

Geographie

**Turbulenter Austausch, Bildung  
und Wachstum atmosphärischer Partikel  
über einem Fichtenwald**

**Inaugural-Dissertation**  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich Geowissenschaften  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von  
**Andreas Held**  
aus Oettingen/Bayern  
2004

---

Dekan:	Prof. Dr. Hans Kerp
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Otto Klemm
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Manfred Krieter
Tag der mündlichen Prüfung:	14.05.2004
Tag der Promotion:	

## Dank

Für die unermüdliche Unterstützung und Betreuung sowie viele inspirierende Diskussionen während der Entstehung dieser Arbeit danke ich sehr herzlich Herrn Prof. Dr. Otto Klemm.

Herzlicher Dank für die große Unterstützung und die freundschaftliche Zusammenarbeit während und nach den Feldexperimenten gilt insbesondere Herrn Jörg Gerchau und Herrn Dr. Thomas Wrzesinsky sowie allen Mitarbeitern des Bayreuther Instituts für Terrestrische Ökosystemforschung (BITÖK). Herrn Thomas Braun, Herrn Gerhard Kufner, Herrn Gerhard Müller sowie den Mitarbeitern der Wissenschaftlichen Mechanikwerkstatt und Elektronikwerkstatt der Universität Bayreuth danke ich für die freundliche Hilfe bei der Konstruktion des Partikelfluss-Systems sowie der Realisierung des IDES-Verfahrens.

Besonders gedankt sei Herrn Dr. Wolfram Birmili, Herrn Andreas Nowak, Frau Dr. Birgit Wehner sowie Herrn PD Dr. Alfred Wiedensohler von der Abteilung Physik des Leibniz-Instituts für Troposphärenforschung Leipzig (IfT) für die freundliche Überlassung des DMPS-Systems und eines UCPC während der BEWA-Feldexperimente und die sehr nette Zusammenarbeit während der Entstehung dieser Arbeit.

Bei Frau Dr. Erika Brüggemann, Herrn Dr. Thomas Gnauk, Herrn Dr. Konrad Müller und Frau Dr. Antje Plewka von der Abteilung Chemie des IfT Leipzig bedanke ich mich herzlichst für die gute Kooperation im Rahmen der Analyse des atmosphärischen Aerosols während der BEWA-Feldexperimente.

Vielen Dank für die Bereitstellung der VOC-Daten und die nette Zusammenarbeit während der BEWA-Feldexperimente sei Herrn Dr. Bernhard Rappenglück, Herrn Dominik Steigner und Herrn Dr. Rainer Steinbrecher vom Institut für Meteorologie und Klimaforschung Garmisch-Partenkirchen (IMK-IFU) gesagt. Besonderer Dank gilt Frau Dr. Renate Forkel für die Bereitstellung der CACHE-Modellierungsergebnisse.

Allen Teilnehmern der BEWA-Feldexperimente 2001 und 2002 sei für die sehr nette Atmosphäre und Hilfsbereitschaft während der Messungen gedankt.

Herrn Dr. César Costa-Vera, Herrn Dr. Klaus-Peter Hinz, Herrn Achim Trimborn sowie Herrn Prof. Dr. Bernhard Spengler vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen danke ich für die kontinuierliche Kooperation und die sehr nette Zusammenarbeit im Rahmen der Messungen mit dem Flugzeit-Massenspektrometer.

Schließlich möchte ich mich herzlichst bei meiner Familie und Tina für das immerwährende Interesse und die große Unterstützung während meines Studiums bedanken.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des BMBF-Projekts „Regionale Emissionen biogener reaktiver flüchtiger organischer Verbindungen (BVOC) aus Waldbeständen: Prozessstudien, Modellierung und Schließungsexperimente (BEWA 2000)“ von März 2001 bis Oktober 2002 am Bayreuther Institut für Terrestrische Ökosystemforschung der Universität Bayreuth sowie von November 2002 bis Februar 2004 am Institut für Landschaftsökologie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster durchgeführt. Ich danke dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Förderung der Projekte PT-BEO 51 – 0339476D (BITÖK) und PT UKF 07ATF25 (BEWA).

## Inhaltsverzeichnis

1 Einführung.....	Seite 1
1.1 Bedeutung des atmosphärischen Aerosols.....	Seite 1
1.2 Partikelquellen.....	Seite 2
1.3 Zielsetzung.....	Seite 3
2 Standort und Methodik.....	Seite 5
2.1 Standort.....	Seite 5
2.1.1 BITÖK-Routinemessprogramm.....	Seite 8
2.1.2 BEWA-Messprogramm.....	Seite 8
2.1.3 Eignung des Standorts für Eddy-Turbulenzflussmessungen.....	Seite 11
2.1.4 Meteorologische und lufthygienische Verhältnisse während der Feldexperimente.....	Seite 11
2.1.4.1 Allgemeiner Witterungsverlauf.....	Seite 11
2.1.4.2 Temperatur und relative Feuchte.....	Seite 12
2.1.4.3 Niederschlag und Sichtweite.....	Seite 12
2.1.4.4 Wind.....	Seite 12
2.1.4.5 Spurengase.....	Seite 13
2.2 Messtechnik.....	Seite 13
2.2.1 Partikelkonzentrationen.....	Seite 13
2.2.1.1 Messprinzip.....	Seite 14
2.2.1.2 Konfiguration.....	Seite 15
2.2.2 Dreidimensionaler Windvektor.....	Seite 17
2.2.2.1 Messprinzip.....	Seite 17
2.2.2.2 Probleme.....	Seite 18
2.2.3 Partikelanzahlflüsse.....	Seite 19
2.2.3.1 Konfiguration.....	Seite 20
2.2.3.2 Datenerfassung.....	Seite 22
2.2.3.3 Probleme.....	Seite 22
2.2.4 Partikelgrößenverteilungen.....	Seite 23
2.2.4.1 Messprinzip.....	Seite 23
2.2.4.2 Konfiguration.....	Seite 24
2.2.4.3 Probleme.....	Seite 25
2.2.5 Irregular Disjunct Eddy Sampling.....	Seite 26
2.3 Methoden der Datenanalyse.....	Seite 27
2.3.1 Grundlagen der Eddy-Kovarianz-Methode.....	Seite 27
2.3.2 Analyse der Partikelanzahlflüsse.....	Seite 30
2.3.2.1 Synchronisation der turbulenten Zeitreihen.....	Seite 30
2.3.2.2 Mittelungsintervall.....	Seite 31
2.3.2.3 Entfernung niederfrequenter Anteile einer Zeitreihe.....	Seite 31
2.3.2.4 Koordinatenrotation.....	Seite 34
2.3.2.5 Spektralanalyse.....	Seite 37
2.3.2.6 Fluktuationsdämpfung.....	Seite 41
2.3.2.7 Qualitätskontrolle.....	Seite 44
2.3.2.8 Automatisierte Auswertung.....	Seite 46

---

2.3.2.9 Fehlerabschätzung.....	Seite 47
2.3.2.9.1 Statistische Unsicherheit aufgrund der CPC-Zählstatistik.....	Seite 47
2.3.2.9.2 Statistische Unsicherheit aufgrund der Vertikalwindmessung.....	Seite 47
2.3.2.9.3 Einfluss von Dichte-Fluktuationen.....	Seite 48
2.3.3 Korrektur der Partikelanzahlkonzentrationen.....	Seite 49
2.3.3.1 Koinzidenz.....	Seite 49
2.3.3.2 Leitungsverluste.....	Seite 49
2.3.4 Feuchtekorrektur der Partikelgrößenverteilungen.....	Seite 51
2.3.5 Partikeldepositionsmodell.....	Seite 52
2.3.6 Partikelmassebestimmung.....	Seite 53
2.3.7 Molekularkinetische Effekte.....	Seite 53
3 Ergebnisse und Diskussion.....	Seite 56
3.1 Partikelkonzentrationen.....	Seite 56
3.1.1 Partikelanzahlkonzentrationen über dem Bestand.....	Seite 57
3.1.2 Massenkonzentration der feinen Partikel.....	Seite 59
3.1.3 Partikelanzahlkonzentrationen im Bestand.....	Seite 61
3.1.4 Diskussion.....	Seite 62
3.2 Partikelgrößenverteilung.....	Seite 64
3.2.1 Experimentelle Beobachtungen.....	Seite 66
3.2.2 Parametrisierung von Größenverteilungen.....	Seite 68
3.2.3 Zeitliche Entwicklung von Größenverteilungen.....	Seite 71
3.2.4 Diskussion.....	Seite 72
3.3 Partikelneubildung und Partikelwachstum.....	Seite 74
3.3.1 Partikelneubildung.....	Seite 76
3.3.1.1 Identifizierung von Nukleationsereignissen.....	Seite 76
3.3.1.2 Atmosphärische Voraussetzungen für Nukleationsereignisse.....	Seite 77
3.3.1.3 Diskussion.....	Seite 82
3.3.2 Partikelwachstum durch Kondensation.....	Seite 85
3.3.2.1 Konzentrationsabschätzung der kondensierenden Gase.....	Seite 86
3.3.2.1.1 Atmosphärische Konzentration von H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	Seite 87
3.3.2.1.2 Atmosphärische Konzentration kondensierbarer organischer Verbindungen.....	Seite 88
3.3.2.2 Experimentelle Beobachtungen.....	Seite 90
3.3.2.3 Diskussion.....	Seite 93
3.4 Partikelanzahlflüsse.....	Seite 94
3.4.1 Allgemeine Charakterisierung.....	Seite 95
3.4.1.1 Größenordnung.....	Seite 96
3.4.1.2 Tagesgang.....	Seite 98
3.4.1.3 Meteorologische Einflussfaktoren.....	Seite 99
3.4.1.4 Diskussion.....	Seite 103
3.4.2 Partikeltransfargeschwindigkeit.....	Seite 105
3.4.2.1 Direkte Messung.....	Seite 107
3.4.2.2 Modellierung.....	Seite 110
3.4.2.3 Effektiver Depositionsdurchmesser.....	Seite 111
3.4.2.4 Diskussion.....	Seite 113

---

3.5 Partikulärer Stoffaustausch zwischen Vegetation und Atmosphäre.....	Seite 116
3.5.1 Abschätzung des Partikelmasseflusses.....	Seite 118
3.5.1.1 Größenaufgelöster Anzahlfluss.....	Seite 118
3.5.1.2 Übergang zu Masseflüssen.....	Seite 120
3.5.1.3 Verknüpfung mit Partikelchemie.....	Seite 121
3.5.1.4 Diskussion.....	Seite 122
3.5.2 Erste Ansätze zur direkten Messung der turbulenten Flüsse individueller Partikelkomponenten.....	Seite 123
3.5.2.1 Chemische Interpretation von Einzelpartikelspektren.....	Seite 124
3.5.2.2 Beschreibung des Irregular Disjunct Eddy Sampling.....	Seite 128
3.5.2.3 Diskussion.....	Seite 130
4 Bewertung und Ausblick.....	Seite 132
4.1 Bewertung.....	Seite 132
4.2 Ausblick.....	Seite 133
5 Literatur.....	Seite 135
Anhang A: Meteorologie und Lufthygiene.....	A1
Anhang B: Schema der Datenanalyse der Partikelanzahlflüsse.....	A11
Anhang C: Partikelanzahlkonzentrationen.....	A13
Anhang D: Entwicklung der Partikelgrößenverteilungen.....	A19
Anhang E: Partikelanzahlflüsse.....	A30

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Übersichtskarte von SE-Deutschland: Der Standort im Fichtelgebirge ist durch einen Stern markiert.....	5
Abbildung 2.2: Lage der Messflächen Pflanzgarten und Weidenbrunnen im Waldstein-Gebiet nördlich von Weissenstadt: Der dunkelgrau dargestellte Höhenzug des Waldsteinmassivs ist nahezu vollständig bewaldet.....	6
Abbildung 2.3: Ansicht des Messturms am Weidenbrunnen von NE.....	6
Abbildung 2.4: Messprogramm während der BEWA-Feldexperimente am Turm Weidenbrunnen.....	9
Abbildung 2.5: Betriebszeiten der Kondensationspartikelzähler des Partikelfluss-Systems (CPC und UCPC), des DMPS-Systems, des UCPC im Bestand (UCPC <sub>4m</sub> ) und Zeiträume guter Datenqualität der Flussmessungen ( $Q_{\text{Fluss}}$ ) während des BEWA-Feldexperiments 2001.....	10
Abbildung 2.6: Betriebszeiten der Kondensationspartikelzähler des Partikelfluss-Systems (CPC und UCPC), des DMPS-Systems, des UCPC im Bestand (UCPC <sub>4m</sub> ) und Zeiträume guter Datenqualität der Flussmessungen ( $Q_{\text{Fluss}}$ ) während des BEWA-Feldexperiments 2002.....	10
Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau eines Kondensationspartikelzählers (vereinfacht nach TSI, 1998): Nach Passage der Sättigungskammer (SK) wachsen die Partikel durch Kondensation von Butanol in der Kondensationskammer (KK) an. Das Streulichtsignal des Detektionslasers (DL) wird von einer Photodiode (P) empfangen und in ein elektrisches Signal umgewandelt.....	14
Abbildung 2.8: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationsdifferenz aus UCPC- und CPC-Messungen und der DMPS-Konzentrationsmessung der Partikelfraktion von 3 – 11 nm Ø, 10.07.01 bis 15.07.01. Datengrundlage: 30-min-Mittelwerte.....	17
Abbildung 2.9: Vergleich der a) Standardabweichung des Vertikalwinds $\alpha_w$ und der b) Schubspannungsgeschwindigkeit $u_*$ des Young-Ultraschallanemometers in 22 m Messhöhe und des Gill-Ultraschallanemometers in 32 m Messhöhe. Die Daten sind nicht normalverteilt auf dem 0,05-Signifikanzniveau (Kolmogorov-Smirnov-Test; PRESS <i>et al.</i> , 1992).....	19
Abbildung 2.10: Das Partikelfluss-System in 22 m Höhe an der SE-Ecke des Messturms: Rechts das Ultraschallanemometer mit den Aerosolleitungen, links daneben die Schutzhütte des CPC. Ganz links im Bild ist der PM <sub>10</sub> -Einlasskopf des DMPS-Systems zu erkennen.....	20
Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Partikelfluss-Systems.....	21
Abbildung 2.12: Schematische Darstellung eines Zylinderkondensators zur Klassifizierung von geladenen Partikeln.....	24
Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau des LAMPAS 2: Nach Passage des dreistufigen Einlasses (E) werden einzelne Partikel durch Streuung eines Detektionslaserstrahls (DL) mit Hilfe von Photomultipliern (P) detektiert und nach Auslösung eines gepulsten Ionisationslasers (IL) verdampft und ionisiert. Die gebildeten Ionen werden in einem bipolaren Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS) bestimmt.....	26
Abbildung 2.14: Ogivenfunktionen a) des Auftriebsstroms, b) des CPC-Partikelanzahlflusses und c) des UCPC-Partikelanzahlflusses am 02.08.01, 11:00 – 11:30 MEZ. Die vertikale Linie entspricht einem Mittelungsintervall von 10 min.....	31
Abbildung 2.15: 10 Hz-Messung der Partikelanzahlkonzentration mit dem UCPC und dem CPC, 12.07.01, 13:30 – 14:00 MEZ.....	34
Abbildung 2.16: Mittlere Vertikalwindgeschwindigkeit als Funktion der Windrichtung für das BEWA-Feldexperiment 2001. Der ungestörte Bereich zwischen 120° und 300° ist schwarz hervorgehoben. Die Sinus-Funktion (Linie) ist an diesen Bereich angepasst.....	34

Abbildung 2.17: Mittlere Vertikalwindgeschwindigkeit als Funktion der Windrichtung a) vor der Koordinatenrotation und b) nach der PF-Koordinatenrotation im ungestörten Bereich zwischen 120° und 300°.....	36
Abbildung 2.18: Energiespektren a) des Vertikalwinds $w$ , b) der Temperatur $T$ , c) der CPC-Partikelkonzentration und d) der UCPC-Partikelkonzentration am 02.08.01, 11:00 – 11:30 MEZ.....	39
Abbildung 2.19: Kospektren des a) Auftriebsstroms, b) CPC-Partikelanzahlflusses und c) UCPC-Partikelanzahlflusses am 02.08.01, 11:00 – 11:30 MEZ. Schwarze Dreiecke zeigen einen von der Vegetation zur Atmosphäre gerichteten Fluss (Emission) an, graue Dreiecke einen Fluss aus der Atmosphäre zur Vegetation (Deposition). ....	40
Abbildung 2.20: Energiespektrum der akustischen Temperatur mit Trend (schwarz) und ohne Trend (grau) am 02.08.01, 11:00 bis 11:30 MEZ.....	40
Abbildung 2.21: Schematische Darstellung des Laborexperiments zur Ermittlung der Zeitkonstanten der verschiedenen Konfigurationen des Partikelfluss-Systems.....	41
Abbildung 2.22: Experimentell ermittelte Abklingkurven (graue Symbole), Anpassung gemäß [2-23] (schwarze Linie) und Zeitkonstanten $\tau$ der verschiedenen Konfigurationen des Partikelfluss-Systems: a) CPC-System 2001, b) UCPC-System 2001 (abgeschätzt), c) CPC-System 2002 und d) UCPC-System 2002.....	42
Abbildung 2.23: Anteile der Datenerfassung und Datenqualität des Partikelfluss-Systems an den einzelnen Tagen der BEWA-Feldexperimente a) 2001 und b) 2002.....	46
Abbildung 3.1: Vergleich der Partikelanzahlkonzentrationen des DMPS-Systems und des UCPC-Systems in den Jahren a) 2001 und b) 2002. Die 1:1-Linie ist grau dargestellt. Die Daten sind nicht normalverteilt auf dem 0,05-Signifikanzniveau (Kolmogorov-Smirnov-Test; PRESS <i>et al.</i> , 1992).....	58
Abbildung 3.2: Zeitlicher Verlauf der Partikelanzahlkonzentrationen, 28.07.02 bis 31.07.02, in den Größenfraktionen a) 3 – 800 nm Ø, b) 3 – 50 nm Ø, c) 50 – 800 nm Ø (30-min-Mittelwerte). ....	59
Abbildung 3.3: a) Zeitlicher Verlauf der gemessenen und berechneten Partikelmassekonzentrationen, Feldexperiment 2002. b) Vergleich der gemessenen und berechneten Partikelmassekonzentrationen 2002. Die Datenreihen sind log-normalverteilt auf dem 0,05-Signifikanzniveau (Kolmogorov-Smirnov-Test; PRESS <i>et al.</i> , 1992).....	60
Abbildung 3.4: a) Zeitlicher Verlauf der Partikelanzahlkonzentrationen im und über dem Bestand. b) Zeitlicher Verlauf des Konzentrationsverhältnisses der Partikelzahl im Bestand zur Partikelzahl über dem Bestand (28.07.02 – 30.07.02).....	61
Abbildung 3.5: Windrichtungsabhängigkeit von a) Partikelzahl und b) Partikelmasse für beide BEWA-Feldexperimente. Die Einzelmessungen sind 30-min-Mittelwerte; Median und 90%-Perzentil wurden in acht 45°-Sektoren bestimmt.....	63
Abbildung 3.6: Idealisierte Partikelgrößenverteilung mit schematischer Darstellung wichtiger Eintrags-, Transformations- und Depositionsmechanismen (verändert nach RAES <i>et al.</i> , 2000). ....	64
Abbildung 3.7: Größenverteilung von a) Partikelzahl $N$ , b) Partikeloberfläche $S$ und c) Partikelvolumen $V$ am 05.07.2001, 08:15 - 08:30 MEZ.....	67
Abbildung 3.8: Mediane Größenverteilungen der Partikelzahl in der Nacht (03:00-06:00 MEZ), am Vormittag (09:00-12:00 MEZ) und am Nachmittag (15:00-18:00 MEZ) für a) das BEWA-Feldexperiment 2001 und b) das BEWA-Feldexperiment 2002.....	68

Abbildung 3.9: Parametrisierung (schwarze Linie) der Größenverteilung der Partikelzahl vom 12.07.01, 11:30-11:45 MEZ durch Überlagerung von drei logarithmischen Normalverteilungen (grau). Die Messwerte sind durch Symbole dargestellt.....	68
Abbildung 3.10: Parametrisierte mediane Partikelgrößenverteilungen nach Tabelle 3.6: a) BEWA-Feldexperiment 2001, b) BIRMILI <i>et al.</i> (2001), c) MÄKELÄ <i>et al.</i> (2000), d) JAENICKE (1993).....	70
Abbildung 3.11: Größenverteilung der Partikelzahl am 13.07.01 um a) 05:00 MEZ, b) 11:00 MEZ und c) 17:00 MEZ sowie d) zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung am 13.07.01. ....	71
Abbildung 3.12: a) Zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung am 03.07.02 und b) Verlauf des Anteils ultrafeiner Partikel an der Gesamtpartikelkonzentration, [UFP] / [Total]. .....	76
Abbildung 3.13: Partikelkonzentration der ultrafeinen Partikelfraktion von 3 bis 20 nm Ø (schwarze Linie) und Kondensationssenke (graue Linie) vom 03.07.02 bis 13.07.02. Nukleationstage sind durch ein „N“ markiert. ....	78
Abbildung 3.14: a) Zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung am 27.07.02. b) Windrichtung (schwarze Punkte) und Partikelanzahlkonzentration im Bestand (schwarze Linie). c) Sichtweite (grau schattiert) und kurzweilige Einstrahlung (gestrichelt). b) und c) aus 10-min-Mittelwerten.....	84
Abbildung 3.15: a) Zeitlicher Verlauf des mittleren geometrischen Durchmessers im Größenbereich von 3 bis 60 nm Ø am 02.08.01. b) Zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung am 02.08.01 und Verlauf des mittleren geometrischen Durchmessers im Größenbereich von 3 bis 60 nm Ø (schwarze Linie). Der lineare Anstieg erscheint in der logarithmischen Darstellung gekrümmt.....	86
Abbildung 3.16: Stark vereinfachtes Reaktionsschema der Oxidation von $\alpha$ -Pinen mit $O_3$ bzw. OH (verändert nach KAMENS UND JAOUÏ, 2001).....	89
Abbildung 3.17: Zeitlicher Verlauf des mittleren geometrischen Durchmessers im Größenbereich von 3 bis 60 nm Ø (grau) und lineare Regressionsgerade für den Zeitraum von 08:00 bis 11:45 MEZ (schwarz), 02.08.01.....	90
Abbildung 3.18: Partikelanzahlflüsse des a) CPC-Systems bzw. b) UCPC-Systems vom 09.07.01 bis 14.07.01. Schwarze Linien repräsentieren Daten, die den in Kap 2.3.2.7 erläuterten Qualitätskriterien entsprechen. Grau dargestellte Daten genügen einem oder mehreren Qualitätskriterien nicht. ....	94
Abbildung 3.19: Absolute Häufigkeitsverteilung der Partikelanzahlflüsse für das a) CPC-System und b) UCPC-System. Schwarze Balken repräsentieren die Häufigkeiten < -100 bzw. > +100. .....	95
Abbildung 3.20: Anteil der qualitätsgesicherten Emissionsperioden (grau) und Depositionsperioden (schwarz) sowie Median und 90 %-Perzentil der CPC-Partikeldepositionsflüsse an verschiedenen Tagen der BEWA-Feldexperimente.....	96
Abbildung 3.21: Anteil der qualitätsgesicherten Emissionsperioden (grau) und Depositionsperioden (schwarz) sowie Median und 90 %-Perzentil der UCPC-Partikeldepositionsflüsse an verschiedenen Tagen der BEWA-Feldexperimente. Flusstage sind durch ein „F“ gekennzeichnet.....	97
Abbildung 3.22: Kumulativer Partikelanzahlfluss für das CPC- bzw. UCPC-System im Jahr a) 2001 und b) 2002. Fehlende Datenpunkte sind auf Messprobleme sowie Datenausschluss aus Qualitätsgründen zurückzuführen. ....	98

Abbildung 3.23: Tagesgang des Medians (schwarz) und des 90%-Perzentils (grau) des CPC- bzw. UCPC-Flusses a/c) an F-Tagen und b/d) an den übrigen Tagen. Die Messungen wurden in 2-h-Intervallen zusammengefasst.....	99
Abbildung 3.24: Medianer Tagesgang a) der Temperatur in 21 m Höhe über Grund und b) des Stabilitätsparameters z/L an F-Tagen (schwarz) und an den übrigen Tagen (grau). Die Daten wurden in 2-h-Intervallen zusammengefasst.....	100
Abbildung 3.25: Medianer Tagesgang a) des Auftriebsstroms und b) der Schubspannungsgeschwindigkeit $u_*$ an F-Tagen (schwarz) und an den übrigen Tagen (grau). Die Daten wurden in 2-h-Intervallen zusammengefasst.....	101
Abbildung 3.26: Medianer Tagesgang a) der horizontalen Windgeschwindigkeit in 21 m Höhe über Grund und b) der Partikelanzahlkonzentrationen an F-Tagen (schwarz) und an den übrigen Tagen (grau). Die Daten wurden in 2-h-Intervallen zusammengefasst.....	101
Abbildung 3.27: Windrichtungsabhängigkeit des Partikelanzahlflusses für das a) CPC-System bzw. das b) UCPC-System während der BEWA-Feldexperimente 2001 und 2002. Die Messungen im Bereich von $0^\circ - 120^\circ$ und von $300^\circ - 360^\circ$ (grau) sind durch die Turmkonstruktion beeinflusst und entsprechen nicht den Qualitätskriterien. Die Messungen im Windsektor zwischen $120^\circ$ und $300^\circ$ (schwarz) sind dagegen qualitätsgeprüft. Datengrundlage: 30-min-Mittelwerte.....	102
Abbildung 3.28: a) Zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung und b) UCPC-Partikelanzahlfluss am 02.08.01. Schwarz markierte Datenpunkte erfüllen alle Qualitätskriterien, grau dargestellte Daten genügen einem oder mehreren Qualitätskriterien nicht.....	105
Abbildung 3.29: Schematische Darstellung der Partikeldepositionsgeschwindigkeit $v_d$ als Funktion des Partikeldurchmessers $D_p$ (abgewandelt nach FRIEDLANDER, 2000).....	106
Abbildung 3.30: Zusammenhang zwischen integraler Partikeldepositionsgeschwindigkeit $v_d$ des a) CPC-Systems bzw. b) UCPC-Systems und Schubspannungsgeschwindigkeit $u_*$ an F-Tagen der BEWA-Feldexperimente.....	108
Abbildung 3.31: Mediane Tagesgänge der Partikelemissionsgeschwindigkeit des a) CPC- und b) UCPC-Systems sowie der Partikeldepositionsgeschwindigkeiten des c) CPC- und d) UCPC-Systems an F-Tagen und an den übrigen Tagen.....	108
Abbildung 3.32: Medianer Tagesgang der integralen Partikeltransfergeschwindigkeiten des CPC- bzw. UCPC-Systems sowie der ultrafeinen Partikelfraktion UFP (3 – 11 nm $\emptyset$ ).....	109
Abbildung 3.33: Median der modellierten Partikeldepositionsgeschwindigkeit als Funktion des Partikeldurchmessers für das BEWA-Feldexperiment 2002.....	110
Abbildung 3.34: Zeitlicher Verlauf der modellierten (grau) und gemessenen (schwarz) Partikeltransfergeschwindigkeiten, 28.07.02 bis 30.07.02.....	111
Abbildung 3.35: Modellierte Partikeldepositionsgeschwindigkeit als Funktion des Partikeldurchmessers am 02.08.01, 15:30 – 16:00 MEZ. Die horizontale Linie entspricht der gemessenen integralen Partikeldepositionsgeschwindigkeit. Der Pfeil markiert den effektiven Depositionsdurchmesser $D_{ed}$ .....	112
Abbildung 3.36: Zeitlicher Verlauf des mittleren geometrischen Durchmessers im Größenbereich von 3 bis 60 nm $\emptyset$ (schwarze Linie) sowie des effektiven Depositionsdurchmessers $D_{ed}$ (grau) am 02.08.01. Die Achsen sind unterschiedlich skaliert.....	113
Abbildung 3.37: a) Zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung, b) CPC- und UCPC-Partikelanzahlflüsse sowie c) Partikelanzahlkonzentrationen des CPC-Systems, des UCPC-Systems und der ultrafeinen Partikelfraktion (UFP) am 12.07.02 aus 30-min-Mittelwerten. Die schwarz markierten Partikelflüsse sind qualitätsgesichert. Fehlerhafte Messungen des DMPS-Systems im Bereich $< 10$ nm $\emptyset$ sind nicht dargestellt.....	115

- Abbildung 3.38: a) Modellierter Partikeldepositionsgeschwindigkeit als Funktion des Partikeldurchmessers und b) gemessene Größenverteilung der Partikelzahl in 40 Größenklassen von 3 – 800 nm Ø am 28.07.02, 12:00 - 12:30 MEZ..... 119
- Abbildung 3.39: a) Modellierter Partikelanzahlfluss in 40 Größenklassen von 3 – 800 nm Ø am 28.07.02, 12:00 - 12:30 MEZ. b) Zeitlicher Verlauf des modellierten und gemessenen Partikelanzahlflusses (UCPC-Fluss) am 09.07.02. Schwarze Symbole bezeichnen qualitätsgesicherte Daten..... 120
- Abbildung 3.40: Modellierter Partikelmassefluss in 40 Größenklassen von 3 – 800 nm Ø am 28.07.02, 12:00 - 12:30 MEZ..... 120
- Abbildung 3.41: a) Chemische Zusammensetzung der Partikelpopulation vom 29.07.02, 10:00 – 18:00 MEZ. Die Impaktormessung wurde vom IfT Leipzig durchgeführt (BRÜGGEMANN UND GNAUK, 2003). b) Modellierter Partikeldepositionsgeschwindigkeit als Funktion des Partikeldurchmessers am 29.07.02, 10:00 – 18:00 MEZ. Die Depositionsgeschwindigkeiten bei den mittleren geometrischen Durchmessern der fünf Impaktorstufen sind gesondert markiert. Der Größenbereich der Impaktorstufe 4 ist durch die vertikalen Linien gekennzeichnet..... 121
- Abbildung 3.42: Vergleich der modellierten und gemessenen Partikelanzahlflüsse für beide BEWA-Feldexperimente. Die Daten sind nicht normalverteilt auf dem 0,05-Signifikanzniveau (Kolmogorov-Smirnov-Test; PRESS *et al.*, 1992)..... 122
- Abbildung 3.43: Kumulativer normierter Turbulenzfluss der Partikelzahl und der Partikelmasse als Funktion des Partikeldurchmessers am 28.07.02, 12:00 – 12:30 MEZ. Die gestrichelten Linien markieren die Partikelfraktionen, welche 95 % des Partikelanzahl- bzw. Partikelmasseflusses beitragen..... 123
- Abbildung 3.44: Massenspektrum eines Einzelpartikels vom 06.02.2000: anorganisches Salz mit sekundären Komponenten. Aufgrund unterschiedlicher Empfindlichkeiten des Massenspektrometers bezüglich verschiedener Ionen erscheint das  $K^+$ -Signal sehr hoch und das  $NH_4^+$ -Signal sehr niedrig..... 125
- Abbildung 3.45: Linearer Zusammenhang der  $NO_3^-$ -Signalintensität und der  $NO_3^-$ -Konzentration für acht Partikelpopulationen am Standort Waldstein, Februar 2000. Die Messungen wurden mit einem Berner-Impaktor und dem TOF-MS LAMPAS 2 durchgeführt..... 126
- Abbildung 3.46: Maximale Abweichung (Konfidenzbereich) der relativen  $NO_3^-$ -Konzentration als Funktion der untersuchten Partikelzahl bei einem Konfidenzniveau von 95 % für vier verschiedene Partikelpopulationen, Februar 2000..... 127
- Abbildung 3.47: Universelle Konfidenzmatrix für relative  $NO_3^-$ -Konzentrationen: Die Schattierung gibt die maximale Abweichung (Konfidenzbereich) der relativen  $NO_3^-$ -Konzentration in Abhängigkeit von Konfidenzniveau (Ordinate) und untersuchter Partikelzahl (Abszisse) an. Die Punkte zeigen beispielhaft maximale Abweichungen für eine Population von 300 Partikeln bei einem Konfidenzniveau von 75 % (schwarz) bzw. 95 % (weiß)..... 127
- Abbildung 3.48: Schematischer Ablauf des IDES-Analyseverfahrens. RDP: Datenpool, PPV: post-processing-Ventil, VUR: virtuelles updraft-Reservoir, VDR: virtuelles downdraft-Reservoir, MCS: Monte-Carlo-Simulation..... 128
- Abbildung 3.49: Mittelwerte und Konfidenzbereiche der gewichteten normierten Signalintensitäten des VUR und VDR für Nitrat am 25.05.02. Die Konfidenzbereiche überlappen sich ab einem Konfidenzniveau von 89 %..... 129

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Primäre und sekundäre Partikelquellen mit einer Abschätzung der jährlichen globalen Emission (IPCC, 2001) und relevanten natürlichen und anthropogenen Prozessen, die zur Emission von Partikeln oder Vorläufergasen führen (verändert nach BRASSEUR <i>et al.</i> , 2003).....	3
Tabelle 2.1: Auswahl von meteorologischen und luftchemischen Parametern des BITÖK-Routinemessprogramms (GERCHAU UND OLESCH, 2003). Die zeitliche Auflösung der Datenerfassung beträgt 10 min, der 3D-Windsensor dient zur Turbulenzmessung mit einer zeitlichen Auflösung von 20,8 Hz.....	7
Tabelle 2.2: Temperaturdifferenz zwischen Sättigungs- und Kondensationskammer sowie Volumenflussraten der verschiedenen Kondensationspartikelzähler.....	15
Tabelle 2.3: Abmessungen und Materialien der Aerosolleitungen und theoretische Laufzeiten der Aerosolprobe in den Leitungen für die unterschiedlichen Konfigurationen des Partikelfluss-Systems. OD: äußerer Durchmesser, ID: innerer Durchmesser.....	22
Tabelle 2.4: Partikeldurchmesser der 40 Mobilitätskanäle des DMPS-Systems in den Jahren 2001 und 2002.....	25
Tabelle 2.5: Zusammenhang der Obukhov-Länge $L$ und des Parameters $z/L$ mit der atmosphärischen Stabilität.....	30
Tabelle 2.6: Begrenzung der Kreuzkorrelation zur Bestimmung der Zeitverschiebung zwischen Wind- und Partikelkonzentrations-Messung.....	30
Tabelle 2.7: Verringerung des turbulenten Flusses durch verschiedene Verfahren zur Entfernung niederfrequenter Anteile der Zeitreihe. Die angegebene Verringerung bezieht sich auf den kumulativen Fluss der Messungen vom 12.07.01, 13.07.01 und 27.07.02, 12:00 MEZ bis 31.07.02, 12:00 MEZ.....	33
Tabelle 2.8: Koeffizienten (vgl. [2-19]) zur Planar-Fit-Koordinatenrotation der Turbulenzmessungen des Partikelfluss-Systems und Zahl der Datensätze $n$ zur Ermittlung der Koeffizienten in den Jahren 2001 und 2002.....	37
Tabelle 2.9: Statistik der Dämpfungskorrekturen nach HORST (1997) für die verschiedenen Konfigurationen des Partikelfluss-Systems. ....	43
Tabelle 2.10: Plausibilitätsbereiche zur Überprüfung der Rohdaten des Partikelfluss-Systems: Windkomponenten $u$ , $v$ und $w$ , Temperatur $T$ sowie Partikelanzahlkonzentrationen $c_{CPC}$ und $c_{UCPC}$ .....	44
Tabelle 2.11: Koeffizienten der funktionalen Abhängigkeit der integralen Turbulenzcharakteristik des Vertikalwinds gemäß [2-25] (nach THOMAS, 2001).....	45
Tabelle 2.12: Volumenflussrate $Q$ und effektive Aufenthaltszeit $t_p$ für die eingesetzten Kondensationspartikelzähler.....	49
Tabelle 2.13: Theoretische Durchlasseffizienzen [%] gemäß [2-36] für die Partikeldurchmesser 10, 100 und 1000 nm und die verschiedenen Konfigurationen des Partikelfluss-Systems.....	50
Tabelle 2.14: Theoretische Durchlasseffizienzen [%] gemäß [2-38] für die Partikeldurchmesser 10, 100 und 1000 nm und die verschiedenen Konfigurationen des Partikelfluss-Systems.....	51
Tabelle 2.15: Theoretische Durchlasseffizienzen [%] aufgrund der diffusiven Deposition $DD$ , aufgrund der Sedimentation $GS$ und aufgrund beider Prozesse für eine mittlere Größenverteilung der Partikelpopulation und die verschiedenen Konfigurationen des Partikelfluss-Systems.....	51
Tabelle 2.16: Zusammenstellung der Parameter des Partikeldepositionsmodells nach ZHANG <i>et al.</i> (2001) und der verwendeten Werte.....	53

Tabelle 3.1: Typische Partikelzahlen und -massen unterschiedlicher Aerosoltypen (aus SEINFELD UND PANDIS, 1998).....	57
Tabelle 3.2: Statistik der Partikelanzahlkonzentrationen für beide BEWA-Feldexperimente (30-min-Mittelwerte).....	58
Tabelle 3.3: Statistik der berechneten PM <sub>0,8</sub> - bzw. PM <sub>0,9</sub> -Werte (30-min-Mittelwerte).....	60
Tabelle 3.4: Statistik der Partikelanzahlkonzentrationen im Bestand, über dem Bestand und des Konzentrationsverhältnisses (30-min-Mittelwerte).....	62
Tabelle 3.5: Größenbereiche des mittleren geometrischen Durchmessers zur Parametrisierung der gemessenen Größenverteilungen.....	69
Tabelle 3.6: Parameter zur Beschreibung der medianen Partikelgrößenverteilung des BEWA-Feldexperiments 2001 und Vergleichswerte von BIRMILI <i>et al.</i> (2001), MÄKELÄ <i>et al.</i> (2000) und JAENICKE (1993). D <sub>p</sub> bezeichnet den mittleren geometrischen Durchmesser, N die Partikelzahl und der Streuparameter $\sigma_g$ die geometrische Standardabweichung für jeden Größenbereich. .....	70
Tabelle 3.7: Übersicht zu den identifizierten Partikelneubildungsereignissen: Neben Dauer und Qualitätseinstufung sind die vorherrschende Windrichtung, die maximale ultrafeine Partikelkonzentration [UFP], der Anteil der Partikelkonzentration an der Gesamtpartikelkonzentration [UFP] / [Total], die Kondensationssenke CondS, der Nukleationsparameter NP sowie die atmosphärischen Mischungsverhältnisse von SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> und O <sub>3</sub> für alle Nukleationstage enthalten. Zum Vergleich sind die Medianwerte dieser Parameter für die Tage ohne Nukleationsereignis (o.N.) der BEWA-Feldexperimente 2001 und 2002 enthalten. n.v.: Daten nicht verfügbar; ---: ohne Angabe. Weitere Erläuterungen im Text.....	80
Tabelle 3.8: Relativer Anteil von O <sub>3</sub> , OH und NO <sub>3</sub> an der Oxidation von $\alpha$ -Pinen und die entsprechenden Reaktionsraten.....	89
Tabelle 3.9: Wachstumsraten verschiedener Nukleationsereignisse. n bezeichnet die Zahl der Datenpunkte, die zur Bestimmung der linearen Regressionsgeraden herangezogen wurden, R <sup>2</sup> ist das Bestimmtheitsmaß.....	91
Tabelle 3.10: Parameter zur Bestimmung der theoretischen Wachstumsraten bei gegebenen atmosphärischen Konzentrationen von H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bzw. Pinonaldehyd.....	91
Tabelle 3.11: Abgeschätzte atmosphärische Konzentrationen von H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und kondensierbaren organischen Verbindungen aus der Oxidation von $\alpha$ -Pinen unter Annahme eines theoretischen Massenertrags von 5 % (COV) sowie die theoretisch zu erwartenden Partikelwachstumsraten, die beobachtete Wachstumsrate und der jeweils erklärte Anteil der beobachteten Wachstumsrate in % (alle Angaben gerundet). n.v.: Daten nicht verfügbar.....	92
Tabelle 3.12: Theoretisch notwendiger Ertragsfaktor für die Oxidation von $\alpha$ -Pinen zur vollständigen Erklärung des beobachteten Partikelwachstums durch Kondensation von H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und organischen Verbindungen.....	92
Tabelle 3.13: Übersicht experimentell ermittelter Wachstumsraten an verschiedenen Orten. <sup>1</sup> zitiert in KULMALA <i>et al.</i> (2004).....	93
Tabelle 3.14: Übersicht der identifizierten Nukleationstage und F-Tage. Nukleationstage und Flusstage sind chronologisch nummeriert. o.N.: Tag ohne Nukleationsereignis; n.v.: Daten nicht verfügbar. ....	103
Tabelle 3.15: Übersicht experimentell ermittelter Partikeltransfargeschwindigkeiten v <sub>d</sub> für Partikel unterschiedlicher Größe über unterschiedlichem Gelände. REA: Relaxed-Eddy-Akkumulation (vgl. Kap. 3.5), EC: Eddy-Kovarianz mit CPC: Kondensationspartikelzähler bzw. mit OPC: optischer Partikelzähler.....	114
Tabelle 3.16: Statistik des modellierten Partikelmasseflusses (30-min-Werte) im Größenbereich 3 – 900 nm Ø (2001) bzw. 3 – 800 nm Ø (2002).....	121

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der turbulente Austausch sowie die Bildungs- und Wachstumsdynamik atmosphärischer Aerosolpartikel über einem Fichtenbestand experimentell untersucht. Zur direkten Bestimmung turbulenter Vertikalflüsse von Aerosolpartikeln wurde zunächst ein *Eddy-Kovarianz-System* bestehend aus einem Ultraschallanemometer und zwei Kondensationspartikelzählern aufgebaut. Mit diesem System fanden im Sommer 2001 und 2002, eingebunden in das Verbundprojekt BEWA 2000, mehrwöchige Feldmessungen im nördlichen Fichtelgebirge statt. Die Messungen wurden auf einem Messturm über einem Fichtenbestand (22 m über Grund) durchgeführt. Gleichzeitig wurde die Entwicklung von Partikelgrößenverteilungen mit einem *Differentiellen Mobilitäts-Partikelgrößen-Analysator (DMPS)* im Bereich von 3–900 nm Durchmesser untersucht, um Partikelneubildung zu identifizieren und das Wachstumsverhalten der neu gebildeten Partikel zu analysieren.

Typische Partikelanzahlkonzentrationen (3 nm – 3 µm Durchmesser) bewegten sich am Standort zwischen 5 000 und 7 000 Partikel cm<sup>-3</sup> mit Maximalwerten bis zu 50 000 Partikel cm<sup>-3</sup>. Die Partikelkonzentration im Bestand lag typischerweise bei etwa drei Viertel der Konzentration über dem Bestand. Häufig konnte ein ausgeprägter Tagesgang mit niedrigen Konzentrationen in der Nacht und erhöhten Partikelzahlen am Tage beobachtet werden.

