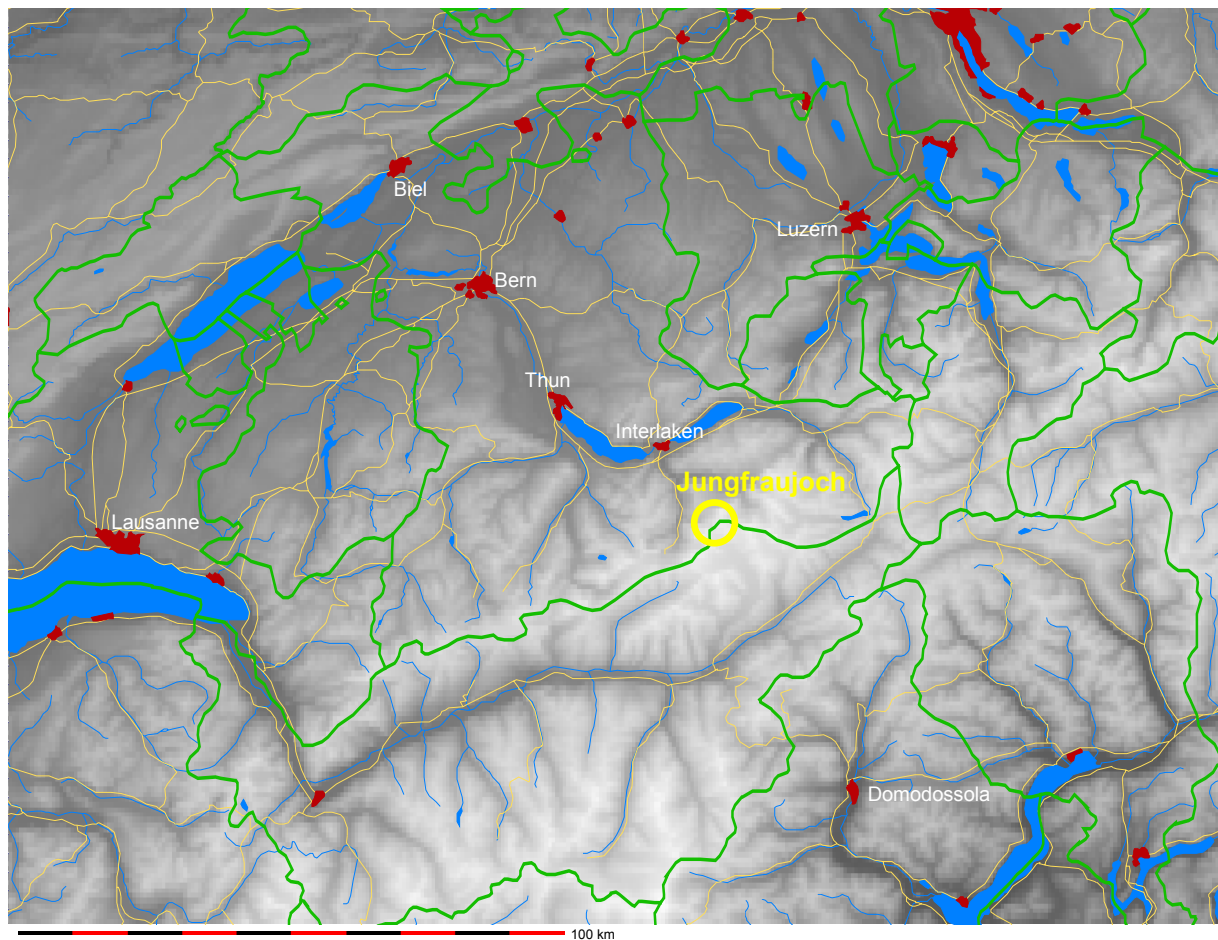


Abb. 20: Umgebungskarte des Messstandortes Jungfrauoch (CLACE 2000); Höhenlage (ca. 400 bis 4600 m) wird durch Helligkeit symbolisiert

Die Probenahme für die DSI 1 bis 5 erfolgte mit einem auf Grund der hohen Windgeschwindigkeiten horizontal aufgebauten Ansaugschacht auf der Luvseite der Messplattform. Die DSI 6 und 7 waren auf der Leeseite in gleicher Höhe montiert. Die Probenahme für den HTDMA erfolgte über einen Ansaugschacht vom Dach des Sphinx-Gebäudes.

3.2 WITTERUNGSBEDINGUNGEN WÄHREND DER MESSKAMPAGNEN

Auf Grund der langen Integrationszeiten des SoFA-Systems sollen in diesem Kapitel weniger detaillierte Zeitreihen des Wettergeschehens als eher Mittelwerte und der allgemeine Witterungsverlauf besprochen werden. Die Beschreibung erfolgt auf Grund der aufgenommenen Daten, Wetterkarten des Deutschen Wetterdienstes und berechneten Trajektorien.

3.2.1 FALKENBERG (LACE 98)

Betrachtet man die Histogramme der Windrichtungen und Windgeschwindigkeiten während LACE 98 (Abb. 21) so findet man überwiegend Winde aus dem west-südwestlichen Sektor bei Windgeschwindigkeiten überwiegend zwischen 1 und 5 $\frac{m}{s}$ mit einem Maximum in der Klasse 3 bis 3.5 $\frac{m}{s}$ vor. Weiterhin traten, weniger ausgeprägt, auch östliche Winde auf, wogegen so gut wie nie nördliche Winde auftraten.

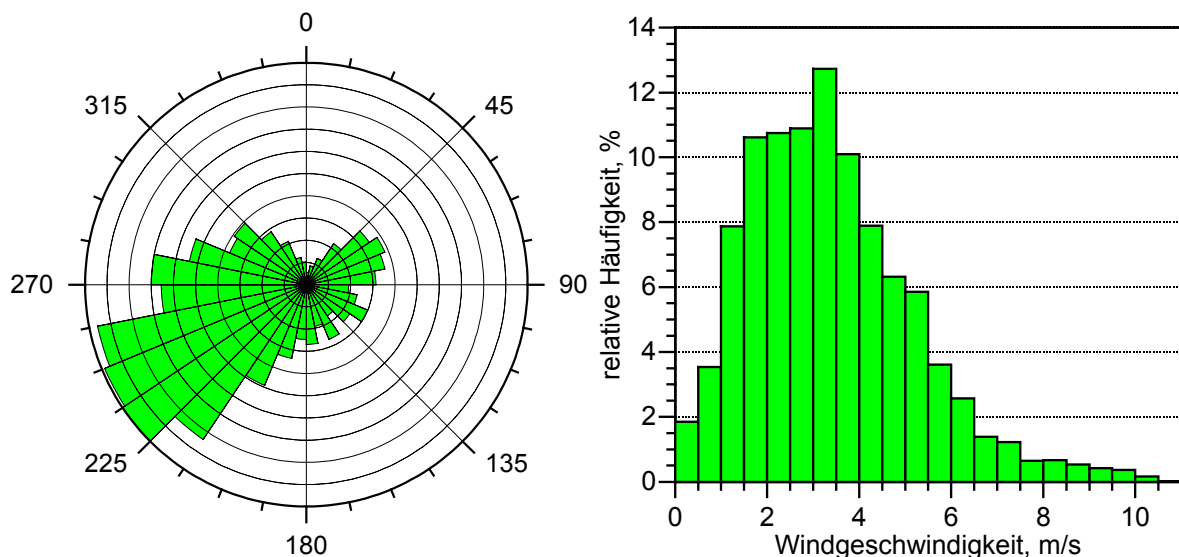


Abb. 21: Häufigkeitsverteilung der während LACE 98 aufgetretenen Windrichtungen (angegeben in $^{\circ}$) und Windgeschwindigkeiten; bei den Windrichtungen bezeichnet jeder durchgezogene Ring 24 Stunden

<i>Luftmassenklassifikation / großräumige Anströmung</i>	<i>Auftreten (jeweils 1998)</i>	<i>Typ</i>
maritimer Ursprung, direkter Transport über Landoberfläche zum Messplatz, Anströmung aus überwiegend westlicher Richtung	14. Juli – 20. Juli 25. Juli – 10. August	L-I
kontinentaler Ursprung in Südwest-Europa, langsamer Transport zum Messplatz, Anströmung aus überwiegend südwestlicher Richtung	20. Juli – 25. Juli	L-II
kontinentaler Ursprung in Nordeuropa, langsamer Transport zum Messplatz, Anströmung aus nördlicher Richtung	10. August – 13. August	L-III

Tab. 12: Luftmassenklassifikation während der Messkampagne LACE 98

An Hand von berechneten 72 Stunden-Rückwärtstrajektorien können für die Messkampagne LACE 98 die in Tab. 12 dargestellten drei Fälle der Luftmassen in vier Perioden unterschieden werden. Man erkennt, dass die Messkampagne von westlichen Großwetterlagen geprägt wird, was für den Standort als typisch anzusehen ist. Trotzdem sind die untersuchten Luftmassen nicht als maritim geprägt zu beurteilen, da sie einige hundert Kilometer über Landoberfläche transportiert wurden. Somit fand eine signifikante Alterung, eine „Kontinentalisierung“ statt.

3.2.2 NEUHERBERG (MACE 99)

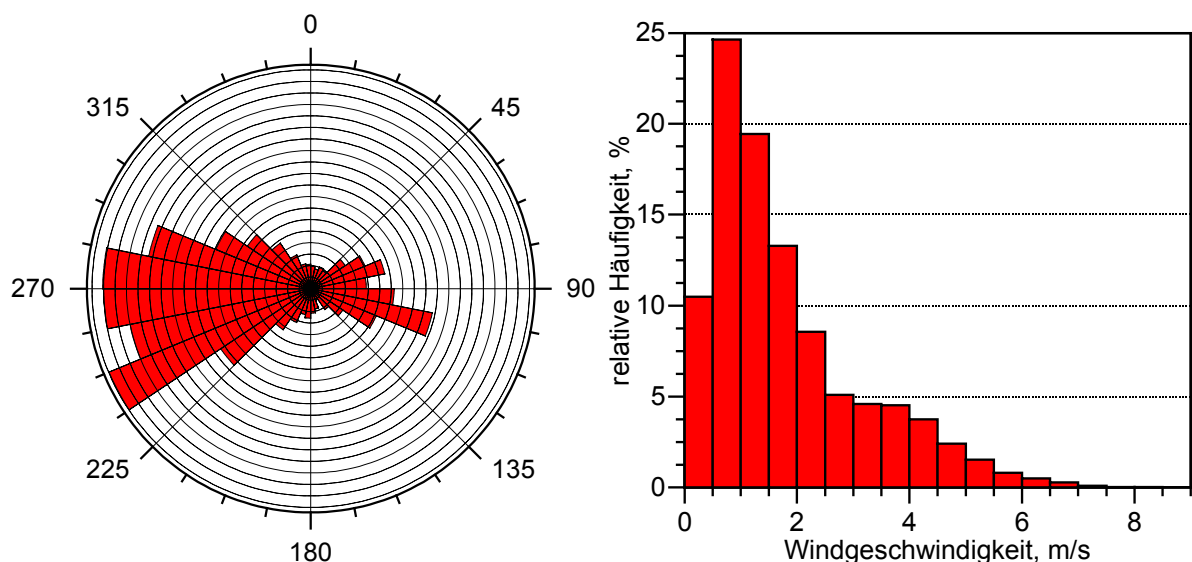


Abb. 22: Häufigkeitsverteilung der während MACE 99 aufgetretenen Windrichtungen (angegeben in °) und Windgeschwindigkeiten; bei den Windrichtungen bezeichnet jeder durchgezogene Ring 24 Stunden

Die Häufigkeitsverteilungen der Windparameter (Abb. 22) zeigen während MACE 99 Winde überwiegend aus dem westlichen Sektor. Etwas weniger häufig treten auch östliche Winde mit leichter Südkomponente auf, wogegen rein nördliche oder südliche Windrichtungen so gut wie gar nicht auftreten. Das Histogramm der Windgeschwindigkeiten zeigt mit einem Maximum unter $1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ sehr geringe Windgeschwindigkeiten auf. Werte über $9 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ traten während der gesamten Messkampagne nicht auf. Insgesamt ist also das Wettergeschehen für den Messort nicht als ungewöhnlich anzusehen.

Die einzelne Betrachtung der Jahreszeiten (Tab. 13) zeigt, dass nennenswerte östliche Anströmung nur im Frühling und im Herbst erfolgte. Bezüglich der Windgeschwindigkeiten fällt der Spätwinter mit einem hohen Median von $2.5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ auf, wohingegen die restlichen Jahreszeiten geringe Windgeschwindigkeiten aufweisen.

<i>Kampagne / Jahreszeit</i>	<i>Hauptwindrichtungen</i>	<i>Median Windgeschwindigkeit, $\frac{\text{m}}{\text{s}}$</i>
MACE 99 / 1 (Spätwinter)	WNW–WSW	2.5
MACE 99 / 2 (Frühling)	W, ESE	1.5
MACE 99 / 3 (Sommer)	WNW–WSW	1.0
MACE 99 / 4 (Herbst)	W–SW, NE–ESE	1.0

Tab. 13: Hauptwindrichtungen und Mediane der Windgeschwindigkeiten während der vier Einzelkampagnen von MACE 99

Unter Berücksichtigung des lokalen Wettergeschehens und berechneter 72 Stunden-Rückwärtstrajektorien können für die vier Messkampagnen von MACE 99 die in Tab. 14 aufgeführten Fälle von Luftmassen und Witterungsgeschehen unterschieden werden. Man erkennt, dass ähnlich wie bei LACE 98 auch hier die Messkampagnen durch Luftmassen aus dem westlichen Sektor geprägt werden. In der dritten Spalte sind diesen Luftmassenklassifikationen dann Typen zugewiesen, die für die spätere Mittelung genutzt werden: Typ M-I bezeichnet Luftmassen aus dem Süd-West-Sektor und überwiegend kontinentalen Ursprungs, Typ M-II Luftmassen kontinentalen Ursprungs aus dem Osten und Luftmassen aus dem regionalen Umfeld, Typ M-III schließlich Luftmassen aus dem West-Sektor maritimen Ursprungs.

Auch in Neuherberg kann ein signifikanter maritimer Einfluss auf Grund der küstenfernen Lage zu Gunsten eines kontinentalen vernachlässigt werden. Durch die überwiegend geringen Windgeschwindigkeiten gewinnt der lokale Einfluss an Bedeutung, jedoch ist wegen der überwiegend westlichen Anströmung über unbebaute Areale der Messstandort nicht als urban, sondern nur als semi-urban anzusehen; somit ist auch der Einfluss der nahe gelegene Großstadt München eher als gering anzusehen.

<i>Wetterlagen-, Luftmassen- und Witterungsklassifikation</i>	<i>Auftreten (jeweils 1999)</i>	<i>Typ</i>
Westlage, Luft kontinentalen Ursprungs	18. Februar – 20. Februar	M-I
Westlage mit geringer Partikelkonzentration, Luft kontinentalen bis maritimen Ursprungs, Winde aus südwestlicher Richtung	20. Februar – 24. Februar	M-I
Strahlungswetterlage, Luft überwiegend kontinentalen Ursprungs, geringe Windgeschwindigkeiten	24. Februar – 2. März	M-II
Südwestlage, Luft kontinentalen Ursprungs	7. Mai – 11. Mai	M-I
Westlage, Luft maritimen bis kontinentalen Ursprungs, niederschlagsreich	11. Mai – 16. Mai	M-III
Ostlage, Luft kontinentalen Ursprungs, Winde aus NE bis S, geringe Windgeschwindigkeiten	17. Mai – 20. Mai	M-II
Ostlage, Luft kontinentalen Ursprungs, Winde aus S bis E	11. Juli – 12. Juli	M-II
SW/W-Lage, Luft kontinentalen Ursprungs, Winde aus W bis S, turbulente Durchmischung	12. Juli – 17. Juli	M-I
SE/E-Lage, Luft kontinentalen Ursprungs, Winde aus SW bis E, geringe Windgeschwindigkeiten, turbulente Durchmischung	17. Juli – 20. Juli	M-II
SW/W-Lage, Luft kontinentalen bis maritimen Ursprungs	20. Juli – 22. Juli	M-I
Ostlage, Luft kontinentalen Ursprungs, schwach windig	18. Oktober – 21. Oktober	M-II
Südlage, Luft kontinentalen bis maritimen Ursprungs, Föhn	21. Oktober – 24. Oktober	M-I
Südwestlage, Luft maritimen Ursprungs, Föhn	24. Oktober – 26. Oktober	M-III
Südwestlage, Luft kontinentalen Ursprungs, geringe Windgeschwindigkeiten	26. Oktober – 31. Oktober	M-I
Südwestlage, Luft kontinentalen bis maritimen Ursprungs, niederschlagsreich	31. Oktober – 2. November	M-I

Tab. 14: Luftmassen- und Witterungsklassifikation während der vier Einzelkampagnen der Messkampagne MACE 99

3.2.3 JUNGFRAUJOCH (CLACE 2000)

Der Messstandort des Jungfraujochs ist geprägt durch seine Sattellage zwischen Jungfrau und Mönch. Durch diese Kanalisierung der Luft bedingen sich die in Abb. 23 gezeigten typischen Winde fast ausschließlich aus nordwestlicher Richtung. Das Histogramm der Windgeschwindigkeiten zeigt ein Maximum bei 8 bis 9 $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ und ein zweites bei 14 bis 15 $\frac{\text{m}}{\text{s}}$. Selten treten Windgeschwindigkeiten unter 3 $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ auf, wogegen auch Windgeschwindigkeiten über 20 $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ keine Seltenheit sind.

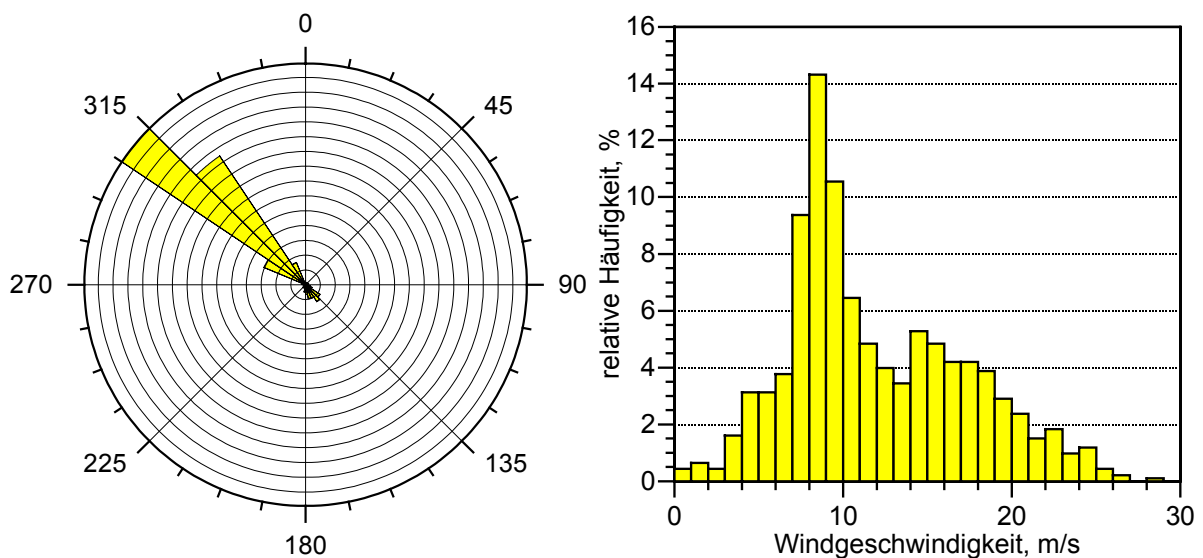


Abb. 23: Häufigkeitsverteilung der während CLACE 2000 aufgetretenen Windrichtungen (angegeben in $^{\circ}$) und Windgeschwindigkeiten; bei den Windrichtungen bezeichnet jeder Ring 24 Stunden

Auch großräumig gesehen ist die wesentliche Richtung der Anströmung des Jungfraujochs Nordwest (Tab. 15): abgesehen von kurzen Unterbrechungen durch Südwestlagen bzw. eine Ostlage ist die Nordwestrichtung dominant. Allerdings variiert der Einzugsbereich von kontinental (Frankreich, Deutschland) über maritim-kontinental (britische Inseln, Nordsee) bis maritim (Atlantik). Beherrschend ist hier die Anströmung über die britischen Inseln.

<i>Wetterlagen-, Luftmassenklassifikation</i>	<i>Auftreten (jeweils 2000)</i>
Nordwestlage, Luft maritimen bis kontinentalen Ursprungs	16. Februar – 18. Februar
Nordlage, Luft maritimen bis kontinentalen Ursprungs	18. Februar – 19. Februar
Nordwestlage, Luft maritimen bis kontinentalen Ursprungs	20. Februar – 22. Februar
Westlage, Luft maritimen Ursprungs	22. Februar – 26. Februar
Südwestlage, Luft kontinentalen Ursprungs	27. Februar – 28. Februar
NW/W-Lage, Luft maritimen bis kontinentalen Ursprungs	28. Februar – 4. März
Südwestlage, Luft kontinentalen Ursprungs	5. März
Nordwestlage, Luft maritimen bis kontinentalen Ursprungs	6. März – 12. März
Nordlage, Luft maritimen bis kontinentalen Ursprungs	12. März – 17. März
E/NE-Lage, Luft kontinentalen Ursprungs	18. März – 20. März
Südwestlage, Luft maritimen bis kontinentalen Ursprungs	21. März – 24. März
Westlage, Luft maritimen Ursprungs	25. März – 26. März

Tab. 15: Luftmassenklassifikation während der Messkampagne CLACE 2000

3.3 FAZIT

Betrachtet man sich nun die geographische Lage der einzelnen Messstandorte und die hier dargestellten typischen Wetterlagen, so muss man zu dem Schluss kommen, dass keiner der gewählten Messplätze einen „reinen“ Aerosoltyp repräsentiert. In dieser Arbeit wird daher der Messstandort Falkenberg als rural und Neuherberg als semi-urban angesprochen (vergleiche dazu auch Tab. 2). Der Messort Jungfraujoch ist zwar als frei-troposphärisch anzusehen, jedoch wird das dort gemessene Aerosol durch Einzelereignisse unterschiedlicher Prägung stark mitbestimmt.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Während dieser Arbeit wurden im Rahmen des Projektes AF07/112 des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (bmb+f) Messungen der hygroskopischen Eigenschaften des atmosphärischen Aerosols an drei Messstandorten durchgeführt. Darüberhinaus wurden am Messtandort Neuherberg vier Messkampagnen über das Jahr 1999 verteilt durchgeführt, um einen eventuellen Jahresgang erkennen zu können.

215 der im Verlauf der Messkampagnen gewonnenen Proben für unterschiedliche Partikelgrößen wurden im Reinluftlaboratorium am Institut für Physik der Atmosphäre der Universität Mainz analysiert. Im Anschluss daran wurde die Fülle des Datenmaterials computergestützt ausgewertet, wozu eigens ein Verfahren entwickelt wurde. Die Ergebnisse liegen in Form von Spektren des löslichen Volumenanteils für jede Probe vor.

Zeitgleich wurde während der Messkampagnen vom Institut für Inhalationsbiologie der Gesellschaft für Strahlenschutzforschung in Neuherberg ein HTDMA zur Messung hygroskopischer Wachstumsfaktoren betrieben. Ebenso wurde größen aufgelöste chemische Untersuchungen des Aerosols von anderen durchgeführt.

Im Folgenden sollen Mittelwerte und Zeitreihen der mit dem SoFA-System (große und Riesenpartikel) und mit dem HTDMA (Aitkenteilchen) gemessenen Daten besprochen werden, um ein Bild des hygroskopischen Verhaltens kontinentaler Aerosolpartikel im Größenbereich $50 \text{ nm} < d < 4 \text{ }\mu\text{m}$ zu zeichnen. Hierbei wird besonders eingegangen auf

- den mittleren löslichen Volumenanteil des Aerosols,
- Partikel unterschiedlichen löslichen Volumenanteils,
- die mittlere größen aufgelöste chemische Zusammensetzung sowie
- die Auswirkung der hygroskopischen Parameter auf das Aerosol-Feuchtwachstum.

4.1 DER MITTLERE LÖSLICHE VOLUMENANTEIL

Zunächst soll der mittlere lösliche Volumenanteil besprochen werden. Dieser Parameter wird an den Anfang gestellt, weil er

- vergleichsweise unabhängig von den Rahmenbedingungen der Messungen – und somit quasi eine konservative Eigenschaft – ist (siehe Kap. 1.2.2, Seite 27),
- als die Größe mit dem geringsten Messfehler anzusehen ist, da er aus vielen Messungen gemittelt werden kann und

- sich vor allem als Vergleichsgröße mit zahlreichen anderen Studien (siehe Tab. 25) eignet, da er unter verschiedenen Bedingungen mit den unterschiedlichsten Methoden bestimmt wurde.

Aerosolpartikel unterschiedlicher Größe sind mit unterschiedlicher Häufigkeit in der Atmosphäre vorhanden. Um einen gesamt-mittleren löslichen Volumenanteil für den untersuchten Partikelgrößenbereich $50 \text{ nm} < d < 3.7 \text{ }\mu\text{m}$ zu berechnen, der mit dem von vielen Autoren gemessenen löslichen Volumenanteil des Gesamtaerosols näherungsweise vergleichbar ist, müssen die größen aufgelösten bestimmten löslichen Volumenanteile mit der Partikelvolumen-Größenverteilung gewichtet werden. Die Wichtungsfaktoren für MACE 99 wurden aus der während der Kampagne gemessenen mittleren Größenverteilung berechnet. Für die Messkampagnen LACE 98 und CLACE 2000 stehen keine ausreichend detaillierten Messungen der Aerosolgrößenverteilung zur Verfügung; daher kommt hier die rurale bzw. background-Standard-Volumenverteilung nach JAENICKE (1988) zum Einsatz. Die ermittelten Wichtungsfaktoren (Tab. 16) ergeben sich für jede Partikelgröße als das Verhältnis der Volumenkonzentrationsdichte bei dieser Partikelgröße zur Summe der Volumenkonzentrationsdichten aller den Messgeräten zugänglichen Partikelgrößen.

<i>Partikeldurchmesser, μm</i>	<i>0.05</i>	<i>0.10</i>	<i>0.15</i>	<i>0.25</i>	<i>0.39*</i>	<i>0.58*</i>	<i>0.86*</i>	<i>1.3*</i>	<i>1.8*</i>	<i>2.6*</i>	<i>3.7*</i>
LACE 98	0.004	0.035	0.067	0.070	0.046	0.043	0.067	0.109	0.140	0.189	0.230
MACE 99	0.019	0.072	0.167	0.319	0.233	0.081	0.017	0.014	0.019	0.024	0.035
CLACE 2000	0.0001	0.001	0.008	0.052	0.098	0.171	0.186	0.141	0.105	0.105	0.133

*Tab. 16: Volumen-Wichtungsfaktoren für die Berechnung des mittleren löslichen Volumenanteils aus den größen aufgelösten Daten; die mit * gekennzeichneten Größenangaben sind ungefähre Werte, Details siehe Tab. 4 und Tab. 5*

4.1.1 ABHÄNGIGKEIT DES MITTLEREN LÖSLICHEN VOLUMENANTEILS VON DER PARTIKELGRÖÖE

Der mittlere lösliche Volumenanteil wurde für jede Partikelgröße aus den aufgenommenen Spektren des wasserlöslichen Volumenanteils berechnet. Da das SoFA-System in Abhängigkeit von der Partikelgröße eine unterschiedliche Erfassungsgrenze hat (siehe Tab. 9), wurden wegen der sonst nicht gegebenen Vergleichbarkeit der verschiedenen Partikelgrößen jeweils nur Partikel bis zu einem löslichen Volumenanteil von 91 bis 95 % betrachtet (der Schwankungsbereich rührt von der Diskretisierung durch die Kanaleinteilung her).

Partikeldurchmesser, μm	0.05	0.10	0.15	0.25	0.39*	0.58*	0.86*	1.3*	1.8*	2.6*	3.7*
LACE 98	44	47	56	68	81	79	65	60	58	48	62
MACE 99	46	35	40	56	83	67	67	59	60	63	71
CLACE 2000	55	72	76	81	78	76	71	54	59	45	65

Tab. 17: Mittlerer löslicher Volumenanteil in % für die einzelnen Messkampagnen in Abhängigkeit von der Partikelgröße; die mit * gekennzeichneten Größenangaben sind ungefähre Werte, Details siehe Tab. 4 und Tab. 5

Für jede Partikelgröße findet sich der mittlere lösliche Volumenanteil in Tab. 17 zusammengefasst. In den Grafiken Abb. 24 und Abb. 25 ist diese Größenverteilung im Vergleich mit den im Einführungskapitel erarbeiteten Variationsbereichen aus den Literaturdaten (Abb. 2 und Abb. 3) dargestellt. Die Daten von CLACE 2000 sind gemeinsam mit denen von LACE 98 dargestellt, da hierfür keine Daten anderer Autoren existieren, die zum Vergleich herangezogen werden könnten.

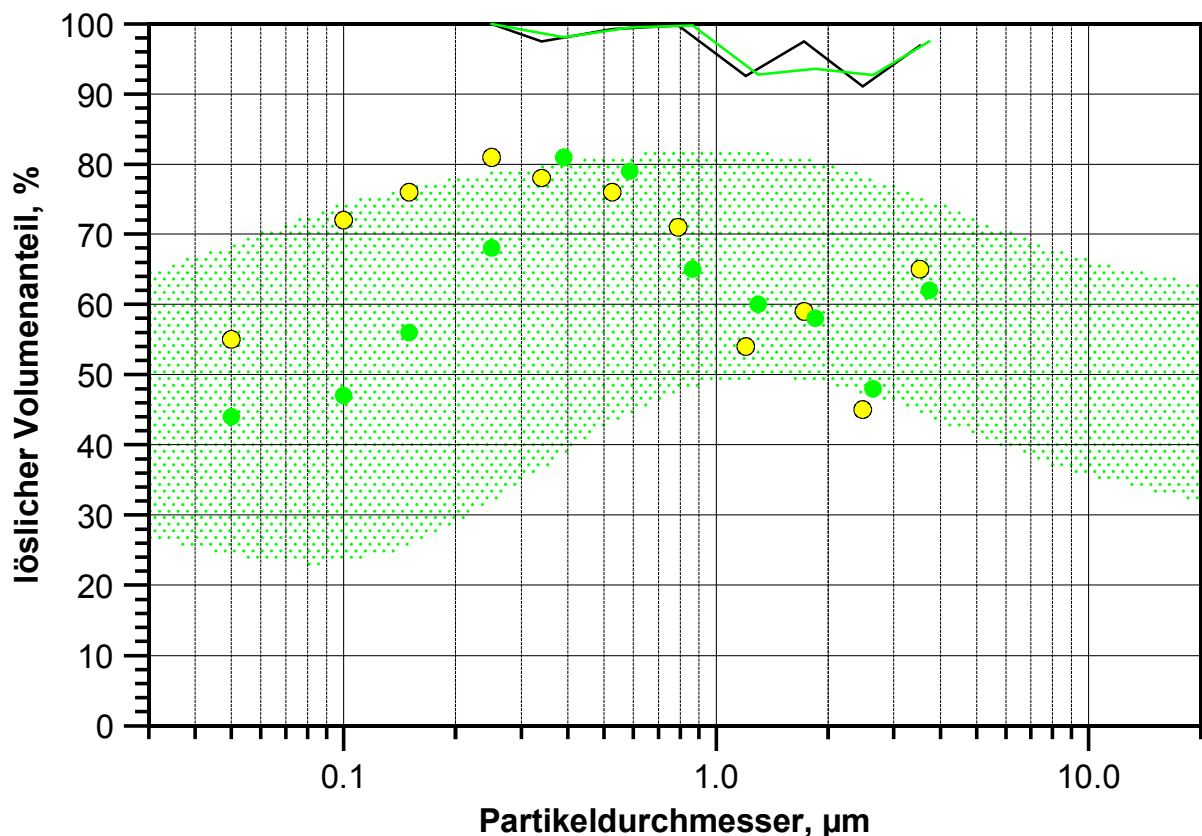


Abb. 24: Mittlerer löslicher Volumenanteil als Funktion der Größe für die Messstandorte Falkenberg (grün) und Jungfrauoch (gelb) im Vergleich mit Literaturdaten (grün punktiert) aus dem ruralen/kontinentalen Raum; die Erfassungsgrenze des SoFA-Systems ist als grüne (Falkenberg) bzw. schwarze (Jungfrauoch) Linie eingezeichnet

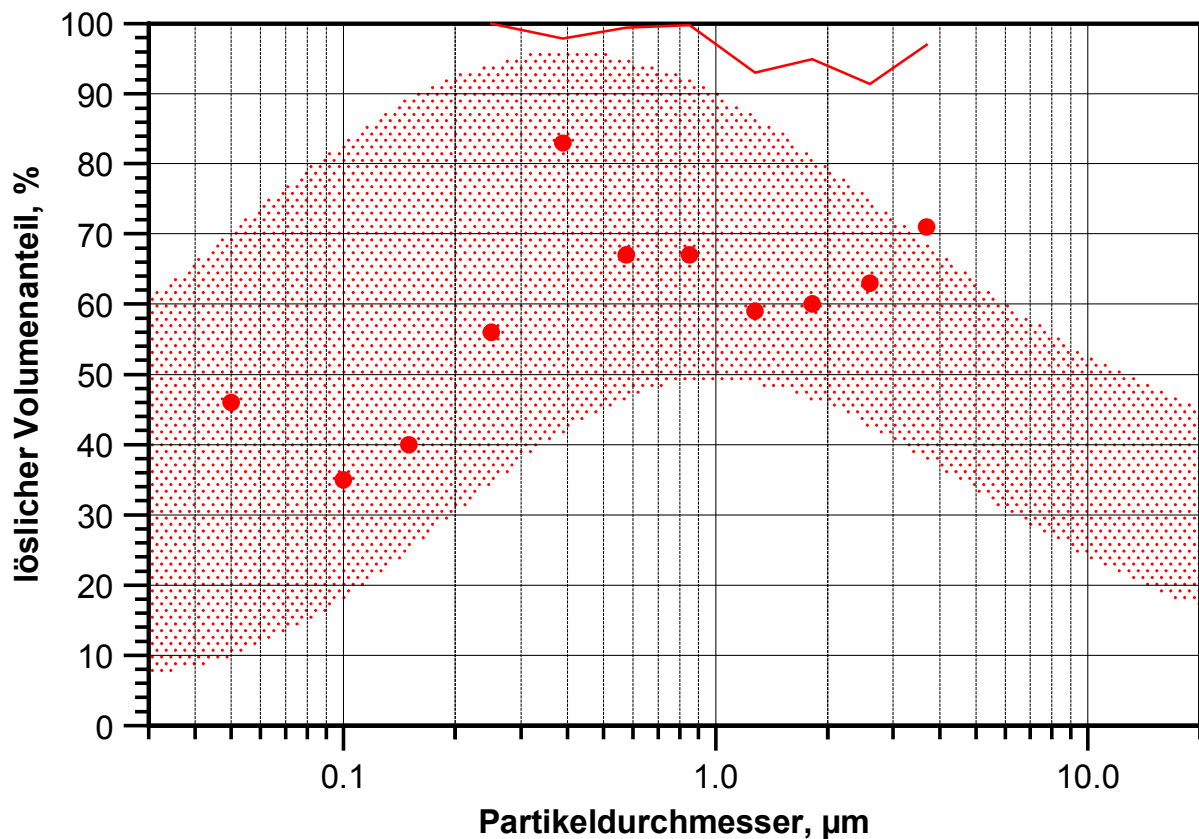


Abb. 25: Mittlerer löslicher Volumenanteil als Funktion der Größe für den Messstandort Neuherberg im Vergleich mit Literaturdaten (punktiert) aus dem semi-urbanen/urbanen Raum; die Erfassungsgrenze des SoFA-Systems ist als rote Linie eingezeichnet

Man erkennt in allen Fällen ein deutliches Maximum des mittleren wasserlöslichen Volumenanteils bei Partikeln von $200 \text{ nm} < d < 400 \text{ nm}$. Ähnliche Ergebnisse finden sich auch bei anderen Autoren, die Partikel über einen ausgedehnten Größenbereich hinweg untersucht haben, wie KASAHARA et al. (1996), HITZENBERGER et al. (1997) und LEE et al. (1999). WINKLER (1988) berichtet für Messungen im kontinentalen Raum Ähnliches (siehe dazu auch Tab. 25). Dieses Maximum befindet sich im Zentrum des Akkumulationsbereichs des atmosphärischen Aerosols, somit also bei den Partikeln mit der längsten Lebenszeit. Daher liegt der Schluss nahe, dass dieser hohe lösliche Volumenanteil auf eine überdurchschnittlich häufige Wolkenprozessierung dieser Aerosolpartikel zurückzuführen ist, da durch diese ja die Wasserlöslichkeit der Aerosole erhöht wird (z. B. GIERAY et al., 1997).

Weiterhin fällt der hohe Wert des löslichen Volumenanteils bei $d = 3.7 \mu\text{m}$ auf. Da dieser extreme Wert durchweg in allen Messungen vorhanden ist, muss hier in Betracht gezogen werden, dass dies ein systembedingter Fehler ist. Als Fehlerursache käme vor allem eine

Abweichung zwischen berechneter und tatsächlicher Partikelgröße für die im Impaktor abge-
schiedenen Partikel in Frage.

Der Vergleich (Abb. 24 und Abb. 25) der hier gemessenen Werte mit dem Variationsbereich
früherer Messungen zeigt, dass die Werte früheren Erfahrungen gut entsprechen. Der Verlauf
des mittleren wasserlöslichen Volumenanteils in Abhängigkeit von der Partikelgröße stimmt
qualitativ mit dem Verlauf des jeweiligen Variationsbereiches früherer Messungen überein,
das Maximum im Akkumulationsbereich ist im ruralen Raum jedoch deutlicher ausgeprägt
und etwas zu kleineren Partikeln hin verschoben.

4.1.2 ABHÄNGIGKEIT DES GESAMT-MITTLEREN LÖSLICHEN VOLUMENANTEILS VON MESSSTANDORT UND LUFTMASSEN

Für die Messungen am Messstandort Falkenberg wurden jeweils für die unterschiedlichen
Luftmassen (siehe Tab. 12) Mittelwerte über alle Partikelgrößen von $50 \text{ nm} < d < 4 \text{ }\mu\text{m}$ und
der Gesamtmittelwert gebildet (Tab. 18).

<i>Luftmassentyp</i>	<i>Mittlerer löslicher Volumenanteil, %</i>
maritim, W-Anströmung (Typ L-I)	58.3
kontinental, SW-Anströmung (Typ L-II)	57.1
kontinental, N-Anströmung (Typ L-III)	59.5
Gesamt	58.2

*Tab. 18: Mittlerer löslicher Volumenanteil während LACE 98 in Abhängigkeit
vom Luftmassentyp*

Man erkennt, dass die Unterschiede zwischen den einzelnen Luftmassentypen klein sind. Die
beiden kontinentalen Luftmassentypen zeigen den niedrigsten und den höchsten Wert. Der
Ursprung der Luftmassen scheint also in den hier untersuchten Fällen nur einen geringen
Einfluss auf den wasserlöslichen Volumenanteil zu haben.

Mit einem Wert von 58.2 % löslichen Volumenanteils entsprechen die hier erstellten Mittel-
werte gut anderen in der Literatur genannten Werten (Tab. 25) für kontinentales Aerosol.

Auch für das Messexperiment MACE 99 sind Mittelungen des wasserlöslichen Volumen-
anteils für jeden charakteristischen Luftmassentyp (siehe dazu Tab. 14) und für den ganzen
Messzeitraum durchgeführt worden. Sie sind in Tab. 19 dargestellt. Hier zeigt sich eine deut-
liche Erhöhung des wasserlöslichen Volumenanteils für Luftmassen östlicher Anströmung.
Dies ist etwas verwunderlich, da man eine solche Erhöhung eher mit einer maritimen Luft-

masse in Verbindung bringen würde. Eine Erklärung für dieses Phänomen kann hier nicht gegeben werden, es bleibt aber die Vermutung einer lokalen Kontamination, da diese Erhöhung vor allem im Aitkenbereich deutlich ist: durch die im Osten des Messplatzes liegende Kläranlage und die ehemalige Mülldeponie könnte es zur Bildung von erhöhten Mengen löslichen Materials aus der Gasphase gekommen sein.

<i>Luftmassentyp</i>	<i>Mittlerer löslicher Volumenanteil, %</i>
kontinental, S- bis W-Anströmung (Typ M-I)	58.3
kontinental, E-Anströmung (Typ M-II)	61.8
maritim, W-Anströmung (Typ M-III)	57.4
Gesamt	59.1

Tab. 19: Mittlerer löslicher Volumenanteil während MACE 99 in Abhängigkeit vom Luftmassentyp

Mit 59.1 % liegt der Wert des wasserlöslichen Volumenanteils in Neuherberg marginal höher als in Falkenberg. Auch dieser Wert entspricht gut den früher gemessenen Werten (Tab. 25).

Für das Messexperiment CLACE 2000 konnten mangels ausreichender zeitlicher Auflösung der Probenahme solche Analysen in Abhängigkeit von den Luftmassen nicht durchgeführt werden, jedoch wurde ein gesamt-wasserlöslicher Volumenanteil von 65.9 % errechnet. Dieser ist erwartungsgemäß höher als der der Messungen in geringerer Höhe und kann damit ein Indiz für eine weitergehende Wolkenprozessierung des Aerosols in größerer Höhe sein.

Insgesamt zeigt sich, dass der gesamt-wasserlösliche Volumenanteil des atmosphärischen Aerosols im untersuchten Größenbereich nur schwach von dem charakteristischen Ursprung einer Luftmasse abhängig ist. Zwischen den Messstandorten in geringer und großer Höhe zeigen sich jedoch Unterschiede.

4.1.3 JAHRESGANG DES MITTLEREN WASSERLÖSLICHEN VOLUMENANTEILS WÄHREND MACE 99

Durch die vier über das Jahr verteilten Messkampagnen von MACE 99 war es möglich, einen Jahresgang des mittleren löslichen Volumenanteils zu messen. Die Mittelwerte sind in Tab. 20 zusammengestellt.

<i>Jahreszeit</i>	<i>Mittlerer löslicher Volumenanteil, %</i>
MACE 99 / 1 (Spätwinter)	65.8
MACE 99 / 2 (Frühling)	58.5
MACE 99 / 3 (Sommer)	52.3
MACE 99 / 4 (Herbst)	59.7

Tab. 20: Jahresgang des mittleren löslichen Volumenanteils während MACE 99

Der Jahresgang weist auf ein Minimum im Sommer und ein Maximum im Winter hin. Dieses Verhalten könnte auf regionale Aerosolquellen hinweisen, die eine erhöhte Population wenig löslicher Partikel in den Sommermonaten – z. B. biologisches Material – produzieren.

Einen ähnlichen Jahresgang des wasserlöslichen Volumenanteils hat LAKTIONOV¹ (1972) gefunden, wohingegen TRAKUMAS et al. (1995) und WANG und SHOOTER (2001) einen umgekehrten Jahresgang mit den höchsten Löslichkeiten im Sommer fanden. Eine Wertung ist hier somit nicht möglich.

Betrachtet man den Jahresgang getrennt für den Aitkenbereich und den Bereich der großen und Riesenteilchen (Abb. 26), so findet man in beiden Fällen einen qualitativ gleichen Jahresgang, der allerdings für den Aitkenbereich stärker ausgeprägt ist. Vor allem die kleinen Partikel sind also für den geringen wasserlöslichen Volumenanteil im Sommer verantwortlich. Da biologische Partikel im Aitkenbereich eher eine geringere Rolle spielen (GRUBER, 2000), kann es sich hierbei somit nicht um biologische Partikelproduktion handeln.

Dieser Jahresgang könnte daher auf Quellen für hydrophobe Aerosolpartikel aus der Gasphase (sekundäres organisches Aerosol) hinweisen, z. B. Aerosolbildung/-wachstum durch Oxidation von Terpenen (VIRKKULA et al., 1999). Viele dieser Vorläufergase werden durch die Vegetation während ihrer Wachstumsphase emittiert. Die Konzentration dieser Gase zeigt daher einen deutlichen Jahresgang mit einem Maximum zwischen Frühjahr und Herbst und sehr geringen Konzentrationen in den Wintermonaten (GUENTHER et al., 1995; BERTIN et al., 1997; HAKOLA et al., 2000; HAKOLA et al., 2001). Somit wäre dies eine Erklärungsmöglichkeit für den erhöhten unlöslichen Volumenanteil in den Sommermonaten. Weiterhin kann man darin einen Hinweis darauf sehen, dass der Standort Neuherberg nicht als urban anzusprechen ist.

¹ ЛАКТИОНОВ (1972)

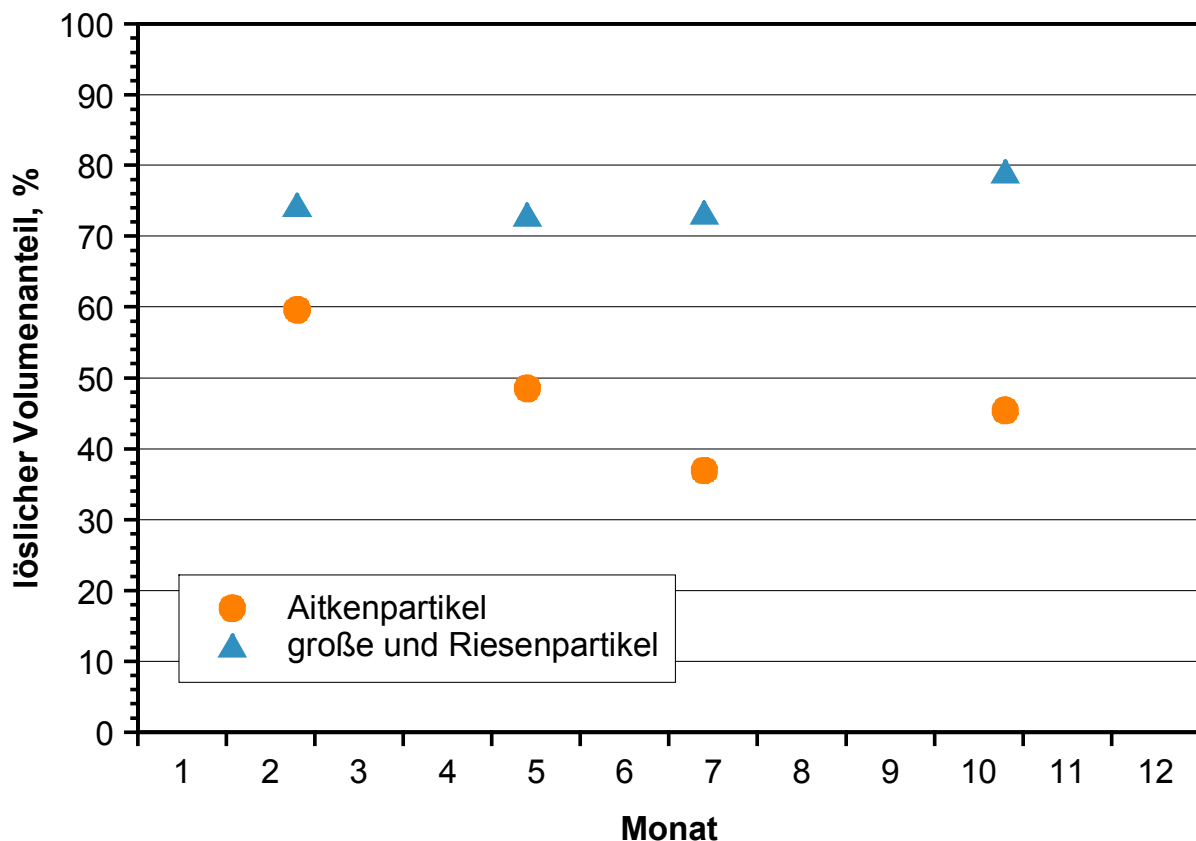


Abb. 26: Jahresgang des mittleren löslichen Volumenanteils für die Partikel des Aitkenbereichs und des Bereichs der großen und Riesenteilchen

4.2 PARTIKEL MIT UNTERSCHIEDLICHEN LÖSLICHEN VOLUMENANTEILEN

Im vorangegangenen Kapitel wurden Ergebnisse bezüglich des mittleren löslichen Volumenanteils, teils größen aufgelöst, besprochen. Derartige Untersuchungen finden sich in größerer Zahl in der einschlägigen Literatur (Tab. 25 in Anhang A.1).

Die Messsysteme HTDMA und SoFA sind jedoch in der Lage, für jede Partikelgröße ein Spektrum von Partikeln mit unterschiedlichem löslichen Volumenanteil zu bestimmen. Dieser Aspekt soll im folgenden diskutiert werden.

Bei früheren Messungen zeigte es sich, dass in der Tat in einer Partikelgröße Aerosole unterschiedlicher Löslichkeit vorkommen (COVERT und HEINTZENBERG, 1984; EICHEL, 1994). Weiterhin fand man, dass diese unterschiedlichen löslichen Volumenanteile nicht gleichverteilt sind, sondern dass bestimmte Werte des löslichen Volumenanteils bevorzugt auftreten.

So findet man im Aitkenbereich bevorzugt zwei charakteristische Partikeltypen unterschiedlichen löslichen Volumenanteils, wohingegen es im Bereich der großen und Riesenteilchen auch drei Typen sein können.

Im Aitkenbereich wird der unlösliche Partikeltyp I als Primärpartikel angesehen. Diese bestehen häufig aus Ruß oder Flugaschen und stammen teilweise aus Verbrennungsprozessen (z. B. MCMURRY et al., 1996). Im Bereich der großen und Riesenteilchen, in dem überwiegend durch Zerkleinerungsprozesse Partikel erzeugt werden, können diese auch aus Mineralstaub oder biologischen Material bestehen.

Der Partikeltyp II besteht aus einer Mischung aus löslichem und unlöslichem Material. Diese Mischung kann zustandekommen durch Wolkenprozessierung, indem ein vorher überwiegend unlöslicher Partikel in Wolkentropfen inkorporiert wird. Während der Lebenszeit dieses Wolkentropfens lösen sich Gase in der Flüssigphase, die nach Verdampfen des Tropfens als Salze auf dem Partikel zurückbleiben. Weiterhin gehören zu diesem Typ auch Partikelagglomerate aus Primärpartikeln verschiedenster Quellen.

Der nur im Bereich der großen und Riesenpartikel auftretende Partikeltyp III der fast gänzlich löslichen Partikel kann nach KRÄMER (1998) und KRÄMER et al. (2000) folgendermaßen erklärt werden: kleine Partikel des Aitkenbereichs bilden vergleichsweise kleine Wolkentropfen, wohingegen die größeren Partikel zu größeren Wolkentropfen führen; hierdurch wird das Wolkentropfenspektrum bimodal (BOTT, 1997). Diese größeren Tropfen nehmen nun auch erheblich größere Mengen an Spurengasen auf (KRÄMER et al., 2000). Somit bestehen nach Abtrocknung diese neu entstandenen Partikel im großen und Riesenpartikelbereich nun überwiegend aus löslichem Material aus der Gasphase, wohingegen die Partikel des Aitkenbereichs vergleichsweise weniger lösliches Material anlagern konnten.

In maritim beeinflussten Luftmassen sind weiterhin auch Seesalzpartikel als Vertreter der Partikeltyps III anzunehmen, da hier ja schon Primärpartikel überwiegend oder komplett löslich sein können.

4.2.1 DER LÖSLICHE VOLUMENANTEIL DER VERSCHIEDENEN PARTIKELTYPEN

Im Folgenden soll auf den löslichen Volumenanteil der Partikeltypen I bis III und seine Veränderung in Abhängigkeit von Partikelgröße, Messort, Luftmasse und Jahreszeit eingegangen werden.

4.2.1.1 Mittelwerte des löslichen Volumenanteils der Partikeltypen

Für die Partikeltypen I bis III sind die Mittelwerte der löslichen Volumenanteile – getrennt für den Bereich der Aitkenteilchen und der großen und Riesenpartikel – in Tab. 21 dargestellt. Gesamtmittel über den ganzen Größenbereich können auf Grund der unterschiedlichen Anzahl auftretender Partikeltypen nicht gebildet werden.

	LACE 98		MACE 99		CLACE 2000	
	$d < 300 \text{ nm}$	$d > 300 \text{ nm}$	$d < 300 \text{ nm}$	$d > 300 \text{ nm}$	$d < 300 \text{ nm}$	$d > 300 \text{ nm}$
Typ I	10	11	12	5	10	4
Typ II	58	51	52	60	73	65
Typ III	-	89	-	91	-	89

Tab. 21: Mittelwerte des wasserlöslichen Volumenanteils der einzelnen Partikel-Löslichkeitstypen in % löslichen Volumenanteils für die verschiedenen Messkampagnen

Zuerst einmal erkennt man, dass die löslichen Volumenanteile der einzelnen Typen mit einer Abweichung bis zu 8 % innerhalb eines Partikeltyps zwischen dem Aitken- und dem große/Riesenpartikelbereich miteinander korrespondieren. Weiterhin erkennt man, dass die Variation bei Typ I und III am geringsten ist, wohingegen Typ II bei CLACE 2000 einen höheren löslichen Volumenanteil besitzt. Dieser erhöhte lösliche Volumenanteil während CLACE 2000 entspricht den Erwartungen, da anzunehmen ist, dass ein großer Anteil der lösliche Aerosolmasse durch Wolkenprozesse gebildet wird. Typ I weist diese Erhöhung nicht auf, da er wahrscheinlich noch nicht in Wolken prozessiert wurde. Bei Typ III, der ohnehin überwiegend löslich ist, kann eine Wolkenprozessierung den löslichen Volumenanteil nicht mehr signifikant erhöhen.

Allgemein sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Messstandorten – wie auch beim mittleren löslichen Volumenanteil – als gering anzusehen. Dies resultiert auch hier unter anderem vermutlich daraus, dass durch die langen Transporte der Trägerluftmasse über Land, die unabhängig vom Messstandort ist, eine vereinheitlichende Alterung – „Kontinentalisierung“ – des Aerosols stattgefunden hat.

4.2.1.2 Zeitliche Verteilung des löslichen Volumenanteils der Partikeltypen

Das Auftreten der Partikeltypen I bis III wurde für den Aitkenbereich mit wesentlich höherer Zeitauflösung bestimmt als für den Bereich der großen und Riesenpartikel. Deshalb muss die zeitliche Variation in den Größenbereichen getrennt betrachtet werden.

In Abb. 27 ist für die Partikelgröße $d = 1.84 \mu\text{m}$ (Bereich der großen Partikel) das Auftreten der Partikeltypen I bis III für die Zeit vom 14. 7. 98 bis 13. 8. 98 (LACE 98) beispielhaft dargestellt, weil diese Messreihe die vollständigste ist.