Der turbulente Partikelanzahlfluss zeigte ebenfalls einen ausgeprägten Tagesgang mit vernachlässigbaren Flüssen in der Nacht und überwiegend Depositionsflüssen am Tage. Etwa 81% der UCPC-Anzahlflüsse (3 nm – 3 µm Durchmesser) lagen in einem Bereich von  $-35 \cdot 10^6$  bis  $+5 \cdot 10^6$  Partikel m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, etwa 85 % der CPC-Anzahlflüsse (11 nm – 3 µm Durchmesser) zwischen  $-25 \cdot 10^6$  und  $+5 \cdot 10^6$  Partikel m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Die maximalen Beträge der 90 %-Perzentilwerte einzelner Messtage betrugen  $-110 \cdot 10^6$  (CPC) bzw.  $-275 \cdot 10^6$  Partikel m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> (UCPC). Die entsprechenden Transfargeschwindigkeiten bewegten sich zwischen  $-12$  und  $+13$  mm s<sup>-1</sup> (CPC) bzw.  $-37$  und  $+23$  mm s<sup>-1</sup> (UCPC). Durch den Einsatz zweier unterschiedlicher Partikelzähler konnte die Transfargeschwindigkeit der ultrafeinen Partikelfraktion (3–11 nm Durchmesser) abgeschätzt werden. Diese war deutlich erhöht mit Werten zwischen  $-39$  und  $+70$  mm s<sup>-1</sup>. Ein Vergleich dieser Werte mit größen aufgelöst modellierten Partikeldepositions geschwindigkeiten ergab eine plausible Übereinstimmung. Die Abschätzung von Partikelmasseflüssen ist mit Hilfe der genannten Messungen und Modellansätze nur bedingt möglich. Durch Kombination des sog. *Disjunct-Eddy-Sampling* mit *Flugzeit-Massenspektrometrie* zur Einzelpartikelanalyse wurden Grundlagen eines innovativen Ansatzes zur direkten Bestimmung turbulenter Flüsse individueller Partikelkomponenten geschaffen.

Starke Depositionsflüsse konnten häufig im Zusammenhang mit Partikelneubildung beobachtet werden. Nukleations-Ereignisse wurden anhand einer charakteristischen „bananenförmigen“ Entwicklung der Partikelgrößenverteilung sowie erhöhten Konzentrationen der ultrafeinen Partikelfraktion zwischen 3 nm und 20 nm Durchmesser identifiziert. Während dieser Ereignisse herrschten überwiegend südöstliche Windrichtungen vor. Neben leicht erhöhten SO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnissen begünstigten darüber hinaus meteorologische Faktoren wie intensive kurzweilige Strahlung, erhöhte Lufttemperaturen und geringe Wasserdampfkonzentrationen die Ausbildung von Nukleations-Ereignissen. Ein eindeutiger Zusammenhang der Nukleationsneigung und der Partikeloberfläche der vorhandenen Aerosolpopulation, die als Kondensationssenke für schwerflüchtige Gase dient, war nicht festzustellen.

Die Wachstumsdynamik der neu gebildeten Partikel wurde durch eine detaillierte Analyse und Parametrisierung der gemessenen Partikelgrößenverteilungen quantifiziert. Dabei zeigte sich ein

bemerkenswert konstantes Wachstumsverhalten mit Durchmesserwachstumsraten von 2,2 bis 5,7 nm h<sup>-1</sup>. Eine theoretische Abschätzung des Kondensationsbeitrags verschiedener Spurengase ergab, dass die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Kondensation nur einen geringen Teil des Wachstums (meist unter 10 %) erklären kann. Oxidationsprodukte biogen emittierter organischer Verbindungen tragen dagegen unter Annahme plausibler Massenerträge einen erheblichen Teil zum Kondensationswachstum bei. In vier von acht untersuchten Ereignissen war das Wachstum vollständig durch Ko-Kondensation von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und kondensierbaren organischen Verbindungen zu erklären.

## Summary

The turbulent exchange of atmospheric aerosol particles and their formation and growth dynamics above a Norway spruce forest have been studied within this work. An *eddy-covariance system* incorporating an ultrasonic anemometer and two condensational particle counters for direct measurement of turbulent vertical fluxes of aerosol particles was set up. In the summers of 2001 and 2002, the particle flux system was applied in field experiments within the German joint project BEWA 2000 in the Fichtelgebirge mountain range, NE-Bavaria. The measurements were carried out 22 m above ground level on a scaffolding tower above Norway spruce. Simultaneous measurements of the development of particle size distributions from 3 to 900 nm diameter were conducted using a *differential mobility particle sizer (DMPS)* system. The DMPS results were used to identify particle formation events and to analyze the growth dynamics of the newly formed particles.

Particle number concentrations (3 nm – 3  $\mu\text{m}$  diameter) typically ranged from 5 000 to 7 000 particles  $\text{cm}^{-3}$  and reached maximum values of 50 000 particles  $\text{cm}^{-3}$ . The particle concentration within the forest stand was typically around 75 % of the concentration above the stand. A diurnal concentration pattern with low particle concentrations at night and elevated concentrations during daytime was frequently observed.

Also, the turbulent particle number flux exhibited a distinct diurnal pattern with negligible nighttime fluxes and considerable particle fluxes during daytime. Particle deposition dominated over brief emission periods. 81 % of the UCPC number fluxes (3 nm – 3  $\mu\text{m}$  diameter) ranged from  $-35 \cdot 10^6$  to  $+5 \cdot 10^6$  particles  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , while 85 % of the CPC number fluxes (11 nm – 3  $\mu\text{m}$  diameter) were between  $-25 \cdot 10^6$  and  $+5 \cdot 10^6$  particles  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . The absolute 90 % percentiles of individual days reached  $-110 \cdot 10^6$  for the CPC and  $-275 \cdot 10^6$  particles  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$  for the UCPC, respectively. The corresponding transfer velocities ranged from  $-12$  to  $+13$   $\text{mm s}^{-1}$  (CPC) and  $-37$  to  $+23$   $\text{mm s}^{-1}$  (UCPC), respectively. In addition, the transfer velocity of the ultrafine particle fraction (3 – 11 nm diameter) ranged from  $-39$  to  $+70$   $\text{mm s}^{-1}$ . Modeled size-resolved particle deposition velocities showed good agreement with the measurement results. However, a valid estimation of particle mass fluxes is not possible using the above measurements and modeling approaches. *Disjunct eddy sampling* and *time-of-flight – mass spectrometry* for single particle analysis were combined to set the basis for direct measurements of turbulent fluxes of individual particle compounds.

Frequently, strong deposition fluxes were observed together with new particle formation. Nucleation events were identified from a characteristic banana-shaped evolution of the particle size distribution, and also from elevated concentrations of ultrafine particles (3 – 20 nm diameter). Nucleation events were found mainly during SE wind conditions. Also, nucleation events were favored under conditions of elevated  $\text{SO}_2$  mixing ratios, intense short-wave radiation, high ambient temperature and low humidity. The particle surface of the existing aerosol population defines the condensation sink for condensable vapors. However, no distinct correlation was found between low values of the particle surface and the formation of new particles.

The growth dynamics of the newly formed particles were quantified by analyzing the measured and parameterized particle size distributions. A remarkably constant growth behavior was found with particle diameter growth rates from 2.2 to 5.7  $\text{nm h}^{-1}$ . Through theoretical considerations, the contribution of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  condensation and condensation of organic vapors to the observed particle growth was evaluated. The condensation of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  explains only a small fraction of the

observed growth (typically less than 10 %) while organic vapors from oxidation of biogenically emitted volatile organic compounds contribute significantly to the condensational growth. The observed growth rates were fully explained through co-condensation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and condensable organic vapors in half of the studied cases.



# 1 Einführung

In den letzten Jahren fand die Untersuchung des atmosphärischen Aerosols, motiviert durch die Bedeutung von Partikeln für den Strahlungshaushalt der Atmosphäre, ihre chemische Wirksamkeit und ihre lufthygienische Relevanz, wieder verstärktes wissenschaftliches Interesse. Die hohe zeitliche und räumliche Dynamik des atmosphärischen Aerosols sowie komplexe Wechselwirkungen zwischen der Gasphase und der Partikelphase erfordern eine aufwändige Messtechnik zur Untersuchung von Partikelbildungs-, Transformations- und Depositionsprozessen in diesem Multiphasen-System (McMURRY, 2000a). Daher ist bis heute beispielsweise der Prozess der Partikelneubildung in der Atmosphäre nicht vollständig verstanden (KULMALA *et al.*, 2004). Auch die direkte Messung des turbulenten Austausches von Aerosolpartikeln zwischen der Biosphäre und der Atmosphäre und damit der partikuläre Eintrag von Spurenstoffen in Ökosysteme ist eine weitgehend ungelöste Herausforderung (WESELY UND HICKS, 2000). Das Prozessverständnis der Partikelneubildung sowie des Partikeldepositionsverhaltens ist jedoch beispielsweise eine grundlegende Voraussetzung zur Quantifizierung des Beitrags von Aerosolpartikeln zu ökosystemaren Nährstoff- und Schadstoffbilanzen oder zur globalen Abschätzung des Strahlungsantriebs durch das atmosphärische Aerosol.

## 1.1 Bedeutung des atmosphärischen Aerosols

Aufgrund ihrer optischen Eigenschaften nehmen Aerosolpartikel direkt und indirekt Einfluss auf den atmosphärischen Strahlungshaushalt und wirken somit in bedeutendem Maße auf das globale Klimasystem. Durch Streuung und Absorption von Licht werden atmosphärische Strahlungsprozesse direkt durch Partikel beeinflusst. So trägt das atmosphärische Aerosol durch Rückstreuung der einfallenden Sonnenstrahlung zu einer Abkühlung der Atmosphäre bei, während gleichzeitig durch Absorption langwelliger Strahlung eine Erwärmung der Atmosphäre möglich ist. Die Streuungs- und Absorptionseigenschaften der Aerosolpartikel sind sehr stark von Größe und chemischer Zusammensetzung der einzelnen Partikel abhängig. So streuen Partikel in einem Größenbereich von etwa  $0,1 \mu\text{m}$  bis  $1 \mu\text{m}$  Durchmesser das Licht bezogen auf ihre Masse am effektivsten. An sehr kleinen und sehr großen Partikeln wird das Licht dagegen weitaus weniger gestreut. Insgesamt ist jedoch die Wirkung der kleinen Partikel aufgrund ihrer großen Zahl am wichtigsten (SEINFELD UND PANDIS, 1998).

Neben dem direkten Strahlungseffekt wirken Aerosolpartikel auch auf indirektem Wege auf den atmosphärischen Strahlungshaushalt. Einzelne Partikel können als Kondensationskerne zur Bildung von Wolkentropfen (engl. *cloud condensation nuclei*) dienen. In einer partikelreichen Atmosphäre mit einer großen Zahl an Kondensationskernen ist somit die Bildung vieler kleiner Tröpfchen möglich. Dadurch erhöht sich einerseits die Wolkenalbedo und andererseits die Lebensdauer der Wolke, da die Niederschlagstendenz einer Wolke mit sinkender Größe der Wolkentropfen abnimmt. Entscheidend für den indirekten Strahlungsantrieb ist demnach nicht die Partikelmasse, sondern vielmehr die Partikelzahl. Der Beitrag des atmosphärischen Aerosols zum globalen Klimawandel ist bis heute mit großen Unsicherheiten behaftet. Trotz dieser Unsicherheiten geht man insgesamt von einem Abkühlungseffekt durch das atmosphärische Aerosol aus, der potenziell in der Größenordnung des Erwärmungseffekts durch die atmosphärischen Treibhausgase liegt (IPCC, 2001). Es ist jedoch nicht möglich, diese beiden Effekte auf globalem Maßstab gegeneinander aufzurechnen. Während atmosphärische Spurengase weltweit gleichmäßig verteilt sind, konzentrieren sich Aerosolpartikel häufig lokal um ihre

Quellgebiete und zeigen eine hochvariable zeitliche und räumliche Verteilung. Zudem ist die abkühlende Rückstreuung nur am Tage bei einfallendem Sonnenlicht möglich, wohingegen die Wärmeabstrahlung der Erde sowohl tags als auch nachts absorbiert wird (SEINFELD UND PANDIS, 1998).

Zur Beschreibung der chemischen Reaktivität der Atmosphäre muss ihr Multiphasen-Charakter ausreichend berücksichtigt werden. So können beispielsweise auf Partikeloberflächen und im Partikelvolumen vielfältige Reaktionen kinetisch begünstigt ablaufen. Die große Bedeutung heterogener Reaktionen wurde u.a. in Untersuchungen zum stratosphärischen Ozonabbau (CRUTZEN UND ARNOLD, 1986) und zur troposphärischen Ozonbildung (DENTENER UND CRUTZEN, 1993) erkannt. Darüber hinaus ist die atmosphärische Verweildauer von gas- und partikel-förmigen Spurenstoffen durch das unterschiedliche Transport- und Depositionsverhalten von Gasen und Partikeln beeinflusst. So spielen Aerosolpartikel eine bedeutende Rolle im Hinblick auf Bildungsreaktionen und Depositionsprozesse der wichtigen atmosphärischen Säuren  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und damit auch hinsichtlich der sauren Deposition.

In verschiedenen epidemiologischen Studien wurde ein Zusammenhang zwischen der Partikelbelastung der Atmosphäre und gesundheitlichen Risiken hergestellt (ANDERSON, 2000). Zur Abschätzung des Gesundheitsrisikos durch luftgetragene Partikel dient meist die volumenbezogene Partikelmasse. So wird seit Ende der 1980er Jahre der von der US-amerikanischen Umweltschutzbehörde EPA definierte  $\text{PM}_{10}$ -Standard gemessen, der die Aerosolmasse aller Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von weniger als  $10\ \mu\text{m}$  und damit im Wesentlichen jene Partikel umfasst, die bei Inhalation bis jenseits des Kehlkopfs transportiert werden (EPA, 1999). Es gibt jedoch Hinweise, dass die gesundheitsschädliche Wirkung sehr kleiner Partikel besonders hoch zu bewerten ist (WICHMANN UND PETERS, 2000).

## 1.2 Partikelquellen

Um geeignete Strategien und Maßnahmen gegen eine übermäßige Partikelbelastung der Atmosphäre zu entwickeln, müssen zunächst die vielfältigen Wege betrachtet werden, auf denen Partikel in die Atmosphäre eingetragen werden. Grundsätzlich ist die direkte Emission *primärer* Partikel und die *sekundäre* Bildung von Aerosolpartikeln oder Partikelmasse aus Vorläufergasen in der Atmosphäre zu unterscheiden. Tabelle 1.1 gibt einen Überblick wichtiger primärer und sekundärer Partikelquellen mit einer Abschätzung der jährlichen globalen Partikelemissionen.

Natürliche Prozesse wie z.B. Winderosion oder die Meeresbrandung führen zur direkten Emission von mineralischen Partikeln ( $2150\ \text{Tg a}^{-1}$ ) und Seesalz ( $3340\ \text{Tg a}^{-1}$ ). Vulkanische Emissionen sind zeitlich und räumlich hochvariabel, besitzen jedoch aufgrund von Partikeleinträgen bis in die Stratosphäre trotz ihres lokalen Auftretens eine globale Bedeutung. Auch anthropogene Prozesse wie beispielsweise die Nutzung fossiler Brennstoffe, Biomasseverbrennung oder direkte industrielle Emissionen führen zum Eintrag primärer Aerosolpartikel in die Atmosphäre.

Weiterhin werden gasförmige Verbindungen freigesetzt, die sekundär zur Bildung von Partikeln beitragen. Dabei sind neben anthropogenen Emissionen von Partikelvorläufergasen durch industrielle Aktivität und die Nutzung fossiler Brennstoffe auch natürliche Emissionen z.B. von Schwefeldioxid (vulkanische Aktivität), Dimethylsulfid (Phytoplanktonabbau in den Meeren) oder Ammoniak (mikrobielle Aktivität) relevant. Biogene flüchtige organische Verbindungen (engl. *biogenic volatile organic compounds*, BVOC) tragen ebenfalls erheblich zur Partikelbildung in der Atmosphäre bei. Jährlich werden etwa  $1150\ \text{Tg}$  Kohlenstoff in Form organischer

Tabelle 1.1: Primäre und sekundäre Partikelquellen mit einer Abschätzung der jährlichen globalen Emission (IPCC, 2001) und relevanten natürlichen und anthropogenen Prozessen, die zur Emission von Partikeln oder Vorläufergasen führen (verändert nach BRASSEUR *et al.*, 2003).

	Spezies	Globale Emission [Tg a <sup>-1</sup> ]	Natürliche Prozesse	Anthropogene Prozesse
primäre Quellen	Mineralstaub	2150	Winderosion	Landnutzungsänderungen
	Seesalz	3340	Wind	
	Organische Partikel	138	Wind, Vegetationsbrände	Landwirtschaft, Fossile Brennstoffe, Biomasseverbrennung
	Elementarer Kohlenstoff	12,3		
	Vulkanstaub	33	Vulkanismus	
	Industriestaub	100		Industrielle Emissionen
sekundäre Quellen	Sulfat	200	Phytoplanktonabbau, Vulkanismus	Fossile Brennstoffe
	Nitrat	18,1	Blitzschlag	Fossile Brennstoffe
	VOC anthropogen	0,6		Industrielle Emission
	VOC biogen	16	Biogene Emission	

Verbindungen von natürlichen Quellen emittiert (GUENTHER *et al.*, 1995). Das Partikelbildungspotenzial der BVOC wurde bereits von WENT (1960) erkannt. Jedoch führten erst in jüngerer Zeit erhebliche Forschungsanstrengungen in nationalen und internationalen Projekten zu experimentellen Beobachtungen von Partikelneubildung über Koniferenwäldern (KULMALA *et al.*, 2001; BOY *et al.*, 2003; STEINBRECHER *et al.*, 2004) und zu einer Abschätzung der Größenordnung der globalen Partikelbildung aus BVOC-Oxidationsprodukten. Die Spannweite dieser Schätzungen von etwa 18,5 Tg a<sup>-1</sup> (GRIFFIN *et al.*, 1999a) bis zu 30 – 270 Tg a<sup>-1</sup> (ANDREAE UND CRUTZEN, 1997) verdeutlicht den weiterhin großen Forschungsbedarf auf diesem Feld. Im Rahmen des deutschen Atmosphärenforschungsprogramms *AFO 2000* des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) untersuchte das Verbundprojekt *BEWA2000* in einem integrierten Ansatz biogene Emissionen reaktiver organischer Verbindungen aus Waldbeständen. Durch verschiedene Laborexperimente, die Neu- und Weiterentwicklung von pflanzenphysiologischen und luftchemischen Modellen sowie durch zwei mehrwöchige Feldexperimente an einem Standort im nördlichen Fichtelgebirge wurden die Grundlagen zur Erweiterung des Systemverständnisses der Wechselwirkungen von Wäldern mit der Atmosphäre gelegt (STEINBRECHER *et al.*, 2004). Dabei wurde insbesondere auf die Wechselwirkungen biogen emittierter reaktiver organischer Verbindungen mit dem atmosphärischen Aerosol eingegangen. Die vorliegende Arbeit ist in dieses Forschungsprojekt eingebunden.

### 1.3 Zielsetzung

Im Rahmen der BEWA-Feldexperimente sollten für diese Arbeit Messungen zum turbulenten Austausch, zur Neubildung und zum Wachstum atmosphärischer Aerosolpartikel über einem Fichtenwald durchgeführt werden. Daraus ergaben sich folgende Aufgaben und wissenschaftliche Fragestellungen:

1. Zur direkten Messung turbulenter Vertikalflüsse von Aerosolpartikeln sollte zunächst ein Eddy-Kovarianz-System am Bayreuther Institut für Terrestrische Ökosystemforschung aufgebaut und erprobt werden.
2. Dieses Partikelfluss-System sollte in mehrwöchigen Feldexperimenten über einem Fichtenbestand eingesetzt werden, um den turbulenten Austausch von Aerosolpartikeln zwischen dem Wald und der Atmosphäre zu bestimmen. Dabei waren die Turbulenzflüsse neu gebildeter Partikel und die Bedeutung des Waldes als Partikelquelle bzw. -senke von besonderem Interesse.
3. Die Entwicklung eines Ansatzes zur direkten Abschätzung partikulärer Stoffeinträge in Ökosysteme sollte vorangetrieben werden.
4. Durch kontinuierliche Messung von Partikelgrößenverteilungen sollten Partikelneubildungs-Ereignisse über dem Fichtenbestand identifiziert und die Grundlagen für eine detaillierte Analyse der Dynamik der neu gebildeten Partikel geschaffen werden.
5. Eine ausführliche Analyse und Interpretation der Partikelanzahlflüsse und -konzentrationen während Partikelneubildungs-Ereignissen sollte dazu dienen, die Bedeutung des Waldes hinsichtlich des Depositionsverhaltens von Partikeln, der Partikelneubildung und des Partikelwachstums zu bewerten.
6. Um die Bedeutung der verfügbaren BVOC für die Dynamik der neu gebildeten Partikelfraktion zu bewerten, sollte das Wachstumsverhalten dieser Partikel quantifiziert und der Kondensationsbeitrag verschiedener Spurengase unter besonderer Berücksichtigung der verfügbaren BVOC abgeschätzt werden.

## 2 Standort und Methodik

In diesem Kapitel wird zunächst der Standort der BEWA-Feldexperimente mit der vorhandenen Infrastruktur vorgestellt und eine kurze Übersicht zu den meteorologischen Verhältnissen während der Messzeiträume gegeben. Anschließend wird die Messtechnik zur Bestimmung von Partikelanzahlflüssen und -konzentrationen, Partikelgrößenverteilungen sowie die Messtechnik des *Irregular-Disjunct-Eddy-Sampling*-Verfahrens beschrieben. Danach folgt eine Einführung in die Grundlagen der Eddy-Kovarianz-Methode sowie eine detaillierte Darstellung der für diese Arbeit relevanten Methoden der Datenanalyse.

### 2.1 Standort

Die Messungen für diese Arbeit wurden im Rahmen von mehrwöchigen Feldexperimenten in den Sommermonaten der Jahre 2001 und 2002 auf den Intensivmessflächen des Bayreuther Instituts für Terrestrische Ökosystemforschung (BITÖK) der Universität Bayreuth im

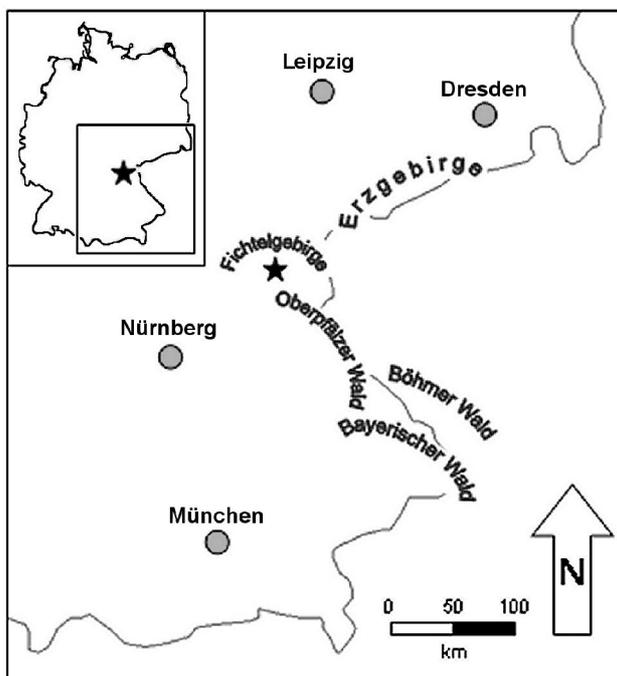


Abbildung 2.1: Übersichtskarte von SE-Deutschland: Der Standort im Fichtelgebirge ist durch einen Stern markiert.

für Terrestrische Ökosystemforschung (BITÖK) der Universität Bayreuth im nördlichen Fichtelgebirge durchgeführt.

Die westlich des Fichtelgebirges gelegenen Gebiete Oberfrankens sind überwiegend ländlich geprägt und besitzen kaum größere Industrieansiedlungen. Im Südosten schließen sich dem Fichtelgebirge mit dem Oberpfälzer Wald, dem Bayerischen Wald und dem Böhmerwald auf weiten Flächen bewaldete Mittelgebirgszüge an (vgl. Abb. 2.1). Die Grenzlage zu Tschechien im Osten und die Nähe zu Sachsen im Nordosten bestimmen die Luftschadstoffsituation des Fichtelgebirges in besonderem Maße. Im Einzugsbereich von Braunkohlekraftwerken des Böhmisches Beckens (etwa 50 km östlich) sowie chemischer Industrie waren bis Anfang der 1990er Jahre erhöhte atmosphärische  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen bei Ostwind prägend für die luftchemische Belastung der Region. Inzwischen ist jedoch wegen des Einbaus von Entschwefelungsanlagen sowie der verringerten industriellen Produktion in den osteuropäischen Ländern ein deutlicher Rückgang der  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen zu verzeichnen (KLEMM UND LANGE, 1999). Mit Blick auf die Stickoxid-Belastung befindet sich die Region relativ weit entfernt von direkten Emissionsquellen und ist dahingehend für mitteleuropäische Verhältnisse gering belastet.

Das Fichtelgebirge liegt in einem Grenzgebiet zwischen atlantischem und kontinentalem Klima, wobei der kontinentale Einfluss mit trockenen Luftmassen aus dem Osten vor allem im Winter vorherrscht (EIDEN *et al.*, 1989). Das langjährige Jahresmittel der Lufttemperatur liegt für die Normalperiode 1971 – 2000 bei +5,3 °C, wobei im Juli und August mit 14,4 °C bzw. 14,5 °C die höchsten Monatsmittelwerte erreicht werden (FOKEN, 2003a). Der Niederschlag zeigt ein

Das Fichtelgebirge liegt in einem Grenzgebiet zwischen atlantischem und kontinentalem Klima, wobei der kontinentale Einfluss mit trockenen Luftmassen aus dem Osten vor allem im Winter vorherrscht (EIDEN *et al.*, 1989). Das langjährige Jahresmittel der Lufttemperatur liegt für die Normalperiode 1971 – 2000 bei +5,3 °C, wobei im Juli und August mit 14,4 °C bzw. 14,5 °C die höchsten Monatsmittelwerte erreicht werden (FOKEN, 2003a). Der Niederschlag zeigt ein

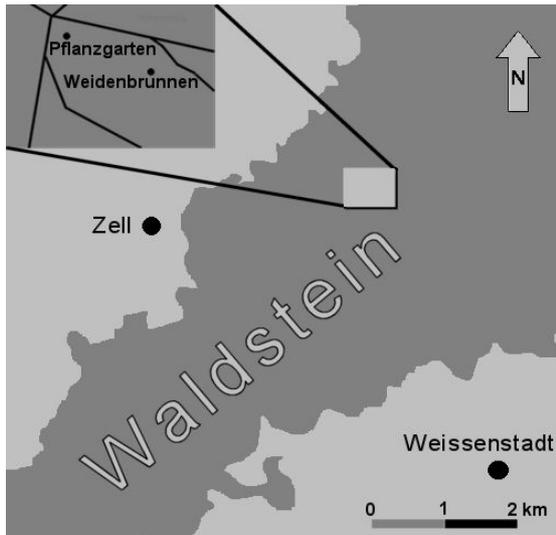


Abbildung 2.2: Lage der Messflächen Pflanzgarten und Weidenbrunnen im Waldstein-Gebiet nördlich von Weissenstadt: Der dunkelgrau dargestellte Höhenzug des Waldsteinmassivs ist nahezu vollständig bewaldet.

Während der BEWA-Feldexperimente wurden Messungen überwiegend an den Standorten „Pflanzgarten“ und „Weidenbrunnen“ durchgeführt (Abbildung 2.2). Der Pflanzgarten ist eine ca. 200 m x 100 m große Lichtung, die bei  $50^{\circ} 08' 40''$  nördlicher Breite und  $11^{\circ} 51' 55''$  östlicher Länge 765 m üNN gelegen ist. Die Fläche wird als Baumschule genutzt. Der Weidenbrunnen liegt östlich des Pflanzgartens bei  $50^{\circ} 08' 36''$  nördlicher Breite und  $11^{\circ} 52' 07''$  östlicher Länge etwa 776 m üNN. Auf dieser Fläche befindet sich ein 30 m hoher Gerüstturm für mikro-meteorologische und pflanzenphysiologische Untersuchungen (Abbildung 2.3). Die Baumartenzusammensetzung wird mit ca. 93 % Bestockung von der Fichte (*Picea abies* (L.) KARST.) dominiert, zusätzlich finden sich vereinzelt Europäische Lärche, Buche, Bergahorn und Kiefer.



Abbildung 2.3: Ansicht des Messturms am Weidenbrunnen von NE.

winterliches Maximum im Dezember und Januar sowie ein sommerliches Maximum im Juni und Juli mit einem Jahresmittelwert von 1163 mm für die Normalperiode 1971 – 2000 (FOKEN, 2003a). Die Niederschlagsereignisse führen auch in den Sommermonaten zur regelmäßigen Auswaschung von Aerosolpartikeln aus der Atmosphäre. Darüber hinaus besteht ganzjährig eine hohe Nebelwahrscheinlichkeit mit ca. 200 Nebeltagen im Jahr (WRZESINSKY, 2004).

Das Fichtelgebirge umschließt hufeisenförmig die zwischen 600 m und 650 m üNN liegende Selbstwunsiedeler Hochfläche mit dem Weißenstädter Becken im Westen. Dieses wird im Norden vom Waldsteinmassiv begrenzt. Die BITÖK-Intensivmessflächen umfassen das etwa 4 km<sup>2</sup> große Einzugsgebiet des Lehstenbach zwischen Großem Waldstein (877 m) und Bergkopf (857 m).

*Tabelle 2.1: Auswahl von meteorologischen und luftchemischen Parametern des BITÖK-Routinemessprogramms (GERCHAU UND OLESCH, 2003). Die zeitliche Auflösung der Datenerfassung beträgt 10 min, der 3D-Windsensor dient zur Turbulenzmessung mit einer zeitlichen Auflösung von 20,8 Hz.*

<b>Messgröße</b>	<b>Messgerät</b>	<b>Messort</b>	<b>Messhöhe</b>	<b>Messeinheit</b>
Kurzweilige Strahlung von oben	Kipp&Zonen CM14	Weidenbrunnen	30,0 m	W m <sup>-2</sup>
Kurzweilige Strahlung von unten	Kipp&Zonen CM14	Weidenbrunnen	30,0 m	W m <sup>-2</sup>
Langweilige Strahlung von oben	Kipp&Zonen CG2	Weidenbrunnen	30,0 m	W m <sup>-2</sup>
Langweilige Strahlung von unten	Kipp&Zonen CG2	Weidenbrunnen	30,0 m	W m <sup>-2</sup>
Lufttemperatur	Vaisala HMP 45A	Weidenbrunnen	31,0 m	°C
Lufttemperatur	Vaisala HMP 45A	Weidenbrunnen	21,0 m	°C
Lufttemperatur	Vaisala HMP 45A	Weidenbrunnen	2,0 m	°C
Relative Luftfeuchte	Psychrometer Lamprecht	Weidenbrunnen	31,0 m	%
Relative Luftfeuchte	Psychrometer Lamprecht	Weidenbrunnen	21,0 m	%
Relative Luftfeuchte	Psychrometer Lamprecht	Weidenbrunnen	2,0 m	%
Windgeschwindigkeit	Friedrich 4034.1000	Weidenbrunnen	32,0 m	m s <sup>-1</sup>
Windgeschwindigkeit	Friedrich 4034.1000	Weidenbrunnen	21,0 m	m s <sup>-1</sup>
Windgeschwindigkeit	Friedrich 4034.1000	Weidenbrunnen	18,0 m	m s <sup>-1</sup>
Windgeschwindigkeit	Friedrich 4034.1000	Weidenbrunnen	16,0 m	m s <sup>-1</sup>
Windgeschwindigkeit	Friedrich 4034.1000	Weidenbrunnen	10,0 m	m s <sup>-1</sup>
Windgeschwindigkeit	Friedrich 4034.1000	Weidenbrunnen	2,0 m	m s <sup>-1</sup>
Windrichtung	Sky W200P	Weidenbrunnen	32,0 m	°
3D-Wind	Gill Solent R2	Weidenbrunnen	32,0 m	m s <sup>-1</sup>
Sichtweite	Vaisala PWD 11	Weidenbrunnen	24,0 m	m
Niederschlag	Eigenbrodt SRM 450/H	Weidenbrunnen	31,0 m	Tropfenzahl
Niederschlag	Obsermet OMC 212	Pflanzgarten	1,0 m	mm
Luftdruck	Thies Barogeber	Pflanzgarten	2,5 m	hPa
Ozon	ML Ozone Analysator Modell 8810M (Monitor Labs, USA)	Pflanzgarten	3,0 m	ppb
Schwefeldioxid	ML Fluorescent SO <sub>2</sub> Analyzer Model 8850S (Monitor Labs, USA)	Pflanzgarten	3,0 m	ppb
Stickstoffmonoxid	TECAN CLD 700 AL (Ecophysics, Schweiz)	Pflanzgarten	3,0 m	ppb
Stickstoffdioxid	TECAN CLD 700 AL (Ecophysics, Schweiz)	Pflanzgarten	3,0 m	ppb
Ammoniak	Ringspalt-Denuder (ECN, Holland)	Pflanzgarten	3,0 m	ppb

Das Bestandesalter variiert im Gebiet zwischen 50 a auf der Fläche Weidenbrunnen bis etwa 150 a auf anderen Flächen (FALGE, 2001). Die Bestände erreichten 1995 am Weidenbrunnen eine mittlere Höhe von 17,8 m, auf anderen Flächen im Gebiet wurden mittlere Baumhöhen von 27,9 m erreicht. Die Bäume des Fichtelgebirges sind erkennbar von den sog. „Neuartigen Waldschäden“ mit Nadelvergilbung, Kahlwuchs, Kronenbrüchen sowie Schälsschäden (häufig in Verbindung mit Rotfäule) betroffen. Der Weidenbrunnen wies 1995 in einer Schadansprache die stärksten Schäden des Gebiets auf. Der krautige Unterwuchs auf den Messflächen setzt sich überwiegend aus Wolligem Reitgras (*Calamagrostis villosa*), Drahtschmiele (*Deschampsia flexuosa*), Blaubeere (*Vaccinium myrtillus*) und Sauerklee (*Oxalis acetosa*) zusammen. Eine weitergehende Beschreibung der Messflächen des BITÖK findet sich in GERSTBERGER (2001). Die Forschungsaktivitäten des BITÖK sind bei MATZNER (2004) beschrieben.

### **2.1.1 BITÖK-Routinemessprogramm**

An den Standorten Pflanzgarten und Weidenbrunnen wird ein in die Ökosystemforschung des BITÖK eingebundenes Routinemessprogramm meteorologischer und luftchemischer Parameter durchgeführt. So werden am Pflanzgarten meteorologische Parameter wie Temperatur, relative Feuchte, Luftdruck, Windrichtung und -geschwindigkeit, diffuse Himmelsstrahlung sowie lufthygienische Parameter wie die atmosphärischen Mischungsverhältnisse von Ozon, Schwefeldioxid, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Ammoniak erfasst. Auf dem Messturm am Weidenbrunnen werden Höhenprofile von Temperatur, relativer Feuchte, Windgeschwindigkeit sowie der Niederschlag, die Windrichtung und kurz- und langwellige Strahlungskomponenten erfasst. Seit 1996 wird darüber hinaus kontinuierlich der turbulente CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Austausch und über längere Zeiträume zusätzlich der turbulente O<sub>3</sub>-Fluss gemessen. Die vorhandene Infrastruktur mit Stromversorgung und Anschluss an Telefonnetz und Internet erlaubt eine direkte Anbindung der Datenerfassung an die Datenbank des BITÖK. Eine Auswahl meteorologischer und luftchemischer Parameter, die im Rahmen des BITÖK-Routinemessprogramms erfasst und in dieser Arbeit verwendet wurden, ist in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

### **2.1.2 BEWA-Messprogramm**

Die BEWA-Feldexperimente wurden in der Zeit vom 02. Juli 2001 bis zum 03. August 2001 und vom 01. Juli 2002 bis zum 02. August 2002 am Standort Waldstein durchgeführt. Die erste Woche dieser Zeiträume war jeweils für den Aufbau und Test der eingesetzten Messgeräte vorgesehen. Als Hauptstandort für die Messungen im Rahmen der BEWA-Feldexperimente diente der meteorologische Messturm des BITÖK auf der Messfläche Weidenbrunnen. Das Gelände um den Turm ist um ca. 5° nach SSW geneigt. Direkt um den Turm erreichen die Baumspitzen Höhen bis zu 19 m, in etwa 200 m Entfernung sind Baumhöhen bis zu 25 m zu verzeichnen. Der 30 m hohe, begehbare Gerüstturm besitzt Messplattformen in verschiedenen Höhen. Eine allgemeine Übersicht des zusätzlichen BEWA-Messprogramms gibt Abbildung 2.4. Neben pflanzenphysiologischen und meteorologischen Untersuchungen wurden insbesondere die turbulenten Vertikalflüsse von verschiedenen Spurengasen und Aerosolpartikeln durch mikrometeorologische Messungen direkt bestimmt. Darüber hinaus wurden biogene Emissionen organischer Verbindungen, Bodenemissionen von Stickoxiden und die chemische Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols detailliert untersucht.

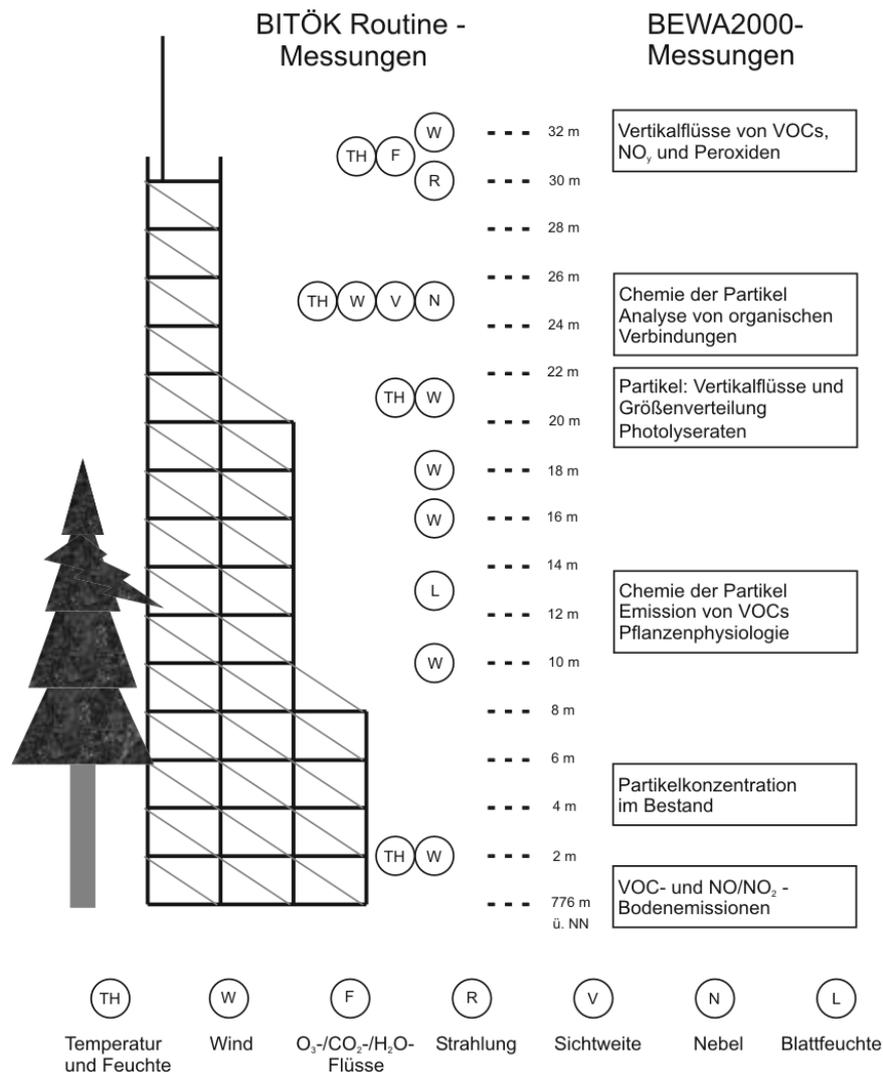


Abbildung 2.4: Messprogramm während der BEWA-Feldexperimente am Turm Weidenbrunnen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden während der BEWA-Feldexperimente folgende Messungen durchgeführt:

1. Eddy-Kovarianz-Messung der turbulenten Vertikalflüsse von Aerosolpartikeln mit zwei unabhängigen Kondensationspartikelzählern (CPC- bzw. UCPC-Fluss).
2. Messung der Partikelanzahlkonzentrationen über dem Waldbestand mit zwei unabhängigen Kondensationspartikelzählern (CPC- bzw. UCPC-Konzentration).
3. Messung der Partikelanzahlkonzentrationen im Waldbestand mit einem ultrafeinen Kondensationspartikelzähler im Jahr 2002.
4. Bestimmung der Partikelgrößenverteilung des atmosphärischen Aerosols im Größenbereich unter 1 µm Durchmesser (DMPS-Messung).

Zusätzlich wurden für die Entwicklung des *Irregular-Disjunct-Eddy-Sampling*-Verfahrens (vgl. Kap. 3.5.2) vom 01. Februar 2000 bis zum 18. Februar 2000 sowie vom 06. Mai 2002 bis zum 26. Mai 2002 Messungen mit einem Flugzeit-Massenspektrometer (Kap. 2.2.5) am Standort Waldstein durchgeführt.

Die Betriebszeiten der in den BEWA-Feldexperimenten eingesetzten Messgeräte sind in Abbildung 2.5 und 2.6 zusammengestellt.