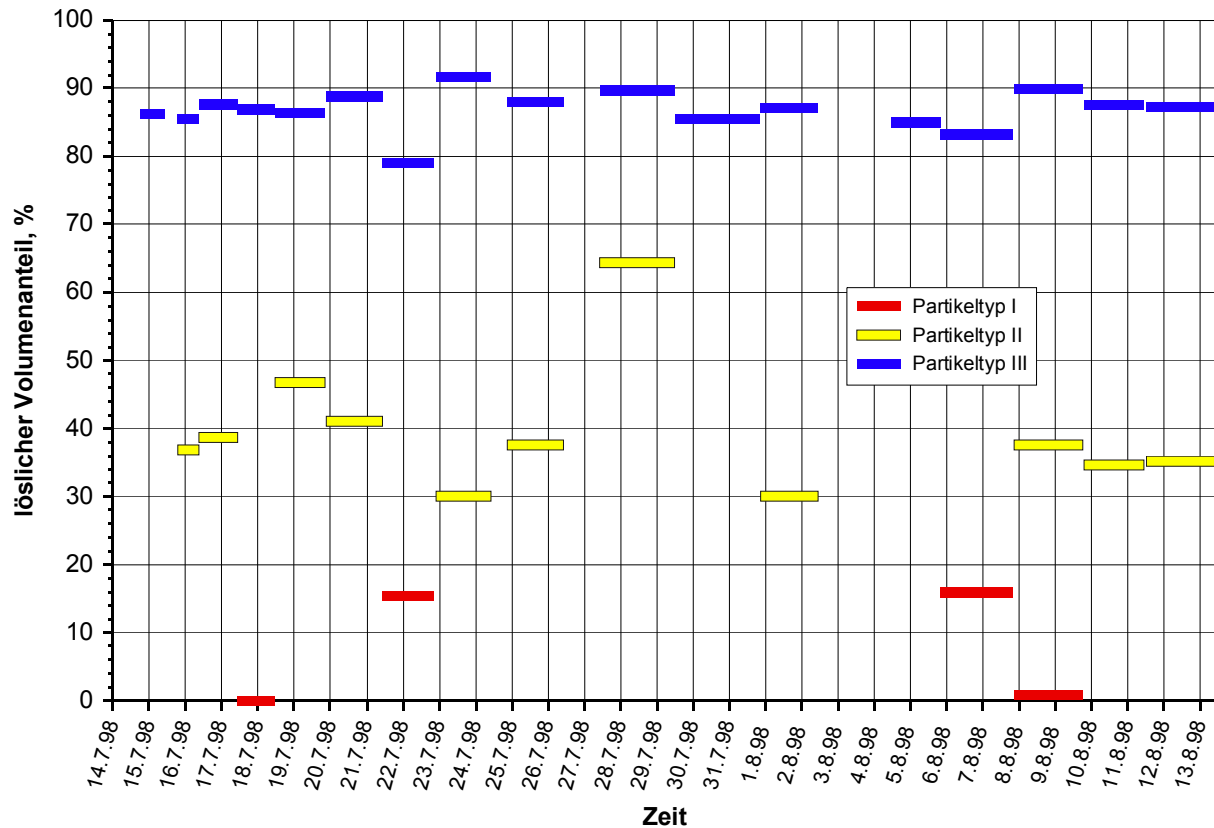


Abb. 27: Zeitreihe der Partikeltypen I bis III unterschiedlichen löslichen Volumenanteils für Partikel der Größe $d = 1.84 \mu\text{m}$ während des Experimentes LACE 98

Man sieht, dass der Partikeltyp III der überwiegend löslichen Partikel am häufigsten auftritt, gefolgt von dem Mischpartikeln des Typs II. Am seltensten tritt der Typ I der unlöslichen Partikel auf. Mit einer Variationsbreite zwischen 30 und 65 % löslichen Volumenanteils weist der Typ II die höchste Variabilität auf, während der Typ III mit Werten zwischen 80 und knapp über 90 % nur Werte innerhalb eines schmalen Bandes aufweist.

Das seltene Auftreten des Partikeltyps I bedeutet nun nicht, dass es keine unlöslichen Partikel gab (siehe dazu auch Kap. 4.2.2), sondern dass im Bereich der unlöslichen Partikel kein eindeutiger Mode – und damit kein charakteristischer Typ – bestimmt werden konnte.

Da anzunehmen ist, dass den Partikeln, die zusammen in einem Mode auftreten, eine vergleichbare Quellsituation zu Grunde liegt (z. B. eine spezifische Wolkenprozessierung oder ein Verbrennungsprozess), kann man davon ausgehen, dass eben für die unlöslichen Partikel

die längste Zeit eine solche Quelle nicht existierte, wohingegen für die überwiegend löslichen Partikel eine solche ähnliche Situation meist vorgelegen zu haben scheint. Hier kommt am Messstandort Falkenberg eigentlich nur Wolkenprozessierung in Frage.

Für den Aitkenbereich ist in Abb. 28 als Beispiel eine Zeitreihe der Partikelgröße 150 nm für das Messexperiment LACE 98 abgebildet. Auch hier ist zu erkennen, dass die löslicheren Partikel deutlich öfter auftreten wie die unlöslichen; genau wie bei den größeren Partikeln ist die Variation der Löslichkeiten des Partikeltyps II mit Werten zwischen 30 und 80 % deutlich höher als die des Partikeltyps I mit Werten zwischen 0 und 20 %. Zwischen dem 15. 7. 98 und 24. 7. 98 wurden Wachstumsfaktoren nur mit 60 % relativer Feuchte gemessen; hierbei können die beiden Moden nicht unterschieden werden.

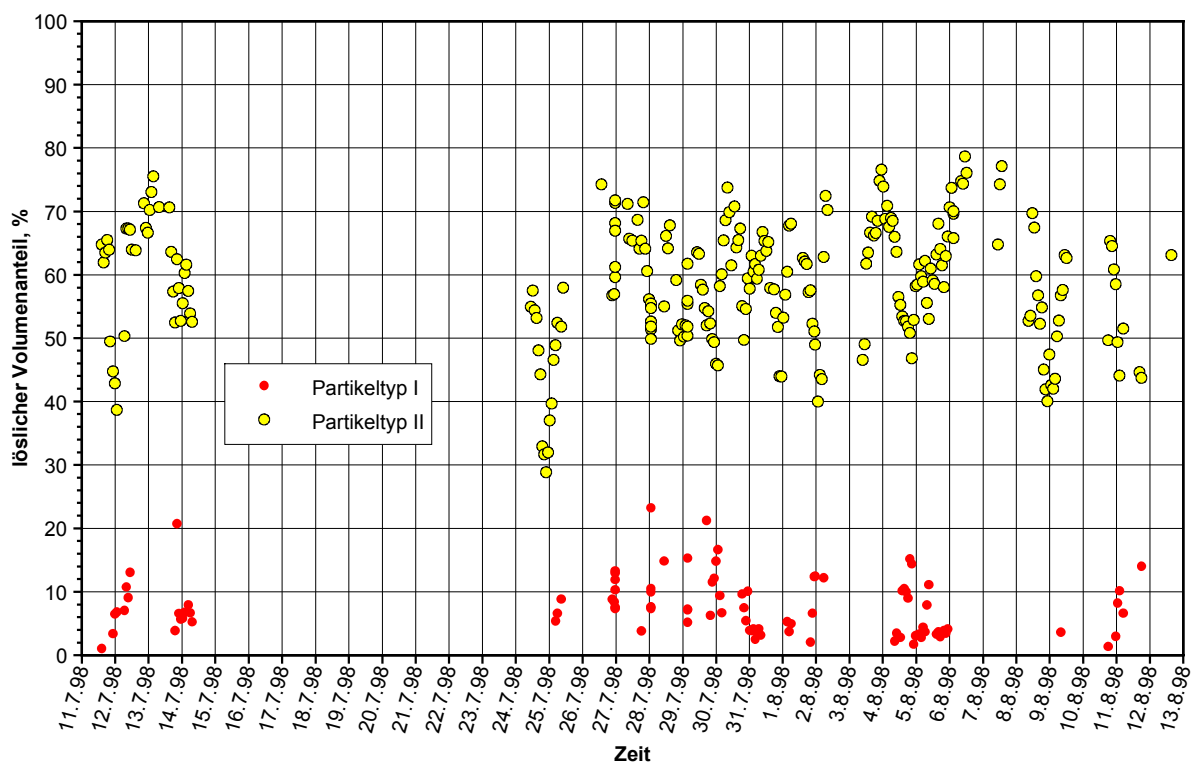


Abb. 28: Zeitreihe der Partikeltypen unterschiedlichen löslichen Volumenanteils für Partikel der Größe $d = 150 \text{ nm}$ während des Experimentes LACE 98

Im Vergleich zum Bereich der großen und Riesenteilchen ist im Aitkenbereich aber der Mode des überwiegend unlöslichen Partikeltyps I häufiger vertreten, was darauf schließen lässt, dass hier eine Quelle verfügbar war, die vorwiegend solche Partikel produzierte. Hier kommen vor allem Verbrennungsprozesse in Frage. Jedoch auch im Aitkenbereich überwiegt der teillösliche Partikeltyp II.

So wie die Mittelwerte zwischen den einzelnen Messstandorten sich wenig unterscheiden, ist auch der zeitliche Verlauf der einzelnen Messwerte ähnlich. Daher wird hier auf eine weitere Besprechung von Zeitreihen anderer Kampagnen verzichtet, zumal dort im Bereich der großen und Riesenteilchen das Datenmaterial nur lückenhaft vorliegt.

4.2.1.3 *Abhängigkeit des löslichen Volumenanteils der Partikeltypen von der Partikelgröße*

Für jede Partikelgröße wurden über alle verfügbaren Werte Mittelwerte des löslichen Volumenanteils für die Partikeltypen I bis III gebildet. Diese Mittelwerte sind in Abb. 29 grafisch aufgetragen. Die Werte bei der Partikelgröße $d = 0.39 \mu\text{m}$ können auf Grund der schlechten Größenauflösung in diesem Kanal nicht als zuverlässig angesehen werden.

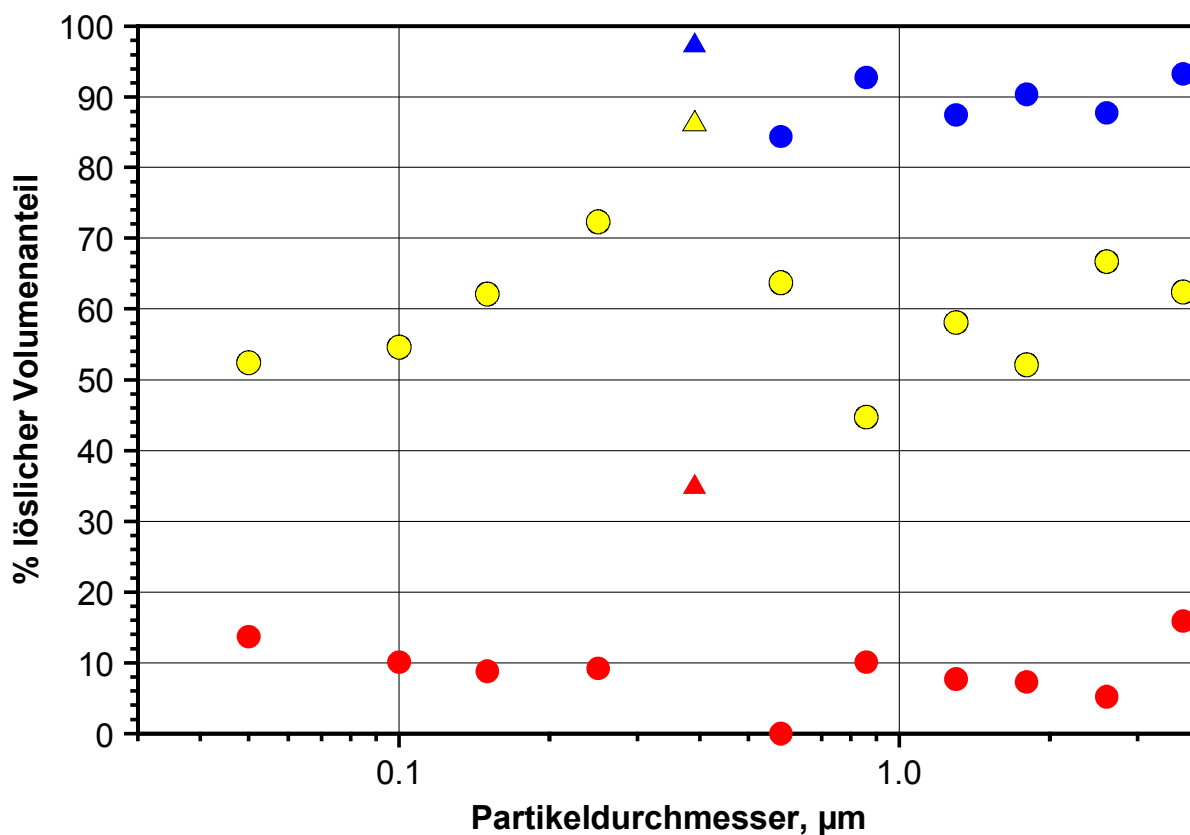


Abb. 29: Mittlerer löslicher Volumenanteil der Partikeltypen in Abhängigkeit von der Partikelgröße; Typ I ist rot, Typ II gelb und Typ III blau dargestellt; die Dreiecke bei $d = 390 \text{ nm}$ kennzeichnen unsichere Werte

Man sieht, dass die überwiegend unlöslichen Partikel des Typs I über den ganzen Größenbereich einen löslichen Volumenanteil um ca. 10 % haben. Bei den Mischpartikeln des Typs II nimmt der lösliche Volumenanteil im Bereich von $50 \text{ nm} < d < 300 \text{ nm}$ zu von ca. 50 auf

70 %. Bei ca. $d = 400$ nm spaltet sich dieser Partikeltyp des Aitkenbereichs auf: zum einen in den Typ II mit löslichen Volumenanteilen von 45 bis 65 % (ohne eindeutige Größenabhängigkeit), zum andern in den Typ III mit löslichem Volumenanteil von um 90 %, mit leicht steigender Tendenz mit der Partikelgröße.

Das Auftreten dieses überwiegend löslichen Partikeltyps III ab einer Partikelgröße von ca. $d = 400$ nm korrespondiert gut mit den Messungen von KRÄMER (1998): sie hatte ausschließlich wolkenprozessierte Partikel untersucht und herausgefunden, dass bei $d < 400$ nm durch Wolkenprozessierung ein Kontinuum unterschiedlicher löslicher Volumenanteile erzeugt wird, wohingegen bei Größen von $d > 400$ nm nur noch Partikel hoher Löslichkeit entstehen, die dann zur Ausprägung eines solchen Modes führen können.

Die Häufigkeit des Auftretens dieses Partikeltyps III (siehe Abb. 27) weist darauf hin, dass in fast jedem hier untersuchten Luftvolumen wolkenprozessierte Partikel zu finden sind, was sich auch mit Erfahrungen von PRUPPACHER und JAENICKE (1995) deckt, die ausführen, dass im statistischen Mittel alle Aerosolpartikel im Laufe ihres Bestehens drei Verdunstungs- und Kondensationszyklen durchlaufen.

4.2.1.4 Abhängigkeit des löslichen Volumenanteils der Partikeltypen von Messstandort, Luftmassen und Jahreszeit

Mittelwerte der löslichen Volumenanteile der einzelnen Partikeltypen wurden für die drei in dieser Arbeit genutzten Messstandorte sowie für die Insel Helgoland (NORDEX 96) berechnet. Die Ergebnisse finden sich in Abb. 30 dargestellt.

Ähnlich wie bei den Gesamtmittelwerten zeigt sich natürlich auch hier ein Übergangsbereich zwischen der Anzahl der Partikeltypen bei ca. $d = 400$ nm. Generell ist zu erkennen, dass unabhängig vom Messstandort der wasserlösliche Volumenanteil des Partikeltyps I immer unter 20 % bleibt.

Bei dem Partikeltyp II zeigt sich, dass in Bezug auf den wasserlöslichen Volumenanteil bei den kontinentalen Messungen in geringer Meereshöhe (Falkenberg und Neuherberg) die Partikel des Aitkenbereichs gut mit denen des großen und Riesenpartikelbereichs korrespondieren. Bei den semi-maritimen Messungen auf Helgoland und den frei-troposphärischen an der Bergstation Jungfraujoch jedoch scheinen die Partikel des Typs II im Aitkenbereich eher den überwiegend löslichen Teilchen des Typs III im großen und Riesenpartikelbereich zu entsprechen: so ist im Bereich der Aitkenpartikel der lösliche Volumenanteil bei den Kam-

pagnen NORDEX 96 und CLACE 2000 mit 50 bis 90 % deutlich höher als bei LACE 98 und MACE 99 mit 40 bis 70 %.

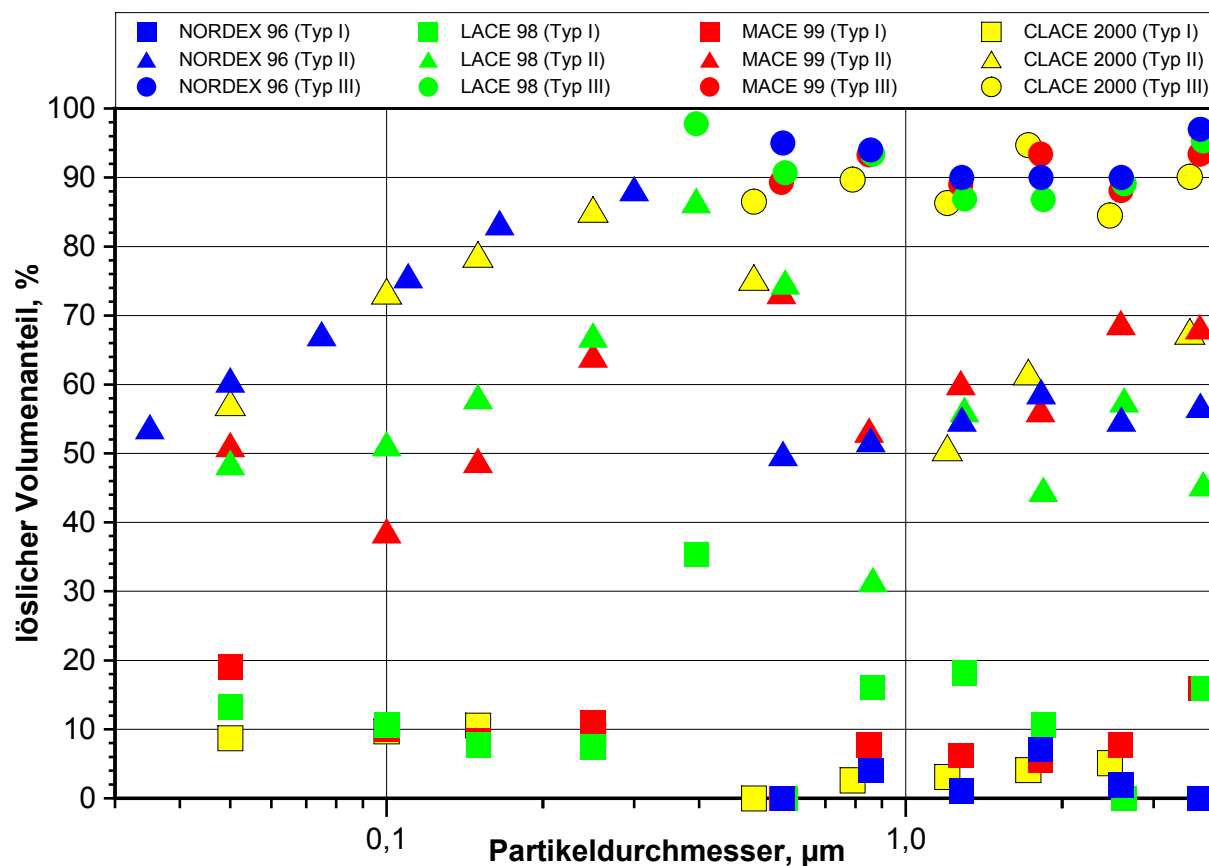


Abb. 30: Mittlerer löslicher Volumenanteil der Partikeltypen in Abhängigkeit von der Partikelgröße für verschiedene Messstandorte

Für CLACE 2000 lässt sich dieser Effekt durch die geringen Aerosolanzahlkonzentrationen erklären: nach KRÄMER et al. (2000) entstehen überwiegend lösliche Partikel dadurch, dass größere Partikel auch größere Wolkentropfen bilden, die überdurchschnittlich viel Gas absorbieren und lösliches Partikelvolumen bilden. Auf dem Jungfraujoch nun sind die Partikelkonzentrationen sehr gering: hier können also auch kleine Partikel durch den Mangel an Kondensationskernen und das hohe Wasserdampfangebot in der Lage sein, zu großen Tropfen heranzuwachsen und somit viel lösliche Partikelmasse zu bilden.

Als Erklärung für den hohen löslichen Volumenanteil im Aitkenbereich bei NORDEX 96 ist die Anwesenheit von Seesalzpartikeln anzunehmen, da dadurch auch nicht wolkenprozessierte Partikel einen hohen löslichen Volumenanteil besitzen können.

Im Bereich der großen und Riesenpartikel kann eine solche Erhöhung nicht nachgewiesen werden, da die Partikel der Typs III ohnehin fast überwiegend aus löslichem Material beste-

hen. In diesem Bereich sind auch die Unterschiede der anderen Partikeltypen zwischen den Messstandorten bezüglich ihres löslichen Volumenanteils gering.

Um eine Abhängigkeit des löslichen Volumenanteils der einzelnen Partikeltypen von charakteristischen Luftmassen zu untersuchen, wurden Mittelwerte für die Luftmassen M-I und M-II (siehe dazu Tab. 14) berechnet (Abb. 31). Der Luftmassentyp M-III konnte wegen zu geringer Messwertanzahl nicht in den Vergleich mit einbezogen werden, ebenso wenig die Partikelgrößen von $d > 2 \mu\text{m}$.

Es wird deutlich, dass der Einfluss verschiedener Luftmassen auf den löslichen Volumenanteil der Partikel äußerst gering ist. Entsprechendes zeigt sich auch während der Messkampagne LACE 98, weswegen hier auf eine detailliertere Darstellung verzichtet wird. Während CLACE 2000 konnten solche Untersuchungen auf Grund der geringen zeitlichen Auflösung nicht durchgeführt werden.

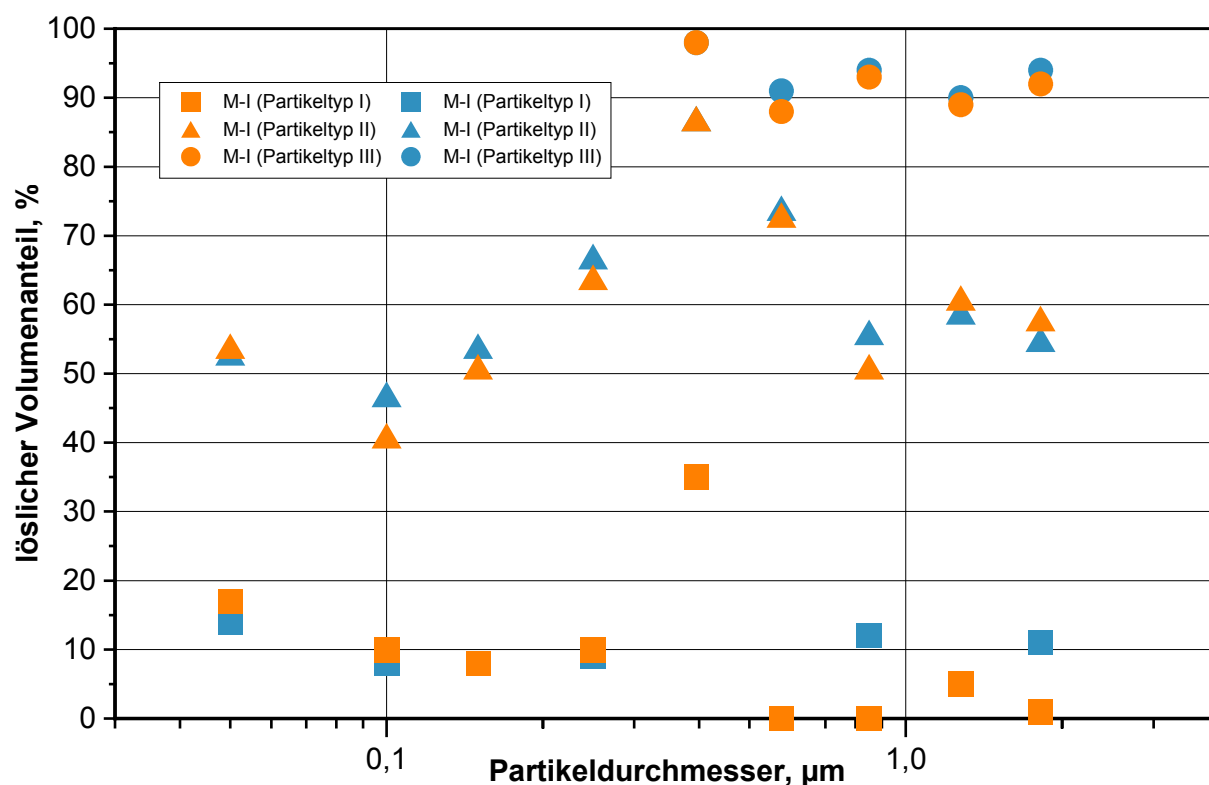


Abb. 31: Mittlerer löslicher Volumenanteil der Partikeltypen in Abhängigkeit von der Partikelgröße für die Luftmassentypen M-I und M-II während MA-CE 99

Auch dies ist wieder ein Beleg dafür, dass der Einfluss des länger (mehr als 24 Stunden) zurückliegenden Aufenthaltsortes der Luftmasse – kontinental oder maritim – auf die Was-

serlöslichkeit des atmosphärischen Aerosols bei durchschnittlichen atmosphärischen Bedingungen gering ist.

Schließlich wurde geprüft, ob eine jahreszeitliche Abhängigkeit der löslichen Volumenanteile der einzelnen Moden existiert (Tab. 22). Tatsächlich erkennt man im Frühjahr bei Partikeltyp I im Bereich der großen und Riesenpartikel den höchsten, im Herbst den geringsten löslichen Volumenanteil. Im Aitkenbereich finden sich im Frühjahr und Sommer vor allem bei Typ II geringere lösliche Volumenanteile. Die Daten aus dem Bereich der großen und Riesenpartikel zeigen Ähnliches, wenn auch bedeutend weniger stark ausgeprägt.

	<i>Spätwinter</i>		<i>Frühling</i>		<i>Sommer</i>		<i>Herbst</i>	
	< 300 nm	> 300 nm	< 300 nm	> 300 nm	< 300 nm	> 300 nm	< 300 nm	> 300 nm
Typ I	10	7	10	9	10	3	12	3
Typ II	64	58	47	60	40	56	55	66
Typ III	-	90	-	92	-	91	-	91

Tab. 22: Mittelwerte des wasserlöslichen Volumenanteils der einzelnen Partikeltypen in % löslichen Volumenanteils für die verschiedenen Jahreszeiten während MACE 99

Generell lässt sich also die beim mittleren löslichen Volumenanteil beobachtete Tendenz (Kap. 4.1.3) der geringen Löslichkeiten im Sommer auch hier für die Partikeltypen I und II erkennen. Lediglich der Partikeltyp III bleiben mit gut 90 % löslichen Volumenanteils vom Jahrgang unbeeinflusst. Letzteres lässt sich durch die ohnehin geringe Variabilität (z. B. Abb. 27) dieses Partikeltyps erklären.

4.2.2 DIE HÄUFIGKEIT DES AUFTRETENS DER PARTIKELTYPEN UND -KLASSEN

In diesem Abschnitt soll die Häufigkeit des Auftretens von Partikeln unterschiedlichen löslichen Volumenanteils angesprochen werden.

Auf Grund der unterschiedlichen Datenstruktur des HTDMA und des SoFA-Systems müssen die mit den beiden Verfahren ermittelten relativen Häufigkeiten der Partikel verschiedener Löslichkeit hier meist separat behandelt werden. Für den HTDMA steht jeweils die Häufigkeit der Partikeltypen I und II zur Verfügung. Für das SoFA-System wurden relative Häufigkeiten in drei Klassen (I bis III) für Partikel mit 0 bis 25 %, größer 25 bis 60 % und größer 60 bis 94 % berechnet (siehe dazu auch Kap. 2.1.4.2).

4.2.2.1 Mittelwerte der Häufigkeit der Partikeltypen und -klassen

Gesamtmittelwerte und Mittelwerte für die einzelnen Messstandorte finden sich in Tab. 23.

Es wird ersichtlich, dass die Partikel mit hohem löslichen Volumenanteil (Typ II und Klasse III) immer dominieren. Dagegen stellen die überwiegend unlöslichen (Typ bzw. Klasse I) und die Mischpartikel (II) maximal ungefähr ein Drittel der Anzahl.

Im Bereich der großen und Riesenteilchen zeigt sich kaum ein Unterschied in der Häufigkeit der einzelnen Partikelklassen zwischen den Messstandorten, wohingegen sich im Aitkenbereich der Messstandort Neuherberg durch ein deutlich erhöhtes Auftreten wenig löslicher Partikel (Typ I) abhebt. Dieses erhöhte Auftreten unlöslicher Partikel an einem semi-urbanen Standort wird auch von anderen Autoren (Tab. 25) berichtet und lässt sich z. B. durch erhöhte Emission von Verbrennungsaerosolen (Straßenverkehr, Hausbrand) in anthropogen beeinflussten Gebieten erklären. Dass der mittlere lösliche Volumenanteil des Aerosols (vergleiche Tab. 18 und Tab. 19) diesen Unterschied nicht zeigt, ist durch den auf Grund ihrer Größe geringen Einfluss der Aitkenpartikel auf den gesamt-löslichen Volumenanteil (siehe Tab. 16) zu erklären.

	<i>50 nm < d < 250 nm (HTDMA)</i>		<i>390 nm < d < 3.7 µm (SoFA)</i>		
	<i>Partikeltyp I</i>	<i>Partikeltyp II</i>	<i>Klasse I</i>	<i>Klasse II</i>	<i>Klasse III</i>
LACE 98	9	91	14	21	65
MACE 99	20	80	13	21	66
CLACE 2000	4	96	16	21	63
Gesamt	11	89	14	21	65

Tab. 23: Relative Häufigkeiten in % der Partikeltypen und -klassen an den unterschiedlichen Messstandorten

Etwas überraschen mag hier der geringe Unterschied zum Messstandort Jungfrauoch bei den großen und Riesenteilchen, da hier auf Grund einer sehr wahrscheinlich verstärkten Wolkenprozessierung deutlich erhöhte Anteile der überwiegend löslichen Partikelfractionen (Typ II bzw. Klasse III) zu erwarten gewesen wären. Im Aitkenbereich sind diese auch vorhanden. Im Bereich der großen und Riesenpartikel werden aber möglicherweise die in Kap. 3.1.3 beschriebenen Einzelereignisse wie Pollen- oder Saharastaub¹-Antransport wirksam, die überwiegend unlösliche Partikel beinhalten. In Verbindung mit den langen Mittelungsperioden wirken sie einer Erhöhung des Anteils der überwiegend löslichen Partikel entgegen.

¹ durch Trajektorien belegt für die einzelne Südwestlage vom 21. bis 24. März 2000

4.2.2.2 Zeitliche Verteilung der Häufigkeit der Partikeltypen und -klassen

Die relative Häufigkeit der Partikeltypen I und II bzw. der Klassen I bis III ergibt sich aus den Abb. 32 und Abb. 33. Hierzu wurden die gleichen Zeitreihen verwendet, die auch schon in Abb. 27 und Abb. 28 zur Darstellung kamen.

Wie schon oben erwähnt, kommt die Lücke in den Aufzeichnungen in Abb. 32 zwischen dem 15. 7. 98 und 24. 7. 98 durch Messungen von Wachstumsfaktoren nur mit 60 % relativer Feuchte zustande; hierbei konnten die Partikeltypen I und II nicht unterschieden werden.

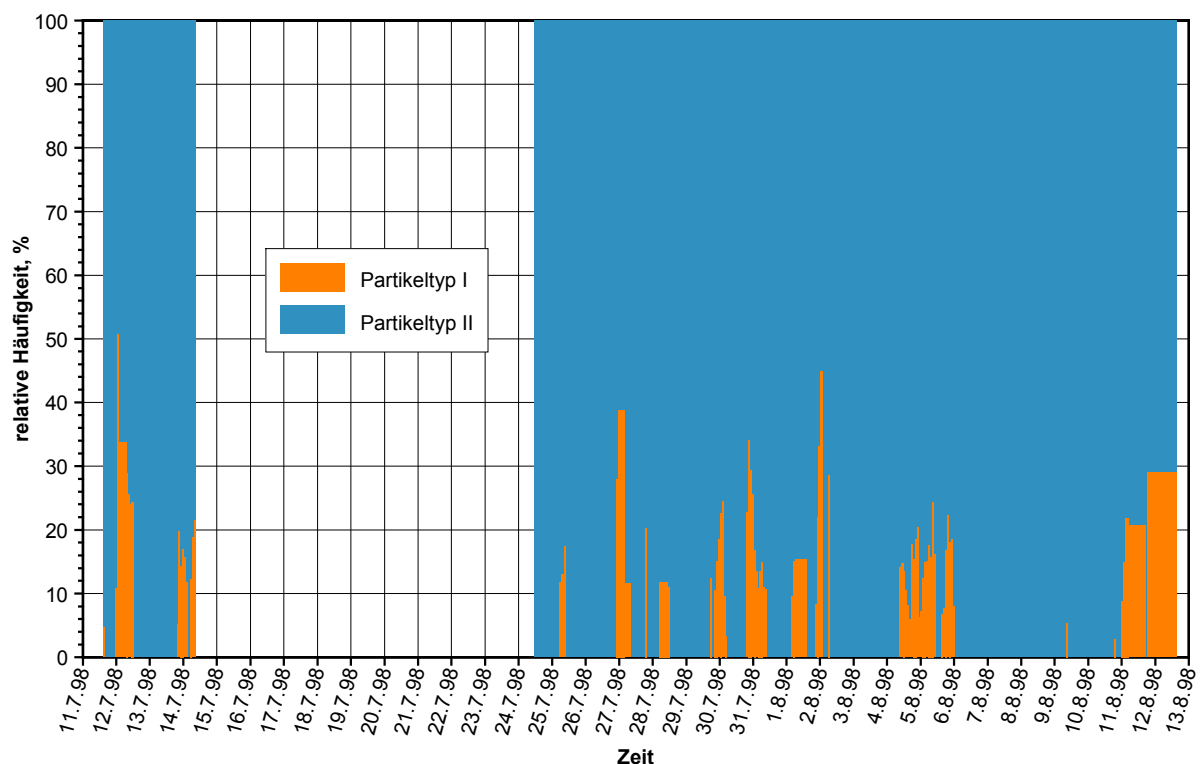


Abb. 32: Zeitreihe der relativen Häufigkeit der Partikeltypen I und II für $d = 150 \text{ nm}$ Partikelgröße während LACE 98

Man erkennt in Abb. 32, dass das Auftreten von unlöslichen Partikeln episodisch stattfindet, ganz isolierte Messungen sind jedoch selten. Dieses episodische Verhalten lässt darauf schließen, dass entsprechende Quellprozesse entweder nicht kontinuierlich sind oder aber nur als Punktquellen verfügbar sind, so dass je nach Anströmungssituation am Messort Luftmassen mit überwiegend unlöslichen Partikel erfasst werden können.

An Hand dieser Zeitreihe der relativen Häufigkeit wird außerdem deutlich, dass sich auf Grund der hohen Variabilität des atmosphärischen Aerosols ein Mittelwert nur bedingt zur

Charakterisierung eignet. So wird hier ein Variationsbereich zwischen wenigen und 50 % relativer Häufigkeit durch einen Mittelwert von 12 % verschleiert.

Bei $d = 1.8 \mu\text{m}$ Partikelgröße (Abb. 33) scheint die Variabilität – soweit dies bei der geringeren Zeitauflösung feststellbar ist – deutlich geringer zu sein. So findet sich hier auch über die ganze Messphase hinweg eine eher gleichbleibende Häufigkeit der einzelnen Klassen unterschiedlichen löslichen Volumenanteils.

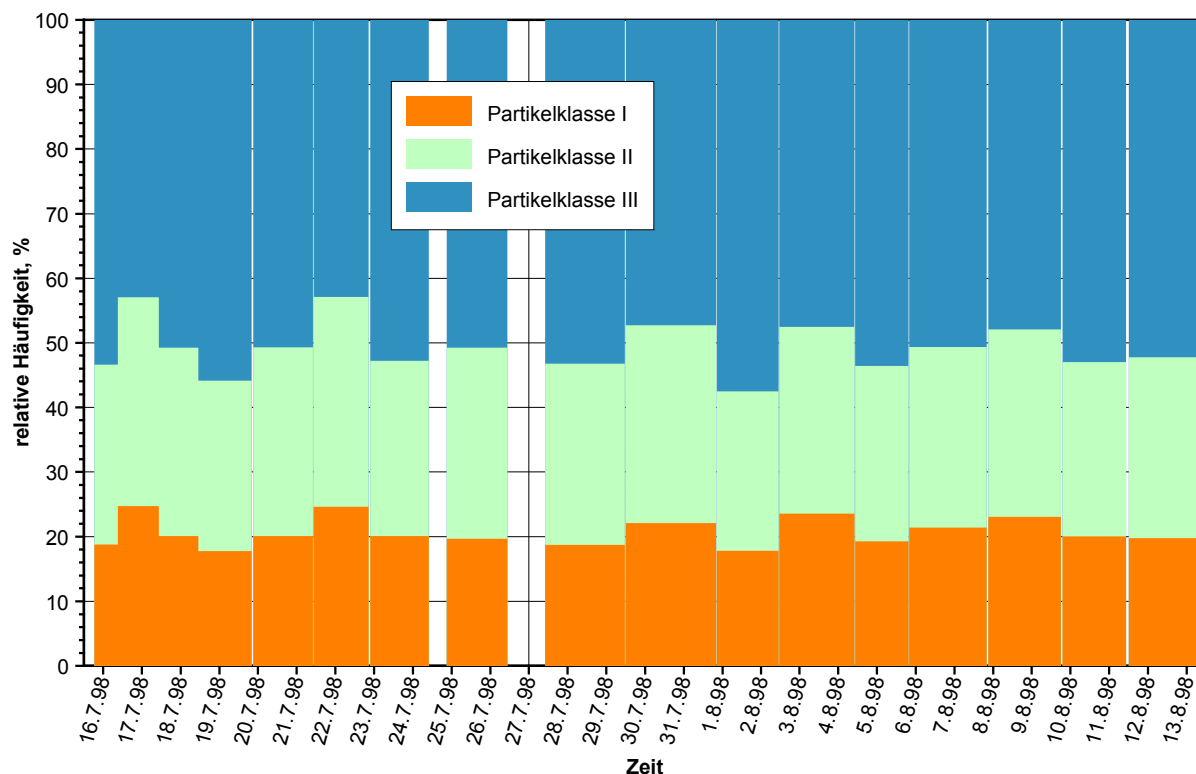


Abb. 33: Zeitreihe der relativen Häufigkeit der Partikelklassen I bis III für $d = 1.8 \mu\text{m}$ Partikelgröße während LACE 98

Im Gegensatz zum HTDMA, bei dem auf Grund des eingesetzten Algorithmus ein Auftreten unlöslicher Partikel an die Detektion eines entsprechenden Partikeltyps gebunden ist (vergleiche Übereinstimmung von Abb. 28 und Abb. 32), kann beim SoFA-System die Häufigkeit z. B. der wenig löslichen Partikelklasse I auch ohne die Existenz eines solchen Typs bestimmt werden, wie aus dem Unterschied zwischen Abb. 27 und Abb. 33 ersichtlich wird. Möglicherweise täuscht dieser methodische Unterschied zwischen den beiden Systemen ein unterschiedliches Zeitverhalten der gemessenen relativen Häufigkeiten vor.

4.2.2.3 Abhängigkeit der Häufigkeit der Partikeltypen und -klassen von der Partikelgröße

Die Abhängigkeit der relativen Häufigkeit der einzelnen Typen und Klassen von der Partikelgröße ist in Abb. 34 aufgetragen. Man muss bei dieser Grafik beachten, dass die Werte des HTDMA und des SoFA-Systems hier nicht direkt vergleichbar sind, weswegen sie auch unterschiedlich dargestellt werden: die Werte des HTDMA bestehen aus durch einen modalen Algorithmus berechneten Häufigkeiten für die Partikeltypen I und II, wohingegen die Werte des SoFA-Systems direkte relative Häufigkeiten fest eingeteilter Partikelklassen von Löslichkeiten widerspiegeln. Zwar ist also eine strenge Vergleichbarkeit nicht gegeben, aber das tendenzielle Verhalten der Häufigkeiten bei verschiedenen Partikelgrößen wird gut wiedergegeben.

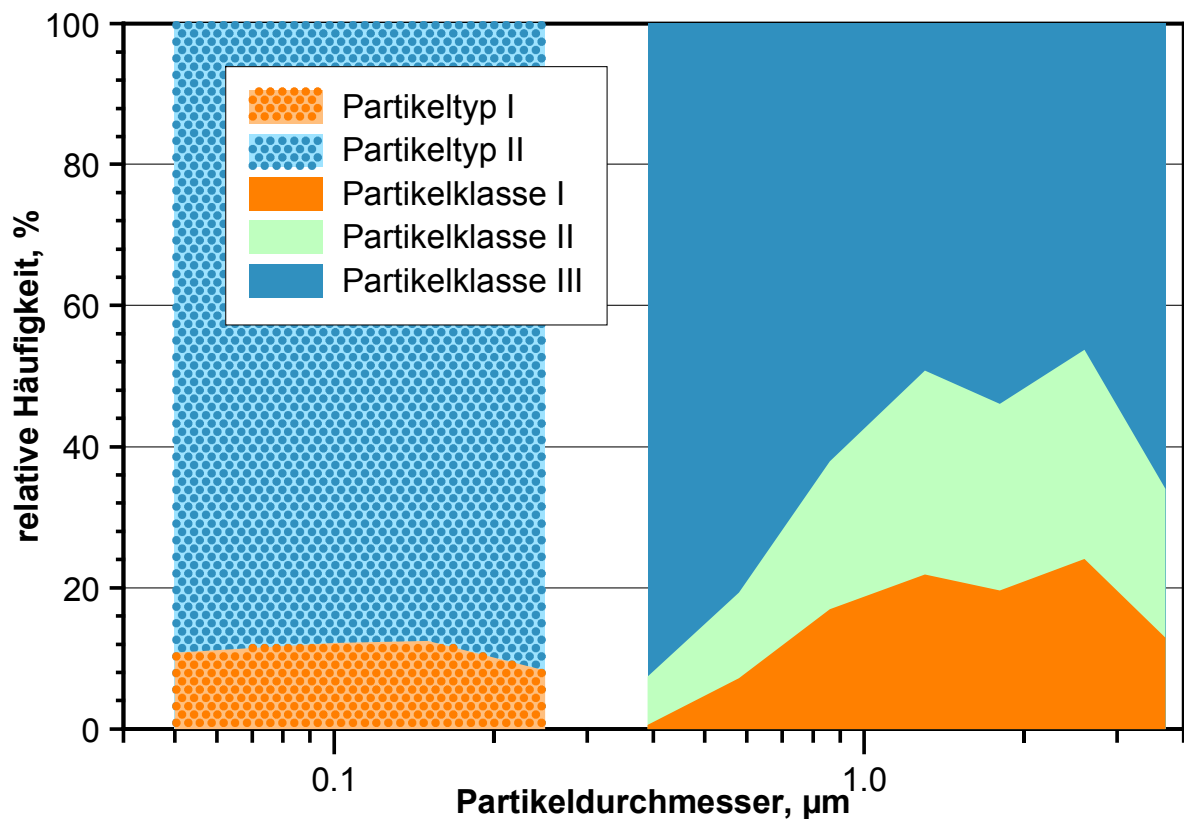


Abb. 34: Mittlere relative Häufigkeit von Partikeltypen und -klassen unterschiedlichen löslichen Volumenanteils in Abhängigkeit von der Partikelgröße; bei 390 nm kann die Klasse I (0 bis 25 % lösl. Volumenanteil) nicht bestimmt werden

Es zeigt sich in der Größenverteilung der relativen Häufigkeiten, dass im Aitkenbereich mit ca. 90 % relativer Häufigkeit der Partikeltyp II mit hohem löslichen Volumenanteil das Spektrum dominieren; die restlichen 10 % entfallen entsprechend auf den Partikeltyp I mit geringem löslichen Volumenanteil. Betrachtet man die teilweise löslichen Partikel der Klasse II im

Bereich der großen und Riesenpartikel in Verbindung mit den überwiegend löslichen der Klasse III und berücksichtigt, dass das SoFA-System bei $d = 390$ nm die Partikelklasse I nicht erkennen kann, so ergibt sich ein dem Aitkenbereich vergleichbares Bild bezüglich der Häufigkeit der Partikel mit geringem löslichen Volumenanteil: mit Werten zwischen 10 und 20 % relativer Häufigkeit bewegen sie sich in einem vergleichbaren Wertebereich wie die Aitkenpartikel, zeigen jedoch zwischen $1 \mu\text{m} < d < 3 \mu\text{m}$ ein Maximum.

Ähnlich wie die Partikel der Klasse I verhalten sich die der Klasse II, so dass entsprechend der Anteil der überwiegend löslichen Partikel der Klasse III von 90 % bei 400 nm auf ca. 50 % bei $d = 2 \mu\text{m}$ zurückgeht. Bei den Riesenpartikeln scheint sich dann wieder eine Zunahme abzuzeichnen, allerdings muss die Signifikanz des Wertes bei $d = 3.7 \mu\text{m}$ wie schon oben erwähnt in Frage gestellt werden.

Diese Abnahme der Anzahl der überwiegend löslichen Partikel der Klasse III mit der Partikelgröße lässt sich unter der Annahme der Wolkenprozessierung als Quelle für diese Partikel dadurch erklären, dass große Partikel ($d > 700$ nm), die in Wolkentropfen inkorporiert werden, im Vergleich zu ihrem Ursprungsvolumen nur noch wenig weitere Partikelmasse hinzugewinnen; entsprechend geringer fällt somit die Anzahl der überwiegend löslichen Partikel der Klasse III und umso höher die Anzahl der teilweise löslichen Partikel der Klasse II aus.

Die Erhöhung des Anteils unlöslicher Partikel der Klasse I mit der Partikelgröße ließe sich eventuell durch zusätzliche Quellen für unlösliche Partikel wie z. B. biologischem Material in diesem Größenbereich erklären.

4.2.2.4 Abhängigkeit der Häufigkeit der Partikeltypen und -klassen von Luftmassentyp und Jahreszeit

Eine für jede Luftmasse separat berechnete Mittelung der relativen Häufigkeit von Partikeln unterschiedlichen wasserlöslichen Volumenanteils findet sich in Abb. 35.

Ähnlich wie bei der Betrachtung des mittleren löslichen Volumenanteils (Kap. 4.1.2, Tab. 19) findet man etwas überraschend auch hier eine – wenn auch nur geringfügig – erhöhte Häufigkeit überwiegend löslicher Partikel für die durch östliche Anströmung geprägte Luftmasse M-II im Vergleich zu der durch westliche Anströmung bestimmten Luftmasse M-I. Dieses Ergebnis findet sich sowohl bei den Partikeln des Aitkenbereichs wie auch bei denen des großen und Riesenteilchenbereichs.

Für die eher maritim geprägte Luftmasse M-III können hier nur im Aitkenbereich Messdaten gezeigt werden, da im Bereich der großen und Riesenteilchen nicht ausreichend Datenmaterial vorliegt. Im Gegensatz zum mittleren löslichen Volumenanteil (Tab. 19) zeigt sich hier erwartungsgemäß eine erhöhte Häufigkeit des überwiegend löslichen Partikeltyps II. Da sich diese erhöhte Häufigkeit dieses Typs II im Aitkenbereich einerseits nicht im mittleren löslichen Anteil niederschlägt und andererseits der lösliche Volumenanteil der Partikeltypen von den Luftmassen unbeeinflusst ist (Abb. 31), kann man schließen, dass die Partikel des großen und Riesenteilchenbereichs in der Luftmasse M-III vergleichsweise unlöslich gewesen sein müssen.

Insgesamt ist jedoch zu sagen, dass auch hier wieder die Abhängigkeit des betrachteten Parameters der relativen Häufigkeit von Partikeln unterschiedlichen löslichen Volumenanteils von dem charakteristischen Luftmassentyp als gering einzustufen ist.

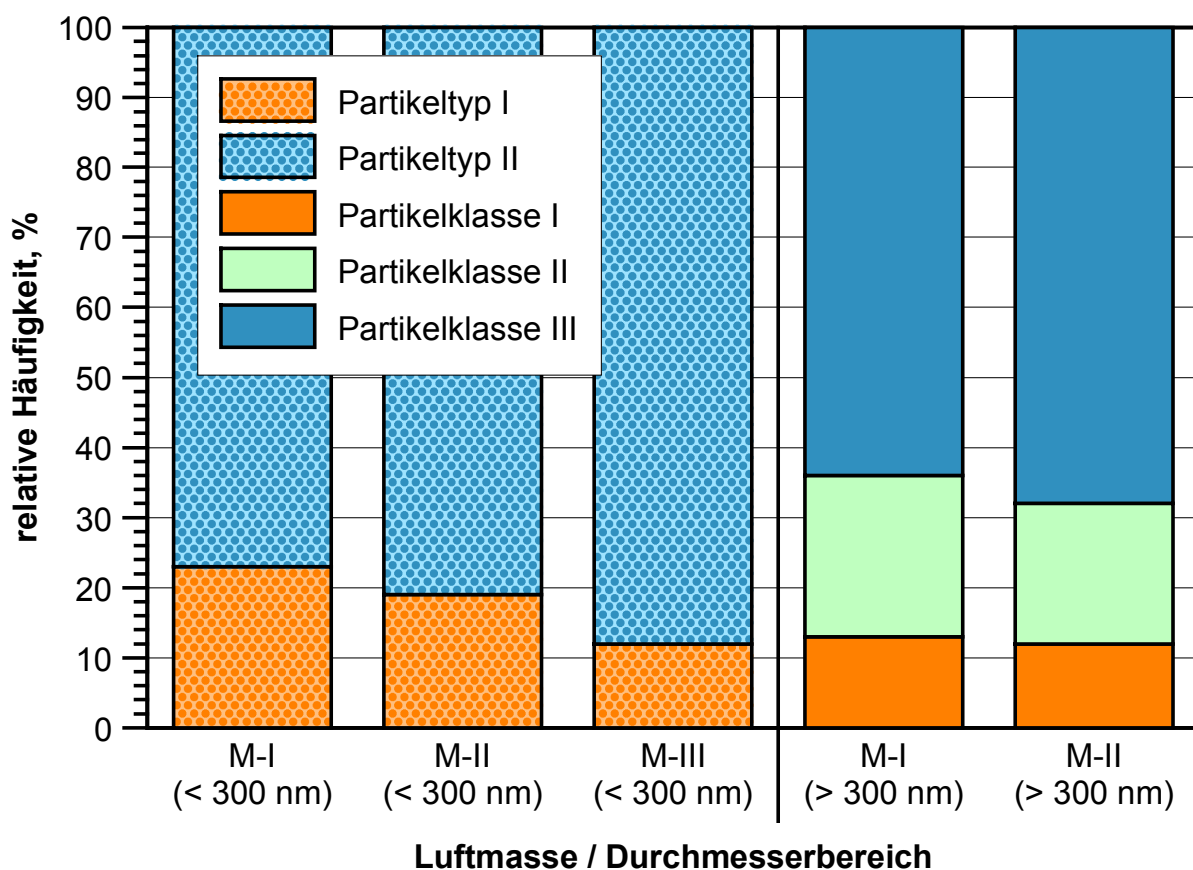


Abb. 35: Mittlere relative Häufigkeit von Partikeltypen und -klassen unterschiedlichen löslichen Volumenanteils in Abhängigkeit von den untersuchten Luftmassen (vergleiche Tab. 14) in Neuherberg

Um zu klären, ob eine Abhängigkeit der relativen Häufigkeiten von Jahreszeiten existiert, sind in Abb. 36 die mittleren relativen Häufigkeiten für die einzelnen Jahreszeiten dargestellt.

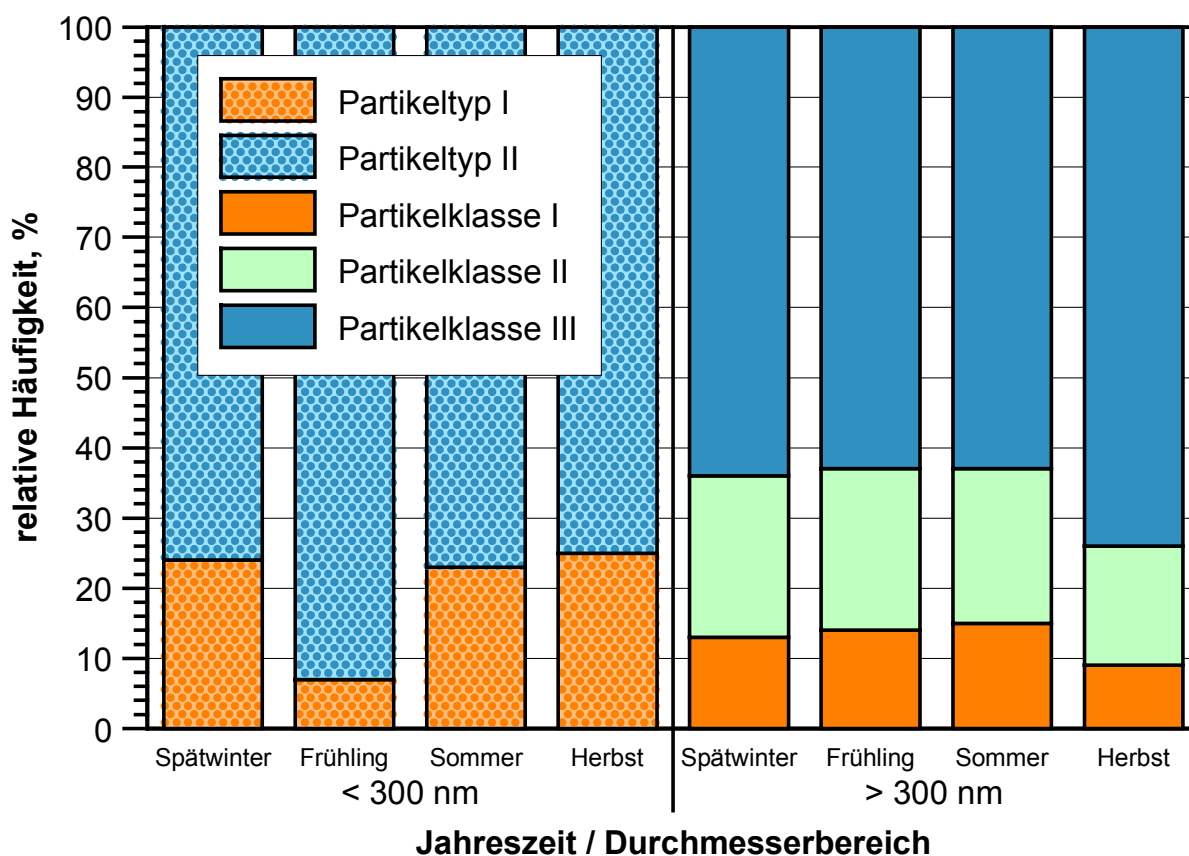


Abb. 36: Mittlere relative Häufigkeit von Partikeltypen und -klassen unterschiedlichen löslichen Volumenanteils in Abhängigkeit von der Jahreszeit in Neuherberg

Hier zeigt sich ein sehr heterogenes Bild: auf der einen Seite fällt im Aitkenbereich der Frühling auf mit sehr geringen Häufigkeiten unter 10 % für den überwiegend unlöslichen Partikeltyp I, wobei die übrigen Monate mit ca. 25 % vertreten sind. Auf der anderen Seite zeigt sich ein ähnliches Bild im Bereich der großen und Riesenteilchen, nur dass hier der Herbst mit einem deutlich verringerten Anteil der überwiegend unlöslichen Partikelklasse I auffällt. Die Gründe für die Unterschiede zwischen dem Aitkenbereich und dem großen und Riesenteilchenbereich sind unklar.

Dieser Jahrgang der relativen Häufigkeiten für den Bereich der großen und Riesenteilchen spiegelt sich im Jahrgang des mittleren löslichen Volumenanteils für diesen größeren Bereich wider (Abb. 26), wohingegen im Aitkenbereich sich deutliche Abweichungen zeigen.

Dies ist mit den zur Erstellung von Abb. 26 genutzten Volumenwichtungsfaktoren (Tab. 16) zu erklären.