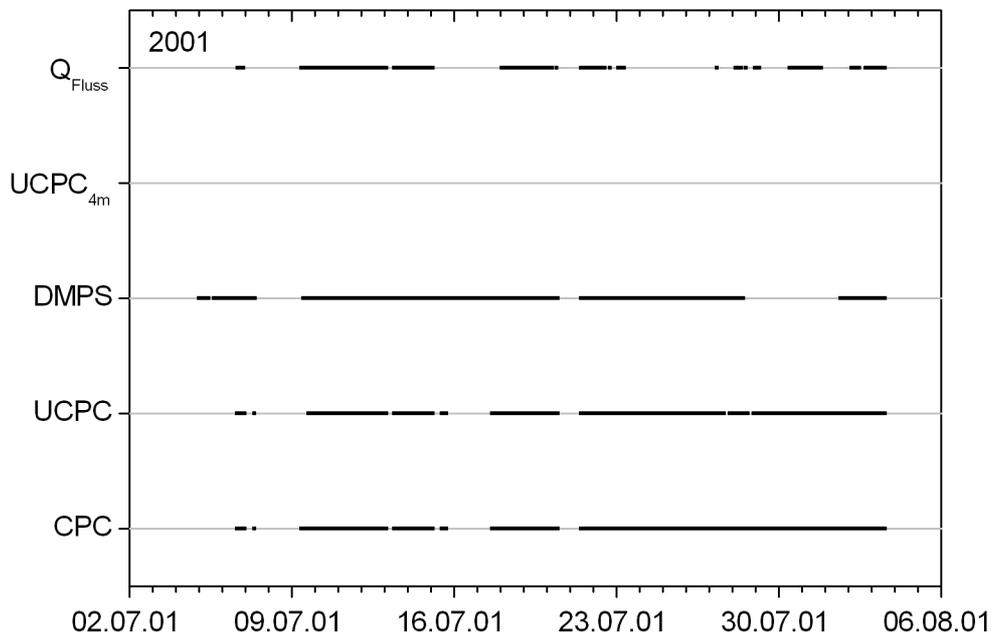


Abbildung 2.5: Betriebszeiten der Kondensationspartikelzähler des Partikelfluss-Systems (CPC und UCPC), des DMPS-Systems, des UCPC im Bestand (UCPC<sub>4m</sub>) und Zeiträume guter Datenqualität der Flussmessungen ( $Q_{\text{Fluss}}$ ) während des BEWA-Feldexperiments 2001.

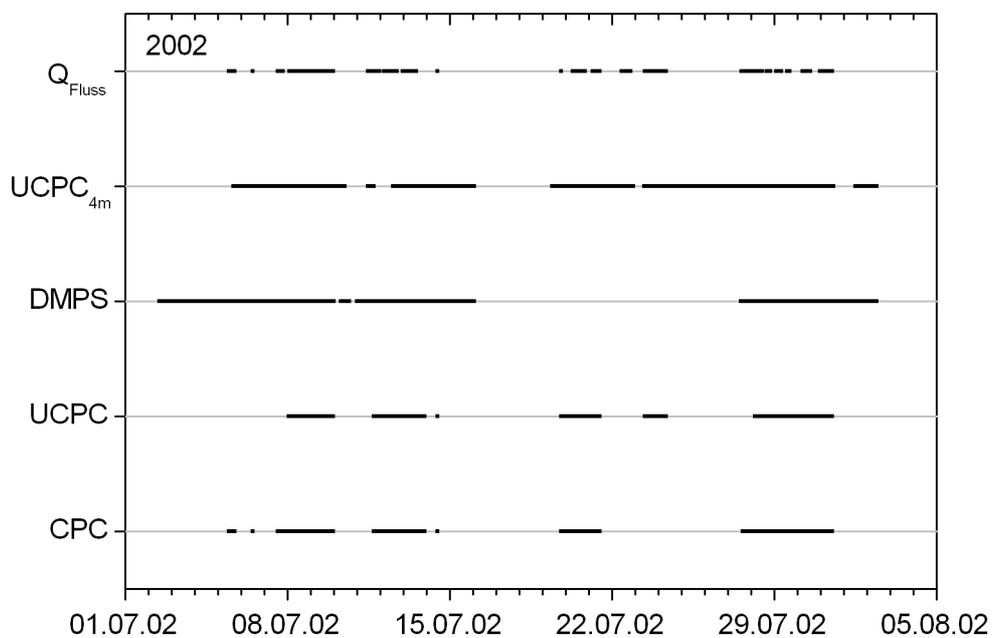


Abbildung 2.6: Betriebszeiten der Kondensationspartikelzähler des Partikelfluss-Systems (CPC und UCPC), des DMPS-Systems, des UCPC im Bestand (UCPC<sub>4m</sub>) und Zeiträume guter Datenqualität der Flussmessungen ( $Q_{\text{Fluss}}$ ) während des BEWA-Feldexperiments 2002.

### 2.1.3 Eignung des Standorts für Eddy-Turbulenzflussmessungen

In den vergangenen Jahren wurden am Standort Waldstein eine Reihe verschiedener Messungen turbulenter Vertikalflüsse erfolgreich durchgeführt. Neben grundlegenden Arbeiten zur Eignung des Standorts für Eddy-Kovarianz-Messungen (MANGOLD, 1999) und der kontinuierlichen Erfassung von CO<sub>2</sub>- und Energie-Flüssen (REBMANN *et al.*, 2004) wurden beispielsweise die turbulenten Flüsse von Ozon (KLEMM UND MANGOLD, 2001) und Nebelwasser (BURKARD *et al.*, 2002; WRZESINSKY, 2004) mit der Eddy-Kovarianz-Methode (vgl. Kap. 2.3) direkt gemessen. Weiterhin wurden am Standort CO<sub>2</sub>-Assimilations- und Respirationsflüsse separiert sowie Prozess-Studien zur Untersuchung der Austauschbedingungen zwischen dem Wald und der Atmosphäre durchgeführt (WICHURA *et al.*, 2004). Im Rahmen der BEWA-Feldexperimente wurden darüber hinaus turbulente Flüsse von leichtflüchtigen organischen Verbindungen und Peroxiden mit Hilfe des Relaxed-Eddy-Akkumulations-Verfahrens (vgl. Kap. 3.5) bestimmt.

Das Lehstenbach-Einzugsgebiet ist nahezu vollständig bewaldet und mit 73 % Fichte-Reinbeständen relativ homogen bestockt. Dies lässt einheitliche pflanzenphysiologisch induzierte Prozesse über dem Waldstein-Gebiet erwarten. Allerdings ist das Gelände durch die Altersstruktur der Bestände und durch das Relief gegliedert. Dadurch wird das Windfeld in Abhängigkeit von der Anströmrichtung auf komplexe Weise beeinflusst. Dies muss in geeigneten Verfahren der Datenanalyse (vgl. Kap. 2.3.2.4) berücksichtigt werden.

### 2.1.4 Meteorologische und lufthygienische Verhältnisse während der Feldexperimente

In diesem Abschnitt werden die meteorologischen und lufthygienischen Verhältnisse während der BEWA-Feldexperimente kurz charakterisiert und wichtige Unterschiede zwischen den beiden Jahren aufgezeigt. Die angegebenen meteorologischen Daten basieren auf 10-min-Mittelwerten, die im Rahmen des BITÖK-Routinemessprogramms erhoben wurden. Den angegebenen Mischungsverhältnissen der Spurengase liegen 1-h-Mittelwerte zugrunde. Für einen ausführlichen Überblick sind in Anhang A meteorologische und lufthygienische Daten des Messzeitraums enthalten.

#### 2.1.4.1 Allgemeiner Witterungsverlauf

Zu Beginn des BEWA-Feldexperiments 2001 gelangte Anfang Juli infolge einer antizyklonalen Südostlage kontinentale Tropikluft nach Deutschland. Nach Durchzug einer Gewitterfront stellte sich bis zur Monatsmitte eine westliche Strömung ein, die mit dem Durchzug atlantischer Luftmassen für wechselhaftes Wetter sorgte. In der Folge bestimmten abwechselnd subtropische Luftmassen aus dem Süden und maritime Polarluft das Wettergeschehen. Erst ab dem 22. Juli sorgte kontinentale Tropikluft in einer von den Azoren bis Russland reichenden Hochdrucklage für sonnenreiches und trockenes Wetter zum Abschluss der Feldmessungen 2001 (DWD, 2001).

Das Feldexperiment 2002 begann unter dem Einfluss subtropischer Warmluftzufuhr mit schwülwarmem und wechselhaftem Wetter. Unter Zwischenhocheinfluss blieb es zwischen dem 11. Juli und dem 16. Juli trocken. Zu Beginn der zweiten Monathälfte brachten südwestliche Luftströmungen schwülwarme Tage, bevor eine zyklonale Westlage für unbeständiges und feuchtes Wetter sorgte. Ab dem 27. Juli bestimmte Hochdruckeinfluss die Wetterlage mit östlichen Windrichtungen. Allerdings sorgten zum Monatsende atlantische Störungen für erneut unbeständiges Wetter (DWD, 2002).

### **2.1.4.2 Temperatur und relative Feuchte**

Während der BEWA-Feldexperimente schwankten die Lufttemperaturen in 2 m Höhe zwischen minimal 8 °C und maximal 27 °C (2001) bzw. knapp 30 °C (2002). Im Jahre 2001 folgte nach einer relativ kühlen Phase vom 09.07.01 bis zum 21.07.01 mit Tageshöchsttemperaturen zwischen 15 °C und 20 °C im letzten Monatsdrittel eine längere trockene und warme Periode mit Tageshöchstwerten zwischen 22 °C und 27 °C und Tiefstwerten in der Nacht nicht unter 15 °C. Im Jahr 2002 traten dagegen keine längeren Phasen mit Tageshöchstwerten über 20 °C auf, lediglich vom 08.07.02 bis zum 10.07.02 und vom 27.07.02 bis zum 31.07.02 wurde diese Marke an aufeinander folgenden Tagen mehrfach überschritten. Die Temperatur zeigte häufig einen deutlichen Tagesgang mit maximalen Temperaturen um die Mittagszeit. Exakt zu dieser Zeit konnte an den Tagen mit ausgeprägtem Tagesgang eine höhere Temperatur im Bestand in 2 m Messhöhe als über dem Bestand in 21 m Messhöhe verzeichnet werden, während in der übrigen Zeit, insbesondere auch nachts, die Temperatur über dem Bestand höher als im Bestand lag.

Der Verlauf der relativen Luftfeuchte (rH) war im Allgemeinen negativ mit der Lufttemperatur korreliert, d.h. bei niedrigen Temperaturen wurden häufig relative Luftfeuchten von 90 – 100 % gemessen, während die rH-Werte bei den höchsten Temperaturen teilweise unter 30 % absanken. Im Jahr 2001 konnten über dem Bestand in 21 m Messhöhe stets deutlich niedrigere rH-Werte als im Bestand bei 2 m Messhöhe beobachtet werden. Im Jahr 2002 zeigten sich derartige Unterschiede zwischen den Messungen in 2 m und 21 m Höhe nicht.

Insgesamt ist das Feldexperiment 2002 im Vergleich zu 2001 als etwas kühler und feuchter zu charakterisieren, jedoch wurden an einzelnen Tagen mit Maximaltemperaturen von knapp 30 °C höhere Temperaturen als im Jahr 2001 erreicht.

### **2.1.4.3 Niederschlag und Sichtweite**

Während des BEWA-Feldexperiments 2001 fielen in fünf Wochen insgesamt 137,6 mm Niederschlag (02.07.01 bis 05.08.01), allerdings konzentriert in zwei großen Niederschlagsereignissen am 07. / 08.07.01 und am 15. / 16.07.01. Nach dem 16.07.01 blieb es bis Anfang August überwiegend trocken. Die etwas feuchteren Verhältnisse während des BEWA-Feldexperiments 2002 lassen sich auf viele kleinere Niederschlagsereignisse zurückführen, die jedoch insgesamt nur 43,3 mm Niederschlag in fünf Wochen (01.07.02 bis 04.08.02) erbrachten. Die längste niederschlagsfreie Periode lag zwischen dem 11.07.02 und dem 16.07.02.

Nebelereignisse konnten im Laufe des BEWA-Feldexperiments 2002 häufiger und insgesamt länger anhaltend als im Jahr 2001 beobachtet werden. Die Sichtweite betrug während 13,3 % des Messzeitraums 2002 weniger als 1000 m und während 11,7 % der Zeit sogar weniger als 500 m. Im Feldexperiment 2001 war die Sichtweite dagegen nur während 9,1 % des Messzeitraums geringer als 1000 m und während 8,1 % geringer als 500 m.

### **2.1.4.4 Wind**

Vom 09.07.01 bis zum 14.07.01 herrschten am Standort Waldstein südwestliche Windrichtungen vor. Anschließend bestimmten nördliche Winde mit maximalen Windgeschwindigkeiten in 21 m Messhöhe bis zu 4 m s<sup>-1</sup> den Standort. Ab dem 22.07.01 folgte eine windschwache Periode mit maximalen Windgeschwindigkeiten in 21 m Messhöhe von weniger als 3 m s<sup>-1</sup> aus östlichen Richtungen. Zum 29.07.01 war eine Veränderung zu überwiegend westlichen Winden und eine leichte Belebung zu beobachten. Das BEWA-Feldexperiment 2002 begann mit südöstlichen bis südwestlichen Windrichtungen bis zum 13.07.02. Anschließend herrschten überwiegend west-

liche Windrichtungen vor. Ab dem 27.07.02 dominierten östliche Winde, bevor am 31.07.02 erneut westliche Windrichtungen den Standort beeinflussten.

Die Windgeschwindigkeiten lagen über dem Bestand erwartungsgemäß deutlich höher als im Bestand. Ein ausgeprägter Tagesgang konnte nicht identifiziert werden. Die Windgeschwindigkeitsverhältnisse lassen darüber hinaus im Vergleich der Feldexperimente 2001 und 2002 keine eindeutigen Unterschiede erkennen.

#### **2.1.4.5 Spurengase**

Die Stickoxid-Mischungsverhältnisse zeigten in den Feldexperimenten 2001 und 2002 einen ähnlichen Verlauf. Das Mischungsverhältnis von Stickstoffmonoxid erreichte mit einem ausgeprägten Tagesgang maximale Werte bis 1 ppb, während sich das Mischungsverhältnis von Stickstoffdioxid typischerweise zwischen 2 und 6 ppb bewegte. Ein NO<sub>2</sub>-Wert von 1,5 ppb wurde im Verlauf der BEWA-Feldexperimente nicht unterschritten. An einzelnen Tagen konnten NO<sub>2</sub>-Spitzenwerte von knapp 10 ppb beobachtet werden.

Das Ozon-Mischungsverhältnis zeigte einen ausgeprägten Tagesgang und bewegte sich in beiden Jahren typischerweise zwischen 20 und 70 ppb. Vom 22.07.01 bis zum 27.07.01 und vom 26.07.02 bis zum 30.07.02 konnten Ozonepisoden beobachtet werden, in denen an mehreren aufeinander folgenden Tagen hohe O<sub>3</sub>-Mischungsverhältnisse gemessen wurden. Im Jahr 2001 wurden dabei maximale O<sub>3</sub>-Mischungsverhältnisse von knapp 100 ppb erreicht.

In beiden Jahren wurden niedrige Mischungsverhältnisse von Schwefeldioxid beobachtet. So lag der Median des SO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses in beiden Jahren unterhalb der Nachweisgrenze des eingesetzten Analysegeräts. Insgesamt konnten 2001 im Vergleich zu 2002 etwas höhere Mischungsverhältnisse beobachtet werden, mit deutlich erhöhten Werten vom 03.07.01 bis zum 07.07.01 und zwischen dem 23.07.01 und dem 03.08.01. Im Jahre 2002 wurden zwischen dem 09.07.02 und dem 13.07.02 sowie zwischen dem 28.07.02 und dem 31.07.02 leicht erhöhte Konzentrationen gemessen.

Die atmosphärischen Mischungsverhältnisse von Ammoniak lagen während des BEWA-Feldexperiments 2001 auf einem deutlich höheren Niveau als 2002. Der Medianwert des NH<sub>3</sub>-Mischungsverhältnisses betrug im Jahr 2001 3,9 ppb gegenüber 1,1 ppb im Jahr 2002. Im Juli 2001 konnten darüber hinaus an einigen Tagen Spitzenwerte deutlich über 5 ppb beobachtet werden, während 2002 maximal knapp 5 ppb erreicht wurden.

## **2.2 Messtechnik**

### **2.2.1 Partikelkonzentrationen**

Atmosphärische Partikel können grundsätzlich elektrostatisch oder optisch detektiert werden. Die Detektion nach dem elektrostatischen Prinzip ist limitiert durch die Sensorempfindlichkeit und für einzelne, sehr kleine Partikel aufgrund ihrer geringen Ladung ungeeignet. Für Partikel < 100 nm Ø ist auch die direkte optische Bestimmung nur bei hohen Partikelkonzentrationen geeignet, da die Streuintensität einzelner kleiner Partikel zu gering ist, um detektiert zu werden (FLAGAN, 1998).

Allerdings lassen sich einzelne Aerosolpartikel mit Durchmessern von weniger als 100 nm nach Wachstum, z.B. durch Kondensation eines übersättigten Gases, optisch detektieren. Bereits Ende des 19. Jahrhunderts erkannten COULIER (1875) und AITKEN (1880) die Bedeutung feiner Partikel für die Kondensation von Gasen. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen entwickelte Aitken bereits

wenig später den ersten Partikelzähler, mit dem einzelne Partikel durch Kondensation von Wasserdampf als Tröpfchen sichtbar gemacht wurden.

Dies ist bis heute im Prinzip die einzige Technik, um individuelle neutrale Partikel mit Durchmessern von weniger als 100 nm in der Atmosphäre zu detektieren. Weiterentwickelt wurden die Methoden der Zählung und der Erzeugung des übersättigten Gases. Ursprünglich wurden die Partikel manuell am Gerät gezählt, später auf Fotografien und schließlich photoelektrisch. Die Übersättigung des kondensierenden Gases wurde lange Zeit durch Expansion des Partikel-Gasgemisches erreicht. Für moderne Kondensationspartikelzähler (engl. *condensation particle counter*, CPC<sup>1</sup>) mit einem gleichmäßigen Volumenfluss lässt sich allerdings das Expansionsprinzip nicht verwenden. Man unterscheidet daher heute drei Arten der Produktion des übersättigten Gases (McMURRY, 2000b): (1) Erzwungene konvektive Wärmeübertragung bei laminarer Strömung, (2) Mischung warmer und kalter Luftströme sowie (3) thermische Diffusion.

### 2.2.1.1 Messprinzip

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Typen von Kondensationspartikelzählern (UCPC 3025, CPC 3010, CPC 3760A; alle TSI Inc., St. Paul, MN, USA) eingesetzt, die nach folgendem Prinzip arbeiten (vgl. Abbildung 2.7): In einer durch konvektive Wärmeübertragung beheizten Sättigungskammer wird eine mit Butanoldampf übersättigte Atmosphäre erzeugt. Das Butanol kondensiert in einer kühleren Kondensationskammer auf den Partikeln der Aerosolprobe, so dass diese zu Größen von etwa 10  $\mu\text{m}$   $\varnothing$  anwachsen. Diese angewachsenen Partikel können durch Streuung von Laserlicht und Detektion des Streusignals einzeln optisch nachgewiesen werden (AGARWAL UND SEM, 1980).

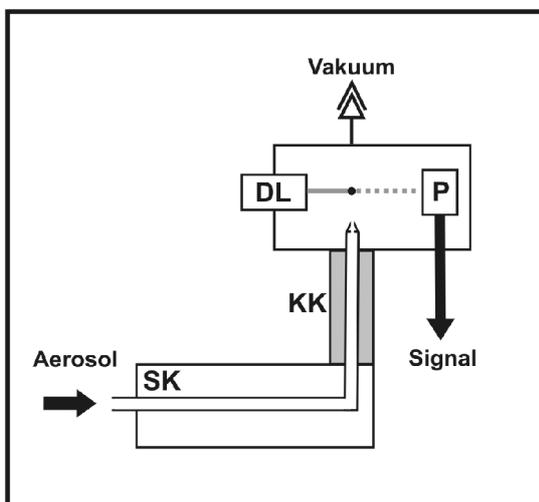


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau eines Kondensationspartikelzählers (vereinfacht nach TSI, 1998): Nach Passage der Sättigungskammer (SK) wachsen die Partikel durch Kondensation von Butanol in der Kondensationskammer (KK) an. Das Streulichtsignal des Detektionslasers (DL) wird von einer Photodiode (P) empfangen und in ein elektrisches Signal umgewandelt.

Das Partikelwachstum ist sehr empfindlich bezüglich des Gerätedesigns und des Gerätezustands und im Wesentlichen abhängig von der Temperaturdifferenz zwischen Sättigungs- und Kondensationskammer sowie der Volumenflussrate durch den Zähler. Die Temperaturdifferenz zwischen Sättigungs- und Kondensationskammer beeinflusst den Grad der Butanolübersättigung. Dieser Übersättigungsgrad bestimmt wiederum den Durchmesser jener Partikel, auf denen noch Butanol kondensieren kann. Unterhalb eines definierten Durchmessers ist aufgrund der wachsenden Oberflächenkrümmung der Partikel und der damit verbundenen Erhöhung des Sättigungsdampfdrucks die Kondensation von Butanol nicht mehr möglich.

Die Volumenflussrate durch den Partikelzähler beeinflusst die Aufenthaltszeit jedes einzelnen Partikels in der Sättigungs- und Kondensationskammer und damit die verfügbare Wachstumszeit.

Bei geringen Flussraten steht für kleine Partikel mehr Zeit zur Verfügung, um zu detektierbaren Größen anzuwachsen. Zur Charakterisierung der unteren Nachweisgrenze eines Kondensations-

<sup>1</sup> häufig auch Kondensationskernzähler (engl. *condensation nucleus counter*, CNC).

partikelzählers dient der Durchmesser jener Partikel, die noch mit einer Effizienz von 50 % detektiert werden (*50 %-Detektionseffizienz*). Die unteren Detektionsgrenzen der eingesetzten Partikelzähler werden vom Hersteller mit  $D_{\min} = 3$  nm (UCPC 3025),  $D_{\min} = 10$  nm (CPC 3010) und  $D_{\min} = 11$  nm (CPC 3760A) angegeben (TSI, 1989; TSI, 1996; TSI, 1998).

Die unteren Detektionsgrenzen lassen sich jedoch durch Variation der Temperaturdifferenz und der Flussrate für jedes Gerät individuell anpassen. So lag beispielsweise die 50 %-Detektionseffizienz des CPC 3760A (bzw. des baugleichen CPC 3762) in verschiedenen Vergleichsexperimenten zwischen 5,4 nm und 15,2 nm (BANSE *et al.*, 2001; WIEDENSOHLER *et al.*, 1997). Der CPC 3010 ist mit Werten zwischen 7,6 nm und 13,4 nm bezüglich der unteren Nachweisgrenze mit dem CPC 3760A vergleichbar (MERTES *et al.*, 1995; WIEDENSOHLER *et al.*, 1997; BUZORIUS, 2001). Durch Erhöhung der Temperaturdifferenz zwischen Sättigungs- und Kondensationskammer wird die 50 %-Detektionseffizienz im Allgemeinen zu kleineren Partikeldurchmessern verschoben. Damit erfasst das Messgerät bei höherer Temperaturdifferenz einen weiteren Größenbereich. Eine Erhöhung der Flussrate führt dagegen zu einer Verschiebung der 50 %-Detektionseffizienz zu größeren Partikeldurchmessern. Erwähnt sei an dieser Stelle, dass nicht allein die 50 %-Detektionseffizienz, sondern der funktionale Zusammenhang der Detektionseffizienz in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser insgesamt von den oben genannten Effekten beeinflusst wird (MERTES *et al.*, 1995; BUZORIUS, 2001).

### 2.2.1.2 Konfiguration

Während der BEWA-Feldexperimente wurden fünf Kondensationspartikelzähler in verschiedenen Anwendungen eingesetzt. Der Einsatz zur Messung von Partikelflüssen und von Partikelgrößenverteilungen wird in Kap. 2.2.3 und Kap. 2.2.4 näher erläutert. In Tabelle 2.2 sind die Betriebszustände der einzelnen Partikelzähler zusammengestellt.

*Tabelle 2.2: Temperaturdifferenz zwischen Sättigungs- und Kondensationskammer sowie Volumenflussraten der verschiedenen Kondensationspartikelzähler.*

Messziel	Gerätebezeichnung	Temperaturdifferenz [K]	Flussrate [ $\text{l min}^{-1}$ ]
Partikelflüsse	CPC 3760A	2001: 17	1,5
		2002: 22	1,5
	UCPC 3025	28	1,5
Partikelgrößenverteilungen	CPC 3010	17	0,5
	UCPC 3025	27	2,0
Bestandeskonzentration	UCPC 3025	27	1,5

Die Probenluft wurde durch Zuleitungen zu den einzelnen Messgeräten geführt. Am CPC 3760A wurde eine unregelmäßige Vakuumpumpe (N815 KNE, KNF Neuberger, Freiburg, Deutschland) angeschlossen und mit Hilfe einer kritischen Düse ein konstanter Volumenfluss von  $1,5 \text{ l min}^{-1}$  eingestellt. Der Volumenfluss durch den UCPC 3025 des Partikelfluss-Systems und den Partikelzähler zur Konzentrationsmessung im Bestand wurde mit Hilfe der internen Pumpenregulierung ebenfalls auf konstant  $1,5 \text{ l min}^{-1}$  gehalten. Im System zur Messung der Partikelgrößenverteilung wurden dagegen Volumenflussraten von  $0,5 \text{ l min}^{-1}$  durch den CPC 3010 und  $2,0 \text{ l min}^{-1}$  durch den UCPC 3025 eingestellt.

Nach Eintritt der Aerosolprobe in den UCPC 3025 wird ein Teilluftstrom von  $1,2 \text{ l min}^{-1}$  entnommen und um den Sensor geleitet. Die verbleibenden  $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  werden weiter in die

zu analysierende Aerosolprobe ( $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) und  $270 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  Schleierluft unterteilt, die gefiltert und zusätzlich getrocknet wird. Das Trocknungsmittel des im Fluss-System eingesetzten UCPC 3025 wurde während der Messphase im 2-Wochen-Rhythmus erneuert. Die Trocknungseinheiten der anderen Zähler bedurften dagegen während der Messphasen keiner Wartung. Die Schleierluft wird in der Sättigungskammer über einen erwärmten, mit Butanol getränkten Schwamm geleitet und auf diese Weise mit Butanoldampf gesättigt. In der Kondensationskammer wird die unveränderte Aerosolprobe von der mit Butanol gesättigten Schleierluft umgeben. Nach Abkühlung kondensiert der übersättigte Butanoldampf auf den Partikeln in der Aerosolprobe und bildet Tröpfchen, die schließlich durch Streuung von Laserlicht detektiert und gezählt werden. Die Partikelanzahlkonzentration bezogen auf ein Referenzvolumen berechnet sich durch [2-1]:

$$c_p = \frac{N_p}{Q} \quad [2-1]$$

mit	$c_p$	Partikelanzahlkonzentration [ $\text{m}^{-3}$ ],
	$N_p$	Zahl der detektierten Partikel pro Zeiteinheit [ $\text{s}^{-1}$ ],
	$Q$	Volumenflussrate der Aerosolprobe [ $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ].

Im CPC 3760A und im CPC 3010 wird der komplette Volumenstrom von  $1,5 \text{ l min}^{-1}$  bzw.  $0,5 \text{ l min}^{-1}$  durch die Sättigungskammer geleitet. Dort wird die Probenluft durch Evaporation aus einem erwärmten porösen Block mit Butanoldampf gesättigt. Nach Abkühlung in der Kondensationskammer wachsen die Partikel in der Probenluft durch Kondensation des übersättigten Butanoldampfes an und können in der optischen Einheit durch Streuung von Laserlicht einzeln gezählt werden. Daraus resultiert mit [2-1] die volumenbezogene Zahl der Partikel.

Zur Messung der Partikelanzahlkonzentration im Waldbestand wurde im Jahre 2002 zusätzlich ein UCPC 3025 in 4 m Höhe über Grund betrieben. Die Partikel wurden über einen 95 cm langen leitfähigen Karbonschlauch (TSI Inc., St. Paul, MN, USA) aus dem Bestand zum Partikelzähler geführt. Die Daten wurden mit einem PC minütlich erfasst und seriell ausgelesen.

Alle Kondensationspartikelzähler verfügten über eine Butanol-Vorratskammer, welche täglich kontrolliert und bei Bedarf mit der Betriebsflüssigkeit 1-Butanol (p.a.) (Merck KG, Darmstadt, Deutschland) aufgefüllt wurde.

Bei gleichzeitigem Betrieb von Partikelzählern mit unterschiedlicher 50 %-Detektionseffizienz  $D_{\text{min},1}$  und  $D_{\text{min},2}$  ist es möglich, die Differenz der beiden Messungen als Konzentration der Partikelfraktion im Größenbereich zwischen  $D_{\text{min},1}$  und  $D_{\text{min},2}$  zu interpretieren. Mit  $D_{\text{min,UCPC}} = 3 \text{ nm}$  und  $D_{\text{min,CPC}} = 11 \text{ nm}$  kann aus der Konzentrationsdifferenz zwischen UCPC und CPC näherungsweise die Konzentration ultrafeiner Partikel im Größenbereich von 3 nm bis 11 nm  $\emptyset$  abgeschätzt werden. In Abbildung 2.8 ist ein Vergleich der Konzentrationsdifferenz zwischen CPC- und UCPC-System und der DMPS-Konzentration der Partikelfraktion von 3 bis 11 nm  $\emptyset$  auf der Basis von 30-min-Mittelwerten über mehrere Tage zu sehen. Die Größenordnung beider Messungen stimmt gut überein, jedoch sind im Konzentrationsverlauf teilweise größere Abweichungen zu beobachten. Dies ist neben den allgemeinen Unsicherheiten der Konzentrationsmessung insbesondere auch auf Unterschiede der tatsächlichen Messzeiten innerhalb der 30-min-Mittelungsintervalle zurückzuführen. So wird mit den Kondensationspartikelzählern der gesamte Größenbereich kontinuierlich erfasst, während das DMPS-System (vgl. Kap. 2.2.4) nur etwa ein Viertel der Messzeit für den untersuchten Größenbereich verwendet. Bei der zeitlichen Dynamik der atmosphärischen Partikelkonzentration können dadurch erhebliche Unterschiede der

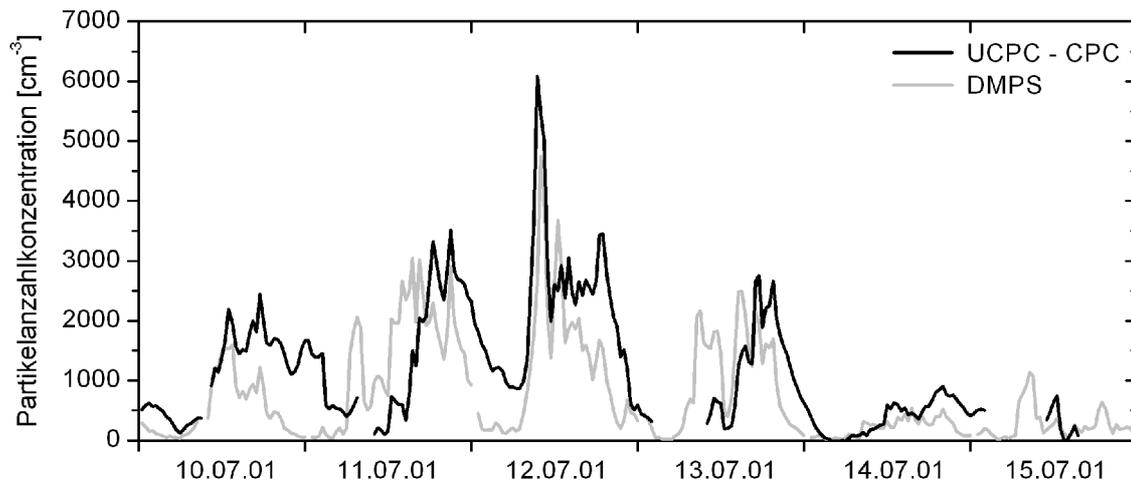


Abbildung 2.8: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationsdifferenz aus UCPC- und CPC-Messungen und der DMPS-Konzentrationsmessung der Partikelfraktion von 3 – 11 nm Ø, 10.07.01 bis 15.07.01. Datengrundlage: 30-min-Mittelwerte.

Messungen auftreten. Insgesamt zeigt Abbildung 2.8 jedoch, dass die Konzentrationsdifferenz zwischen CPC und UCPC als plausibler Wert der Partikelzahl der ultrafeinen Partikelfraktion verwendet werden kann.

Analog zur Konzentrationsdifferenz lässt sich die Flussdifferenz der beiden Partikelzähler näherungsweise als Turbulenzfluss der ultrafeinen Partikelfraktion interpretieren (vgl. Kap. 3.4.2). Für eine exaktere Abschätzung dieses Flusses müssten aufgrund der unterschiedlichen CPC- und UCPC-Spezifikationen hinsichtlich Ansprechzeit, Flussrate, Detektionseffizienz etc. aufwändige Korrekturen vorgenommen werden (BUZORIOUS *et al.*, 2003a). Darauf wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch verzichtet.

## 2.2.2 Dreidimensionaler Windvektor

### 2.2.2.1 Messprinzip

Zur zeitlich hochauflösenden Erfassung des dreidimensionalen Windvektors wurde ein Ultraschallanemometer Young 81000 (R.M.Young, Traverse City, MI, USA) eingesetzt. In der akustischen Strömungsmessung werden Schallwellen im Ultraschallbereich zur Bestimmung der Luftströmung genutzt. Durch den so genannten Mitführungseffekt wird die Schallgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der Luftbewegung überlagert. Ultraschallanemometer besitzen paarweise gegenüber angebrachte Sender und Empfänger. Durch direkte Messung der Laufzeit der Schallwellen auf der festen Messstrecke kann aus der Differenz der reziproken Laufzeiten die Windgeschwindigkeitskomponente entlang dieser Messstrecke ermittelt werden:

$$u_d = \frac{d}{2} \cdot \left( \frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2} \right) \quad [2-2]$$

mit  $u_d$  Windgeschwindigkeitskomponente entlang der Messstrecke [ $\text{m s}^{-1}$ ],  
 $d$  Messstreckenlänge [m],  
 $t_{1,2}$  Laufzeiten in entgegengesetzten Richtungen [s].

Darüber hinaus kann wegen der Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit die sog. akustische Temperatur  $T_a$  bestimmt werden, die den in [2-3] dargestellten Zusammenhang mit der Lufttemperatur  $T$  zeigt (FOKEN, 2003b).

$$T_a = T \left( 1 + 0,319 \frac{e}{p} \right) \quad [2-3]$$

mit  $e$  Wasserdampfdruck [hPa],  
 $p$  Luftdruck [hPa].

Das eingesetzte Ultraschallanemometer arbeitet intern mit einer Messfrequenz von 160 Hz. Nach Mittelung im Gerät wurden die drei orthogonalen Windkomponenten  $u$ ,  $v$  und  $w$  sowie die akustische Temperatur mit einer zeitlichen Auflösung von 10 Hz seriell abgefragt. Zur Stromversorgung des Ultraschallanemometers diente ein 12 V DC-Netzteil.

### 2.2.2.2 Probleme

Die Messungen des Jahres 2001 zeigten aufgrund einer fehlerhaften Firmware unregelmäßige Vorzeichenwechsel des Vertikalwinds. Im Jahr 2002 trat dieses Problem aufgrund einer neuen Firmware-Version nicht mehr auf. Die Vertikalwind-Daten des Jahres 2001 wurden mit einem selbst entwickelten Algorithmus überprüft. Dabei wurden fehlerhafte Vorzeichenwechsel der Vertikalwindkomponente  $w_i$  zum Zeitpunkt  $i$  bei gleichzeitiger Erfüllung der Kriterien (I) und (II) oder der Kriterien (I) und (III) festgestellt und korrigiert:

$$(I) \quad |w_i| \geq 0,2 \quad [2-4]$$

$$(II) \quad \left| \frac{(w_i - w_{i-1})^2}{w_i + w_{i-1}} \right| > 2,5 \quad [2-5]$$

$$(III) \quad w_i - w_{i-1} = 0 \quad [2-6]$$

Die Güte dieses Korrekturverfahrens wurde durch einen Vergleich des Young-Ultraschallanemometers mit einem zweiten Ultraschallanemometer (R2, Gill Instruments, Lymington, UK) anhand ausgewählter Turbulenzparameter beurteilt. Das zweite Instrument war in 32 m Höhe an der Südostecke des Messturms angebracht. Aufgrund der unterschiedlichen Messhöhen wird in einem direkten Vergleich der beiden Instrumente implizit die Höhenkonstanz der turbulenten Flüsse in diesen beiden Höhen angenommen (vgl. Kap. 2.3.1).

In Abbildung 2.9a ist die korrigierte Standardabweichung des Vertikalwinds  $\sigma_w$  des Young-Ultraschallanemometers gegen die Messungen dieses Parameters mit dem Gill-Ultraschallanemometer aufgetragen. Die Punkte liegen nahezu auf einer Linie mit einem Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman<sup>2</sup> von  $R_s = 0,97$ . Allerdings liegt die Mehrzahl der Punkte unterhalb der 1:1-Linie und demnach zeigt das Young-Instrument (im Vergleich zum Gill-Instrument) eine leichte systematische Unterschätzung der Standardabweichung des Vertikalwinds  $\sigma_w$ . Abbildung 2.9b zeigt eine analoge Darstellung für die Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_*$  (vgl. Kap. 2.3.1). Auch hier lässt sich bei etwas größerer Streuung ( $R_s = 0,86$ ) eine gute Korrelation der beiden

<sup>2</sup> Der Spearman'sche Rangkorrelationskoeffizient  $R_s$  ist ein Maß für den linearen Zusammenhang zweier Datenreihen. Je näher der absolute Wert von  $R_s$  bei 1 liegt, desto besser ist die lineare Korrelation der untersuchten Datenreihen.  $R_s$  berechnet sich analog zum Pearson'schen Korrelationskoeffizienten, nachdem die ursprünglichen Daten durch den jeweiligen Rang innerhalb der Datenreihe ersetzt wurden. Damit ist  $R_s$  auch für nicht-normalverteilte Datensätze anwendbar (PRESS *et al.*, 1992).

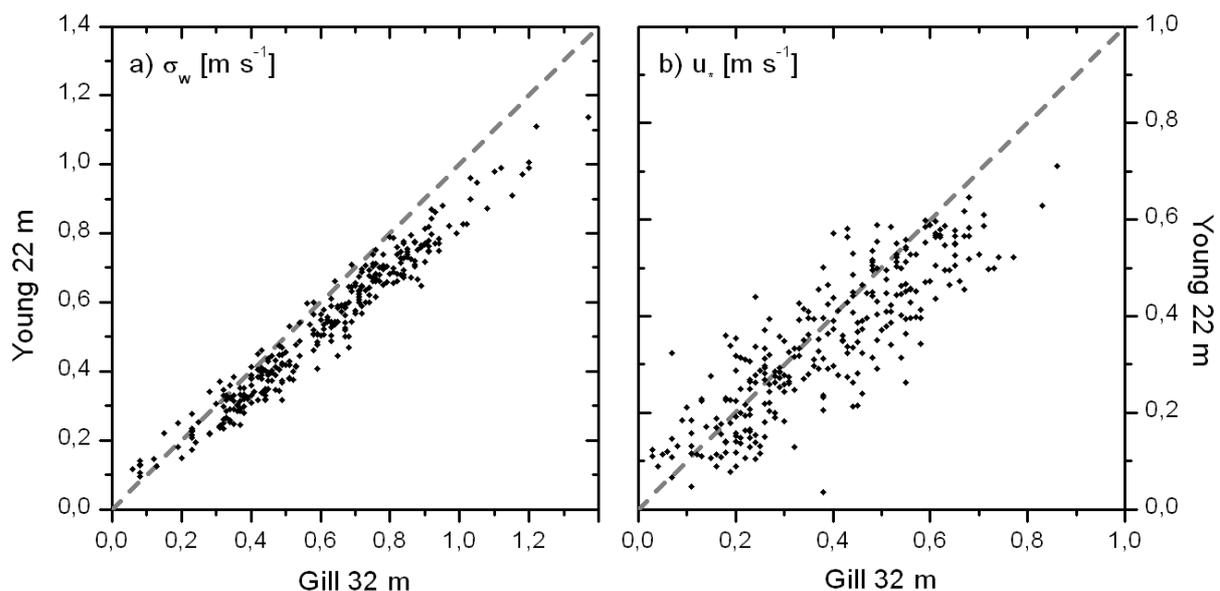


Abbildung 2.9: Vergleich der a) Standardabweichung des Vertikalwinds  $\sigma_w$  und der b) Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_*$  des Young-Ultraschallanemometers in 22 m Messhöhe und des Gill-Ultraschallanemometers in 32 m Messhöhe. Die Daten sind nicht normalverteilt auf dem 0,05-Signifikanzniveau (Kolmogorov-Smirnov-Test; PRESS et al., 1992).

Messungen erkennen. Erneut liegen viele Datenpunkte unterhalb der 1:1-Linie. Dies deutet wie bereits für  $\sigma_w$  beobachtet auch auf eine leichte systematische Unterschätzung der Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_*$  durch das Young-Ultraschallanemometer im Vergleich zum Gill-Instrument hin. Die Größenordnung der beobachteten Abweichungen ist beim Vergleich von Turbulenzmessgeräten in jedem Fall zu erwarten. So muss aufgrund des unterschiedlichen Gerätedesigns der beiden Ultraschallanemometer mit Abweichungen der Turbulenzparameter gerechnet werden. Durch die getrennte Datenerfassung der beiden Turbulenzmesskomplexe ist eine exakte Synchronisation der verglichenen Mittelungsintervalle nicht gewährleistet. Dies trägt ebenfalls zu den festgestellten Abweichungen bei. Die Ergebnisse des Vergleichs bestätigen insgesamt die Anwendbarkeit der oben vorgestellten Korrektur der fehlerhaften Vertikalwindzeitreihen. Darüber hinaus kann auch die wichtige Annahme der Höhenkonstanz der Turbulenzflüsse im Bereich der durchgeführten Turbulenzmessungen getroffen werden.

### 2.2.3 Partikelanzahlflüsse

Zur direkten Messung von turbulenten Partikelanzahlflüssen mit Hilfe der Eddy-Kovarianz-Methode (vgl. Abschnitt 2.3) müssen Fluktuationen der Vertikalwindgeschwindigkeit und der Partikelanzahlkonzentration zeitlich hochauflösend bestimmt werden. Vertikalwindfluktuationen werden seit vielen Jahren durch Einsatz von Ultraschallanemometern mit zeitlichen Auflösungen von 10 – 20 Hz gemessen. Zur schnellen Messung von Partikelanzahlkonzentrationen wurden zunächst optische und elektrische Partikeldetektoren eingesetzt. Die ersten Versuche mit optischen Partikelzählern waren allerdings durch die langsamen Ansprechzeiten der Messgeräte limitiert (KATEN UND HUBBE, 1985; DUAN *et al.*, 1988). Jüngere Experimente mit optischen Partikelzählern erbrachten bei ausreichend hohen Partikelanzahlkonzentrationen gute Resultate (GALLAGHER *et al.*, 1997; NILSSON *et al.*, 2003). Allerdings ist der erfasste Größenbereich auf Partikel mit Durchmessern  $> 150$  nm beschränkt. Auch die Detektion elektrisch geladener Partikel ist auf den Größenbereich ab etwa 100 nm  $\varnothing$  beschränkt (LAMAUD *et al.*, 1994).



Abbildung 2.10: Das Partikelfluss-System in 22 m Höhe an der SE-Ecke des Messturms: Rechts das Ultraschallanemometer mit den Aerosolleitungen, links daneben die Schutzhütte des CPC. Ganz links im Bild ist der  $PM_{10}$ -Einlasskopf des DMPS-Systems zu erkennen.

BUZORIUS *et al.* (1998) verwendeten erstmals einen Kondensationspartikelzähler in einem Eddy-Kovarianz-System. Dieser Aufbau ermöglicht grundsätzlich die Detektion von neu gebildeten Partikeln mit Durchmessern unter 10 nm. Damit kann auch der Beitrag dieser Partikel zum turbulenten Fluss erfasst werden.

### 2.2.3.1 Konfiguration

Im Frühjahr 2001 wurde am BITÖK in Anlehnung an die Arbeiten von BUZORIUS *et al.* (1998) ein System zur Bestimmung vertikaler Partikelflüsse über einem Fichtenwaldbestand aufgebaut (Abbildung 2.10). Der Aufbau kombiniert ein Ultraschallanemometer Young 81000 zur zeitlich hochauflösenden Erfassung des dreidimensionalen Windvektors sowie zwei Kondensationspartikelzähler zur Messung der Partikelanzahlkonzentration (Abbildung 2.11). Das System wurde in der Südostecke des Messturms am Weidenbrunnen in einer Höhe von 22 m über Grund aufgebaut. Das Ultraschallanemometer sowie der CPC 3760A wurden auf einem schwenkbaren Ausleger montiert, der zweite Partikelzähler, die Datenerfassung sowie die Stromversorgung wurden auf der Turmplattform in 21 m Höhe in einer Wetterhütte untergebracht. Mit Hilfe des Ultraschallanemometers wurden die drei Komponenten des Windvektors  $u$ ,  $v$  und  $w$  sowie die akustische Temperatur  $T_a$ , mit dem UCPC 3025 die Gesamtpartikelkonzentration im Größenbereich von etwa 3 nm bis 3  $\mu\text{m}$   $\text{\O}$  und mit dem CPC 3760A die Gesamtpartikelkonzentration im Größenbereich von etwa 11 nm bis 3  $\mu\text{m}$   $\text{\O}$  gemessen.

Die Datenausgabe des CPC 3760A ist auf maximal 1 Hz beschränkt. Um diese Limitierung aufzuheben und eine zeitliche Auflösung von 10 Hz zu erreichen, wurden die Detektionspulse individueller Partikel mit einem zusätzlichen elektronischen Zähler (Zählbox elub 0661, Universität Bayreuth) erfasst. Der UCPC 3025 wurde im Jahr 2001 direkt, im Jahr 2002 dagegen ebenfalls mit einer Zählbox ausgelesen. Bei jeder Partikeldetektion wird ein Spannungspuls erzeugt, der von der Zählbox registriert wird. Jede Zählbox enthält zwei unabhängige Zählereinheiten, die jeweils abwechselnd für genau 100 ms die Pulse aufnehmen. Die Spannungspulse

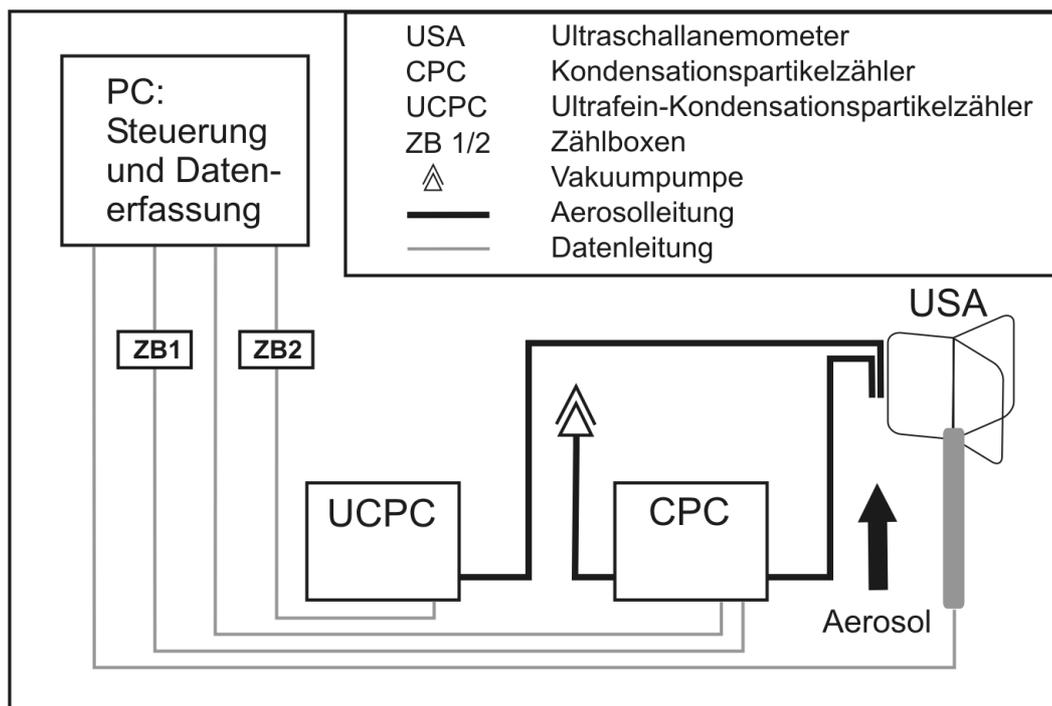


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Partikelfluss-Systems.

werden mit einem BNC-Kabel vom Partikelzähler zur Zählbox übertragen. Während eine Zählereinheit aktiv ist, kann der Inhalt der zweiten Zählereinheit seriell ausgelesen werden. Dazu überträgt die Zählbox auf Anforderung eine Messzeichenkette mit Kennung des Messkanals sowie dem Messwert. Anschließend wird der Inhalt der ersten Zählereinheit ausgelesen, während die zweite Zählereinheit aktiv ist. Auf diese Weise wird die Partikelanzahlkonzentration mit exakt 10 Hz erfasst.

Der Volumenstrom von jeweils  $1,5 \text{ l min}^{-1}$  muss für beide Partikelzähler möglichst isokinetisch aus der Atmosphäre entnommen werden. Von größter Bedeutung ist, die Umgebungsluft nahe des Ultraschallanemometers zu beproben, um eine synchrone Messung von Windfeld und Partikelkonzentration zu ermöglichen. Allerdings darf durch die Partikelmessung auf keinen Fall die Windmessung gestört werden, so dass die Partikelzähler nicht in unmittelbarer Umgebung des Ultraschallanemometers aufgestellt werden können. Deshalb wurde die Probenluft über Leitungen zu den Partikelzählern geführt. Damit auch die Zuleitungen die Messung des Windfelds geringstmöglich beeinflussen, wurden die Einlässe entgegengesetzt zur Hauptanströmrichtung etwas unterhalb der Messstrecken des Ultraschallanemometers angebracht. Durch den Transport in der Leitung kommt es zu einer zeitlichen Verschiebung der Messung von Partikelkonzentration und Vertikalwindkomponente (vgl. Kap. 2.3.2.1). Um dennoch eine exakte Korrelation von Partikelkonzentration und Vertikalwindgeschwindigkeit zu ermöglichen, wurden die Zuleitungen möglichst kurz gehalten. Auf diese Weise werden auch die Partikelverluste in den Leitungen (Kap. 2.3.3.2) minimiert. Letztendlich musste ein Kompromiss gefunden werden, der die ungestörte Messung des Windfelds mit einer vertretbaren Länge der Probenahmeleitungen ermöglicht. Die Abmessungen und Materialien der Probenahmeleitungen sowie die theoretischen Laufzeiten in den Leitungen sind in Tabelle 2.3 zusammengestellt.

Der CPC 3760A wurde in einem speziell angepassten Blechgehäuse (Wetter- und Strahlungsschutz) etwa 0,7 m unterhalb und etwa 0,5 m hinter dem Ultraschallanemometer auf dem Ausleger montiert. Der UCPC 3025 wurde aufgrund seiner Abmessungen nicht auf dem

Ausleger, sondern mit einer deutlich längeren Zuleitung auf der Turmplattform betrieben. Dort waren auch der Datenerfassungsrechner, die Pumpe des CPC 3760A, die Zählboxen sowie die individuelle Stromversorgung der einzelnen Messgeräte in einer Wetterhütte untergebracht. In dieser Arbeit werden die beiden Zähler des Partikelfluss-Systems kurz mit „CPC“ bzw. „UCPC“ bezeichnet.

*Tabelle 2.3: Abmessungen und Materialien der Aerosolleitungen und theoretische Laufzeiten der Aerosolprobe in den Leitungen für die unterschiedlichen Konfigurationen des Partikelfluss-Systems. OD: äußerer Durchmesser, ID: innerer Durchmesser.*

<b>Material</b>		<b>Karbon-Silikon</b>	<b>Edelstahl</b>	<b>Edelstahl</b>	<b>Laufzeit</b>
OD / ID		12,7 / 7,9 mm	10 / 6 mm	3,18 / 2,1 mm	
<b>2001</b>	CPC	0,95 m			1,9 s
	UCPC	0,96 m	3,63 m		6,0 s
<b>2002</b>	CPC			0,94 m	0,1 s
	UCPC			4,73 m	0,7 s

### 2.2.3.2 Datenerfassung

Zur Datenerfassung wurde das in PowerBasic 3.5 geschriebene Programm „pflux“ unter DOS betrieben, um Echtzeitsicherheit zu gewährleisten. Das Programm arbeitet in zwei Schleifen. Die „innere“ Schleife erfasst im 10 Hz-Rhythmus die Daten der einzelnen Messgeräte, stellt diese dar und speichert sie im Binärformat. Die Datenkommunikation zwischen dem Datenerfassungs-PC und den Messgeräten bzw. den Zählboxen erfolgt seriell nach dem RS232-Standard. Zunächst wird vom Ultraschallanemometer ein 20 Byte langer Binärstring angefordert, aus dessen Inhalt neben den Komponenten des Windvektors  $u$ ,  $v$ , und  $w$  für die weitere Betrachtung die akustische Temperatur  $T_a$  sowie ein Fehlercode zur Identifizierung fehlerhafter Daten von Bedeutung sind. Im Anschluss daran wird der Messwert der externen Zählboxen angefordert. Im Jahr 2001 wurde der UCPC 3025 direkt mit 10 Hz ausgelesen und darüber hinaus zur internen Kalibrierung die vom CPC 3760A mit einer Auflösung von 1 Hz bereitgestellte Partikelanzahlkonzentration abgefragt. Dagegen kamen im Jahr 2002 für beide Partikelzähler Zählboxen zum Einsatz, auf eine interne Kalibrierung wurde verzichtet. Die genaue Zeit (in ms), die Komponenten des Windvektors, die akustische Temperatur, der Fehlercode des Ultraschallanemometers, die Rohwerte der Zählboxen sowie im Jahr 2001 die CPC-Partikelanzahlkonzentration wurden in einem Binärstring vereinigt und in einer Datei gespeichert. Diese „innere“ Schleife wiederholt sich etwa 18 000 Mal und wird nach einem Zeitraum von 30 min von der „äußeren“ Schleife des Programms unterbrochen. Diese legt in 30-min-Intervallen neue Dateien zur Datensicherung an, überprüft den Betriebszustand der beiden Partikelzähler und schreibt die Betriebszustände und eventuelle Probleme bei der Datenerfassung in eine Status-Datei. Die Messdaten und die Status-Datei wurden einmal pro Woche auf CD gesichert.

### 2.2.3.3 Probleme

Das neu aufgebaute System zur Messung turbulenter Partikelanzahlflüsse arbeitete insgesamt zuverlässig und bei trockenem Wetter ohne Probleme. Die zusätzlichen Zählboxen zur Erfassung der Partikelzahlen mit einer zeitlichen Auflösung von 10 Hz arbeiteten in beiden Jahren einwandfrei. Im Jahr 2001 musste der neu erworbene Kondensationspartikelzähler CPC 3760A wegen Problemen mit der internen Temperaturkontrolle durch ein baugleiches Gerät ersetzt

werden, das vom Hersteller zur Verfügung gestellt wurde. Im Jahr 2002 war die Übertragung der individuellen Detektionspulse vom CPC 3760A zeitweise gestört. Der UCPC lieferte im Jahr 2001 bei hohen Temperaturen und schwacher Stromversorgung teilweise keine Daten. Dieses Problem beschränkte sich jedoch nur auf einen kurzen Zeitraum während des Feldexperiments. Bei Niederschlag lieferte das Young-Ultraschallanemometer teilweise fehlerhafte Messdaten, so dass während einiger 30-min-Intervalle keine Bestimmung der Partikelanzahlflüsse möglich war. Während Niederschlagsereignissen sind jedoch die Bedingungen zur Messung von Partikelanzahlflüssen insgesamt ungünstig, so dass diese Zeiträume ohnehin mit großer Wahrscheinlichkeit im Rahmen der Qualitätskontrolle von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen worden wären.

## 2.2.4 Partikelgrößenverteilungen

Es existieren verschiedene Methoden zur Messung von Partikelgrößenverteilungen, die sich für unterschiedliche Fragestellungen eignen. Dazu zählen die optische Partikelzählung und Pulshöhenauswertung, die aerodynamische Größenbestimmung, Diffusionsbatterien sowie die Bestimmung der elektrischen Mobilität (McMURRY, 2000a). Optische Partikelzähler nutzen das Prinzip der Lichtstreuung an Partikeln und ermöglichen durch Auswertung des detektierten Streupulses die Bestimmung der Partikelgröße auf Grundlage der *Mie-Theorie*. Zur Bestimmung des aerodynamischen Durchmessers wird dagegen die in Abhängigkeit von der Partikelgröße charakteristische Endgeschwindigkeit eines Partikels durch Flugzeitbestimmung ermittelt (DAHNEKE, 1978). Diffusionsbatterien nutzen das unterschiedliche Diffusionsverhalten verschieden großer Partikel, um eine Größenverteilung der Partikelpopulation zu bestimmen. Mit einem Differentiellen Mobilitäts-Partikelgrößen-Analysator (engl. *differential mobility particle sizer*) wird die Größe atmosphärischer Partikel aufgrund ihrer elektrischen Mobilität bestimmt. In dieser Arbeit wird der Differentielle Mobilitäts-Partikelgrößen-Analysator kurz „DMPS“ genannt.

### 2.2.4.1 Messprinzip

Die elektrostatische Klassifizierung erfolgt durch einen differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA), dem folgendes Prinzip zugrunde liegt: Elektrisch geladene Partikel bewegen sich in einem elektrischen Feld gemäß ihrer elektrischen Mobilität  $Z_p$ . Diese wird durch die Partikelgröße, die Partikelladung sowie Eigenschaften des umgebenden Mediums bestimmt:

$$Z_p = \frac{neC_c}{3\pi\mu D_p} \quad [2-7]$$

mit	n	Zahl der Elementarladungen [ - ],
	e	Elementarladung [1,602·10 <sup>-19</sup> C],
	C <sub>c</sub>	Cunningham Slip-Korrektur (vgl. Kap. 2.3.7) [ - ],
	μ	dynamische Viskosität des umgebenden Mediums [g m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ],
	D <sub>p</sub>	Partikeldurchmesser [m].

Aus [2-7] wird ersichtlich, dass die elektrische Mobilität  $Z_p$  mit Abnahme des Partikeldurchmessers und mit Zunahme der Partikelladung n größer wird. Bei Kenntnis des Ladungszustandes eines Partikels kann somit der Partikeldurchmesser direkt aus der elektrischen Mobilität abgeleitet werden.

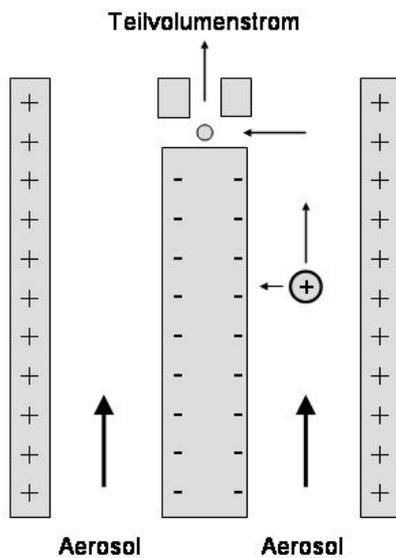


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung eines Zylinderkondensators zur Klassifizierung von geladenen Partikeln.

Im eingesetzten DMA bewegen sich geladene Partikel senkrecht zu einem radial-zylindrischen elektrischen Feld durch einen Zylinderkondensator, wobei Partikel einer bestimmten elektrischen Mobilität an einem wohl definierten Ort auf der Kondensatorelektrode abgeschieden werden. Statt alle Partikel auf der Zylinderwand deponieren zu lassen, wird durch einen Ringschlitz in der Elektrode ein Teilvolumenstrom entnommen (Abb. 2.12).

Unter der Annahme, dass alle Partikel nur eine Elementarladung tragen und Temperatur sowie Druck konstant sind, besitzen die entnommenen Partikel einen bestimmten Durchmesser. Durch schrittweise Variation der Spannung zwischen den Kondensatorelektroden können Partikel verschiedener Größe durch den Schlitz entnommen werden.

#### 2.2.4.2 Konfiguration

Für den Zeitraum der BEWA-Feldexperimente 2001 und 2002 wurde vom Leibniz-Institut für Troposphärenforschung (IfT Leipzig) ein „Twin-Differential-Mobility-Particle-Sizer“ (BIRMILI *et al.*, 1999) zur Verfügung gestellt. Mit diesem DMPS-System konnte ein Größenbereich von 3 nm bis 900 nm Ø (bzw. 800 nm im Jahr 2002) untersucht werden, der in 40 verschiedene Mobilitätskanäle unterteilt war. Das System bestand aus zwei parallel betriebenen DMAs mit jeweils einem Kondensationspartikelzähler (vgl. Kap. 2.2.1) zur Messung der Partikelkonzentrationen in den einzelnen Mobilitätskanälen. Der Größenbereich von 3 nm bis 20,1 nm (2001) bzw. 22,3 nm (2002) wurde mit einem ultrafeinen DMA (UDMA) und einem UCPC 3025 erfasst, größere Partikel wurden mit einem DMA und einem CPC 3010 bis zu einem maximalen Durchmesser von 900 nm (2001) bzw. 800 nm (2002) klassifiziert. Der parallele Betrieb zweier DMAs ermöglicht eine zeitliche Auflösung von 15 min für ein komplettes Größenspektrum. Die Partikel gelangten über einen PM<sub>10</sub>-Einlass (Rupprecht und Patashnick Co., Albany, NY, USA), der in 22 m Höhe über Grund an der Südost-Ecke des Messturms am Weidenbrunnen in der Nähe des Partikelfluss-Systems angebracht war, in eine 28,5 m lange Edelstahlleitung (19,05 x 1,65 mm, V2A). Die Leitung verlief 18 m vertikal am Turm und nach einer 90°-Krümmung weitere 10,5 m horizontal zu einem Bauwagen, in dem das DMPS-System untergebracht war. Bei einer Volumenflussrate von 16,7 l min<sup>-1</sup> wurden nur Partikel mit Durchmessern von weniger als 10 µm durch die Leitung transportiert. Der Luftstrom wurde vor Eintritt in das DMPS-System in zwei Teilströme von 2,5 l min<sup>-1</sup> für die Messung und 14,2 l min<sup>-1</sup> Abluft getrennt. Anschließend wurde das Aerosol mit einem bipolaren Diffusionsauflader (Strahlungsquelle: Kr-85) in ein bipolares Ladungsgleichgewicht gebracht. Durch den UDMA wurde ein Aerosolvolumenstrom von 2 l min<sup>-1</sup> sowie 20 l min<sup>-1</sup> getrocknete, partikelfreie Schleierluft und durch den DMA ein Aerosolvolumenstrom von 0,5 l min<sup>-1</sup> sowie 5 l min<sup>-1</sup> Schleierluft geleitet. Das Verhältnis aus Aerosolvolumenstrom und Schleierluftstrom bestimmt im Wesentlichen die erreichte Größenauflösung des DMPS-Systems. Durch Zusatz der getrockneten Schleierluft wird eine „trockene“ Größenverteilung bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von weniger als 10 % gemessen. Die DMA-Volumenflussraten wurden kontinuierlich mit einem Differenzdrucksensor überwacht und der

Schleierluftstrom mit einem Massenflussregler aktiv angepasst, um den einströmenden Aerosolvolumenstrom bei einem konstanten Wert von  $0,5$  bzw.  $2 \text{ l min}^{-1}$  zu halten. Der Proben-  
volumenstrom des UCPC 3025 wurde auf  $2,0 \text{ l min}^{-1}$  erhöht, während der Volumenstrom durch  
den CPC 3010 mit einem Nadelventil auf  $0,5 \text{ l min}^{-1}$  verringert wurde. Mit Hilfe von  
Hochspannungsquellen (Fug, Rosenheim, Deutschland) wurden vorher festgelegte Spannungen  
erzeugt, nacheinander an den DMAs angelegt und die Zahl der Partikel der entsprechenden  
elektrischen Mobilität mit dem CPC bzw. UCPC gezählt. Die auf diese Weise bestimmte  
Mobilitätsverteilung kann bei Kenntnis der bipolaren Ladungsverteilung, der Transmissions-  
funktionen der DMAs, der CPC-Detektionseffizienzkurven und der (durch aktive Regulierung  
konstant gehaltenen) Volumenflussraten in eine Partikelgrößenverteilung umgerechnet werden.  
Dieser Schritt der Datenanalyse wurde am IfT Leipzig durchgeführt. Die den 40 Mobilitäts-  
kanälen entsprechenden Partikeldurchmesser sind in Tabelle 2.4 zusammengestellt.

Tabelle 2.4: Partikeldurchmesser der 40 Mobilitätskanäle des DMPS-Systems in den Jahren 2001 und 2002.

Mobilitäts- kanal	Durchmesser [nm] 2001	Durchmesser [nm] 2002	Mobilitäts- kanal	Durchmesser [nm] 2001	Durchmesser [nm] 2002
1	3	3	21	55,90	52,63
2	3,472	3,462	22	64,71	60,73
3	4,019	3,995	23	74,90	70,08
4	4,652	4,610	24	86,69	80,88
5	5,385	5,320	25	100,3	93,3
6	6,233	6,140	26	116,2	107,7
7	7,215	7,085	27	134,4	124,3
8	8,351	8,176	28	155,6	143,4
9	9,666	9,435	29	180,1	165,5
10	11,19	10,89	30	208,5	191,0
11	12,95	12,57	31	241,3	220,4
12	14,99	14,50	32	279,3	254,4
13	17,35	16,73	33	323,3	293,5
14	20,08	19,31	34	374,2	338,7
15	23,25	22,28	35	433,2	390,9
16	26,91	25,71	36	501,4	451,1
17	31,14	29,67	37	580,4	520,6
18	36,05	34,24	38	671,8	600,7
19	41,73	39,52	39	777,5	693,2
20	48,30	45,60	40	900	800

Zur Steuerung des DMPS-Systems und zur Datenerfassung diente eine programmierte Daten-  
karte (National Instruments MIO-16 E-10, Austin, TX, USA). Die Rohdaten wurden auf einem  
PC gespeichert und im Abstand von drei Tagen extern gesichert. Die nominalen Volumenfluss-  
raten wurden jeden zweiten Tag mit einem *Gilibrator-Bubble-Flowmeter* (Gilian Instrument,  
Clearwater, FL, USA) überprüft und gegebenenfalls angepasst.

### 2.2.4.3 Probleme

Das DMPS-System arbeitete während der BEWA-Feldexperimente insgesamt sehr stabil und  
erforderte neben der manuellen Überprüfung der Volumenflussraten und der Butanol-Befüllung  
der Kondensationspartikelzähler nur einen geringen Betreuungsaufwand. Im Jahr 2001 lockerte  
sich allerdings im Verlauf der Feldmessungen die Hochspannungs-Elektrode des UDMA, so dass

nach kurzer Zeit eine Hochspannungsquelle nicht mehr arbeitete. Dieses Problem wurde nach Datenausfall zwischen dem 28.07.01 und dem 01.08.01 durch Einbau einer Ersatz-Hochspannungsquelle behoben.

Im Jahr 2002 lockerte sich im Verlauf des Feldexperiments ebenfalls der Steckkontakt der Hochspannungsquelle an der UDMA-Elektrode, was zu einer unregelmäßigen Störung der Messungen im Bereich zwischen 3 und 22 nm Ø führte. Dieses Problem blieb zunächst verborgen, so dass die DMPS-Messungen in der Zeit vom 09.07.02 bis zum 26.07.02 im genannten Größenbereich nur teilweise nutzbar sind. Nach Reparatur des Steckkontakts trat das Problem nicht mehr auf.

## 2.2.5 Irregular Disjunct Eddy Sampling

Im Mai 2002 wurde am Standort Waldstein eine erste technische Realisierung des so genannten *Irregular-Disjunct-Eddy-Sampling-Verfahrens* (IDES) erprobt. Dieses Verfahren bietet grundsätzlich die Möglichkeit, die Richtung des turbulenten Flusses individueller Partikelkomponenten direkt zu messen (vgl. Kap. 3.5.2). Das Mess-System bestand aus einem Ultraschallanemometer zur zeitlich hochauflösenden Messung des Vertikalwinds und einem Flugzeit-Massenspektrometer (engl. *time-of-flight mass spectrometer*, *TOF-MS*) zur instantanen chemischen Analyse einzelner Aerosolpartikel. Das TOF-MS wurde von der Universität Gießen zur Verfügung gestellt.

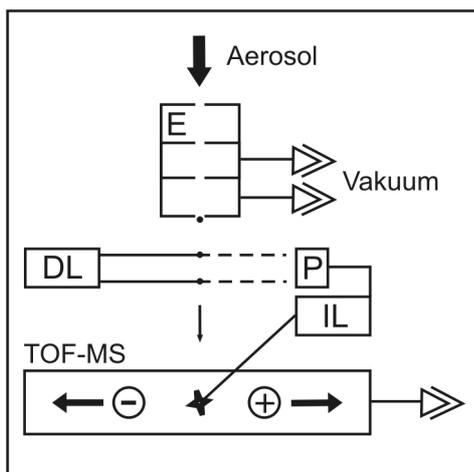


Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau des LAMPAS 2: Nach Passage des dreistufigen Einlasses (E) werden einzelne Partikel durch Streuung eines Detektionslaserstrahls (DL) mit Hilfe von Photomultipliern (P) detektiert und nach Auslösung eines gepulsten Ionisationslasers (IL) verdampft und ionisiert. Die gebildeten Ionen werden in einem bipolaren Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS) bestimmt.

Ein Ultraschallanemometer des Typs Young 81000 (vgl. Kap. 2.2.2) wurde an der SE-Ecke des Messturms am Weidenbrunnen in 22 m Höhe auf einem schwenkbaren Ausleger angebracht. Die chemische Analyse einzelner Aerosolpartikel wurde mit Hilfe des mobilen Massenspektrometers LAMPAS 2 (TRIMBORN *et al.*, 2000) durchgeführt. Dieses Messgerät wurde mit einem geländegängigen Lastwagen durch den Wald zum Messturm gebracht und im geschlossenen Laderaum dieses Lastwagens betrieben. Das Messprinzip von LAMPAS 2 wird im Folgenden kurz beschrieben (Abbildung 2.13). Einzelne Partikel gelangen mit einer Flussrate von  $1,52 \text{ l min}^{-1}$  über einen dreistufigen Einlass in das Massenspektrometer. Durch schrittweise Absenkung des Drucks wird zum einen der Betriebsdruck des Massenspektrometers hergestellt und zum anderen ein Partikelstrahl erzeugt. Während die Gasfraktion des Luftstroms abgesaugt wird, folgen die Partikel aufgrund ihrer Trägheit einer nahezu geradlinigen Bahn. Nach Passage einer Düse, eines Skimmers und einer Blendenöffnung erreicht der Partikelstrahl kontaktfrei

die Vakuumkammer des Massenspektrometers mit einem Betriebsdruck von ca.  $10^{-6}$  mbar. Diese Einlass-Konstruktion bevorzugt Partikel im Größenbereich von 0,2 bis  $10 \mu\text{m}$  Ø. In der Vakuumkammer werden die Partikel zunächst mit Hilfe eines kontinuierlichen Laserstrahls (Nd:YVO4-Laserkristall, Wellenlänge  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) durch Lichtstreuung detektiert. Der Strahl dieses Lasers ist optisch geteilt, so dass jedes Partikel zwei Streulichtsignale erzeugt. Aus der Zeitdifferenz zwischen der Detektion am ersten und am zweiten Laserstrahl und dem bekannten Abstand

zwischen diesen kann die Geschwindigkeit des Partikels ermittelt werden. Da Aerosolpartikel in der Vakuumkammer des Massenspektrometers in Abhängigkeit von ihrem aerodynamischen Durchmesser eine konstante Endgeschwindigkeit erreichen (DAHNEKE, 1978), kann durch Messung der Partikelgeschwindigkeit die aerodynamische Partikelgröße bestimmt werden. Darüber hinaus wird auf Grundlage der bekannten Partikelgeschwindigkeit ein zweiter, gepulster Laser gesteuert. Trifft ein Ionisationspuls dieses Stickstofflasers (Wellenlänge  $\lambda = 337$  nm) ein Partikel, so wird dieses (teilweise) verdampft und ionisiert (*Laser-Desorptions-Ionisation*). Die erzeugten Ionen beider Polaritäten werden in einem zweistufigen elektrischen Feld in entgegengesetzte Richtungen beschleunigt. Am Ende der zwei linearen Flugröhren mit jeweils 640 mm Länge werden die Ionensignale durch *microchannel-plate*-Detektoren erfasst. Nach Aufzeichnung der Signale mit einem Digital-Oszilloskop lassen sich schließlich aus den Flugzeiten die Masse-Ladungs-Verhältnisse ( $m/z$ ) der einzelnen Ionen direkt bestimmen.

Um die neuartige Kombination eines Ultraschallanemometers mit einem TOF-MS zur Turbulenzmessung einsetzen zu können, mussten Aerosolproben aus der Nähe des Ultraschallanemometers zum TOF-MS geführt werden. Dazu wurde am Ultraschallanemometer eine Edelstahl-Probenahmeleitung (ID = 2,1 mm) mit einer Länge von 28,2 m angebracht und durch ein Dachfenster des LKW-Laderaums zum Massenspektrometer geführt. Berücksichtigt man zusätzlich die Aufenthaltszeit der Partikel in der Einlass-Region des Massenspektrometers, so betrug die Laufzeit des Aerosols von der Probenahme bis zur Desorptions-/ Ionisationsregion des Massenspektrometers bei einer Volumenflussrate von  $1,52 \text{ l min}^{-1}$  etwa 4,1 s. Die getrennten Datenerfassungssysteme des Ultraschallanemometers und des Massenspektrometers wurden mit Hilfe einer DCF-77-Funkuhr synchronisiert. Vor der endgültigen Zuordnung einer Vertikalwindgeschwindigkeit für eine Partikelanalyse wurde die als konstant angenommene Zeitverzögerung von 4,1 s entsprechend dem Flussregime in der Probenahmeleitung berücksichtigt. Die theoretischen Grundlagen des IDES-Verfahrens sind zusammen mit einem Fallbeispiel in Kap. 3.5.2 enthalten.

## 2.3 Methoden der Datenanalyse

Zur Bestimmung von Partikelanzahlflüssen mit Hilfe der Eddy-Kovarianz-Methode (engl. *eddy covariance*) existieren bislang keine allgemein anwendbaren Analyse- und Auswerteverfahren. Diese Verfahren müssen jeweils an die spezielle Messtechnik und den Standort angepasst werden, um den grundlegenden Voraussetzungen der Methode gerecht zu werden. Im Folgenden werden zunächst die theoretischen Grundlagen der Eddy-Kovarianz-Methode (EC) erläutert und die daraus resultierende Vorgehensweise bei der Auswertung und Analyse der Partikelanzahlflussmessungen beschrieben. Darüber hinaus sind weitere Grundlagen und Methoden der Datenanalyse in diesem Abschnitt zusammengefasst.

### 2.3.1 Grundlagen der Eddy-Kovarianz-Methode

Die Eddy-Kovarianz-Methode ist eine direkte mikrometeorologische Methode zur Bestimmung der turbulenten Vertikalflüsse von Energie, Impuls und atmosphärischen Stoffbeimengungen wie z.B. Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf oder Partikel. Turbulenz entsteht in der atmosphärischen Grenzschicht (engl. *boundary layer*), dem Bereich der Atmosphäre, der direkt durch die Erdoberfläche beeinflusst ist, durch Reibung und thermische Gradienten. Die atmosphärische Turbulenz ist ein stochastischer Prozess, der sich am besten statistisch erfassen lässt. Ausführliche Grundlagen zur Beschreibung der atmosphärischen Turbulenz finden sich beispielsweise bei

ARYA (1988), KAIMAL UND FINNIGAN (1994), STULL (1999) und FOKEN (2003b). Im Folgenden werden die für diese Arbeit wichtigen Überlegungen und Begriffe erläutert.

Der vertikale Transport von Impuls, Wärme oder Stoffbeimengungen in Turbulenzelementen (engl. *eddies*) kann mit Hilfe von [2-8] für eine horizontale Referenzebene über ein gewisses Mittelungsintervall bilanziert werden:

$$F = \overline{w \cdot x} \quad [2-8]$$

mit	F	vertikaler Turbulenzfluss [für Partikel: $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ],
	w	Vertikalwindgeschwindigkeit [ $\text{m s}^{-1}$ ],
	x	Zustandsvariable der turbulent transportierten Größe [für Partikel: $\text{m}^3$ ].

Turbulente Zustandsvariablen lassen sich mit Hilfe der sog. Reynold'schen Zerlegung in einen mittleren Anteil  $\bar{x}$  und einen fluktuierenden Anteil  $x'$  zerlegen,

$$x(t) = \bar{x} + x'(t) \quad [2-9].$$

Insbesondere lassen sich die Vertikalgeschwindigkeit eines Turbulenzelements, w, und die Konzentration einer Stoffbeimengung in diesem Turbulenzelement, c, gemäß [2-9] zerlegen. Unter Anwendung der Reynold'schen Zerlegung nimmt [2-8] dann folgende Form an:

$$F = \overline{(\bar{w} + w') \cdot (\bar{c} + c')} \quad [2-10]$$

Durch Ausmultiplizieren und Umformen erhält man

$$F = \overline{w \cdot c'} + \overline{w' \cdot \bar{c}} + \overline{w \cdot \bar{c}} + \overline{w' \cdot c'} \quad [2-11].$$

Da der Mittelwert des fluktuierenden Anteils definitionsgemäß Null ist, entfallen der erste und zweite Term der rechten Seite. Weiterhin folgt aus dem Massenerhaltungssatz für die mittlere Vertikalwindkomponente über homogener Unterlage die Annahme  $\bar{w} = 0$ , so dass auch der dritte Term der rechten Seite entfällt. Der turbulente Vertikalfluss entspricht somit der Kovarianz aus Vertikalwind und Konzentration der untersuchten Stoffbeimengung,

$$F_c = \overline{w' c'} \quad [2-12].$$

Analog können neben turbulenten Vertikalflüssen atmosphärischer Stoffbeimengungen auch turbulente Energie- und Impulsflüsse hergeleitet werden. Der Auftriebsstrom  $\overline{w' T_a'}$  entspricht beispielsweise der Kovarianz des Vertikalwinds w und der akustischen Temperatur  $T_a$ . Er beschreibt in guter Näherung den fühlbaren Wärmefluss, d.h. den turbulenten Austausch sensibler Wärme. Der Impulsfluss  $\overline{w' u'}$  (Kovarianz aus Vertikalwind w und horizontaler Windgeschwindigkeit u) lässt sich mit [2-13] in der Dimension einer generalisierten Geschwindigkeit  $u_*$  ausdrücken, die als Schubspannungsgeschwindigkeit bezeichnet wird (FOKEN, 2003b):

$$u_* = \sqrt{-\overline{w' u'}} \quad [2-13]$$

Die Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_*$  beschreibt den vertikalen Impulsaustausch durch Betrachtung der Unterschiede des Horizontalwinds in verschiedenen Höhen. In der bodennahen Grenzschicht (engl. *surface layer*) kann bei horizontaler Homogenität angenommen werden, dass turbulente Flüsse nahezu höhenkonstant sind. Dies führt zu der Bezeichnung „*constant flux layer*“. Neben der Gültigkeit des Massenerhaltungssatzes und der Reynold'schen Postulate sowie der Höhenkonstanz der Flüsse müssen weitere Annahmen getroffen werden, um die Anwendbarkeit der Eddy-Kovarianz-Methode theoretisch zu begründen.

Zur Berechnung von Kovarianzen sind statistisch unabhängige Messungen der in die Kovarianz eingehenden Parameter notwendig. Hierzu werden hinreichend schnelle Messgeräte für die Vertikalwindkomponente und die untersuchte atmosphärische Stoffbeimengung benötigt. So muss die Messrate und die Ansprechzeit des Sensors geeignet sein, um alle Skalen aufzulösen, die zum turbulenten Fluss beitragen. Diese Eigenschaften lassen sich in einer Spektralanalyse der erfassten Zeitreihen (vgl. Kap. 2.3.2.5) näher untersuchen. Eine Dämpfung der Fluktuationen aufgrund der Trägheit der Sensoren kann durch geeignete Korrekturverfahren behandelt werden (vgl. Kap. 2.3.2.6).

Um die atmosphärische Turbulenz statistisch beschreiben zu können, muss die Stationarität des untersuchten Prozesses angenommen werden, d.h. die statistischen Eigenschaften müssen zeitlich invariant sein. Das Ergodizitätsprinzip erlaubt dann die Beschreibung der Turbulenz durch statistische Größen, die innerhalb eines endlichen Zeitintervalls experimentell bestimmt werden. Häufig sind Instationaritäten durch die Überlagerung von turbulenten Bewegungen und wohl definierten niederfrequenten Schwankungen bedingt, die beispielsweise durch einen Tagesgang, die Änderung meteorologischer Bedingungen oder Sensordrift hervorgerufen werden (RANNIK UND VESALA, 1999). Diese Trends lassen sich durch geeignete Verfahren vom turbulenten Signal trennen (vgl. Kap. 2.3.2.3). Ein Verfahren zur Überprüfung der Stationaritäts-Bedingung wird in Abschnitt 2.3.2.7 vorgestellt.

Die Eddy-Kovarianz-Messung wird von einem Gebiet beeinflusst, das als *Footprint* der Turbulenzfluss-Messung bezeichnet wird. Die Lage und Ausdehnung dieses Turbulenzfluss-Quellgebiets (engl. *source area*) ändert sich mit dem Windfeld und den Stabilitätsverhältnissen am Standort, kann jedoch mit Hilfe von analytischen (SCHMID, 1994) oder stochastischen (LECLERC UND THURTELL, 1990) Modellen abgeschätzt werden. Unter der Annahme horizontaler Homogenität bleiben unterschiedliche Footprints vergleichbar und die Gleichungen für turbulente Strömung können vereinfacht werden, da keine horizontalen Gradienten  $\partial/\partial x$  und  $\partial/\partial y$  auftreten. Sind dagegen innerhalb des Footprints horizontale Gradienten zu finden, so kann die Flussmessung insbesondere bei hohen Windgeschwindigkeiten durch horizontale Advektion beeinflusst sein. Die Beeinflussung des turbulenten Flusses durch horizontale Advektion lässt sich jedoch nur sehr schwierig quantifizieren (LEE UND HU, 2002). Eine Inhomogenität des Standorts zeigt sich häufig durch Verletzung der Stationaritäts-Bedingung, da zeitlich aufeinander folgende Messungen an einem festen Ort auch Aussagen über die räumliche Verteilung der untersuchten Größe zulassen, sofern die Turbulenzelemente ausschließlich durch den mittleren Wind im Raum bewegt werden (STULL, 1999).

Zur Beschreibung der thermischen Schichtung der Atmosphäre wurde der dimensionslose Stabilitätsparameter  $z/L$  verwendet. Die Größe  $z$  bezeichnet die aerodynamische Höhe über einer bewachsenen Oberfläche. Da der Austausch zwischen der Oberfläche und der Atmosphäre über einer bewachsenen Unterlage nach oben verschoben ist, geht in den Stabilitätsparameter nicht die Messhöhe  $z_m$ , sondern die aerodynamische Höhe  $z$  als typische Höhe ein. Die aerodynamische Höhe  $z$  ist gegenüber der tatsächlichen Höhe  $z_m$  um die sog. Verschiebungshöhe verringert. Eine gute Abschätzung der Verschiebungshöhe sind etwa zwei Drittel der Bestandeshöhe (FOKEN, 2003b), so dass die Verschiebungshöhe am Standort mit einer mittleren Bestandeshöhe von 19 m etwa 12,3 m beträgt. Für die vorliegende Arbeit wurde bei einer Messhöhe von 22 m eine aerodynamische Höhe von 10 m verwendet.

Die so genannte Obukhov-Länge  $L$  dient als Längenmaßstab für den vertikalen Austausch und beschreibt anschaulich diejenige Höhe, in der die thermische Turbulenzdämpfung erstmals der mechanischen Turbulenzproduktion entspricht. Die Obukhov-Länge  $L$  wurde durch

$$L = -\frac{u_*^3}{\kappa g \overline{T}^{-1} \overline{w'T'}} \quad [2-14],$$

mit	$u_*$	Schubspannungsgeschwindigkeit [ $\text{m s}^{-1}$ ],
	$\kappa$	von-Kármán-Konstante [-],
	$g$	Erdbeschleunigung [ $9,81 \text{ m s}^{-2}$ ],
	$\overline{T}$	mittlere Temperatur [K],
	$\overline{w'T'}$	fühlbarer Wärmestrom [ $\text{K ms}^{-1}$ ],

bestimmt (STULL, 1999). Tabelle 2.5 zeigt den Zusammenhang zwischen atmosphärischer Stabilität, der Obukhov-Länge  $L$  und dem Stabilitätsparameter  $z/L$ .

Tabelle 2.5: Zusammenhang der Obukhov-Länge  $L$  und des Parameters  $z/L$  mit der atmosphärischen Stabilität.