Die Betrachtung der lokalen Anströmungssituation zeigt (Tab. 13), dass sowohl im Frühling als auch im Herbst – also in den Zeiträumen, in denen erniedrigte Häufigkeiten unlöslichen Materials auftreten – die einzigen nennenswerten Zeiträume mit Wind aus östlicher Richtung vorlagen. Man kann also hier in Verbindung mit der ebenso erniedrigten Häufigkeit unlöslicher Partikel während des Einflusses des Luftmassentyps M-II den Schluss ziehen, dass am Standort Neuherberg generell östliche Strömungen bei geringen Windgeschwindigkeiten zu erniedrigtem Anteil unlöslicher bzw. entsprechend zu erhöhtem Anteil überwiegend löslicher Partikel führen. Jedoch kann hier aus der bekannten Quellsituation keine stichhaltige Begründung geliefert werden.

4.3 CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

Parallel zu den in dieser Arbeit besprochenen Untersuchungen des wasserlöslichen Volumenanteils wurden auch Messungen bezüglich der chemischen Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols durchgeführt.

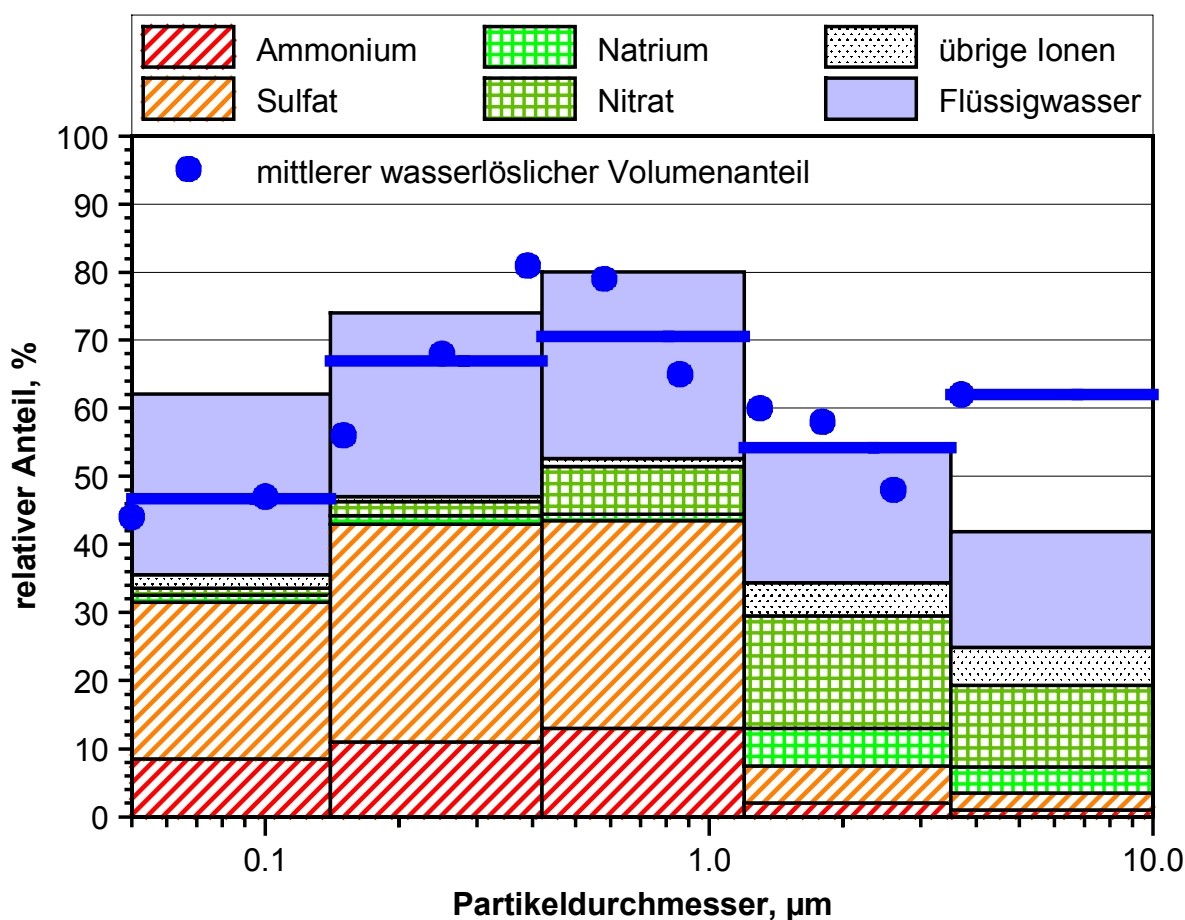
So wurden während LACE 98 größen aufgelöste Impaktorproben des atmosphärischen Aerosols bei 60 % relativer Feuchte genommen und anschließend mit unterschiedlichen Analysemethoden untersucht (u. a. Ionenchromatographie, Kapillarzonen-Elektrophorese und Rasterelektronenmikroskopische Einzelpartikeluntersuchungen; NEUSÜB et al., 2002; EBERT et al., 2002).

Während MACE 99 wurden gesammelte Impaktorproben durch protonen-induzierte Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie bezüglich ihrer größen aufgelösten Element-Zusammensetzung vom Institut für Strahlenschutz des GSF-Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit untersucht.

Schließlich wurden während CLACE 2000 Proben des Gesamtaerosols und aller Partikel mit $d < 1 \mu\text{m}$ Durchmesser ionenchromatographisch vom Paul Scherrer-Institut analysiert.

Exemplarisch für die chemische Zusammensetzung ist in Abb. 37 die größen aufgelöste chemische Zusammensetzung aus ionenchromatographischen Messungen während LACE 98 in Verbindung mit dem – analog dem in Kap. A.3.2 besprochenen hygroskopischen Modell berechneten – Flüssigwassergehalt für die bei der Messung bestimmten 60 % relativer Luft-

feuchte (NEUSÜB et al., 2002) aufgetragen. Zusätzlich ist in die Grafik der in der vorliegenden Arbeit bestimmte mittlere wasserlösliche Volumenanteil in Abhängigkeit von der Partikelgröße eingetragen, sowie – durch blaue Linien symbolisiert – eine volumengewichtete Mittelung dieser Daten in den durch die chemische Untersuchung vorgegebenen Größenintervallen. Die zu 100 % fehlenden Anteile der Partikel müssen wasserunlöslich gewesen sein. NEUSÜB et al. (2002) haben einen Teil davon als organische Verbindungen bestimmt, ein anderer – vor allem bei den Partikeln mit $d > 1 \mu\text{m}$ – besteht aus Silikaten (EBERT et al., 2002).



Quelle der chemischen Messdaten: NEUSÜB et al. (2002)

Abb. 37: Mittlere chemische Zusammensetzung des wasserlöslichen Volumenanteils als Funktion der Partikelgröße zusammen mit dem mittleren wasserlöslichen Volumenanteil aus der HTDMA/SoFA-Messung und dessen Intervall-Mittelwerten während LACE 98

Streng genommen ist zwar der wasserlösliche Volumenanteil und der relative Anteil der chemischen Bestandteile in Abb. 37 nicht vergleichbar, da es sich bei letzteren um einen Massenanteil handelt, somit also die Materialdichte einght. Projiziert auf eine Volumenskala würde also der Anteil des Flüssigwassers – als des Materials mit der wahrscheinlich geringsten Dichte – größer werden, der des unlöslichen Bestandteils wahrscheinlich kleiner. Die

Anteile der löslichen Bestandteile wären wahrscheinlich kaum verändert. Um jedoch eine genaue Berechnung durchführen zu können, müsste (durch ein Modell) abgeschätzt werden, welcher Anteil der löslichen Substanzen im Aerosol tatsächlich in Lösung vorliegt; über die Dichte des unlöslichen Materials müssten Annahmen getroffen werden. Da diese Betrachtung sehr aufwändig ist, sollen hier in erster Näherung die Einflüsse der Dichte vernachlässigt werden.

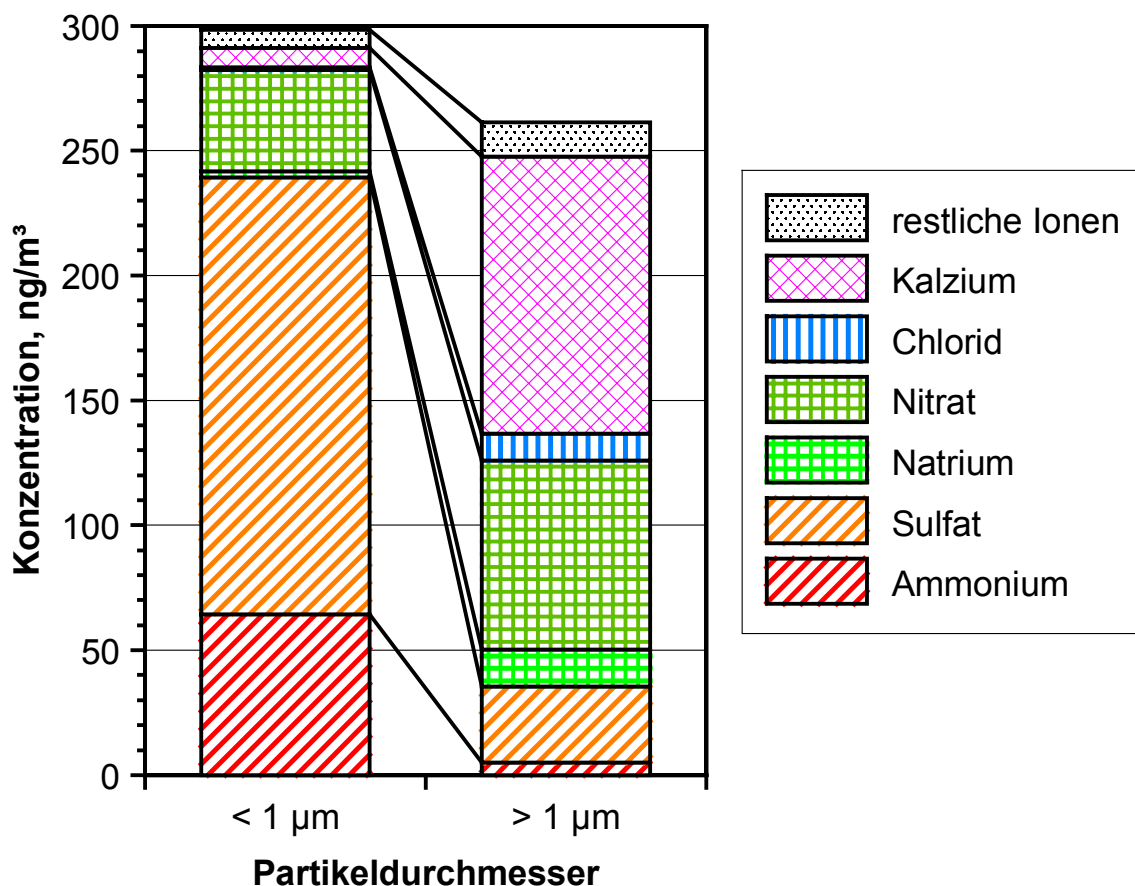
Man erkennt oberhalb $d > 150$ nm Partikeldurchmesser eine sehr gute Übereinstimmung im Toleranzbereich von ca. 10 % löslichem Volumenanteil des chemisch ermittelten mit dem in der vorliegenden Arbeit bestimmten wasserlöslichen Volumenanteil in den durch die chemische Analyse vorgegeben Größenintervallen, abgesehen von dem schon in Frage gestellten Wert bei $d = 3.7 \mu\text{m}$ und somit dem Intervall $3.5 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m}$. Unterhalb $d < 150$ nm erweisen sich allerdings die durch den HTDMA ermittelten Werte als geringer als die durch die Chemie abgeschätzten; gerade hier ist allerdings auf Grund der geringen verfügbaren Masse der Fehler der chemischen Analysen am größten. Insgesamt wird also die Tendenz des wasserlöslichen Volumenanteils sehr gut wiedergegeben.

Erwartungsgemäß finden sich unterhalb $d < 1 \mu\text{m}$ überwiegend Ammonium- und Sulfationen, wohingegen ab $d > 1 \mu\text{m}$ Natrium und Nitrat, gefolgt von Kalzium und Chlor (nicht separat dargestellt) dominiert. Dieses Ergebnis korrespondiert gut mit den Messungen von MÉSZÁROS (1968) und AHLBERG et al. (1978) bezüglich der Sulfatverteilung und mit LEE et al. (1999) und WARNECK (2000) auch in Hinsicht auf die anderen untersuchten Ionen. Summarisch berichteten auch PRENDES et al. (1999) Ähnliches.

Für das Jungfraujoch zeigt Abb. 38 die mittlere chemische Zusammensetzung während CLACE 2000. Die Zusammensetzung der Partikelfraktion $d > 1 \mu\text{m}$ Partikeldurchmesser wurde durch Subtraktion der direkt gemessenen chemischen Zusammensetzung der Partikelfraktion $d < 1 \mu\text{m}$ von der direkt gemessenen Zusammensetzung des Gesamtaerosols berechnet.

Qualitativ zeigt sich eine den anderen Messungen sehr ähnliche Zusammensetzung mit überwiegend Ammonium und Sulfat unterhalb $d < 1 \mu\text{m}$ und einem hohen Anteil von Nitrat ab $d > 1 \mu\text{m}$. Sehr auffällig hier ist der hohe Anteil von Kalzium von über 40 % bei den großen Partikeln ($d > 1 \mu\text{m}$). Dieser rührt zum Teil von einem – durch Rückwärtstrajektorien belegten – Einzelereignis her, nämlich dem Antransport von Saharastaub an vier Tagen der Messperiode; nimmt man diese Tage aus der Mittelungsperiode heraus, so sinkt der Kalziumgehalt in diesem Größenbereich auf ca. 25 %. Trotzdem ist dieser Anteil im Vergleich zu Falkenberg

(dort ca. 2 %) immer noch hoch. Auf Grund der überwiegend vegetationslosen Felsgebiete in der Umgebung der Messstation Jungfraujoch, die z. T. aus Kalksedimenten bestehen (HLAUSCHEK, 1983), ist hier als Ursache eine lokale Produktion dieser großen Partikel aus dem Gesteinsmaterial möglich. Auf Grund der fast ausschließlich nordwestlichen Anströmung kann auch eine Kontamination durch ein Punktquelle (z. B. ein Kalkwerk) in Betracht kommen.



Quelle der Messdaten: Paul Scherrer-Institut, Villingen

Abb. 38: Mittlere chemische Zusammensetzung des wasserlöslichen Volumenanteils auf dem Jungfraujoch

Dieser große Einfluss eines Einzelereignisses auf die mittlere Zusammensetzung macht auch hier noch einmal die Problematik der Messung unter solch geringen Aerosolkonzentrationen deutlich.

Insgesamt bergen also die chemischen Untersuchungen wenig Überraschendes. Die chemische Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols ist offenbar im wesentlichen durch seine Produktionsmechanismen zu erklären: nach WARNECK (2000) entsteht Ammonium und Sulfat überwiegend aus der Gasphase durch Reaktion von Schwefelsäure mit Ammoniak bzw.

durch Oxidation von Schwefeldioxid, ist also im Bereich der kleinen Partikel ($d < 1 \mu\text{m}$) angesiedelt. Natriumchlorid hingegen gelangt als Seesalzaerosol im Wesentlichen durch Materialzerkleinerung des Seewassers in die Atmosphäre. Später wird das leicht flüchtige Chlorid in Form von Salzsäure durch Nitrat in Form von Salpetersäure ausgetauscht (BRIMBLECOMBE und CLEGG, 1988). Diese wird u. a. direkt emittiert oder entsteht in wässriger Lösung aus Stickstoffpentoxid, das von Stickoxid-Ozon-Prozessen herrührt (WARNECK, 2000). Letzterer Prozess findet auf Grund der hohen Volatilität von Salpetersäure im Vergleich zu Schwefelsäure vornehmlich bei Partikeln oberhalb $d > 1 \mu\text{m}$ statt (WARNECK, 2000).

Die geringen Unterschiede zwischen den einzelnen Messstandorten lassen aber auch den weiteren Schluss zu, dass das atmosphärische Aerosol nach kurzer Aufenthaltszeit über dem Kontinent im Zeitraum von ein bis zwei Tagen kaum noch maritimen Einfluss aufweist, quasi vollständig „kontinentalisiert“ wurde. Der Kontinent ist bezüglich des atmosphärischen Aerosols also eher als homogene Flächenquelle anzusehen, zumindest auf den hier beobachteten Zeitskalen von Stunden bis Tagen.

4.4 ANWENDUNGSBEISPIEL MIT DEN GEMESSENEN DATEN

Als Anwendungsbeispiel soll mit den hier erhobenen Daten im Folgenden die Veränderung von atmosphärischen Aerosol-Anzahlgrößenverteilungen bei Änderung der relativen Feuchte betrachtet werden.

Hierzu werden zwei trockene Standard-Aerosolverteilungen nach JAENICKE (1988) herangezogen.

- Die rurale Verteilung wird in Verbindung mit den Daten aus Falkenberg (LACE 98) bearbeitet.
- Die urbane Standard-Aerosolgrößenverteilung wird mit den Neuherberger Daten (MA-CE 99) bearbeitet.

Die Größenverteilungen werden jeweils im trockenen Ausgangszustand und für 90 % relativer Feuchte berechnet; dieser Feuchtwert wurde gewählt, weil die Daten des HTDMA gerade bei dieser Feuchte erhoben wurden.

Zur Berechnung der Veränderung der Größenverteilung ist ein hygroskopisches Wachstumsmodell notwendig. Ein solches wurde hier als Umkehrung des Modells nach SWIETLICKI et al. (1999) entworfen; eine detaillierte Erläuterung der Vorgehensweise findet sich in Kap. A.3.2.

Um Unterschiede zwischen den Betrachtungsweisen des wasserlöslichen Volumenanteils und damit des hygrokopischen Wachstumsfaktors herauszuarbeiten, wurden diese Berechnungen je dreifach ausgeführt, nämlich

- (a) durch einen gesamt-mittleren Wachstumsfaktor für alle Partikelgrößen,
- (b) durch einen Mittelwert pro Partikelgröße und
- (c) durch ein Spektrum von Einzelwerten pro Partikelgröße.

Es mögen an dieser Stelle die im Anhang genannten unterschiedlichen Werte für den gesamt-mittleren Wachstumsfaktor (LACE 98: 1.711 bzw. MACE 99: 1.564) verwundern, da doch die in Tab. 18 und Tab. 19 angegeben gesamt-mittleren löslichen Volumenanteile fast gleich sind. Dies liegt daran, dass bei LACE 98 auf Grund der Volumengewichtungsfaktoren (Tab. 16) große Partikel ($d > 1 \mu\text{m}$) stärker gewichtet werden als bei MACE 99. Diese großen Partikel haben zwar einen nicht sehr unterschiedlichen löslichen Volumenanteil zu den Partikeln mit dem Hauptgewicht während MACE 99 ($100 \text{ nm} < d < 400 \text{ nm}$), besitzen jedoch auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung (NaNO_3 gegenüber $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) einen deutlich höheren Wachstumsfaktor.

Als Ergebnis finden sich in Abb. 39 bis Abb. 42 jeweils die Ursprungs- sowie die veränderten Größenverteilungen. Zusätzlich zur Anzahlgrößenverteilung ist noch die Oberflächen- und Volumengrößenverteilung mit berechnet und dargestellt.

Als erstes fällt auf, dass sich bezüglich der Volumengrößenverteilungen der Einfluss des Partikelwachstums auf Grund der Wasseranlagerung hauptsächlich oberhalb von $d > 200 \text{ nm}$ bemerkbar macht. Dies bedeutet nicht, dass Aitkenpartikel nicht anwachsen, doch wird der Effekt des Anwachsens der kleinen Partikel hier gerade durch die abfallende Flanke der Größenverteilung kompensiert, die Partikel wachsen aus dem Aitkenbereich heraus. In einer feuchten Größenverteilung ist bei 90 % relativer Feuchte also der überwiegende Teil der Wassermasse an Partikeln des großen und Riesenteilchenbereichs angelagert.

Bezüglich der unterschiedlich detaillierten Betrachtungsweisen des Partikelwachstums zeigt sich, dass der Unterschied zwischen der Betrachtung mit je einem mittleren Wachstumsfaktor pro Partikelgröße (b) und der Betrachtung mit einem Spektrum von Wachstumsfaktoren je Partikelgröße (c) eher gering ausfällt, sowohl für den ruralen als auch den urbanen Aerosoltyp. Im Aitkenbereich und bei urbanem Aerosol auch im Riesenpartikelbereich finden sich aber Differenzen um einen Faktor zwei und mehr bei der Betrachtung des Wachstums mit größen aufgelösten Wachstumsfaktoren (b) zu der Betrachtung mit einem einzigen Mittelwert (a).

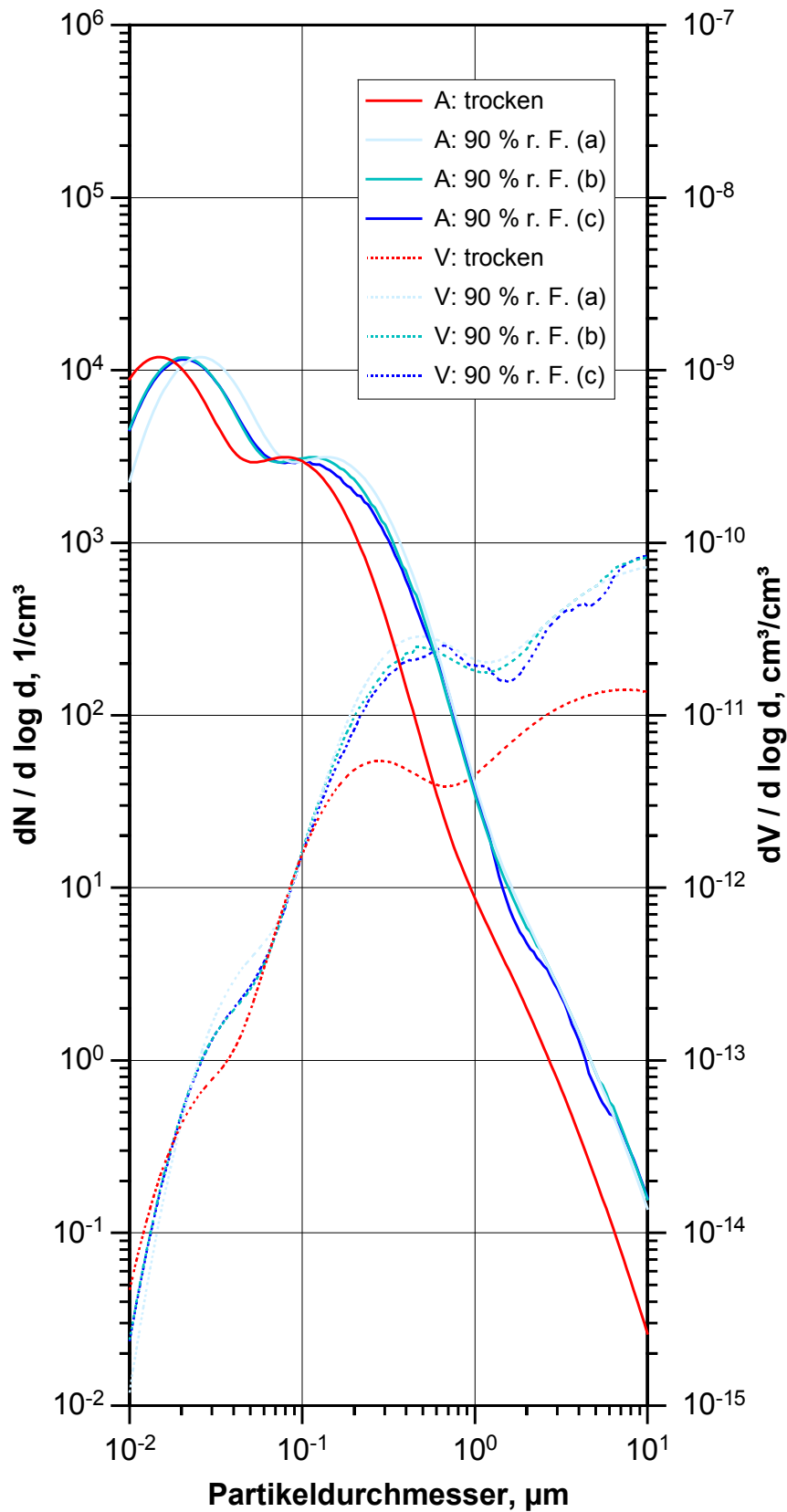


Abb. 39: Trockene und feuchte Anzahl- (A) und Volumengrößenverteilungen (V) für rurales Aerosol; Berechnung jeweils für 90 % relativer Feuchte mit einem mittleren Wachstumsfaktor (a), einer Größenverteilung von Wachstumsfaktoren (b) und einem Spektrum von Wachstumsfaktoren je Partikelgröße (c)

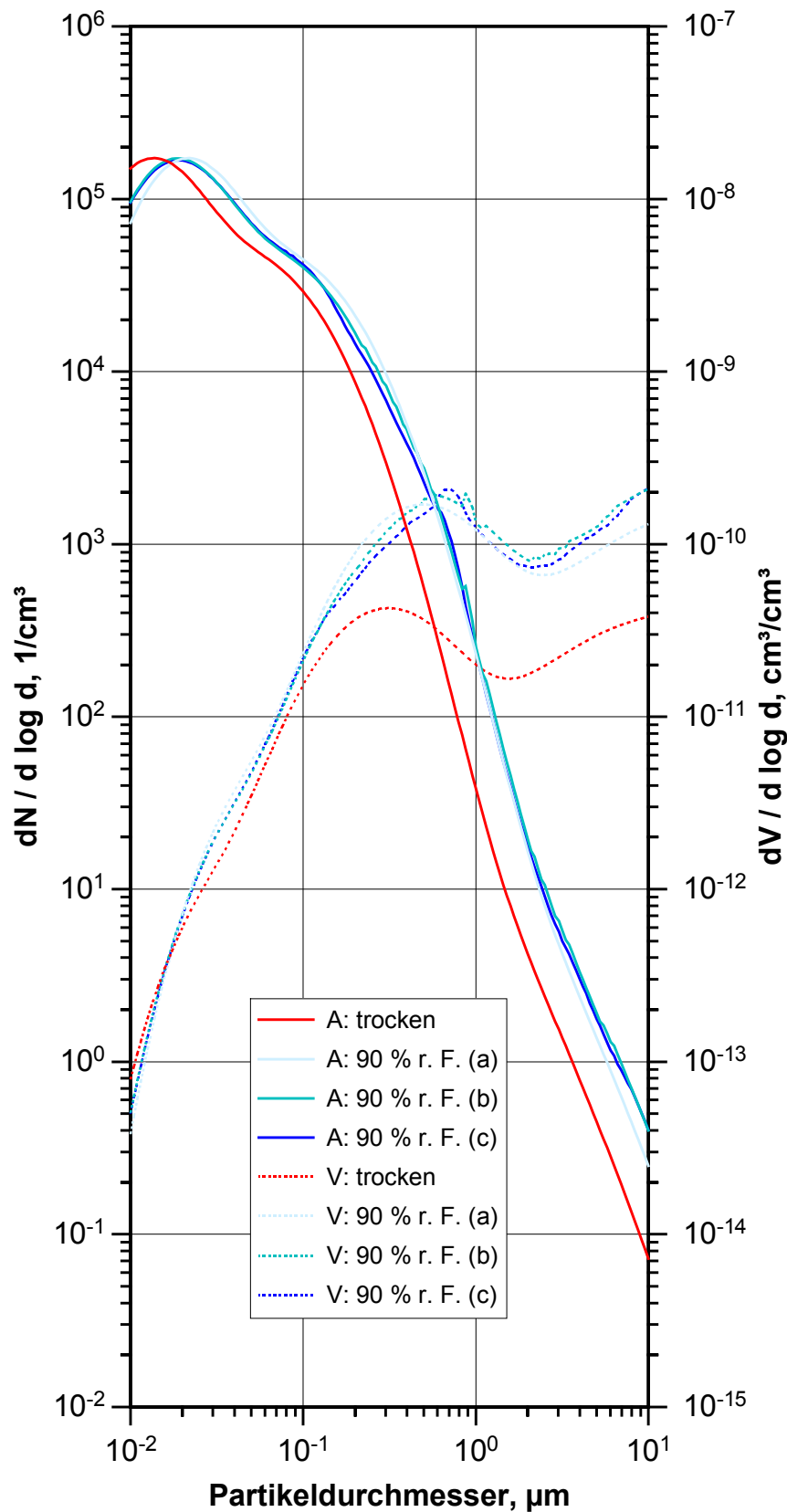


Abb. 40 Trockene und feuchte Anzahl- (A) und Volumengrößenverteilungen (V) für urbanes Aerosol; Berechnung jeweils für 90 % relativer Feuchte mit einem mittleren Wachstumsfaktor (a), einer Größenverteilung von Wachstumsfaktoren (b) und einem Spektrum von Wachstumsfaktoren je Partikelgröße (c)

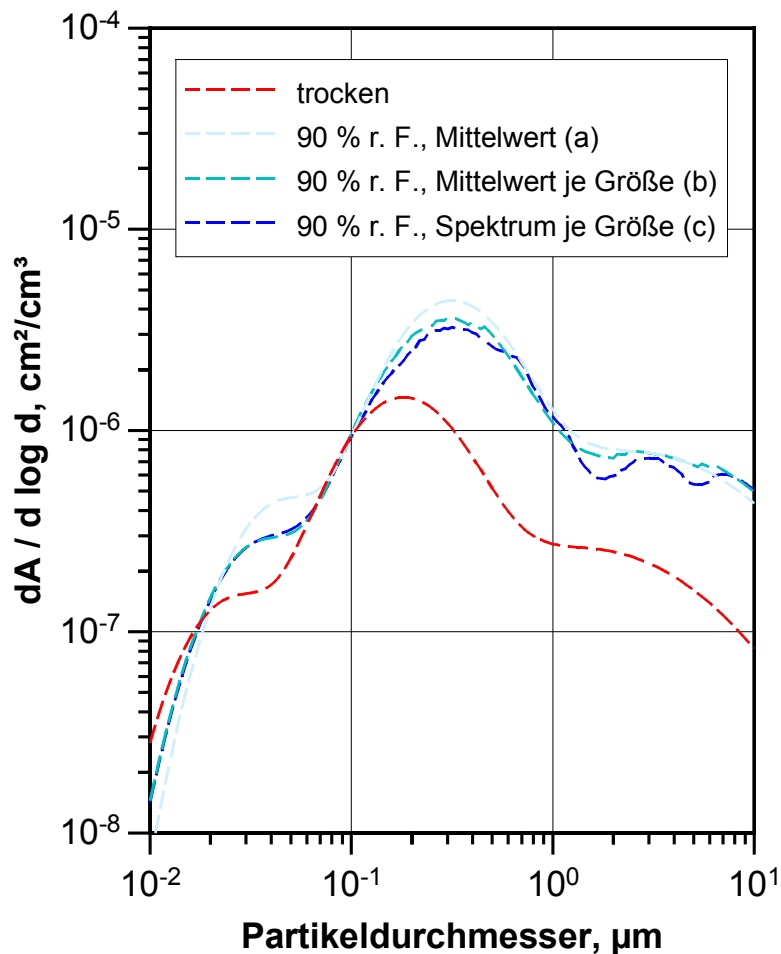


Abb. 41: Trockene und feuchte Oberflächengrößenverteilungen für rurales Aerosol; Berechnung jeweils für 90 % relativer Feuchte mit einem mittleren Wachstumsfaktor (a), einer Größenverteilung von Wachstumsfaktoren (b) und einem Spektrum von Wachstumsfaktoren je Partikelgröße (c)

In den Oberflächenverteilungen ergeben sich teilweise Abweichungen bis zu 50 % zwischen der spektralen und größen aufgelösten Betrachtung (c) und der größen aufgelösten Betrachtung mit Mittelwerten (b). Vor allem bei ruralem Aerosol zeigt sich bei der detailliertesten Betrachtungsweise (c) im Riesenpartikelbereich ein geringfügig anderes Wachstumsverhalten als bei den einfacheren Methoden (a) und (b). Die einfache Betrachtungsweise (a) führt bei urbanem Aerosol generell zu einer Überschätzung der Oberflächenkonzentration, bei ruralem Aerosol geschieht dies auch bei Partikeln des Aitkenbereichs. Die Oberflächenkonzentration wie auch die Volumenkonzentration der Riesenpartikel hingegen wird deutlich unterschätzt.

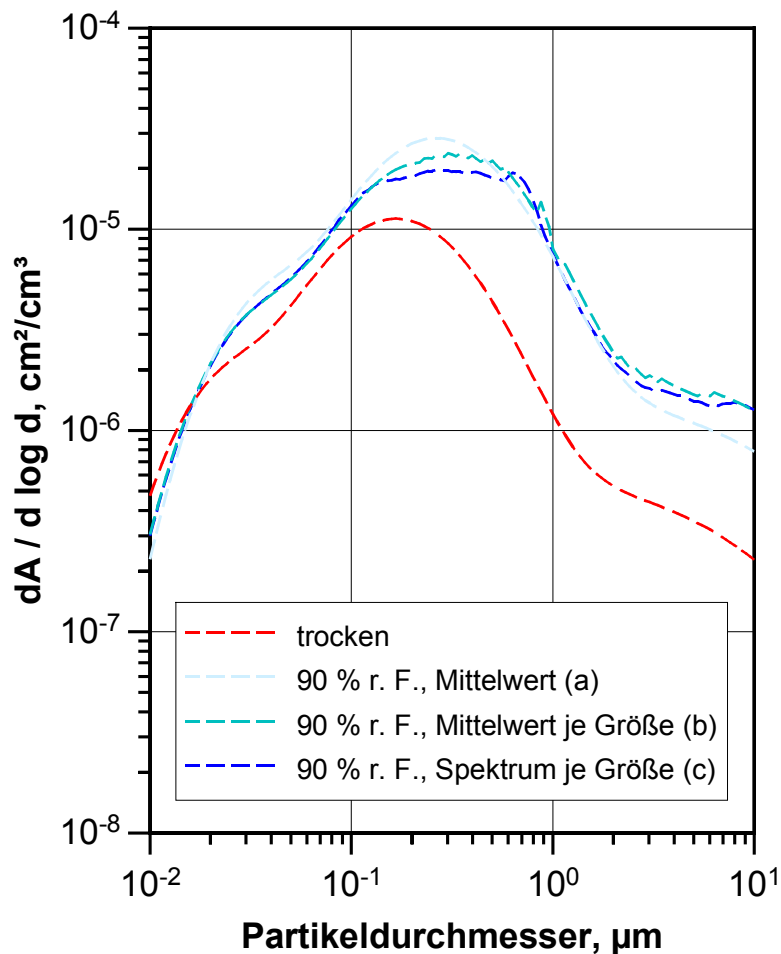


Abb. 42: Trockene und feuchte Oberflächengrößenverteilungen für urbanes Aerosol; Berechnung jeweils für 90 % relativer Feuchte mit einem mittleren Wachstumsfaktor (a), einer Größenverteilung von Wachstumsfaktoren (b) und einem Spektrum von Wachstumsfaktoren je Partikelgröße (c)

Man kann zusammenfassen, dass die physikalische Veränderung der Größenverteilung mit der relativen Feuchte offenbar mit einem weniger detaillierten, auf mittleren Wachstumsfaktoren in Abhängigkeit von den Partikelgrößen beruhendem Verfahren hinreichend gut beschrieben werden kann, nicht jedoch mit einem einzigen Mittelwert für das ganze Spektrum. Dies gilt jedoch ausdrücklich nicht für die Betrachtung der Größenverteilung der chemischen Zusammensetzung oder der optischen Wirksamkeit, über die hier keine Aussage getroffen werden kann. So weisen auch BERTRAND und VAN YPERSELE (1997) und KOLOUTSOU-VAKAKIS et al. (1998) darauf hin, dass eine detaillierte Betrachtung des Feuchtwachstums bezüglich des direkten Strahlungsantriebs notwendig ist.

5 SCHLUSSBEMERKUNG

Die hier vorgelegte Arbeit konzentrierte sich auf zwei Ziele, die sachlich eng miteinander verbunden sind:

- Die Bestimmung der typischen hygroskopischen Eigenschaften des atmosphärischen Aerosols an kontinentalen Messorten und
- den zur Erreichung dieser mehr wissenschaftlich-theoretischen Ziele notwendigen Einsatz von Messtechnik, Analytik und Auswerteverfahren; dazu wurde die vorhandene SoFA-Methode weiterentwickelt.

Bezüglich der Fortentwicklung der SoFA-Methode wurden sowohl die Probenahmebedingungen wie auch die Analytik und das Auswerteverfahren verbessert:

- Eine geregelte Konditionierung der Probenahme wurde in das schon vorhandene Ansaugsystem integriert; die Steuerung und Überwachung des kompletten Systems wurde automatisiert. Hierdurch konnten die vorher zum Teil zeitlich beschränkten Messungen zur quasi-kontinuierlichen Datengewinnung hin erweitert werden.
- Für die einzelnen Messkampagnen wurde der unterschiedliche Aufbau des Probenahmesystems bezüglich seiner Partikelverluste neu berechnet; hierzu wurde der vorhandene Formelsatz erweitert, um Einflüsse von Rohrbiegungen und Aspirationseffekten besser abschätzen zu können.
- Mittels kritischer Düsen wurde der Durchfluss durch die einzelnen Impaktoren stabilisiert. Zusätzlich wurde eine neue Flusssteuerung für das Gesamtsystem entworfen.
- Zur Ermöglichung der Messung großer Partikel in Luftkörpern mit geringen Partikelkonzentrationen wurden Aerosolkonzentratoren entwickelt und getestet.
- Durch teilweise Automatisierung wurde die Probenaufbereitung kontaminationsfreier und nachvollziehbarer gestaltet (u. a. Entwurf und Bau eines Reinigungssystems für den CCM, Einsatz von Schüttelgeräten).
- Die Auswertung der ermittelten Spektren wurde durch Konzipierung und Test eines Algorithmus objektiviert.

Trotz dieser Verbesserungen, die vor allem die Datenqualität des Systems betreffen, muss hier angemerkt werden, dass einer Weiterentwicklung des SoFA-Systems zur Zeit Grenzen gesetzt sind. Zwar wäre z. B. eine Ausweitung des Messbereichs hin zu kleineren Partikeln wünschenswert; diese scheitert aber an auf dem Markt nicht vorhandenen hochauflösenden Analysegeräten für den passenden Größenbereich. Weiterhin wäre die Möglichkeit erstrebenswert, die Fehlergrenzen des Systems enger zu fassen: abgesehen von den systematischen Ein-

schränkungen durch die Grundannahmen ist hier vor allem eine Verbesserung der Monodispersität der durch die Impaktoren abgeschiedenen Aerosolpartikel zu nennen; auf Grund von Dichte- und Formfaktorvariabilität des natürlichen Aerosols ist diese allerdings nicht beliebig zu optimieren. Schließlich wäre vor allem eine deutliche Verbesserung der zeitlichen Auflösung – letztendlich zumindest fallweise bis hin in den Minutenbereich – erstrebenswert, um der Variabilität des atmosphärischen Aerosol gerecht zu werden. Die beiden letzten Punkte würden aber mehr oder weniger einen kompletten Neuentwurf des Systems notwendig machen; vor allem der letzte zöge einen immensen Arbeitsaufwand bezüglich der Probenaufbereitung nach sich.

Das weiterentwickelte SoFA-System wurde dann, parallel mit dem HTDMA an drei Messorten in sechs Messkampagnen von insgesamt über 20 Wochen eingesetzt. Diese gliederten sich auf in:

- LACE 98: sechswöchige Messkampagne am ruralen Standort Falkenberg
- MACE 99: vier je ca. zweiwöchige Kampagnen am semi-urbanen Standort Neuherberg im Spätwinter, Frühjahr, Sommer und Herbst
- CLACE 2000: sechswöchige Messkampagne an der Forschungsstation Jungfrauoch in frei-troposphärischer Luft

Bei allen Messkampagnen wurden von anderen Forschergruppen parallel unterschiedliche andere Aerosolparameter bestimmt.

In Verbindung mit den Messungen von NORDEX 96 stehen jetzt Datensätze für semi-maritimes, rurales, semi-urbanes und frei-troposphärisches Aerosol zur Verfügung. Das Ziel, ein eher reines urbanes Aerosol und ein anthropogen unbeeinflusstes kontinentales Aerosol zu untersuchen, konnte nicht erreicht werden: zu gut durchmischt zeigte sich das Aerosol über dem europäischen Kontinent. In dieser Hinsicht ist Europa also als Flächenquelle anzusehen. Auch Messungen in reiner maritimer Umgebung (wie Schiffsmessungen) und im Bereich hoher Mineralstaubkonzentrationen (z. B. Staubwüsten) stehen noch aus.

Im Laufe dieser Arbeiten zeigte sich, dass als charakteristisches Merkmal der Größenverteilung des *mittleren wasserlöslichen Volumenanteils* des atmosphärischen Aerosols ein Maximum von ca. 70 bis 80 % im Zentrum den Akkumulationsbereiches, also ca. bei $d = 400$ nm gelten kann, was auch von anderen Autoren bestätigt wird. Dies ist plausibel, da diese Partikel in der Atmosphäre die längste Lebenszeit aufweisen und somit häufiger als andere Wolkenprozessierungszyklen durchlaufen können, die die Löslichkeit erhöhen. Hin zu größeren

Partikeln nimmt die Lebenszeit und damit auch der lösliche Volumenanteil der Partikel bis auf 30 bis 60 % ab.

Bildet man ein Gesamtmittel für den untersuchten Größenbereich ($50 \text{ nm} < d < 4 \text{ }\mu\text{m}$), so findet man einen *gesamt-mittleren löslichen Volumenanteil* von ca. 59 % für kontinentale Messstandorte und von 66 % für das frei-troposphärische Aerosol, Werte, die gut mit Messungen anderer Autoren übereinstimmen. Hierbei sind sowohl die Unterschiede zwischen semi-ruralen und semi-urbanem Aerosol gering, als auch die Unterschiede zwischen einzelnen charakteristischen Luftmassentypen. Lediglich die Jahreszeit zeigt mit geringeren Werten im Sommer und höheren im Winter einen deutlichen Einfluss auf die Hygroskopizität; sowohl dieses Ergebnis als auch ein entgegengesetzter Jahresgang finden sich als Beispiele in der Literatur.

Im Gegensatz zu den meisten anderen Messverfahren sind sowohl die SoFA-Methode als auch der HTDMA in der Lage, *Partikeltypen unterschiedlicher Hygroskopizität* bzw. löslichen Volumenanteils für jede Partikelgröße zu bestimmen. Hierbei werden üblicherweise ein bis zwei Typen im Aitkenbereich und bis zu drei Typen im Bereich der großen und Riesenteilchen gefunden, mit einem Übergangsbereich bei ca. $d = 400 \text{ nm}$. Für den Bereich der großen und Riesenteilchen ist die Variation der löslichen Volumenanteile dieser Partikeltypen mit Aerosoltyp und Luftmasse gering. Im Aitkenbereich dagegen zeigen sich Unterschiede: so weisen die Partikeltypen maritimen und frei-troposphärischen Aerosols eine deutlich höhere Hygroskopizität auf als die des semi-urbanen und ruralen Aerosols. Betrachtet man dieses Verhalten in Verbindung mit der Lebenszeit der entsprechenden Partikel, so kann man zu dem Schluss kommen, dass die größeren Partikel, die auf Grund ihrer längeren Lebensdauer wahrscheinlich häufigerer Wolkenprozessierung ausgesetzt sind, dadurch bezüglich ihrer hygroskopischen Eigenschaften „uniformiert“ werden. Die Hygroskopizität der Aitkenpartikel hingegen ist eher in Abhängigkeit ihrer Quellen zu sehen.

Betrachtet man die *Häufigkeit des Auftretens dieser Partikeltypen und -klassen*, so ist eine eindeutige Dominanz der mehr löslichen Typen und Klassen über alle Partikelgrößen zu erkennen, wobei – im Aitkenbereich ersichtlich – die weniger löslichen Partikeltypen eher episodisch auftreten. Hieraus ist auf nur kurzzeitig aktive Quellen (Verbrennungsprozesse, Staubaufwirbelungen, biologische Partikelbildung etc.) für wenig lösliche Partikel gegenüber einer dauerhaften Präsenz überwiegend löslicher Partikel zu schließen. Eine Variation mit dem Aerosoltyp ist überwiegend nur im Aitkenbereich mit geringerer Dominanz der löslicheren Partikel in semi-urbanem Aerosol zu sehen. Ansatzweise findet sich aber ein Jahresgang

über alle Partikelgrößen. Der überraschend geringe Unterschied der übrigen Messungen zum frei-troposphärischen Aerosol kann eventuell dadurch erklärt werden, dass hier auf Grund der geringen vorhandenen Aerosolkonzentrationen das mittlere Verhalten des Aerosols durch Einzelereignisse mit Partikeln überwiegend geringer Hygroskopizität überprägt wird.

Parallel zu diesen Messungen durchgeführte *chemischen Untersuchungen* haben den hier bestimmten mittleren löslichen Volumenanteil bestätigt. Im Übrigen zeigen sie keine ungewöhnliche Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols auf und bestätigen somit auch die geringe Variation im Aerosol über dem Kontinent.

Insgesamt zeigt sich also, dass das *mittlere Verhalten der hygroskopischen Parameter* an den verschiedenen Messstandorten und in verschiedenen charakteristischen Luftmassen sich nur wenig unterscheidet. Wesentlich deutlicher als luftmassenabhängige und standortspezifische Variationen ist eine jahreszeitliche Abhängigkeit ausgeprägt.

Abschließend zeigt eine *Modellsimulation für das Aerosolwachstum mit der Feuchte*, das für verschieden ausführliche Betrachtungsweisen der Hygroskopizität berechnet wurde, dass – bezüglich der physikalischen Veränderung der Aerosolgrößenverteilung – die Betrachtung mit einem größenabhängigen mittleren löslichen Volumenanteil bzw. dem zugeordneten Wachstumsfaktor ausreichend ist. Es muss aber betont werden, dass diese Aussage nicht auf die Veränderung der optischen und chemischen Eigenschaften zu übertragen ist.

Ausblick

Die oben besprochenen prinzipiellen Beschränkungen des SoFA-Systems sind auch schon von SPRENGARD-EICHEL (1998) angesprochen worden. Daher wurde ein System angedacht, das ähnlich einem Tandem-DMA-System funktioniert, aber aus virtuellen Doppelstufenimpaktoren mit zwischengeschalteter Befeuchtung aufgebaut ist.

Dazu wird folgendes Konzept vorgeschlagen: Der Aufbau eines Doppelstufenimpaktors soll – im Gegensatz zu früheren Vorschlägen – halb-virtuell erfolgen, das heißt, die Vorabscheidung wird durch einen klassischen Impaktor mit beschichteter Prallplatte oder – wegen der höheren Standzeit – einer Walze durchgeführt. Anschließend gelangen die Partikel luftgetragen in einen virtuellen Impaktor, in dem die Hauptabscheidung stattfindet. Danach passieren sie eine Befeuchtungsstrecke, in der sie je nach Hygroskopizität Wasser anlagern können. Schließlich erfolgt die Analyse der – immer noch luftgetragenen – aufgequollenen Partikel und somit der Wachstumsfaktoren durch ein System, das vorzugsweise die gleichen Klassifizierungskrite-

rien aufweist, wie ein Impaktor, nämlich die aerodynamische Partikelgröße. Hier käme also ein aerodynamisches Partikelspektrometer in Frage.

Dabei ist vor allem drei Punkten Rechnung zu tragen. Erstens muss die Abscheideeffizienz des virtuellen Impaktors eine ähnlich steile Flanke besitzen wie ein klassischer Düsenimpaktor. Zweitens muss in Betracht gezogen werden, dass die betrachteten Partikel – also die den großen und Riesenteilchenbereichs – eventuell beim Durchgang der Befeuchtungsstrecke nicht genügend Zeit haben, ins Gleichgewicht mit der Umgebungsfeuchte zu gelangen. Drittens muss beachtet werden, dass sich die Partikeldichte, die in Zusammenhang mit der aerodynamischen Partikelgröße steht, sich bei Wasseranlagerung ändert – in unbekanntem Maße.

Bezüglich der Verbesserung der Abscheidequalität von virtuellen Impaktoren hat es Arbeiten gegeben, die zu berücksichtigen sind. So haben CHEIN und LUNDGREN (1993) einen Impaktor mit Reinluftkern entworfen, der dem Problem entgegenwirkt, dass auch ein idealer virtueller Impaktor im Probeluftstrom zu kleine Partikel mit sich führt. LI und LUNDGREN (1997) haben sich mit verschiedenen Formen der Abscheidedüse und deren Einfluss auf die Abscheidecharakteristik beschäftigt. GOTOH und MASUDA (2000) haben schließlich Reinluftströme entlang der Wände eingeführt, um Grenzschichteffekte zu vermeiden. Unter Berücksichtigung der Untersuchungen der genannten Autoren wurde ein virtueller Impaktor konzipiert und gebaut (Abb. 43), dessen experimentelle Überprüfung und Optimierung allerdings noch aussteht.

Zur Kontrolle des Gleichgewichtszustandes der Aerosolpartikel in der Befeuchtungsstrecke wäre es denkbar, die Partikel nach verschiedenen langen Befeuchtungszeiten zu untersuchen. Zwar kann natürlich auch so ein Gleichgewichtszustand nicht garantiert werden, doch wäre es möglich, Informationen über den zeitlichen Verlauf der Wasseranlagerung zu erhalten.

Die Effekte der Dichteänderung des Aerosols können zur Zeit nur auf theoretischem Weg unter Annahme der Aerosolzusammensetzung betrachtet werden (wie z. B. von LEINERT und WIEDENSOHLER, 2001).

Dieses System wäre ähnlich dem HTDMA in der Lage, zeitlich vergleichsweise hochaufgelöst einen hygroscopischen Aerosol-Wachstumsfaktor für Partikel des großen und Riesenteilchenbereichs zu bestimmen.

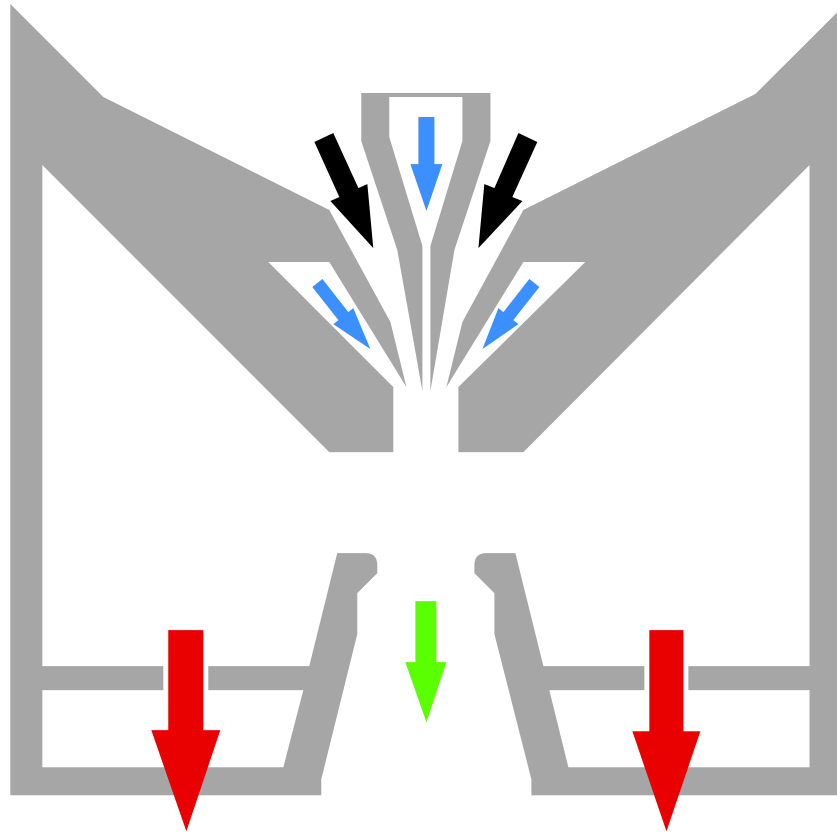


Abb. 43: Schema des konzipierten virtuellen Impaktors; Reinluftströme sind durch blaue Pfeile, der Gesamtaerosolfluss durch schwarze, die Absaugung durch rote und schließlich das separierte Aerosol durch einen grünen Pfeil symbolisiert

Im Verlauf der Literaturrecherche hat sich gezeigt, dass neben der anorganischen chemischen Zusammensetzung, die die hygroskopischen Parameter des Aerosols maßgeblich beeinflusst, auch die organische chemische Zusammensetzung einen signifikanten Beitrag leisten kann.

So hat schon BIGG (1986) aus dem Unterschied zwischen vorhergesagtem und beobachtetem Verhalten von Wolkenkondensationskernen auf ein Vorhandensein oberflächenaktiver organischer Bestandteile geschlossen.

Prinzipiell muss unterschieden werden zwischen hydrophilen und hydrophoben organischen Substanzen:

Die hydrophilen wasserlöslichen organischen Substanzen können behandelt werden wie entsprechende unlösliche Substanzen und haben ähnliche Effekte (FACCHINI et al., 1999; DECESARI et al., 2000; PENG und CHAN, 2001). Entsprechend ihrem hydrophilen Charakter tragen diese Substanzen auch zu erhöhtem Partikelwachstum bei und erniedrigen die Aktivierungsgrenze für Wolkenkondensationskerne (CRUZ und PANDIS, 1998; GORBUNOV et al., 1998). Allerdings zeigen die hydrophilen organischen Substanzen ein qualitativ anderes

Feuchte-Wachstumsverhalten als die inorganischen: bei hohen Feuchten lagern sie im Vergleich zu den inorganischen Substanzen weniger Wasser, bei niedrigen Feuchten jedoch vergleichbar viel an (DICK et al, 2000).

Die hydrophoben Substanzen sind – vor allem, sofern sie z. B. durch nachträgliche Beschichtung an der Oberfläche eines Partikels angelagert sind – in der Lage, das Wachstum dieses Partikels zu hemmen. Wie stark dieser Effekt ist, darüber gibt es verschiedene Aussagen: Nach HANSSON et al. (1990) und CRUZ und PANDIS (1998) wird das Wachstums durch solche Beschichtung kaum beeinflusst; nach HANSSON et al. (1998) sind zur Beeinflussung des Wachstums relative hohe Volumenanteile (30 bis 50 %) notwendig; schließlich wird nach XIONG et al. (1998) und CHEN und LEE (1999) das Wachstums schon durch geringe Mengen (weniger als 20 % Volumenanteil) hydrophoben organischen Materials gehemmt. Nach VIRKKULA et al. (1999) bleiben der organische und der inorganische Bestandteil eines Partikels bezüglich ihres Feuchtwachstums voneinander unbeeinflusst. Alle sind sich jedoch einig darin, dass das Feuchtwachstum durch hydrophobe organische Bestandteile nicht unterbunden werden kann. SHULMAN et al. (1996) haben gezeigt, dass durch hydrophobe Beschichtung von löslichen Partikeln (wie auch durch Einlagerung schlecht löslichen Materials) die Form der Köhlerkurve derart verändert werden kann, dass diese lokale Minima erhält und somit eine selektive Aktivierung zu Wolkentropfen in einem metastabilen Zustand möglich ist.

In der Atmosphäre treten sowohl hydrophile als auch hydrophobe organische Substanzen auf. SAXENA et al. (1995) haben gefunden, dass in ruralen Räumen organische Partikelmasse eher hydrophil ist, wohingegen in urbanen Räumen hydrophobe organische Stoffe überwiegen. MALM und DAY (2001) haben in ruralen Räumen an verschiedenen Standorten sowohl überwiegend hydrophile als auch überwiegend hydrophobe Materialien gefunden. Schließlich vermuten FACCHINI et al. (2000) und FUZZI et al. (2002), dass generell der Anteil der hydrophilen organischen Materialien überwiegt. Von SAXENA und HILDEMANN (1996) wurde eine Übersicht über atmosphärisch bedeutsame hydrophile organische Substanzen gegeben. VARGA et al. (2001) entwickelten eine Methode, diese organischen Anteile aus dem Aerosol zu extrahieren und zu untersuchen.

Generell scheint sich also zu zeigen, dass der Einfluss hydrophiler organischer Substanzen zusammen mit dem entsprechender anorganischer Substanzen betrachtet werden kann, wohingegen der Einfluss hydrophober Substanzen separat betrachtet werden muss. Dieser Einfluss kann sich scheinbar auch auf große und Riesenteilchen erstrecken, da an diesen organische Materie kondensieren kann. Detaillierte Untersuchungen zu dieser Thematik stehen noch aus.

6 LITERATUR

- AHLBERG, M. S., A. C. D. LESLIE, J. W. WINCHESTER (1978): Characteristics of sulfur aerosol in Florida as determined by PIXE analysis. *Atmos. Environ.* 12, 773 – 777.
- AHR, M., A. I. FLOSSMANN, H. R. PRUPPACHER (1989): On the effect of the chemical composition of atmospheric aerosol particles on nucleation scavenging and the formation of a cloud interstitial aerosol. *J. Atmos. Chem.* 9, 465 – 478.
- AITKEN, J. (1888): On the number of dust particles in the atmosphere. *Nature* 37, 428 – 430.
- ALBRECHT, B. A. (1989): Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science* 245, 1227 – 1230.
- ALLEN, G. A. (1998): Invited comments on: "Real-time liquid water mass measurement for airborne particulates". *Aerosol Sci. Tech.* 29, 563 – 565.
- ALOFS, D. J., D. E. HAGEN, M. B. TRUEBLOOD (1989): Measured spectra of the hygroscopic fraction of atmospheric aerosol particles. *J. Appl. Meteorol.* 28, 126 – 136.
- ANDREAE, M. O., R. J. CHARLSON, F. BRUYNSEELS, H. STORMS, R. VAN GRIEKEN, W. MAENHAUT (1986): Internal mixture of sea salt, silicates, and excess sulfate in marine aerosols. *Science* 232, 1620 – 1623.
- ANSMANN, A., U. WANDINGER, A. WIEDENSOHLER, U. LEITERER (2002): Lindenberg aerosol characterization Experiment 1998 (LACE 98): Overview. *J. Geophys. Res.* 107 D, LAC 11-1 – LAC 11-12.
- ASGHARIAN, B., GODO, M. N. (1997): Transport and deposition of spherical particles and fibers in an improved virtual impactor. *Aerosol Sci. Tech.* 27, 499 – 506.
- BARON, P. A., K. WILLEKE (1993): Gas and particle Motion. *In: Aerosol measurement. Principles, techniques and applications.* WILLEKE, K., P. A. BARON (Hrsg.), Van Nostrand Reinhold, New York, 23 – 40.
- BARR, E. B., M. D. HOOVER, G. M. KANAPILLY, H. C. YEH, S. J. ROTHENBERG (1983): Aerosol concentrator. Design, construction, calibration, and use. *Aerosol Sci. Tech.* 2, 437 – 442.
- BARTZ, J. (2001): Chemische und morphologische Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteils des troposphärischen Aerosols. Diplomarbeit, Institut für Physik der Atmosphäre, Johannes Gutenberg-Universität Mainz *und* persönliche Mitteilung.
- BAUMGARDNER, D., A. CLARKE (1998): Changes in aerosol properties with relative humidity in the remote southern hemisphere marine boundary layer. *J. Geophys. Res.* 103 D, 16525 – 16543.
- BELYAEV, S. P., L. M. LEVIN (1972): Investigation of aerosol aspiration by photographing particle tracks under flash illumination. *J. Aerosol Sci.* 3, 127 – 140.
- BELYAEV, S. P., L. M. LEVIN (1974): Techniques for collection of representative aerosol samples. *J. Aerosol Sci.* 5, 325 – 338.

- BERG, O. H., E. SWIETLICKI, G. FRANK, B. G. MARTINSSON, S.-I. CEDERFELT, P. LAJ, L. RICCI, A. BERNER, U. DUSEK, Z. GALAMBOS, N. S. MESFIN, B. YUSKIEWICZ, A. WIEDENSOHLER, F. STRATMANN, D. ORSINI (1998a): Comparison of observed and modeled hygroscopic behavior of atmospheric particles. *Contr. Atmos. Phys.* 71, 47 – 64.
- BERG, O. H., E. SWIETLICKI, R. KREJCI (1998b): Hygroscopic growth of aerosol particles in the marine boundary layer over the Pacific and Southern Oceans during the first aerosol characterization experiment (ACE 1). *J. Geophys. Res.* 103 D, 16535 – 16545.
- BERNER, A. (1978): Zur Ursache sekundärer Partikelniederschläge bei Impaktoren. *Staub Reinh. Luft* 38, 1 – 5.
- BERTIN, N., M. STAUDT, U. HANSEN, G. SEUFERT, P. CICCIOLO, P. FOSTER, J. L. FUGIT, L. TORRES (1997): Diurnal and seasonal course of monoterpene emissions from *quercus ilex* (L.) under natural conditions – application of light and temperature algorithms. *Atmos. Environ.* 31, Suppl. 1, 135 – 144.
- BERTRAND, C., J.-P. VAN YPERSELE (1997): Effects of relative humidity and temperature on sulphate aerosol optical properties. *Beitr. Phys. Atmosph.* 70, 233 – 243.
- BIGG, E. K. (1986): Discrepancy between observation and prediction of concentrations of cloud condensation nuclei. *Atmos. Res.* 20, 81 – 86.
- BOTT, A. (1997): A numerical model of the cloud-topped planetary boundary-layer: Impact of aerosol particles on the radiative forcing of stratiform clouds. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 123, 631 – 656.
- BRADY, W., L. A. TOUZALIN (1911): The determination of dust in blast-furnace gas. *J. Ind. Eng. Chem.* 3, 662 – 670.
- BRIMBLECOMBE, P., S. L. CLEGG (1988): The solubility and behaviour of acid gases in the marine aerosol. *J. Atmos. Chem.* 7, 1 – 18 *und* BRIMBLECOMBE, P., S. L. CLEGG (1989): Erratum: The solubility and behaviour of acid gases in the marine aerosol. *J. Atmos. Chem.* 8, 95.
- BRINKMANN, J., E.-M. HACKENTHAL, M. KRÄMER, M. SCHÜLE, L. SCHÜTZ, C. SPRENGARD-EICHEL (2001): Particle distribution, composition, and processing during cloud, fog, and rain cycles. *In: Dynamics and chemistry of hydrometeors.* JAENICKE, R. (Hrsg.), Wiley & Sons, New York, 261 – 284.
- BROCKMAN, J. E. (1993): Sampling and transport of aerosols. *In: Aerosol measurement. Principles, techniques and applications.* WILLEKE, K., P. A. BARON (Hrsg.), Van Nostrand Reinhold, New York, 77 – 111.
- BRODAY, D. M., P. G. GEORGOPOULOS (2001): Growth and deposition of hygroscopic particulate matter in the human lungs. *Aerosol Sci. Tech.* 34, 144 – 159.
- BRUNNEMANN, G., H. M. TEN BRINK, R. DLUGI, L. KINS, G. P. A. KOS (1996): Comparison of aerosol composition and size distributions at Petten (the Netherlands) and Hohenpeissenberg (southern Germany) for northwesterly and easterly air masses. *J. Aerosol Sci.* 27, S115 – S116.

- BUKOWIECKI, N., S. HENNING, A. HOFFER, E. WEINGARTNER, U. BALTENSPERGER (2000): Cloud and Aerosol Characterization Experiment in the Free Troposphere (CLACE) – a field experiment at the Jungfraujoch (3580 m asl). *J. Aerosol Sci.* 31, S11 – S12.
- BUSCH, B., G. FERRON, E. KARG, A. SILBERG, J. HEYDER (1995): The growth of atmospheric particles in moist air. *J. Aerosol Sci.* 26, S435 – S436.
- BUSCH, B., J. HEYDER, K. KANDLER, E. KARG, L. SCHÜTZ, J. TSCHIRSCH (2000): Hygroscopic properties and water soluble fraction of atmospheric particles in the diameter range from 50 nm to 3.7 μm at the urban site Munich during the four seasons 1999. *J. Aerosol Sci.* 31, S313 – S314.
- BUSECK, P. R., M. PÓSFAL (1999): Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96, 3372 – 3379.
- CHAN, C. K., R. C. FLAGAN, J. H. SEINFELD (1992): Water activities of $\text{NH}_4\text{NO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solutions. *Atmos. Env.* 26A, 1661 – 1673.
- CHAN, C. K., Z. HA (1999): A simple method to derive the water activities of highly supersaturated binary electrolyte solutions from ternary solution data. *J. Geophys. Res.* 104 D, 30193 – 30200.
- CHAN, C. K., Z. HA, M. Y. CHOI (2000): Study of water activities of aerosols of mixtures of sodium and magnesium salts. *Atmos. Environ.* 34, 4795 – 4803.
- CHARLSON, R. J., J. LANGNER, H. ROHDE, C. B. LEOVY, S. G. WARREN (1991): Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols. *Tellus* 43AB, 152 – 163.
- CHAZETTE, P., C. LIOUSSE (2001): A case study of optical and chemical ground apportionment for urban aerosols in Thessaloniki. *Atmos. Environ.* 35, 2497 – 2506.
- CHEIN, H., D. A. LUNDGREN (1993): A virtual impactor with clean air core for the generation of aerosols with narrow size distributions. *Aerosol Sci. Tech.* 18, 376 – 388.
- CHEN, Y.-Y., W.-M. G. LEE (1999): Hygroscopic properties of inorganic-salt aerosol with surface-active organic compounds. *Chemosphere* 38, 2431 – 2448.
- CLEGG S. L., P. BRIMBLECOMBE, A. S. WEXLER (1998): A thermodynamic model of the system $\text{H}-\text{NH}_4-\text{Na}-\text{SO}_4-\text{NO}_3-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K. *J. Phys. Chem.* 102A, 2155 – 2171. *Modell verfügbar unter <http://mae.ucdavis.edu/wexler/aim.htm> (23. Sep. 2002)*
- COCKER III, D. R., N. E. WHITLOCK, R. C. FLAGAN, J. H. SEINFELD (2001): Hygroscopic properties of Pasadena, California aerosol. *Aerosol Sci. Tech.* 35, 637 – 647.
- CONNER, W. D. (1966): An inertial-type particle separator for collecting large samples. *J. Air Pollution Control Assoc.* 16, 35 – 38.
- Coulter Electronics (1987): Anwendungsinformation zur Untersuchung von feinen Partikeln mit dem Coulter Counter. Ausgabe D. Luton, England.
- COVERT, D. S., R. J. CHARLSON, N. C. AHLQUIST (1972): A study of the relationship of chemical composition and humidity to light scattering by aerosols. *J. Appl. Meteor.* 11, 968 – 976.

- COVERT, D. S., H.-C. HANSSON, P. WINKLER, J. HEINTZENBERG (1991): The degree of mixing of hygroscopic properties in source and receptor locations in Northern Europe. *Proc. AAAR*, 292.
- COVERT, D. S., J. HEINTZENBERG (1984): Measurement of the degree of internal/external mixing of hygroscopic compounds and soot in atmospheric aerosols. *Sci. Total Environ.* 36, 347 – 352.
- COVERT, D. S., J. HEINTZENBERG (1993): Size distributions and chemical properties of aerosol at Ny Ålesund, Svalbard. *Atmos. Environ.* 27A, 2989 – 2997.
- CRUZ, C. N., S. N. PANDIS (1998): The effect of organic coatings on the cloud condensation nuclei activation of inorganic atmospheric aerosol. *J. Geophys. Res.* 103 D, 13111 – 13123.
- DANTZIG, G. B. (1951). Maximization of a linear function of variables subject to linear inequalities. *In: Activity analysis of production and allocation. Proceedings of Linear Programming Conference, June 20-24, 1949.* KOOPMANS, T. (Hrsg.), Wiley & Sons, New York, 339 – 347. *Zitiert nach:*
<http://www.stanford.edu/dept/eesor/people/faculty/dantzig/publications.html> (6. Aug. 2001).
- DAVIES, C. N., M. SUBARI (1982): Aspiration above wind velocity of aerosols with thin-walled nozzles facing and at right angles to the wind direction. *J. Aerosol Sci.* 13, 59 – 71.
- DECESARI, S., M. C. FACCHINI, S. FUZZI, E. TAGLIAVINI (2000): Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach. *J. Geophys. Res.* 105 D, 1481 – 1489.
- DEMOKRITOU, P., T. GUPTA, S. FERGUSON, P. KOUTRAKIS (2002): Development and laboratory characterization of a prototype coarse particle concentrator for inhalation toxicological studies. *J. Aerosol. Sci.* 33, 1111 – 1123.
- DESBOEUF, K. V., R. LOSNO, J. L. COLIN (2001): Factors influencing aerosol solubility during cloud processes. *Atmos. Environ.* 35, 3529 – 3537.
- DESSENS, H. (1949): The use of spiders' threads in the study of condensation nuclei. *Q. J. Roy. Met. Soc.* 75, 23 – 26.
- DICK, W. D., P. SAXENA, P. H. MCMURRY (2000): Estimation of water uptake by organic compounds in submicron aerosols measured during the Southeastern Aerosol and Visibility Study. *J. Geophys. Res.* 105 D, 1471 – 1479.
- DOBSON, G. M. B. (1936): Introductory paper, part I. (B) the general properties and behaviour of disperse systems consisting of aqueous and other volatile particles, i. e. mist, cloud, hygroscopic nuclei, tow and country fogs. *Trans. Faraday Soc.* 32, 1149 – 1152.
- DREILING, V. (1994): Bestimmung von Aerosolgrößenverteilungen in Raum und Zeit aus integralen Parametern. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz; erschienen im Shaker Verlag, Aachen.
- DUA, S. K., P. K. HOPKE (1996): Hygroscopic growth of assorted indoor aerosols. *Aerosol Sci. Tech.* 24, 151 – 160.

- EBERT, M., S. WEINBRUCH, A. RAUSCH, G. GORZAWSKI, P. HOFFMANN, H. WEX, G. HELAS (2002): Complex refractive index of aerosols during LACE 98 as derived from the analysis of individual particles. *J. Geophys. Res.* 107 D, LAC 3-1 – LAC 3-15.
- EICHEL, C. (1994): Wasserlösliche und wasserunlösliche Anteile der atmosphärischen Aerosolpartikel sowie der Inhaltsstoffe in Wolkenwasser. Diplomarbeit, Institut für Physik der Atmosphäre, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- EICHEL, C., M. KRÄMER, L. SCHÜTZ, S. WURZLER (1996): The water-soluble fraction of atmospheric aerosol particles and its influence on cloud microphysics. *J. Geophys. Res.* 101 D, 29499 – 29510.
- EL GHANDOUR, M. F. M., M. S. ABDEL SALAM, K. T. HINDY, M. M. KAMEL (1983): Studies on air pollution from construction plants in Helwan industrial area – II. Water-soluble and insoluble deposits. *Atmos. Environ.* 17, 573 – 579.
- FACCHINI, M. C., S. DECESARI, M. MIRCEA, S. FUZZI, G. LOGLIO (2000): Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition. *Atmos. Environ.* 34, 4853 – 4857.
- FACCHINI, M. C., M. MIRCEA, S. FUZZI, R. J. CHARLSON (1999): Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. *Nature* 401, 257 – 259.
- FASSI-FIHRI, A., K. SUHRE, R. ROSSET (1997): Internal and external mixing in atmospheric aerosols by coagulation: Impact on the optical and hygroscopic properties of the sulphate-soot system. *Atmos. Environ.* 31, 1393 – 1402.
- FERRON, G. A. (1977): The size of soluble aerosol particles as a function of the humidity of the air. Application to the human respiratory tract. *J. Aerosol Sci.* 8, 251 – 267.
- FERRON, G. A., E. KARG, B. BUSCH, J. HEYDER (1999): Hygroscopicity of ambient particles. *J. Aerosol Sci.* 30, S19 – S20.
- FISSAN, H., G. SCHWIENIEK (1987): Sampling and transport of aerosols. *TSI J. Part. Instrument.* 2, 3 – 10.
- FITZGERALD, J. W. (1974): Effect of aerosol composition on cloud droplet size distribution: A numerical study. *J. Atmos. Sci.* 31, 1358 – 1367.
- FUZZI, S., M. C. FACCHINI, S. DECESARI, E. MATTA, M. MIRCEA (2002): Soluble organic compounds in fog and cloud droplets: what have we learned over the past few years? *Atmos. Res.* 64, 89 – 98.
- FUZZI, S., G. ORSI, G. NARDINI, M. C. FACCHINI, S. MCLAREN, E. MCLAREN, M. MARIOTTI (1988): Heterogeneous processes in the Po Valley radiation fog. *J. Geophys. Res.* 93 D, 11141 – 11151.
- GIERAY, R., P. WIESER, T. ENGELHARDT, E. SWIETLICKI, H.-C. HANSSON, B. MENTES, D. ORSINI, B. MARTINSSON, B. SVENNINGSSON, K. J. NOONE, J. HEINTZENBERG (1997): Phase partitioning of aerosol constituents in cloud based on single-particle and bulk analysis. *Atmos. Environ.* 31, 2491 – 2502.
- GLÄSER, M. (1996): Masse. *In: Kohlrausch. Praktische Physik 1.* KOSE, V., S. WAGNER (Hrsg.), B. G. Teubner, Stuttgart, 5 – 17.

- GOFF, J. A., S. GRATCH (1945): Thermodynamic properties of moist air. A. S. H. V. E. Trans. 51, 125 – 164.
- GORBUNOV, B., R. HAMILTON, N. CLEGG, R. TOUMI (1998): Water nucleation on aerosol particles containing both organic and soluble inorganic substances. Atmos. Res. 47/48, 271 – 283.
- GOTOH, K., H. MASUDA (2000): Improvement of the classification performance of a rectangular jet virtual impactor. Aerosol Sci. Tech. 32, 221 – 232.
- GRUBER, S. (2000): Vertikalprofile von Größenverteilung und chemischer Zusammensetzung atmosphärischer Aerosolpartikel in mariner und kontinentaler Luft. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz; erschienen im Shaker Verlag, Aachen.
- GUENTHER, A., C. N. HEWITT, D. ERICKSON, R. FALL, C. GERON, T. GRAEDEL, P. HARLEY, L. KLINGER, M. LERDAU, W. A. MCKAY, T. PIERCE, B. SCHOLLES, R. STEINBRECHER, R. TALLAMRAJU, J. TAYLOR, P. ZIMMERMAN (1995): A global model of natural volatile organic compound emissions. J. Geophys. Res. 100 D, 8873 – 8892.
- HA, Z., L. CHOY, C. K. CHAN (2000): Study of water activities of supersaturated aerosols of sodium and ammonium salts. J. Geophys. Res. 105 D, 11699 – 11709.
- HAKOLA, H., T. LAURILA, V. LINDFORS, H. HELLÉN, A. GAMAN, J. RINNE (2001): Variation of the VOC emission rates of birch species during the growing season. Boreal Environ. Res. 6, 237 – 249.
- HAKOLA, H., T. LAURILA, J. RINNE, K. PUHTO (2000): The ambient concentrations of biogenic hydrocarbons at a northern European, boreal site. Atmos. Environ. 34, 4971 – 4982.
- HALLBERG, A., J. A. OGREN, K. J. NOONE, K. OKADA, J. HEINTZENBERG, I. B. SVENNINGSSON (1994): The influence of aerosol particle composition on cloud droplet formation. J. Atmos. Chem. 19, 153 – 171.
- HÄMERI, K., A. LAAKSONEN, M. VÄKEVÄ, T. SUNI (2001): Hygroscopic growth of ultrafine sodium chloride particles. J. Geophys. Res. 106 D, 20749 – 20757.
- HÄNEL, G. (1970): Die Größe atmosphärischer Aerosolteilchen als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit. Beitr. Phys. Atmos. 43, 119 – 132.
- HÄNEL, G. (1971): Neue Ergebnisse zur Abhängigkeit der Sichtweite von der relativen Luftfeuchtigkeit und ihre Bedeutung in einem Modell zur Sichtweitenvorhersage. Beitr. Phys. Atmos. 44, 137 – 167.
- HÄNEL, G. (1976): The properties of atmospheric aerosol particles as functions of the relative humidity at thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air. Advances Geophys. 19, 73 – 188.
- HÄNEL, G. (1984): The physical chemistry of atmospheric particles. In: Hygroscopic Aerosols. RUHNKE, L. H., A. DEEPAK (Hrsg.), Deepak Publishing, 1 – 20.
- HÄNEL, G., G. GRAVENHORST (1974): Jet impactor characteristics versus relative humidity. Aerosol Sci. 5, 47 – 54.
- HÄNEL, G., J. THUDIUM (1977): Mean bulk densities of samples of dry atmospheric aerosol particles: A summary of measured data. PAGEOPH 115, 799 – 803.

- HANSSON, H.-C., M. J. ROOD, S. KOLOUTSOU-VAKAKIS, K. HÄMERI, D. ORSINI, A. WIEDENSOHLER (1998): NaCl aerosol particle hygroscopicity dependence on mixing with organic compounds. *J. Atmos. Chem.* 31, 321 – 346.
- HANSSON, H.-C., A. WIEDENSOHLER, M. J. ROOD, D. S. COVERT (1990): Experimental determination of the hygroscopic properties of organically coated aerosol particles. *J. Aerosol Sci.* 21, S241 – S244.
- HAYWOOD, J. M., V. RAMASWAMY (1998): Global sensitivity studies of the direct radiative forcing due to anthropogenic sulfate and black carbon aerosols. *J. Geophys. Res.* 103 D, 6043 – 6058.
- HEGG, D., T. LARSON, P.-F. YUEN (1993): A theoretical study of the effect of relative humidity on light scattering by tropospheric aerosols. *J. Geophys. Res.* 98 D, 18435 – 18439.
- HEINTZENBERG, J., A. MABLING, W. BIRMILI (2001): The connection between hygroscopic and optical particle properties in the atmospheric aerosol. *Geophys. Res. Lett.* 28, 3649 – 3651.
- HERING, S. V., P. H. MCMURRY (1991): Optical counter response to monodisperse atmospheric aerosols. *Atmos. Environ.* 25A, 463 – 468.
- HEYDER, J. (1997): Deponierung von Aerosolteilchen im Atemtrakt des Menschen. *In: Aerosole in der Inhalationstherapie.* SCHEUCH, G. (Hrsg.), Dustri-Verlag Dr. Karl Feistle, München-Deisenhofen, 1 – 10.
- HINDS, W. C. (1999): *Aerosol Technology. Properties, behavior, and measurement of airborne particles.* Wiley & Sons, New York.
- HITZENBERGER, R., A. BERNER, U. DUSEK, R. ALABASHI (1997): Humidity-dependent growth of size-segregated aerosol samples. *Aerosol Sci. Tech.* 27, 116 – 130.
- HLAUSCHEK, H. (1983): *Der Bau der Alpen und seine Probleme.* Enke Verlag, Stuttgart.
- HOFFMANN, P., A. N. DEDIK, F. DEUTSCH, T. SINNER, S. WEBER, R. EICHLER, S. STERKEL, C. S. SASTRI, H. M. ORTNER (1997): Solubility of single chemical compounds from an atmospheric aerosol in pure water. *Atmos. Environ.* 31, 2777 – 2785.
- HOUNAM, R. F., R. J. SHERWOOD (1965): The cascade centripeter: a device for determining the concentration and size distribution of aerosols. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 2, 122 – 131.
- HOWELL, W. E. (1949): The growth of cloud droplets in uniformly cooled air. *J. Meteorol.* 6, 134 – 149.
- ISAAC, G. A., P. H. DAUM (1987): A winter study of air, cloud and precipitation chemistry in Ontario, Canada. *Atmos. Environ.* 21, 1587 – 1600.
- JAENICKE, R. (1964): Die obere Grenzgröße des natürlichen Aerosoles. Diplomarbeit, Meteorologisch-Geophysikalisches Institut, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- JAENICKE, R. (1971): Der Doppelstufenimpaktor, eine weitere Anwendung des Impaktorprinzips. *Staub Reinh. Luft* 31, 229 – 236.

- JAENICKE, R. (1988): Aerosol physics and chemistry. *In: Landolt-Börnstein: Numerical data and functional relationships in science and technology, New series. Gruppe V: Geophysics. Bd. 4: Meteorology. Teilbd. b: Physical and chemical properties of the air.* FISCHER, G (Hrsg.), Springer, New York, 391 – 457.
- JAENICKE, R., I. H. BLIFFORD (1974): The influence of aerosol characteristics on the calibration of impactors. *Zugehöriges Laborprotokoll. J. Aerosol Sci. 5*, 457 – 464.
- JAESCHKE, W., N. BELTZ, L. SCHÜTZ (2001): Measuring strategies of the field experiments CLEOPATRA, FELDEX and NORDEX of the Collaborative Research Center. *In: Dynamics and chemistry of hydrometeors.* JAENICKE, R. (Hrsg.), Wiley & Sons, New York, 9 – 34.
- JOHN, W. (1999): A simple derivation of the cutpoint of an impactor. *J. Aerosol Sci. 30*, 1317 – 1320.
- JUNGE, C. (1950): Das Wachstum der Kondensationskerne mit der relativen Feuchte. *Ann. Meteor. 3*, 129 – 135.
- JUNGE, C. (1952a): Die Konstitution des atmosphärischen Aerosols. *Ann. Meteor. 5*, Beiheft, 1 – 55.
- JUNGE, C. (1952b): Das Größenwachstum der Aitkenkerne. *Ber. Deutsch. Wetterd. US-Zone 38*, 264 – 267.
- JUOZAITIS, A., V. ULEVIČIUS, A. GIRGŽDYS, K. WILLEKE (1993): Differentiation of hydrophobic from hydrophilic submicrometer aerosol particle. *Aerosol Sci. Technol. 18*, 202 – 212.
- KANDLER, K. (1998): Größenverteilung unlöslicher Bestandteile der Naßdeposition bei Advektion subtropischer Luftmassen. Diplomarbeit, Institut für Physik der Atmosphäre, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- KASAHARA, M., J. H. PARK, K. YAMAMOTO (1996): Characterization of atmospheric aerosols separated by particle size and water solubility using PIXE analysis. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 109/110*, 471 – 475.
- KASTEN, F. (1968): Der Einfluß der Aerosol-Größenverteilung und ihrer Änderung mit der relativen Feuchte auf die Sichtweite. *Beitr. Phys. Atmos. 41*, 33 – 51.
- KAY, M. J., M. BOX (2000): Radiative effects of absorbing aerosols and the impact of water vapor. *J. Geophys. Res. 105 D*, 12221 – 12234.
- KEITH, C. H., A. B. ARONS (1954): The growth of sea-salt particles by condensation of atmospheric water vapor. *J. Meteorol. 11*, 173 – 184.
- KESKINEN, J., K. JANKA, M. LEHTIMÄKI (1987): Virtual impactor as an accessory to optical particle counters. *Aerosol Sci. Technol. 6*, 79 – 83.
- KHLYSTOV, A., G. P. A. KOS, H. M. TEN BRINK, C. KRUISZ, A. BERNER (1996): Activation properties of ambient aerosol in the Netherlands. *Atmos. Environ. 30*, 3281 – 3290.
- KIM, M. C., K. W. LEE (2000): Design modification of virtual impactor for enhancing particle concentration performance. *Aerosol Sci. Tech. 32*, 233 – 242.

- KIM, Y., H. SIEVERING, J. BOATMAN, D. WELLMAN, A. PSZENNY (1995): Aerosol size distribution and aerosol water content measurements during Atlantic Stratocumulus Transition Experiment/Marine Aerosol and Gas Exchange. *J. Geophys. Res.* 100 D, 23027 – 23038.
- KING, A., G. VALI (1975): A calibration process for single-channel Coulter Particle Counters. *J. Colloid Interface Sci.* 53, 337 – 339.
- KIRKEVÅG, A., T. IVERSEN, A. DAHLBACK (1999): On radiative effects of black carbon and sulphate aerosols. *Atmos. Environ.* 33, 2621 – 2635.
- KLETT, J. D. (1975): A class of solutions to the steady-state, source-enhanced, kinetic coagulation equation. *J. Atmos. Sci.* 32, 380 – 389.
- KNOLLENBERG, R. G., D. L. VEAL (1992): Optical particle monitors, counters and spectrometers: performance, characterization, comparison, and use. *J. Inst. Environ. Sci.* 35, 64 – 81.
- KNUTSON, E. O., K. T. WHITBY (1975): Aerosol classification by electric mobility: Apparatus, theory, and applications. *J. Aerosol Sci.* 6, 443 – 451.
- KÖHLER, H. (1921): Zur Kondensation des Wassers in der Atmosphäre. *Meteorol. Z.* 38, 168 – 171.
- KÖHLER, H. (1931): Über die Kondensation an verschieden großen Kondensationskernen und über die Bestimmung ihrer Anzahl. *Gerlands Beitr. Geophys.* 29, 168 – 186.
- KÖHLER, H. (1936): The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets. *Trans. Faraday Soc.* 32, 1152 – 1161.
- KOLOUTSOU-VAKAKIS, S., M. J. ROOD, A. NENES, C. PILINIS (1998): Modeling of aerosol properties related to direct climate forcing. *J. Geophys. Res.* 103 D, 17009 – 17032.
- KORHONEN, P., M. KULMALA, H.-C. HANSSON, I. B. SVENNINGSSON, N. RUSKO (1996a): Hygroscopicity of pre-existing particle distribution and formation of cloud droplets: A model study. *Atmos. Res.* 41, 249 – 266.
- KORHONEN, P., M. KULMALA, T. VESALA (1996b): Model simulation of the amount of soluble mass during cloud droplet formation. *Atmos. Environ.* 30, 1773 – 1785.
- KOTCHENRUTHER, R. A., P. V. HOBBS (1998): Humidification factors of aerosols from biomass burning in Brazil. *J. Geophys. Res.* 103 D, 32081 – 32089.
- KRÄMER, L., U. PÖSCHL, R. NIESSNER (2000): Microstructural rearrangement of sodium chloride condensation aerosol particles on interaction with water vapor. *J. Aerosol Sci.* 31, 673 – 685.
- KRÄMER, M. (1993): Unlösliche und gelöste Inhaltsstoffe in Wolkenwasser. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz; erschienen im Shaker Verlag, Aachen.
- KRÄMER, M. (1998): Alteration of atmospheric particle solubility by cloud processing. *J. Aerosol Sci.* 29, S3 – S4.
- KRÄMER, M., N. BELTZ, D. SCHELL, L. SCHÜTZ, C. SPRENGARD-EICHEL, S. WURZLER (2000): Cloud processing of continental aerosol particles: Experimental investigations for different drop sizes. *J. Geophys. Res.* 105 D, 11739 – 11752.

- KULMALA, M., P. KORHONEN, T. VESALA, H.-C. HANSSON, K. NOONE, B. SVENNINGSSON (1996): The effect of hygroscopicity on cloud droplet formation. *Tellus* 48B, 347 – 360.
- ЛАКТИОНОВ¹, А. Г. (1972): Content of matter soluble in water in atmospheric aerosol particles. *Fiz. Atmos. Okeana* VIII, 389 – 395.
- LEE, C.-T., W.-C. HSU (1998): A novel method to measure aerosol water mass. *J. Aerosol Sci.* 29, 827 – 837.
- LEE, C.-T., W.-C. HSU (2000): The measurement of liquid water mass associated with collected hygroscopic particles. *J. Aerosol Sci.* 31, 189 – 197.
- LEE, C.-T., N.-H. LIN, W.-C. HSU, Y.-L. CHANG, S.-Y. CHANG (1999): Local circulation and aerosol water-soluble ions – a case study in Taiwan during Mei-Yu season. *Chemosphere* 38, 425 – 443.
- LEE, Y. L., R. SEQUEIRA (2002): Water-soluble aerosol and visibility degradation in Hong Kong during autumn and early winter, 1998. *Environ. Pollut.* 116, 225 – 233.
- LEINERT, S., A. WIEDENSOHLER (2001): A new system to measure hygroscopic growth factors of one micrometer aerosol particles. *J. Aerosol Sci.* 32, S821 – S822.
- LEVIN, Z., E. GANOR, V. GLADSTEIN (1996): The effects of desert particles coated with sulfate on rain formation in the eastern Mediterranean. *J. Appl. Meteorol.* 35, 1511 – 1523.
- LI, S.-M., C. M. BANIC, W. R. LEAITCH, P. S. K. LIU, G. A. ISAAC, X.-L. ZHOU, Y.-N. LEE (1996): Water-soluble fractions of aerosols and their relations to number size distributions based on aircraft measurements from the North Atlantic Regional Experiment. *J. Geophys. Res.* 101 D, 29111 – 29121.
- LI, S. N., LUNDGREN, D. A. (1997): Effect of clean air core geometry on fine particle contamination and calibration of a virtual impactor. *Aerosol Sci. Tech.* 27, 625 – 635.
- LI, W., P. K. HOPKE (1993): Initial size distributions and hygroscopicity of indoor combustion aerosol particles. *Aerosol Sci. Tech.* 19, 305 – 316.
- LIDE, D. R. (Hrsg.) (1997): *CRC Handbook of chemistry and physics*. 78th Edition. CRC Press, Boca Raton.
- LIEBHABER, F. B., M. LEHTIMÄKI, K. WILLEKE (1991): Low-cost virtual impactor for large-particle amplification in optical particle counters. *Aerosol Sci. Technol.* 15, 208 – 213.
- LIU, B. Y. H., D. Y. H. PUI, K. T. WHITBY, D. B. KITTELSON, Y. KOUSAKA, R. L. MCKENZIE (1978): The aerosol mobility chromatograph: A new detector for sulfuric acid aerosols. *Atmos. Environ.* 12, 99 – 104.
- LIU, B. Y. H., Z. Q. ZHANG, T. H. KUEHN (1989): A numerical study of inertial errors in anisokinetic sampling. *J. Aerosol Sci.* 20, 367-380.
- LOO, B. W., C. P. CORK (1988): Development of high efficiency virtual impactors. *Aerosol Sci. Technol.* 9, 167 – 176.

¹ ЛАКТИОНОВ, А. Г. (1972): Содержание растворимых в воде веществ в частицах атмосферного аэрозоля. *Физ. Атмос. Океана* VIII, 389 – 395.

- LOO, B. W., J. M. JAKLEVIC, F. S. GOULDING (1976): Dichotomous virtual impactors for large scale monitoring of airborne particulate matter. *In: Fine particles: aerosol generation, measurement, sampling and analysis.* LIU, B. Y. H. (Hrsg.), Academic Press, New York, 311 – 350.
- MALM, W. C., D. E. DAY (2001): Estimates of aerosol species scattering characteristics as a function of relative humidity. *Atmos. Environ.* 35, 2845 – 2860.
- MALM, W. C., S. M. KREIDENWEIS (1997): The effects of models of aerosol hygroscopicity on the apportionment of extinction. *Atmos. Environ.* 31, 1965 – 1976.
- MALVESTUTO, V., S. ASCOLI (2001): A deliquescence model for alkali halide nuclei. *Meteorol. Z.* 10, 37 – 43.
- MARPLE, V. A., C. M. CHIEN (1980): Virtual impactors: a theoretical study. *Environ. Sci. Technol.* 14, 976 – 984.
- MARPLE, V. A., K. L. RUBOW, B. A. OLSEN (1993): Inertial, gravitational, centrifugal, and thermal collection techniques. *In: Aerosol measurement. Principles, techniques and applications.* WILLEKE, K., P. A. BARON (Hrsg.), Van Nostrand Reinhold, New York, 206 – 232.
- MARTINSSON, B. G., H.-C. HANSSON, L. ASKING, S.-I. CEDERFELT (1992): A relative humidity processing method for the sampling of aerosol particles with low growth-ability. *Tellus* 44B, 632 – 644.
- MABLING, A., A. WIEDENSOHLER, B. BUSCH (1999): Hygroscopic growth of aerosol particles in the Southern Atlantic Ocean and Indian Ocean. *J. Aerosol Sci.* 30, S837 – S838.
- MATTHIAS-MASER, S. (1992): Entwicklung einer Methode zur Identifizierung von biologischen Aerosolpartikeln mit Radius $r > 0.2 \mu\text{m}$ zur Bestimmung ihrer atmosphärischen Größenverteilung. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- McFARLAND, A. R., H. GONG, A. MUYSHONDT, W. B. WENTE, N. K. ANAND (1997): Aerosol deposition in bends with turbulent flow. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3371 – 3377.
- McINNES, L. M., P. L. QUINN, D. S. COVERT, T. L. ANDERSON (1996): Gravimetric analysis, ionic composition, and associated water mass of the marine aerosol. *Atmos. Environ.* 30, 869 – 884.
- MCMURRY, P. H., M. LITCHY, P. F. HUANG, X. CAI, B. J. TURPIN, W. D. DICK, A. HANSON (1996): Elemental composition and morphology of individual particles separated by size and hygroscopicity with the TDMA. *Atmos. Environ.* 30, 101 – 108.
- MCMURRY, P. H., M. R. STOLZENBURG (1989): On the sensitivity of particle size to relative humidity for Los Angeles aerosols. *Atmos. Environ.* 23, 497 – 507.
- MÉSZÁROS, A., E. MÉSZÁROS (1989): Sulfate formation on elemental carbon particles. *Aerosol Sci. Tech.* 10, 337 – 342.
- MÉSZÁROS, E. (1968): On the size distribution of water soluble particles in the atmosphere. *Tellus* 20, 443 – 448.
- MOSSOP, S. C. (1963): Stratospheric particles at 20 km. *Nature* 199, 325 – 326.

- NAOE, H., K. OKADA (2001): Mixing properties of submicrometer aerosol particles in the urban atmosphere – with regard to soot particles. *Atmos. Environ.* 35, 5765 – 5772.
- NEUSÜB, C., H. WEX, W. BIRMILI, A. WIEDENSOHLER, C. KOZIAR, B. BUSCH, E. BRÜGGEMANN, T. GNAUK, M. EBERT, D. S. COVERT (2002): Characterization and parameterization of atmospheric aerosol number-, mass-, and chemical-size distributions in central Europe. *J. Geophys. Res.* 107 D, LAC 9-1 – LAC 9-13.
- NOVICK, V. J., J. L. ALVAREZ (1987): Design of a multistage virtual impactor. *Aerosol Sci. Tech.* 6, 63 – 70.
- NOVOTNÝ, P., O. SÖHNEL (1988): Densities of binary aqueous solutions of 306 inorganic substances. *J. Chem. Eng. Data* 33, 49 – 55.
- OCHS, H. T., D. F. GATZ (1980): Short communication on water solubility of atmospheric aerosols. *Atmos. Environ.* 14, 615 – 616.
- OKADA, K. (1983a): Volume fraction of water-soluble material in individual aerosol particles. *J. Aerosol Sci.* 14, 301 – 302.
- OKADA, K. (1983b): Nature of individual hygroscopic particles in the urban atmosphere. *J. Meteorol. Soc. Japan* 61, 727 – 736.
- OKADA, K. (1985): Number-size distribution and formation process of submicrometer sulfate-containing particles in the urban atmosphere of Nagoya. *Atmos. Environ.* 19, 743 – 757.
- OKADA, K., R. M. HITZENBERGER (2001): Mixing properties of individual submicrometer aerosol particles in Vienna. *Atmos. Environ.* 35, 5617 – 5628.
- ORR, C., F. K. HURD, W. J. CORBETT (1958): Aerosol size and relative humidity. *J. Colloid Sci.* 13, 472 – 482.
- PAIK, S., J. H. VINCENT (2002): Aspiration efficiency for thin-walled nozzles facing the wind and for very high velocity ratios. *J. Aerosol Sci.* 33, 707 – 720.
- Particle Measuring Systems (1991): High sensitivity liquid in-situ sensor PMS model HSLIS-S100. Operating and servicing manual. Particle Measuring Systems Boulder/Colorado.
- PARUNGO, F., C. NAGAMOTO, M.-Y. ZHOU, A. D. A. HANSEN, J. HARRIS (1994): Aeolian transport of aerosol black carbon from China to the ocean. *Atmos. Environ.* 28, 3251 – 3260.
- PENG, C., C. K. CHAN (2001): The water cycles of water-soluble organic salts of atmospheric importance. *Atmos. Environ.* 35, 1183 – 1192.
- PILACINSKI, W., J. RUUSKANEN, C. C. CHIEN, M. J. PAN, K. WILLEKE (1990): Size-fractionating aerosol generator. *Aerosol Sci. Tech.* 13, 450 – 458.
- PILAT, M. J., R. J. CHARLSON (1966): Theoretical and optical studies of humidity effects on the size distribution of a hygroscopic aerosol. *J. Rech. Atmos.* 2, 166 – 170.
- PINCUS, R., M. B. BAKER (1994): Effect of precipitation on the albedo susceptibility of clouds in the marine boundary layer. *Nature* 372, 250 – 252.

- PITCHFORD, M. L., P. H. MCMURRY (1994): Relationship between measured water vapor growth and chemistry of atmospheric aerosol for Grand Canyon, Arizona, in winter 1990. *Atmos. Environ.* 28, 827 – 839.
- POTUKUCHI, S., A. S. WEXLER (1995): Identifying solid-aqueous phase transitions in atmospheric aerosols – I. Neutral-acidity solutions. *Atmos. Environ.* 29, 1663 – 1676.
- PRENDES, P., J. M. ANDRADE, P. LÓPEZ-MAHÍA, D. PRADA (1999): Source apportionment of inorganic ions in airborne urban particles from Coruña city (N. W. of Spain) using positive matrix factorization. *Talanta* 49, 165 – 178.
- PRUPPACHER, H. R., R. JAENICKE (1995): The processing of water vapor and aerosols by atmospheric clouds, a global estimate. *Atmos. Res.* 38, 283 – 295.
- PRUPPACHER, H. R., J. D. KLETT (1997): *Microphysics of clouds and precipitation*. Second revised and enlarged edition with an introduction to cloud chemistry and cloud electricity. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- PUI, D. Y. H., F. ROMAY-NOVAS, B. Y. H. LIU (1987): Experimental study of particle deposition in bends of circular cross section. *Aerosol Sci. Tech.* 7, 301 – 315.
- RADER, D. J., P. H. MCMURRY (1986): Application of the tandem differential mobility analyzer to studies of droplet growth or evaporation. *J. Aerosol Sci.* 17, 771 – 787.
- RAMASWAMY, V., O. BOUCHER, J. HAIGH, D. HAUGLUSTAINE, J. HAYWOOD, G. MYHRE, T. NAKIJIMA, G. Y. SHI, S. SOLOMON, R. BETTS, R. CHARLSON, C. CHUANG, J. S. DANIEL, A. DEL GENIO, R. VAN DORLAND, J. FEICHTER, J. FUGLESTVEDT, P. M. DE F. FORSTER, S. J. GHAN, A. JONES, J. T. KIEHL, D. KOCH, C. LAND, J. LEAN, U. LOHMANN, K. MINSCHWANER, J. E. PENNER, D. L. ROBERTS, H. RODHE, G. J. ROELOFS, L. D. ROTSTAYN, T. L. SCHNEIDER, U. SCHUMANN, S. E. SCHWARTZ, M. D. SCHWARZKOPF, K. P. SHINE, S. SMITH, D. S. STEVENSON, F. STORDAL, I. TEGEN, Y. ZHANG (2001): Radiative forcing of climate change. *In: Climate change 2001: The scientific basis*. HOUGHTON, J. T., Y. DING, D. J. GRIGGS, M. NOGUER, P. J. VAN DER LINDEN, X. DAI, K. MASKELL, C. A. JOHNSON (Hrsg.), Cambridge University Press, Cambridge, 349 – 416.
- REPONEN, T., K. WILLEKE, V. ULEVICIUS, A. REPONEN, S. A. GRINSHPUN (1996): Effect of relative humidity on the aerodynamic diameter and respiratory deposition of fungal spores. *Atmos. Environ.* 30, 3967 – 3974.
- RICHARDSON, C. B., J. F. SPANN (1984): Measurement of the water cycle in a levitated ammonium sulfate particle. *J. Aerosol Sci.* 15, 563 – 571.
- ROGERS, C. F., J. G. WATSON, D. DAY, R. G. ORALTAY (1998): Real-time liquid water mass measurement for airborne particulates. *Aerosol Sci. Tech.* 29, 557 – 562.
- SAXENA, P., L. M. HILDEMAN (1996): Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *J. Atmos. Chem.* 24, 57 – 109.
- SAXENA, P., L. M. HILDEMAN, P. H. MCMURRY, J. H. SEINFELD (1995): Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles. *J. Geophys. Res.* 100 D, 18755 – 18770.

- SCHWARTZ, S. E. (1996): The whitehouse effect – shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: An overview. *J. Aerosol Sci.* 27, 359 – 382.
- SCHWARZENBOECK, A., J. HEINTZENBERG, S. MERTES (2000): Incorporation of aerosol particles between 25 and 850 nm into cloud elements: Measurements with a new complementary sampling system. *Atmos. Res.* 52, 241 – 260.
- SEKIGAWA, K. (1983): Estimation of the volume fraction of water soluble material in sub-micron aerosols in the atmosphere. *J. Meteor. Soc. Japan* 61, 359 – 366.
- SHULMAN, M. L., M. C. JACOBSON, R. J. CHARLSON, R. E. SYNOVEC, T. E. YOUNG (1996): Dissolution behavior and surface tension of organic compounds in nucleating cloud droplets. *Geophys. Res. Lett.* 23, 277 – 280.
- SIOUTAS, C., P. KOUTRAKIS, B. A. OLSON (1994): Development and evaluation of a low cutpoint virtual impactor. *Aerosol Sci. Tech.* 21, 223 – 235.
- SLOANE, C. S. (1984): Optical properties of aerosols of mixed composition. *Atmos. Environ.* 18, 871 – 878.
- SPANN, J. F., C. B. RICHARDSON (1985): Measurement of the water cycle in mixed ammonium acid sulfate particles. *Atmos. Environ.* 19, 819 – 825.
- SPEER, R. E., H. M. BARNES, R. BROWN (1997): An instrument for measuring the liquid water content of aerosols. *Aerosol Sci. Tech.* 27, 50 – 61.
- SPRENGARD-EICHEL, C. (1998): Die wasserlösliche Fraktion atmosphärischer Aerosolpartikel: Anteil und Zusammensetzung im Radiusbereich 0.2 bis 2.0 μm . Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz; erschienen im Shaker Verlag, Aachen.
- STEVENS, D. C. (1986): Review of aspiration coefficients of thin-walled sampling nozzles. *J. Aerosol Sci.* 17, 729 – 743.
- STIEFEL, E. (1970): Einführung in die numerische Mathematik. B. G. Teubner, Stuttgart.
- STRATMANN, F., D. ORSINI, T. KAUFFELDT (1997): Inversion algorithm for TDMA measurements. *J. Aerosol Sci.* 28, S701– S702.
- SUTHERLAND, W. (1893): The viscosity of gases and molecular force. *Phil. Mag.* [5] 36, 507 – 531.
- SVENNINGSSON, B., H.-C. HANSSON, B. MARTINSSON, A. WIEDENSOHLER, E. SWIETLICKI, S. I. CEDERFELT, M. WENDISCH, K. N. BOWER, T. W. CHOUARTON, R. N. COLVILE (1997): Cloud droplet nucleation scavenging in relation to the size and hygroscopic behaviour of aerosol particles. *Atmos. Environ.* 31, 2463 – 2475.
- SVENNINGSSON, B., H.-C. HANSSON, A. WIEDENSOHLER, K. NOONE, J. OGREN, A. HALLBERG, R. COLVILE (1994): Hygroscopic growth of aerosol particles and its influence on nucleation scavenging in cloud: Experimental results from Kleiner Feldberg. *J. Atmos. Chem.* 19, 129 – 152.
- SVENNINGSSON, B., H.-C. HANSSON, A. WIEDENSOHLER, J. A. OGREN, K. J. NOONE, A. HALLBERG (1992): Hygroscopic growth of aerosol particles in the Po Valley. *Tellus* 44B, 556 – 569.

- SWIETLICKI, E., ZHOU, J., BERG, O. H., MARTINSSON, B. G., FRANK, G., CEDERFELT, S. I., DUSEK, U., BERNER, A., BIRMILI, W., WIEDENSOHLER, A., YUSKIEWICZ, B., BOWER, K. N. (1999): A closure study of sub-micrometer aerosol particle hygroscopic behaviour. *Atmos. Res.* 50, 205 – 240.
- SWIETLICKI, E., ZHOU, J., COVERT, D. S., HÄMERI, K., BUSCH, B., VÄKEVA, M., DUSEK, U., BERG, O. H., WIEDENSOHLER, A., AALTO, P., MÄKELÄ, J., MARTINSSON, B. G., PAPASPIROPOULOS, G., MENTES, B., FRANK, G., STRATMANN, F. (2000): Hygroscopic properties of aerosol particles in the north-eastern Atlantic during ACE-2. *Tellus* 52B, 201 – 227.
- TANAKA, T. (1980): Ice nucleating activity and the mode of action of volcanic ash ejected from Mt. Usu in Hokkaido. An improved method to remove hygroscopic materials collected on a membrane filter. *Papers Meteorol. Geophys.* 31, 153 – 171.
- TANG, I. N. (1976): Phase transformation and growth of aerosol particles composed of mixed salts. *J. Aerosol Sci.* 7, 361 – 371.
- TANG, I. N. (2000): Phase transformation and growth of hygroscopic aerosols. *In: Aerosol chemical processes in the environment.* SPURNY, K. R., D. HOCHRÄINER (Hrsg.), CRC Press, Boca Raton, 61 – 79.
- TANG, I. N., H. R. MUNKELWITZ (1984): An investigation of solute nucleation in levitated solution droplets. *J. Colloid Interface Sci.* 98, 430 – 438.
- TANG, I. N., H. R. MUNKELWITZ (1994): Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance. *J. Geophys. Res.* 99 D, 18801 – 18808.
- TEN BRINK, H. M., J. P. VEEFKIND (1995): Humidity dependence of the light-scattering by ammonium nitrate. *J. Aerosol Sci.* 26, S553 – S554.
- THOMSON, W. (1870): On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *Proc. Royal Soc. Edinburgh*, 63 – 68.
- TRAKUMAS, S., A. JUOZAITIS, G. BUZORIUS, A. GIRGŽDYS, V. ULEVIČIUS (1995): Investigations of hygroscopical properties of atmospheric aerosol particle. *J. Aerosol Sci.* 26, S371 – S372.
- TSCHIRSCH, J., B. BUSCH, C. L. FOGH (1997): Measurements of concentration, size distribution and hygroscopicity of Munich winter aerosol. *J. Aerosol Sci.* 28, S209 – S210.
- TURNER, J. R., S. V. HERING (1987): Greased and oiled substrates as bounce-free impaction surfaces. *J. Aerosol Sci.* 18, 215 – 224.
- TWOMEY, S. (1953): The identification of individual hygroscopic particles in the atmosphere by a phase-transition method. *J. Appl. Phys.* 24, 1099 – 1102.
- TWOMEY, S. (1954): The composition of hygroscopic particles in the atmosphere. *J. Meteorol.* 11, 334 – 338.
- TWOMEY, S. (1965): Size measurements of natural cloud nuclei. *J. Rech. Atmos.* 2, 113 – 119.
- TWOMEY, S. (1972): Measurements of the size of natural cloud nuclei by means of nuclepore filters. *J. Atmos. Sci.* 29, 318 – 321.

- TWOMEY, S. (1974): Pollution and the planetary albedo. *Atmos. Environ.* 8, 1251 – 1256.
- TWOMEY, S. (1977): The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds. *J. Atmos. Sci.* 34, 1149 – 1152.
- VARGA, B., G. KISS, I. GANSZKY, A. GELENCSEI, Z. KRIVACSY (2001): Isolation of water-soluble organic matter from atmospheric aerosol. *Talanta* 55, 561 – 572.
- VINCENT, J. H., D. C. STEVENS, D. MARK, M. MARSHALL, T. A. SMITH (1986): On the aspiration characteristics of large-diameter thin-walled aerosol sampling probes. *J. Aerosol Sci.* 17, 211 – 224.
- VIRKKULA, A., R. VAN DINGENEN, F. RAES, J. HJORTH (1999): Hygroscopic properties of aerosol formed by oxidation of limonene, α -pinene, and β -pinene. *J. Geophys. Res.* 104 D, 3569 – 3579.
- WANG, H., D. SHOOTER (2001): Water soluble ions of atmospheric aerosol in three New Zealand cities; seasonal changes and sources. *Atmos. Environ.* 35, 6031 – 6040.
- WARNECK, P. (2000): *Chemistry of the natural atmosphere*. Second edition. Academic Press, San Diego.
- WEINGARTNER, E., H. BURTSCHER, U. BALTENSBERGER (1997): Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles. *Atmos. Environ.* 31, 2311 – 2327.
- WEINGARTNER, E., M. GYSEL, U. BALTENSBERGER (2002): Hygroscopicity of aerosol particles at low temperatures. 1. New low temperature H-TDMA instrument: Setup and first applications. *Environ. Sci. Tech.* 36, 55 – 62.
- WEINGARTNER, E., S. NYEKI, U. BALTENSBERGER (1999): Seasonal and diurnal variation of aerosol size distributions ($10 < d < 750$ nm) at a high-alpine site (Jungfraujoch 3580 m asl). *J. Geophys. Res.* 104 D, 26809 – 26820.
- WEST, J. J., C. PILINIS, A. NENES, S. N. PANDIS (1998): Marginal direct climate forcing by atmospheric aerosols. *Atmos. Environ.* 32, 2531 – 2542.
- WEXLER, A. S., Z. GE (1998): Hydrophobic particles can activate at lower relative humidity than slightly hygroscopic ones: A Köhler theory incorporating surface fixed charge. *J. Geophys. Res.* 103 D, 6083 – 6088.
- WEXLER, A. S., J. H. SEINFELD (1991): Second-generation inorganic aerosol model. *Atmos. Environ.* 25A, 2731 – 2748.
- WINKLER, P. (1969): Untersuchungen über das Größenwachstum natürlicher Aerosolteilchen mit der relativen Feuchte nach einer Wägemethode. *Ann. Meteorol.* 4, 134 – 137.
- WINKLER, P. (1973): The growth of atmospheric aerosol particles as a function of the relative humidity – II. An improved concept of mixed nuclei. *J. Aerosol Sci.* 4, 373 – 387.
- WINKLER, P. (1974a): Die relative Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols in Stoffgruppen. *Meteorol. Rdsch.* 27, 129 – 136.
- WINKLER, P. (1974b): Relative humidity and the adhesion of atmospheric particles to the plates of impactors. *J. Aerosol Sci.* 5, 235 – 240.