Stabilität	$L$	$z/L$
labil	$< 0$	$< 0$
neutral	$\rightarrow \pm \infty$	$\sim 0$
stabil	$> 0$	$> 0$

## 2.3.2 Analyse der Partikelanzahlflüsse

### 2.3.2.1 Synchronisation der turbulenten Zeitreihen

Die Bestimmung turbulenter Partikelflüsse mit Hilfe der Eddy-Kovarianz-Methode erfordert die simultane Messung der Fluktuationen des Vertikalwinds und der Partikelkonzentration. Da die Partikelkonzentrationsmessung nicht direkt im Messbereich des Ultraschallanemometers stattfinden kann, werden die Partikel durch eine Leitung zum Partikelzähler transportiert. Dies verursacht eine relative Verschiebung der turbulenten Zeitreihen der Vertikalwindgeschwindigkeit und der Partikelanzahlkonzentration, die vor der weiteren Datenverarbeitung korrigiert werden muss. Im Allgemeinen benötigen die Partikel für den Transport durch die Leitung und durch das Messgerät bis zur Messung bei einer festgelegten Volumenstromrate eine wohl definierte Zeit. Durch Schwankungen der Pumpenleistung, der Dichte und der Viskosität des strömenden Mediums kann die tatsächliche Zeitverschiebung (engl. *time lag*) jedoch leicht variieren. Üblicherweise wird die individuelle Zeitverschiebung mit Hilfe einer Kreuzkorrelation ermittelt. Dabei wird genau jene Zeitverschiebung ausgewählt, die zur maximalen Kovarianz zwischen Vertikalwind und Partikelkonzentration führt (FAN *et al.*, 1990). Da im Falle von Partikelflüssen die Korrelationskoeffizienten relativ gering ausfallen und sehr flache Kreuzkorrelationsfunktionen resultieren, wurde die Kreuzkorrelation auf einen Bereich begrenzt, der sich aus der theoretischen Bestimmung der Laufzeiten im Leitungssystem und Partikelzähler ergibt. Diese Bereiche sind in Tabelle 2.6 für die verwendeten Leitungskonfigurationen zusammengestellt.

Tabelle 2.6: Begrenzung der Kreuzkorrelation zur Bestimmung der Zeitverschiebung zwischen Wind- und Partikelkonzentrations-Messung.

Konfiguration	Minimum [s]	Maximum [s]	Konfiguration	Minimum [s]	Maximum [s]
CPC 2001	2,5	3,3	UCPC 2001	4,8	6,8
CPC 2002	0,8	1,5	UCPC 2002	1,0	2,0

### 2.3.2.2 Mittelungsintervall

Für eine genaue Bestimmung von turbulenten Partikelanzahlflüssen müssen alle zum Fluss beitragenden Turbulenzelemente berücksichtigt werden. Dies macht zum einen die sehr schnelle Messtechnik zur Erfassung kleiner und damit hochfrequenter Turbulenzelemente notwendig. Zum anderen müssen durch ein ausreichend langes Mittelungsintervall auch die großen, niederfrequenten Turbulenzelemente berücksichtigt werden. Da jedoch die meisten Zeitreihen einen langfristigen Trend (z.B. Tagesgang) zeigen, ist bei der Wahl des Mittelungsintervalls die Nichtverletzung der Stationaritätsbedingung zu beachten. Zur Überprüfung des gewählten Mittelungsintervalls sind Ogivenfunktionen (z.B. FRIEHE *et al.*, 1991) hilfreich, die als kumulative

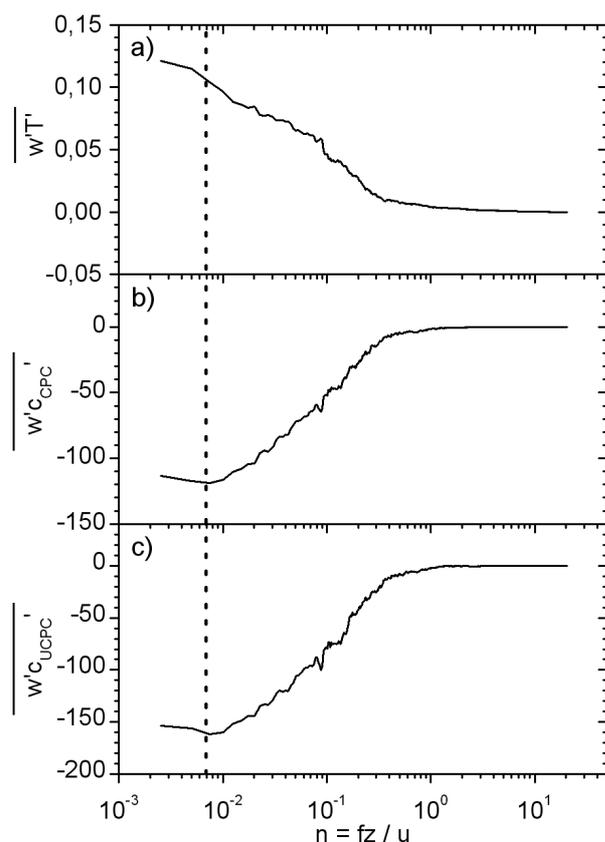


Abbildung 2.14: Ogivenfunktionen a) des Auftriebsstroms, b) des CPC-Partikelanzahlflusses und c) des UCPC-Partikelanzahlflusses am 02.08.01, 11:00 – 11:30 MEZ. Die vertikale Linie entspricht einem Mittelungsintervall von 10 min.

Kospektrum von hohen zu niedrigen Frequenzen definiert sind (vgl. Kapitel 2.3.2.5). Der Wert der Ogivenfunktion entspricht demnach bei der niedrigsten Frequenz der Kovarianz der betrachteten Variablen bzw. dem turbulenten Fluss. Zeigen Ogivenfunktionen sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Frequenzen einen asymptotischen Verlauf, so deutet dies darauf hin, dass alle zum Fluss beitragenden Turbulenzelemente erfasst wurden. In Abbildung 2.14 sind Ogivenfunktionen für den Auftriebsstrom und die Partikelflüsse dargestellt. Im niederfrequenten Bereich kann der Verlauf der Ogiven ab Frequenzen als konstant betrachtet werden, die einem Mittelungsintervall von 10 min entsprechen. Ein Mittelungsintervall von 30 min erscheint auf Grundlage dieser Überlegungen eine geeignete Wahl zur Bestimmung turbulenter Partikelanzahlflüsse. Leichte Abweichungen von einem konstanten Verlauf im niederfrequenten Bereich (Abb. 2.14a) weisen auf Trends in der Zeitreihe hin. Geeignete Verfahren zur Behandlung von Trends werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

### 2.3.2.3 Entfernung niederfrequenter Anteile einer Zeitreihe

Die Fluktuationen einer skalaren Größe werden als Abweichung des instantanen Messwerts von einem Mittelwert bestimmt. Die Wahl dieses Mittelwerts ist auf verschiedene Art und Weise möglich. Die direkteste Herangehensweise wäre die Bildung des arithmetischen Mittelwerts innerhalb des gewählten Mittelungsintervalls. Allerdings setzt sich der Messwert häufig aus einem turbulenten Anteil und einem niederfrequenten Anteil (Trend) zusammen, der zu Instationaritäten und damit zu einer Über- oder Unterschätzung des turbulenten Flusses führen kann. Daher sollte der niederfrequente Anteil vor der Flussberechnung durch ein geeignetes Verfahren vom turbulenten Signal getrennt werden.

Häufig kann der Trend einer Zeitreihe linear angenähert werden. In diesem Fall wird zur Entfernung des Trends ein lineares Modell an die Zeitreihe angepasst. Die resultierende lineare Regressionsgerade dient als beste Abschätzung des Mittelwerts der Messung. Zur Bestimmung der Fluktuationen wird demnach von jedem Messwert der entsprechende Wert der linearen Regressionsgeraden subtrahiert. Die lineare Regressionsgerade,

$$\hat{x}_i = s \cdot x_i + a \quad [2-15],$$

lässt sich für ein Zeitintervall  $T = N \cdot t$  durch [2-16] und [2-17] bestimmen (RANNIK UND VESALA, 1999):

$$s = \frac{N \sum_{i=1}^N t_i x_i - \sum_{i=1}^N t_i \sum_{i=1}^N x_i}{N \sum_{i=1}^N t_i^2 - \left( \sum_{i=1}^N t_i \right)^2} \quad [2-16]$$

und

$$a = \frac{\sum_{i=1}^N x_i - s \cdot \sum_{i=1}^N t_i}{N} \quad [2-17],$$

mit

s	Steigung,
a	Achsenabschnitt,
N	Zahl der Messwerte im Regressionsintervall T,
t <sub>i</sub>	Zeitpunkt des i-ten Messwerts,
x <sub>i</sub>	Messwert zum Zeitpunkt t.

Die Größe des Regressionsintervalls sollte so gewählt werden, dass sich der Trend tatsächlich linear annähern lässt. Die Abschätzung des linearen Modells kann für Echtzeit-Anwendungen auch ausschließlich aus den vorangegangenen Messwerten erfolgen (GASH UND CULF, 1996).

Eine weitere sehr gebräuchliche Methode für Echtzeit-Anwendungen ist die Abschätzung des Signalmittelwerts als gleitendes Mittel durch ein autoregressives Modell (McMILLEN, 1988). Für eine Datenanalyse nach Abschluss der Messungen kann das gleitende Mittel mit beliebiger Fensterbreite  $w$  auch blockweise durch [2-18] ermittelt werden:

$$\bar{x}_t = \frac{1}{w+1} \sum_{i=-w/2}^{w/2} x_{t+i} \quad [2-18]$$

mit

$\bar{x}_t$	Gleitendes Mittel zum Zeitpunkt t,
x <sub>t</sub>	Messwert zum Zeitpunkt t,
w	Fensterbreite des gleitenden Mittelwerts.

Eine Variante dieses „Moving Average“-Filters ist der Kolmogorov-Zurbenko-Filter, der durch eine iterative Anwendung der Bildung des gleitenden Mittels eine den Wünschen des Anwenders entsprechende Separierung unterschiedlicher Frequenzbereiche der Zeitreihe erlaubt (RAO *et al.*, 1997).

RANNIK UND VESALA (1999) haben Vor- und Nachteile der Trendentfernung durch lineare Regression bzw. durch ein autoregressives Modell verglichen. Beide Verfahren sind lineare Umformungen und führen zu systematischen Unterschätzungen des Flusses. Zur Bestimmung eines geeigneten Verfahrens zur Entfernung der Trends in den Zeitreihen von Partikelanzahlkonzentrationen wurden verschiedene Methoden auf einen Versuchszeitraum von sechs Tagen angewendet und ihr Einfluss auf den turbulenten Auftriebsstrom und Partikelfluss verglichen.

Zunächst wurde der Originaldatensatz mit Datensätzen verglichen, die durch eine lineare Regression über ein 30-min-Intervall, drei lineare Regressionen über 10-min-Intervalle sowie sechs lineare Regressionen über 5-min-Intervalle manipuliert wurden. Anschließend wurde der Originaldatensatz mit Datensätzen verglichen, die durch Anwendung eines Moving-Average-Filters mit Fensterbreiten von 15 s, 150 s, 200 s und 1500 s enttrentet wurden.

In allen Fällen wurde der kumulative Auftriebsstrom und der kumulative Partikelanzahlfluss durch die Entfernung der niederfrequenten Anteile verringert. In Tabelle 2.7 ist die Verringerung der Turbulenzflüsse für die unterschiedlichen Verfahren zusammengestellt.

*Tabelle 2.7: Verringerung des turbulenten Flusses durch verschiedene Verfahren zur Entfernung niederfrequenter Anteile der Zeitreihe. Die angegebene Verringerung bezieht sich auf den kumulativen Fluss der Messungen vom 12.07.01, 13.07.01 und 27.07.02, 12:00 MEZ bis 31.07.02, 12:00 MEZ.*

Verfahren	Auftriebsstrom	Partikelfluss CPC	Partikelfluss UCPC
Lineare Regression			
1 x 30 min	1 %	18 %	14 %
3 x 10 min	6 %	9 %	7 %
6 x 5 min	8 %	4 %	5 %
Moving Average			
15-s-Fenster	71 %	80 %	74 %
150-s-Fenster	18 %	33 %	26 %
200-s-Fenster	14 %	31 %	24 %
1500-s-Fenster	1 %	13 %	10 %

Folgende allgemeine Aussagen können aus Tabelle 2.7 abgeleitet werden: Insgesamt ist die Korrektur für die Partikelanzahlflüsse jeweils größer als für den Auftriebsstrom. Aus der Entfernung eines linearen Trends resultiert die vergleichsweise geringste Korrektur. Der Auftriebsstrom wird durch lineare Trendentfernung umso stärker verringert, je kleiner die Regressionsintervalle werden. Die Partikelflüsse werden dagegen durch größere Regressionsintervalle stärker verringert. Die Turbulenzflüsse werden bei Anwendung eines Moving-Average-Filters mit kleiner Fensterbreite stärker verringert als mit großer Fensterbreite. Dies ist zu erwarten, da der gleitende Mittelwert bei kleiner Fensterbreite im Allgemeinen näher am Messwert liegt und somit eine stärkere glättende Wirkung hat.

Betrachtet man turbulente Zeitreihen der Partikelanzahlkonzentration, so fällt eine hohe zeitliche Dynamik auf. Das Beispiel in Abbildung 2.15 zeigt, dass innerhalb weniger Minuten oder Sekunden beträchtliche Konzentrationsschwankungen auftreten können, die nicht auf die turbulente Strömung zurückzuführen sind. Ein lineares Modell kann an derartige Verläufe nicht angepasst werden. Zudem ist das gegensätzliche Korrekturverhalten für Energie- und Partikelflüsse bei unterschiedlicher Wahl der linearen Regressionsintervalle problematisch und weist möglicherweise auf eine mangelhafte Korrektur instationärer Zeitreihen hin. Deshalb wurde ein Moving-Average-Filter mit einer Fensterbreite von 200 s als geeignetes Verfahren zur Entfernung von Trends aus der Partikelkonzentrationszeitreihe ausgewählt. Fensterbreiten dieser Größenordnung wurden bereits in ähnlichen Studien herangezogen (BUZORIUS *et al.*, 1998; RANNIK UND VESALA, 1999). Insgesamt scheint diese Wahl ein guter Kompromiss zwischen der notwendigen Trend-Entfernung und einer möglichen Überkorrektur zu sein.

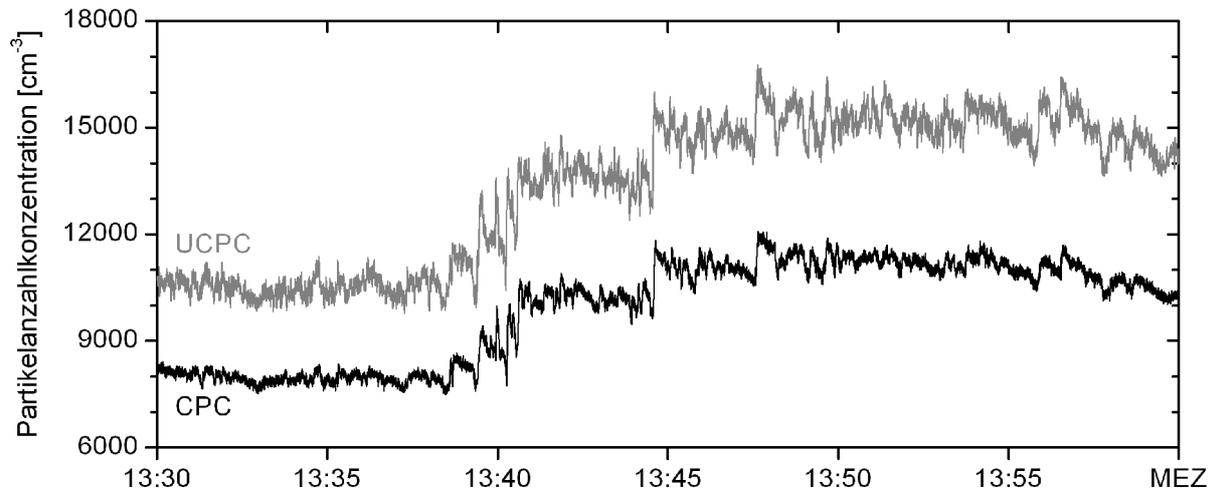


Abbildung 2.15: 10 Hz-Messung der Partikelanzahlkonzentration mit dem UCPC und dem CPC, 12.07.01, 13:30 – 14:00 MEZ.

### 2.3.2.4 Koordinatenrotation

Bei Eddy-Kovarianz-Messungen ist es wichtig, die Orientierung des Windsensors gegenüber der Geländeoberfläche anzupassen. Bereits kleinste Ungenauigkeiten in der Ausrichtung von Windsensoren können zu beträchtlichen Fehlern in der Bestimmung von vertikalen Flüssen führen (WILCZAK *et al.*, 2001). Der Grund hierfür liegt in der statistischen Abhängigkeit der drei Windkomponenten bei einem geneigten Sensor, wodurch Fluktuationen der horizontalen Komponenten in der vertikalen Komponente auftreten und umgekehrt. Somit wird durch eine Neigung des Sensors ein windrichtungsabhängiger systematischer Fehler für die Flussbestimmung eingeführt. Trägt man den mittleren Vertikalwind  $\bar{w}$  gegen die mittlere Windrichtung auf, so erhält man für einen geneigten Sensor einen Zusammenhang, der mit Hilfe einer Sinus-Funktion angenähert werden kann. In Abb. 2.16 ist dieser Zusammenhang für die Messungen des Jahres 2001 dargestellt. Aufgrund der Ausrichtung des Mess-Systems ist eine Störung der Windmessung bei nördlichen Richtungen zu erwarten. Dies zeigt sich in Abbildung 2.16 durch deutlich erhöhte Werte der mittleren Vertikalwindgeschwindigkeit in den Sektoren  $0^\circ - 120^\circ$  und  $300^\circ - 360^\circ$ . Diese Windrichtungssektoren sind auf Grund der Konstruktion des Messturms gestört und müssen für die weitere Auswertung der turbulenten Flüsse ausgeschlossen werden. An den verbleibenden Bereich zwischen  $120^\circ$  und  $300^\circ$  wurde durch nichtlineare Regres-

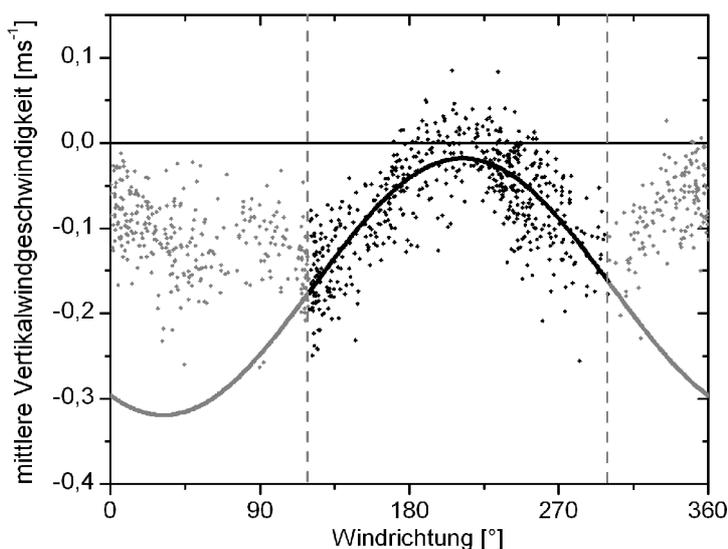


Abbildung 2.16: Mittlere Vertikalwindgeschwindigkeit als Funktion der Windrichtung für das BEWA-Feldexperiment 2001. Der ungestörte Bereich zwischen  $120^\circ$  und  $300^\circ$  ist schwarz hervorgehoben. Die Sinus-Funktion (Linie) ist an diesen Bereich angepasst.

angenähert werden kann. In Abb. 2.16 ist dieser Zusammenhang für die Messungen des Jahres 2001 dargestellt. Aufgrund der Ausrichtung des Mess-Systems ist eine Störung der Windmessung bei nördlichen Richtungen zu erwarten. Dies zeigt sich in Abbildung 2.16 durch deutlich erhöhte Werte der mittleren Vertikalwindgeschwindigkeit in den Sektoren  $0^\circ - 120^\circ$  und  $300^\circ - 360^\circ$ . Diese Windrichtungssektoren sind auf Grund der Konstruktion des Messturms gestört und müssen für die weitere Auswertung der turbulenten Flüsse ausgeschlossen werden. An den verbleibenden Bereich zwischen  $120^\circ$  und  $300^\circ$  wurde durch nichtlineare Regres-

sion mit Hilfe der Levenberg-Marquardt-Methode (PRESS *et al.*, 1992) eine Sinus-Funktion angepasst. Um die Neigung des Sensors zu korrigieren, werden die Turbulenzdaten nachträglich in ein Koordinatensystem überführt, das an das mittlere Windfeld angepasst ist. Auf diese Weise wird der Sensor an einer Vertikalen ausgerichtet, die durch die Wahl eines geeigneten Koordinatensystems definiert ist. Verläuft die x-Achse parallel zur mittleren Windrichtung in der Ebene der Geländeoberfläche, die y-Achse orthogonal zur x-Achse in der Ebene der Geländeoberfläche und die z-Achse orthogonal zur x-Achse und orthogonal zur Geländeoberfläche, so resultiert ein rechthändiges Koordinatensystem, in welchem die Geländeeinflüsse minimiert sind (KAIMAL UND FINNIGAN, 1994). Für die Koordinatenrotation existieren verschiedene Methoden, die im Folgenden kurz skizziert werden.

Klassischerweise werden die gemessenen Windkomponenten  $u$ ,  $v$  und  $w$  über einen Zeitraum von meist 30 min gemittelt und diese mittleren Komponenten durch zwei Rotationen in das neue Koordinatensystem überführt (TANNER UND THURTELL, 1969). Zunächst wird die x-Achse parallel zur mittleren Windrichtung ausgerichtet, d.h. alle Beiträge zum horizontalen Wind werden in der horizontalen Windkomponente  $\bar{u}$  zusammengefasst, die laterale Windkomponente  $\bar{v}$  verschwindet ( $\bar{v}=0$ ). Anschaulich wird dabei das ursprüngliche Koordinatensystem um die vertikale Achse gedreht, bis die x-Achse in der mittleren Windrichtung liegt. Im zweiten Schritt wird die z-Achse in die „wahre“ Vertikale gedreht. Dieser Rotation liegt die Annahme zugrunde, dass die mittlere vertikale Windkomponente über den Mittelungszeitraum verschwindet ( $\bar{w}=0$ ). Weicht die gemessene mittlere vertikale Windkomponente von Null ab, so wird dies auf eine Neigung des Windsensors zurückgeführt. Das Koordinatensystem wird um die y-Achse gedreht, bis die Bedingung  $\bar{w}=0$  erfüllt ist.

Diese Doppelrotation führt zu einem Koordinatensystem, das in der y-z-Ebene nicht festgelegt ist. McMILLEN (1988) schlägt für Messungen über einer Landoberfläche eine weitere Rotation vor, wodurch das resultierende Koordinatensystem eindeutig festgelegt wird. Falls die mittlere Windrichtung höhenunabhängig ist, sollte keine Korrelation zwischen der lateralen und der vertikalen Windkomponente auftreten. Das Koordinatensystem wird deshalb um die x-Achse gedreht, bis die Bedingung  $\overline{v'w'} = 0$  erfüllt ist. Diese dritte Rotation führt jedoch in vielen Situationen zu unrealistischen Rotationswinkeln und wird daher nur selten verwendet.

Einen methodisch völlig anderen Ansatz der Koordinatenrotation beschreiben WILCZAK *et al.* (2001). Während in der klassischen Doppel- oder Dreifach-Rotation für jeden 30-min-Datensatz eine individuelle Neigungskorrektur bestimmt wird, ermittelt die sog. „Planar-Fit-Methode“ (PF) aus einer Vielzahl von 30-min-Datensätzen einen Neigungsfehler des Windsensors, der für alle Datensätze gleichermaßen gilt.

Die mittleren Windvektoren verschiedener 30-min-Intervalle definieren unterschiedliche Punkte im dreidimensionalen Koordinatensystem. Durch diese Punktmenge wird eine Ausgleichsebene gelegt, die den Neigungsfehler des Windsensors beschreibt, d.h. zur Korrektur muss die x-y-Ebene des ursprünglichen Koordinatensystems in die Ausgleichsebene gedreht werden. Die Ausgleichsebene durch  $n$  Datenpunkte kann durch multiple lineare Regression gewonnen werden, indem [2-19] minimiert wird:

$$P = \sum_n (\bar{w}_i - b_0 - b_1 \bar{u}_i - b_2 \bar{v}_i)^2 \quad [2-19]$$

$\bar{u}_i$ ,  $\bar{v}_i$  und  $\bar{w}_i$  sind dabei die mittleren Windkomponenten des Mittelungsintervalls  $i$ . Der Koeffizient  $b_0$  lässt sich als systematischer, gerätetechnischer Fehler der mittleren vertikalen Wind-

geschwindigkeit interpretieren. Die Koeffizienten  $b_1$  und  $b_2$  bestimmen dagegen eine Doppelrotationsmatrix, die die x-y-Ebene des ursprünglichen Koordinatensystems in die Ausgleichsebene dreht. Damit liegen die horizontalen Windkomponenten in der Ebene der mittleren Strömungslinien. Anschließend kann für jeden einzelnen Datensatz eine Rotation durchgeführt werden, um die x-Achse für jeden Datensatz in die mittlere Windrichtung zu drehen.

Die verschiedenen Rotationsverfahren bieten je nach Anwendungsgebiet einige Vor- und Nachteile, die in der Literatur ausgiebig diskutiert werden (FINNIGAN *et al.*, 2003). Ein wichtiger Vorteil

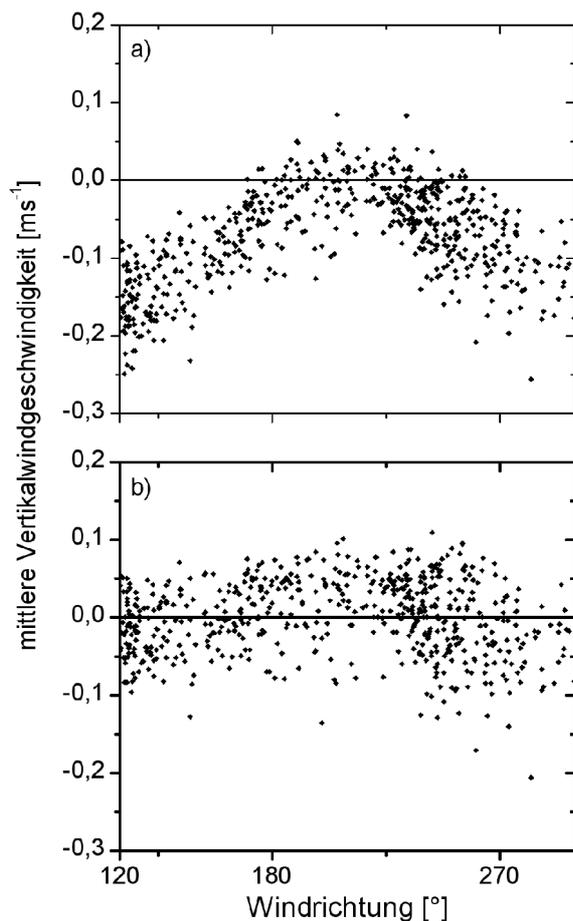


Abbildung 2.17: Mittlere Vertikalwindgeschwindigkeit als Funktion der Windrichtung a) vor der Koordinatenrotation und b) nach der PF-Koordinatenrotation im ungestörten Bereich zwischen  $120^\circ$  und  $300^\circ$ .

der PF ist die Möglichkeit, dass die vertikale Windkomponente für einzelne Mittelungsintervalle ungleich Null bleiben kann, während die klassischen Verfahren  $\bar{w}=0$  erzwingen. Die Annahme  $\bar{w}=0$  ist allerdings nicht immer gerechtfertigt, da beispielsweise durch Konvektion eine mittlere vertikale Bewegung erzeugt werden kann (FOKEN UND WICHURA, 1996). Auch die Konstruktion des Wind-Messgeräts kann die mittlere vertikale Windkomponente modifizieren (FOKEN, 1990). Darüber hinaus nutzt die PF-Methode viele Datensätze zur Bestimmung des Neigungswinkels, wodurch der Einfluss individueller Messfehler gegenüber den anderen Rotationsverfahren deutlich verringert ist. Allerdings muss während der Messung der gemeinsam betrachteten Datensätze der Standort und das Mess-System unverändert bleiben. Aus diesem Grund wurde die Planar-Fit-Methode getrennt für die BEWA-Feldexperimente 2001 und 2002 angewendet.

Zur Bestimmung der Rotationswinkel wurde das in [2-19] beschriebene Minimierungsproblem in ein Gleichungssystem übertragen und durch das Eliminationsverfahren nach Gauß-Jordan (GOLUB UND ORTEGA, 1996) gelöst. Die resultierenden Planar-Fit-Koeffizienten sind in Tabelle 2.8 zusammengestellt. Abbildung 2.17 zeigt die mittleren Vertikalwindkomponenten für das Jahr 2001 vor und nach der PF-Rotation in Abhängigkeit von der Windrichtung. Durch die PF-Koordinatenrotation verschwindet die Windrichtungsabhängigkeit des mittleren Vertikalwinds und die individuellen Datenpunkte streuen statistisch um den Nullwert. Dabei ist der Mittelwert aller  $\bar{w}$  nach der Rotation gleich Null. Die Turbulenzflüsse werden durch Anwendung der Koordinatenrotation verringert. In einem Vergleichszeitraum von 6 Tagen wurde der Partikeldepositionsfluss durch PF-Koordinatenrotation insgesamt um etwa 10 % verringert. Die klassische Doppel-Koordinatenrotation führte im selben Zeitraum zu einer Verringerung des Partikeldepositionsflusses um knapp 9 %.

der PF ist die Möglichkeit, dass die vertikale Windkomponente für einzelne Mittelungsintervalle ungleich Null bleiben kann, während die klassischen Verfahren  $\bar{w}=0$  erzwingen. Die Annahme  $\bar{w}=0$  ist allerdings nicht immer gerechtfertigt, da beispielsweise durch Konvektion eine mittlere vertikale Bewegung erzeugt werden kann (FOKEN UND WICHURA, 1996). Auch die Konstruktion des Wind-Messgeräts kann die mittlere vertikale Windkomponente modifizieren (FOKEN, 1990). Darüber hinaus nutzt die PF-Methode viele Datensätze zur Bestimmung des Neigungswinkels, wodurch der Einfluss individueller Messfehler gegenüber den anderen Rotationsverfahren deutlich verringert ist. Allerdings muss während der Messung der gemeinsam betrachteten Datensätze der Standort und das Mess-System unverändert bleiben. Aus diesem Grund wurde die Planar-Fit-Methode getrennt für die BEWA-Feldexperimente 2001 und 2002 angewendet.

Zur Bestimmung der Rotationswinkel wurde das in [2-19] beschriebene Minimierungsproblem in ein Gleichungssystem übertragen und durch das Eliminationsverfahren nach Gauß-Jordan (GOLUB UND ORTEGA, 1996)

Tabelle 2.8: Koeffizienten (vgl. [2-19]) zur Planar-Fit-Koordinatenrotation der Turbulenzmessungen des Partikelfluss-Systems und Zahl der Datensätze  $n$  zur Ermittlung der Koeffizienten in den Jahren 2001 und 2002.

PF	2001	2002
n	581	390
$b_0$	-0,1118	-0,0787
$b_1$	-0,0298	-0,0584
$b_2$	-0,0219	-0,0653

### 2.3.2.5 Spektralanalyse

Die atmosphärische Turbulenz ist aus Turbulenzelementen unterschiedlicher Größe zusammengesetzt, die alle einen Beitrag zur turbulenten kinetischen Energie leisten. Diese Vorstellung beschreibt eine gewisse Struktur in der turbulenten Strömung. Um Aussagen zur räumlichen Struktur der Turbulenzelemente machen zu können, wird angenommen, dass Turbulenzelemente, die sich selbst nicht verändern, durch den mittleren Wind im Raum bewegt werden („Taylor-Hypothese“). Ist diese Annahme gerechtfertigt, so kann aus zeitlich aufeinander folgenden Messungen an einem einzelnen Messpunkt ein Bild von der räumlichen Verteilung der „gefrorenen“ Turbulenzelemente gewonnen werden. Zugleich ist ein Zusammenhang zwischen der Größe eines Turbulenzelements und der entsprechenden Frequenz im Turbulenzspektrum hergestellt. Die Betrachtungen in diesem Abschnitt folgen den Ausführungen von KAIMAL UND FINNIGAN (1994).

Die atmosphärische Turbulenz ist ein stochastischer Prozess, der sich aus der Analyse von Realisierungen dieses Zufallsprozesses statistisch beschreiben lässt. Für stationäre Zufallsprozesse (deren statistische Eigenschaften zeitlich invariant sind) können Messreihen als Realisierung des Zufallsprozesses in der Zeitdomäne und in der Frequenzdomäne betrachtet werden. Turbulente Zeitreihen zeigen eine der Turbulenzstruktur entsprechende Autokorrelation, d.h. aufeinander folgende Messwerte, die Eigenschaften eines einzelnen Turbulenzelements beschreiben, sind nicht völlig unabhängig voneinander. Der Übergang von der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne erlaubt es, den Beitrag unterschiedlicher Frequenzen (bzw. unterschiedlich großer Turbulenzelemente) zur gesamten turbulenten kinetischen Energie zu analysieren. Mathematisch erfolgt dieser Übergang durch die Anwendung einer Fast-Fourier-Transformation (FFT) auf die Autokorrelationsfunktion einer atmosphärischen Zeitreihe  $x(t)$ . Das resultierende Energiespektrum  $S_x(f)$  der Zeitreihe  $x(t)$  ist eine Funktion der Frequenz  $f$  und beschreibt den Beitrag der einzelnen Frequenzbereiche (Turbulenzelemente) zur Varianz der ursprünglichen Zeitreihe. Im Allgemeinen wird nur die positive Hälfte des Energiespektrums (engl. *one-sided power spectrum*) betrachtet. Das positive Integral des Energiespektrums  $S_x$  entspricht also der Gesamtvarianz  $\sigma_x^2$  der untersuchten Zeitreihe  $x(t)$ :

$$\int_0^{\infty} S_x(f) df = \sigma_x^2 \quad [2-20]$$

Aus den Fourier-Komponenten zweier unterschiedlicher atmosphärischer Zeitreihen  $x(t)$  und  $y(t)$  lässt sich das Kreuzspektrum bestimmen, eine komplexe Funktion der Frequenz  $f$ , deren realer Teil als Kospektrum (Wirkspektrum) und deren imaginärer Teil als Quadraturpektrum (Blindspektrum) bezeichnet wird. Das Integral des Kospektrums  $C_{xy}$  entspricht der Kovarianz der Variablen  $x$  und  $y$ :

$$\int_0^{\infty} C_{xy}(f) df = \overline{x'y'} \quad [2-21]$$

Somit enthält das Kospektrum die Information, welchen Beitrag ein bestimmter Frequenzbereich zum turbulenten Fluss leistet.

Turbulente Energiespektren können schematisch in drei Bereiche unterteilt werden. Der energie-reiche Bereich (engl. *energy-containing range*) umfasst die großen, niederfrequenten Turbulenzelemente, welche den Hauptteil der Turbulenzenergie tragen. Die Energie wird hier durch Auftriebs- und Scherungsprozesse bereitgestellt. Im sich anschließenden Inertialbereich (engl. *inertial subrange*) wird weder Energie erzeugt, noch geht Energie verloren. In diesem Spektralbereich wird Energie in einem Kaskadenprozess von größeren zu immer kleineren Turbulenzelementen weitergegeben. Die spektrale Dichte lässt sich in diesem Bereich durch eine Potenzfunktion der Frequenz beschreiben, die in doppel-logarithmischer Darstellung einen linearen Abfall des Spektrums mit der Steigung  $-5/3$  (bzw.  $-2/3$  für frequenzgewichtete Spektraldichten) beschreibt. Dieses Verhalten wurde von Kolmogorov mit Hilfe einer Dimensionsanalyse theoretisch untersucht und später vielfach experimentell belegt. Auch die theoretische Bestimmung von Modellspektren (KAIMAL *et al.*, 1972) basiert auf diesem Verhalten. Schließlich wird die turbulente kinetische Energie im Dissipationsbereich (engl. *dissipation range*) in thermische Energie umgewandelt. In diesem hochfrequenten Bereich sind die Turbulenzelemente klein genug, um ihre kinetische Energie aufgrund der Viskosität der Luft als Wärme zu verlieren. In der atmosphärischen Grenzschicht lässt sich die Form von Energie- und Kospektren nach geeigneter Skalierung allein als Funktion der atmosphärischen Stabilität beschreiben. Die Formen von Energie- und Kospektren verschiedener atmosphärischer Variablen sind demnach ähnlich. Um diese Ähnlichkeit auch bei unterschiedlichen Messbedingungen zu erhalten, wird die spektrale Dichte nicht gegen die gemessene natürliche Frequenz  $f$ , sondern gegen eine mit der aerodynamischen Höhe  $z$  und der mittleren Windgeschwindigkeit  $u$  normierte Frequenz  $n$ ,

$$n = f \frac{z}{u} \quad [2-22],$$

aufgetragen. Die Ähnlichkeitsbeziehungen ermöglichen einen direkten Vergleich von Spektren, die bei unterschiedlichen Messbedingungen gewonnen wurden.

Zur Darstellung von Energie- und Kospektren existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Möglichkeiten, die jeweils eine besondere Analyse der Spektren erlauben (STULL, 1999). Um atmosphärische Turbulenzspektren zu vergleichen, wird die spektrale bzw. kospektrale Energiedichte mit der Frequenz gewichtet,  $nS_x(n)$  bzw.  $nC_{xy}(n)$ . Die frequenzgewichtete Energiedichte  $nS_x(n)$  kann dann mit der Varianz  $\sigma_x^2$  skaliert werden. Entsprechend lässt sich  $nC_{xy}(n)$  mit der Kovarianz  $\overline{x'y'}$  skalieren. So können Ähnlichkeitsbeziehungen zwischen den Spektren unterschiedlicher atmosphärischer Variablen wie z.B. Vertikalwind, Temperatur oder Konzentration einer Stoffbeimengung untersucht werden. Im doppel-logarithmischen Diagramm erscheinen exponentielle Beziehungen zwischen  $nS_x(n)$  bzw.  $nC_{xy}(n)$  und der normierten Frequenz  $n$  als Geraden. In Abbildung 2.18 sind beispielhaft Energiespektren des Vertikalwinds, der akustischen Temperatur sowie der CPC- und UCPC-Partikelkonzentrationen dargestellt. Das Energiespektrum des Vertikalwinds  $w$  zeigt in der doppel-logarithmischen Darstellung den erwarteten linearen Abfall in der „inertial subrange“ mit einer Steigung von  $-2/3$ . Darüber hinaus ist ein wohl definiertes Maximum des Spektrums bei der normierten Frequenz  $n = 0,2$  zu finden. Ähnlich ideal sieht das

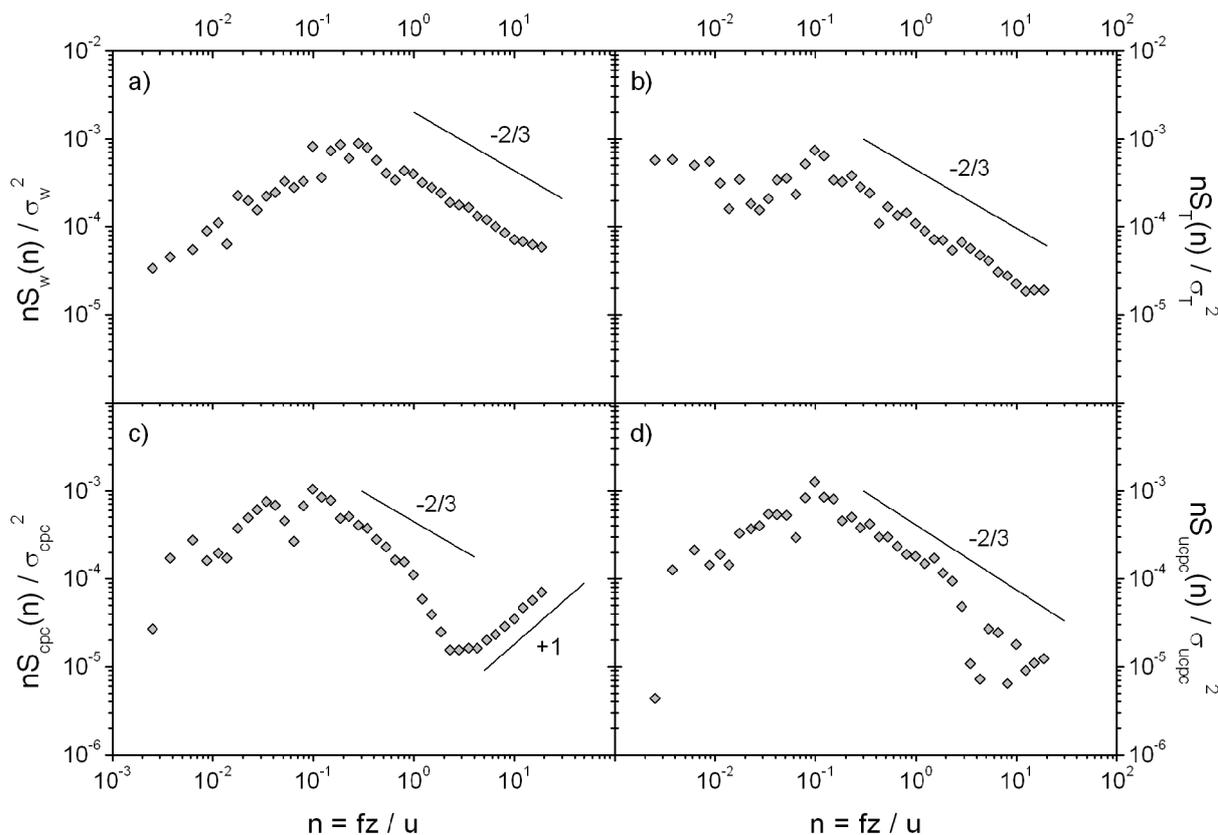


Abbildung 2.18: Energiespektren a) des Vertikalwinds  $w$ , b) der Temperatur  $T$ , c) der CPC-Partikelkonzentration und d) der UCPC-Partikelkonzentration am 02.08.01, 11:00 – 11:30 MEZ.

Temperatur-Spektrum aus, mit einem linearen Abfall der Kurve in der „inertial subrange“ und einem Maximum bei etwa  $n = 0,1$ . Allerdings nimmt das Spektrum zu den niedrigen Frequenzen hin nicht deutlich ab. Dies deutet auf einen niederfrequenten Trend in der Temperaturzeitreihe hin. Das Spektrum der CPC-Messung zeigt zwei auffällige, von der Idealform abweichende Merkmale. Zum einen fällt das Spektrum ab Frequenzen von etwa  $n = 1$  steiler ab als im Inertialbereich zu erwarten wäre. Zum anderen zeigt sich ab Frequenzen von etwa  $n = 2$  ein linearer Anstieg des Spektrums mit der Steigung  $+1$ . Der steilere Abfall wird durch ein gedämpftes Mess-Signal verursacht, während der lineare Anstieg auf Rauschen hinweist und mit der Ansprechzeit des Mess-Systems korrespondiert. Die UCPC-Messung besitzt meist Spektren, die dieses Rauschen nicht zeigen. Allerdings zeigt sich eine Störung des Spektrums ab Frequenzen von etwa  $n = 2$ . Diese steht mit großer Wahrscheinlichkeit im Zusammenhang mit der direkten Datenerfassung dieser Messreihe im Jahr 2001 und der relativ langen Partikelzuleitung. Diese Störung trat nach Umstellung des Leitungssystems und der Datenerfassung im Jahr 2002 nicht mehr auf. Die genaue Ursache der Störung konnte nicht rekonstruiert werden. Allerdings ist es möglich, die Auswirkungen der genannten Störungen auf die Flussbestimmung durch Analyse der Kospektren der Messgrößen zusammen mit dem Vertikalwind abzuschätzen. Die Kospektren von Temperatur- und Partikelkonzentrationsmessungen zusammen mit dem Vertikalwind in Abbildung 2.19 zeigen alle im Inertialbereich einen charakteristischen linearen Abfall mit der Steigung  $-4/3$ . Schwarze Dreiecke stellen einen Emissionsbeitrag, graue Dreiecke einen Depositionsbeitrag zum Turbulenzfluss dar. Der Einfluss einer Störung des Energiespektrums zeigt sich im Kospektrum durch einen unregelmäßigen Wechsel der Flussrichtung in

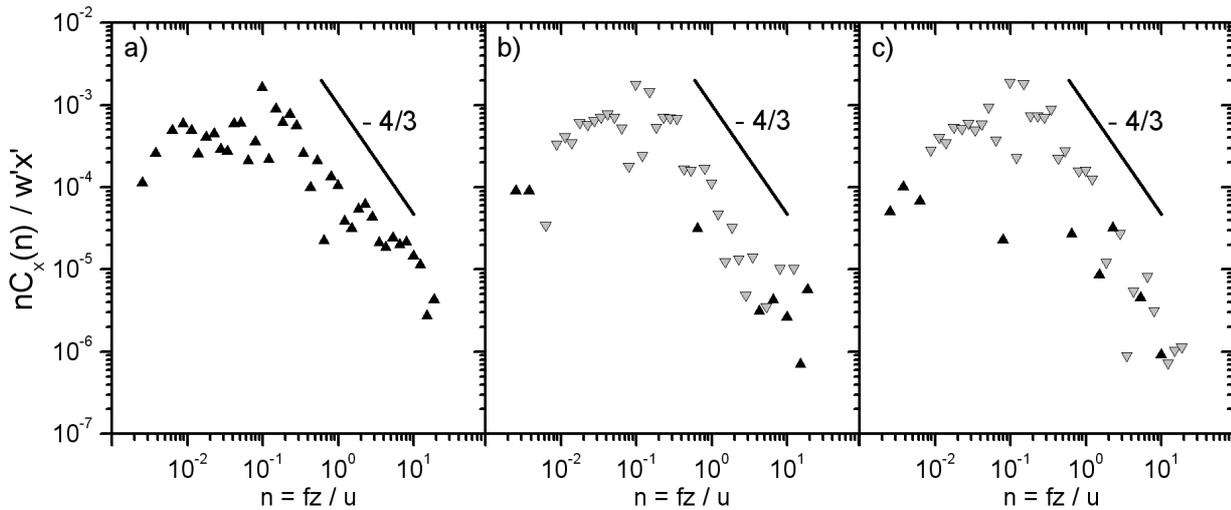


Abbildung 2.19: Kospektren des a) Auftriebsstroms, b) CPC-Partikelanzahlflusses und c) UCPC-Partikelanzahlflusses am 02.08.01, 11:00 – 11:30 MEZ. Schwarze Dreiecke zeigen einen von der Vegetation zur Atmosphäre gerichteten Fluss (Emission) an, graue Dreiecke einen Fluss aus der Atmosphäre zur Vegetation (Deposition).

Abhängigkeit von der Frequenz. Ein ungestörtes Spektrum lässt ein Kospektrum mit konstanter Flussrichtung erwarten, was insbesondere für die Temperatur, aber auch relativ gut für die Partikelkonzentrationen zutrifft. Insbesondere zeigt sich für die CPC-Messung, dass die Abweichung von der  $-2/3$ -Steigung im Frequenzband von  $1 < n < 2$  keine sichtbare Auswirkung auf die Flussbestimmung hat. Das Signalrauschen bei höheren Frequenzen resultiert in wechselnden Flussrichtungen, allerdings bei absolut sehr niedrigen Beiträgen, so dass die Flussbestimmung hierdurch kaum beeinflusst wird. Auch das Kospektrum der UCPC-Messung weist auf eine gute

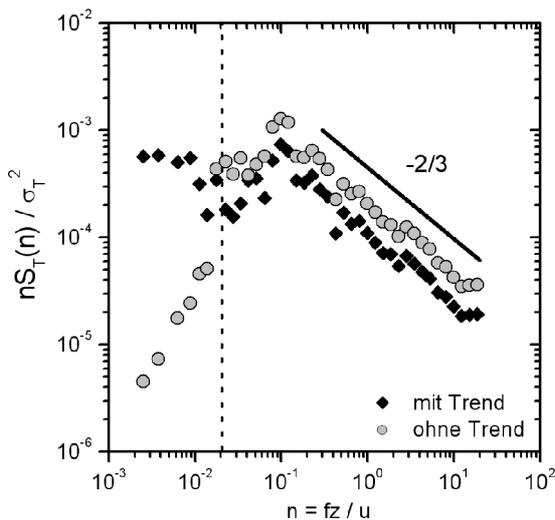


Abbildung 2.20: Energiespektrum der akustischen Temperatur mit Trend (schwarz) und ohne Trend (grau) am 02.08.01, 11:00 bis 11:30 MEZ.

Qualität der Partikelflussmessung hin. Die Entfernung von Trends der Zeitreihe (vgl. Kapitel 2.3.2.3) verändert das Energiespektrum der behandelten Zeitreihe. In Abbildung 2.20 sind die Energiespektren einer originalen Temperaturzeitreihe und einer enttrenteten Temperaturzeitreihe dargestellt. Es wurde ein Moving-Average-Filter mit einem Zeitfenster von 200 s angewandt. Die Frequenz, die diesem Zeitfenster entspricht, ist durch die vertikale gestrichelte Linie markiert. Erwartungsgemäß wird die spektrale Dichte im niederfrequenten Bereich verringert. Die normierte Darstellung in Abbildung 2.20 erfordert zum Ausgleich eine Anhebung der Spektraldichte bei höheren Frequenzen. Die Spektralform ändert sich jedoch nur unterhalb der Frequenz, die durch das gewählte Zeitfenster definiert ist.

### 2.3.2.6 Fluktuationsdämpfung

Die direkte Eddy-Kovarianz-Messung von Partikelströmen ist durch eine Dämpfung des Messsignals bei hohen Frequenzen limitiert. Die Messfrequenz und die Ansprechzeit der eingesetzten Sensoren bestimmen das kleinste auflösbare Turbulenzelement. Diese Eigenschaften werden durch (1) die zeitliche Auflösung des Datenerfassungssystems, (2) die Erfassungsrate des Ultraschallanemometers, (3) die Zeitkonstante des Partikelzählers und (4) Fluktuationsdämpfungen im Leitungssystem bestimmt.

Das Design eines ausreichend schnellen Datenerfassungssystems ist mit Hilfe der heutigen leistungsfähigen Rechnergeneration problemlos möglich. Ebenso ist die Erfassungsrate moderner Ultraschallanemometer mehr als ausreichend für Messungen mit einer zeitlichen Auflösung von 10 Hz oder 20 Hz. Eine ausreichend schnelle Messung der Partikelanzahlkonzentrationen ist dagegen nur bedingt möglich, da die Zeitkonstanten der heute kommerziell verfügbaren Kondensationspartikelzähler um 1 s liegen. Hinzu kommen Fluktuationsdämpfungen in den Probenahmeleitungen. Beim Transport einer Aerosolprobe durch eine Leitung werden Fluktuationen der Partikelkonzentration mit zunehmender Leitungslänge und Frequenz immer stärker gedämpft. Diese Dämpfung wird zum einen durch die Ausbildung eines radialen Geschwindigkeitsprofils (Variation der Geschwindigkeit im Rohrquerschnitt) und zum anderen durch laterale Diffusion verursacht. Darüber hinaus verändern eventuelle Interaktionen zwischen den transportierten Partikeln und der Leitungswand die am Ende der Probenahme gemessenen Konzentrationsfluktuationen. Zur Abschätzung der Fluktuationsdämpfung aufgrund der differentiellen Advektion und der lateralen Diffusion existieren verschiedene Modellansätze und experimentelle Untersuchungen. Einen guten Überblick verschaffen die Arbeiten von LENSCHOW UND RAUPACH (1991) sowie MASSMAN (1991).

Für Eddy-Kovarianz-Messungen ist im Allgemeinen ein turbulentes Flussregime in den Probenahmeleitungen wünschenswert, da sich gegenüber dem laminaren Fall ein gleichmäßigeres Geschwindigkeitsprofil in der Leitung ausbildet (LENSCHOW UND RAUPACH, 1991). Dadurch werden Konzentrationsfluktuationen der untersuchten Substanz durch den Transport in der Leitung weniger stark gedämpft. Die Dämpfung durch Wandverluste ist im turbulenten

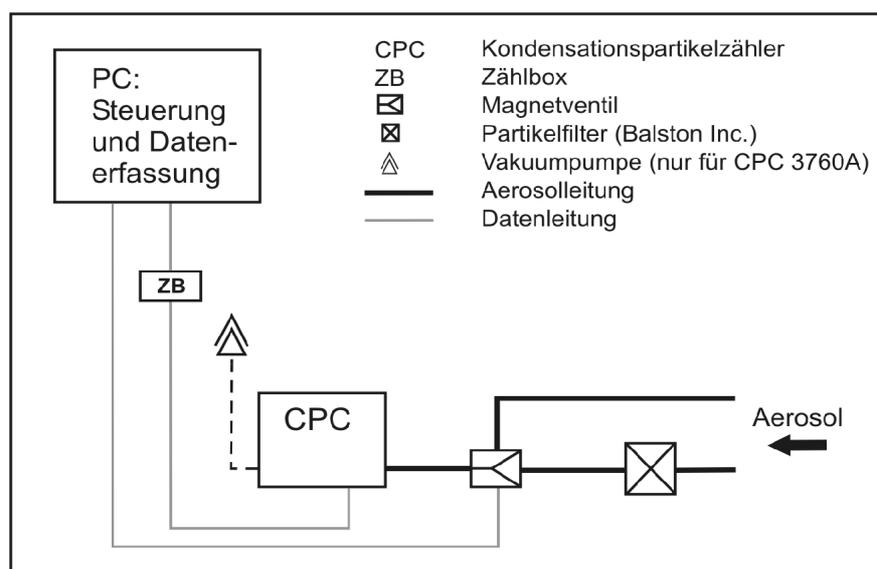


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung des Laborexperiments zur Ermittlung der Zeitkonstanten der verschiedenen Konfigurationen des Partikelfluss-Systems.

Regime erhöht, allerdings gleichmäßig über alle Frequenzen, so dass diese Dämpfung relativ einfach parametrisiert und korrigiert werden kann. Die stärkste Dämpfung ist im Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung zu erwarten (MASSMAN, 1991). Dieser Bereich sollte in jedem Fall vermieden werden. Für eine Abschätzung der Flussdämpfung ist es sinnvoll, die Partikelzuleitung als Teil des Partikelsensors zu betrachten. Der kombinierte Dämpfungseinfluss von Partikelzähler und Partikelleitung wurde in einem Laborexperiment bestimmt. Dazu war es zunächst notwendig, die Partikelzähler mit den unterschiedlichen Leitungskonfigurationen gemäß Tabelle 2.3 im Labor aufzubauen. Vor den Zuleitungen wurde ein schaltbares Zwei-Wege-Magnetventil angebracht, durch das dem Partikelzähler je nach Schaltung entweder Raumluft oder partikelfreie Luft (Balston-Filter, Lexington, MA, USA) zugeführt wurde (Abbildung 2.21). Die durch Ventilschaltung erzeugte, instantane Konzentrationsänderung (engl. *step change*) wird vom Partikelzähler nicht instantan, sondern verzögert wiedergegeben. Je stärker die Dämpfung der Konzentrationsänderung, desto länger dauert die Anpassung des Mess-Signals an das veränderte Konzentrationsniveau. Bei einer Änderung von Raumluft zu partikelfreier Luft kann das Abklingverhalten in der Konzentrationsmessung für Sensoren erster Ordnung nach DOEBELIN (1990) durch die exponentielle Funktion [2-23] parametrisiert werden:

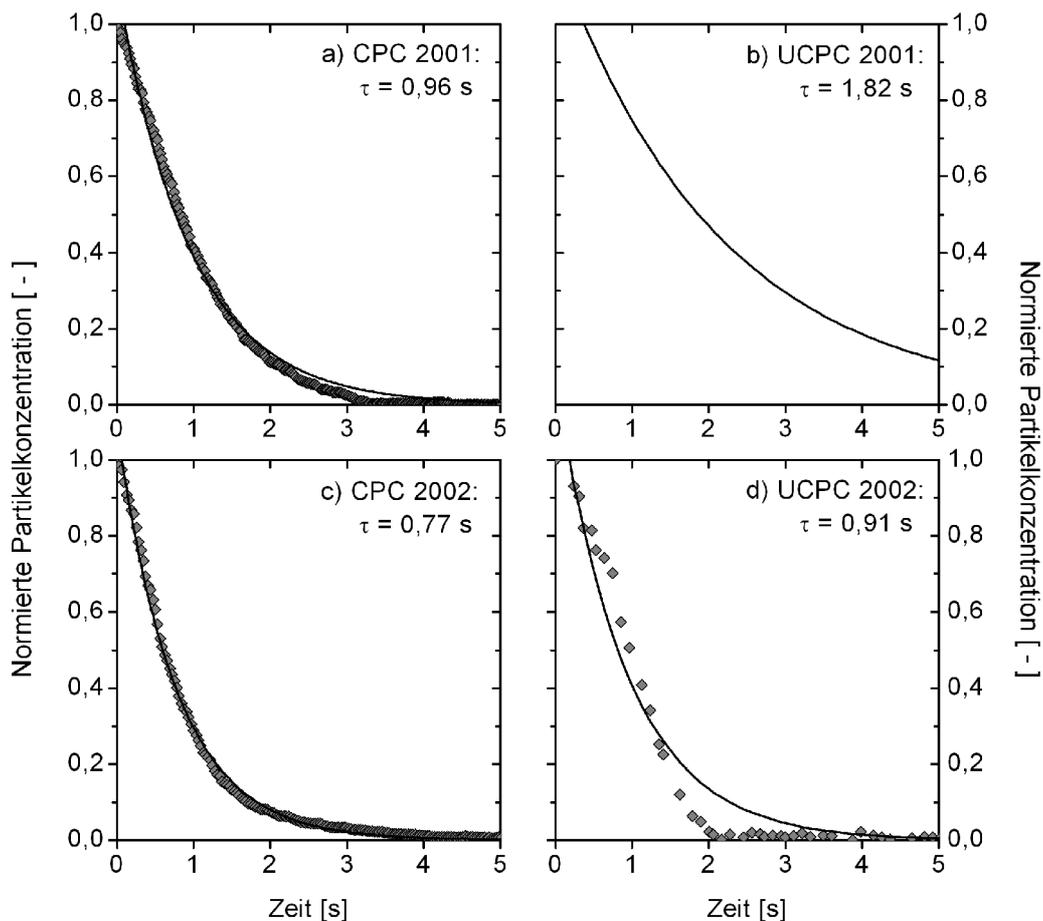


Abbildung 2.22: Experimentell ermittelte Abklingkurven (graue Symbole), Anpassung gemäß [2-23] (schwarze Linie) und Zeitkonstanten  $\tau$  der verschiedenen Konfigurationen des Partikelfluss-Systems: a) CPC-System 2001, b) UCPC-System 2001 (abgeschätzt), c) CPC-System 2002 und d) UCPC-System 2002.

$$\frac{c_o(t)}{c_i(t)} = f(t) = e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}} \quad [2-23]$$

mit	$c_o(t)$	Mess-Signal zum Zeitpunkt $t$ [für Partikel: $m^{-3}$ ],
	$c_i(t)$	tatsächliche Konzentration zum Zeitpunkt $t$ [für Partikel: $m^{-3}$ ],
	$t_0$	Zeitpunkt der Konzentrationsänderung [s],
	$\tau$	Abklingfaktor [s].

Der Abklingfaktor  $\tau$  entspricht der Zeitkonstante des Mess-Systems. Durch nichtlineare Anpassung dieser exponentiellen Funktion an die gemessene Abklingkurve mit Hilfe der Levenberg-Marquardt-Methode (PRESS *et al.*, 1992) wurden die individuellen Zeitkonstanten der eingesetzten System-Konfigurationen bestimmt. In Abbildung 2.22 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Das Abklingverhalten wurde jeweils durch zehnfache Wiederholung des Experiments und anschließender Mittelung der gemessenen Abklingkurven bestimmt. Die Leitungskonfiguration des UCPC-Systems im Jahr 2001 konnte im Labor nur unvollständig nachgebaut werden. Aus diesem Grund ist die Zeitkonstante für dieses Mess-System durch Untersuchung eines ähnlichen Aufbaus und Übertragung auf die tatsächlichen Verhältnisse abgeschätzt.

Bei Kenntnis der Zeitkonstante des Partikelzählers lässt sich der Einfluss der gedämpften Konzentrationsmessung auf die Bestimmung des turbulenten Flusses mit Hilfe einer analytischen Formel nach HORST (1997) korrigieren. Unter Annahme der Gültigkeit von [2-23] zur Beschreibung des Abklingverhaltens des Mess-Systems kann die Dämpfung der Flussmessung durch [2-24] abgeschätzt werden:

$$\frac{F_m}{F} = \frac{1}{1 + (2\pi n_{max} \tau \bar{u} z^{-1})^\alpha} \quad [2-24]$$

mit	$F_m$	Messwert des Turbulenzflusses [ $m^{-2} s^{-1}$ ],
	$F$	tatsächlicher Turbulenzfluss [ $m^{-2} s^{-1}$ ],
	$n_{max}$	normierte Frequenz der maximalen Kospektraldichte [ - ],
	$\tau$	Abklingfaktor [s],
	$\bar{u}$	mittlere Windgeschwindigkeit [ $m s^{-1}$ ],
	$z$	aerodynamische Höhe [m],
	$\alpha$	empirischer Faktor [ - ].

Das Maximum der kospektralen Dichte wurde gemäß HORST (1997) parametrisiert. Unter neutralen und labilen Bedingungen ( $z/L \leq 0$ ) gelten die Abschätzungen  $n_{max} = 0,085$  und  $\alpha = 7/8$ . Für stabile Bedingungen ( $z/L > 0$ ) wurde dagegen  $n_{max} = 2,0 - 1,915/(1 + 0,5 z/L)$  und  $\alpha = 1$  verwendet. In Tabelle 2.9 ist eine Statistik der Dämpfungskorrekturen für die vier unterschiedlichen Mess-Konfigurationen zusammengestellt.

Tabelle 2.9: Statistik der Dämpfungskorrekturen nach HORST (1997) für die verschiedenen Konfigurationen des Partikelfluss-Systems.

Korrektur [%]	CPC 2001	UCPC 2001	CPC 2002	UCPC 2002
Median	13,1	21,6	10,4	11,9
5 %-Perzentil	6,3	10,6	5,6	6,3
95 %-Perzentil	26,5	40,6	20,4	23,4

Die Korrektur der Flussmessungen lag typischerweise zwischen 10 % und 20 %. Die stärkste Flussschwächungskorrektur musste aufgrund der relativ langen Partikelzuleitung am UCPC-System des Jahres 2001 (Zeitkonstante 1,82 s) vorgenommen werden. Bei etwa 5 % dieser Messungen waren sogar Korrekturen von über 40 % notwendig. Typisch waren aber eher Korrekturen um 20 %. Im Jahre 2002 mussten sowohl am CPC- als auch am UCPC-System nur bei etwa 5 % der Messungen Korrekturen von mehr als 20 % vorgenommen werden.

Die analytische Formel nach HORST (1997) wurde aus einem theoretischen Vergleich der Kospektralformen von gedämpften und ungedämpften Turbulenzmessungen entwickelt. Dabei wurde ein vereinfachtes Modell der Kospektralform zugrunde gelegt. Weniger idealisierte Modellspektren erlauben zwar eine gründlichere Analyse der Signaldämpfung, allerdings nur bei Nutzung aufwändiger numerischer Integrationsverfahren (MOORE, 1986). Weitere mögliche Verfahren zur Korrektur von Fluktuationsdämpfungen (COE UND GALLAGHER, 1992; EUGSTER UND SENN, 1995, MASSMAN, 2000) wurden für die vorliegende Arbeit nicht berücksichtigt.

### 2.3.2.7 Qualitätskontrolle

Die Gültigkeit der Annahmen, die dem Eddy-Kovarianz-Verfahren zugrunde liegen, kann in realen Feldmessungen nur näherungsweise erreicht werden. Um die Anwendbarkeit des EC-Verfahrens objektiv abschätzen zu können, lassen sich verschiedene Qualitätskriterien durch geeignete Testverfahren überprüfen (FOKEN UND WICHURA, 1996). Zu den wichtigsten Qualitätskriterien zählen die Stationarität der untersuchten Zeitreihen, ein entwickeltes Turbulenzregime, Windrichtungen, die ein ungestörtes Anströmen zum Messgerät erlauben, sowie Datenvollständigkeit.

Zur ersten Kontrolle der Daten des Partikelfluss-Systems wurde eine Plausibilitätsüberprüfung der drei Windkomponenten  $u$ ,  $v$ ,  $w$  sowie der Temperatur und der CPC- und UCPC-Partikelanzahlkonzentrationen durchgeführt. Die verwendeten Plausibilitätsbereiche sind in Tabelle 2.10 zusammengestellt.

Tabelle 2.10: Plausibilitätsbereiche zur Überprüfung der Rohdaten des Partikelfluss-Systems: Windkomponenten  $u$ ,  $v$  und  $w$ , Temperatur  $T$  sowie Partikelanzahlkonzentrationen  $c_{CPC}$  und  $c_{UCPC}$ .

Parameter	$u$ [m s <sup>-1</sup> ]	$v$ [m s <sup>-1</sup> ]	$w$ [m s <sup>-1</sup> ]	$T$ [°C]	$c_{CPC}$ [cm <sup>-3</sup> ]	$c_{UCPC}$ [cm <sup>-3</sup> ]
Minimalwert	-15	-15	-5	0	100	100
Maximalwert	15	15	5	35	25000	75000

Der Bereich für die Horizontalwindkomponenten  $u$  und  $v$  wurde derart gewählt, dass Zeiträume mit besonders hohen Windgeschwindigkeiten erkannt und mit besonderer Sorgfalt betrachtet werden können. Die Vertikalwindgeschwindigkeit  $w$  ist im Allgemeinen deutlich geringer und bedarf deshalb eines engeren Plausibilitätsbereichs. Alle Messungen des Partikelanzahlflusses wurden in den Sommermonaten durchgeführt, so dass keine Temperaturen  $T$  unter 0 °C auftreten sollten. Die Obergrenze von 35 °C dient zum Erkennen von Hitzeperioden. Für die Partikelanzahlkonzentrationen  $c_{CPC}$  und  $c_{UCPC}$  wurde eine Untergrenze von 100 cm<sup>-3</sup> gewählt, was einer Reinflusssituation entspräche, die auch in ländlich geprägten Gebieten Mitteleuropas nicht zu erwarten ist. Die Obergrenzen der Partikelanzahlkonzentrationen entsprechen dagegen außerordentlich hohen Partikelbelastungen, die einer gesonderten Betrachtung bedürften. Einzelne Werte, die außerhalb der Plausibilitätsbereiche lagen oder fehlten, wurden durch den vorangehenden Messwert ersetzt. Mussten allerdings innerhalb eines 30-min-Intervalls mehr als 10 % der Werte ersetzt werden, so wurde der komplette 30-min-Datensatz verworfen.

Die Stationarität der Zeitreihen des Vertikalwinds und der CPC- bzw. UCPC-Partikelanzahlkonzentrationen wurde mit Hilfe des Stationaritätstests nach FOKEN UND WICHURA (1996) überprüft. Dazu wurde zunächst die Varianz innerhalb eines 30-min-Mittelungsintervalls und anschließend die Varianzen von sechs 5-min-Intervallen im selben Zeitraum bestimmt. Betrug die Abweichung des Mittelwerts der sechs 5-min-Varianzen von der 30-min-Varianz weniger als 30 %, so wurde die untersuchte Zeitreihe als stationär betrachtet und nicht verworfen. Nach Anwendung des 200-s-Moving-Average-Filters (vgl. Kap. 2.3.2.3) mussten insgesamt nur 4 instationäre Datensätze (0,2 %) verworfen werden. Durch die Entfernung der niederfrequenten Anteile wird auch ein Großteil der Instationaritäten entfernt, allerdings gleichzeitig die Anwendbarkeit der Reynold'schen Zerlegung limitiert. Der dadurch eingeführte Fehler ist jedoch vernachlässigbar (FOKEN *et al.*, 2003).

Der Entwicklungsgrad der atmosphärischen Turbulenz wurde anhand von zwei Kriterien abgeschätzt. Zunächst wurde die Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_*$  betrachtet und Datensätze mit  $u_* < 0,1 \text{ m s}^{-1}$  verworfen. Im Jahre 2001 mussten aufgrund dieses Kriteriums 7,9 % der Datensätze verworfen werden, im Jahr 2002 dagegen nur 2,9 % der Datensätze. Weiterhin wurde die Turbulenzentwicklung mit Hilfe der so genannten integralen Turbulenzcharakteristik (ITC) des Vertikalwinds (THOMAS, 2001) untersucht. Die integrale Turbulenzcharakteristik des Vertikalwinds ist eine Funktion der Stabilität und als Verhältnis der Standardabweichung des Vertikalwinds und der Schubspannungsgeschwindigkeit definiert:

$$\frac{\sigma_w}{u_*} = c_1 \cdot \left(\frac{z}{L}\right)^{c_2} \quad [2-25]$$

Die Koeffizienten  $c_1$  und  $c_2$  sind stabilitätsabhängig und für die ITC des Vertikalwinds in Tabelle 2.11 zusammengestellt.

*Tabelle 2.11: Koeffizienten der funktionalen Abhängigkeit der integralen Turbulenzcharakteristik des Vertikalwinds gemäß [2-25] (nach THOMAS, 2001).*

$z/L$	$c_1$	$c_2$
$z/L > 0,032$	2	0,125
$0,032 > z/L > -0,032$	1,3	0
$-0,032 > z/L$	2	0,125

Durch Vergleich der aus Messungen bestimmten linken Seite von [2-25] mit dem theoretischen Modell der rechten Seite von [2-25] lässt sich der Grad der Turbulenzentwicklung abschätzen. Nach FOKEN UND WICHURA (1996) weist eine Abweichung von weniger als 30 % auf ein gut entwickeltes Turbulenzregime hin. Im Jahr 2001 wurden 23,4 % der Messungen und im Jahr 2002 nur 6,0 % der Messungen aufgrund dieses Kriteriums verworfen.

Aus Kap. 2.3.2.4 geht hervor, dass bei nördlicher Anströmung durch die Konstruktion des Messturms eine Störung des Windfelds hervorgerufen wird. Diese Messungen sind demnach für die Bestimmung turbulenter Vertikalflüsse nicht zu verwenden. Durch Ausschluss der Windsektoren von  $0^\circ$  bis  $120^\circ$  und  $300^\circ$  bis  $360^\circ$  mussten im Jahr 2001 insgesamt 43,4 % der Daten und im Jahr 2002 insgesamt 33,7 % der Daten verworfen werden.

Weiterhin mussten Messungen bei unzuverlässigem Betrieb der Partikelzähler verworfen werden. Zu den Ursachen für gestörten Partikelzähler-Betrieb zählten Unterbrechungen durch Stromausfälle bzw. Befüllung mit Butanol sowie Schwankungen in der Stromversorgung, auf die insbesondere der UCPC 3025 empfindlich reagierte.

Insgesamt konnten 852 von 1615 erfassten 30-min-Intervallen (52,8 %) in die Datenauswertung einbezogen werden. Der größte Anteil des Datenausschlusses war auf die Einschränkung der Windrichtung zurückzuführen. In Abbildung 2.23 sind die Anteile der verworfenen und verwendeten Daten an den einzelnen Messtagen zusammengestellt.

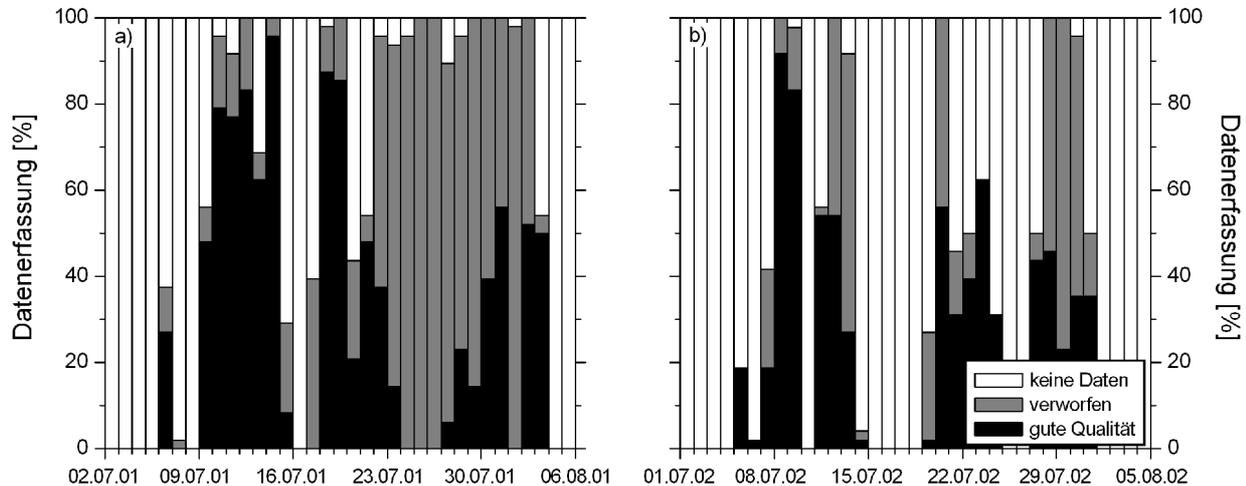


Abbildung 2.23: Anteile der Datenerfassung und Datenqualität des Partikelfluss-Systems an den einzelnen Tagen der BEWA-Feldexperimente a) 2001 und b) 2002.

### 2.3.2.8 Automatisierte Auswertung

Zur Auswertung der Eddy-Kovarianz-Messungen von Partikelflüssen wurde im Rahmen dieser Arbeit das Datenanalyse-Programm DANA entwickelt. Unter einer in VisualBasic erstellten Benutzeroberfläche können verschiedene Routinen zur Überprüfung und Auswertung der gesammelten Daten durchgeführt werden.

Die Analyse ist in drei Schritte aufgliedert. In einem ersten Schritt werden die im Binär-Format gespeicherten Rohdaten (Dateinamenserweiterung *.BIN*) in das ASCII-Format (American Standard Code for Information Interchange) umgewandelt und gegebenenfalls einer Vertikalwindkorrektur (vgl. Kap. 2.2.2.2) unterzogen. Die resultierenden Dateien werden mit der neuen Dateinamenserweiterung *.RAW* gekennzeichnet. In einem zweiten Schritt werden die Daten auf Plausibilität überprüft und die Zeitreihen mit Hilfe einer Kreuzkorrelation (vgl. Kap. 2.3.2.1) synchronisiert. Die kontrollierten Daten werden mit der Dateinamenserweiterung *.CKD* gekennzeichnet. Im letzten Schritt werden aus den kontrollierten Daten nach Trendentfernung und Koordinatenrotation der turbulente Impulsfluss, der Auftriebsstrom sowie die turbulenten Partikelanzahlflüsse bestimmt. Optional ist eine nutzerkonfigurierbare Qualitätskontrolle möglich. Die Resultate der Analyse werden in einer Datei mit der Dateinamenserweiterung *.FLX* gespeichert. Zur Kontrolle der durchgeführten Prozeduren werden im Verlauf der Analyse zwei Statusdateien erzeugt (*.STS* und *.ERR*). Jeder Analyseschritt ist unabhängig von den anderen Schritten durchführbar, so dass beispielsweise mit einmal kontrollierten Daten unterschiedliche Verfahren zur Trendentfernung oder Koordinatenrotation untersucht werden können. Eine schematische Übersicht des Programmablaufs ist in Anhang B enthalten.

### 2.3.2.9 Fehlerabschätzung

Die Bestimmung der Partikelanzahlflüsse ist mit Unsicherheiten behaftet, die sich durch verschiedene Fehlerabschätzungen quantifizieren lassen. In diesem Abschnitt werden die statistischen Unsicherheiten der ermittelten Partikelanzahlflüsse aufgrund der CPC-Zählstatistik sowie der Messunsicherheit des Ultraschallanemometers abgeschätzt. Eine detaillierte Herleitung dieser Fehlerabschätzungen findet sich in BUZORIUS *et al.* (2003a). Darüber hinaus wird der Einfluss von Dichte-Fluktuationen (WEBB *et al.*, 1980) auf den berechneten Partikelanzahlfluss abgeschätzt.

#### 2.3.2.9.1 Statistische Unsicherheit aufgrund der CPC-Zählstatistik

Bei geringen Partikelanzahlkonzentrationen und niedrigen Volumenflussraten ist die Partikelflussbestimmung aufgrund einer schlechten Zählstatistik mit Unsicherheiten behaftet. Diese statistische Unsicherheit,  $\partial F_{\text{count}}$ , lässt sich für jedes Mittelungsintervall durch [2-26] abschätzen:

$$\partial F_{\text{count}} \approx \frac{\sigma_w \cdot \bar{c}}{\sqrt{N}} \quad [2-26]$$

mit  $\sigma_w$  Standardabweichung der Vertikalwindgeschwindigkeit [ $\text{m s}^{-1}$ ],  
 $\bar{c}$  mittlere Partikelanzahlkonzentration [ $\text{m}^{-3}$ ],  
 $N$  Zahl der innerhalb des Mittelungsintervalls erfassten Partikel [ - ].

Durch Normierung der Unsicherheit mit der mittleren Partikelkonzentration erhält man eine Abschätzung der statistischen Unsicherheit der Depositionsgeschwindigkeit  $v_d$ ,

$$\partial v_d \approx \frac{\sigma_w}{\sqrt{N}} \quad [2-27].$$

Die Messung der Partikelanzahlkonzentrationen und -flüsse durch zwei Partikelzähler (bezeichnet mit Indizes 1 und 2) mit unterschiedlicher Detektionsgrenze  $D_{\text{min},1}$  bzw.  $D_{\text{min},2}$  erlaubt die Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit der Partikelfraktion im Bereich zwischen  $D_{\text{min},1}$  und  $D_{\text{min},2}$ . Die Unsicherheit der Bestimmung dieser Depositionsgeschwindigkeit ergibt sich aus

$$\partial v_d = \frac{\sqrt{\frac{\sigma_w^2 \cdot \bar{c}_1^2}{N_1} + \frac{\sigma_w^2 \cdot \bar{c}_2^2}{N_2}}}{\bar{c}_1 - \bar{c}_2} \quad [2-28].$$

#### 2.3.2.9.2 Statistische Unsicherheit aufgrund der Vertikalwindmessung

Neben dem Einfluss der Zählstatistik vermindert die statistische Unsicherheit der Vertikalwindmessung die Zuverlässigkeit der Partikelflussbestimmung. Mit zu Abschnitt 2.3.2.9.1 analogen Überlegungen kann diese Unsicherheit,  $\partial F_{\text{wind}}$ , durch [2-29] abgeschätzt werden. Die Unsicherheit der Vertikalwindmessung des verwendeten Ultraschallanemometers wird vom Hersteller mit  $0,05 \text{ m s}^{-1}$  angegeben (YOUNG, 2001). Durch Normierung von [2-29] mit der mittleren Partikelkonzentration ergibt sich bei einer Messfrequenz von 10 Hz und einem 30-min-Mittelungsintervall eine Unsicherheit der  $v_d$ -Bestimmung von  $\partial v_d = 0,37 \text{ mm s}^{-1}$ .

$$\partial F_{wind} = \sqrt{\frac{\bar{c}^2 \cdot \partial w^2}{f \cdot T}} \quad [2-29]$$

mit  $\partial w$  Unsicherheit der Vertikalwindmessung [ $m s^{-1}$ ],  
 $f$  Messfrequenz [ $s^{-1}$ ],  
 $T$  Länge des Messintervalls [s].

### 2.3.2.9.3 Einfluss von Dichte-Fluktuationen

Da die Partikelanzahlkonzentration  $c$  mit dem Partikelfluss-System bezogen auf ein Luftvolumen bestimmt wird, führen aufgrund des vertikalen Austauschs von fühlbarer Wärme und Wasserdampf (bzw. aufgrund des sensiblen und latenten Wärmestroms) auftretende Dichtefluktuationen der Luft zu scheinbaren Fluktuationen der Partikelanzahlkonzentration. Zur Berücksichtigung dieses scheinbaren Flussbeitrags wurde von WEBB *et al.* (1980) die folgende Korrektur eingeführt:

$$F = \overline{w'c'} + \bar{w}_{webb} \bar{c} \quad [2-30]$$

mit  $F$  tatsächlicher turbulenter Partikelanzahlfluss [ $m^2 s^{-1}$ ],  
 $w$  instantane Vertikalwindgeschwindigkeit [ $m s^{-1}$ ],  
 $c$  Partikelanzahlkonzentration [ $m^{-3}$ ],

und

$$\bar{w}_{webb} = \frac{M_a}{M_v} \cdot \frac{\overline{w' \rho_v'}}{\bar{\rho}_a} + \left(1 + \frac{M_a}{M_v} \frac{\bar{\rho}_v}{\bar{\rho}_a}\right) \frac{\overline{w' T'}}{\bar{T}} \quad [2-31],$$

mit  $\bar{w}_{webb}$  mittlere Vertikalwindgeschwindigkeit nach WEBB *et al.* (1980) [ $m s^{-1}$ ],  
 $M_a$  Molare Masse von trockener Luft [ $g mol^{-1}$ ],  
 $M_v$  Molare Masse von Wasserdampf [ $g mol^{-1}$ ],  
 $\rho_a$  Dichte von trockener Luft [ $g m^{-3}$ ],  
 $\rho_v$  Dichte von Wasserdampf [ $g m^{-3}$ ],  
 $T$  Lufttemperatur [K].

Die Korrektur der Dichtefluktuationen  $\Delta F$  entspricht demnach dem Produkt der mittleren Vertikalwindgeschwindigkeit  $\bar{w}_{webb}$  gemäß [2-31] und der mittleren Partikelanzahlkonzentration über das Mittelungsintervall,  $\bar{c}$ .

Der erste Summand der rechten Seite von [2-31] entspricht dem Dichteinfluss durch Wasserdampftransport. Dieser Summand variierte während der BEWA-Feldexperimente in einem Bereich von  $-7 \cdot 10^{-4}$  bis  $+7 \cdot 10^{-4} m s^{-1}$ , wobei 95 % der Messungen in einem Bereich von  $-5 \cdot 10^{-5}$  bis  $+2 \cdot 10^{-4} m s^{-1}$  lagen. Zusammen mit einer Partikelanzahlkonzentration von  $10\,000 cm^{-3}$  würde dies zu einer typischen Korrektur des Flusses von weniger als  $2 \cdot 10^6$  Partikel  $m^{-2} s^{-1}$  führen. Dies liegt in der Größenordnung der statistischen Unsicherheit der Partikelfluss-Messung aufgrund der CPC-Zählstatistik (Kap. 2.3.2.9.1) und deutlich unterhalb der beobachteten Partikelanzahlflüsse (vgl. Kap. 3.4.1.4)

Mit dem zweiten Summanden der rechten Seite von [2-31] werden Dichtefluktuationen aufgrund des fühlbaren Wärmetransports berücksichtigt. Diese Fluktuationen werden in den Probenahmeleitungen des Fluss-Systems weitgehend gedämpft, so dass dieser Term vernachlässigbar ist (RANNIK *et al.*, 1997).

## 2.3.3 Korrektur der Partikelanzahlkonzentrationen

### 2.3.3.1 Koinzidenz

Die optische Detektion einzelner Partikel ist bei hohen Partikelkonzentrationen limitiert. Bei einem definierten Probenfluss wird mit zunehmender Partikelkonzentration die Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Auftretens von zwei Partikeln im festen optischen Volumen (Koinzidenz) immer größer. Die dadurch erzeugten Detektionspeaks überlagern sich und werden als ein einzelner Peak gezählt. Eine Korrektur des Koinzidenzfehlers erfolgt nach TSI (1989) bzw. TSI (1998) durch folgenden statistischen Zusammenhang zwischen tatsächlicher und gemessener Partikelanzahlkonzentration:

$$N_a = N_i e^{N_i \cdot Q \cdot t_p} \quad [2-32]$$

mit	$N_a$	tatsächliche Partikelanzahlkonzentration [ $\text{m}^{-3}$ ],
	$N_i$	gemessene Partikelanzahlkonzentration [ $\text{m}^{-3}$ ],
	$Q$	Volumenflussrate durch den Detektor [ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ],
	$t_p$	effektive Aufenthaltszeit eines einzelnen Partikels im Detektionsvolumen [s].

Die Volumenflussraten und effektiven Aufenthaltszeiten einzelner Partikel im Detektor sind für die eingesetzten Partikelzähler in Tabelle 2.12 zusammengestellt.

Tabelle 2.12: Volumenflussrate  $Q$  und effektive Aufenthaltszeit  $t_p$  für die eingesetzten Kondensationspartikelzähler.

Messgerät	$Q$ [ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ]	$t_p$ [ $\mu\text{s}$ ]	Quelle
CPC 3760A	25	0,4	TSI (1998)
UCPC 3025	0,5	4	TSI (1989)

Für eine direkte Koinzidenzkorrektur kann  $N_a$  im Exponenten von [2-32] durch  $N_i$  approximiert werden:

$$N_a = N_i e^{N_i \cdot Q \cdot t_p} \quad [2-33]$$

Mit den Werten aus Tabelle 2.12 ergibt sich dann für den UCPC 3025

$$N_a = N_i e^{2 \cdot 10^{-6} \cdot N_i} \quad [2-34],$$

und für den CPC 3760A

$$N_a = N_i e^{1 \cdot 10^{-5} \cdot N_i} \quad [2-35].$$

Bei Partikelanzahlkonzentrationen von  $10\,000 \text{ cm}^{-3}$  folgt mit [2-34] bzw. [2-35] eine Koinzidenzkorrektur von ca. 2 % für den UCPC 3025 und ca. 10,5 % für den CPC 3760A.