- WINKLER, P. (1988): The growth of atmospheric aerosol particles with relative humidity. *Physica Scripta* 37, 223 – 230.
- WINKLER, P., J. HEINTZENBERG, D. S. COVERT (1981): Vergleich zweier Meßverfahren zur Bestimmung der Quellung von Aerosolpartikeln mit der relativen Feuchte. *Meteorol. Rdsch.* 34, 114 – 119.
- WRIGTH, H. L. (1939): Atmospheric opacity at Valentia. *Q. J. Roy. Meteor. Soc.* 66, 66 – 77.
- WU, J. J., D. W. COOPER, R. J. MILLER (1989): Virtual impactor aerosol concentrator for clean room monitoring. *J. Environ. Sci.* 4, 52 – 56.
- WURZLER, S. C., Z. LEVIN, T. G. REISIN (1997): Cloud processing of dust particles and subsequent effects on drop size distributions. *J. Aerosol Sci.* 28, S427 – S428.
- XIONG, J. Q., M. ZHONG, C. FANG, L. C. CHEN, M. LIPPMANN (1998): Influence of organic films on the hygroscopicity of ultrafine sulfuric acid aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3536 – 3541.
- YANG, J. (1999): Condensational growth of atmospheric aerosol particles in an expanding water saturated air flow: numerical optimisation and experiment. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- YOO, S.-H., S.-K. CHAE, B. Y. H. LIU (1996): Influence of particle refractive index on the lower detection limit of light scattering aerosol counters. *Aerosol Sci. Tech.* 25, 1 – 10.
- ZAPPOLI, S., A. ANDRACCHIO, S. FUZZI, M. C. FACCHINI, A. GELENCSEK, G. KISS, Z. KRIVACSY, A. MOLNAR, E. MÉSZÁROS, H.-C. HANSSON, K. ROSMAN, Y. ZEBÜHR (1999): Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas over Europe in relation to their water solubility. *Atmos. Environ.* 33, 2733 – 2743.
- ZHANG, X. Q., P. H. MCMURRY, S. V. HERING, G. S. CASUCCIO (1993): Mixing characteristics and water content of submicron aerosols measured in Los Angeles and at the Grand Canyon. *Atmos. Environ.* 27A, 1593 – 1607.
- ZHOU, J., E. SWIETLICKI, O. H. BERG, P. P. AALTO, K. HÄMERI, E. D. NILSSON, C. LECK (2001): Hygroscopic properties of aerosol particles over the Central Arctic Ocean during summer. *J. Geophys. Res.* 106 D, 32111 – 32123.
- ZHOU, J., E. SWIETLICKI, H.-C. HANSSON, P. ARTAXO (1999): Aerosol particle size distribution and hygroscopic growth in the Amazonian rain forest. *J. Aerosol Sci.* 30, S163 – S164.
- ZISKIND, G., M. FICHMAN, C. GUTFINGER (1995): Resuspension of particulates from surfaces to turbulent flows – review and analysis. *J. Aerosol Sci.* 26, 613 – 644.

A ANHANG

A.1 BISHERIGE MESSUNGEN VON HYGROSKOPISCHEM WACHSTUMSFAKTOR UND WASSERLÖSLICHEM VOLUMENANTEIL

Im Folgenden findet sich eine tabellarische Zusammenstellung von Wachstumsfaktoren und wasserlöslichen Volumenanteilen des atmosphärischen Aerosols. Diese Zusammenstellung ist untergliedert nach den unterschiedlichen Aerosoltypen (Tab. 2). Zur Erstellung dieser Übersicht wurden die Daten von ungefähr sechzig Autoren verwendet. Die Darstellungsweise von Tab. 25 soll durch Tab. 24 an Hand der Wachstumsfaktor-Messungen von ZHOU et al. (2001) und der Messungen des wasserlöslichen Volumenanteils von EICHEL (1998) erläutert werden.

MARITIM/SEMI-MARITIM		90 %	15	35	50	165	maritim
Nordpolarmeer	less		1.19	1.20	1.28	1.26	
ZHOU et al. (2001)	more		1.44	1.59	1.62	1.71	
	seasalt		-	1.90	2.05	2.06	

		400	580	880	1.32 μm	1.88 μm	2.64 μm	3.74 μm	semi-maritim
Hebriden	Typ I	30	0	3	1	7	2	1	
EICHEL (1998)	Typ II	84	51	51	55	59	55	57	
	Typ III	95	95	95	90	90	90	96	
	gesamt	88	73	69	71	69	60	71	

Tab. 24: Erläuterung der Darstellungsweise von Tab. 25

Tab. 25 (Seiten 148 bis 156): Übersicht bisheriger Messungen des hygroskopischen Wachstumsfaktors (erster Teil) und des wasserlöslichen Volumenanteils (zweiter Teil) atmosphärischer Aerosolpartikel, geordnet nach Aerosol- und Partikeltyp; eine Erläuterung der Tabelle findet sich in Tab. 24 sowie in den Spaltenköpfen auf den Seiten 148 und 152

Tab. 25: Wachstumsfaktoren

Messort BEOBACHTER	Feuchte ¹ Partikeltyp ²	<i>trockene Partikeldurchmesser, nm (falls nicht anders angegeben)</i> Wachstumsfaktoren (leere Zelle $\hat{=}$ nicht untersucht; „-“ $\hat{=}$ nicht aufgetreten)						Klassifiz. des Standorts Bemerkungen
MARITIM/SEMI-MARITIM								
Nordpolarmeer ZHOU et al. (2001)	90 %	15	35	50	165			maritim
	<i>less</i>	1.19	1.20	1.28	1.26			
	<i>more</i>	1.44	1.59	1.62	1.71			
	<i>seasalt</i>	–	1.90	2.05	2.06			
Atlantischer Ozean SWIETLICKI et al. (2000)	90 %	35^{ab}	50^{abc}	100^{bc} / 109^a	150^{bc} / 166^a	250^{bc} / 264^a	440^a	maritim ³
	<i>hydrophob</i>	–	1.06	1.03	–	1.00	–	
	<i>less</i>	1.13	1.20	1.16	1.25	1.29	–	
	<i>more</i>	1.61	1.62	1.68	1.72	1.74	1.76	
Indischer Ozean MABLING et al. (1999)	90 %	<i>maritim</i>	150		<i>semi-maritim</i>	150		maritim – semi-maritim
	<i>less</i>		–			1.4		
	<i>more</i>		1.9			1.8		
Pazifischer Ozean BERG et al. (1998b)	89 %	35	50	75	165			maritim
	<i>less</i>	1.30	1.21	1.23	1.21			
	<i>more</i>	1.53	1.57	1.60	1.63			
	<i>seasalt</i>	1.97	1.99	2.03	2.01			
Helgoland B. Busch (1996) ⁴	90 %	35	50	75	110	165	300	semi-maritim
	<i>less</i>	1.07	1.08	1.07	1.07	1.05	1.03	
	<i>more</i>	1.43	1.51	1.58	1.64	1.70	1.74	
Atlantischer Ozean WINKLER (1988)	90 %	< 200	200 – 600	600 – 2000	> 2000			maritim
		1.62	1.58	1.73	1.76			

¹ Falls hier nur ein Wert zu finden ist, bezeichnet der angegebene Wachstumsfaktor die Partikelgröße bei dieser Feuchte im Verhältnis zur quasi-trockenen Partikelgröße. Andernfalls sind die beiden Feuchten angegeben, bei denen aus der jeweiligen Partikelgröße der Wachstumsfaktor ermittelt wird.

² Partikeltyp bezüglich des hygroskopischen Wachstumsfaktors oder der Zusammensetzung, wie vom Autor angegeben; „less“ steht für „less hygroscopic“, „more“ für „more hygroscopic“

³ Gemittelt aus den Stationen Teneriffa (a), Sagres (b) und Schiffsmessungen (c) für rein maritime Luftmassen; der hydrophobe Partikeltyp tritt nur in Teneriffa auf.

⁴ persönliche Mitteilung, 2002

Tab. 25 (Fortsetzung): Wachstumsfaktoren

KONTINENTAL/RURAL

<i>Hohenpeißenberg</i> FERRON et al. (1999)	85 % <i>less</i> <i>more</i>	50 – 250 1.03 1.37							kontinental
<i>Great Dun Fell</i> SWIETLICKI et al. (1999)	90 % <i>less</i> <i>more</i>	35 1.11 1.38	50 1.12 1.44	75 1.11 1.52	110 1.12 1.58	165 1.14 1.64	265 1.15 1.69		rural <i>außerhalb von Wolken</i>
SVENNINGSSON et al. (1997)	<i>less</i> <i>more</i>		1.06 1.34	1.06 1.37	1.03 1.43	1.03 1.47	1.03 1.53		<i>Gesamtaerosol</i>
<i>Grand Canyon</i> ZHANG et al. (1993) PITCHFORD und MCMURRY (1994)	89 % <i>less</i> <i>more</i>	50 1.14 1.36	100 1.17 1.42	200 1.17 1.49	300 1.14 1.51	400 1.07 1.43			kontinental
<i>Kleiner Feldberg, Taunus</i> SVENNINGSSON et al. (1994)	85 % <i>less</i> <i>more</i>	50 1.11 1.34	150 1.04 1.34	300 1.02 1.37					rural <i>außerhalb von Wolken</i>
	<i>less</i> <i>more</i>		1.15 1.40	1.02 1.33	1.01 1.37				<i>in Wolken</i>
<i>Po-Ebene</i> SVENNINGSSON et al. (1992)	85 % <i>less</i> <i>more</i>	30 1.10 1.49	50 1.10 1.49	100 1.11 1.46	150 1.07 1.43	200 1.09 1.44			rural
<i>Deuselbach, Hunsrück</i> WINKLER (1988)	90 %	200 – 2000 1.39	> 2000 1.44						kontinental

FREI TROPOSPHÄRISCH

<i>Jungfrauojoch</i> WEINGARTNER et al. (2002)	85 %	50 1.44	100 1.49	250 1.53					frei troposphärisch
---	-------------	-------------------	--------------------	--------------------	--	--	--	--	---------------------

Tab. 25 (Fortsetzung): Wachstumsfaktoren

URBAN/SEMI-URBAN

<i>Pasadena</i> COCKER III et al. (2001)	89 % <i>hydrophob¹</i> <i>less</i> <i>more</i>	50 1.05 1.12 1.21	150 – 1.1 1.6						urban
<i>München</i> FERRON et al. (1999)	85 % <i>less</i> <i>more</i>	50 – 250 1.00 1.30							urban
<i>Neuherberg bei München</i> FERRON et al. (1999)	85 % <i>less</i> <i>more</i>	50 – 250 1.03 1.33							semi-urban
<i>Neuherberg bei München</i> TSCHIRSCH et al. (1997)	90 % <i>less</i> <i>more</i>	50 1.05 1.36	75 1.02 1.23	110 1.02 1.25	165 1.03 1.29	300 1.02 1.34			semi-urban
<i>Wien</i> HITZENBERGER et al. (1997)	90 %	170 1.49	350 1.46	710 1.50	1.41 µm 1.31	2.83 µm 1.18	5.66 µm 1.12	11.3 µm 1.13	urban ²
<i>Minneapolis</i> MCMURRY et al. (1996)	87 % / 48 % <i>less</i> <i>more</i>	280 – 380 1.04 –	400 – 1.36						urban
<i>Neuherberg bei München</i> BUSCH et al. (1995)	90 % <i>less</i> <i>more</i>	75 1.05 1.40	110 1.02 1.50	165 1.03 1.55					semi-urban <i>aus Grafik entnommen</i>
<i>Vilnius</i> TRAKUMAS et al. (1995)	80 %	33 1.25 – 1.6							semi-urban

¹ bezeichnet an dieser Stelle Partikel, die nicht von Wasser benetzbar sind

² Die hier angegebenen Wachstumsfaktoren wurden aus den bei HITZENBERGER et al. (1997) gemessenen Massenzuwachsfaktoren (dem Massenverhältnis von feuchtem zu trockenem

Aerosol) berechnet als $g_F = \sqrt[3]{\frac{\rho_0}{\rho_w}(g_M - 1) + 1}$ mit g_F dem Größenwachstumsfaktor, $\frac{\rho_w}{\rho_0}$ dem Verhältnis Dichte trockener Partikel zu Dichte Wasser (hier 1.64 als Mittelwert

angenommen) und g_M dem Massenzuwachsfaktor.

Tab. 25 (Fortsetzung): Wachstumsfaktoren

<i>Los Angeles</i> MCMURRY und STOLZENBURG (1989) ZHANG et al. (1993)	89 % <i>less</i> <i>more</i>	50 1.03 1.14	200 1.02 1.23	400 1.04 1.63	500 1.07 1.59		urban
<i>Hamburg</i> COVERT et al. (1991)	90 % / 20 % <i>less</i> <i>more</i>	110 1.02 1.36					semi-urban <i>aus Grafik entnommen</i>
<i>Hamburg</i> WINKLER (1988)	90 %	< 200 1.50	200 – 2000 1.39	> 2000 1.38			semi-urban
<i>Tsukuba</i> SEKIGAWA (1983)	80 %	40 1.3					semi-urban <i>aus Grafik entnommen</i>
<i>Mainz</i> HÄNEL (1970)	90 %	20 1.51	80 1.66	200 1.70	2 µm 1.72	20 µm 1.72	urban
<i>Frankfurt</i> JUNGE (1952a, b)	95 % / 40 %	20 – 200 1.20	2 – 6 µm 1.27	2 – 26 µm 1.49			semi-urban

SPEZIALFÄLLE

<i>südamerikanischer Regenwald</i> ZHOU et al. (1999)	90 %	< 1 µm 1.2 – 1.4					
<i>Biomassenverbrennung Südamerika</i> KOTCHENRUTHER und HOBBS (1998)	80 % / 30 %	0.3 – 2.5 µm 1.14					
<i>Dieselruß</i> WEINGARTNER et al. (1997)	90 %	52 0.95 – 1.03	73 0.96 – 1.01	108 0.95 – 1.02			<i>aus Grafik entnommen</i>
<i>Sporen</i> REPONEN et al. (1996)	90 % / 30 %	1.7 – 2.8 µm 1.04 – 1.08					
<i>Nahrungszubereitung</i> DUA und HOPKE (1996)	90 %	40 – 330 0.92 – 1.08					<i>aus Grafik entnommen</i>
<i>häusliche Verbrennungsprozesse</i> LI und HOPKE (1993)	99 %	50 1.1 – 2.1	100 1.35 – 2.4	150 1.3 – 2.4	200 1.45 – 1.8	300 1.55 – 1.65	400 1.6 – 1.7 <i>aus Grafik entnommen</i>
<i>Ny Ålesund: Arktis</i> COVERT und HEINTZENBERG (1993)	90 % / 20 % <i>less</i> <i>more</i>	110 1.05 1.44	200 1.05 1.44	310 1.05 1.48			

Tab. 25 (Fortsetzung): wasserlösliche Volumenanteile

Messort BEOBACHTER	Partikeltyp	<i>trockene Partikeldurchmesser, nm (falls nicht anders angegeben)</i> lösliche Volumenanteile (leere Zelle $\hat{=}$ nicht untersucht; „-“ $\hat{=}$ nicht aufgetreten)								Klassifiz. des Standorts Bemerkungen
MARITIM/SEMI-MARITIM										
		15	35	50	165					maritim
Nordpolarmeer	less	31	25	33	27					
ZHOU et al. (2001)	more	82	93	93	99					
	seasalt ¹	–	57	69	69					
Taiwan		250	430	770	1.4 μm	2.5 μm	4.4 μm	7.7 μm	14 μm	semi-maritim
LEE et al. (1999)		57	49	63	51	50	48	44	40	aus Grafik berechnet
Helgoland	Typ I	400	580	880	1.32 μm	1.88 μm	2.64 μm	3.74 μm		semi-maritim
EICHEL (1998)	Typ II	30	0	3	1	7	2	1		
	Typ III	84	51	51	55	59	55	57		
	gesamt	95	95	95	90	90	90	96		
		88	73	69	71	69	60	71		
Helgoland		35	50	75	110	165	300			semi-maritim
B. Busch (1996) ²	more	54	61	67	76	83	88			
Pazifischer Ozean		< 1 μm								maritim
MCINNES et al. (1996)		60								grobe Abschätzung
Petten, Niederlande		150	300	650	1.4 μm	3.0 μm	6.4 μm			semi-maritim
BRUNNEMANN et al. (1996)		27	49	65	68	62	51			aus Grafik abgeschätzt
Petten, Niederlande		150 – 320	320 – 680	680 – 1400						semi-maritim
KHLYSTOV et al. (1996)		62	65	68						aus Grafik entnommen
Atlantischer Ozean		200 – 600	600 – 2000	> 2000						maritim
WINKLER (1988)		90	88	92						
Chesapeake Bay		< 100								semi-maritim
TWOMEY (1965, 1972)		90 – 100								³

¹ Auf Grund der abweichenden chemischen Zusammensetzung des Seesalzes im Vergleich zum übrigen Aerosol sind diese Werte wahrscheinlich nicht zuverlässig.

² persönliche Mitteilung, 2002

³ Messungen in Chesapeake Bay/Maryland und Robertson, New South Wales; die Zahlenwerte wurden von PRUPPACHER und KLETT (1997) übernommen.

Tab. 25 (Fortsetzung): wasserlösliche Volumenanteile

KONTINENTAL/RURAL

<i>Hohenpeißenberg</i>		50 – 250								kontinental
FERRON et al. (1999)	<i>less</i>	3								
	<i>more</i>	52								
<i>Taiwan</i>		250	430	770	1.4 µm	2.5 µm	4.4 µm	7.7 µm	14 µm	rural
LEE et al. (1999)		54	49	57	56	45	37	42	61	aus Grafik berechnet
<i>Great Dun Fell</i>		35	50	75	110	165	265			rural
SWIETLICKI et al. (1999)	<i>less</i>	11	11	9	9	11	12			außerhalb von Wolken
	<i>more</i>	47	50	59	66	73	81			
	<i>gesamt</i>	34	36	40	48	58	67			aus Daten abgeschätzt

SVENNINGSSON et al. (1997)	<i>less</i>		5	4	2	2	2			Gesamtaerosol
	<i>more</i>		35	37	43	47	54			
	<i>gesamt</i>		28	30	36	42	50			aus Daten abgeschätzt

<i>Aspvreten, Schweden</i>		< 1.5 µm								kontinental
ZAPPOLI et al. (1999)		69								aus Daten berechnet

<i>K-puszt, Ungarn</i>		< 1.5 µm								kontinental
ZAPPOLI et al. (1999)		63								aus Daten berechnet

<i>Kleiner Feldberg, Taunus</i>		380	560	860	1.28 µm	1.82 µm	2.58 µm	3.68 µm		rural
EICHEL (1998)	<i>Typ I</i>	22	1	3	0	2	3	6		
	<i>Typ II</i>	83	51	56	53	52	56	59		
	<i>Typ III</i>	95	94	94	89	89	90	95		
	<i>gesamt</i>	82	64	63	66	62	66	74		

<i>Flugmessung über Nordamerika</i>		Ges.aerosol								rural – semi-maritim
LI et al. (1996)		69								niedrige Flughöhen

<i>Kleiner Feldberg, Taunus</i>		<i>getrocknete Wolkentropfen</i>			85 – 950	<i>interstitiell</i>	30 – 950			rural
HALLBERG et al. (1994)	<i>insoluble</i>				0		0			Partikelklassen willkürlich eingeteilt
	<i>part. soluble</i>				85		75			
	<i>soluble</i>				100		100			

<i>Grand Canyon</i>		100	200	300	350	400				kontinental
PITCHFORD und MCMURRY (1994)	<i>less</i>	16	18	14	7	6				
	<i>more</i>	44	48	50	59	60				

Tab. 25 (Fortsetzung): wasserlösliche Volumenanteile

		50	150	300	rural
	<i>less</i>	14	4	2	<i>außerhalb von Wolken</i>
<i>Kleiner Feldberg, Taunus</i>	<i>more</i>	53	48	51	
SVENNINGSSON et al. (1994)	<i>gesamt</i>	28	28	33	<i>aus Daten abgeschätzt</i>
	<i>less</i>	20	2	1	<i>in Wolken</i>
	<i>more</i>	66	46	51	
	<i>gesamt</i>	36	14	8	<i>aus Daten abgeschätzt</i>
<i>Po-Ebene</i>		30 – 200			rural
SVENNINGSSON et al. (1992)	<i>less</i>	7			
	<i>more</i>	43			
<i>Po-Ebene</i>		< 12 µm			rural
FUZZI et al. (1988)		64			
<i>Deuselbach, Hunsrück</i>		200 – 2000	> 2000		kontinental
WINKLER (1974a, 1988)		75	46		
<i>North Bay, Ontario</i>		unbek.			rural
ISAAC und DAUM (1987)		37 – 80			¹
<i>FREI TROPOSPHÄRISCH</i>					
<i>Jungfraujoch</i>		50	100	250	frei-troposphärisch
WEINGARTNER et al. (2002)		79	86	91	
<i>Flugzeugmessungen über Asien</i>		320	800		frei-troposphärisch
ЛАКТИОНОВ ² (1972)		< 25	> 25		

¹ Werte wurden PRUPPACHER und KLETT (1997) entnommen.

² ЛАКТИОНОВ (1972)

Tab. 25 (Fortsetzung): wasserlösliche Volumenanteile

URBAN/SEMI-URBAN

<i>Tsukuba</i>		50	80	150	300				semi-urban
NAOE und OKADA (2001)		32	49	60	53				¹
<i>Wien</i>		200 – 700	700 – 1400						urban
OKADA und HITZENBERGER (2001)		96	81						
<i>München</i>		50 – 250							urban
FERRON et al. (1999)		<i>less</i>	0						
		<i>more</i>	40						
<i>Neuherberg bei München</i>		50 – 250							semi-urban
FERRON et al. (1999)		<i>less</i>	3						
		<i>more</i>	45						
<i>San Pietro Capofiume, Italien</i>		< 1.5 µm							semi-urban
ZAPPOLI et al. (1999)		59							aus Daten berechnet
<i>Mainz</i>		380	580	880	1.30 µm	1.86 µm	2.64 µm	3.74 µm	semi-urban
EICHEL (1998)		<i>Typ I</i>	28	2	1	0	5	1	5
		<i>Typ II</i>	84	51	52	57	57	52	54
		<i>Typ III</i>	95	94	94	90	90	90	96
		<i>gesamt</i>	83	62	62	67	63	61	73
<i>Kyoto</i>		560	870	1.6 µm	2.7 µm	4.2 µm	6.1 µm	8.8 µm	semi-urban
KASAHARA et al. (1996)		79	76	70	58	50	44	38	aus Grafik entnommen
<i>Rolla, Missouri</i>		200	300	400					semi-urban
ALOFS et al. (1989)		55	52	58					aus Grafik entnommen
<i>Hamburg</i>		< 200	200 – 2000	> 2000					semi-urban
WINKLER (1988)		45	64	47					
<i>Helwan, Ägypten</i>		Trockendeposition							semi-urban
EL GHANDOUR et al. (1983)		10 – 30							
<i>Nagoya und Yokkaichi</i>		60 – 200	200 – 700						urban
OKADA (1983a, b)		79	89						berechnet aus Grafik

¹ berechnet unter der Annahme von 50 % löslichen Volumenanteils in der dort angegebenen gemischten Partikelfraktion

Tab. 25 (Fortsetzung): wasserlösliche Volumenanteile

<i>Tsukuba</i> SEKIGAWA (1983)	50 25	60 35	80 50	100 60	150 65	200 70	semi-urban <i>aus Grafik entnommen</i>
<i>Champaign, Illinois</i> OCHS und GATZ (1980)	> 4.6 µm 30						semi-urban
<i>Budapest</i> MÉSZÁROS (1968)	< 280 17	280 – 600 7	> 600 2				semi-urban

SPEZIALFÄLLE

<i>Raumluftfilter</i> HOFFMANN et al. (1997)	Ges.aerosol 25						
<i>Nahrungszubereitung</i> DUA und HOPKE (1996)	50 – 240 8 – 92						<i>aus Grafik entnommen</i>
<i>häusliche Verbrennungsprozesse</i> LI und HOPKE (1993)	150 – 400 60	50 – 350 54	50 – 400 58	15 – 100 37			<i>aus Grafik entnommen</i>
<i>Ny Ålesund: arktisches Aerosol</i> COVERT und HEINTZENBERG (1993)		110 – 310					arktisches Aerosol
	<i>less</i>	10					
	<i>more</i>	80					

A.2 TRANSMISSION DER SAMMELSTRECKE

Um repräsentative Aerosolmessungen durchzuführen zu können, ist eine Abschätzung der durch die Probenahmeverrichtung verursachten Fehler notwendig.

Schon sehr früh erkannte man (BRADY und TOUZALIN, 1911), dass diese Fehler generell nicht zu vernachlässigen sind. Anfangs beschäftigte man sich mit Trägheits- und Gravitationseinflüssen, später kam die Betrachtung von Störungen z. B. durch diffusive, elektrostatische und thermophoretische Prozesse hinzu.

BROCKMAN (1993) hat einen Formelsatz zur Abschätzung dieser Verluste aus der Literatur zusammengetragen, der hier zur Anwendung kommen soll.

Sämtliche angegebenen Effizienzen sind jeweils eine Funktion der Partikelgröße. Partikelkonzentrationen beziehen sich auf die Masse des Trägergases. Unter Ausschluss der Partikel-Resuspension (Wiederaufnahme von bereits abgelagertem Material in den Gasstrom; eine umfangreiche Untersuchung zu diesem Thema findet sich z. B. bei ZISKIND et al., 1995) sind – abgesehen von der Aspirationseffizienz – alle Effizienzen kleiner oder gleich 1.

Sofern nicht anders angegeben, sind sämtliche Berechnungen für Normaldruck (1013 hPa) und Normaltemperatur (20 °C) durchgeführt.

Die Gesamt-Sammeleffizienz η_{sample} einer Sammelstrecke bestimmt sich nach BROCKMAN (1993) als Produkt der Sammeleffizienzen der einzelnen Abschnitte:

$$\eta_{sample} = \prod_{flow\ elements, mechanisms} \eta_{flow\ element, mechanism} \quad (2.1)$$

Hierbei ist: $\eta_{flow\ element, mechanism}$ Effizienz des jeweiligen Elements unter Berücksichtigung des entsprechenden Mechanismus

$\eta_{flow\ element, mechanism}$ ist das Verhältnis von der Partikelkonzentration, die aus einem Element herauskommt, zu der Partikelkonzentration, die in das entsprechende Element hineingelangt ist, wobei die Abscheidung durch den jeweils spezifizierten Mechanismus erfolgt ist.

Die Effizienzen unterscheiden sich in Aspirations- und Transporteffizienzen. Unter der Aspirationseffizienz versteht man das Verhältnis der Partikelkonzentration in dem Trägergas, das den Einlass passiert, zu der Partikelkonzentration in dem Außengas. Die Aspirationseffizienz

kann also sowohl größer als auch kleiner 1 sein. Die verschiedenen Transmissionseffizienzen werden im Folgenden erläutert.

A.2.1 STRÖMUNGSKENNZAHLEN

Der Übersichtlichkeit halber sollen hier die charakteristischen Größen einer Strömung, die im weiteren verwendet werden, zusammengestellt werden.

Reynoldszahl und Turbulenz der Strömung

Die Reynoldszahl ist ein Maß für die Turbulenz einer Strömung. Mit ihrer Hilfe erschließt sich sofort, dass die hier betrachteten Strömung als turbulent anzusehen sind. Im Folgenden werden daher alle betroffenen Gleichungen für den turbulenten und nicht für den laminaren Fall ausgeführt. Die Reynoldszahl wird berechnet als

$$Re = \frac{\rho_g \cdot U_0 \cdot d_R}{\nu} \quad (2.2)$$

mit: ρ_g Gasdichte
 U_0 Strömungsgeschwindigkeit des Gases
 d_R charakteristische Größe des betreffenden Hindernisses (im Folgenden jeweils der Durchmesser des Rohres)
 ν dynamische Viskosität des Gases

Für Luft kann die Viskosität nach BARON und WILLEKE (1993) in Abhängigkeit von der Temperatur basierend auf einem Referenzwert durch die Formel nach SUTHERLAND (1893) angenähert werden als

$$\nu = \nu_0 \cdot \frac{B_1 + B_2}{T + B_2} \cdot \left(\frac{T}{B_1} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.3)$$

mit: $\nu_0 = 1.8203 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ Referenzviskosität
 $B_1 = 293.15 \text{ K}$ empirische Konstanten
 $B_2 = 110.4 \text{ K}$ empirische Konstanten
 T absolute Lufttemperatur

Für die Gasdichte ρ_g (hier immer Luftdichte ρ_L) gilt nach GLÄSER (1996) unter Vernachlässigung des Wasserdampfes:

$$\rho_g \equiv \rho_L = \frac{P \cdot M_a}{Z_R \cdot R_L \cdot T} \quad (2.4)$$

mit: P Luftdruck
 $M_a = 28.9635 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ molare Masse trockener Luft
 Z_R Realgasfaktor
 $R_L = 8.31451 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ Gaskonstante trockener Luft

und

$$Z_R = 1 - \frac{P}{T} \left[a_0 + a_1 (T - T_0) + a_2 (T - T_0)^2 \right] + \frac{P^2}{T^2} b_0 \quad (2.5)$$

mit: $a_0 = 1.58123 \cdot 10^{-6} \frac{\text{K}}{\text{Pa}}$
 $a_1 = -2.9331 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\text{Pa}}$
 $a_2 = 1.1043 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\text{K} \cdot \text{Pa}}$
 $b_0 = 1.83 \cdot 10^{-11} \frac{\text{K}^2}{\text{Pa}^2}$ } empirische Konstanten
 $T_0 = 273.15 \text{ K}$ Referenztemperatur

Stokeszahl

Die Berechnung der Stokeszahl erfolgt als

$$Stk = \frac{\tau \cdot U_0}{d}; \quad \tau = \frac{\rho_p \cdot d^2 \cdot C_c}{18 \cdot \nu} \quad (2.6)$$

mit: τ Relaxationszeit
 ρ_p Partikeldichte
 d Partikeldurchmesser
 C_c Cunningshamsche Gleitkorrektur

Die Cunningshamsche Gleitkorrektur wird von BROCKMAN (1993) angenähert als

$$C_c = 1 + \frac{2 \cdot \lambda}{d} \left[1.142 + 0.558 \cdot \exp\left(\frac{-0.999 \cdot d}{2 \cdot \lambda}\right) \right] \quad (2.7)$$

mit: λ mittlere freie Weglänge.

Diese errechnet sich nach LIDE (1997) in einfachster Version der Gastheorie als

$$\lambda = \frac{k \cdot T}{\pi \cdot \sqrt{2} \cdot P \cdot d_x} \quad (2.8)$$

mit: d_x dem Kollisionsdurchmesser; für Luft ist $d_x = 3.66 \cdot 10^{-10}$ m (LIDE, 1997)
 k Boltzmann-Konstante

Sherwoodzahl, Schmidtzahl und Partikel-Diffusionskoeffizient

Die Sherwoodzahl ist ein dimensionsloses Maß für den diffusiven Massentransfer.

$$Sh = 0.0118 \cdot Re^{7/8} \cdot Sc^{1/3} \quad (2.9)$$

$$Sc = \frac{\nu}{\rho_g \cdot D}; \quad D = \frac{k \cdot T \cdot C_c}{3\pi \cdot \nu \cdot d} \quad (2.10)$$

mit: Sh Sherwoodzahl
 Sc Schmidtzahl
 D Partikel-Diffusionskoeffizient

Gleichgewichts-Fallgeschwindigkeit

Die Gleichgewichts-Fallgeschwindigkeit V_{ts} ist die Geschwindigkeit, der sich die tatsächliche Fallgeschwindigkeit eines Partikels in einem viskosen Medium asymptotisch annähert. Sie ist gegeben als

$$V_{ts} = \frac{\rho_p \cdot d^2 \cdot g \cdot C_c}{18 \cdot \nu} \quad (2.11)$$

mit: g Schwerebeschleunigung

A.2.2 EINLASSEFFIZIENZ

Wie schon oben erwähnt, setzt sich die Effizienz des Einlasssystems aus der Aspirations- und der Transmissionseffizienz zusammen. Die Aspirationseffizienz für isoaxiale Sammlung ist gegeben als

$$\eta_{asp} = 1 + \left(\frac{U_0}{U} - 1 \right) \left(1 - \frac{1}{1 + f_k \cdot Stk} \right) \quad (2.12)$$

mit: U Ansauggeschwindigkeit
 $f_k = 2 + 0.617 \frac{U}{U_0}$ empirisch ermittelte Funktion¹ (BELYAEV und LEVIN, 1972)

Bei der Transmissionseffizienz müssen sowohl Verluste durch Gravitation, als auch durch Trägheit mit einbezogen werden. Die Transmissionseffizienz ist demnach (BROCKMAN, 1993)

$$\eta_{trans} = \underbrace{\exp \left[-4.7 \left(\frac{\sqrt{Stk \cdot \frac{L_i \cdot V_{ts}}{U \cdot d_i}}}{Re^{1/4}} \right)^{3/4} \right]}_{\text{Gravitationseinfluss}} \cdot \underbrace{\exp \left\{ -75 \left[0.09 \left(Stk \cdot \frac{U - U_0}{U_0} \right)^{0.3} \right]^2 \right\}}_{\text{Trägheitseinfluss}} \quad (2.13)$$

mit: L_i Länge des Einlasses
 d_i Durchmesser des Einlasses

A.2.3 TRANSPORTEFFIZIENZ

Die Transporteffizienz wird beeinflusst durch Gravitations-Deposition, Diffusions-Deposition, turbulente Trägheit, Impaktion (Trägheitsdeposition in Kurven), elektrostatische Deposition und thermophoretische Deposition.

Deposition durch Gravitationseinfluss im geraden Rohr

Partikel fallen auf Grund der Schwerkraft aus der Strömung aus und deponieren an der Unterseite des Rohres. Die Effizienz stellt sich dar als

$$\eta_{tube, grav} = \exp \left(- \frac{d_t \cdot L_t \cdot V_{ts} \cdot \sin \Theta_t}{q} \right) \quad (2.14)$$

mit: d_t Innendurchmesser des Rohrs
 L_t Länge des Rohrabschnitts

¹ Neuere Berechnungen von LIU et al. (1989) und von PAIK und VINCENT (2002) bestätigen für einen Bereich von $U_0/U = 0.2$ bis 5 die Ergebnisse von BELYAEV und LEVIN (1972); außerhalb dieses Bereichs müssen andere Formelsätze genutzt werden.

- Θ_t Neigungswinkel des Rohrs (gegen die Vertikale)
 q Volumendurchfluss

Deposition durch Gravitationseinfluss in Rohrbiegungen

Da weder BROCKMAN (1993) noch FISSAN und SCHWIENSTEK (1987) auf dieses Problem eingehen, soll hier eine Näherung für Biegungen berechnet werden. Hierbei werden die zwei benötigten Elemente – der stehende und der liegende Bogen – getrennt betrachtet.

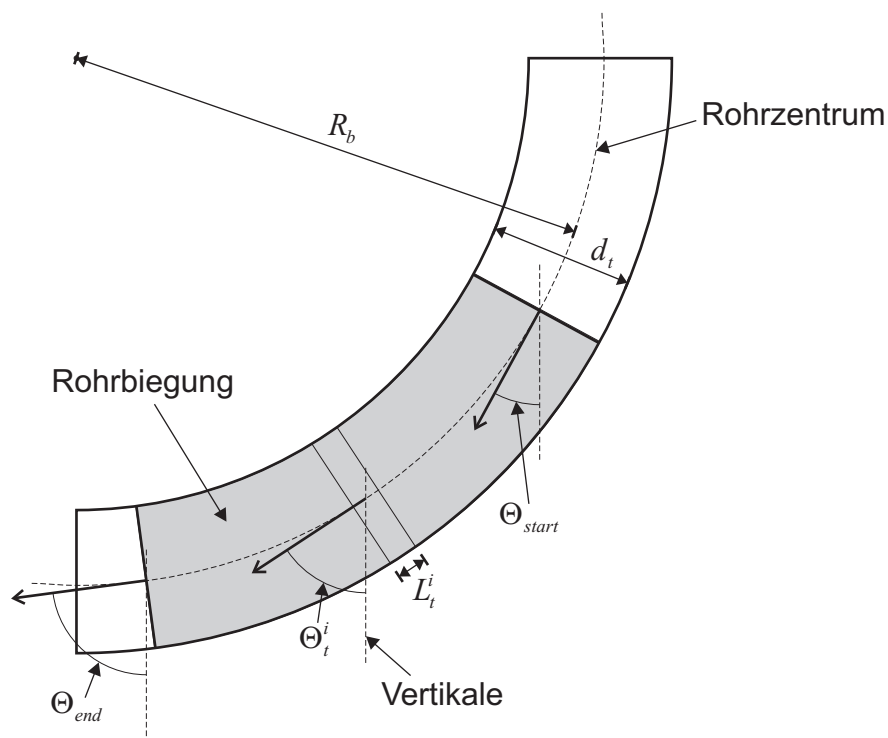


Abb. 44: Schema zur Partikeldeposition durch Gravitation in Rohrbiegungen

Für den stehenden Bogen (Abb. 44) betrachtet man eine Biegung, deren Normalenvektor der Querschnittsfläche – also die Richtung – des Einlasses um Θ_{start} und der des Auslasses um Θ_{end} gegen die Vertikale geneigt sind, wobei $0 \leq \Theta_{start} < \frac{\pi}{2}$ und $0 < \Theta_{end} \leq \frac{\pi}{2}$ gilt.

Man zerlegt diese Biegung in kurze, gerade Rohrabchnitte, die jeweils zueinander geneigt sind. Als Effizienz erhält man dann

$$\eta_{bend, grav} = \prod_{i=0}^n \eta_{tube, grav}^i = \prod_{i=0}^n \exp\left(-\frac{d_t \cdot V_{ts}}{q} \cdot L_t^i \cdot \sin \Theta_t^i\right) \quad (2.15)$$

mit:	i	Laufindex
	n	Anzahl der Rohrabschnitte
	$\eta_{tube, grav}^i$	Effizienz i-ten Rohrabschnittes
	L_t^i	Länge des i-ten Rohrabschnittes
	Θ_t^i	Neigungswinkel des i-ten Rohrabschnittes

Für äquidistante Rohrabschnitte wird

$$L_t^i = \frac{R_b \cdot (\Theta_{end} - \Theta_{start})}{n+1} \quad (2.16)$$

mit:	R_b	Kurvenradius des Rohrzentrum
	Θ_{start}	Winkel des Normalenvektors der Querschnittsfläche des Rohrbeginns zur Horizontalen
	Θ_{end}	Winkel des Normalenvektors der Querschnittsfläche des Rohrabschlusses zur Horizontalen

Damit die Länge der Rohrabschnitte nicht negativ wird, gilt:

$$\Theta_{start} < \Theta_{end} \quad (2.17)$$

Für den Neigungswinkel des entsprechenden Rohrabschnitts Θ_t^i ergibt sich dann

$$\Theta_t^i = \frac{i}{n} \cdot (\Theta_{end} - \Theta_{start}) + \Theta_{start} \quad (2.18)$$

Betrachtet man nun den Grenzwert für $n \rightarrow \infty$, so erhält man

$$\eta_{bend, grav} = \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{i=0}^n \exp\left\{-\frac{d_t \cdot V_{ts}}{q} \cdot \frac{R_b \cdot (\Theta_{end} - \Theta_{start})}{n+1} \cdot \sin\left[\frac{i}{n} \cdot (\Theta_{end} - \Theta_{start}) + \Theta_{start}\right]\right\} \quad (2.19)$$

Dieser Ausdruck vereinfacht sich zu

$$\eta_{bend, grav} = \exp \left[-\frac{d_t \cdot V_{ts} \cdot R_b}{q} (\cos \Theta_{start} - \cos \Theta_{end}) \right] \quad (2.20)$$

Bei dem liegenden Bogen stehen alle betrachteten Querschnittsflächen senkrecht. Daher ist für die Deposition durch Gravitation die gesamte Länge des Rohres maßgeblich. Somit vereinfacht sich die Transmissionseffizienz für den liegenden Bogen zu

$$\eta_{bend, grav} = \exp \left[-\frac{d_t \cdot V_{ts} \cdot R_b}{q} (\Theta_{end} - \Theta_{start}) \right] \quad (2.21)$$

Deposition durch Gravitationseinfluss in einem Konfusor

Ein Konfusor ist ein sich vom Durchmesser D_c zum Durchmesser d_c hin linear verengender Rohrabschnitt der Länge L_c , der um Ψ_c gegen die Horizontale geneigt ist.

Betrachtet man sich Gleichung (2.14), so stellt man fest, dass der Einfluss der Rohrgeometrie charakterisiert wird durch den Term $d_t \cdot L_t \cdot \sin \Theta_t$, also die auf die horizontale Ebene projizierte Längsschnittfläche. Analog dazu ergibt sich also für den Konfusor, bei dem zusätzlich noch die projizierte Fläche der Schräge relevant ist, folgende Gleichung:

$$\eta_{conf, grav} = \exp \left\{ -\frac{V_{ts}}{q} \cdot \left[\frac{L_c \cdot (D_c + d_c)}{2} \cdot \cos \Psi_c + \frac{\pi}{4} \cdot (D_c^2 - d_c^2) \cdot \sin \Psi_c \right] \right\} \quad (2.22)$$

- mit:
- L_c Länge des Konfusors
 - d_c kleinerer Konfusordurchmesser
 - D_c größerer Konfusordurchmesser
 - Ψ_c Neigungswinkel des Konfusors gegen die Horizontale

Hier soll ein senkrecht stehender, sich von oben nach unten verengender Konfusor betrachtet werden. Somit ist nur der zweite Term in der eckigen Klammer relevant.

Deposition durch Diffusion

Partikel diffundieren auf Grund der Brownschen Bewegung von Gebieten hoher Konzentration zu Gebieten niedriger Konzentration. Da die Wand des Rohrs eine Partikelsenke darstellt, ist die Partikelkonzentration in ihrer Nähe also nahe Null. Folglich existiert ein Massenstrom in Richtung der Wand. Die Transmissionseffizienz nach Diffusionsverlusten ist gegeben als

$$\eta_{diff} = \exp\left(-\frac{\pi \cdot D \cdot L_l \cdot Sh}{q}\right) \quad (2.23)$$

mit: D Partikel-Diffusionskoeffizient

Diese Gleichung ist sowohl für gerade Rohrabschnitte als auch für Biegungen gültig. Für den oben beschriebenen Konfusor modifiziert sie sich zu

$$\begin{aligned} \eta_{conf, diff} &= \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{i=0}^n \exp\left(-\frac{\pi \cdot D \cdot \frac{L_c}{n+1} \cdot Sh}{q}\right) \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{i=0}^n \exp\left(-\frac{\pi \cdot D \cdot \frac{L_c}{n+1} \cdot 0.0118 \cdot Sc^{1/3} \cdot \left\{\frac{\rho_g \cdot U}{\nu} \cdot \left[d_c + \frac{i}{n} \cdot (D_c - d_c)\right]\right\}^{7/8}}{q}\right) \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{i=0}^n \exp\left(-\frac{\pi \cdot D \cdot \frac{L_c}{n+1} \cdot 0.0118 \cdot Sc^{1/3} \cdot \left\{\frac{\rho_g}{\nu} \cdot \frac{4 \cdot q}{\pi \cdot \left[d_c + \frac{i}{n} \cdot (D_c - d_c)\right]^2} \cdot \left[d_c + \frac{i}{n} \cdot (D_c - d_c)\right]\right\}^{7/8}}{q}\right) \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{i=0}^n \exp\left(-\frac{\pi \cdot D \cdot \frac{L_c}{n+1} \cdot 0.0118 \cdot Sc^{1/3} \cdot \left\{\frac{4 \cdot \rho_g \cdot q}{\pi \cdot \nu \cdot \left[d_c + \frac{i}{n} \cdot (D_c - d_c)\right]}\right\}^{7/8}}{q}\right) \end{aligned} \quad (2.24)$$

Da dieser Grenzwert nicht existiert, muss die Betrachtung des Konfusors stark vereinfacht werden, indem der Konfusor als gerades Rohr gesehen wird. Die Geschwindigkeit im ganzen Konfusor wird somit als die mittlere Geschwindigkeit angenommen, der Durchmesser als der mittlere. Damit ergibt sich als Effizienz

$$\begin{aligned} \eta_{conf, diff} &= \exp\left(-\frac{\pi \cdot D \cdot L_c \cdot Sh}{q}\right) = \exp\left\{-\frac{\pi \cdot D \cdot L_c}{q} \cdot 0.0118 \cdot Sc^{1/3} \cdot \left[\frac{\rho_g}{\nu} \cdot \frac{4 \cdot q}{\pi \left(\frac{D_c + d_c}{2}\right)^2} \cdot \left(\frac{D_c + d_c}{2}\right)\right]^{7/8}\right\} \\ &= \exp\left[-\frac{\pi \cdot D \cdot L_c}{q} \cdot 0.0118 \cdot \left(\frac{\nu}{\rho_g \cdot D}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{\rho_g}{\nu} \cdot \frac{4 \cdot q}{\pi \frac{D_c + d_c}{2}}\right)^{7/8}\right] \\ &= \exp\left[-0.0728 \cdot D^{2/3} \cdot \left(\frac{\rho_g}{\nu}\right)^{13/24} \cdot \left(\frac{\pi}{q}\right)^{1/8} \cdot \frac{L_c}{(D_c + d_c)^{7/8}}\right] \end{aligned} \quad (2.25)$$

Deposition durch Trägheit im geraden Rohr unter turbulenten Bedingungen

Durch Mitführung in einem Turbulenzelement gelangen Partikel in die turbulente Grenzschicht bzw. deren laminare Unterschicht. Ist das Trägheitsmoment dieser Partikel hoch ge-

nug, können sie die laminare Unterschicht durchdringen und an der Wand abgeschieden werden. Die Transmissionseffizienz unter Berücksichtigung des Einflusses der turbulenten Trägheit ist nach BROCKMAN (1993)

$$\begin{aligned}\eta_{tube, turb\ inert} &= \exp\left(-\frac{\pi \cdot d_t \cdot L_t \cdot V_{ti}}{q}\right) = \exp\left[-\frac{\pi \cdot d_t \cdot L_t \cdot U}{q \cdot 5.03 \cdot Re^{1/8}} \cdot 0.0006 \cdot \left(0.0395 \cdot Stk \cdot Re^{3/4}\right)^2\right] \\ &= \exp\left(-1.861 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{\pi \cdot d_t \cdot L_t \cdot U}{q} \cdot Stk^2 \cdot Re^{1/8}\right) = \exp\left(-7.445 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{L_t}{d_t} \cdot Stk^2 \cdot Re^{1/8}\right)\end{aligned}\quad (2.26)$$

mit V_{ti} turbulente Depositionsgeschwindigkeit

Deposition durch Trägheit in Biegungen unter turbulenten Bedingungen

Auf Grund ihrer Trägheit können Partikel in umgelenkten Gasflüssen nicht den Stromlinien folgen und werden ausgelenkt. Die Partikel können dann an der Wand einer Rohrbiegung deponiert werden. Die Effizienz für die Trägheitsdeposition in Kurven stellt sich nach PUI et al. (1987) empirisch ermittelt dar als

$$\eta_{bend, turb\ inert} = \exp(-2.823 \cdot Stk \cdot \varphi_b) \quad (2.27)$$

mit: φ_b dem Winkel der Ablenkung (in Radian)

Zu dieser Thematik wurden auch weitere Untersuchungen von MCFARLAND et al. (1997) mittels eines numerischen Modells durchgeführt, die zu abweichenden Ergebnissen kommen; jedoch sind die dort ermittelten Partikelverluste generell geringer als die nach Gleichung (2.27) abgeschätzten, so dass diese hier als Abschätzung eines schlechtestmöglichen Falles beibehalten werden soll.

Deposition durch Trägheit im Konfusor unter turbulenten Bedingungen

Analog den obigen Ansätzen ergibt sich aus (2.26) die Effizienz als

$$\eta_{conf, turb inert} = \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{i=0}^n \exp \left(-1.861 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{4 \cdot \frac{L_c}{n+1}}{\left[d_c + \frac{i}{n} \cdot (D_c - d_c) \right]} \cdot \left\{ \frac{4 \cdot \rho_p \cdot d_p^2 \cdot C_c \cdot q}{18 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \left[d_c + \frac{i}{n} \cdot (D_c - d_c) \right]^3} \right\}^2 \right) \cdot \left\{ \frac{4 \cdot \rho_g \cdot q}{\pi \cdot \nu \cdot \left[d_c + \frac{i}{n} \cdot (D_c - d_c) \right]} \right\}^{1/8} \right) \quad (2.28)$$

Da aber auch dieser Grenzwert analog (2.24) nicht existent ist, wird auch hier die Annahme eines konstanten Rohrdurchmessers und einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit getroffen. Die Effizienz ergibt sich dann als

$$\eta_{tube, turb inert} = \exp \left(-1.489 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{L_c}{D_c + d_c} \cdot Stk^2 \cdot Re^{1/8} \right) \quad (2.29)$$

Hierbei müssen die in die Stokes- und Reynoldszahl eingehenden Werte (Durchmesser, Strömungsgeschwindigkeit) natürlich auch durch die jeweiligen mittleren Werte ersetzt werden.

Elektrostatische Deposition

Die Elektrostatische Deposition wird als unwesentlich eingestuft, da die Rohrwände aus Edelstahl bestehen und somit einerseits auftretende Ladung ableiten, andererseits elektrische und magnetische Felder abschirmen.

Thermophoretische Deposition

Durch einen Temperaturgradienten innerhalb eines Gases wirkt auf ein in diesem Gas befindliches Partikel eine Kraft in Richtung des Temperaturgradienten (von höherer zu niedriger Temperatur), die thermophoretische Kraft. Die daraus folgende potentielle Deposition kann hier aber vernachlässigt werden: bei unbeheiztem Ansaugschacht liegt kein signifikanter Temperaturgradient vor, bei beheiztem Schacht weist der Temperaturgradient nach innen in die Rohrmitte und entgegen der Ansaugrichtung. Bei letzterem ist die thermophoretische Geschwindigkeit klein gegenüber der Ansauggeschwindigkeit, bei ersterem werden die Parti-

kel von der Wand weg in Richtung Rohrmitte beschleunigt: Es gibt also keinen Anlass, die thermophoretischen Depositionsverluste in die Rechnung mit einzubeziehen.

A.2.4 BERECHNUNG DER GESAMTEFFIZIENZ

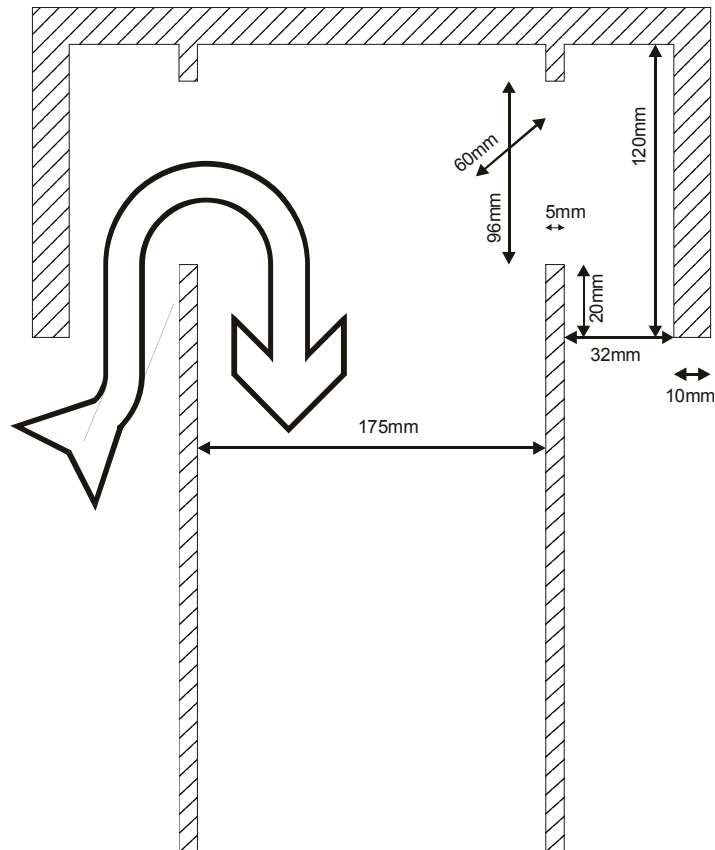


Abb. 45: Querschnitt durch den Ansaugkopf der Probenahmestrecke; die Luft strömt durch vier Fenster der Größe 60 mm x 96 mm in das innere Rohr

Einlasseffizienz

Auf Grund des Aufbaus des Ansaugschachtes mit Teilstromprobenahme müssen zwei verschiedene Einlasseffizienzen betrachtet werden: zum einen die Einlasseffizienz des Ansaugkopfes (äußere Einlasseffizienz) und zum andern die Einlasseffizienz der Teilstromprobenahme (innere Einlasseffizienz).

Der Ansaugkopf (Abb. 45) ist eine strömungsmechanisch vergleichsweise komplexes Element. Eine genauere Abschätzung der Partikelverluste könnte hier nur numerisch erfolgen. Da dies den Rahmen der Arbeit sprengen würde, soll hier der Ansaugkopf durch drei einfachere Annahmen modelliert werden:

1. Der Einlass der Luft in den Ansaugkopf erfolgt durch einen Ring der Breite 32 mm vertikal nach oben. Die Aspirationseffizienz dieses Ringes soll durch die eines nach unten gerichteten Rohres mit 32 mm Durchmesser angenähert werden. Da ein solches Rohr pro Einlassfläche mehr zur Deposition geeignete Wandfläche aufweist als der Ring, wird die Einlasseffizienz unterschätzt. Bezüglich der Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit wird hingegen die Aspirationseffizienz wahrscheinlich überschätzt, da sich im Lee des zentralen Ansaugschachtes am Ansaugkopf Turbulenzen entwickeln. Nach STEVENS (1986) (ähnlich auch bei DAVIES und SUBARI, 1982 und bei VINCENT et al., 1986) ergibt sich für ein im rechten Winkel zur Strömung geneigtes Rohr für Windgeschwindigkeiten größer als die Ansaugeschwindigkeit ($1.25 \frac{m}{s}$)

$$\eta_{asp} = \frac{1}{1 + 8 \cdot Stk \cdot \sqrt{\frac{U_0}{U}}} \quad (2.30)$$

wobei sich hier die Stokeszahl Stk mittels der Windgeschwindigkeit und nicht der Ansaugeschwindigkeit berechnet. Für Windgeschwindigkeiten kleiner der Ansaugeschwindigkeit erhält man nach BELYAEV und LEVIN (1974)

$$\eta_{asp} = 1 - 3.2 \cdot Stk \cdot \sqrt{\frac{U_0}{U}} + 0.44 \cdot Stk \cdot \frac{U_0}{U} \quad (2.31)$$

Für das Sammeln aus ruhender Luft muss die Effizienz $\eta_{asp} = 1$ angenommen werden. Gravitationsverluste werden hier nicht berücksichtigt.

2. Die vier Einlassfenster des Ansaugkopfes werden durch einen Ring gleicher Fläche angenähert (entspricht einem Ring der Höhe 41 mm); anschließend wird der Luftstrom vom äußeren Teil des Probenahmekopfes in den inneren Ansaugschacht durch eine Biegung von 90° eines Rohres mit dem Durchmesser 36 mm (Mittelwert der Breite der beiden Ringe) charakterisiert, wobei Gravitationsverluste vernachlässigt werden. Zwar erfolgt in dem Ansaugkopf eine Umlenkung der Luft um 180° , doch stehen dem Aerosol auf der zweiten Hälfte des Weges keine nennenswerten Depositionsflächen mehr zur Verfügung.
3. Im Anschluss daran folgt ein senkrecht Rohre der Länge $L_t = 0.11 \text{ m}$ und des Durchmessers $d_t = 0.175 \text{ m}$.

Bei der Teilstromprobenahme wird die Aspirationseffizienz berechnet nach Gleichung (2.12) mit $q = 1.1 \frac{m^3}{h}$ und $d_t = 0.010 \text{ m}$. Da der Einlass der Teilstromprobenahme senkrecht steht, ist

für die Transmissionseffizienz nur der Trägheitsterm aus Gleichung (2.13) relevant. Die äußere und innere Geschwindigkeit berechnet sich jeweils aus dem Volumenfluss.

Die innere Aspirationseffizienz ist in Abb. 47, die Gesamteffizienz des Einlasses ist in Abb. 48 dargestellt. Erkennlich ist bei letzterer vor allem, dass die Windgeschwindigkeit die Einlasseffizienz schon im Größenbereich um 1 μm deutlich beeinflusst.

Transporteffizienz

Die einzelnen Abschnitte des Transports sind aus Abb. 46 erkenntlich. Ihre jeweiligen Bemaßungen und die relevanten Effizienzen sind in Tab. 26 aufgeführt. In Abb. 47 sind die berechneten Einzeleffizienzen der verwendeten Transportelemente aufgetragen. Auffällig ist, dass im für die SoFA-Methode relevanten Bereich von ca. 400 nm bis 2 μm vor allem die innere Aspiration, gefolgt von den kleinen Biegungen an den DSI, zu (geringen) Partikelverlusten führt.

Fazit

In Abb. 49 ist die Gesamteffizienz der Sammelstrecke bis in die verschiedenen DSI bei Probenahme aus ruhender Luft dargestellt. Man sieht, dass selbst bei CLACE 2000 die Effizienz für die größten untersuchten Partikel noch über 80 %, für alle kleineren Partikel über 90 % liegt.

In Abb. 50 kommt zusätzlich noch die Abhängigkeit der Effizienz von der Windgeschwindigkeit hinzu. In den Bändern ist hier jeweils für die Messkampagnen der Bereich von der schlechtesten zur besten berechneten Effizienz bezüglich der Windgeschwindigkeit und des gewählten Impaktors dargestellt. Als Windgeschwindigkeiten wurde hier der Bereich von Windstille bis 20 $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ (LACE 98, MACE 99) bzw. 50 $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ (CLACE 2000) angenommen.

Man erkennt, dass vor allem bei CLACE 2000 wegen der hohen vorkommenden Windgeschwindigkeiten von bis zu 50 $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ die Effizienz auch schon für die untersuchten Partikel von 1.7 μm Durchmesser nur noch bei 40 % liegen kann; somit kann sich hier die Sammelzeit deutlich verlängern.

Die Sammelstrecke erweist sich letztendlich für die SoFA-Messung als geeignet, wenn auch in Extremsituationen verlängerte Sammelzeiten in Kauf genommen werden müssen. Für die Messung einer repräsentativen Größenverteilung unterhalb von 20 nm oder oberhalb von 1 μm Partikeldurchmesser wäre diese Sammelstrecke jedoch nicht geeignet.

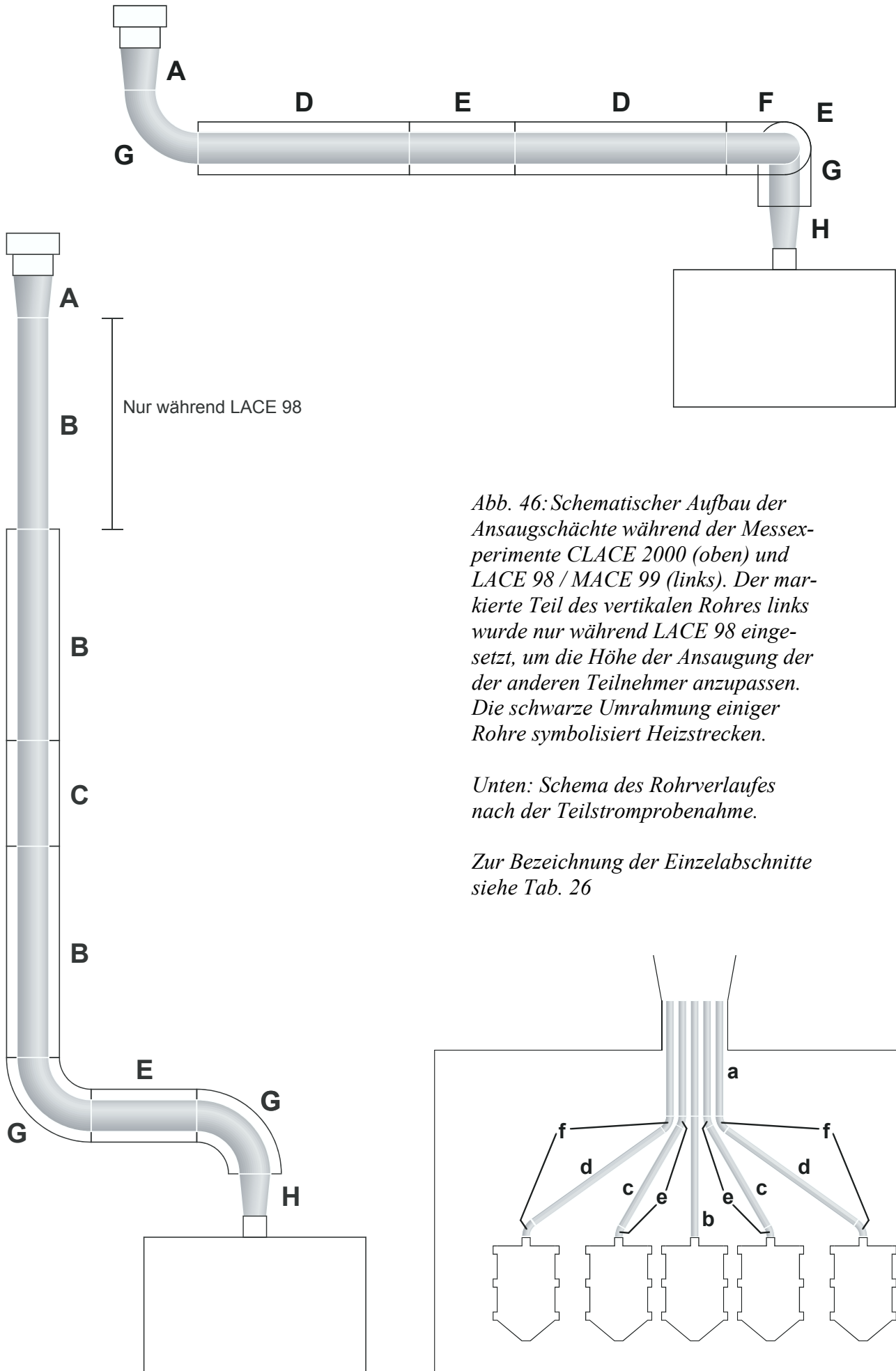


Abb. 46: Schematischer Aufbau der Ansaugschächte während der Messexperimente CLACE 2000 (oben) und LACE 98 / MACE 99 (links). Der markierte Teil des vertikalen Rohres links wurde nur während LACE 98 eingesetzt, um die Höhe der Ansaugung der anderen Teilnehmer anzupassen. Die schwarze Umrahmung einiger Rohre symbolisiert Heizstrecken.

Unten: Schema des Rohrverlaufes nach der Teilstromprobenahme.

Zur Bezeichnung der Einzelabschnitte siehe Tab. 26

		Maße							zu berücksichtigende Effizienzen				
		q	d_t	L_t	Θ_t	R_b	φ_b	Θ_{start}	Θ_{end}	η_{diff}	$\eta_{tube, grav}$	$\eta_{bend, grav}$	$\eta_{tube, turb inert}$
Element	$\frac{m^3}{h}$	m	m	rad	m	rad	rad	rad					
A	oberer Konfusor	98.5	0.175-0.150*	0.20*	$\frac{\pi}{2}$ *					x (modifiz.)	x (modifiz.)		x (modifiz.)
B	vertikales Rohr (2 m)	98.5	0.150	2.00	$\frac{\pi}{2}$					x			x
C	vertikales Rohr (1 m)	98.5	0.150	1.00	$\frac{\pi}{2}$					x			x
D	horizontales Rohr (2 m)	98.5	0.150	2.00	0					x	x		x
E	horizontales Rohr (1 m)	98.5	0.150	1.00	0					x	x		x
F	liegende Biegung, Hauptschacht	98.5	0.150	0.43			$\frac{\pi}{2}$			x	x		x
G	stehende Biegung, Hauptschacht	98.5	0.150	0.43		0.27	$\frac{\pi}{2}$	0	$\frac{\pi}{2}$	x		x	x
H	unterer Konfusor	98.5	0.150-0.133*	0.14*	$\frac{\pi}{2}$ *					x (modifiz.)	x (modifiz.)		x (modifiz.)
a	vertikales Rohr der Teilstromproben.	1.1	0.010	0.21	$\frac{\pi}{2}$					x			x
b	vertikales Rohr zu DSI 5	1.1	0.010	0.20	$\frac{\pi}{2}$					x			x
c	geneigtes Rohr zu DSI 3 und 4	1.1	0.010	0.21	1.065					x	x		x
d	geneigtes Rohr zu DSI 1 und 2	1.1	0.010	0.31	0.576					x	x		x
e	stehende Biegung zu DSI 3 und 4	1.1	0.010	0.03		0.06	0.506	0	0.506	x		x	x
f	stehende Biegung zu DSI 1 und 2	1.1	0.010	0.03		0.03	0.995	0	0.995	x		x	x

* hier ist natürlich jeweils d_c , L_c und Ψ_c angegeben

Tab. 26: Erläuterung und Bemaßung der Einzelteile der Probenahmestrecke; „x“ symbolisiert, dass die jeweilige Effizienz berechnet werden muss; falls „x (modifiz.)“ angegeben ist, wird die für den Konfusor abgewandelte Form berücksichtigt

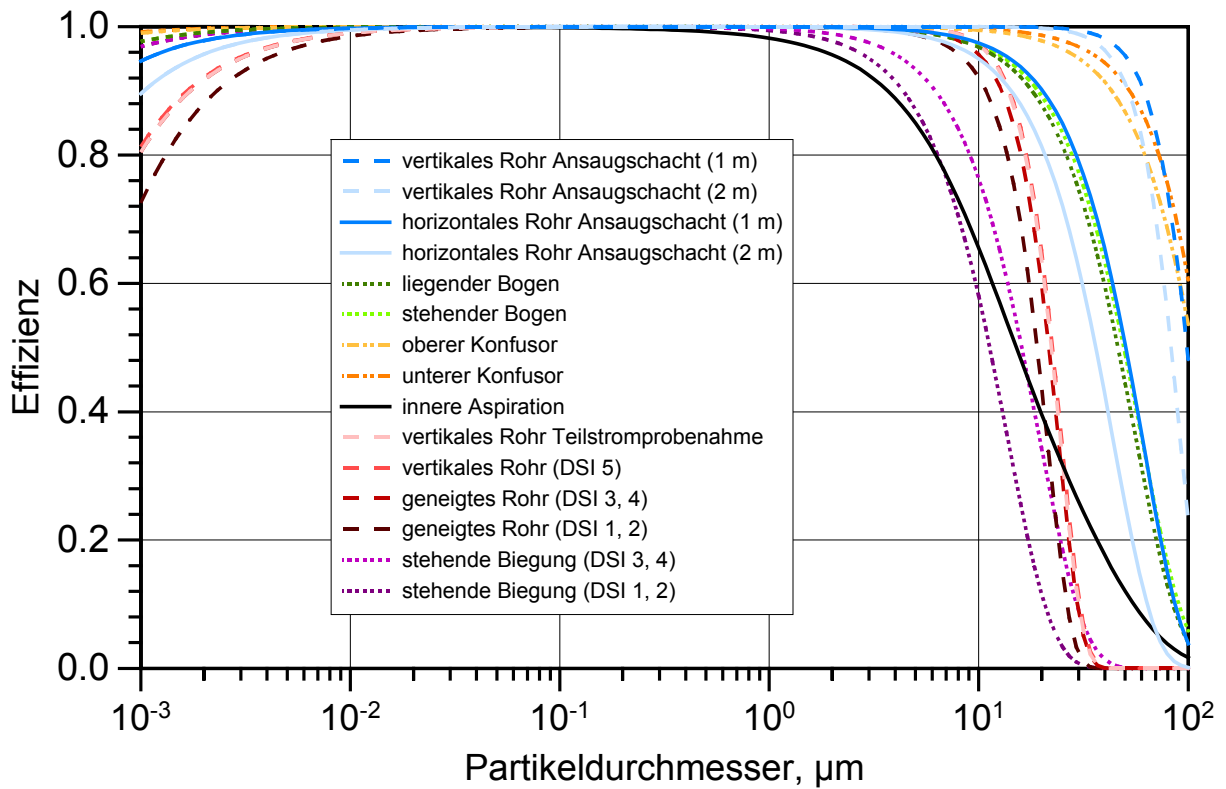


Abb. 47: Transmissionseffizienzen der im Ansaugschacht verwendeten Einzelelemente in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser

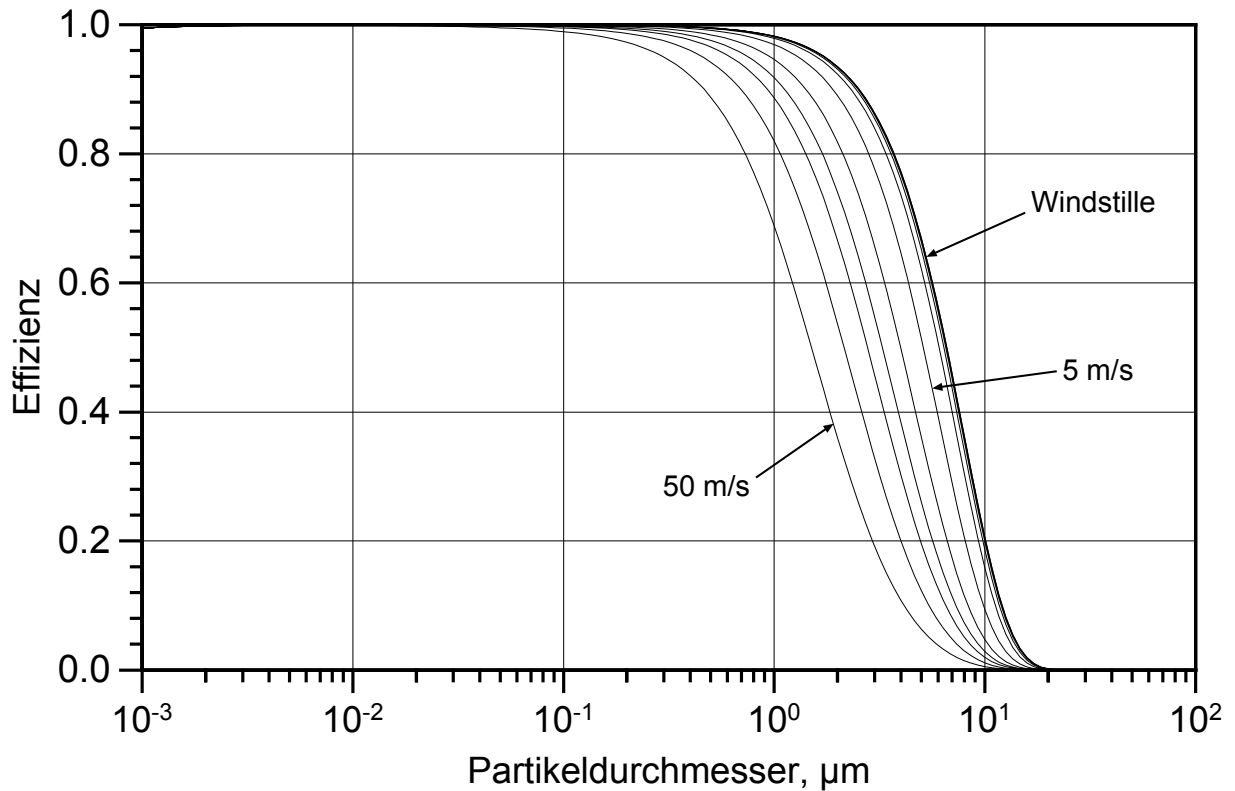


Abb. 48: Aspirationseffizienz des Ansaugkopfes inklusive dessen Transmissionseffizienz bei verschiedenen Windgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser; von links nach rechts sind die Effizienzen bei Windgeschwindigkeiten von 50, 30, 20, 15, 10, 5, 2, 1, 0.5 und 0.1 m/s und bei Windstille angegeben

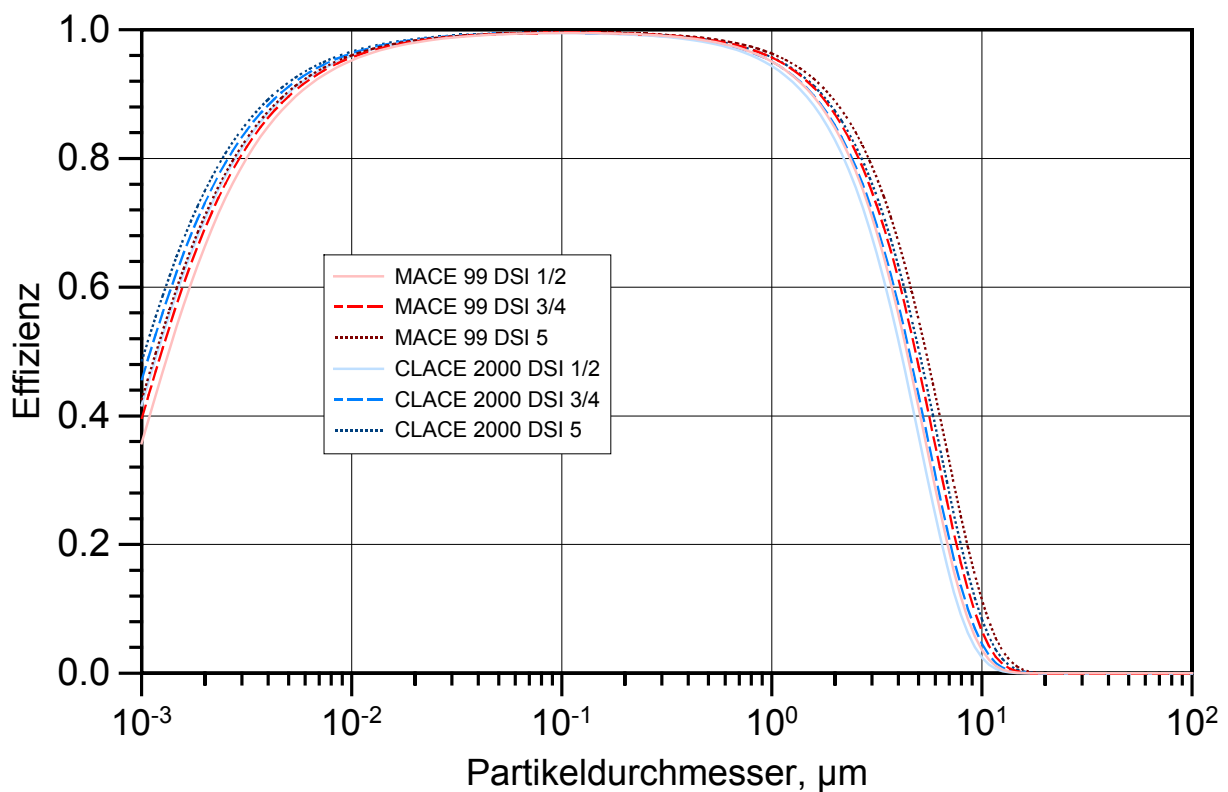


Abb. 49: Gesamteffizienz des Ansaugschachtes für die fünf einzelnen Impaktoren während LACE 98 und CLACE 2000 bei Probenahme aus ruhender Luft

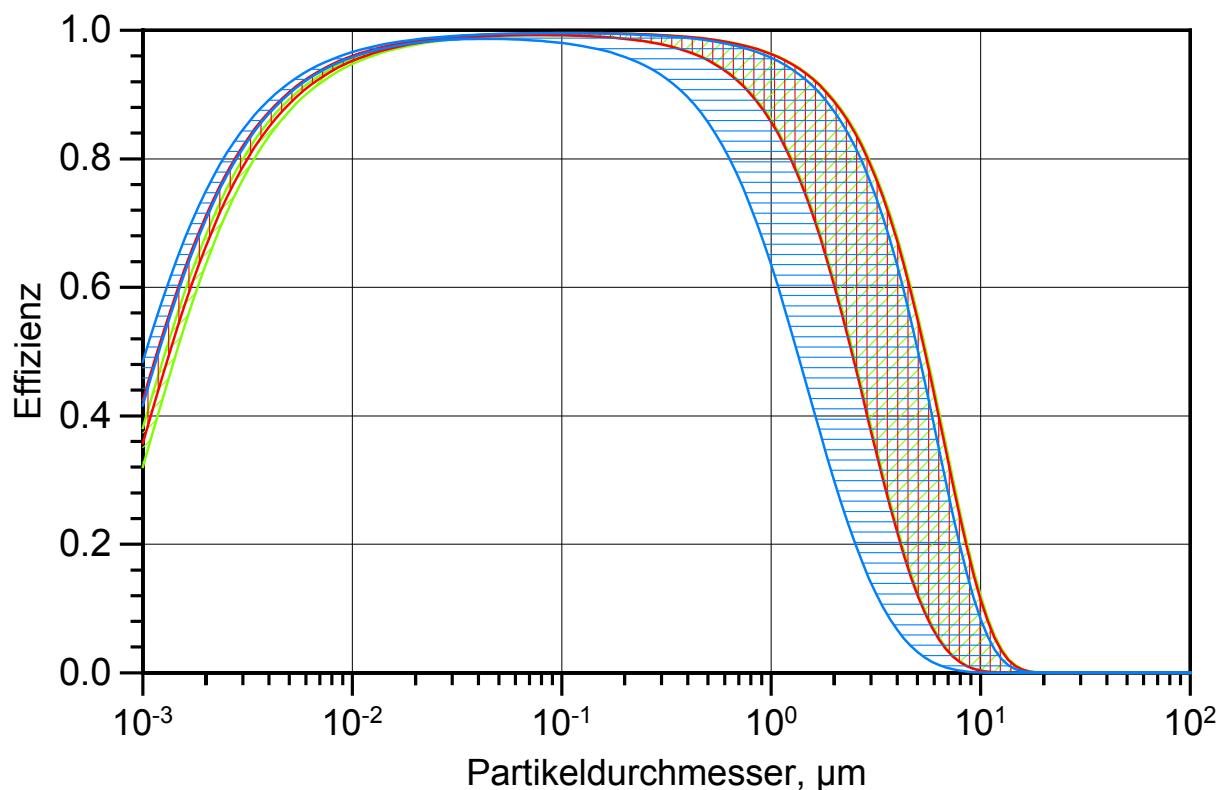


Abb. 50: Gesamteffizienz des Ansaugschachtes für die Messkampagnen LACE 98 (grün), MACE 99 (rot) und CLACE 2000 (blau); der schraffierte Bereich beinhaltet jeweils die beste bzw. schlechteste ermittelte Effizienz bezüglich der Windgeschwindigkeit und des gewählten Impaktors; als Windgeschwindigkeiten wurde hier der Bereich von Windstille bis 20 m/s (LACE 98, MACE 99) bzw. bis 50 m/s (CLACE 2000) angenommen

A.3 HYGROSKOPISCHE MODELLE

In diesem Kapitel sollen die Details für die hygroskopischen Modelle beschrieben werden, die für die Umrechnung zwischen wasserlöslichem Volumenanteil und hygroskopischem Wachstumsfaktor unter Kenntnis der chemischen Zusammensetzung eingesetzt werden.

Der Zusammenhang zwischen dem wasserlöslichen Volumenanteil von Aerosolpartikeln und ihrem Wachstumsverhalten in Abhängigkeit von der relativen Feuchte wurde schon früh untersucht. Erste Wachstumsmodelle wurden von KEITH und ARONS (1954) und ORR et al. (1958) vorgestellt. Später wurde von HÄNEL (1976) eine sehr umfangreiche Erläuterung des Wachstumsverhaltens gegeben. Von TANG (1976) wurde ein Wachstumsmodell für ein Aerosol aus Salzmischungen vorgestellt, da eine Salzmischung nicht durch Mittelung des hygroskopischen Verhaltens der einzelnen beteiligten Salze charakterisiert werden kann. Später beschäftigten sich auch WEXLER und SEINFELD (1991) in ihrem Mischungsmodell mit dieser Thematik. Das hier zur Berechnung verwendete Modell wurde von BERG et al. (1998a) und SWIETLICKI et al. (1999) erläutert.

A.3.1 ABSCHÄTZUNG DES WASSERLÖSLICHEN VOLUMENANTEILS AUS DEM HYGROSKOPISCHEN WACHSTUMSFAKTOR

Die Eingangsparameter für dieses Modell sind die relative Luftfeuchtigkeit F_{rel} und der bei dieser Luftfeuchtigkeit gemessene Wachstumsfaktor g_F , sowie Annahmen über die chemische Zusammensetzung und die Partikelform (als Kugel angenommen). Als Ergebnis erhält man den wasserlöslichen Volumenanteil ε des Partikels.

Kurzgefasst ergibt sich dieser lösliche Volumenanteil aus einem Vergleich von dem realen Wachstum eines Partikels mit dem berechneten Wachstum eines reinen Salzpartikels der gleichen Größe. Zur Berechnung dieses Wachstums des vollkommen löslichen Partikels wird die Dichte der Lösung benötigt, die durch eine empirische Beziehung aus dem molaren Massenanteil des Salzes an der Lösung berechnet wird. Der molare Massenanteil kann aus der Molalität berechnet werden, die sich als Funktion der Wasseraktivität – also der Kelvin-korrigierten relativen Feuchte – darstellen lässt. Auch letztere sind empirische Beziehungen.

Modellablauf

Da der Dampfdruck und somit die relative Luftfeuchte über Partikeln/Tröpfchen der betrachteten Größe schon signifikant durch den Kelvin-Effekt (THOMSON, 1870) beeinflusst wird,

wird die Wasseraktivität (a_w) als Ersatzgröße mit einem Wertebereich zwischen 0 und 1 definiert:

$$a_w = \frac{F_{rel}}{c_K \cdot 100 \%} \quad (3.1)$$

wobei der Kelvin-Korrekturfaktor c_K berechnet wird als

$$c_K = \exp\left(\frac{4 \cdot \sigma_w \cdot M_w}{\rho_w \cdot R_L \cdot T \cdot d_0 \cdot g_F}\right) \quad (3.2)$$

mit:	$\sigma_w = 0.07275 \frac{\text{N}}{\text{m}}$	Oberflächenspannung des Wassers
	$M_w = 0.018 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	molare Masse des flüssigen Wassers
	$\rho_w = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Dichte des flüssigen Wassers
	$R_L = 8.31451 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	molare Gaskonstante
	T	absolute Temperatur
	d_0	Durchmesser des trockenen Partikels

Mittels dieser Wasseraktivität kann nun die Molalität (Konzentration eines gelösten Stoffes in mol pro kg Lösungsmittel) μ_{Salz} ermittelt werden. Diese Molalität gehorcht keiner einfachen Beziehung, sondern wird experimentell ermittelt. Für einige typische atmosphärische Mischungen von Salzen sind von einigen Autoren Werte gemessen worden (CHAN et al., 1992; POTOKUCHI und WEXLER, 1995; CHAN und HA, 1999; CHAN et al., 2000; HA et al., 2000; LEE und HSU, 2000), meist, indem Wachstumskurven von homogenen Einzelpartikeln in einer elektromagnetischen Falle aufgezeichnet wurden. Da die chemische Untersuchung des wasserlöslichen Anteils für diese Arbeit jedoch ergeben hat, dass dieser im Aitkenbereich fast ausschließlich aus Ammoniumsulfat bzw. Ammoniumbisulfat besteht, kann auf die Werte von TANG und MUNKELWITZ (1994) bzw. TANG (2000) zurückgegriffen werden (als Beispiel hier Konstanten für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; weitere Werte sind z. B. bei POTOKUCHI und WEXLER, 1995 zu finden):

$$\mu_{\text{Salz}} = b_0 + b_1 \cdot a_w + b_2 \cdot a_w^2 + b_3 \cdot a_w^3 + b_4 \cdot a_w^4 + b_5 \cdot a_w^5 \quad (3.3)$$

mit:

$$b_0 = 1.3591 \cdot 10^2 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

$$b_1 = -4.6403 \cdot 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

$$b_2 = 4.9236 \cdot 10^6 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

$$b_3 = 9.433 \cdot 10^7 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

$$b_4 = -4.5929 \cdot 10^8 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

$$b_5 = 2.007 \cdot 10^{10} \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Aus dieser Molalität kann über eine einfache Beziehung (LIDE, 1997) der Massenanteil des Salzes ($m_{\text{Salz}, \text{rel}}$) an der Lösung berechnet werden ($0 \leq m_{\text{Salz}, \text{rel}} \leq 1$):

$$m_{\text{Salz}, \text{rel}} = \frac{M_{\text{Salz}} \cdot \mu_{\text{Salz}}}{1 + M_{\text{Salz}} \cdot \mu_{\text{Salz}}} \quad (3.4)$$

mit: M_{Salz} der molaren Masse des gelösten Salzes

Auch wiederum über eine empirische Beziehung (hier nach TANG und MUNKELWITZ, 1994 bzw. TANG, 2000; frühere Messungen von RICHARDSON und SPANN, 1984; TANG und MUNKELWITZ, 1984; SPANN und RICHARDSON, 1985) kann die Dichte der Salzlösung in Abhängigkeit vom molaren Anteil berechnet werden (angegebene Konstanten hier als Beispiel für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$):

$$\rho_{\text{Lösung}} = \left(c_0 + c_1 \cdot m_{\text{Salz}, \text{rel}} + c_2 \cdot m_{\text{Salz}, \text{rel}}^2 + c_3 \cdot m_{\text{Salz}, \text{rel}}^3 \right) \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (3.5)$$

mit:

$$c_0 = 997.1$$

$$c_1 = 592$$

$$c_2 = -50.36$$

$$c_3 = 10.24$$

Mit dieser Information kann jetzt der Wachstumsfaktor eines vollständig löslichen Teilchens des betrachteten Salzes berechnet werden:

$$g_{F, \text{löslich}} = \sqrt[3]{\frac{\rho_{\text{Salz}}}{\rho_{\text{Lösung}}} \cdot \left(1 + \frac{1}{M_{\text{Salz}} \cdot \mu_{\text{Salz}}} \right)} \quad (3.6)$$

mit: ρ_{Salz} Dichte des betrachteten Salzes

Schließlich ergibt sich der lösliche Volumenanteil ε als

$$\varepsilon = \frac{g_F^3 - 1}{g_{F,\text{löslich}}^3 - 1} \quad (3.7)$$

Die diesem Modell zu Grunde liegenden theoretischen Wachstumskurven des hygroskopischen Verhaltens von Salzen wurden verschiedentlich experimentell überprüft (z. B. bei BAUMGARDNER und CLARKE, 1998 oder LEE und HSU, 2000). Jedoch weisen HÄMERI et al. (2001) und MALVESTUTO und ASCOLI (2001) darauf hin, dass es durchaus noch Abweichungen zwischen der Modellvorstellung und der Messung gibt, da in der Modellvorstellung Kristallstörungen und Formfaktoren nicht berücksichtigt werden; diese Abweichungen treten vor allem bei sehr kleinen Partikeln auf.

A.3.2 BERECHNUNG DES WACHSTUMSFAKTORS AUS DEM WASSERLÖSLICHEN VOLUMENANTEIL

Um hygroskopische Wachstumsfaktoren des atmosphärischen Aerosols auch für den Größenbereich der SoFA-Messungen zu erhalten, ist ein Wachstumsmodell notwendig. Damit die Konsistenz bezüglich der verwendeten Modelle innerhalb dieser Arbeit gewahrt wird, soll dieses Modell analog dem im vorangegangenen Kapitel besprochenen Modell entworfen werden und nicht an frühere Modelle (z. B. HÄNEL, 1976) angeknüpft werden.

Zwei wesentliche Punkte unterscheiden dieses Modell von dem im vorangegangenen Kapitel besprochenen Modell zur Berechnung des wasserlöslichen Volumenanteils aus den mit dem HTDMA gemessenen Wachstumsfaktoren: zum einen kann die Korrektur des Kelvineffektes entfallen, da dieser für die Partikelgröße im Messbereich des SoFA-Systems vernachlässigbar ist, zum anderen ist aber der wasserlösliche Volumenanteil chemisch komplexer aufgebaut als im Aitken-Bereich. Von letzterem Punkt werden vor allem die Modellvariablen ρ_{Salz} (hier $\bar{\rho}_{\text{Salz}}$: mittlere Dichte des wasserlöslichen Partikelanteils), $\rho_{\text{Lösung}}$ und μ_{Salz} (hier $\mu_{\text{Salz,diss.}}$: Molalität der dissoziierten Salzbestandteile) beeinflusst.

Zur Berücksichtigung dieser komplexen chemischen Zusammensetzung werden – an Hand von parallel zu diesen Messungen während LACE 98 durchgeführten chemischen Untersuchungen (NEUSÜB et al., 2002) – die Massenanteile der wasserlöslichen Aerosolbestandteile, Molalitätswerte und Salz-/Lösungsdichten für 90 % relativer Feuchte in Abhängigkeit von der Partikelgröße berechnet. Da die dissoziierten Salze ihr Lösungsverhalten untereinander beeinflussen, können nicht einfach Mittelwerte aus dem Einzelverhalten der Salze gebildet werden,

sondern es kommt ein Mehrkomponenten-Aerosolmodell von CLEGG et al. (1998) zum Einsatz, das es ermöglicht, das thermodynamische Verhalten eines Aerosolpartikels bei 25 °C und Normaldruck im Gleichgewichtszustand zu simulieren.

Partikeldurchmesser, μm	Molekulargewicht, kg/mol	NH_4^+	Na^+	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
		0.0180	0.0230	0.0354	0.0620	0.0961
0.07	Massenanteil, % der Aerosolmasse	8	1	0	1	20
	Molar gewichteter Anteil, %	62.3	6.1	0.0	2.3	29.3
0.20	Massenanteil, % der Aerosolmasse	11	0	0	1	32
	Molar gewichteter Anteil, %	63.6	0.0	0.0	1.7	34.7
0.60	Massenanteil, % der Aerosolmasse	12	1	0	5	33
	Molar gewichteter Anteil, %	58.7	3.8	0.0	7.2	30.3
1.73	Massenanteil, % der Aerosolmasse	2	7	2	20	5
	Molar gewichteter Anteil, %	13.1	36.0	6.7	38.1	6.1
5.0	Massenanteil, % der Aerosolmasse	1	5	2	14	3
	Molar gewichteter Anteil, %	9.5	37.1	9.6	38.5	5.3

Tab. 27: Chemische Zusammensetzung der wasserlöslichen Aerosolbestandteile während LACE 98

In Tab. 27 ist die chemische Zusammensetzung des wasserlöslichen Anteils der Aerosolpartikel während LACE 98 in Abhängigkeit von der Partikelgröße dargestellt, so wie sie von NEUSÜB et al. (2002) ermittelt wurde. Zusätzlich ist jeweils die nach Molgewicht gewichtete relative Zusammensetzung – bezogen auf alle hier betrachteten Ionen – eingetragen.

Aus diesen Daten wird nun durch Interpolation bezüglich der Partikelgrößen die relative chemische Zusammensetzung für die Partikelgrößen des SoFA-Systems berechnet (Tab. 28). Zusätzlich ist in Tab. 28 die Molalität eingetragen, die für die entsprechenden Daten durch das Mehrkomponenten-Aerosolmodell von CLEGG et al. (1998) für eine relative Luftfeuchte von 90 % ermittelt wird. Schließlich findet sich in der letzten Spalte der Gesamtsalzgehalt

$$S = \sum_{\text{Komponenten}} M_{\text{Salz, diss.}} \cdot \mu_{\text{Salz, diss.}} \quad (3.8)$$

mit $M_{\text{Salz, diss.}}$ molare Masse des dissoziierten Salzbestandteils
 $\mu_{\text{Salz, diss.}}$ Molalität der dissoziierten Salzbestandteile

<i>Partikeldurchmesser, μm</i>		NH_4^+	Na^+	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	<i>S</i>
0.39	<i>Molar gewichteter Anteil, %</i>	61.3	1.8	0.0	4.3	32.6	0.3578
	<i>Molalität, mol/kg</i>	5.31	0.16	0.00	0.37	2.45	
0.58	<i>Molar gewichteter Anteil, %</i>	58.9	3.6	0.0	6.9	30.5	0.3579
	<i>Molalität, mol/kg</i>	5.08	0.31	0.00	0.60	2.31	
0.86	<i>Molar gewichteter Anteil, %</i>	48.2	11.2	1.5	14.3	24.7	0.3304
	<i>Molalität, mol/kg</i>	3.94	0.92	0.12	1.17	1.68	
1.3	<i>Molar gewichteter Anteil, %</i>	30.5	23.7	4.2	26.3	15.3	0.2870
	<i>Molalität, mol/kg</i>	2.25	1.75	0.31	1.94	0.78	
1.8	<i>Molar gewichteter Anteil, %</i>	13.0	36.0	6.8	38.1	6.1	0.2578
	<i>Molalität, mol/kg</i>	0.85	2.36	0.45	2.50	0.18	
2.6	<i>Molar gewichteter Anteil, %</i>	12.1	36.3	7.5	38.2	5.9	0.2510
	<i>Molalität, mol/kg</i>	0.78	2.33	0.48	2.45	0.15	
3.7	<i>Molar gewichteter Anteil, %</i>	10.9	36.7	8.4	38.3	5.6	0.2440
	<i>Molalität, mol/kg</i>	0.68	2.29	0.52	2.39	0.13	

Tab. 28: Molar gewichtete chemische Zusammensetzung, Molalität $\mu_{\text{Salz, diss.}}$ und Gesamtsalzgehalt *S* bei 90 % relativer Feuchte für die Partikelgrößen des SoFA-Systems

Tab. 29 zeigt in Abhängigkeit von der Partikelgröße die mittlere Dichte der löslichen Salze (nach LIDE, 1997), sowie die Dichte der Lösung bei 90 % relativer Feuchte. Bei der Berechnung der Dichte des Salzes wurde angenommen, dass sämtliche NH_4^+ und SO_4^{2-} -Ionen als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vorlagen, weiterhin wurden die Salze NaCl und NaNO_3 einbezogen. Defizite der Ionenbilanz wurden durch Annahme des Vorhandenseins von H^+ -Ionen ausgeglichen, da diese nach WARNECK (2000) die Majorität dieser Defizite bilden. Die Dichte der Lösung wurde nach NOVOTNÝ und SÖHNEL (1988) aus den Molalitäten nach dem Modell von CLEGG et al. (1998) berechnet, wobei auch wieder die vorgenannten Annahmen zum Tragen kamen.

<i>Partikeldurchmesser, μm</i>	0.39	0.58	0.86	1.3	1.8	2.6	3.7
$\bar{\rho}_{\text{Salz}}, \text{kg/m}^3$	1790	1800	1860	1970	2110	2120	2130
$\rho_{\text{Lösung}}, \text{kg/m}^3$	1179	1182	1181	1171	1158	1154	1149

Tab. 29: Dichten des wasserlöslichen Partikelanteils und der zugehörigen Lösung bei 90 % relativer Luftfeuchte in Abhängigkeit von der Partikelgröße entsprechend der für diese Größe bestimmten chemischen Zusammensetzung

Von dem im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Wachstumsmodell für den Aitkenbereich entfallen also die Gleichungen (3.1) und (3.2) (Kelvineffekt), Gleichung (3.3) wird ersetzt durch Tab. 28, die Gleichungen (3.4) und (3.5) durch Tab. 29.

Gleichung (3.6) modifiziert sich zu

$$g_{F, \text{löslich}} = \sqrt[3]{\frac{\bar{\rho}_{\text{Salz}}}{\rho_{\text{Lösung}}} \cdot \left(1 + \frac{1}{S}\right)} \quad (3.9)$$

mit: $\bar{\rho}_{\text{Salz}}$ mittlere Dichte des wasserlöslichen Partikelanteils

Hierbei muss – wie schon oben erwähnt – berücksichtigt werden (das geschieht hier automatisch durch das Modell von CLEGG et al., 1998), dass die ermittelten Molalitäten der dissoziierten Salzbestandteile nicht voneinander unabhängig sind.

Schließlich ergibt sich der Wachstumsfaktor im Gleichgewicht mit der Umgebungsfeuchte als Funktion des wasserlöslichen Volumenanteils zu

$$g_F = \sqrt[3]{1 + \varepsilon \cdot \left(g_{F, \text{löslich}}^3 - 1\right)} \quad (3.10)$$

Dieses Modell zur Berechnung des Wachstumsfaktors in Abhängigkeit vom wasserlöslichen Volumenanteil kann jetzt z. B. eingesetzt werden, um aus den in dieser Arbeit für den Bereich der großen und Riesenteilchen ermittelten löslichen Volumenanteilen in Verbindung mit den im Aitkenbereich direkt gemessenen Wachstumsfaktoren das Größenwachstum der Aerosolpartikel im gesamten Messbereich von HTDMA und SoFA zu simulieren.

A.3.2.1 Berechnung einer durch hygroscopisches Partikelwachstum geänderten Aerosolgrößenverteilung

Mittels des im vorangegangenen Absatz angesprochenen Wachstumsmodells wird die Veränderung einer Aerosolgrößenverteilung durch hygroscopisches Wachstum bei Feuchteveränderung von trockenem Zustand hin zu 90 % relativer Feuchte berechnet.

Hierzu wird zuerst für jede gemessene Partikelgröße des SoFA-Systems das Spektrum an löslichen Volumenanteilen in 5 %-Perzentile¹ aufgeteilt. Diese Vorgehensweise hat gegenüber der Benutzung der durch die Geräte vorgegebenen Kanaleinteilungen den Vorteil, dass der statistische Zählfehler für alle Werte des wasserlöslichen Volumenanteils gleich groß ist. Für die dadurch gewonnenen zwanzig Einzelwerte des löslichen Volumenanteils wird jeweils der hygroskopische Wachstumsfaktor berechnet.

Analog dazu können die vom HTDMA gemessenen Wachstumsfaktoren direkt in die genannten 5 %-Perzentile eingeteilt werden.

Tab. 30 und Tab. 31 zeigen die ermittelten Wachstumsfaktoren für die Messexperimente LACE 98 und MACE 99.

Diesen detaillierten Wachstumsfaktoren werden zwei Berechnungen zur Seite gestellt, die zum einen den mittleren Wachstumsfaktor für jede Partikelgröße (siehe Tab. 32), zum andern nur einen gesamt-mittleren Wachstumsfaktor (LACE 98: 1.711, MACE 99: 1.564) berücksichtigen. Diese mittleren Wachstumsfaktoren je Partikelgröße sind mit dem oben beschriebenen Wachstumsmodell aus dem mittleren löslichen Volumenanteil (Tab. 17) berechnet, die gesamt-mittleren Wachstumsfaktoren dann daraus durch gewichtete (Tab. 16) Mittelung bestimmt.

Die Berechnung der Veränderung der Größenverteilung erfolgt, indem die beiden genutzten Modell-Größenverteilungen nach JAENICKE (1988) mit je 50 logarithmisch äquidistanten Schritten pro Dekade diskretisiert werden. Auf je ein zwanzigstel der Konzentrationsdichte jedes dieser erhaltenen Intervalle werden dann die zwanzig unterschiedlichen Wachstumsfaktoren der einzelnen 5 %-Perzentile angewendet. Anschließend werden diese Konzentrationsdichte-Anteile in die entsprechenden neuen Intervalle einsortiert und aufsummiert. Um Artefakte durch die Diskretisierung zu verringern, wird die Verteilung anschließend mit einem übergreifenden geometrischen Mittel geglättet.

¹ Zur besseren Repräsentation der Gesamtwerte wurde je 5 %-Bereich das mittlere Perzentil genutzt, also für die untersten 5 % das 2.5 %-Perzentil, für den Wertebereich zwischen 5 und 10 % der Werte das 7.5 %-Perzentil usw.

Perzentil	Partikeldurchmesser, μm										
	0.050	0.100	0.150	0.250	0.390	0.586	0.864	1.296	1.844	2.634	3.735
0 – 5 %	1.111	1.083	1.070	1.416	1.555	1.031	1.082	1.099	1.096	1.076	1.147
5 – 10 %	1.156	1.125	1.355	1.540	1.648	1.127	1.153	1.228	1.232	1.163	1.280
10 – 15 %	1.306	1.151	1.451	1.559	1.682	1.290	1.217	1.346	1.328	1.163	1.419
15 – 20 %	1.320	1.371	1.474	1.576	1.682	1.345	1.274	1.415	1.412	1.163	1.535
20 – 25 %	1.337	1.399	1.498	1.586	1.710	1.684	1.366	1.497	1.522	1.163	1.615
25 – 30 %	1.345	1.421	1.512	1.594	1.710	1.684	1.403	1.544	1.577	1.220	1.677
30 – 35 %	1.358	1.445	1.518	1.603	1.731	1.733	1.438	1.606	1.638	1.336	1.754
35 – 40 %	1.375	1.460	1.532	1.616	1.731	1.733	1.472	1.647	1.695	1.461	1.807
40 – 45 %	1.392	1.469	1.545	1.626	1.752	1.733	1.504	1.694	1.739	1.534	1.857
45 – 50 %	1.409	1.484	1.553	1.636	1.752	1.744	1.557	1.724	1.782	1.621	1.882
50 – 55 %	1.421	1.495	1.562	1.644	1.752	1.744	1.579	1.760	1.822	1.719	1.913
55 – 60 %	1.428	1.503	1.575	1.649	1.763	1.744	1.600	1.788	1.853	1.772	1.943
60 – 65 %	1.438	1.509	1.584	1.653	1.763	1.744	1.641	1.808	1.883	1.839	1.965
65 – 70 %	1.452	1.522	1.591	1.657	1.773	1.754	1.661	1.828	1.913	1.931	1.987
70 – 75 %	1.466	1.525	1.598	1.663	1.773	1.754	1.673	1.847	1.934	1.981	2.008
75 – 80 %	1.484	1.535	1.606	1.669	1.773	1.754	1.705	1.860	1.955	2.021	2.029
85 – 85 %	1.500	1.542	1.615	1.677	1.783	1.754	1.717	1.878	1.975	2.048	2.049
85 – 90 %	1.526	1.560	1.628	1.683	1.783	1.754	1.775	1.891	1.989	2.048	2.063
90 – 95 %	1.546	1.586	1.638	1.692	1.783	1.754	1.819	1.903	2.008	2.048	2.082
95 – 100 %	1.553	1.613	1.659	1.704	1.783	1.754	1.819	1.921	2.021	2.048	2.095

Tab. 30: Wachstumsfaktoren für die 5 %-Perzentile in Abhängigkeit von der Partikelgröße während LACE 98

Perzentil	Partikeldurchmesser, μm										
	0.050	0.100	0.150	0.250	0.392	0.576	0.850	1.276	1.818	2.596	3.686
0 – 5 %	1.113	1.065	1.045	1.063	1.568	1.031	1.082	1.099	1.138	1.121	1.227
5 – 10 %	1.143	1.080	1.056	1.087	1.654	1.139	1.153	1.228	1.281	1.289	1.473
10 – 15 %	1.189	1.107	1.068	1.118	1.688	1.219	1.274	1.334	1.412	1.417	1.615
15 – 20 %	1.221	1.201	1.081	1.374	1.715	1.219	1.327	1.436	1.510	1.511	1.707
20 – 25 %	1.259	1.228	1.111	1.468	1.715	1.290	1.403	1.497	1.587	1.611	1.781
25 – 30 %	1.305	1.261	1.290	1.493	1.737	1.354	1.472	1.562	1.647	1.691	1.841
30 – 35 %	1.343	1.286	1.355	1.513	1.737	1.516	1.504	1.606	1.704	1.746	1.882
35 – 40 %	1.368	1.316	1.381	1.530	1.737	1.570	1.557	1.647	1.739	1.798	1.913
40 – 45 %	1.401	1.340	1.403	1.545	1.752	1.589	1.579	1.679	1.782	1.847	1.936
45 – 50 %	1.421	1.364	1.427	1.566	1.752	1.649	1.600	1.709	1.830	1.894	1.965
50 – 55 %	1.438	1.374	1.449	1.579	1.763	1.684	1.641	1.746	1.853	1.910	1.980
55 – 60 %	1.447	1.391	1.472	1.600	1.763	1.689	1.661	1.774	1.883	1.931	2.001
60 – 65 %	1.458	1.417	1.500	1.621	1.763	1.728	1.673	1.801	1.913	1.960	2.015
65 – 70 %	1.472	1.441	1.524	1.635	1.773	1.728	1.705	1.821	1.934	1.967	2.029
70 – 75 %	1.483	1.467	1.534	1.648	1.773	1.744	1.729	1.841	1.962	1.988	2.043
75 – 80 %	1.504	1.485	1.552	1.666	1.773	1.744	1.775	1.860	1.975	2.001	2.056
85 – 85 %	1.524	1.506	1.572	1.685	1.783	1.749	1.792	1.872	2.000	2.015	2.063
85 – 90 %	1.547	1.527	1.600	1.706	1.783	1.749	1.803	1.891	2.015	2.028	2.076
90 – 95 %	1.574	1.552	1.626	1.733	1.783	1.754	1.819	1.903	2.034	2.035	2.082
95 – 100 %	1.635	1.597	1.659	1.765	1.783	1.754	1.830	1.921	2.053	2.041	2.095

Tab. 31: Wachstumsfaktoren für die 5 %-Perzentile in Abhängigkeit von der Partikelgröße während MACE 99

Partikeldurchmesser, μm	0.05	0.10	0.15	0.25	0.39*	0.58*	0.86*	1.3*	1.8*	2.6*	3.7*
LACE 98	1.40	1.44	1.52	1.62	1.69	1.68	1.65	1.70	1.77	1.70	1.84
MACE 99	1.39	1.35	1.39	1.52	1.70	1.61	1.66	1.69	1.79	1.83	1.91

Tab. 32: Mittlerer Wachstumsfaktor für die Messkampagnen LACE 98 und MACE 99 in Abhängigkeit von der Partikelgröße; die mit * gekennzeichneten Größenangaben sind ungefähre Werte, Details siehe Tab. 4 und Tab. 5

B VERZEICHNISSE

B.1 AKRONYME UND ABKÜRZUNGEN

<i>Akronym</i>	<i>Bezeichnung</i>
CCM	Coulter Counter Multisizer
CLACE 2000	Cloud and Aerosol Characterization Experiment in the Free Troposphere 2000
CPC	Condensation Particle Counter
DMA	Differential Mobility Analyzer
EAC	Electrostatic Aerosol Classifier
HSLIS	High Sensitivity Liquid In-Situ Micro Laser Particle Spectrometer
HTDMA	Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer
LACE 98	Lindenberger Aerosol-Charakterisierungs-Experiment 1998
LPFS	Liquid Portable Flow System
MACE 99	Münchener Aerosol-Charakterisierungs-Experiment 1999
NORDEX 96	Nordsee-Experiment 1996
SNR	Signal to noise ratio
SoFA	Water-Soluble Fraction of Large and Giant Atmospheric Particles
TEOM	Tapered Element Oscillating Microbalance
VSPI	Variable Speed Particle Injector

B.2 SYMBOLVERZEICHNIS

<i>Symbol</i>	<i>Einheit</i>	<i>Bedeutung</i>
<i>lateinische Großbuchstaben</i>		
A	cm^2/cm^3	Partikeloberflächenkonzentration
B_1	K	empirische Konstante
B_2	K	empirische Konstante
C_c		Cunninghamsche Gleitkorrektur
D	m^2/s	Partikel-Diffusionskoeffizient
D_c	m	größerer Konfusedurchmesser
F_{rel}	%	relative Luftfeuchtigkeit
L_c	m	Länge eines Konfusors
L_i	m	Länge eines Einlassrohres

L_t^i	m	Länge des i-ten Rohrabschnittes
L_t	m	Rohrabschnittslänge
M_a	kg/mol	molare Masse der Luft
M_{Salz}	kg/mol	molare Masse eines Salzes
$M_{Salz, diss.}$	kg/mol	molare Masse des dissoziierten Salzbestandteils
M_w	kg/mol	molare Masse des Wassers
N	1/cm ³	Partikelanzahlkonzentration
P	Pa	Luftdruck
R_b	m	Kurvenradius des Rohrzentrums
R_L	J/(mol K)	Gaskonstante trockener Luft
Re		Reynoldszahl
S		Gesamtsalzgehalt
Sc		Schmidtzahl
Sh		Sherwoodzahl
Stk		Stokeszahl
T	K	absolute Temperatur
T_0	K	Referenztemperatur
U	m/s	Ansauggeschwindigkeit
U_0	m/s	Strömungsgeschwindigkeit
V	cm ³ /cm ³	Partikelvolumenkonzentration
V_{AP}	µm ³	Volumen eines Aerosolpartikels
V_{insol}	µm ³	Volumen eines Partikelresiduums
V_{sol}	µm ³	wasserlösliches Partikelvolumen
V_{ti}	m/s	turbulente Depositionsgeschwindigkeit
V_{ts}	m/s	Gleichgewichts-Fallgeschwindigkeit
Z_R		Realgasfaktor

lateinische Kleinbuchstaben

$a_n, b_n, c_n, n \in N$	*	verschiedene empirische Konstanten mit wechselnden, angegebenen Einheiten
a_w		Wasseraktivität
c_K		Kelvinkorrekturfaktor
d	µm	Partikeldurchmesser
d_0	µm	ursprünglicher Partikeldurchmesser
d_0^δ	µm	empirischer Parameter
d_0^ϵ	µm	empirischer Parameter

d_c	m	kleinerer Konfusordurchmesser
d_i	m	Durchmesser eines Einlassrohres
d_R	m	charakteristische Größe
d_{Res}	μm	Durchmesser eines Partikelresiduums
d_t	m	Rohrdurchmesser
d_x	m	Kollisionsdurchmesser
f_k		empirisch ermittelte Funktion
g	m/s^2	Schwerebeschleunigung
g_F		hygroskopischer Wachstumsfaktor
$g_{F, \text{löslich}}$		Wachstumsfaktor eines vollkommen löslichen Partikels
g_M		hygroskopischer Massenwachstumsfaktor
i		Laufindex
k	J/K	Boltzmannkonstante
$m_{\text{Salz, rel}}$		Massenanteil eines Salzes in einer Lösung
n		Anzahl
q	m^3/s	Volumenfluss
<hr/>		
<i>griechische Großbuchstaben</i>		
Θ_t	rad	Neigungswinkel gegen die Vertikale
Θ_t^i	rad	Neigungswinkel des i-ten Rohrabschnittes gegen die Vertikale
Θ_{start}	rad	Neigungswinkel gegen die Vertikale
Θ_{end}	rad	Neigungswinkel gegen die Vertikale
Ψ_c	rad	Neigungswinkel gegen die Horizontale
<hr/>		
<i>griechische Kleinbuchstaben</i>		
δ_0	%	empirischer Parameter
δ_t	%	Variation des wasserlöslichen Volumenanteils
δ_v	%	empirischer Parameter
ε	%	wasserlöslicher Volumenanteil
ε_0	%	empirischer Parameter
ε_t	%	wasserlöslicher Volumenanteil
ε_v	%	empirischer Parameter
η_{asp}		Aspirationseffizienz
$\eta_{\text{bend, grav}}$		Transmissionseffizienz einer Rohrbiegung unter Berücksichtigung der Gravitation
$\eta_{\text{bend, turb inert}}$		Transmissionseffizienz einer Rohrbiegung unter Berücksichtigung der Turbulenz

		tigung der turbulenten Diffusion
$\eta_{conf, diff}$		Transmissionseffizienz eines Konfusors unter Berücksichtigung der Diffusion
$\eta_{conf, grav}$		Transmissionseffizienz eines Konfusors unter Berücksichtigung der Gravitation
η_{diff}		Transmissionseffizienz eines Rohrabschnitts unter Berücksichtigung der Diffusion
$\eta_{flow\ element, mechanism}$		Effizienz eines Teilabschnitts für spezifischen Mechanismus
η_{sample}		Gesamt-Sammeleffizienz
η_{trans}		Transmissionseffizienz des Einlasses
$\eta_{tube, grav}$		Transmissionseffizienz eines geraden Rohrabschnitts unter Berücksichtigung der Gravitation
$\eta_{tube, grav}^i$		Transmissionseffizienz des i-ten Rohrabschnittes unter Berücksichtigung der Gravitation
$\eta_{tube, turb\ inert}$		Transmissionseffizienz eines geraden Rohrabschnitts unter Berücksichtigung der turbulenten Diffusion
λ	m	mittlere freie Weglänge
μ_{Salz}	mol/kg	Molalität eines Salzes
$\mu_{Salz, diss.}$	mol/kg	Molalität gelöster Salze
ν	Pa s	dynamische Viskosität
ν_0	Pa s	dynamische Referenzviskosität bei gegebener Temperatur
σ_w	N/m	Oberflächenspannung des Wassers
ρ_0	kg/m ³	Ausgangsdichte
ρ_g	kg/m ³	Gasdichte
ρ_L	kg/m ³	Luftdichte
$\rho_{Lösung}$	kg/m ³	Lösungsdichte
ρ_p	kg/m ³	Partikeldichte
ρ_{Salz}	kg/m ³	Dichte eines Salzes
$\bar{\rho}_{Salz}$	kg/m ³	mittlere Dichte eines Salzgemischs
ρ_w	kg/m ³	Dichte von Wasser
σ_{log}^{δ}		empirischer Parameter
σ_{log}^{ϵ}		empirischer Parameter
τ	s	Relaxationszeit
φ_b	rad	Ablenkungswinkel in Rohrbogen