### 2.3.3.2 Leitungsverluste

In den Probenahmeleitungen des Partikelfluss-Systems und des DMPS-Systems werden Partikel in Abhängigkeit von ihrer Größe, vom Strömungsregime und der Strömungsgeschwindigkeit, der Leitungslänge, dem Leitungsdurchmesser sowie dem Leitungsmaterial auf den Leitungswänden deponiert. Damit ist die Partikelanzahlkonzentration, die in den Partikelzähler gelangt, gegenüber

der tatsächlichen Konzentration verringert. In diesem Abschnitt werden die Leitungsverluste für das Partikelfluss-System abgeschätzt. Die Korrektur der Leitungsverluste des DMPS-Systems wurde am IfT Leipzig durchgeführt.

Um Partikelverluste in den Probenahmeleitungen aufgrund von elektrostatischer Aufladung gering zu halten, sollten metallische oder elektrisch leitende Materialien verwendet werden. Für den Aerosoltransport im Partikelfluss-System wurden deshalb Edelstahlrohre sowie ein leitfähiger Silikonschlauch (TSI Inc., St. Paul, MN, USA) verwendet.

Neben elektrostatischen Leitungsverlusten sollte die Partikeldeposition an der Leitungswand durch Diffusion und Sedimentation berücksichtigt werden. Zur Korrektur dieser Verluste wurden theoretische Durchlasseffizienzen für die verwendeten Leitungskonfigurationen (vgl. Tab. 2.3) bestimmt. Unter Berücksichtigung diffusiver Depositionsprozesse lässt sich die Durchlasseffizienz einer zylindrischen Leitung,  $\eta_d$ , nach WILLEKE UND BARON (1996) durch [2-36] und [2-37] abschätzen:

$$\eta_d = e^{-\xi Sh} \quad [2-36]$$

und

$$\xi = \frac{\pi D L}{Q} \quad [2-37],$$

mit    D    Partikeldiffusionskoeffizient [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ],  
       L    Länge der Leitung [m],  
       Q    Volumenflussrate durch die Leitung [ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ],  
       Sh    Sherwood-Zahl [-].

Die Sherwood-Zahl ist ein dimensionsloser Massentransferkoeffizient, der nach WILLEKE UND BARON (1996) parametrisiert wurde. Die theoretischen Durchlasseffizienzen gemäß [2-36] sind für die verwendeten Leitungskonfigurationen und verschiedene Partikeldurchmesser in Tabelle 2.13 zusammengestellt.

*Tabelle 2.13: Theoretische Durchlasseffizienzen [%] gemäß [2-36] für die Partikeldurchmesser 10, 100 und 1000 nm und die verschiedenen Konfigurationen des Partikelfluss-Systems.*

Partikeldurchmesser [nm]		10	100	1000
2001	CPC	90,72 %	99,45 %	99,94 %
	UCPC	72,40 %	98,11 %	99,79 %
2002	CPC	90,78 %	99,46 %	99,94 %
	UCPC	76,60 %	98,40 %	99,82 %

WILLEKE UND BARON (1996) geben für die Durchlasseffizienz einer zylindrischen Leitung unter Berücksichtigung von Sedimentationsverlusten,  $\eta_s$ , die folgenden Abschätzungen [2-38] und [2-39] an:

$$\eta_g = 1 - \frac{2}{\pi} [2\kappa \sqrt{(1-\kappa^{2/3})} - \kappa^{1/3} \sqrt{(1-\kappa^{2/3})} + \arcsin(\kappa^{1/3})] \quad [2-38]$$

und

$$\kappa = \frac{3}{4} \frac{L}{d} \frac{v}{u} \cos(\theta) \quad [2-39],$$

mit

- L Länge der Leitung [m],
- d innerer Durchmesser der Leitung [m],
- v Sedimentationsgeschwindigkeit (vgl. [3-20]) [m s<sup>-1</sup>],
- u mittlere Fließgeschwindigkeit [m s<sup>-1</sup>],
- θ Neigungswinkel der Leitung [°].

Aus [2-38] folgen die in Tabelle 2.14 enthaltenen theoretischen Durchlasseffizienzen bei verschiedenen Partikeldurchmessern.

Tabelle 2.14: Theoretische Durchlasseffizienzen [%] gemäß [2-38] für die Partikeldurchmesser 10, 100 und 1000 nm und die verschiedenen Konfigurationen des Partikelfluss-Systems.

Partikeldurchmesser [nm]		10	100	1000
2001	CPC	100,0 %	99,96 %	98,62 %
	UCPC	99,99 %	99,85 %	94,70 %
2002	CPC	100,0 %	99,99 %	99,64 %
	UCPC	100,0 %	99,95 %	98,18 %

Legt man eine mittlere Verteilung der Partikelpopulation mit etwa 40 % 10 nm-Partikeln, 58 % 100 nm-Partikeln und 2 % 1000 nm-Partikeln zugrunde, so können durch eine gewichtete Multiplikation der einzelnen Durchlasseffizienzen jeweils die Durchlasseffizienzen für das CPC- und das UCPC-System bestimmt werden (vgl. Tabelle 2.15).

Tabelle 2.15: Theoretische Durchlasseffizienzen [%] aufgrund der diffusiven Deposition DD, aufgrund der Sedimentation GS und aufgrund beider Prozesse für eine mittlere Größenverteilung der Partikelpopulation und die verschiedenen Konfigurationen des Partikelfluss-Systems.

Durchlasseffizienzen		DD	GS	Total
2001	CPC	95,97 %	99,95 %	95,92 %
	UCPC	87,86 %	99,80 %	87,69 %
2002	CPC	96,00 %	99,99 %	95,99 %
	UCPC	89,71 %	99,93 %	89,65 %

Zur Korrektur der Partikelverluste in den Probenahmeleitungen wurden die gemessenen Partikelanzahlkonzentrationen mit der entsprechenden reziproken Durchlasseffizienz aus Tabelle 2.15 multipliziert.

### 2.3.4 Feuchtekorrektur der Partikelgrößenverteilungen

Die Partikelgrößenverteilungen wurden mit dem DMPS-System durch Zugabe von trockener, partikelfreier Schleierluft unter kontrollierten Bedingungen bei einer relativen Luftfeuchte unter 10 % gemessen. Bei einer höheren relativen Luftfeuchte würden die Partikel durch Wasseraufnahme anwachsen und dadurch die tatsächliche „feuchte“ Größenverteilung zu größeren

Durchmessern verschoben. Um diese „feuchte“ Größenverteilung für die jeweils herrschende relative Luftfeuchte zu rekonstruieren, wurden zunächst für jede DMPS-Einzelmessung in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser  $D_p$  und der relativen Luftfeuchte rH empirische Feuchtwachstumsfaktoren GF gemäß [2-40] bestimmt:

$$GF = \left(1 - \frac{rH}{100}\right)^{-a(D_p) \cdot \frac{rH}{100}} \quad [2-40]$$

mit rH relative Feuchte [%],  
 $D_p$  Partikeldurchmesser [nm]  
 und

$$a(D_p) = (A_1 - A_2) \cdot \left(1 + \frac{D_p}{D_0}\right)^{-p} + A_2 \quad [2-41],$$

wobei  $A_1 = 0,097$ ,  $A_2 = 0,204$ ,  $D_0 = 118,9$  nm,  $p = 5,5826$  (NOWAK UND BIRMILLI, 2004).

Anschließend wurden die Partikeldurchmesser der 40 DMPS-Größenklassen mit den entsprechenden dimensionslosen Wachstumsfaktoren multipliziert. Die Vorschrift zur Bestimmung der Feuchtwachstumsfaktoren wurde im Thüringer Wald experimentell entwickelt (NOWAK UND BIRMILLI, 2004). Die Ähnlichkeit des Standorts mit dem Fichtelgebirge ermöglicht eine Anwendung von [2-40] und [2-41] auf die DMPS-Messungen der BEWA-Feldexperimente. Der maximale Feuchtwachstumsfaktor für den Zeitraum der BEWA-Messungen lag bei 2,02, der Median-Wert bei 1,16. Die Aerosolpartikel wären demnach unter den realen Feuchtebedingungen in der Hälfte der Messungen um maximal 16 % angewachsen.

### 2.3.5 Partikeldepositionsmodell

Zur Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit von Partikeln in Abhängigkeit von ihrer Größe existieren verschiedene Modellansätze, die häufig auf Windtunnelexperimenten basieren oder theoretische Parametrisierungen angenommener Depositionsmechanismen darstellen. Viele Partikeldepositionsmodelle gehen auf den Ansatz nach SLINN (1982) zurück. Ein Vergleich einiger dieser Modelle zeigte, dass gerade im Größenbereich zwischen 100 und 1000 nm Ø große Unterschiede und im Vergleich zu Messungen überwiegend deutlich geringere Depositionsgeschwindigkeiten zu finden sind (RUIJGROK *et al.*, 1995). Das Modell nach ZHANG *et al.* (2001) wurde basierend auf dieser Erkenntnis entwickelt und beschreibt gerade im Größenbereich < 1000 nm Ø experimentelle Beobachtungen deutlich besser als andere Modelle. Die Eingangsparameter für das Modell sind der Partikeldurchmesser  $D_p$  [m], die Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_*$  [ $m\ s^{-1}$ ], die Obukhov-Länge L [m], die Temperatur T [K] sowie die mittlere Windgeschwindigkeit  $\bar{u}$  [ $m\ s^{-1}$ ]. Eine Parametrisierung des Partikelwachstums in Abhängigkeit von der relativen Feuchte wurde im Modell nicht berücksichtigt. Um für jede Größenklasse des DMPS-Systems eine individuelle Partikeldepositions geschwindigkeit zu berechnen, wurden die Partikeldurchmesser der 40 Größenklassen des DMPS-Systems vorgegeben. Die Schubspannungsgeschwindigkeit und die Obukhov-Länge wurden jeweils für 30-min-Intervalle aus den Turbulenzmessungen bestimmt, Temperatur und Windgeschwindigkeit aus den BITÖK-Routinemessungen in 21 m Höhe entnommen. Die weiteren Modellparameter sind in Tabelle 2.16 zusammengestellt.

Tabelle 2.16: Zusammenstellung der Parameter des Partikeldepositionsmodells nach ZHANG *et al.* (2001) und der verwendeten Werte.

Parameter	Abkürzung	Einheit	Wert	Quelle
Partikeldichte	$\rho$	$\text{g m}^{-3}$	1,3	vgl. Kap 2.3.6
Erdbeschleunigung	$g$	$\text{m s}^{-2}$	9,81	SEINFELD UND PANDIS (1998)
Dynamische Viskosität bei 20 °C	$\mu$	$\text{g m}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-02}$	SEINFELD UND PANDIS (1998)
Kinematische Viskosität bei 20 °C	$\nu$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-05}$	SEINFELD UND PANDIS (1998)
mittlere freie Weglänge von Luft	$\lambda$	m	$6,5 \cdot 10^{-08}$	SEINFELD UND PANDIS (1998)
von-Kármán-Konstante	$\kappa$	-	0,4	FOKEN (2003b)
Boltzmann-Konstante	$k$	$\text{m}^2 \text{g s}^{-2} \text{K}^{-1}$	$1,381 \cdot 10^{-20}$	SEINFELD UND PANDIS (1998)
empirischer Impaktionsfaktor a	$a_{\text{im}}$	-	0,8	PETERS UND EIDEN (1992)
empirischer Impaktionsfaktor b	$b_{\text{im}}$	-	2	PETERS UND EIDEN (1992)
Referenzhöhe	$z$	m	10	vgl. Kap. 2.3.1
Rauhigkeitslänge	$z_0$	m	0,8	ZHANG <i>et al.</i> (2001)
empirische Diffusionsabhängigkeit	$\gamma$	-	0,67	SLINN (1982)
durchschnittlicher Nadeldurchmesser	$d_{\text{obst}}$	m	$1,5 \cdot 10^{-3}$	PETERS UND EIDEN (1992)
empirische Konstante zur Bestimmung des Oberflächenwiderstands	$\varepsilon_0$	-	3	ZHANG <i>et al.</i> (2001)

### 2.3.6 Partikelmassebestimmung

Zur Bestimmung der Partikelmasse aus der Partikelgrößenverteilung sind einige vereinfachende und idealisierende Annahmen zu treffen. So seien alle Partikel einer Größenklasse einheitlich groß mit einem Durchmesser  $D_p$ , der dem mittleren Durchmesser des Größenklassenbereichs entspricht. Außerdem seien alle Partikel kugelförmig, so dass sich ihr Volumen  $V_r$  durch

$$V_r = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot D_p^3 \quad [2-42],$$

berechnen lässt. Das Partikelvolumen  $V_i$  einer Größenklasse mit  $N_i$  Partikeln ergibt sich dann aus

$$V_i = N_i \cdot V_r \quad [2-43].$$

Nun muss eine einheitliche Dichte aller Partikel einer Größenklasse angenommen werden, so dass sich die Partikelmasse  $m_i$  als Produkt aus Partikelvolumen  $V_i$  und Partikeldichte  $\rho$  berechnen lässt:

$$m_i = \rho \cdot V_i \quad [2-44]$$

Für diese Arbeit wurde eine Dichte  $\rho = 1,3 \text{ g cm}^{-3}$  verwendet. Diese Abschätzung stellt einen Kompromiss zwischen der geringeren Dichte von organischen Partikelbestandteilen oder Wasser und der höheren Dichte von anorganischen Partikelkomponenten dar (ALLEN *et al.*, 2000).

### 2.3.7 Molekularkinetische Effekte

Das atmosphärische Aerosol umfasst Partikel von sehr unterschiedlicher Größe, beginnend bei einem Durchmesser von etwa 1 nm bis zu Größen von  $\sim 10 \mu\text{m}$ . Es ist leicht einzusehen, dass sich die physikalischen Eigenschaften und chemischen Wechselwirkungen der Partikel in

Abhängigkeit von ihrer Größe und den Eigenschaften des umgebenden Mediums erheblich verändern. Bei der Untersuchung von Prozessen des Partikelwachstums (Kap. 3.3.2) oder des turbulenten Austausches von Partikeln (Kap. 3.4) muss diese Größenabhängigkeit demnach berücksichtigt werden. Entscheidend für die Wechselwirkung eines Partikels mit umgebenden Gasmolekülen ist neben der Partikelgröße die sog. mittlere freie Weglänge des Gases, welche durch [2-45] abgeschätzt werden kann:

$$\lambda_z = 3 D_z \sqrt{\frac{\pi m_z}{8 k T}} \quad [2-45]$$

mit	$\lambda_z$	mittlere freie Weglänge des Gases z [m],
	$D_z$	molekulare Diffusivität des Gases z [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ],
	$m_z$	Masse eines Moleküls des Gases z [g],
	$k$	Boltzmann-Konstante [ $1,381 \cdot 10^{-20} \text{ g m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ],
	$T$	absolute Temperatur [K].

Die mittlere freie Weglänge beschreibt die durchschnittliche Wegstrecke, die ein Molekül zurücklegt, bevor es mit einem anderen Molekül zusammentrifft.

Das Verhältnis der mittleren freien Weglänge des kondensierenden Gases z,  $\lambda_z$ , zum Partikelradius r wird als Knudsen-Zahl, Kn, bezeichnet:

$$Kn = \frac{\lambda_z}{r} \quad [2-46]$$

Mit Hilfe der Knudsen-Zahl können drei Bereiche mit unterschiedlichem Partikelverhalten unterschieden werden. Im Kontinuumsbereich (engl. *continuum regime*) sind die Partikel sehr viel größer als die mittlere freie Weglänge der Moleküle, d.h.  $Kn \ll 1$ . Im Übergangsbereich (engl. *transition regime*) liegen die Partikel in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der umgebenden Gasmoleküle ( $Kn \approx 1$ ). Im molekular-kinetischen Bereich (engl. *free molecule regime*) sind die Partikel deutlich kleiner als die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle ( $Kn \gg 1$ ), so dass sich ein gasähnliches Verhalten einstellt und zur Beschreibung dieses Verhaltens verschiedene Korrekturen eingeführt werden müssen. Zwei im Rahmen dieser Arbeit wichtige Korrekturfaktoren werden kurz vorgestellt:

Ist das betrachtete Partikel im Verhältnis zur mittleren freien Weglänge der umgebenden Gasmoleküle klein, so ist die Fluid-Geschwindigkeit an der Oberfläche des Partikels nicht Null, wie es im Kontinuumsbereich angenommen werden kann. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wird bei der Betrachtung von Transportprozessen sehr kleiner Partikel die sog. Cunningham-Slip-Korrektur eingeführt. Der Korrekturfaktor  $C_C$  kann durch [2-47],

$$C_C = 1 + \frac{2\lambda}{D_p} \left[ 1,257 + 0,4 \exp\left(-\frac{1,1 D_p}{2\lambda}\right) \right] \quad [2-47],$$

mit	$\lambda$	mittlere freie Weglänge des umgebenden Mediums [m],
	$D_p$	Partikeldurchmesser [m],

abgeschätzt werden (SEINFELD UND PANDIS, 1998). Für große Partikel ab etwa 10  $\mu\text{m}$  Durchmesser kann  $C_C$  vernachlässigt werden, während  $C_C$  für kleinere Partikel näherungsweise proportional zu  $D_p^{-1}$  ist.

Zur Beschreibung des Massentransfers im Übergangsbereich zum molekularinetischen Regime ist ebenfalls eine Korrektur notwendig. In der vorliegenden Arbeit wurde der Korrekturfaktor  $\beta_M$  nach FUCHS UND SUTUGIN (1970) verwendet, der durch [2-48] ermittelt werden kann (SEINFELD UND PANDIS, 1998):

$$\beta_M = \frac{Kn + 1}{1 + 1,710 Kn + 1,333 Kn^2} \quad [2-48]$$

Diese Abschätzung der Massentransfer-Korrektur ist unter der Annahme eines Akkomodationskoeffizienten  $\alpha = 1$  gültig. Der sog. Akkomodationskoeffizient  $\alpha$  (engl. *sticking probability*, *accomodation coefficient*) gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Gasmolekül, das auf ein Partikel trifft, an diesem Partikel haften bleibt, wobei  $\alpha = 1$  im Allgemeinen eine gute Abschätzung ist (CLEMENT *et al.*, 1996).

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Das atmosphärische Aerosol ist ein Multiphasen-System und umfasst alle in der Atmosphäre dispergierten festen Teilchen und flüssigen Tröpfchen zusammen mit der sie umgebenden Luft (GRAEDEL UND CRUTZEN, 1994). Die Bedeutung der Partikel für die Atmosphäre ist vielfältig und betrifft Prozesse der Wolkenbildung, Strahlungsprozesse sowie den luftchemischen Wirkungskomplex im Allgemeinen. Durch vielfältige Quellen, Senken und Transformationsprozesse unterliegt die Partikelphase einem hochdynamischen atmosphärischen Kreislauf, zu dessen Beschreibung sowohl die physikalischen als auch die chemischen Eigenschaften der Aerosolpartikel betrachtet werden müssen. So treten Partikel in der Atmosphäre in unterschiedlichen Größen, Formen, Konzentrationen und Zusammensetzungen auf.

Im Folgenden werden Ergebnisse der Untersuchung des atmosphärischen Aerosols am Standort Waldstein dargestellt und diskutiert, die überwiegend im Rahmen der BEWA-Feldexperimente gewonnen wurden. Nach grundlegenden Ergebnissen zu Partikelanzahlkonzentrationen und Partikelgrößenverteilungen werden Beobachtungen zu Partikelneubildung und Partikelwachstum präsentiert. Daran schließt sich eine ausführliche Darstellung und Interpretation der gemessenen Partikelanzahlflüsse an. Nach Überlegungen zum Übergang von Partikelanzahl- zu Partikelmasseflüssen insbesondere im Hinblick auf partikuläre Stoffeinträge in Ökosysteme endet das Kapitel mit der Vorstellung eines Konzepts zur direkten Bestimmung des turbulenten Flusses individueller Partikelbestandteile. Jeder Abschnitt beginnt mit einer kurzen Einführung zur Definition wichtiger Begriffe und zur Darstellung des wissenschaftlichen Kenntnisstands. Auf dieser Grundlage werden die experimentellen und theoretischen Ergebnisse präsentiert und unter Einbeziehung der bekannten Arbeiten diskutiert.

#### 3.1 Partikelkonzentrationen

Die Wirksamkeit und Reaktivität atmosphärischer Aerosolpartikel ist durch ihre Art, Zahl und Größenverteilung bestimmt. Partikelanzahlkonzentrationen geben Auskunft über die Zahl der Partikel in einem Luftvolumen zu einem bestimmten Zeitpunkt. Diese Konzentration ist zeitlich und räumlich hochvariabel und reicht von etwa 100 Partikeln pro  $\text{cm}^3$  in sehr sauberer Luft bis zu  $10^8$  Partikeln pro  $\text{cm}^3$  in stark verschmutzter Luft (FINLAYSON-PITTS UND PITTS, 1999). Die Partikelzahl erlaubt ohne Kenntnis der Größenverteilung und chemischen Zusammensetzung der Partikelpopulation nur eine allgemeine Einschätzung der atmosphärischen Wirkungsweise des Aerosols. Allerdings lassen sich aus dem zeitlichen Verlauf der Partikelanzahlkonzentration wichtige Erkenntnisse zur zeitlichen und räumlichen Dynamik des Aerosols gewinnen. Neben der Partikelanzahlkonzentration ist die Partikelmassekonzentration von Bedeutung, die eine wichtige Kenngröße zur Abschätzung der Luftbelastung darstellt. Die Definition des  $\text{PM}_{10}$ -Standards (EPA, 1999) umfasst die Masse aller Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von weniger als  $10 \mu\text{m}$  und damit im Wesentlichen jene Partikel, die im Respirationssystem bis jenseits des Kehlkopfs gelangen. Analog werden  $\text{PM}_{2,5}$ - und  $\text{PM}_1$ -Werte (Masse aller Partikel bis  $2,5 \mu\text{m}$  bzw.  $1 \mu\text{m}$  Ø) definiert.

Hohe Partikelanzahlkonzentrationen sind beispielsweise an Meeresküsten im Brandungsbereich, in Wüstengebieten mit starker Winderosion sowie in Gebieten, in denen Partikelneubildung meteorologisch und lufthygienisch begünstigt ist, zu erwarten. Eine große Zahl an Partikeln ist allerdings nicht mit einer großen Partikelmasse gleichzusetzen, da die Masse der Partikel vom Volumen und von der chemischen Zusammensetzung der Partikel abhängt. So werden beispiels-

weise bei der Partikelneubildung in der Atmosphäre viele sehr kleine Partikel gebildet, die insgesamt nur einen geringen Teil zur Partikelmasse beitragen. Im Gegensatz dazu werden im Brandungsbereich der Meere durch den sog. „bubble burst“-Prozess eine Vielzahl an Seesalzp Partikeln freigesetzt, die einen erheblichen Teil der Partikelmasse bilden. Gleiches gilt für mineralische Partikel, die aus Wüsten ausgeblasen werden (BRASSEUR *et al.*, 2003). Typische Partikelanzahl- und massekonzentrationen sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

*Tabelle 3.1: Typische Partikelzahlen und -massen unterschiedlicher Aerosoltypen (aus SEINFELD UND PANDIS, 1998).*

Typ	Partikelzahl [cm <sup>-3</sup> ]	PM <sub>1</sub> [µg m <sup>-3</sup> ]	PM <sub>10</sub> [µg m <sup>-3</sup> ]
urban	10 <sup>5</sup> – 4·10 <sup>6</sup>	30 – 150	100 – 300
marin	100 – 400	1 – 4	10
ländlich	2 000 – 10 000	2,5 – 8	10 – 40
Reinluft	50 – 10 000	0,5 – 2,5	2 – 10

Im Rahmen der BEWA-Feldexperimente wurden insgesamt fünf Partikelzähler eingesetzt, deren Funktionsweise in Abschnitt 2.2.1 näher erläutert ist. Um den Einfluss des Fichtenwaldbestandes auf die Partikelanzahlkonzentration zu untersuchen, wurde im Jahre 2002 ein Partikelzähler zu Vergleichsmessungen im Bestand betrieben, während die übrigen Zähler als Bestandteile der Partikelfluss- und Partikelgrößenverteilungs-Systeme über dem Bestand eingesetzt wurden. Im Folgenden werden zunächst typische Partikelanzahlkonzentrationen über dem Bestand vorgestellt und Konzentrationen unterschiedlicher Partikelfraktionen der Gesamtpartikelkonzentration gegenübergestellt. Nach der Präsentation von Partikelmassekonzentrationen werden schließlich Partikelkonzentrationen über dem Bestand bzw. im Bestand verglichen und die Konsequenzen der beobachteten Unterschiede diskutiert.

### 3.1.1 Partikelanzahlkonzentrationen über dem Bestand

Über dem Bestand wurde die Partikelanzahlkonzentration mit drei unabhängigen Zähl-Systemen bestimmt, deren Messbereiche sich entsprechend Kapitel 2.2 unterscheiden. Während deutlich geringere Konzentrationen des CPC zu erwarten sind, sollten die Gesamtpartikelkonzentrationen des UCPC und des DMPS weitgehend übereinstimmen. Ein Vergleich der Partikelanzahlkonzentrationen dieser beiden Systeme ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Im Jahre 2001 liegen die DMPS-Konzentrationen gegenüber den UCPC-Konzentrationen im Allgemeinen etwas niedriger. Der Spearman'sche Rangkorrelationskoeffizient<sup>3</sup> zeigt mit einem Wert von  $R_s = 0,88$  eine gute relative Übereinstimmung der beiden Mess-Systeme an. Im Jahr 2002 ist diese Übereinstimmung mit einem Rangkorrelationskoeffizienten von  $R_s = 0,98$  noch besser zu bewerten. Im Gegensatz zum Jahr 2001 werden nun allerdings mit dem DMPS-System leicht höhere Partikelanzahlkonzentrationen im Vergleich zum UCPC-System bestimmt. Auch die CPC-Messungen zeigen im Vergleich mit den UCPC- und DMPS-Messungen einen sehr ähnlichen zeitlichen Verlauf bei allerdings deutlich niedrigeren Konzentrationswerten. Eine ausführliche Darstellung der Partikelanzahlkonzentrationen des CPC-, UCPC- und DMPS-Systems ist in Anhang C enthalten.

<sup>3</sup> Die untersuchten Datensätze sind nicht normalverteilt, so dass die Voraussetzungen zur Berechnung des Pearson'schen Korrelationskoeffizienten nicht erfüllt sind. In diesem Fall bietet sich der Rangkorrelationskoeffizient nach Spearman als Maß für den linearen Zusammenhang der Datensätze an (PRESS *et al.*, 1992).

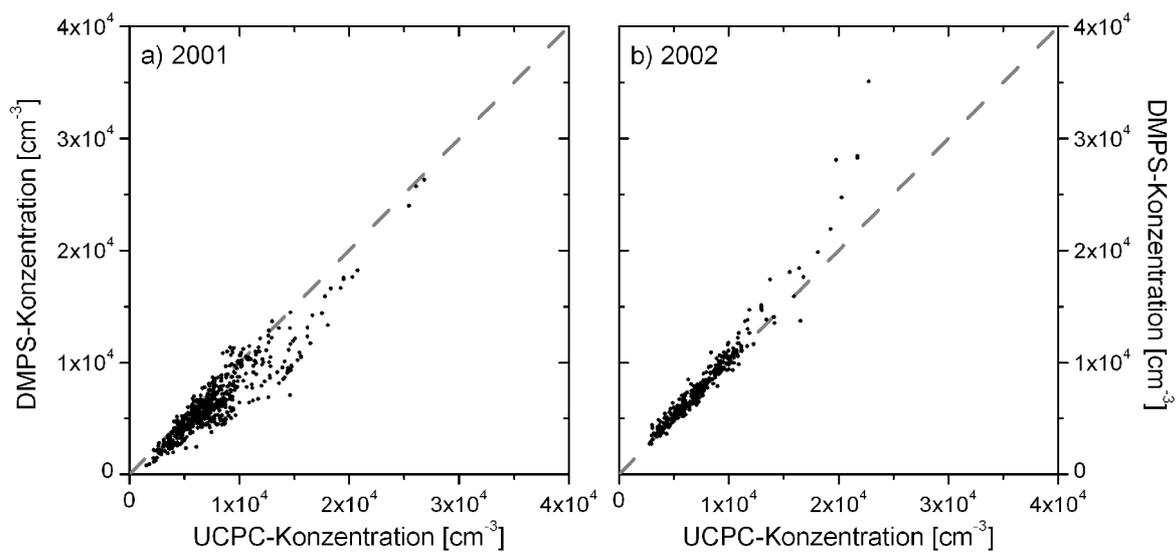


Abbildung 3.1: Vergleich der Partikelanzahlkonzentrationen des DMPS-Systems und des UCPC-Systems in den Jahren a) 2001 und b) 2002. Die 1:1-Linie ist grau dargestellt. Die Daten sind nicht normalverteilt auf dem 0,05-Signifikanzniveau (Kolmogorov-Smirnov-Test; PRESS et al., 1992).

Typische Partikelanzahlkonzentrationen während der BEWA-Feldexperimente sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt. Die Minimalwerte der Partikelanzahlkonzentration um  $1\,000\text{ cm}^{-3}$  zeigen an, dass am Standort ständig zumindest eine geringe Partikelbelastung vorhanden ist. Noch deutlicher wird dies, wenn man sich das 5 %-Perzentil mit Konzentrationen zwischen 2500 und 3500 Partikeln  $\text{cm}^{-3}$  betrachtet. Der Medianwert der Partikelanzahlkonzentrationen liegt zwischen 5 000 und 7 000 Partikel  $\text{cm}^{-3}$ . Diese Werte können als typische Hintergrundkonzentration am Standort bewertet werden. Die Spitzenwerte oberhalb des 95 %-Perzentils treten nur über wenige Stunden während einiger Extremereignisse auf, bei denen schließlich maximale Partikelzahlen von etwa 50 000 Partikeln  $\text{cm}^{-3}$  gemessen werden. Bei derartigen Ereignissen erhöhen sich die Partikelzahlen rasch um ein Vielfaches und nehmen auch ähnlich schnell wieder auf die typische Hintergrundkonzentration ab. Häufig zeigt sich ein ausgeprägter Tagesgang mit erhöhten Konzentrationen am Tage und einer relativ konstanten Hintergrundkonzentration in der Nacht. In Abbildung 3.2 ist dies für einen Zeitraum von vier Tagen anhand a) der Gesamtpartikelzahl sowie der Partikelkonzentration der Größenfraktionen b) von 3 – 50 nm Durchmesser und c) von 50 – 800 nm Durchmesser veranschaulicht. Die Tagesgänge der Gesamtpartikelzahl (a) und der Partikelfraktion von 3 – 50 nm  $\text{\O}$  (b) sind sich ähnlich, allerdings ist die Konzentration der Partikelfraktion von 3 – 50 nm  $\text{\O}$  nachts meist vernachlässigbar gering. Es fällt auf, dass der Tagesgang und auffällige Konzentrationsmuster der Gesamtpartikelkonzentration fast vollständig von den Partikeln bis 50 nm  $\text{\O}$  bestimmt werden, während die Partikelfraktion mit Durchmessern

Tabelle 3.2: Statistik der Partikelanzahlkonzentrationen für beide BEWA-Feldexperimente (30-min-Mittelwerte).

	CPC	UCPC	DMPS
Minimum	633	975	1637
5 %-Perzentil	2804	3549	2660
Median	5307	6902	6252
95 %-Perzentil	11140	15476	13586
Maximum	28910	48698	50349

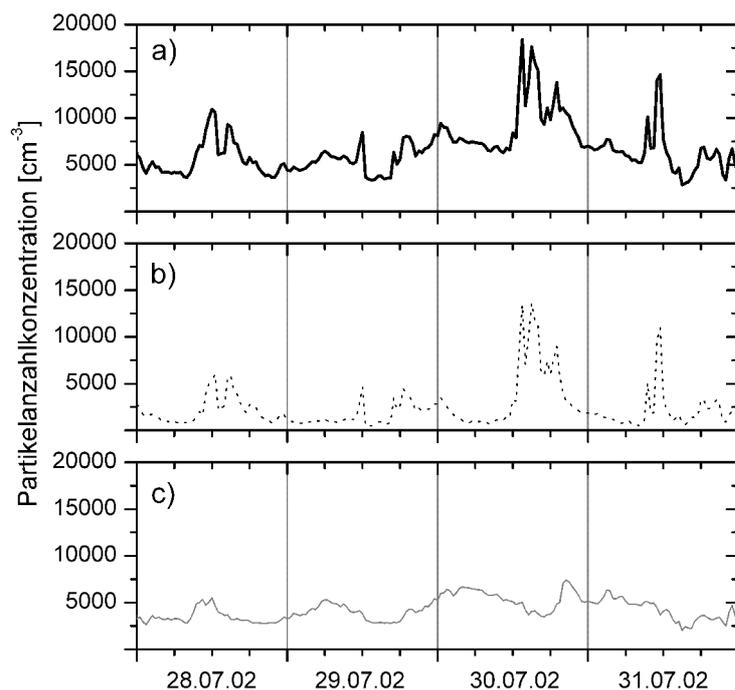


Abbildung 3.2: Zeitlicher Verlauf der Partikelanzahlkonzentrationen, 28.07.02 bis 31.07.02, in den Größenfraktionen a) 3 – 800 nm Ø, b) 3 – 50 nm Ø, c) 50 – 800 nm Ø (30-min-Mittelwerte).

verlauf ist der Einbruch der Partikelzahl um die Mittagsstunden. In Abbildung 3.2 ist dies am 29.07.02 über mehrere Stunden, an den übrigen Tagen nur kurzzeitig und weniger deutlich zu beobachten.

### 3.1.2 Massenkonzentration der feinen Partikel

Aus der Größenverteilung der Partikelanzahl kann die Partikelmasse im Größenbereich von 3 bis 800 nm Ø (bzw. 900 nm im Jahr 2001) abgeschätzt werden. Diese Masse wird in Analogie zur Definition des  $\text{PM}_{10}$ -Wertes als  $\text{PM}_{0,8}$  bzw.  $\text{PM}_{0,9}$  bezeichnet und typischen  $\text{PM}_1$ -Werten aus Tabelle 3.1 gegenübergestellt.

Um zu überprüfen, ob die idealisierenden Annahmen in Abschnitt 2.3.6 nicht zu stark vereinfacht sind, wird die berechnete Partikelmasse zunächst mit einer direkten Messung der Partikelmasse verglichen. Als Vergleichsgrundlage bieten sich größen aufgelöste Impaktormessungen an. Im Jahr 2002 wurden im Rahmen des BEWA-Feldexperimentes vom Leibniz-Institut für Troposphärenforschung (IfT Leipzig) Messungen mit Berner-Kaskadenimpaktoren durchgeführt und die Partikelmasse in fünf verschiedenen Größenfraktionen bestimmt. Täglich wurden von 10:00 bis 18:00 MEZ und von 22:00 bis 06:00 MEZ am nächsten Morgen zwei achtstündige Proben genommen (BRÜGGEMANN, 2004). Diese Daten sind für den angestrebten Vergleich mit der berechneten Partikelmasse hervorragend geeignet. Die Größenverteilungen wurden entsprechend des jeweiligen Zeitraums der Impaktorprobenahme gemittelt und gemäß Abschnitt 2.3.6 in  $\text{PM}_{0,8}$ -Werte umgewandelt. Der vom DMPS-System abgedeckte Bereich zwischen 3 und 800 nm Ø umfasst eine größere Partikelfraktion als die Summe der Impaktorstufen 1 - 2 (50 – 420 nm Ø), allerdings einen kleineren Bereich als die Summe der Impaktorstufen 1 - 3 (50 – 1200 nm Ø). Demnach sollte die berechnete Partikelmasse stets zwischen diesen beiden direkt gemessenen Werten liegen. In Abbildung 3.3a sind die berechneten und gemessenen Partikelmassen im zeitlichen Verlauf dargestellt. Man erkennt eine gute

> 50 nm (c) einen relativ konstanten bzw. langsam variierenden „Hintergrund“ bildet. Die Tagesgänge der beiden Partikelfraktionen laufen nicht parallel, sondern häufig gegensätzlich. Nach Spitzen der feinen Partikelfraktion steigt die Konzentration der größeren Partikel langsam an, nimmt dann wieder ab, bevor ein neuerlicher Anstieg der Feinpartikel folgt. So sind beispielsweise am 29.07.02 und am 30.07.02 relativ niedrige Konzentrationen der Fraktion von 50 – 800 nm Ø um die Mittagsstunden und hohe nächtliche Konzentrationen zu beobachten, während die Konzentration der Partikel von 3 – 50 nm Ø gegensätzlich verläuft. Ein weiteres häufig auftretendes Merkmal im Konzentrations-

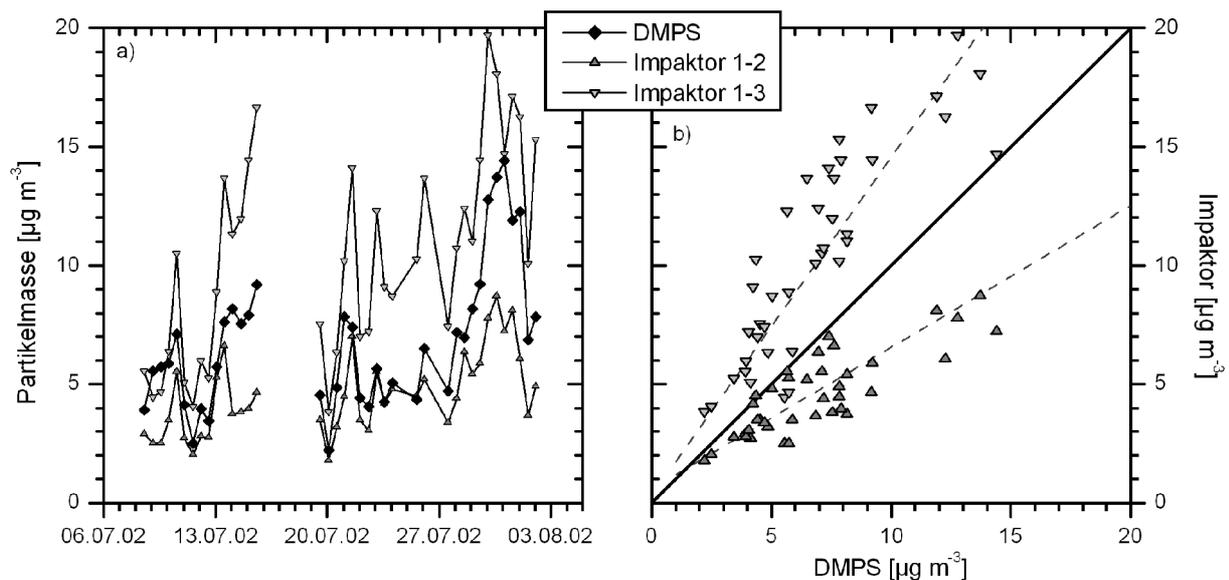


Abbildung 3.3: a) Zeitlicher Verlauf der gemessenen und berechneten Partikelmassekonzentrationen, Feldexperiment 2002. b) Vergleich der gemessenen und berechneten Partikelmassekonzentrationen 2002. Die Datenreihen sind log-normalverteilt auf dem 0,05-Signifikanzniveau (Kolmogorov-Smirnov-Test; PRESS et al., 1992).

Übereinstimmung des relativen Kurvenverlaufs. Wie erwartet liegt der berechnete Wert der Partikelmasse generell zwischen den direkt gemessenen Werten. Im rechten Teil der Grafik ist die berechnete Partikelmasse (DMPS) gegen die direkt gemessene Partikelmasse (Impaktor) aufgetragen. Im Vergleich der DMPS-Messung gegen die Impaktorstufen 1 - 2 liegen die Datenpunkte unterhalb der durchgezogenen 1 : 1-Linie, während die Datenpunkte des Vergleichs mit den Impaktorstufen 1 - 3 oberhalb der 1 : 1-Linie liegen. Dieses Verhalten spiegelt die etwas höhere Masse der Stufen 1 - 3 und die etwas niedrigere Masse der Stufen 1 - 2 im Vergleich zur berechneten Masse wider. Die geringe Streuung der Punkte um die gestrichelt dargestellten Regressionsgeraden weist mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0,69$  (S1-2) bzw.  $R^2 = 0,75$  (S1-3) auf die gute Übereinstimmung des zeitlichen Verlaufs der beiden Massebestimmungen hin. Insgesamt ist demnach festzuhalten, dass die berechnete Partikelmasse im Vergleich mit der direkt gemessenen Partikelmasse eine gute Übereinstimmung zeigt und für eine weitergehende Interpretation genutzt werden kann. Eine Übersicht der  $\text{PM}_{0,9}$ -Werte des Jahres 2001 und der  $\text{PM}_{0,8}$ -Werte des Jahres 2002 ist in Tabelle 3.3 zu finden.

Tabelle 3.3: Statistik der berechneten  $\text{PM}_{0,8}$  - bzw.  $\text{PM}_{0,9}$ -Werte (30-min-Mittelwerte).

	$\text{PM}_{0,9}$ [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ]	$\text{PM}_{0,8}$ [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ]
Mittelwert	6,1	12,2
10 %-Perzentil	2,6	5,7
Median	5,6	11,2
90 %-Perzentil	10,1	20,9

Im Jahre 2002 wurden mit einem Medianwert von  $11,2 \mu\text{g m}^{-3}$  deutlich erhöhte Partikelmassen gegenüber 2001 mit einem Medianwert von  $5,6 \mu\text{g m}^{-3}$  beobachtet. Auch das 10 %-Perzentil und das 90 %-Perzentil zeigen im Jahr 2002 etwa den doppelten Wert gegenüber 2001. Die Erhöhung der Partikelmassen wird darüber hinaus durch den verringerten Größenbereich der DMPS-Messung im Jahr 2002 verstärkt. Wäre im Jahre 2002 ebenso wie im Jahr 2001 der Bereich von

3 – 900 nm Ø erfasst worden, so wären noch größere Unterschiede zu erwarten.