B.3 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1:	Mittlere lösliche Volumenanteile von Messungen im semi-maritimen/maritimen Raum; durch dicke Punkte sind Messungen bei einer Partikelgröße, durch Linien Messungen in einem Größenintervall und durch einen Kasten (links oben) eine Messung in einem Größenintervall nur mit Angabe eines Wertebereichs symbolisiert; die schwarze unterbrochene Linie stellt die nach (1.1) abgeschätzte mittlere Funktion dar, der nach (1.2) abgeschätzte Variationsbereich ist punktiert dargestellt.....	29
Abb. 2:	Mittlere lösliche Volumenanteile von Messungen im ruralen/kontinentalen Raum; durch dicke Punkte sind Messungen bei einer Partikelgröße, durch Linien Messungen in einem Größenintervall symbolisiert; die schwarze unterbrochene Linie stellt die nach (1.1) abgeschätzte mittlere Funktion dar, der nach (1.2) abgeschätzte Variationsbereich ist punktiert dargestellt	30
Abb. 3:	Mittlere lösliche Volumenanteile von Messungen im semi-urbanen/urbanen Raum; durch dicke Punkte sind Messungen bei einer Partikelgröße, durch Linien Messungen in einem Größenintervall symbolisiert; die schwarze unterbrochene Linie stellt die nach (1.1) abgeschätzte mittlere Funktion dar, der nach (1.2) abgeschätzte Variationsbereich ist punktiert dargestellt	31
Abb. 4:	Schematischer Ablauf der SoFA-Messmethode; der Teil der Probenahme ist blau hinterlegt, die Aufbereitung gelb und nachfolgend die Analyse und Auswertung rot.....	33
Abb. 5:	Schematischer Querschnitt durch einen Aerosol-Konzentrator; der nach unten fließende kleinere Luftstrom beinhaltet fast alle Partikel (oberhalb einer Grenzgröße) des ursprünglichen gesamten Luftstroms.....	42
Abb. 6:	(a) Geöffneter Aerosol-Konzentrator; die untere Schlitzdüse und die Absaugöffnungen sind sichtbar; die obere Schlitzdüse (b) ist zur Reinigung herausgenommen; die Länge der sichtbaren Schlitzdüse beträgt 60 mm	43
Abb. 7:	DSI 6 und DSI 7 mit vorgeschalteten Konzentratoren und Schneeschutzblech (links) während CLACE 2000; der bauchige Konzentrator (2) ist die Weiterentwicklung des ursprünglichen (1).....	44
Abb. 8:	Schematischer Aufbau des HSLIS-Messsystems (Erläuterung im Text).....	50
Abb. 9:	Querschnitt durch die Sensoreinheit des HSLIS (Erläuterung im Text).....	51
Abb. 10:	Gauß'sches Intensitätsprofil des Laserstrahls im HSLIS.....	52
Abb. 11:	Schematische Darstellung des Coulter-Messprinzips (Erläuterung im Text).....	53
Abb. 12:	Testspektrum mit Näherungskurve	56
Abb. 13:	Variationsbereich der durch den Algorithmus ermittelten löslichen Volumenanteile für verschieden stark verrauschte Testspektren (ausgedrückt durch den Signal-Rauschabstand); eine Vollfarbe symbolisiert den mittleren, eine Pastellfarbe den maximalen Variationsbereich	57
Abb. 14:	Vergleich verschiedener unterschiedlich stark verrauschter Testspektren (a bis d) mit gemessenen Residualspektren durchschnittlicher (e) und schlechter (f) Qualität.....	58
Abb. 15:	Schema einer Impaktordüse mit Einschlagwirbel.....	68
Abb. 16:	Schematischer Aufbau des HTDMA mit Möglichkeit zur Bestimmung des Aerosol-Flüssigwassergehaltes (Erläuterung im Text).....	74
Abb. 17:	Beispiel einer bimodalen Wachstumsfaktoren-Verteilung	76
Abb. 18:	Umgebungskarte des Messstandortes Falkenberg (LACE 98); Höhenlage (ca. 0 bis 200 m) wird durch Helligkeit symbolisiert.....	79

Abb. 19: Umgebungskarte des Messstandortes Neuherberg (MACE 99); Höhenlage (ca. 300 bis 3000 m) wird durch Helligkeit symbolisiert	81
Abb. 20: Umgebungskarte des Messstandortes Jungfrauoch (CLACE 2000); Höhenlage (ca. 400 bis 4600 m) wird durch Helligkeit symbolisiert	82
Abb. 21: Häufigkeitsverteilung der während LACE 98 aufgetretenen Windrichtungen (angegeben in °) und Windgeschwindigkeiten; bei den Windrichtungen bezeichnet jeder durchgezogene Ring 24 Stunden	83
Abb. 22: Häufigkeitsverteilung der während MACE 99 aufgetretenen Windrichtungen (angegeben in °) und Windgeschwindigkeiten; bei den Windrichtungen bezeichnet jeder durchgezogene Ring 24 Stunden	84
Abb. 23: Häufigkeitsverteilung der während CLACE 2000 aufgetretenen Windrichtungen (angegeben in °) und Windgeschwindigkeiten; bei den Windrichtungen bezeichnet jeder Ring 24 Stunden.....	87
Abb. 24: Mittlerer löslicher Volumenanteil als Funktion der Größe für die Messstandorte Falkenberg (grün) und Jungfrauoch (gelb) im Vergleich mit Literaturdaten (grün punktiert) aus dem ruralen/kontinentalen Raum; die Erfassungsgrenze des SoFA-Systems ist als grüne (Falkenberg) bzw. schwarze (Jungfrauoch) Linie eingezeichnet	91
Abb. 25: Mittlerer löslicher Volumenanteil als Funktion der Größe für den Messstandort Neuherberg im Vergleich mit Literaturdaten (punktiert) aus dem semi-urbanen/urbanen Raum; die Erfassungsgrenze des SoFA-Systems ist als rote Linie eingezeichnet	92
Abb. 26: Jahresgang des mittleren löslichen Volumenanteils für die Partikel des Aitkenbereichs und des Bereichs der großen und Rieseiteilchen.....	96
Abb. 27: Zeitreihe der Partikeltypen I bis III unterschiedlichen löslichen Volumenanteils für Partikel der Größe $d = 1.84 \mu\text{m}$ während des Experimentes LACE 98	99
Abb. 28: Zeitreihe der Partikeltypen unterschiedlichen löslichen Volumenanteils für Partikel der Größe $d = 150 \text{ nm}$ während des Experimentes LACE 98.....	100
Abb. 29: Mittlerer löslicher Volumenanteil der Partikeltypen in Abhängigkeit von der Partikelgröße; Typ I ist rot, Typ II gelb und Typ III blau dargestellt; die Dreiecke bei $d = 390 \text{ nm}$ kennzeichnen unsichere Werte	101
Abb. 30: Mittlerer löslicher Volumenanteil der Partikeltypen in Abhängigkeit von der Partikelgröße für verschiedene Messstandorte	103
Abb. 31: Mittlerer löslicher Volumenanteil der Partikeltypen in Abhängigkeit von der Partikelgröße für die Luftmassentypen M-I und M-II während MACE 99	104
Abb. 32: Zeitreihe der relativen Häufigkeit der Partikeltypen I und II für $d = 150 \text{ nm}$ Partikelgröße während LACE 98.....	107
Abb. 33: Zeitreihe der relativen Häufigkeit der Partikelklassen I bis III für $d = 1.8 \mu\text{m}$ Partikelgröße während LACE 98.....	108
Abb. 34: Mittlere relative Häufigkeit von Partikeltypen und -klassen unterschiedlichen löslichen Volumenanteils in Abhängigkeit von der Partikelgröße; bei 390 nm kann die Klasse I (0 bis 25 % lösl. Volumenanteil) nicht bestimmt werden.....	109
Abb. 35: Mittlere relative Häufigkeit von Partikeltypen und -klassen unterschiedlichen löslichen Volumenanteils in Abhängigkeit von den untersuchten Luftmassen (vergleiche Tab. 14) in Neuherberg	111
Abb. 36: Mittlere relative Häufigkeit von Partikeltypen und -klassen unterschiedlichen löslichen Volumenanteils in Abhängigkeit von der Jahreszeit in Neuherberg	112

Abb. 37: Mittlere chemische Zusammensetzung des wasserlöslichen Volumenanteils als Funktion der Partikelgröße zusammen mit dem mittleren wasserlöslichen Volumenanteil aus der HTDMA/SoFA-Messung und dessen Intervall-Mittelwerten während LACE 98	114
Abb. 38: Mittlere chemische Zusammensetzung des wasserlöslichen Volumenanteils auf dem Jungfraujoch.....	116
Abb. 39: Trockene und feuchte Anzahl- (A) und Volumengrößenverteilungen (V) für rurales Aerosol; Berechnung jeweils für 90 % relativer Feuchte mit einem mittleren Wachstumsfaktor (a), einer Größenverteilung von Wachstumsfaktoren (b) und einem Spektrum von Wachstumsfaktoren je Partikelgröße (c)	119
Abb. 40: Trockene und feuchte Anzahl- (A) und Volumengrößenverteilungen (V) für urbanes Aerosol; Berechnung jeweils für 90 % relativer Feuchte mit einem mittleren Wachstumsfaktor (a), einer Größenverteilung von Wachstumsfaktoren (b) und einem Spektrum von Wachstumsfaktoren je Partikelgröße (c)	120
Abb. 41: Trockene und feuchte Oberflächengrößenverteilungen für rurales Aerosol; Berechnung jeweils für 90 % relativer Feuchte mit einem mittleren Wachstumsfaktor (a), einer Größenverteilung von Wachstumsfaktoren (b) und einem Spektrum von Wachstumsfaktoren je Partikelgröße (c).....	121
Abb. 42: Trockene und feuchte Oberflächengrößenverteilungen für urbanes Aerosol; Berechnung jeweils für 90 % relativer Feuchte mit einem mittleren Wachstumsfaktor (a), einer Größenverteilung von Wachstumsfaktoren (b) und einem Spektrum von Wachstumsfaktoren je Partikelgröße (c).....	122
Abb. 43: Schema des konzipierten virtuellen Impaktors; Reinluftströme sind durch blaue Pfeile, der Gesamtaerosolfluss durch schwarze, die Absaugung durch rote und schließlich das separierte Aerosol durch einen grünen Pfeil symbolisiert.....	128
Abb. 44: Schema zur Partikeldeposition durch Gravitation in Rohrbiegungen.....	162
Abb. 45: Querschnitt durch den Ansaugkopf der Probenahmestrecke; die Luft strömt durch vier Fenster der Größe 60 mm x 96 mm in das innere Rohr	168
Abb. 46: Schematischer Aufbau der Ansaugschächte während der Messexperimente CLACE 2000 (oben) und LACE 98 / MACE 99 (links). Der markierte Teil des vertikalen Rohres links wurde nur während LACE 98 eingesetzt, um die Höhe der Ansaugung der der anderen Teilnehmer anzupassen. Die schwarze Umrahmung einiger Rohre symbolisiert Heizstrecken. Unten: Schema des Rohrverlaufes nach der Teilstromprobenahme. Zur Bezeichnung der Einzelabschnitte siehe Tab. 26.....	171
Abb. 47: Transmissionseffizienzen der im Ansaugschacht verwendeten Einzelelemente in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser	173
Abb. 48: Aspirationseffizienz des Ansaugkopfes inklusive dessen Transmissionseffizienz bei verschiedenen Windgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser; von links nach rechts sind die Effizienzen bei Windgeschwindigkeiten von 50, 30, 20, 15, 10, 5, 2, 1, 0.5 und 0.1 m/s und bei Windstille angegeben	173
Abb. 49: Gesamteffizienz des Ansaugschachtes für die fünf einzelnen Impaktoren während LACE 98 und CLACE 2000 bei Probenahme aus ruhender Luft.....	174
Abb. 50: Gesamteffizienz des Ansaugschachtes für die Messkampagnen LACE 98 (grün), MACE 99 (rot) und CLACE 2000 (blau); der schraffierte Bereich beinhaltet jeweils die beste bzw. schlechteste ermittelte Effizienz bezüglich der Windgeschwindigkeit und des gewählten Impaktors; als Windgeschwindigkeiten wurde hier der Bereich von Windstille bis 20 m/s (LACE 98, MACE 99) bzw. bis 50 m/s (CLACE 2000) angenommen.....	174

B.4 TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1 (Seite 19 bis 20): Verschiedene Messverfahren zur Bestimmung des wasserlöslichen Volumenanteils von Aerosolen.....	23
Tab. 2: Definition der verwendeten Standort-/Aerosoltypen	26
Tab. 3: Parameter zur Erstellung des mittleren Verlaufs und des Variationsbereichs des wasserlöslichen Volumenanteils in Abhängigkeit von der Partikelgröße und vom Aerosoltyp; für den maritimen/semi-maritimen Aerosoltyp ist die Kurve gültig bei $10 \text{ nm} < d < 20 \text{ }\mu\text{m}$, für die anderen bei $30 \text{ nm} < d < 20 \text{ }\mu\text{m}$	28
Tab. 4: Partikel-Abscheidegrößen und Dimensionierung der DSI während LACE 98; als Abscheidedurchmesser ist diejenige Größe bezeichnet, bei der 50 % der Partikel aus dem Luftstrom entfernt werden	35
Tab. 5: Partikel-Abscheidegrößen und Dimensionierung der DSI während CLACE 2000; als Abscheidedurchmesser ist diejenige Größe bezeichnet, bei der 50 % der Partikel aus dem Luftstrom entfernt werden	35
Tab. 6: Sammelintervalle der verschiedenen DSI während der einzelnen Messkampagnen; sind in Klammern Effektivwerte angegeben, so beziehen diese sich auf die Zeitspanne, während der tatsächlich Probenmaterial angesammelt wurde.....	47
Tab. 7: Zur Ablösung von den Glasprobenträgern verwendetes Lösungsmittel und dessen Menge	48
Tab. 8: Untere Erfassungsgrenzen der verwendeten Analysegeräte	65
Tab. 9: Erfassungsgrenzen des SoFA-Systems für den löslichen Volumenanteil; die Zahl nach CCM bezeichnet die eingesetzte Kapillare; in der Stufe Nr. 5 wurde anfangs die $30 \text{ }\mu\text{m}$ -, später die $20 \text{ }\mu\text{m}$ -Kapillare genutzt	65
Tab. 10: Auflösung der Analysegeräte in % löslichen Volumenanteils, hier berechnet am Beispiel LACE 98. Fett hervorgehoben je Stufe sind die relevanten besten und schlechtesten Auflösungen; die Zahl nach CCM bezeichnet die eingesetzte Kapillare; in der zweiten Kopfzeile ist die jeweilige Größenauflösung bezüglich der Residuengröße angegeben	66
Tab. 11: Zeitrahmen (Messzeit) der durchgeführten Messkampagnen und Anzahl der untersuchten Proben.....	78
Tab. 12: Luftmassenklassifikation während der Messkampagne LACE 98	84
Tab. 13: Hauptwindrichtungen und Mediane der Windgeschwindigkeiten während der vier Einzelkampagnen von MACE 99	85
Tab. 14: Luftmassen- und Witterungsklassifikation während der vier Einzelkampagnen der Messkampagne MACE 99	86
Tab. 15: Luftmassenklassifikation während der Messkampagne CLACE 2000.....	88
Tab. 16: Volumen-Wichtungsfaktoren für die Berechnung des mittleren löslichen Volumenanteils aus den größen aufgelösten Daten; die mit * gekennzeichneten Größenangaben sind ungefähre Werte, Details siehe Tab. 4 und Tab. 5	90
Tab. 17: Mittlerer löslicher Volumenanteil in % für die einzelnen Messkampagnen in Abhängigkeit von der Partikelgröße; die mit * gekennzeichneten Größenangaben sind ungefähre Werte, Details siehe Tab. 4 und Tab. 5	91
Tab. 18: Mittlerer löslicher Volumenanteil während LACE 98 in Abhängigkeit vom Luftmassentyp.....	93
Tab. 19: Mittlerer löslicher Volumenanteil während MACE 99 in Abhängigkeit vom Luftmassentyp.....	94

Tab. 20:	Jahresgang des mittleren löslichen Volumenanteils während MACE 99	95
Tab. 21:	Mittelwerte des wasserlöslichen Volumenanteils der einzelnen Partikel-Löslichkeitstypen in % löslichen Volumenanteils für die verschiedenen Messkampagnen.....	98
Tab. 22:	Mittelwerte des wasserlöslichen Volumenanteils der einzelnen Partikeltypen in % löslichen Volumenanteils für die verschiedenen Jahreszeiten während MACE 99.....	105
Tab. 23:	Relative Häufigkeiten in % der Partikeltypen und -klassen an den unterschiedlichen Messstandorten	106
Tab. 24:	Erläuterung der Darstellungsweise von Tab. 25	147
Tab. 25 (Seiten 145 bis 153):	Übersicht bisheriger Messungen des hygroskopischen Wachstumsfaktors (erster Teil) und des wasserlöslichen Volumenanteils (zweiter Teil) atmosphärischer Aerosolpartikel, geordnet nach Aerosol- und Partikeltyp; eine Erläuterung der Tabelle findet sich in Tab. 24 sowie in den Spaltenköpfen auf den Seiten 145 und 149	147
Tab. 26:	Erläuterung und Bemaßung der Einzelteile der Probenahmestrecke; „x“ symbolisiert, dass die jeweilige Effizienz berechnet werden muss; falls „x (modifiz.)“ angegeben ist, wird die für den Konfusor abgewandelte Form berücksichtigt.....	172
Tab. 27:	Chemische Zusammensetzung der wasserlöslichen Aerosolbestandteile während LACE 98	179
Tab. 28:	Molar gewichtete chemische Zusammensetzung, Molalität $\mu_{Salz, diss.}$ und Gesamtsalzgehalt S bei 90 % relativer Feuchte für die Partikelgrößen des SoFA-Systems	180
Tab. 29:	Dichten des wasserlöslichen Partikelanteils und der zugehörigen Lösung bei 90 % relativer Luftfeuchte in Abhängigkeit von der Partikelgröße entsprechend der für diese Größe bestimmten chemischen Zusammensetzung.....	180
Tab. 30:	Wachstumsfaktoren für die 5 %-Perzentile in Abhängigkeit von der Partikelgröße während LACE 98	183
Tab. 31:	Wachstumsfaktoren für die 5 %-Perzentile in Abhängigkeit von der Partikelgröße während MACE 99	183
Tab. 32:	Mittlerer Wachstumsfaktor für die Messkampagnen LACE 98 und MACE 99 in Abhängigkeit von der Partikelgröße; die mit * gekennzeichneten Größenangaben sind ungefähre Werte, Details siehe Tab. 4 und Tab. 5.....	183

ZUSAMMENFASSUNG

Die hygroskopischen Eigenschaften sind wichtige Parameter des atmosphärischen Aerosols. Sie beeinflussen sowohl direkt über den Strahlungsantrieb, als auch indirekt über die Wechselwirkung von Aerosol und Wolken die globale Strahlungsbilanz und somit das Klima. Auch die Sichtweiteveränderung ist von ihnen abhängig. Sie beeinflussen die Partikeldeposition in der Lunge und müssen zur Vermeidung von Artefaktbildung bei der Aerosolmessung berücksichtigt werden.

Die vorliegende Dissertation beinhaltet Messungen des wasserlöslichen Volumenanteils und des hygroskopischen Wachstumsfaktors des atmosphärischen Aerosols. Mit diesen Untersuchungen konnte der überwiegende Teil (50 nm bis 4 μm Partikeldurchmesser) des für atmosphärische Prozesse relevanten Größenbereichs gleichzeitig größen aufgelöst und detailliert erfasst werden. Messungen wurden in ruralen, semi-urbanen und frei-troposphärischen Luftmassen durchgeführt. Messverfahren sind die SoFA (Water-Soluble Fraction of Large and Giant Atmospheric Particles)-Methode und der HTDMA (Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die SoFA-Methode weiterentwickelt.

Ein umfangreiches Messprogramm zeigt, dass der mittlere lösliche Volumenanteil des Aerosols mit Werten von ca. 59 % geringe Variationen zwischen den Messstandorten aufweist, lediglich in frei-troposphärischen Luftmassen liegt er mit 66 % erwartungsgemäß höher. Betrachtet man die Daten größen aufgelöst, so zeigt sich, dass im Größenbereich zwischen 200 und 500 nm Partikeldurchmesser der lösliche Volumenanteil ein Maximum aufweist. Ein in semi-urbanem Aerosol gemessener Jahresgang weist, vor allem für Partikel kleiner 300 nm, im Sommer geringere Werte als im Winter auf. Unterhalb 300 nm Partikeldurchmesser treten üblicherweise zwei, oberhalb bis zu drei Partikeltypen unterschiedlicher Hygroskopizität auf: der fast unlösliche Partikeltyp mit löslichen Volumenanteilen bis 12 %, der wahrscheinlich aus Ruß, sekundärem organischem, mineralischem und biologischem Material besteht; der teilweise lösliche Partikeltyp (50 bis 75 %), der als Mischpartikel anzusprechen ist; schließlich der überwiegend lösliche Partikeltyp (ca. 90 %), der wahrscheinlich durch Wolkenprozessierung entsteht. Der Unterschied zwischen den Messstandorten ist auch hier gering. Üblicherweise dominieren die löslicheren Partikeltypen mit relativen Anteilen von 60 bis 95 %, wobei sich ein Minimum der Häufigkeit der löslicheren Partikel zwischen 1.5 und 2.5 μm zeigt. Abschließende größen aufgelöste Modellrechnungen zum Aerosol-Feuchtwachstum unterstreichen die Relevanz dieser Untersuchungen für Strahlungs- und Wolkenprozesse.

ENGLISH ABSTRACT

Hygroscopic properties are important parameters of atmospheric aerosol. They affect the global radiative budget – and thus the earth's climate – directly by influencing the radiative forcing, as well as indirectly via interaction of aerosol and clouds. They determine the atmospheric visibility, have influence on particle deposition in lungs, and are to be considered in various aerosol measurements to avoid artefacts.

The present dissertation describes measurements of the water-soluble volume fraction and the hygroscopic growth factor of atmospheric aerosol. This investigation covers most (50 nm to 4 μm particle diameter) of the atmospherically relevant size range with simultaneous size-resolved and detailed measurements. Measurements have been carried out in rural, semi-urban, and free-tropospheric air masses with the SoFA (Water-Soluble Fraction of Large and Giant Atmospheric Particles) method and a HTDMA (Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer). The SoFA method has been developed further within the scope of this work.

An extensive measuring program shows, that the average soluble volume fraction of atmospheric aerosol only shows minor variations between the measurement sites, with typical values around 59 %; merely in free-tropospheric air masses it exceeds these values with 66 % as expected. Size-resolved data show a maximum in soluble volume fraction between 200 and 500 nm particle diameter. An investigation for seasonal variations carried out in a semi-urban area shows lower soluble volume fractions in summer than in winter time, most notably for particles smaller than 300 nm. Below 300 nm particle diameter usually two, above 300 nm up to three distinct particle types can be found: a nearly insoluble particle type with soluble volume fractions below 12 %, which probably consists of soot, secondary organic, mineral, and biologic material; a partial soluble type (50 to 75 %), which can be taken by a kind of mixed particle; finally, a nearly soluble type (approx. 90 %), which is likely to be produced by cloud processing. Again, difference between the measurement sites is small. In general, the soluble particle types dominate with relative frequencies of 60 to 95 %, whereas a minimum occurs between 1.5 and 2.5 μm . Concluding size-resolved model calculations of aerosol humidity growth point up the importance of these investigations for radiation and cloud processes.

ERKLÄRUNG DER SELBSTÄNDIGKEIT

Ich versichere, dass ich die Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen angefertigt habe.

(Konrad Kandler)

VERÖFFENTLICHUNGEN IN VERBINDUNG MIT DIESER ARBEIT

Im Anschluss finden sich beigeheftet folgende in Verbindung mit dieser Arbeit entstandenen Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften:

- B. BUSCH, C. SPRENGARD-EICHEL, K. KANDLER, L. SCHÜTZ (1999): Hygroscopic properties and water-soluble fraction of atmospheric particles in the diameter range from 50 nm to 3.8 μm during the Aerosol Characterization Experiment in Lindenberg 1998. *J. Aerosol Sci.* 30, S513 – S514.
- B. BUSCH, J. HEYDER, K. KANDLER, E. KARG, L. SCHÜTZ, J. TSCHIRSCH (2000): Hygroscopic properties and water-soluble fraction of atmospheric particles in the diameter range from 50 nm to 3.7 μm at the urban site Munich during the four seasons 1999. *J. Aerosol Sci.* 31, S313 – S314.
- K. KANDLER, J. BARTZ, B. BUSCH, J. HEYDER, E. KARG, M. KRÄMER, L. SCHÜTZ, C. SPRENGARD-EICHEL, J. TSCHIRSCH (2001): Hygroscopic properties and water-soluble fraction of atmospheric particles in the diameter range from 50 nm to 3.7 μm . *J. Aerosol Sci.* 32, S157 – S158.
- K. KANDLER, J. BARTZ, B. BUSCH, J. HEYDER, E. KARG, M. KRÄMER, L. SCHÜTZ, C. SPRENGARD-EICHEL, J. TSCHIRSCH (2001): Hygroscopic properties and water-soluble fraction of atmospheric particles in the diameter range from 50 nm to 4 μm . Abstracts of the 8th Scientific Assembly of IAMAS, S05.1-P01.
- B. BUSCH, K. KANDLER, L. SCHÜTZ, C. NEUSÜB (2002): Hygroscopic properties and water-soluble volume fraction of atmospheric particles in the diameter range from 50 nm to 3.8 μm during LACE 98. *J. Geophys. Res.* 107 D, LAC 2-1 – LAC 2-11.



Hygroscopic properties and watersoluble fraction of atmospheric particles in the diameter range from 50 nm to 3.8 μm during the Aerosol Characterization Experiment in Lindenberg 1998

¹B. Busch, ²C. Sprengard-Eichel, ²K. Kandler and ²L. Schütz

¹GSF-Research Center for Environment and Health
Institute for Inhalation Biology, Ingolstädter Landstr. 1
85758 Oberschleißheim, Germany and

²Johannes Gutenberg University Mainz, Institute for Physics of the Atmosphere,
Becherweg 21, 55099 Mainz, Germany

KEYWORDS

hygroscopicity, water soluble fraction, atmospheric particles

OBJECTIVES

Measurements of the hygroscopic properties and of the water soluble fraction of atmospheric particles have been performed during the Aerosol Characterization Experiment in Lindenberg from July 13th until August 13th, 1998. Objective of this experiment was to overdetermine the chemical and physical properties of atmospheric particles in order to verify model calculations (closure studies).

METHODS

The hygroscopic properties of particles with an initial dry size between 50 nm and 250 nm have been measured with a Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer (HTDMA) (Busch et al. 1998). The HTDMA consists of two Differential Mobility Analyzers (DMA) in series with a humidifier in between. With the first DMA a monodisperse fraction of the atmospheric is separated. This fraction is humidified up to 90 % relative humidity (rh) and the altered size distribution due to condensation of water vapor is analyzed with a combination of a DMA and Condensation Particle Counter (CPC). Usually atmospheric particles in the Aitken range consist of one or two fractions with different hygroscopic behavior: One less hygroscopic mode with a growth factor (particle diameter at 90 % rh divided by the initial dry particle diameter) between 1.0 and 1.2 and a more hygroscopic fraction with a growth factor between 1.4 and 1.8. During the field experiment measurements with NaCl particles, generated by nebulization of an aqueous solution were routinely performed to determine the prevailing relative humidity in the second DMA. According to the growth factors of the NaCl-particles, the measured growth factors of the atmospheric particles have been corrected to 90 % rh assuming that the soluble particle volume consisted of ammonium bisulphate. This estimated soluble fraction can be compared with the directly measured soluble fraction of aerosol particles (SoFA).

Therefore double stage impactors (DSI) have been used to collect atmospheric particles with seven specific sizes in the diameter range from 0.4 and 3.8 μm . The relative humidity in the impactors has been kept below 70 % rh. The sampled aerosol particles are solved in pure water and the residual particle spectrum is determined by a Coulter Counter Multisizer (CCM) and a High Sensitivity Liquid In-Situ (HSLIS) Aerosol Spectrometer Probe (Eichel

et al. 1996). From the differences between the measured size distribution of the residual particles in the liquid phase and the original particle size the soluble volume of the particles can be calculated. In addition to the HTDMA method usually a third mode of almost totally soluble particles is found for particles with $d > 0.4 \mu\text{m}$.

RESULTS

Fig. 1 shows the temporal behavior of the growth factors and of the calculated soluble volume fraction during the field campaign (HTDMA). During the field campaign always a more hygroscopic fraction with a growth factor ranging from 1.3 to 1.8 was found, whereas the less hygroscopic fraction with a growth factor ranging from 1.0 to 1.2 only in a few cases was present. The water soluble fraction varied from 40 % for particles with an initial diameter of 50 nm to 80 % for particles with an initial diameter of 250 nm. The results of the SoFA method showed as in previous experiments (Sprengard-Eichel et al. 1998) three types of particles in each size between $0.4 \mu\text{m}$ and $3.8 \mu\text{m}$ diameter. Type I is nearly insoluble (water-soluble fraction $< 10\%$), type II is composed of about 50 % water-soluble material and type III has about 90 % water-soluble material. Type I and type II particles might be of the nature as those in the Aitken range. Type III particles are considered as cloud processed particles (Krämer, 1998) and the high water-soluble fraction is due to gas-scavenging during the cloud cycle.

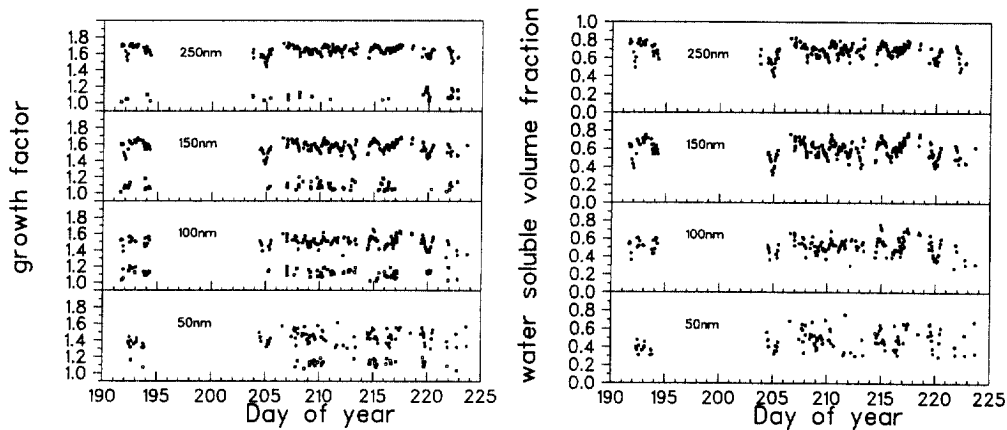


Figure 1: Temporal behavior of the growth factors for the less hygroscopic and the more hygroscopic fraction for particles with an initial dry particle diameter of 50, 100, 150, 250 nm during the field campaign (left side) and the corresponding amount of water soluble volume of the particles (right side).

ACKNOWLEDGEMENT

This work is funded by the BMBF within the framework of the "Atmospheric Aerosol Research" (AFS) under the project No. F7 1050.

REFERENCES

- Busch, B. and A. Wiedensohler (1998) : Hygroscopicity of atmospheric particles during the ACE2 experiment on the research vessel Prof. Vodjanitsky. *J. Aerosol Sci.* 29, Suppl. 1, S271-S272
- Eichel, C., M. Krämer, L. Schütz and S. Wurzler (1996) : The water-soluble fraction of atmospheric aerosol particles and its influence on the cloud microphysics. *J. Geophys. Res.* 101, D23, 29499 - 29510.
- Krämer, M. (1998): Alteration of atmospheric particle solubility by cloud processing. *J. Aerosol Sci.* 29, Suppl. 1, S3-S4.
- Sprengard-Eichel, C., M. Krämer and L. Schütz (1998): Soluble and insoluble fractions of urban, continental and marine aerosol. *J. Aerosol Sci.* 29, Suppl. 1, S175-S176.



Poster Session I. Urban aerosols

HYGROSCOPIC PROPERTIES AND WATER SOLUBLE FRACTION OF ATMOSPHERIC PARTICLES IN THE DIAMETER RANGE FROM 50 nm TO 3.7 μm AT THE URBAN SITE MUNICH DURING THE FOUR SEASONS 1999

B. BUSCH¹, J. HEYDER¹, K. KANDLER³, E. KARG¹, L. SCHÜTZ³ and J. TSCHIRSCH²

¹GSF-Research Center for Environment and Health, Institute for Inhalation Biology, Ingolstädter Landstr. 1, 85758 Oberschleißheim, Germany.

²GSF-Research Center for Environment and Health, Institute for Radiation Protection, Ingolstädter Landstr. 1, 85758 Oberschleißheim, Germany.

³Johannes Gutenberg University Mainz, Institute for Physics of the Atmosphere, Becherweg 21, 55099 Mainz, Germany.

Keywords: HYGROSCOPICITY, WATER SOLUBLE FRACTION, ATMOSPHERIC PARTICLES.

INTRODUCTION

Measurements of the hygroscopic properties and of the water soluble fraction of atmospheric particles have been performed at the urban site Munich during the four seasons 1999. Objective of this experiment was to determine the variations of these parameters in dependency of the seasons and the meteorological conditions.

METHODS

The hygroscopic properties of particles with an initial dry size of 50, 100, 150 and 250 nm have been measured with an advanced Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer (HTDMA) (Busch and Wiedensohler, 1998). This HTDMA consists of three Differential Mobility Analyzers (DMA). With the first DMA a monodisperse fraction of atmospheric particles is separated. The DMA is operated in equilibrium with the relative humidity of the ambient air. One part of the monodisperse fraction is dried and the size distribution of these particles is analyzed with a combination of a second DMA and a Condensation Particle Counter (CPC). The other part of the monodisperse fraction is humidified up to 90 % relative humidity and the altered size distribution due to condensation of water vapor is analyzed with a combination of a third DMA and a CPC. This instrument is able to measure simultaneously the water content and the hygroscopic properties at 90 % relative humidity of atmospheric particles in equilibrium with the ambient relative humidity. During the field experiment measurements with NaCl particles, generated by nebulization of an aqueous solution were routinely performed to determine the prevailing relative humidity in the third DMA. According to the growth factors of NaCl-particles, the measured growth factors of these atmospheric particles have been corrected to 90 % relative humidity, assuming that the soluble particle volume consisted of ammonium sulfate. This estimated soluble particle volume fraction can be compared with the directly measured soluble fraction of aerosol particles (SoFA system) in the size range larger than 400 nm (Eichel et al., 1996).

SoFA system: Double stage impactors (DSI) have been used to collect atmospheric particles with seven specific sizes in the diameter range from 0.4 to 3.7 μm. The relative humidity in the impactors has been kept below 60 %. The sampled aerosol particles are solved in pure water and the residual particle spectrum is determined by a Coulter Counter Multisizer (CCM) and a High Sensitivity Liquid In-Situ (HSLIS) Aerosol Spectrometer Probe (Eichel et al. 1996). From the differences between the measured size distribution of the residual particles in the liquid phase and the original particle size the soluble volume of the particles can be calculated.

RESULTS

Table 1 shows the results of the HTDMA and the SoFA system during the measurement campaign. In addition to the HTDMA method a third mode of almost totally soluble particles can be found for particles with $d > 0.4 \mu\text{m}$.

The data of the water content of atmospheric particles are not yet evaluated. The growth factors of the more hygroscopic fraction (g_{more}) were larger for particles with a larger initial diameter, except for particles with an initial diameter of 50 nm during spring, summer and autumn, whereas the growth factors of the less hygroscopic fraction

(g_{less}) were of the order of 1.1 to 1.2 during the four seasons. The growth factors and hence the water soluble volume fractions of the winter and autumn campaign (0.5-0.8) were larger than these values measured in spring and summer (0.3-0.6).

		3.7 μm	2.6 μm	1.8 μm	1.3 μm		250nm	150nm	100nm	50nm
Winter										
						g_{less}	1.11	1.08	1.09	1.14
						g_{more}	1.69	1.59	1.53	1.47
Class	I	-	not found	0.14	0.09	ϵ_{less}	0.10	0.08	0.09	0.15
	II	-	0.68	0.59	0.58	ϵ_{more}	0.80	0.64	0.57	0.54
	III	-	0.89	0.87	0.89					
						$\frac{more}{total}$	0.82	0.72	0.69	0.72
Spring										
						g_{less}	1.13	1.11	1.10	1.18
						g_{more}	1.56	1.44	1.34	1.40
Class	I	-	-	0.00	not found	ϵ_{less}	0.12	0.10	0.09	0.19
	II	-	-	not found	0.61	ϵ_{more}	0.59	0.44	0.33	0.47
	III	-	-	0.92	0.90					
						$\frac{more}{total}$	0.97	0.96	0.95	0.95
Summer										
						g_{less}	1.12	1.09	1.10	1.17
						g_{more}	1.50	1.37	1.28	1.36
Class	I	0.15	0.14	0.06	not found	ϵ_{less}	0.10	0.08	0.09	0.17
	II	not found	0.49	0.63	0.59	ϵ_{more}	0.50	0.35	0.26	0.41
	III	0.90	0.90	0.91	0.89					
						$\frac{more}{total}$	0.83	0.80	0.70	0.65
Autumn										
						g_{less}	1.12	1.08	1.12	1.20
						g_{more}	1.62	1.51	1.39	1.50
Class	I	-	-	-	-	ϵ_{less}	0.12	0.07	0.13	0.25
	II	-	-	-	-	ϵ_{more}	0.68	0.53	0.39	0.63
	III	-	-	-	-					
						$\frac{more}{total}$	0.73	0.71	0.95	0.92

Table 1: Preliminary mean values of water soluble volume fractions of the three classes (I,II,III) of particles with different water soluble fractions (SoFA) and the growth factors for the more (g_{more}) and less (g_{less}) hygroscopic fraction, the corresponding calculated soluble volume fractions (ϵ_{more} , ϵ_{less}) and the relative fraction of the more hygroscopic particles ($\frac{more}{total}$). The hyphen "-" represents data, which are not yet evaluated. Class I particles (SoFA) correspond to particles of the less hygroscopic fraction and class II particles correspond to the more hygroscopic fraction. Class III particles can be attributed to cloud processed particles.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the BMBF under grant 07AF112.

REFERENCES

- Busch, B. and A. Wiedensohler. (1998) Hygroscopicity of atmospheric particles during the ACE2 experiment on the research vessel Prof. Vodjanitsky. *J. Aerosol Science*, **29**, 271-272.
- Eichel, C., M. Krämer, L. Schütz and S. Würzler. (1996) The water-soluble fraction of atmospheric aerosol particles and its influence on the cloud microphysics. *J. Geophys. Res.*, **101 D23**, 29499 - 29510.

HYGROSCOPIC PROPERTIES AND WATER-SOLUBLE FRACTION OF ATMOSPHERIC PARTICLES IN THE DIAMETER RANGE FROM 50 nm to 3.7 μm

K. KANDLER¹, J. BARTZ¹, B. BUSCH², J. HEYDER², E. KARG², M. KRÄMER⁴,
L. SCHÜTZ¹, C. SPRENGARD-EICHEL¹ and J. TSCHIRSCH³

¹Institute for Physics of the Atmosphere, Johannes Gutenberg University Mainz,
Becherweg 21, D-55099 Mainz, Germany

²Institute for Inhalation Biology and ³Institute for Radiation Protection,
GSF-Research Center for Environment and Health,
Ingolstädter Landstr. 1, D-85758 Oberschleißheim, Germany

⁴Forschungszentrum Jülich, Institute for Stratospheric Chemistry, ICG-1, D-52425 Jülich, Germany

Keywords: HYGROSCOPIC PROPERTIES, WATER-SOLUBLE FRACTION, ATMOSPHERIC AEROSOL.

INTRODUCTION

Measurements of hygroscopic properties (growth factor and water-soluble volume fraction) of Aerosol particles have been performed in four field campaigns (NORDEX 96, LACE 98, MACE 99 and CLACE 2000) at different locations to collect hygroscopicity information on different aerosol types (marine: at Helgoland, Germany; semi-rural: at Lindenberg/Falkenberg, Germany; semi-urban: at Munich, Germany; free tropospheric: at Jungfraujoch, Switzerland). MACE 99 has been split into four single campaigns to investigate seasonal variations.

METHODS

The size range from 50 nm to 3.7 μm cannot be covered by a single measuring system, so for particles up to 250 nm in diameter a HTDMA (Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer) (Busch and Wiedensohler, 1998), for particles larger than 400 nm the SoFA system (Soluble Fraction of Large and Giant Aerosol Particles) was used.

The HTDMA consisted of two or three DMAs. With the first DMA a monodisperse fraction of atmospheric particles is separated, at dry conditions in a two DMA system and at ambient humidity in a three DMA system. In case of the two DMA setup the second DMA analyzes the size distribution of the humidified aerosol particles to determine the growth factor. The three DMA system is capable of measuring simultaneously growth factor and aerosol liquid water content by drying one part of the selected monodisperse fraction. During field campaigns separate measurements with artificially generated NaCl particles were performed to correct the growth factor to 90 % relative humidity. Assuming that the soluble particle volume consisted of ammonium sulfate or ammonium bisulfate (as appropriate or indicated by additional measurements), the soluble volume fraction can be estimated from the growth factor via a hygroscopic model (Berg *et al.*, 1998).

The soluble volume fraction can be measured directly by the SoFA system (Eichel *et al.*, 1996). Here double stage impactors (DSI) were used to collect atmospheric particles with seven specific sizes in the size range from 0.4 to 3.7 μm . The relative humidity in the impactors was kept below 65 %. The sampled aerosol particles were solved in the working fluid of the analysis spectrometers (pure water or 0.9 % NaCl solution). The residual particle spectrum was determined by a Coulter Counter Multisizer (CCM) and a High Sensitivity Liquid In-Situ (HSLIS) Aerosol Spectrometer Probe (Eichel *et al.*, 1996). From the differences between the measured size distribution of the residual particles in the liquid phase and the original particle size then soluble volume fraction was calculated. Totally soluble particles could not be measured.

CONCLUSIONS

As shown in Fig. 1 usually two types of different hygroscopicity, a less and a more hygroscopic type can be found in the Aitken range. The less hygroscopic type I has growth factors ranging from 1.0 to 1.2 (corresponding to 0 to 20 % soluble volume fraction), the more hygroscopic type II from 1.4 to 1.8 (40 to 90 % soluble volume fraction). These types can also be found in the size range above 400 nm, but cannot always be identified clearly here. In addition third type III of highly soluble particles can be found here with soluble volume fractions above 90 %. The hygroscopicities for continental aerosol show few variations. For maritime aerosols in general the hygroscopicity has higher values than for continental aerosols. The hygroscopicity of free tropospheric aerosols has low values. A well expressed seasonal variation of hygroscopicity was not observed. Integrals of the results support earlier model assumptions and averages in the literature for particles larger than 400 nm, but for particles smaller than 400 nm the hygroscopicity was found to be significantly less than assumed before.

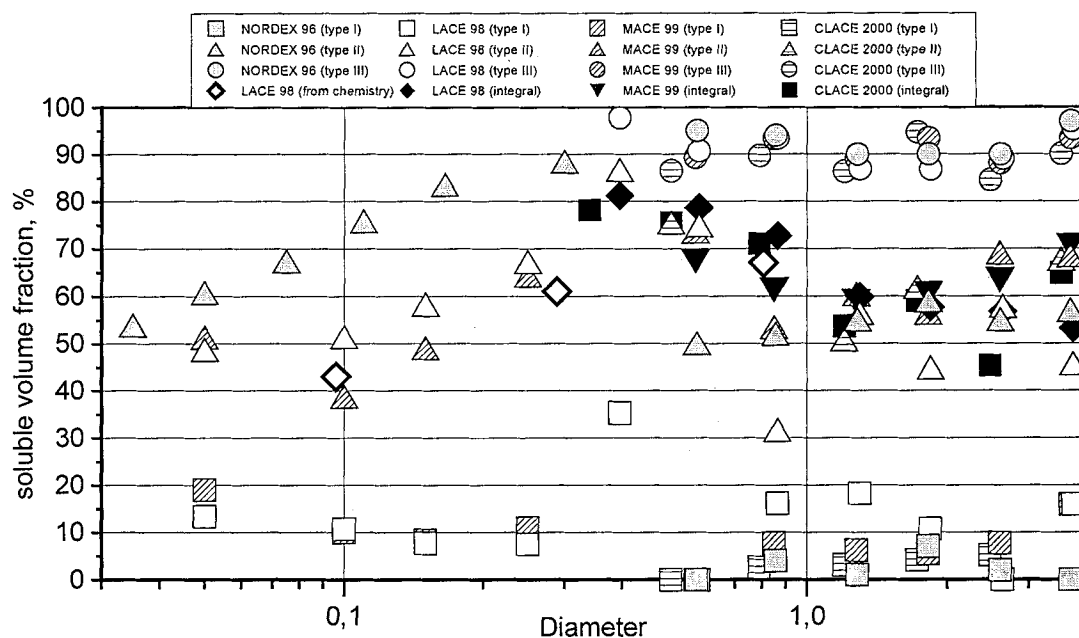


Fig. 1: Hygroscopicity as a function of particle size

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the German Science Foundation (DFG) through its Sonderforschungsbereich (SFB) 233 and by the Federal Ministry of Education and Research (BMBF) under grant 07AF112.

REFERENCES

- Busch, B. and A. Wiedensohler (1998). Hygroscopicity of atmospheric aerosol particles during the ACE2 experiment on the research vessel Prof. Vodjanitsky. *J. Aerosol Sci.* **29**, 271-272.
- Eichel, C., M. Krämer, L. Schütz and S. Wurzler (1996). The water-soluble fraction of atmospheric aerosol particles and its influence on the cloud microphysics, *J. Geophys. Res.* **101** (D23), 29499-29510.
- Berg, O. H., E. Swietlicki, G. Frank, B. G. Martinsson, S.-I. Cederfelt, P. Laj, L. Ricci, A. Berner, U. Dusek, Z. Galambos, N. S. Mesfin, B. Yuskiewicz, A. Wiedensohler, F. Stratmann and D. Orsini (1998). Comparison of Observed and Modeled Hygroscopic Behavior of Atmospheric Particles, *Contr. Atmos. Phys.* **71** (1), 47-64.

HYGROSCOPIC PROPERTIES AND WATER-SOLUBLE FRACTION OF ATMOSPHERIC PARTICLES IN THE DIAMETER RANGE FROM 50 NM TO 4 μ m

Kandler K. (presenting), Bartz J. , Busch B. , Heyder J. , Karg E. , Krämer M. , Schütz L. , Sprengard-Eichel C. , Tschiersch J.

Corresponding Address:

Kandler Konrad

Johannes Gutenberg University Mainz, Institute Of Physics Of The Atmosphere, Becherweg 21, 55099-MAINZ, GERMANY,

e-mail: kzk@gmx.de

Size-resolved hygroscopic parameters (growth factor and water-soluble volume fraction) have been investigated in a size range from 50 nm to 4 μ m (diameter). An aerosol particle changes by water take-up its size, density and refraction index. The size range from 50 nm to 4 μ m, which is relevant for cloud processes, precipitation and radiation in the atmosphere, can not be covered by a single measuring system. In this investigation a HTDMA (Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer) and the SoFA method (Soluble Fraction of Large and Giant Aerosol Particles) were used. Four major measuring campaigns have been carried out: NORDEX 96 in marine environment (Helgoland, Germany), LACE 98 in a semi-rural environment (Falkenberg, Germany), MACE 99 in a semi-urban environment (Munich, Germany) and CLACE 2000 in free troposphere (Jungfrauoch, Switzerland). By measuring at different locations it was possible in connection with former measurements in Mainz and at the mountain Kleiner Feldberg (Germany) to characterize different aerosol types like maritime, rural, urban and background aerosol. In addition four single campaigns have been carried out during MACE 99 to investigate the seasonal variability of hygroscopic parameters. It can be summarized that particles with different hygroscopicity are present in the atmosphere: in the Aitken range there usually exist two types, a less hygroscopic type with growth factors of 1.0 to 1.2 (which corresponds a soluble volume fraction of 0 % to 20 %) and a more hygroscopic type with growth factors between 1.4 and 1.8 (40 to 90 %). These types can also be found in the large and giant particle range, but cannot always be identified clearly here. Additionally a third type can be found here with a soluble volume fraction above 90 %. The hygroscopicities for continental aerosols show few variations. For maritime aerosols in general the hygroscopicity has higher values than for continental aerosols. The hygroscopicity of free tropospheric aerosols has low values. A well expressed seasonal variation of hygroscopicity was not observed. The results support earlier model assumptions and averages in the literature for particles larger than 400 nm, but for particles smaller than 400 nm the hygroscopicity was found to be significantly less than assumed before.

Hygroscopic properties and water-soluble volume fraction of atmospheric particles in the diameter range from 50 nm to 3.8 μm during LACE 98

B. Busch,^{1,2,4} K. Kandler,² L. Schütz,² and C. Neusüß³

Received 6 December 2000; revised 3 December 2001; accepted 15 January 2002; published 30 August 2002.

[1] Hygroscopic properties of atmospheric aerosol particles in the Aitken, large, and giant particle range were studied during the Lindenberg Aerosol Characterization Experiment (LACE 98) in a rural area 80 km southeast of Berlin. The hygroscopic behavior of Aitken particles were determined in situ in four size classes (50, 100, 150, 250 nm) with a Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer for relative humidities (RH) of 60% and 90%. Measurements at 60% RH served as reference data used by other LACE 98 investigators for mass closure and radiative transfer calculations. In most cases, at 90% RH, the atmospheric particles could be classified into two groups (“more” and “less” hygroscopic fraction) with different hygroscopic properties, whereas this classification was not possible for the measurements at 60% RH. The measured average growth factors of the “more” hygroscopic fraction were found to be at 1.43, 1.49, 1.56, and 1.63 for particles with a size of 50, 100, 150, and 250 nm, respectively. Growth factors of the “less” hygroscopic mode were about 1.1 for all particle sizes. The water-soluble volume fraction of the particles was estimated using a hygroscopic model, assuming that the particles consist of ammonium sulfate with an insoluble core. Chemical analysis of size-segregated impactor samples confirmed this assumption. The corresponding estimated water-soluble volume fractions for the “more” hygroscopic particles were about 0.47, 0.52, 0.59, and 0.68, whereas the estimated water-soluble volume fractions of the “less” hygroscopic particles were in the order of 0.1. At 60% RH, the measured average growth factors were in the range of 1.15–1.22, the estimated water-soluble volume fractions were in the range of 0.41–0.59. For large and giant aerosol particles, the determination of the soluble volume fraction was extended by direct measurements with the water-soluble fraction of large and giant aerosol particles system. Quasi-monodisperse samples of particles 0.4–3.8 μm in diameter were investigated for seven specific particle sizes. The particles measured within this size range show up to three classes of water-soluble volume fractions: In some cases, a class of nearly insoluble particles corresponding to the less hygroscopic fraction in the Aitken range can be identified. A second class corresponding to the more hygroscopic fraction is found with a water-soluble volume fraction of about 0.5–0.7. In addition to the Aitken range, a third class of particles with a soluble volume fraction of about 0.85 is usually found. Below 0.7 μm particle size, the third class of nearly complete water-soluble particles is strongly dominant; above 0.7 μm , there is an equal distribution of all classes. No significant variation can be seen during the LACE 98 campaign in the large and giant particle size range. *INDEX TERMS*: 0305 Atmospheric Composition and Structure: Aerosols and particles (0345, 4801); 0320 Atmospheric Composition and Structure: Cloud physics and chemistry; 0365 Atmospheric Composition and Structure: Troposphere—composition and chemistry; *KEYWORDS*: aerosol hygroscopicity, hygroscopic growth factor, water soluble volume fraction, HTDMA, SoFA, LACE 98

¹GSF National Research Center for Environment and Health, Institute for Inhalation Biology, Oberschleißheim, Germany.

²Institute for Physics of the Atmosphere, Johannes Gutenberg University Mainz, Mainz, Germany.

³Institute for Tropospheric Research, Leipzig, Germany.

⁴Now at Max Planck Institute for Biochemistry, Am Klopferspitz 18a, 82152 Martinsreid, Germany.

1. Introduction

[2] The interaction of tropospheric aerosol particles with water vapor influences the life time of the particles in the troposphere and their removal mechanisms. The hygroscopic properties of aerosol particles depend on the chemical composition of the water-soluble volume fraction of the particles. The hygroscopic properties control the amount of water content of the particles in equilibrium

with the relative humidity of ambient air and therefore the actual size of individual aerosol particles. The water content influences the aqueous phase chemistry as well as the optical properties of the particles. At water vapor supersaturations typical for clouds, the knowledge of the hygroscopic properties is essential in determining whether particles act as cloud condensation nuclei or remain as an interstitial aerosol. The atmospheric aerosol influences the radiation balance of the earth directly through scattering and absorption of the incoming solar radiation and indirectly through the ability of aerosol particles to act as cloud condensation nuclei and hence to influence the micro physical cloud structure and therefore the global cloud albedo.

[3] Hygroscopic properties of aerosol particles were investigated during the Lindenberg Aerosol Characterization Experiment (LACE 98), which was carried out between 15 July and 12 August 1998 [Ansmann *et al.*, 2002]. The goal of LACE 98 was to characterize and overdetermine the physical and chemical properties of an anthropogenically influenced continental background aerosol in order to validate existing aerosol and radiation transfer models [i.e., Wendisch *et al.*, 2002] and assess their relevance for radiative forcing. Therefore LACE 98 was composed of a ground based closure experiment and a separate column closure experiment.

[4] Numerical simulations of clouds, fog and precipitation require size resolved data on the hygroscopic properties of the atmospheric aerosol. In the past information on the hygroscopic properties was available, but only for large size intervals of large and giant particles. Summaries of various measurements in continental and maritime air masses and applications for cloud physics and radiative processes caused by the hygroscopic behavior of large and giant aerosol particles can be found in the literature [Covert *et al.*, 1972; Hänel, 1976; Winkler, 1988]. Since activation of atmospheric aerosol starts already at sizes greater than about 50 nm, size selective methods based on the Differential Mobility Analyzer (DMA) technique were introduced for investigations in the Aitken particle range [McMurry and Stolzenburg, 1989; Svenningsson *et al.*, 1992, 1994; Swietlicki *et al.*, 2000]. The DMA technique coupled with controlled conditioning (humidifier) opened new possibilities in order to determine hygroscopic growth properties for Aitken and large particles. In order to determine the hygroscopic properties and the mixing state of individual sub-micrometer particles continuous measurements have been performed with a Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer (HTDMA). For the large and giant particles the SoFA system (water-Soluble Fraction of large and giant Aerosol particles) was used to determine directly the soluble volume fraction.

[5] Previous studies of the hygroscopic properties of sub-micrometer particles have shown, that the atmospheric aerosol consists of fractions of particles with different hygroscopic behavior [McMurry and Stolzenburg, 1989; Svenningsson *et al.*, 1992, 1994; Zhang *et al.*, 1993; Swietlicki *et al.*, 2000]. Usually two modes of particles with different hygroscopic growth factors and therefore different chemical composition can be found in the Aitken range for anthropogenically influenced continental aerosol at 90% RH: A “less” hygroscopic mode with growth factors of

1.05–1.2 and a “more” hygroscopic mode with growth factors of 1.3–1.8. These growth factors are generally smaller than those growth factors expected for particles consisting of pure salts of the major ions (SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , Na^+ , Cl^- , K^+). This indicates that a major volume fraction of the particles consists of insoluble material.

1.1. Objectives

[6] Objective of this work was to determine the hygroscopic behavior in the size range of 50–250 nm in four size classes and to measure the water-soluble fraction of atmospheric particles in the diameter range of 0.4–3.8 μm in seven size classes. If the chemical composition of the particles is known the water-soluble volume fraction for the Aitken particles can be determined from the hygroscopicity data using a hygroscopic growth model. Here chemical analysis was performed using aerosol samples collected with a 5-stage Berner impactor operated a 60% RH. The major ions sodium, ammonium, chloride, nitrate and sulfate of the particles have been determined.

[7] The measured data have been used for:

1. Determination of the growth factors and the mixing state of the particles with respect of hygroscopicity (HTDMA).

2. Determination of the water-soluble volume fraction of atmospheric particles (SoFA).

[8] This data set is basis for:

1. Calculation of the water-soluble volume fraction (HTDMA) with a hygroscopic model in order to achieve wide range information on atmospheric aerosol particle soluble volume fraction together with the directly measured volume fraction by the SoFA system.

2. Correction of the measured size distributions of atmospheric particles at dry conditions (3% RH) with the measured hygroscopic parameters to the relative humidity (60% RH) at which the Berner impactor was operated in order to perform a chemical mass balance and a mass closure [Neusüß *et al.*, 2002].

3. Calculation of the optical properties of particles from measured size distributions (dry conditions) for ambient conditions and comparison with remote sensing systems [Bundke *et al.*, 2002; Wex *et al.*, 2002].

2. Experimental Setup and Instrumentation

2.1. Experimental Setup

[9] The measurement campaign was performed from 15 July to 12 August at the measurement field (52°13' latitude, 14°7' longitude, 98 m asl) of the German Weather Service in Falkenberg, 80 km south east of Berlin. The HTDMA system was placed in a temperature controlled container, where all of the online aerosol equipment was installed (size distribution measurements, determination of volatile components, light absorption coefficient to estimate the soot content, optical properties (Nephelometer)). The common inlet system was mounted at a mast in 10 m height with an overall particle cut off diameter of 10 μm . The sampled air was drawn through a conditioned 10 m long vertical stainless steel tube into the measurement systems. The SoFA system was operated with a separate inlet (10 m height) due to its high flow rates. This inlet had also a particle cut off diameter of 10 μm . The air sample was

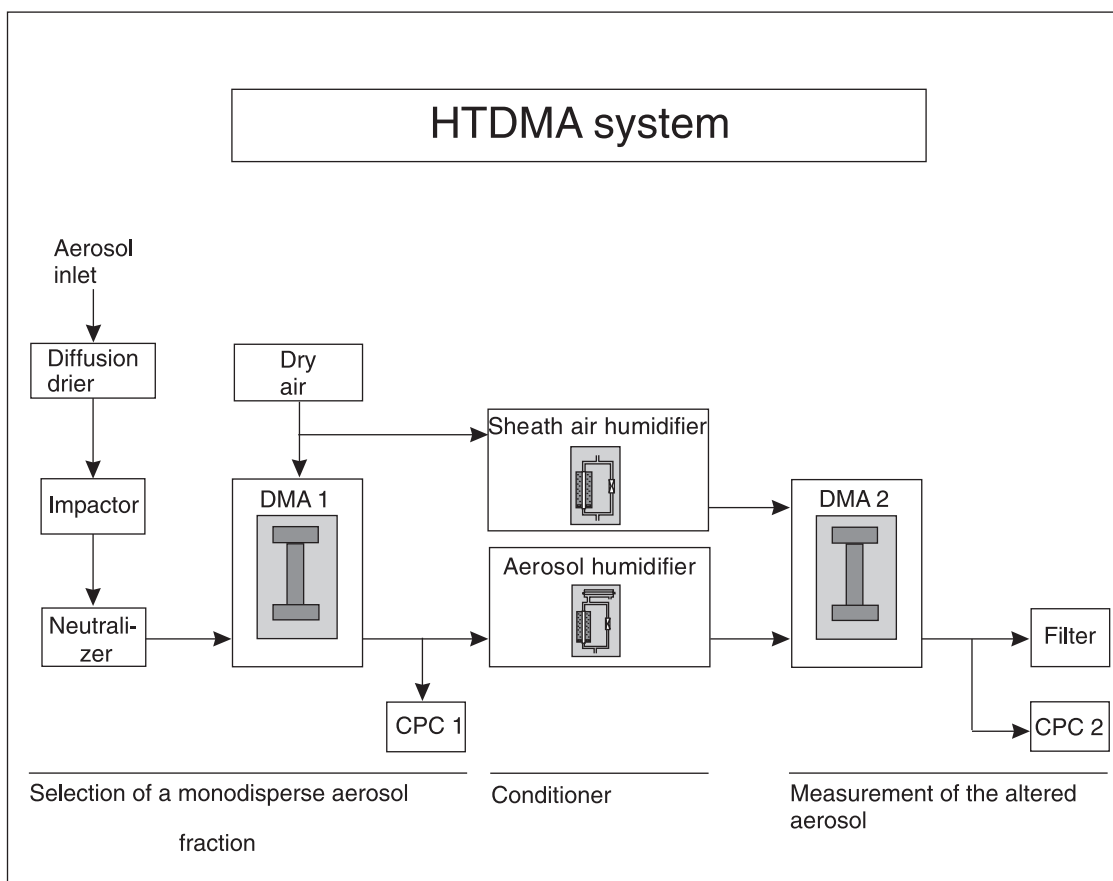


Figure 1. Scheme of the HTDMA system.

drawn through a heated vertical tube at an air velocity of 1.5 m/s (turbulent conditions). Only during night time the relative humidities were reduced to 60% by warming up to a maximum of 5°C over ambient temperature. Samples of air were taken from this tube by a bypass system. Tests and calculations [Sprengard-Eichel, 1998] have shown, that the particle loss in the inlet and tube system is below 5% for the measurement size range. Additionally, atmospheric particles were sampled with two 5-stage Berner impactors operating at 60% RH in order to determine the amount of the major water-soluble ions, elemental and organic carbon and gravimetric mass [Neusiß et al., 2002].

[10] The meteorological parameters (temperature, wind direction and speed, relative humidity, solar radiation, pressure) were provided by the meteorological station Falkenberg. Three dimensional back trajectories for Lindenberg have been calculated by the German Weather Service in order to obtain sources and history of the observed air masses.

2.2. Instrumentation

2.2.1. Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer

[11] The hygroscopic properties of particles with an initial dry size between 50 and 250 nm were measured with a Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer (HTDMA). The HTDMA consists of two Differential Mobility Analyzers (DMA) in series with a humidifier in between. Figure 1 shows the schematic setup of the

HTDMA system. With DMA1 a monodisperse fraction of the atmospheric aerosol is separated. The concentration of the monodisperse fraction after DMA1 is monitored by the Condensation Particle Counter 1 (CPC1). This fraction is humidified up to 90% RH and the altered size distribution due to condensation of water vapor can be analyzed with a combination of DMA2 and the Condensation Particle Counter 2 (CPC2). Usually two modes with different hygroscopic properties can be found. These modes were determined by fitting Gauss functions to the distribution after an inversion procedure [Stratmann et al., 1997]. This accounts for the instrumental broadening of the modes caused by the finite width of the transfer functions of the DMAs. The ratio between the size of the modes and the initial dry particle size is defined as the growth factor [Junge, 1952]. The measurements have been performed continuously during the campaign operating the HTDMA system either at 60% RH (in order to correct measured particle size distributions to the relative humidity at which the Berner impactor was operated) or 90% RH (in order to determine the mixing state of the aerosol in respect of hygroscopicity). The measurement time for one scan (at one humidity and one initial particle size) was about 15 min. Therefore the time resolution for the HTDMA system was about 90 min (four size classes, two NaCl calibration scans).

[12] Measurements with NaCl particles, generated by nebulization of an aqueous solution were performed by routine to determine the prevailing relative humidity in

the second DMA. According to the growth factors of the NaCl particles, the measured growth factors of the atmospheric particles have been corrected to 90% RH assuming that the soluble particle volume consisted of ammonium sulfate.

[13] In order to validate this assumption atmospheric particles were sampled with a 5-stage Berner impactor operated at 60% RH. The amount of the major water-soluble ions (Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), elemental and organic carbon was determined [Neusüß *et al.*, 2002]. Water-soluble cations were analyzed by ion chromatography and the amount of anions was investigated by capillary electrophoresis. A hygroscopic model [Swietlicki *et al.*, 1999] was used to correct all hygroscopic growth factors of the more hygroscopic mode to 90% RH and to estimate the water-soluble volume fraction. The thermodynamic data needed for ammonium sulfate are water activity and density, each as a function of molality (or weight fraction of solute). Empirical parameterizations of these values were taken from experiments using an electrodynamic balance [Chan *et al.*, 1992; Kim *et al.*, 1994; Tang and Munkelwitz, 1994].

2.2.2. Water-Soluble Fraction of Large and Giant Aerosol Particles

[14] Because of the systematic restriction of the conditioned DMAs to particles smaller than 400 nm another measuring system has to be used in the large and giant particle range. The measuring principle of this SoFA system is displayed in Figure 2: Seven independent double stage impactors [Jaenicke, 1971] are used in parallel to collect atmospheric particles in seven specific size ranges from 0.4 to 3.8 μm diameter. These double stage impactors consist of two impactors with slightly different cut off sizes in order to collect quasi-monodisperse particle size fractions. The first impaction plate is coated with an adhesive (silicon oil) to guarantee collection efficiency near 100%. The second plate is uncoated for particles smaller than 2 μm and coated with glycerine jelly for larger particles. Because of the construction of these impactors the size ranges are small enough for the particles to be considered as monodisperse. The sampled aerosol particles are solved in pure water or in Coulter Isoton II (0.9% sodium chloride solution) as required by the type of analysis. The residual particle size spectrum of the waterborne particles is determined with a Coulter Counter Multisizer and/or a High Sensitivity Liquid In Situ Laser Particle Spectrometer. From the difference between the measured size distribution of the residual particles in the liquid phase and the original particle size defined by the impactors the soluble volume of the particles can be calculated [Eichel *et al.*, 1996]. This calculated water-soluble volume distribution was classified into five classes with different soluble volume fractions. In addition a three Gauss curve fit algorithm is used to find the modal maxima of the residual size distribution and thus to define solubility classes [Kandler, 2002] in order to compare these data with the estimated water-soluble volume fractions as derived from the HTDMA system. The curve fitting procedure with three modes was used also to compare the LACE data with data measured during former campaigns by the SoFA system, where three well expressed modes have been detected [Eichel *et al.*, 1996; Sprengard-Eichel, 1998]. The relative frequency of differ-

ent classes of soluble volume fractions is derived from the absolute frequencies of the residual spectrum.

[15] During LACE 98, the relative humidity in the impactors was kept below 70% RH by warming the airstream to avoid significant growth of the particles by water adsorption. This could only be done for particles smaller than 2 μm , particles larger than 2 μm were sampled only while the ambient relative humidity was below 72%. Because of the method of analysis and the instruments used a certain minimum amount of particle mass is necessary. This minimum amount restricts the time resolution of the system. Because of the low adhesion efficiency of the non coated impactor substrate (particle bounce-off due to often quite low relative humidities below 50% RH) and relative low particle concentrations the time resolution during the LACE 98 experiment was reduced to one to two days for particles smaller than 2 μm and to one day up to one week for particles larger than 2 μm . The relative composition sampled by double stage impactors and evaluated by the SoFA system is not affected by particle bounce-off on the contrary to the use of classical cascade impactors. However, the SoFA system is not able to measure completely water-soluble aerosol particles because the analysis is based on the detection of the insoluble particle residua. Thus the upper detection limit of the SoFA system ranges from 0.93 up to 0.97 soluble volume fraction depending on the size of the measured particle. Former investigations have shown, that the fraction of completely soluble particles is usually below 3%. Only in pure maritime situation this fraction can be as high as 50% [Buseck and Posfai, 1999].

3. Results

[16] Our investigation is focused on the determination of the growth factors for aerosol particles in the Aitken range, which is the basis for the estimation of the water-soluble volume fraction, and on the direct determination of the soluble fraction in the large and giant particle range.

[17] To estimate the water-soluble volume fraction of the particles using the hygroscopic model the relative molar composition of the water-soluble ions has to be known. Table 1 shows the relative molar composition of the major ions of particles with 120–360 nm calculated geometric diameter [Neusüß *et al.*, 2002], which matches with the size range of the HTDMA system. The pH value of the dissolved ions was determined to be neutral. In addition Table 1 shows the balance of all detected positive and negative ions in order to prove that all major ions have been identified in the range of the measurement uncertainty. The ion balance (the sum of all positive and negative ions) is shown in the last column and should be ideally zero. The chemical analysis shows that the major fraction of 95% of the water-soluble volume fraction consists of ammonium sulfate with small amounts of NO_3^- , Cl^- , Na^+ , K^+ .

[18] This justifies the use of ammonium sulfate in the hygroscopic model to estimate the water-soluble volume fraction from the measured growth factors (HTDMA). These estimates can be compared with results from the analysis of soluble and insoluble matter [Neusüß *et al.*, 2002], where a water-soluble volume fraction was determined separately. Figures 3 and 4 show the water-soluble

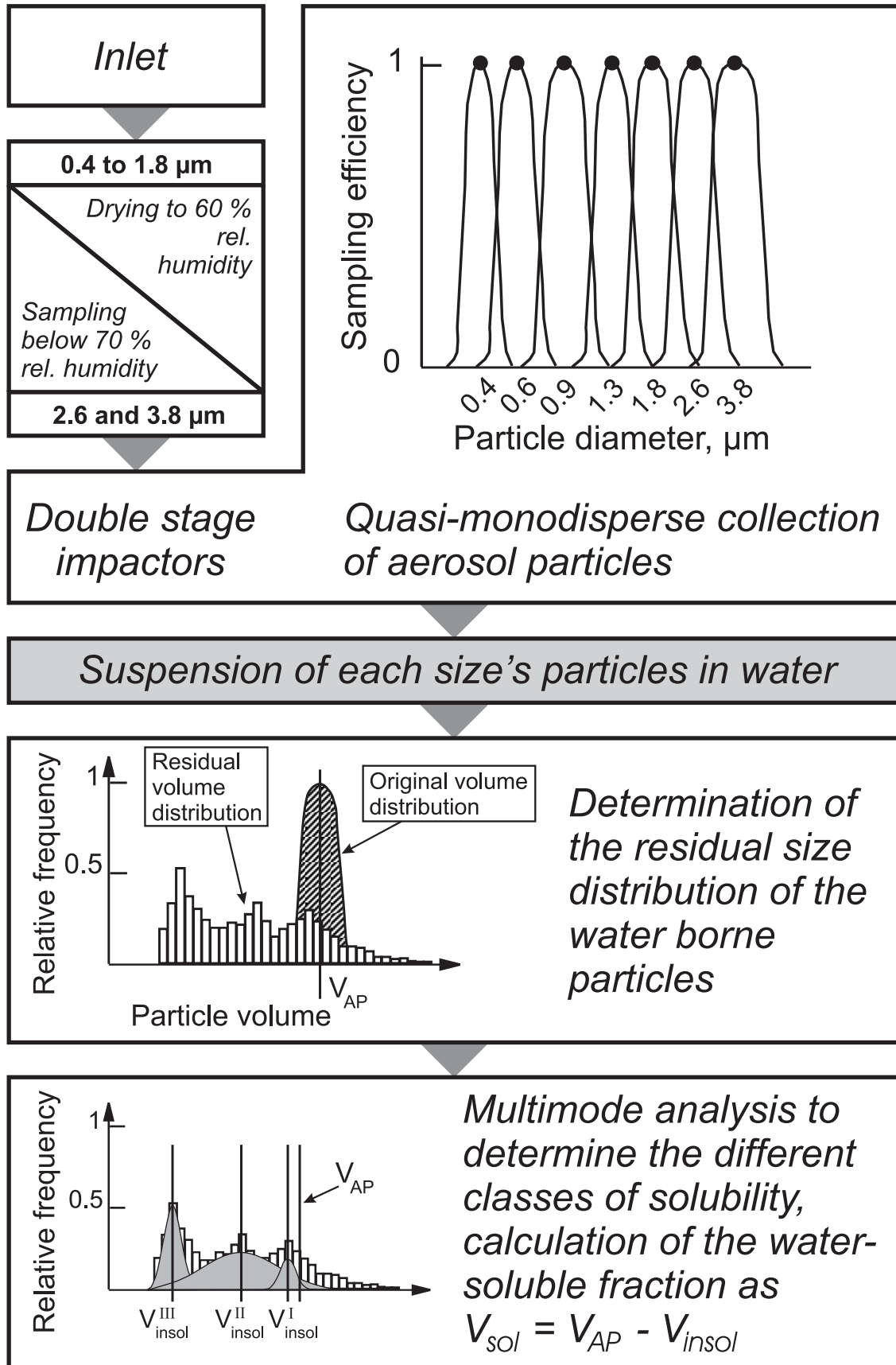


Figure 2. Scheme of the SoFA System.

Table 1. Relative Molar Fractions of the Major Water-Soluble Ions During LACE 98 as Determined by the Chemical Analysis of the Samples Collected With the Berner Impactor in the Size Range of 120–360 nm^a

Julian Day	Date	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Balance
194.44–195.42	14 Jul–15 Jul	0.65	0.00	0.01	0.02	0.31	0.04
200.34–200.78	20 Jul	0.65	0.02	0.00	0.00	0.32	0.04
200.83–201.32	20 Jul–21 Jul	0.64	0.01	0.01	0.01	0.32	0.01
201.35–201.66	21 Jul	0.66	0.00	0.01	0.00	0.32	0.04
204.39–204.76	24 Jul	0.62	0.00	0.01	0.00	0.37	-0.10
204.80–205.29	24 Jul–25 Jul	0.64	0.01	0.01	0.02	0.32	0.02
205.32–205.79	25 Jul	0.64	0.00	0.00	0.00	0.35	-0.06
205.83–206.31	25 Jul–26 Jul	0.63	0.00	0.01	0.02	0.33	-0.02
206.35–207.30	26 Jul–27 Jul	0.62	0.02	0.01	0.02	0.32	0.01
209.36–209.77	29 Jul	0.66	0.00	0.01	0.01	0.32	0.03
212.29–212.73	1 Aug	0.59	0.00	0.00	0.00	0.41	-0.22
214.33–214.77	3 Aug	0.66	0.00	0.02	0.01	0.30	0.07 ^b
214.80–215.35	3 Aug–4 Aug	0.59	0.01	0.01	0.15	0.22	0.03 ^b
216.31–216.78	5 Aug	0.67	0.01	0.01	0.00	0.29	0.14
216.81–217.24	5 Aug–6 Aug	0.63	0.02	0.01	0.01	0.32	0.04
217.26–217.78	6 Aug	0.64	0.01	0.01	0.00	0.33	0.02
217.81–218.29	6 Aug–7 Aug	0.64	0.01	0.01	0.03	0.30	0.05
218.32–219.30	7 Aug–8 Aug	0.62	0.02	0.01	0.05	0.29	0.04 ^c
219.33–219.70	8 Aug	0.63	0.01	0.00	0.00	0.36	-0.09
220.33–220.82	9 Aug	0.61	0.08	0.00	0.03	0.28	0.09
220.84–221.30	9 Aug–10 Aug	0.55	0.05	0.03	0.04	0.29	0.04
221.32–221.79	10 Aug	0.60	0.04	0.02	0.01	0.33	-0.01
222.32–222.72	11 Aug	0.50	0.02	0.04	0.01	0.43	-0.33
Mean values		0.62	0.01	0.01	0.02	0.32	0.00

^aThe sampling times of the impactor samples are shown in Columns 1 and 2.

^bHigh ratio of organic carbon to elemental carbon.

^cBad chemical closure.

volume fractions for particles with an initial diameter of 150 and 250 nm as determined from the chemical analysis along with the corresponding estimated water-soluble volume fractions from the hygroscopic model. The width of the boxes for the estimated water-soluble volume fraction of the chemical analysis denotes the sampling time of the impactor. The water-soluble volume from the chemical analysis was calculated using a mean density for the water-soluble ions (mainly ammonium sulfate) of 1.7 g/cm³ and 1 g/cm³

for carbon. In order to estimate lower and upper limits for the soluble volume fractions the values for densities and analytical uncertainties in Table 2 were used [Stein *et al.*, 1994]: Most of the estimated water-soluble volume fractions of the chemical analysis are in good agreement with those values calculated from the HTDMA data.

[19] An important parameter of the hygroscopic behavior of atmospheric aerosol particles is the growth factor, which can be determined directly with HTDMA systems.

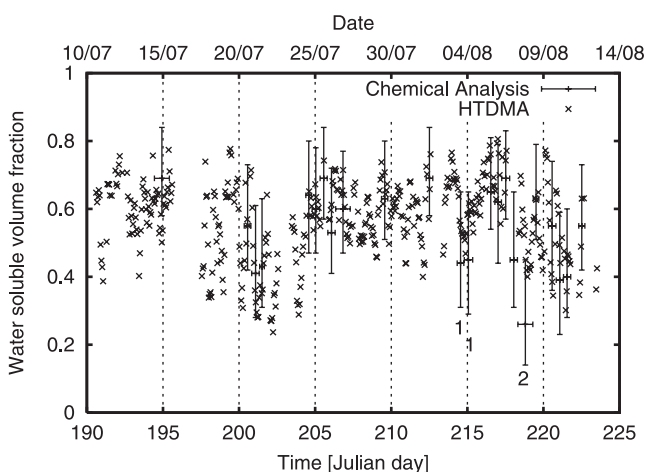


Figure 3. Time series of the water-soluble volume fraction as estimated from the chemical analysis and values of the water-soluble volume fraction as determined from the hygroscopic model for particles with an initial diameter of 150 nm. Data points denoted with the symbol 1 have a high ratio of organic to elemental carbon and for data points with the symbol 2 the chemical closure was bad.

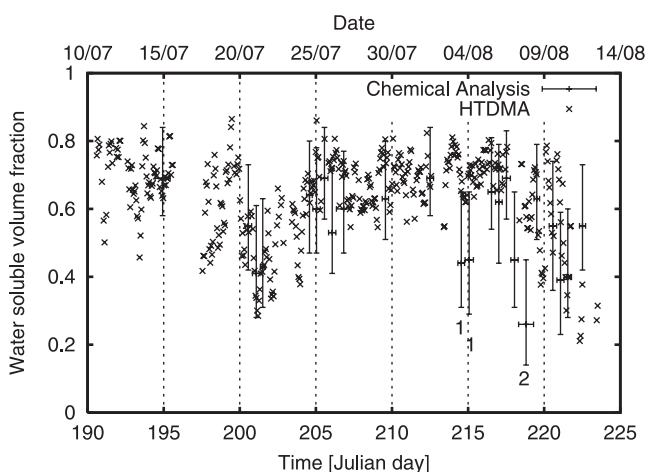


Figure 4. Time series of the water-soluble volume fraction as estimated from the chemical analysis and values of the water-soluble volume fraction as determined from the hygroscopic model for particles with an initial diameter of 250 nm. Data points denoted with the symbol 1 have a high ratio of organic to elemental carbon and for data points with the symbol 2 the chemical closure was bad.

Table 2. Densities and Uncertainties for the Estimation of the Water-Soluble Volume Fractions From the Chemical Analysis and Their Lower and Upper Limits

	Best Estimation	Lower Limit	Upper Limit
Density of the ions, g/cm ³	1.7	1.7	1.7
Density of elemental carbon, g/cm ³	1	0.8	1.85
Density of organic carbon	1	0.8	1.6
Mass ratio organic material/organic carbon	1.4	1.6	1.2
Uncertainty in the analysis of ions		-10%	+10%
Uncertainty in the determination of carbon		+10%	-10%

Figures 5 and 6 present results in form of time series for particles with 50 and 250 nm in diameter. Similar patterns have been measured for particles with 100 and 150 nm size. All data represent daily averages. The upper sections of Figures 5 and 6 show the measured growth factors as measured with the HTDMA system operating at 60% and 90% RH. In accordance with similar investigations during other experiments it was found that at 90% RH the growth factors of the “more” and “less” hygroscopic fraction (open symbols) can be clearly separated, whereas these two fractions cannot be resolved with the HTDMA system operating at 60% RH (closed symbols). The lower sections show the fraction of the “more” hygroscopic particles during the measurement period. This parameter could only be determined for time periods, when the HTDMA system was operated at 90% RH. The middle sections show the estimated soluble volume during the measurement campaign. Operating at 90% RH the soluble volume fraction

(open symbols) could be estimated for the “more” and “less” hygroscopic fraction. At 60% the soluble volume fraction could only be estimated as a mean value for the “more” and “less” hygroscopic fraction.

[20] The errors of the determination of the growth factors of the two fractions have been estimated to be of the order of 3%. This includes the uncertainty of the size characterization of the two DMAs and the uncertainty of the measurement of the relative humidity in the second DMA. The uncertainties in the water-soluble volume fraction have been estimated by calculating the error propagation of the growth factor error in the hygroscopic model.

[21] The “more” hygroscopic fraction of atmospheric particles was always present during the measurements at 90% RH, whereas the “less” hygroscopic fraction could not be detected in all cases. During LACE 98 most of the particles belong to the “more” hygroscopic fraction. The growth factors and the estimated water-soluble volume

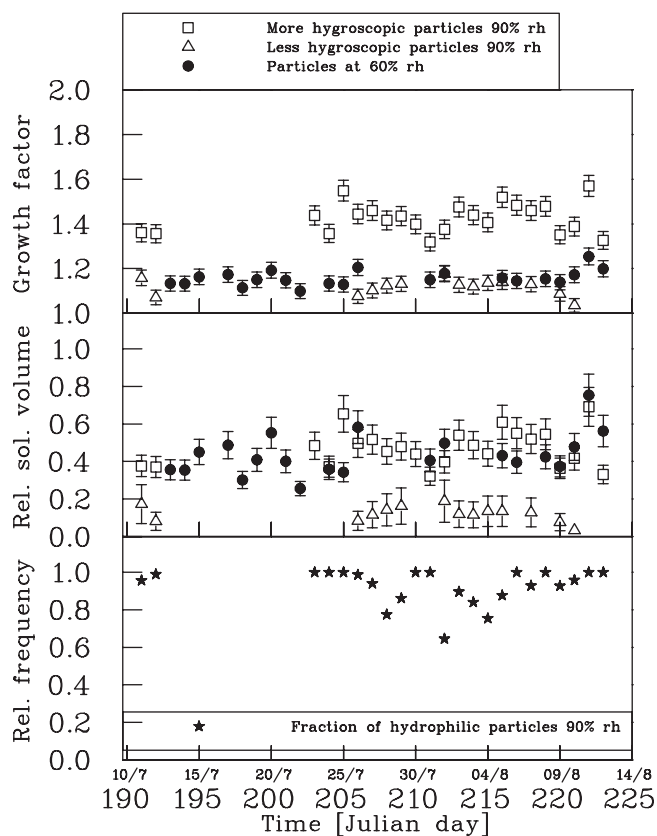
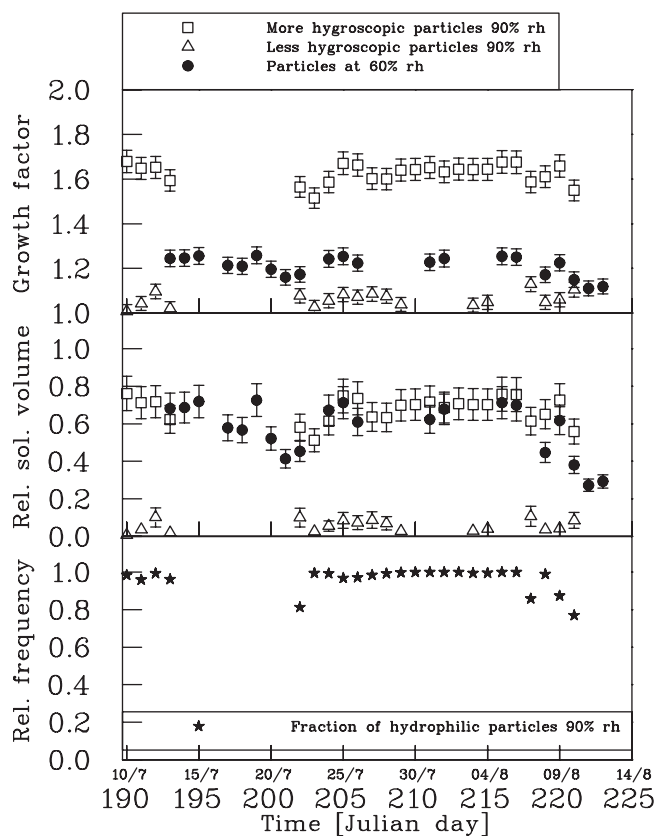

Figure 5. Initial particle diameter of 50 nm: Time series of the growth factors, estimated water-soluble volume fractions and hydrophilic fractions.

Figure 6. Initial particle diameter of 250 nm: Time series of the growth factors, estimated water-soluble volume fractions and hydrophilic fractions.

Table 3. Time Periods of Different Types of Air Masses as Identified by Back Trajectory Analysis

Air Mass Type	Classification	Time Period [Julian Day]	Time Period [Date]
1	Air masses originating from the North Atlantic Ocean	190–200 205–221.5	10 Jul–20 Jul 25 Jul–10 Aug
2	Continentially influenced air masses from south west	200–205	20 Jul–25 Jul
3	Air masses arriving from the North with a long residence time over the continent	221.25–225.25	10 Aug–14 Aug

fraction of particles for all size classes show a constant behavior during the campaign.

[22] The variability observed with time can be attributed to normal atmospheric fluctuations. Different air mass types, as identified by trajectory analysis (Table 3), show only a minor influence with respect to growth factor and estimated and measured soluble volume fraction. We conclude, that the modification of the aerosol properties due to local influences is dominant and that originally present air mass typical differences are preserved only to a minor degree during transport over hundreds of kilometers of land surface to the measuring site. Thus our results reflect aerosol properties of rural continental air with variations caused by regional sources and meteorological effects. To summarize the results, Table 4 presents averages of the hygroscopic parameters at 90% RH (growth factors, estimated water-soluble fractions of the “more” and “less” hygroscopic fractions and the relative frequencies of the “more” hygroscopic fraction) for the different periods of air masses arriving at the measurement location. Table 5 shows the corresponding values for the measurements at 60% RH. The numbers in parentheses denote the number of observations during LACE 98.

[23] Relative humidity of 90%: It is apparent that the “more” hygroscopic fraction was dominant for all types of trajectories and all particles sizes during LACE 98. The

growth factors for the “more” hygroscopic particles (1.35–1.64) and hence the estimated water-soluble volume fraction (0.33–0.69) are increasing with particle size for all trajectory types. The growth factors and the corresponding estimated water-soluble volume fractions of the “more” hygroscopic fraction for air masses of type 2 and 3 are lower than those for air masses of type 1 (where most of the measurements have been done) due to higher continental influence. The growth factors and the soluble volume fractions of the “less” hygroscopic fraction are of the order of 1.1 and 0.1 respectively and show no distinct variation with air mass types and particle size.

[24] Relative humidity of 60%: At this relative humidity the two fractions could not be resolved. The average growth factors (1.15–1.22) again are increasing with particle size for all air mass types and so do the water-soluble volume fractions (0.41–0.59). The growth factors and the soluble volume fractions for the air mass type 1 are slightly higher than for air mass types 2 and 3. The air mass type 3 representing local pollution shows surprising results for a few measurements: a reverse trend of decreasing growth factors and soluble volume fraction with increasing particle size can be seen. A hypothesis for this exceptional behavior is not yet available. Generally, the air masses arriving at the ground based measurement station in Falkenberg can be

Table 4. Mean Values for Different Air Masses and Total Averages of Growth Factors and Water-Soluble Volume Fractions Measured at 90% RH by the HTDMA

		Relative humidity 90%				
		Trajectory Type	Particle Diameter			
			50 nm	100 nm	150 nm	250 nm
More hygroscopic fraction	Growth factors	1	1.43 ± 0.04 (103)	1.50 ± 0.05 (158)	1.56 ± 0.05 (225)	1.64 ± 0.05 (225)
		2	1.39 ± 0.04 (10)	1.45 ± 0.04 (10)	1.46 ± 0.04 (17)	1.55 ± 0.05 (23)
		3	1.42 ± 0.04 (4)	1.35 ± 0.04 (3)	1.50 ± 0.05 (3)	1.54 ± 0.05 (2)
		Mean values	1.43 ± 0.04 (117)	1.49 ± 0.05 (171)	1.56 ± 0.05 (245)	1.63 ± 0.05 (250)
	Estimated soluble volume	1	0.48 ± 0.07	0.52 ± 0.06	0.60 ± 0.07	0.69 ± 0.08
		2	0.42 ± 0.06	0.45 ± 0.06	0.45 ± 0.05	0.56 ± 0.07
		3	0.46 ± 0.06	0.33 ± 0.05	0.51 ± 0.06	0.55 ± 0.06
Mean values		0.47 ± 0.07	0.52 ± 0.06	0.59 ± 0.07	0.68 ± 0.08	
Less hygroscopic fraction	Growth factors	1	1.12 ± 0.03 (40)	1.12 ± 0.03 (86)	1.08 ± 0.03 (96)	1.08 ± 0.03 (38)
		2	-	1.14 ± 0.03 (2)	1.07 ± 0.04 (3)	1.06 ± 0.03 (4)
		3	1.03 ± 0.03 (1)	1.04 ± 0.04 (1)	1.14 ± 0.02 (1)	1.10 ± 0.03 (2)
		Mean values	1.12 ± 0.03 (41)	1.12 ± 0.03 (89)	1.08 ± 0.03 (100)	1.08 ± 0.03 (44)
	Estimated soluble volume	1	0.13 ± 0.04	0.11 ± 0.03	0.08 ± 0.02	0.07 ± 0.02
		2	-	0.16 ± 0.04	0.07 ± 0.02	0.07 ± 0.02
		3	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.14 ± 0.03	0.09 ± 0.02
		Mean values	0.13 ± 0.04	0.11 ± 0.03	0.08 ± 0.02	0.07 ± 0.02
	Fraction of “more” hygroscopic particles	1	0.91	0.87	0.93	0.98
		2	1.00	0.95	0.98	0.95
3		0.97	0.98	0.96	0.63	
Mean values		0.92	0.88	0.95	0.98	

Table 5. Mean Values for Different Air Masses and Total Averages of Growth Factors and Water-Soluble Volume Fractions Measured at 60% by the HTDMA

		Relative humidity 60%			
		Particle Diameter			
	Trajectory Type	50 nm	100 nm	150 nm	250 nm
Growth factors	1	1.14 ± 0.03 (126)	1.16 ± 0.03 (126)	1.21 ± 0.04 (128)	1.23 ± 0.04 (127)
	2	1.15 ± 0.03 (47)	1.14 ± 0.03 (49)	1.17 ± 0.04 (49)	1.19 ± 0.04 (50)
	3	1.23 ± 0.04 (8)	1.19 ± 0.04 (8)	1.17 ± 0.04 (9)	1.13 ± 0.03 (9)
	Mean values	1.15 ± 0.03 (181)	1.16 ± 0.03 (183)	1.20 ± 0.04 (186)	1.22 ± 0.04 (186)
Estimated soluble volume	1	0.39 ± 0.11	0.43 ± 0.10	0.59 ± 0.14	0.64 ± 0.16
	2	0.41 ± 0.12	0.38 ± 0.09	0.45 ± 0.11	0.50 ± 0.12
	3	0.67 ± 0.20	0.51 ± 0.12	0.44 ± 0.11	0.31 ± 0.07
	Mean values	0.41 ± 0.11	0.42 ± 0.10	0.54 ± 0.14	0.59 ± 0.16

considered as locally and regionally influenced. The data of this experiment representing hygroscopic properties of rural and continental air masses fits into a series of results of several previous studies carried out at different locations. Table 6 shows, that the growth factors measured during LACE 98 are similar to those from earlier measurements, so they serve well for description of the hygroscopic growth of Aitken particles in continental air masses.

[25] Direct measurement of the water-soluble volume fractions was performed with the SoFA system in the large and giant particle range. Figure 7 shows average frequencies of the soluble volume fractions during LACE 98. We observe a change in the pattern of the water-soluble volume fraction at about 0.7 μm : Below 0.7 μm the relative frequency is strongly dominated by particles with a high soluble fraction which corresponds to the values calculated from the HTDMA data. Above 0.7 μm the single classes of soluble volume fraction are about equal in relative frequency. For particles smaller than 0.7 μm an average soluble volume fraction of 0.8 can be found with single values ranging from 0.75 to 0.9. Above 0.7 μm the average soluble volume fraction drops to 0.6 with single values from 0.5 to 0.8. This result accords with several previous measurements representative for large size classes compiled in the literature [Pruppacher and Klett, 1997]. Figures 8 and 9 show representative time series of the relative frequency of soluble volume fractions for particles with a size of 0.4 μm and 1.8 μm , respectively. Due to the restrictions of the measurement system in size resolution, at 0.4 μm the 0.1–0.3 soluble fraction cannot be measured. The relative frequencies of the water-soluble fractions show a fairly

homogeneous pattern. On the contrary to the Aitken particle range we do not observe any variations, which can be attributed to different air mass types during the whole measurement period. Anyhow, the long residence time of several days for the large particle size fraction in the lower troposphere obviously causes this fairly homogeneous composition.

[26] In comparison to past measurements in maritime air (Helgoland, North Sea) and in continental air (Kleiner Feldberg, Germany) [Sprengard-Eichel *et al.*, 1998], during LACE 98 a rather high fraction of insoluble material in the range of the giant particles was found. This can be explained by strong emission of biological and soil originated aerosol near the measurement site.

[27] In order to present a comprehensive picture for the total range of investigation, mean values of the water-soluble volume fractions have been calculated for the whole LACE 98 measurement period. Figure 10 shows the estimated water-soluble volume fraction of the “more” and “less” hygroscopic fraction as determined with the HTDMA system, the measured water-soluble volume fraction of the three classes of particles (SoFA), the integrated water-soluble volume fraction (SoFA) and the estimated water-soluble volume fraction from the chemical analysis. The latter two values of water-soluble volume fraction are integral values for specific sizes containing particles with different hygroscopic properties. It can be seen here that the “less” hygroscopic mode (HTDMA) with soluble volume fractions of about 0.1 fits to the class I (SoFA) and the “more” hygroscopic mode resembles the class II particles with a soluble volume fraction of about 0.5. In addition we find for

Table 6. Comparison of Growth Factors for Various Measurement Campaigns^a

Location	Growth factor “less hygroscopic”	Growth factor “more” hygroscopic
Po Valley [Svenningsson <i>et al.</i> , 1992]	1.1	1.44*
Hamburg [Covert <i>et al.</i> , 1991]	1.07	1.38–1.44
Los Angeles [McMurry and Stolzenburg, 1989]	1.0	1.12–1.44
Grand Canyon [Zhang and McMurry, 1991]	1.15	1.36–1.51*
Ny Ålesund [Covert and Heintzenberg, 1993]	1.05**	1.44–1.48
Kleiner Feldberg [Svenningsson <i>et al.</i> , 1994]	1.02–1.11	1.34–1.37*
Grand Canyon [Pitchford and McMurry, 1994]	1.01–1.04	1.7*
Munich [Busch <i>et al.</i> , 1995]	1.01–1.05	1.3–1.45*
Great Dunfell [Swietlicki <i>et al.</i> , 1999]	1.11–1.15	1.38–1.69
ACE2 “European Plume” [Swietlicki <i>et al.</i> , 2000]	1.15	1.5–1.75
LACE 98 [this experiment]	1.03–1.10	1.42–1.54

^a All hygroscopic measurements have been performed at 90% RH, except those measurements marked with *, which have been performed at 80% RH. The fraction of “less” hygroscopic particles marked with ** could only be detected during strong transport from the European continent.

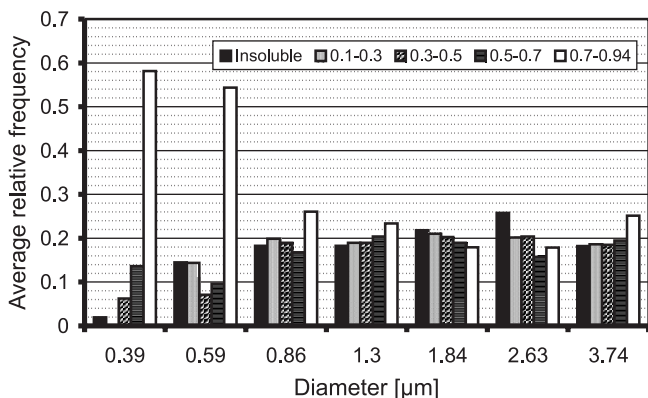


Figure 7. Average frequencies of water-soluble volume fractions determined with the SoFA system during LACE 98. The 0.1–0.3 column at 0.4 μm particle size cannot be measured due to low instrumental resolution.

$d > 0.4 \mu\text{m}$ a class of highly soluble particles with a soluble volume fraction of about 0.85. Furthermore we find that the data of the soluble volume fraction determined by the chemical analysis accords reasonably well with those integrated over the SoFA measurements and those determined from the HTDMA system. Due to size resolution restrictions of the measurement system the water-soluble volume fractions of the particles of class I and II measured at $0.4 \mu\text{m}$ cannot be considered as representative for their size range.

[28] An overall mean water-soluble fraction can be estimated at about 0.6, which refers fairly well to compiled data in the literature [Winkler, 1988; Pruppacher and Klett, 1997]. Moreover, this study of quasi-monodisperse analysis covering the size range from 50 nm up to 3.8 μm shows that the previous assumptions of increasing water-soluble volume fraction with decreasing particle sizes are obviously still valid for the size range with $d > 0.4 \mu\text{m}$. But for particles with $d < 0.4 \mu\text{m}$ our data indicate decreasing water-soluble volume fractions with decreasing particle size down to 50 nm.

4. Summary

[29] During LACE 98 hygroscopic properties of particles in the size range between 50 nm and 3.8 μm were determined.

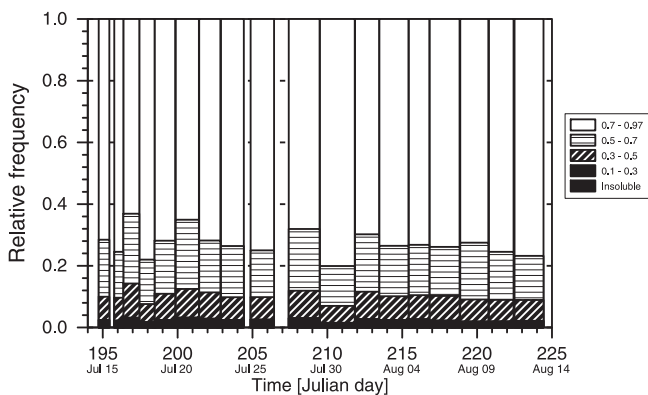


Figure 8. Time series of relative frequency of the soluble volume fraction classes for particles with a size of 0.4 μm as measured with the SoFA system.

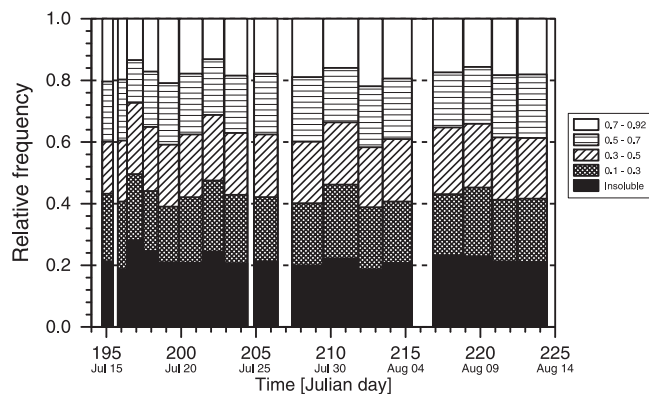


Figure 9. Time series of relative frequency of the soluble volume fraction classes for particles with a size of 1.8 μm as measured with the SoFA system.

Operating the HTDMA system (50 to 250 nm) at 90% RH atmospheric particles could be separated into two groups of particles with different hygroscopic properties: a “more” and “less” hygroscopic fraction. The majority of the particles belonged to the “more” hygroscopic fraction. For the “more” hygroscopic fraction growth factors were observed from 1.43 at 50 nm to 1.63 at 250 nm. For the “less” hygroscopic fraction the values were of the order of 1.1 without any size dependency. At 60% RH the HTDMA system could not resolve two fractions as described above. The growth factors were found to be in the range of 1.15 up to 1.22.

[30] Soluble volume fractions of the particles in the Aitken range have been estimated using a hygroscopic model on the basis, that the particles consist of ammonium sulfate with an insoluble core, which was confirmed by the chemical analysis of size segregated impactor samples. For the “more” hygroscopic particles measured at 90% RH values of the estimated water-soluble fraction range from 0.47 at 50 nm to 0.68 at 250 nm. The “less” hygroscopic particles show values smaller than 0.13. During measurements at 60% RH a soluble volume fraction of 0.41 up to 0.59 could be estimated. The variability of the single daily

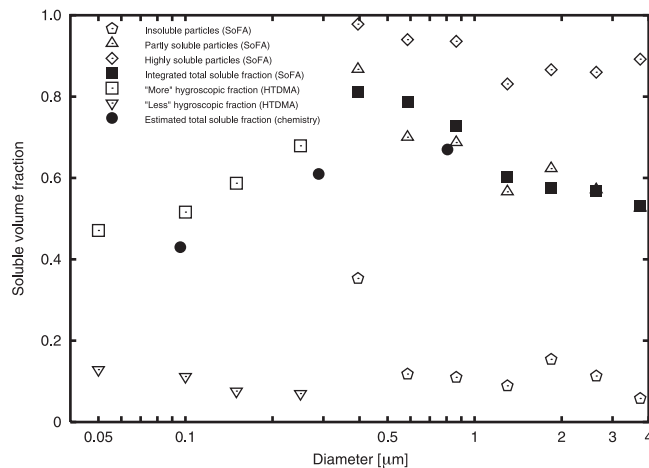


Figure 10. Water-soluble volume fractions of aerosol particles derived from different methods (HTDMA, SoFA, and chemical analysis) as a function of size.

HTDMA measurements was caused by meteorological variations and regional sources contributing to the rural aerosol.

[31] Water-soluble volume fractions of atmospheric particles were measured directly with the SoFA system in the size range of 0.4 to 3.8 μm . The relative frequencies of the water-soluble volume fractions show a fairly homogeneous pattern with time and size, because air mass typical differences have been modified during the transport over the continent to the measuring site; additionally, short-term variations are averaged by the long sampling time of the measuring system. On the contrary to the Aitken particle range we do not observe any variations during the whole measurement period. The measured volume fractions of insoluble and partly soluble particles match well with the water-soluble volume fractions of the “more” and “less” hygroscopic particles of the Aitken range. In addition to the Aitken range data a third class of particles with a soluble volume fraction of about 0.85 is usually found. The water-soluble fractions measured by HTDMA and SoFA are in good agreement with the estimated water-soluble volume fractions from the chemical analysis. An overall mean soluble volume fraction of about 0.6 is close to data compiled by Pruppacher and Klett [1997] for earlier measurements determined for large size ranges above 200 nm particle diameter.

[32] Our data set from the LACE 98 experiment consists of hygroscopic parameters of rural aerosol in the size range from 50 nm up to 3.8 μm , which can be used to estimate other physical and chemical parameters of the aerosol as a function of relative humidity, like particle size, complex index of refraction, extinction coefficient and other parameters, which are used in models to describe radiation and cloud processes.

[33] **Acknowledgments.** This work was supported by the German Federal Ministry of Education and Research under grant 07AF112. Logistics were supplied by the German Weather Service, Lindenberg.

References

- Ansmann, A., U. Wandinger, A. Wiedensohler, and U. Leiterer, Lindenberg Aerosol Characterization Experiment 1998 (LACE 98): Overview, *J. Geophys. Res.*, 107, 10.1029/2000JD000233, in press, 2002.
- Bundke, U., G. Hanel, H. Horvath, W. Kaller, S. Seidl, H. Wex, A. Wiedensohler, M. Weigner, and V. Freudenthaler, Aerosol optical properties during LACE 98, *J. Geophys. Res.*, 107, 10.1029/2000JD000188, in press, 2002.
- Busch, B., G. Ferron, E. Karg, A. Silberg, and J. Heyder, The growth of atmospheric particles in moist air, *J. Aerosol Sci.*, 26, 435–436, 1995.
- Buseck, P. R., and M. Posfai, Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 96, 3372–3379, 1999.
- Chan, C. K., R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld, Water activities of $\text{NH}_4\text{NO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solutions, *Atmos. Environ.*, 26A, 1661–1673, 1992.
- Covert, D. S., and J. Heintzenberg, Size distributions and chemical properties of aerosol at Ny Alesund Svalbard, *Atmos. Environ.*, 27A, 2989–2997, 1993.
- Covert, D. S., R. J. Charlson, and N. C. Ahlquist, A study of the relationship of chemical composition and humidity to light scattering by aerosols, *J. Appl. Meteorol.*, 11, 968–976, 1972.
- Covert, D. S., H.-C. Hansson, P. Winkler, and J. Heintzenberg, The degree of mixing of hygroscopic properties in source and receptor locations in northern Europe, in *Proceedings of AAAR*, 292, Am. Assoc. for Aerosol Res., Mt. Laurel, N.J., 1991.
- Eichel, C., M. Krämer, L. Schütz, and S. Wurzel, The water-soluble fraction of atmospheric aerosol particles and its influence on cloud microphysics, *J. Geophys. Res.*, 101, 29,499–29,510, 1996.
- Hanel, G., The properties of atmospheric aerosol particles as functions of the relative humidity at thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air, *Adv. Geophys.*, 19, 73–188, 1976.
- Jaenicke, R., The double-stage-impactor: A further application of the impactor principle, *Staub Reinhalt. Luft*, 31, 1–10, 1971.
- Junge, C., Das Größenwachstum der Aitkenkerne, *Ber. Dtsch. Wetterdienstes*, US-Zone, 38, 264–267, 1952.
- Kandler, K., Hygroskopische Eigenschaften atmosphärischer Partikel in kontinentalen Luftmassen, Ph.D. thesis, Institute for Physics of the Atmosphere, University of Mainz, Mainz, Germany, 2002.
- Kim, Y. P., B. K.-L. Pun, C. K. Chan, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld, Determination of water activity in ammonium sulfate and sulfuric acid mixtures using levitated single particles, *Aerosol Sci. Technol.*, 20, 275–284, 1994.
- McMurry, P. H., and M. R. Stolzenburg, On the sensitivity of particle size to relative humidity for Los Angeles aerosols, *Atmos. Environ.*, 23, 497–507, 1989.
- Neuuss, C., T. Gnauk, A. Plewka, H. Herrmann, and P. K. Quinn, Carbonaceous aerosol over the Indian Ocean: OC/EC fractions and selected specifications from size-segregated onboard samples, *J. Geophys. Res.*, 107, 10.1029/2001JD000327, in press, 2002.
- Pitchford, M. L., and P. H. McMurry, Relationship between measured water vapor growth and chemistry of atmospheric aerosol for Grand Canyon, Arizona, in winter 1990, *Atmos. Environ.*, 28, 827–839, 1994.
- Pruppacher, H. R., and J. D. Klett, *Microphysics of Clouds and Precipitation*, 2nd ed., Kluwer Acad., Norwell, Mass., 1997.
- Sprengard-Eichel, C., Die wasserlösliche Fraktion atmosphärischer Aerosolpartikel: Anteil und Zusammensetzung im Radiusbereich 0.2 bis 2.0 μm , in *Berichte aus der Physik*, Shaker Publishing, Aachen, 1998.
- Sprengard-Eichel, C., M. Krämer, and L. Schütz, Soluble and insoluble fractions of urban, continental and marine aerosol, *J. Aerosol Sci.*, 29, suppl. 1, 175–176, 1998.
- Stein, S. W., B. J. Turpin, X. Cai, P.-F. Huang, and P. H. McMurry, Measurement of relative humidity-dependent bounce and density for atmospheric particles using the DMA-impactor technique, *Atmos. Environ.*, 28, 1739–1746, 1994.
- Stratmann, F., D. Orsini, and T. Kauffeldt, Inversion algorithm for TDMA measurements, *J. Aerosol Sci.*, 28, suppl. 1, 701–702, 1997.
- Svenningsson, I. B., H.-C. Hansson, A. Wiedensohler, J. A. Ogren, K. J. Noone, and A. Hallberg, Hygroscopic growth of aerosol particles in the Po valley, *Tellus*, 44B, 556–569, 1992.
- Svenningsson, I. B., H.-C. Hansson, A. Wiedensohler, K. Noone, J. Ogren, A. Hallberg, and R. Colvile, Hygroscopic growth of aerosol particles and its influence on nucleation scavenging in cloud: Experimental results from Kleiner Feldberg, *J. Atmos. Chem.*, 19, 129–152, 1994.
- Swietlicki, E., et al., A closure study of sub-micrometer aerosol particle hygroscopic behaviour, *Atmos. Res.*, 50, 205–240, 1999.
- Swietlicki, E., et al., Hygroscopic properties of aerosol particles in the north-eastern Atlantic during ACE-2, *Tellus, Ser. B*, 52(2), 201–228, 2000.
- Tang, I. N., and H. R. Munkelwitz, Water activities, densities and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance, *J. Geophys. Res.*, 99, 18,801–18,808, 1994.
- Wendisch, M., et al., Aerosol-radiation interaction in the cloudless atmosphere during LACE 98, 1, Measured and calculated broadband solar and spectral surface insolutions, *J. Geophys. Res.*, 107, 10.1029/2000JD000226, in press, 2002.
- Wex, H., C. Neuuss, M. Wendisch, F. Stratmann, C. Koziar, A. Keil, A. Wiedensohler, and M. Ebert, Particle scattering backscattering, and absorption coefficients: An in situ closure and sensitivity study, *J. Geophys. Res.*, 107, 10.1029/2000JD000234, in press, 2002.
- Winkler, P., The growth of atmospheric aerosol particles with relative humidity, *Phys. Scr.*, 37, 223–230, 1988.
- Zhang, X. Q., and P. McMurry, Internal/external mixing characteristics of Grand Canyon aerosols, in *Proceedings of AAAR*, 293, Am. Assoc. for Aerosol Res., Mt. Laurel, N.J., 1991.
- Zhang, S.-H., J. H. Seinfeld, and R. C. Flagan, Determination of particle vapor pressures using the Tandem Differential Mobility Analyser, *Aerosol Sci. Technol.*, 19, 3–14, 1993.

B. Busch, GSF National Research Center for Environment and Health, Institute for Inhalation Biology, Ingolstädter Landstr. 1, 85758 Oberschleißheim, Germany.

K. Kandler and L. Schuetz, Institute for Physics of the Atmosphere, Johannes Gutenberg University Mainz, Becherweg 21, D-55099 Mainz, Germany. (kandler@uni-mainz.de; schuetz@mail.uni-mainz.de)

C. Neuß, Institute for Tropospheric Research, Permoserstr. 15, 04303 Leipzig, Germany.