### 3.1.3 Partikelanzahlkonzentrationen im Bestand

Im Fichtenbestand sind geringere Partikelanzahlkonzentrationen als über dem Bestand zu erwarten, da die Koniferennadeln sehr effektiv luftgetragene Partikel aus der Atmosphäre entfernen. Größere Partikel können beispielsweise durch Impaktion und Interzeption auf den Nadeln deponiert werden, während für kleinere Partikel auch Diffusionsprozesse eine wichtige Rolle spielen. Die Deposition von Partikeln ist in einem Fichtenwald gegenüber Grasland oder Wasseroberflächen deutlich erhöht (GRAVENHORST *et al.*, 2000). Unter Umständen steht dieser Partikelsenke auch lokale Partikelbildung als Quelle im Bestand gegenüber. In Abbildung 3.4 sind Partikelanzahlkonzentrationen im Bestand und über dem Bestand sowie das Verhältnis dieser beiden Konzentrationen für den Zeitraum vom 28.07.02 bis zum 30.07.02 dargestellt.

An diesen drei Tagen lag die Partikelzahl im Waldbestand stets niedriger als über dem Bestand und variierte zwischen 60 % und knapp 100 % der Partikelkonzentration über dem Bestand. Dies lässt sich insbesondere aus dem im unteren Teil der Abbildung dargestellten Konzentrationsverhältnis erkennen. Das Konzentrationsverhältnis zeigt darüber hinaus einen deutlich ausgeprägten Tagesgang mit einem Maximum um die Mittagszeit. Die Partikelzahlen im Bestand nehmen vormittags im Vergleich zur Konzentration über dem Bestand kontinuierlich zu, erreichen mittags nahezu die gleiche Konzentration und nehmen schließlich nachmittags und am Abend im Vergleich wieder kontinuierlich ab. Gegen Mittag werden also im und über dem Bestand ähnliche Konzentrationen gemessen, während in der übrigen Zeit beträchtliche Unterschiede der Konzentrationen auftreten. Auch kurz nach Mitternacht ist ein stark erhöhtes Konzentrationsverhältnis zu beobachten. Um diese Zeit werden allerdings im Vergleich zum Tage

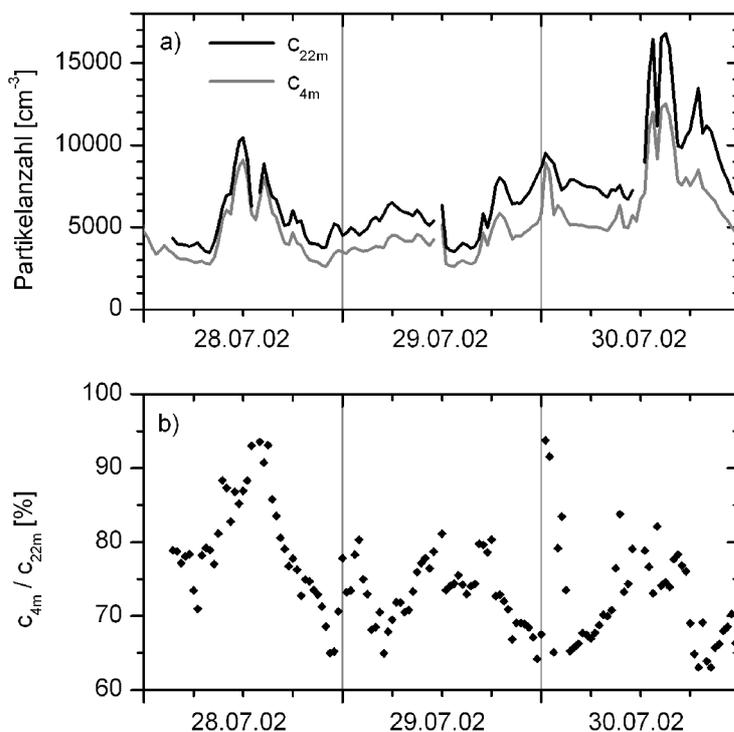


Abbildung 3.4: a) Zeitlicher Verlauf der Partikelanzahlkonzentrationen im und über dem Bestand. b) Zeitlicher Verlauf des Konzentrationsverhältnisses der Partikelzahl im Bestand zur Partikelzahl über dem Bestand (28.07.02 – 30.07.02).

eher niedrige absolute Partikelkonzentrationen gemessen. In Tabelle 3.4 sind charakteristische Werte der Konzentrationen im Bestand (in 4 m Höhe), über dem Bestand (in 22 m Höhe) sowie Werte des Konzentrationsverhältnisses zusammengefasst. Die Konzentrationen im Bestand liegen demnach typischerweise deutlich unterhalb der Konzentrationen über dem Wald. Der Wert des 5 %-Perzentils des Konzentrationsverhältnisses liegt bei 63 % und der 95 %-Perzentilwert bei 96 %. Die Partikelkonzentration schwankt somit im Waldbestand über den gesamten Messzeitraum im Juli 2002 zwischen 60 % und knapp 100 %. Mit einem Medianwert von 76 % liegt die Konzentration im Bestand typischerweise bei etwa drei Viertel der Konzentration über dem Bestand.

Tabelle 3.4: Statistik der Partikelanzahlkonzentrationen im Bestand, über dem Bestand und des Konzentrationsverhältnisses (30-min-Mittelwerte).

BEWA 2002	$c_{4m}$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$c_{22m}$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$\frac{c_{4m}}{c_{22m}}$ [-]
5 %-Perzentil	1865	2762	0,63
Median	3804	6030	0,76
95 %-Perzentil	7787	11285	0,96

### 3.1.4 Diskussion

Die mit unterschiedlichen Messgeräten bestimmten Partikelanzahlkonzentrationen zeigen einen gut übereinstimmenden zeitlichen Verlauf. Dies deutet auf eine hohe Qualität der Einzelmessungen hin, da fehlerhafte Messungen mit drei unabhängigen Systemen höchst unwahrscheinlich ähnliche Zeitreihen mit den gleichen Fehlern zum gleichen Zeitpunkt produzieren würden. Der deutliche Unterschied der CPC-Konzentration im Vergleich zu UCPC und DMPS weist auf eine hohe Konzentration ultrafeiner Partikel hin, die nur von den beiden letztgenannten Zählern erfasst werden. Die beobachtete Hintergrundkonzentration von 5 000 bis 7 000 Partikeln pro  $\text{cm}^3$  ist typisch für einen ländlichen Standort (vgl. Tabelle 3.1). Extremereignisse mit bis zu 50 000 Partikeln pro  $\text{cm}^3$  verdeutlichen zudem die hohe zeitliche und räumliche Dynamik des atmosphärischen Aerosols.

Der beobachtete Tagesgang mit erhöhten Partikelzahlen am Tage und niedrigen Konzentrationen in der Nacht ist überwiegend durch die Dynamik der feinen Partikel im Größenbereich zwischen 3 und 50 nm  $\text{Ø}$  zu erklären. Die Bildung dieser kleinen Partikel findet am Tage und überwiegend vormittags statt (vgl. Kap. 3.3). Durch Koagulations- und Kondensationsprozesse wachsen die Partikel relativ rasch an und gehen schließlich im Laufe des Tages in die Partikelfraktion mit Durchmessern  $> 50$  nm über. Während des Wachstumsprozesses nimmt zudem die Partikelzahl ab. Dies erklärt den ausgeprägten Tagesgang mit zunehmenden Partikelzahlen am Morgen und einer Abnahme der Partikelkonzentration im Laufe des Nachmittags. Auch die zeitliche Verschiebung der Maxima der beiden untersuchten Partikelfraktionen lässt sich bei näherer Betrachtung der beschriebenen Partikelbildungs- und Wachstumsmechanismen verstehen. Nach Partikelneubildung und Ausprägung eines Maximums der feinen Partikelfraktion (3 – 50 nm  $\text{Ø}$ ) wird nach einer gewissen Wachstumsphase durch Übergang der Partikel in den Größenbereich  $> 50$  nm  $\text{Ø}$  die Konzentration dieser Fraktion erhöht. Dies führt zu der beobachteten zeitlichen Verschiebung der Konzentrationsmaxima der beiden Partikelfraktionen. Für eine weiterführende Diskussion der Partikelbildungs- und Partikelwachstumsprozesse sei an dieser Stelle auf Abschnitt 3.3 verwiesen.

Partikelmassekonzentrationen wurden unter vereinfachenden Annahmen aus der Größenverteilung der Partikelzahl bestimmt. Die berechneten Werte zeigten eine gute Übereinstimmung mit direkt gemessenen Partikelmassekonzentrationen. Dies unterstreicht die Plausibilität der getroffenen Annahmen und erlaubt eine weitergehende Interpretation der auf diese Weise gewonnenen Partikelmassekonzentrationen. Im Vergleich der beiden BEWA-Feldexperimente wurden im Jahre 2002 typischerweise deutlich höhere Partikelmassekonzentrationen beobachtet. Betrachtet man die meteorologischen Verhältnisse (wie z.B. Temperatur, relative Feuchte oder Windrichtung), so ist im Jahr 2002 eine erhöhte Partikelmasse nicht zu erwarten. Die Partikelanzahlkonzentrationen zeigen im Vergleich der Jahre auch keine größeren Unterschiede. Die erhöhten Partikelmassekonzentrationen deuten demnach eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu größeren Partikeln an. Diese Vermutung wird in Kap. 3.2.4 weiter untersucht. Die

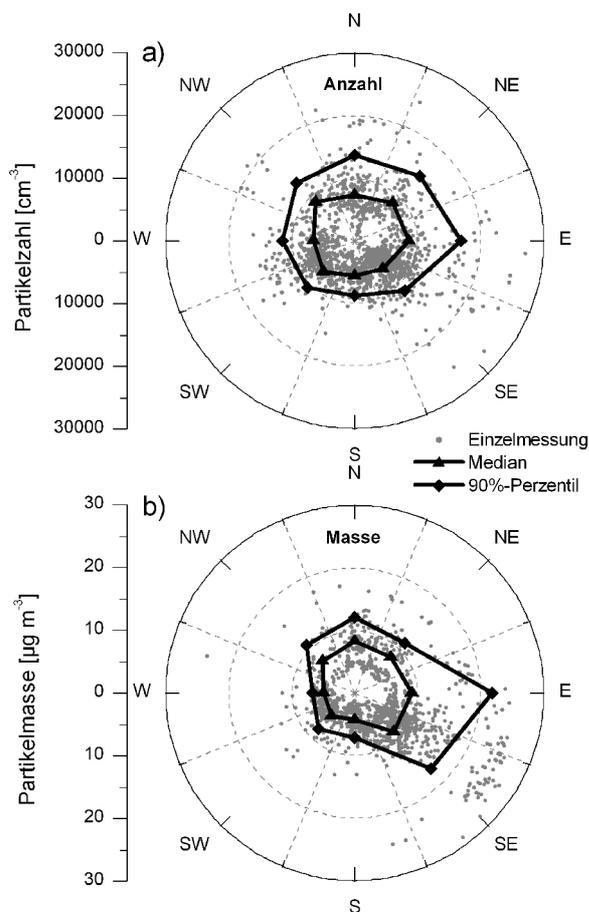


Abbildung 3.5: Windrichtungsabhängigkeit von a) Partikelzahl und b) Partikelmasse für beide BEWA-Feldexperimente. Die Einzelmessungen sind 30-min-Mittelwerte; Median und 90 %-Perzentil wurden in acht 45°-Sektoren bestimmt.

höheren Werte der Partikelmasse im Jahr 2002 zeigen sich auch in den Messungen des  $PM_{1-}$ ,  $PM_{2,5-}$  und  $PM_{10-}$  Werts durch das IFT Leipzig. Eine direkte Bestimmung der Partikelmasse mit Impaktoren und High-Volume-Sammlern ergab im Vergleich zu 2001 etwa 25 % bis 50 % höhere PM-Werte für das Jahr 2002. Diese Messungen zeigen auch, dass der Hauptteil der Aerosolmasse von Partikeln  $> 1 \mu\text{m } \varnothing$  beigesteuert wird, die für die Partikelanzahlkonzentration nahezu bedeutungslos sind. Mit typischen  $PM_{1-}$  Werten um  $6 \mu\text{g m}^{-3}$  im Jahr 2001 und  $11 \mu\text{g m}^{-3}$  im Jahr 2002 ist das atmosphärische Aerosol am Standort Waldstein als ländlich zu charakterisieren. Maximale Werte von mehr als  $20 \mu\text{g m}^{-3}$  zeigen jedoch, dass episodisch deutlich erhöhte Partikelbelastungen am Standort beobachtet werden können. Diese sind meist mit östlichen Windrichtungen korreliert und demnach kontinentaler Herkunft. Abbildung 3.5b veranschaulicht diese Beobachtung. Im östlichen und südöstlichen Windsektor treten erhöhte Median- und 90 %-Perzentil-Werte der Partikelmasse auf. Im Allgemeinen sind Luftmassen über dem Festland einer erhöhten Emission von Spurengasen und Partikeln ausgesetzt, so dass eine

erhöhte Partikelbelastung kontinentaler Luftmassen zu erwarten ist. Diese Belastung zeigt sich jedoch überwiegend in der Partikelmasse, während die Partikelzahl davon nahezu unbeeinflusst bleibt. Für die Partikelzahl zeigt sich nur eine schwach ausgeprägte Windrichtungsabhängigkeit (Abbildung 3.5a).

Deutlich niedrigere Partikelanzahlkonzentrationen im Waldbestand gegenüber den Partikelzahlen über dem Wald bestätigen die Vermutung, dass im Fichtenwald luftgetragene Partikel effektiv aus der Atmosphäre entfernt werden. Über 95 % der Messungen zeigten im Waldbestand eine geringere Partikelzahl gegenüber den Messungen über dem Bestand. Das Verhältnis der Partikelkonzentrationen im Waldbestand und über dem Waldbestand ließ einen deutlichen Tagesgang mit niedrigen Werten in den Nachtstunden und einem ausgeprägten Maximum um die Mittagszeit erkennen. Am Vormittag konnte ein Anstieg des Konzentrationsverhältnisses zusammen mit ansteigenden absoluten Partikelkonzentrationen beobachtet werden. Dies deutet auf eine effektive Partikelquelle im Waldbestand hin. Als mögliche Mechanismen kommen um diese Tageszeit (1) Partikelneubildung im Bestand und/ oder (2) Zufuhr partikelreicher Luft aufgrund turbulenter Durchmischung der Luftmassen in Frage. Nach einem Maximum gegen Mittag nimmt das Konzentrationsverhältnis ebenso wie die absolute Partikelkonzentration nachmittags und am Abend kontinuierlich ab. Demnach werden zu dieser Zeit Partikel effektiv aus dem Bestand entfernt. Dies kann sowohl auf (1) Partikeldeposition als auch auf (2) Koagulations-

prozesse zurückgeführt werden. Es sei darauf hingewiesen, dass durch Deposition Partikelmasse aus der Atmosphäre entfernt wird, während durch Koagulation lediglich eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu größeren Durchmessern und eine Abnahme der Partikelzahl bei gleich bleibender Partikelmasse stattfindet.

Die erhöhten Konzentrationsverhältnisse kurz nach Mitternacht sind grundsätzlich anders zu interpretieren als die Beobachtungen am Tage, da das ansteigende Konzentrationsverhältnis mit einer abnehmenden Partikelanzahlkonzentration über dem Bestand einhergeht. In diesem Fall ist bereits ein geringer Anstieg der Partikelkonzentration im Waldbestand ausreichend, um eine deutliche Erhöhung des Konzentrationsverhältnisses hervorzurufen. Demgegenüber ist ein steigendes Konzentrationsverhältnis bei steigender Partikelzahl nur denkbar, wenn sich die Partikelzahlen im Bestand durch effektive Prozesse erheblich erhöhen.

### 3.2 Partikelgrößenverteilung

Die Größenverteilung der Partikelzahl gibt die Partikelanzahlkonzentration in verschiedenen Größenbereichen an und erlaubt somit Rückschlüsse auf aktuell vorherrschende und ehemals wirkende Prozesse. Je nach Verteilung der Partikel in unterschiedlichen Größenbereichen können beispielsweise junge oder gealterte Partikelpopulationen unterschieden werden (RAES *et al.*, 2000). Das Größenspektrum der atmosphärischen Aerosolpartikel deckt einen weiten Bereich ab, beginnend bei einem Durchmesser von etwa 1 nm am Übergang von einzelnen Gasmolekülen zu thermodynamisch stabilen Molekülverbänden. Am oberen Ende des Größenspektrums nimmt zwischen 10  $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  die Zahl (jedoch nicht zwingend die Oberfläche oder Masse) der festen Partikel auf vernachlässigbare Werte ab. Hier gewinnen Nebel- und Wolkentropfen an Bedeutung. Der Größenbereich der Aerosolpartikel lässt sich grob in einen Bereich feiner Partikel mit Durchmessern von weniger als 1  $\mu\text{m}$  sowie einen Bereich grober Partikel mit größerem Durchmesser unterteilen. Darüber hinaus können drei weitere Größenbereiche der feinen Partikel

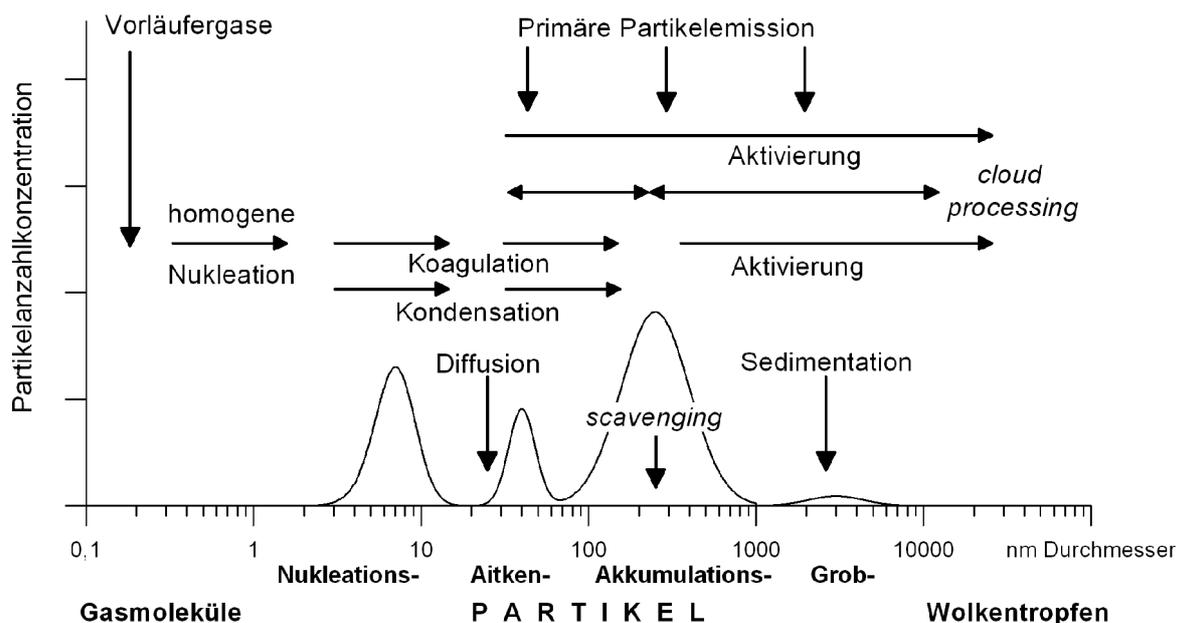


Abbildung 3.6: Idealisierte Partikelgrößenverteilung mit schematischer Darstellung wichtiger Eintrags-, Transformations- und Depositionsmechanismen (verändert nach RAES *et al.*, 2000).

mit jeweils charakteristischen Eigenschaften unterschieden werden: (1) der Nukleationsbereich (1 nm – 10 nm Ø), (2) der Aitken-Bereich (10 nm – 100 nm Ø) und (3) der Akkumulationsbereich (100 nm – 1000 nm Ø). Die Grenzen der einzelnen Größenbereiche werden in der Literatur leicht variierend angegeben. Die dekadische Unterteilung stammt von RAES *et al.* (2000). Hinsichtlich der physikalischen und chemischen Wirkungsweise des Aerosols ist neben der Größenverteilung der Partikelzahl auch die Größenverteilung der Partikeloberfläche und des Partikelvolumens relevant. So ist beispielsweise für Kondensationsprozesse von Bedeutung, ob in einem Größenbereich viel oder wenig Partikeloberfläche zur Verfügung steht. Die vorhandene Oberflächen- und Volumenverteilung ist insbesondere hinsichtlich chemischer Reaktionen, die auf der Partikeloberfläche oder im Partikelvolumen ablaufen, entscheidend. Zur Abschätzung des partikulären Eintrags in Ökosysteme ist wiederum die Masse der deponierten Partikel die relevante Grundlage. Abbildung 3.6 zeigt eine idealisierte Partikelgrößenverteilung mit charakteristischen Bereichen sowie bedeutenden Eintrags-, Transformations- und Depositionsprozessen, die im Folgenden kurz erläutert werden.

Partikel können entweder als primäre Partikelemission direkt in die Atmosphäre gelangen oder durch Gas-Partikel-Umwandlungsprozesse (engl. *gas-to-particle conversion*) aus atmosphärischen Spurengasen sekundär gebildet werden. Durch homogene Nukleation werden ultrafeine Nukleationspartikel mit Durchmessern < 10 nm gebildet. Diese kleinen Partikel wachsen durch Kondensation atmosphärischer Gase und durch Koagulationsprozesse rasch an. Der Koagulationsprozess beschreibt den Zusammenstoß und die Vereinigung von zwei Partikeln. Kleine Partikel bewegen sich aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung rasch in alle Richtungen und treffen dabei häufig auf größere Partikel, die eine große Zielfläche für einen Zusammenstoß bieten. Zwei große Partikel treffen dagegen selten aufeinander, da ihre Zahl relativ gering ist und sie sich zu langsam im Raum bewegen. Ebenso ist das Zusammentreffen zweier kleiner Partikel unwahrscheinlich, da sie nur eine sehr kleine Zielfläche für einen Zusammenstoß bieten (SEINFELD UND PANDIS, 1998). Durch Kondensation von Wasser sind Partikel nach Überschreitung eines kritischen Durchmessers „aktiviert“ und wachsen rasch zu Wolken- oder Regentropfen an. Atmosphärische Spurengase wie z.B. SO<sub>2</sub> können in die flüssige Phase aufgenommen werden, in der effektive Oxidationsprozesse möglich sind. So bleiben nach Evaporation des Wassers schließlich Partikel zurück, die durch Inkorporation der oxidierten Verbindungen größer als die ursprünglich aktivierten Kondensationskerne sind. Dieser Prozess des „*cloud processing*“ ist der wichtigste Wachstumsmechanismus für aktivierte Partikel (RAES *et al.*, 2000).

Aerosolpartikel werden durch verschiedene Prozesse aus der Atmosphäre entfernt. Für sehr kleine Partikel mit hoher Mobilität spielt vor allem diffusiver Transport eine wichtige Rolle. Für Partikel mit Durchmessern > 1 µm ist Diffusion dagegen vernachlässigbar. Stattdessen führen Impaktion und Interzeption<sup>4</sup> zu effektiver Deposition von Partikeln mit Durchmessern von einigen Mikrometern. Schließlich gewinnt die Sedimentation mit zunehmender Partikelmasse an Bedeutung. In einem Übergangsbereich zwischen 100 und 1000 nm Ø zeigen die genannten Prozesse kaum Wirkung. Partikel dieser Größe werden erst durch Aktivierung und Niederschlag aus der Atmosphäre entfernt oder von fallenden Hydrometeoren wie Schneeflocken, Nebel-, Wolken- oder Regentropfen eingefangen (engl. *below-cloud scavenging*) und nass deponiert.

4 Treffen in der Luft mitgeführte Partikel auf ein Hindernis, so können nicht alle Partikel den Strömungslinien um das Hindernis folgen und impaktieren aufgrund ihrer Trägheit. Impaktion ist demnach auf die Masse des Partikels zurückzuführen. Vernachlässigt man dagegen die Masse eines Partikels, so verbleiben alle Partikel auf ihren Strömungslinien. Führen die Strömungslinien jedoch sehr nah an einem Hindernis vorbei, so werden einige Partikel aufgrund ihrer Ausdehnung vom Hindernis eingefangen. Diesen Prozess bezeichnet man als Interzeption.

Aufgrund der größenabhängigen Effektivität der verschiedenen Transformationsprozesse bilden sich charakteristische Größenbereiche aus, die eine Einteilung der Größenverteilung gemäß Abbildung 3.6 erlauben. Jedoch sind innerhalb einer bestimmten Größenverteilung meist nicht alle Größenbereiche gleichzeitig ausgebildet.

Der „Nukleationsbereich“ (engl. *nucleation mode*, *ultrafine mode*) umfasst neu gebildete Partikel mit Durchmessern bis 10 oder 20 nm. Aufgrund ihrer geringen Größe sind diese Partikel einer sehr starken Dynamik unterworfen. Die wichtigsten Prozesse in diesem Größenbereich sind Nukleation, Kondensation sowie Koagulation. Die beiden letztgenannten Prozesse bedingen ein effektives Wachstum, so dass die neu gebildeten Partikel rasch in den nächsten Größenbereich übergehen.

Der „Aitken-Bereich“ (engl. *aitken mode*) entsteht durch Kondensationswachstum und Koagulation ultrafeiner Partikel des Nukleationsbereichs. Weiterhin tragen primäre Partikelemissionen aus Hochtemperatur-Verbrennungsvorgängen zum Aitken-Bereich bei. Das Wachstum durch Kondensation ist ab einem Partikeldurchmesser von etwa 60 – 70 nm diffusionslimitiert. Ebenso verlangsamt sich mit abnehmender Partikelzahl der Koagulationsprozess.

Die Partikel im „Akkumulationsbereich“ (engl. *accumulation mode*) mit Durchmessern zwischen 100 nm und 1000 nm besitzen die längsten atmosphärischen Aufenthaltszeiten, da effektive Entfernungsprozesse fehlen. Während größere Partikel durch Sedimentation schnell deponiert werden und kleinere Partikel durch Kondensation und Koagulation rasch anwachsen, sammeln sich Partikel im Akkumulationsbereich an. Dieser Größenbereich ist somit von besonderer Bedeutung für die Chemie der Atmosphäre, da die lange atmosphärische Aufenthaltszeit der Akkumulationspartikel einen Langstreckentransport mit globaler Wirkung zulässt. Partikel im Größenbereich zwischen Aitken- und Akkumulationsbereich sind besonders gut als Wolkenkondensationskerne geeignet, da sie in relativ hoher Zahl vorhanden und groß genug sind, um aktiviert zu werden.

Große Partikel (engl. *coarse mode*) entstammen überwiegend primären Emissionsquellen und zeigen im Allgemeinen einen Chemismus, der sich von der chemischen Zusammensetzung der feinen Partikel vollkommen unterscheidet.

Die bisher am Standort durchgeführten Messungen der Partikelgrößenverteilung waren auf den Größenbereich ab 100 nm Ø beschränkt (HELD, 2000). Die wichtige Dynamik des Nukleations- und Aitken-Bereichs wurde dabei nicht erfasst. Im Folgenden werden typische Größenverteilungen dargestellt und anhand von gemessenen und parametrisierten Größenverteilungen verschiedene Partikelpopulationen am Standort „Waldstein“ charakterisiert. Schließlich werden die beobachteten Partikelgrößenverteilungen mit typischen Größenverteilungen anderer Standorte verglichen.

### 3.2.1 Experimentelle Beobachtungen

Abbildung 3.7 zeigt beispielhaft die Größenverteilungen von Partikelzahl, -oberfläche und -volumen einer DMPS-Einzelmessung während des BEWA-Feldexperiments 2001. Zur besseren Darstellung über mehrere Größenordnungen ist es üblich, Größenverteilungen logarithmisch oder doppel-logarithmisch aufzutragen. Darüber hinaus werden in diskreten Größenklassen gemessene Verteilungen von Partikelzahl, -oberfläche oder -masse auf die Klassenbreite normiert, um den Einfluss der gewählten Klassenverteilung zu eliminieren (SEINFELD UND PANDIS, 1998). Die dargestellte Größenverteilung der Partikelzahl lässt drei Maxima erkennen, die dem Nukleationsbereich, dem Aitken-Bereich und dem Akkumulationsbereich zuzuordnen sind. Die höchste

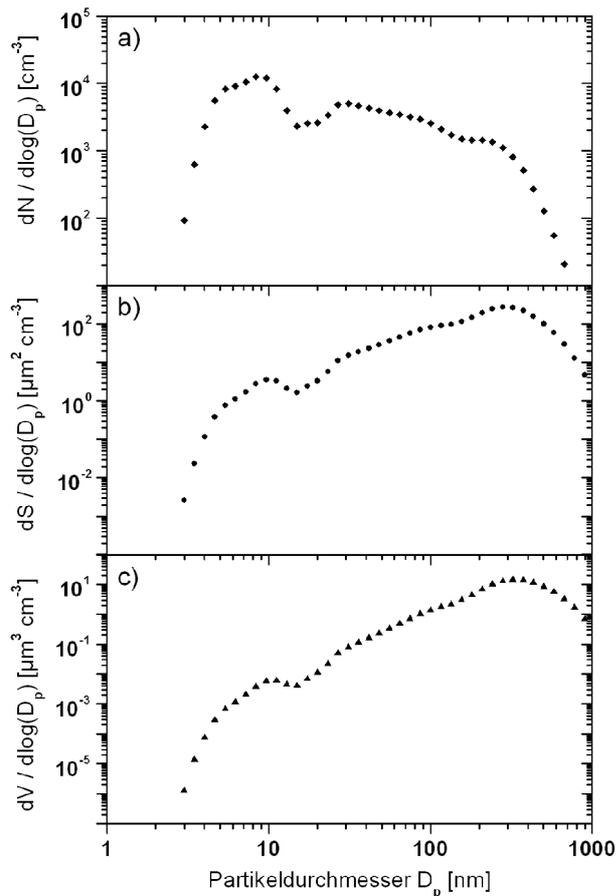


Abbildung 3.7: Größenverteilung von a) Partikelzahl  $N$ , b) Partikeloberfläche  $S$  und c) Partikelvolumen  $V$  am 05.07.2001, 08:15 - 08:30 MEZ.

demnach als typisch für die BEWA-Feldexperimente 2001 (Abbildung 3.8a) und 2002 (Abbildung 3.8b) während der Nacht, am Vormittag und am Nachmittag angesehen werden können. Im Jahr 2001 sind Aitken- und Akkumulationsbereich klar zu erkennen, während ein Nukleationsbereich zu keiner Tageszeit eindeutig festzustellen ist. Dennoch wird deutlich, dass sehr kleine Partikel mit Durchmessern  $< 10$  nm nur am Tage zu beobachten sind. Am Vormittag zeigt sich zwischen 09:00 und 12:00 Uhr ein Maximum des Aitken-Bereichs bei knapp 30 nm. Zum Nachmittag wächst die Partikelzahl in diesem Größenbereich sogar noch etwas an. Das Maximum des Akkumulationsbereichs liegt am Tage und in der Nacht bei etwa 180 nm. Die Messungen des Jahres 2002 lassen gegenüber 2001 stark veränderte mediane Größenverteilungen erkennen. Die nächtliche Größenverteilung ist nahezu unimodal mit einem Maximum bei Durchmessern von 80 nm. Am Morgen zeigt sich ein deutlicher Nukleationsbereich mit einem lokalen Maximum um 10 nm. Diese Partikel wachsen im Laufe des Tages an und bilden bis zum Nachmittag zwei Maxima bei 30 nm bzw. 80 nm aus. Der Akkumulationsbereich ist nur sehr undeutlich als kleiner Rücken im Bereich zwischen 200 und 300 nm Durchmesser auszumachen. Im Vergleich der beiden Jahre zeigt sich eine deutliche Verschiebung der Größenverteilung von kleinen zu größeren Partikeln. Während das absolute Maximum im Jahre 2001 bei Durchmessern um 30 nm liegt, zeigt die Größenverteilung im Jahr 2002 ihr absolutes Maximum bei ca. 80 nm.

Partikelanzahlkonzentration tritt im Nukleationsbereich auf. Im Gegensatz dazu ist die größte Partikeloberfläche und das größte Partikelvolumen im Akkumulationsbereich zu finden. Der Größenbereich zwischen 30 nm und 300 nm  $\varnothing$  zeigt eine kontinuierliche Abnahme der Anzahlkonzentration, wohingegen Partikeloberfläche und -volumen kontinuierlich zunehmen. Während die Anzahlverteilung besonders deutlich den Nukleations- und den Aitken-Bereich zeigt, lassen Oberflächen- und Volumenverteilung insbesondere den Nukleations- und den Akkumulationsbereich erkennen. Die einzelnen Größenbereiche sind also in den verschiedenen Größenverteilungen unterschiedlich gut zu identifizieren.

Um typische Größenverteilungen für den Standort zu bestimmen, wurden aus den Einzelmessungen des DMPS-Systems mediane Größenverteilungen für unterschiedliche Tageszeiten bestimmt. Abbildung 3.8 zeigt Partikelgrößenverteilungen, die als Median der 15-min-Einzelmessungen in den Zeiträumen 03:00 - 06:00 MEZ, 09:00 - 12:00 MEZ und 15:00 - 18:00 MEZ bestimmt wurden und

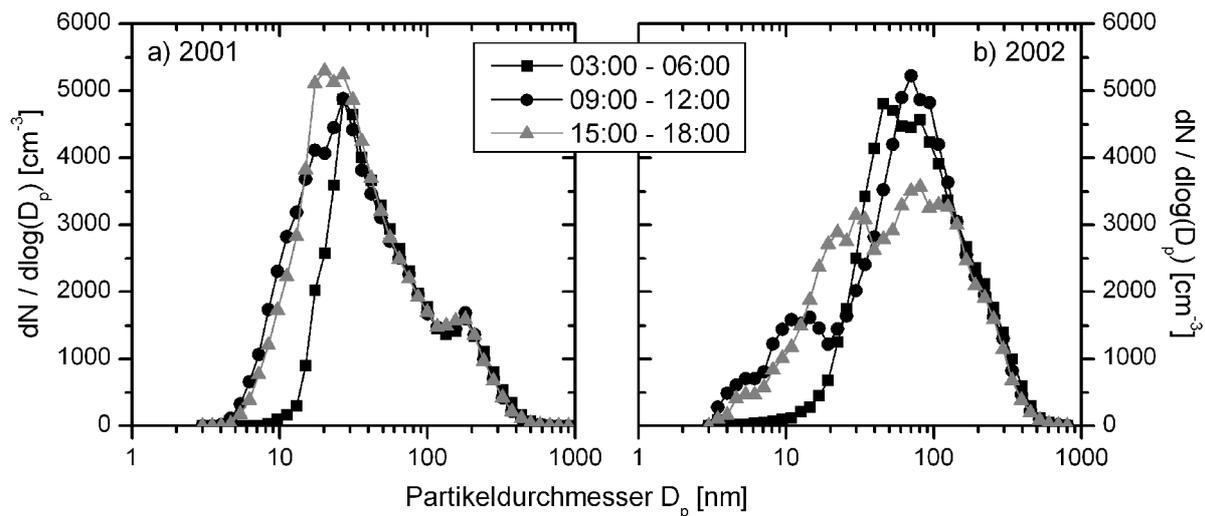


Abbildung 3.8: Mediane Größenverteilungen der Partikelzahl in der Nacht (03:00-06:00 MEZ), am Vormittag (09:00-12:00 MEZ) und am Nachmittag (15:00-18:00 MEZ) für a) das BEWA-Feldexperiment 2001 und b) das BEWA-Feldexperiment 2002.

### 3.2.2 Parametrisierung von Größenverteilungen

Obwohl atmosphärische Partikelgrößenverteilungen hochdynamisch sind, können sie im Allgemeinen als Überlagerung einiger einfach verteilter Größenbereiche parametrisiert werden. WHITBY (1978) parametrisierte den Größenbereich  $< 1 \mu\text{m}$   $\text{Ø}$  durch Überlagerung zweier logarithmischer Normalverteilungen, die zum einen den Akkumulationsbereich und zum anderen den zusammengefassten Nukleations- und Aitken-Bereich charakterisieren. Nachdem in verschiedenen Feldexperimenten Nukleations- und Aitken-Bereich als separate Größenbereiche identifiziert wurden, ist die ursprünglich angenommene bimodale Verteilung inzwischen häufig durch Überlagerung von drei Verteilungen ersetzt (WIEDENSOHLER *et al.*, 1996; MÄKELÄ *et al.*, 1997). Für die theoretische und angewandte Modellierung – beispielsweise zur Untersuchung

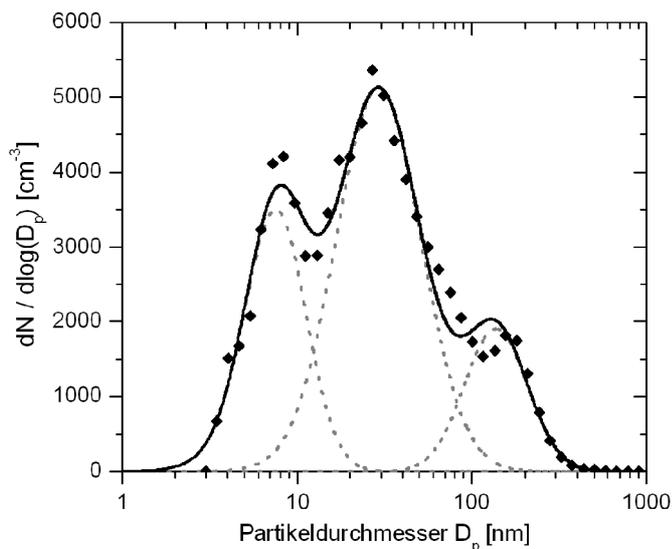


Abbildung 3.9: Parametrisierung (schwarze Linie) der Größenverteilung der Partikelzahl vom 12.07.01, 11:30-11:45 MEZ durch Überlagerung von drei logarithmischen Normalverteilungen (grau). Die Messwerte sind durch Symbole dargestellt.

von Partikelbildung oder Partikelwachstum – sind diese Parametrisierungen eine unverzichtbare Vereinfachung zur Beschreibung der atmosphärischen Partikelpopulationen (WHITBY UND McMURRY, 1997).

Die Partikelgrößenverteilungen des BEWA-Feldexperiments 2001 wurden am Leibniz-Institut für Troposphärenforschung (IfT Leipzig) mit Hilfe eines automatisierten Verfahrens (BIRMILI *et al.*, 2001) durch Überlagerung von (maximal fünf) logarithmischen Normalverteilungen parametrisiert. Aufgrund technischer Probleme in den unteren Größenbereichen der DMPS-Messungen 2002 werden die parametrisierten Größenverteilungen des Jahres 2002 im Folgenden nicht berücksichtigt. In Abbil-

dung 3.9 ist ein Beispiel einer trimodalen Parametrisierung einer gemessenen Größenverteilung dargestellt. Die drei einzelnen logarithmischen Normalverteilungen sind jeweils durch drei Parameter und [3-1] eindeutig definiert (SEINFELD UND PANDIS, 1998):

$$\frac{dN}{d\log D_p} = \frac{N}{\sqrt{(2\pi)\log\sigma_g}} \exp\left[\frac{(\log D_p - \log \overline{D_p})^2}{2\log^2\sigma_g}\right] \quad [3-1]$$

mit  $N$  Partikelanzahlkonzentration [ $\text{cm}^{-3}$ ],  
 $\overline{D_p}$  geometrischer Mittelwert des Partikeldurchmessers  $D_p$  [nm],  
 $\sigma_g$  geometrische Standardabweichung um diesen Mittelwert [nm].

Durch Überlagerung der drei logarithmischen Normalverteilungen erhält man die vollständige Parametrisierung der gemessenen Größenverteilung. Die Lage und Höhe der Extremwerte der gemessenen Größenverteilung werden durch die Parametrisierung gut wiedergegeben.

Die einfache Beschreibung von Größenverteilungen anhand der drei Parameter  $N$ ,  $\overline{D_p}$  und  $\sigma_g$  erleichtert einen direkten Vergleich von Messungen, die unter verschiedenen meteorologischen bzw. luftchemischen Bedingungen oder an unterschiedlichen Standorten durchgeführt wurden.

Tabelle 3.5: Größenbereiche des mittleren geometrischen Durchmessers zur Parametrisierung der gemessenen Größenverteilungen.

Größenbereich	$\overline{D_p}$ [nm]	
	von	bis
Akkumulations- 2	300	
Akkumulations-	110	300
Aitken-	30	110
Nukleations- gealtert	9	30
Nukleations-		9

Allerdings variieren in einzelnen Studien die Zahl und Lage der Größenbereiche, an die eine Verteilung anzupassen ist. So wurden für diese Arbeit in enger Anlehnung an BIRMILI *et al.* (2001) fünf Größenbereiche unterschieden, an die einzeln logarithmische Normalverteilungen angepasst wurden, sofern der Größenbereich gut ausgeprägt war. Zusätzlich zu den drei bereits definierten Größenbereichen (Nukleations-, Aitken-

und Akkumulationsbereich) wurden ein gealterter Nukleationsbereich sowie ein zweiter Akkumulationsbereich eingeführt. Die Grenzen der fünf Größenbereiche sind in Tabelle 3.5 zusammengestellt.

Die Überlagerung der (maximal fünf) Normalverteilungen wurde schließlich als Parametrisierung der untersuchten Partikelgrößenverteilung verwendet (vgl. Abbildung 3.9). In Tabelle 3.6 sind typische Parameter der fünf charakteristischen Größenbereiche angegeben, die als Medianwerte der Größenverteilungen des BEWA-Feldexperimentes im Jahre 2001 gewonnen wurden. Zum Vergleich sind Medianwerte anderer Studien hinzugefügt. Ein direkter Vergleich der Parameter ist durch die unterschiedliche Definition der einzelnen Größenbereiche erschwert. Allerdings können die Verteilungen in grafischer Form einander gut gegenübergestellt werden. In Abbildung 3.10 sind die vier Parametrisierungen aus Tabelle 3.6 visualisiert. Es fällt auf, dass die Überlagerung von drei (Abbildung 3.10c, d) bzw. fünf (Abbildung 3.10a, b) Verteilungen hier stets zu einer nahezu bimodalen Größenverteilung führt. Erst bei genauer Betrachtung zeigen sich im jeweiligen Kurvenverlauf kleine Rücken, die die Existenz weiterer charakteristischer Größenbereiche andeuten. Da diese jedoch nur zeitlich begrenzt zu beobachten sind, können sie in einer medianen Größenverteilung nicht deutlich ausgeprägt erscheinen.

Tabelle 3.6: Parameter zur Beschreibung der medianen Partikelgrößenverteilung des BEWA-Feldexperiments 2001 und Vergleichswerte von BIRMILI et al. (2001), MÄKELÄ et al. (2000) und JAENICKE (1993).  $\bar{D}_p$  bezeichnet den mittleren geometrischen Durchmesser,  $N$  die Partikelzahl und der Streuparameter  $\sigma_g$  die geometrische Standardabweichung für jeden Größenbereich.

Größenbereich	Beschreibung	$\bar{D}_p$ [nm]	$N$ [cm <sup>-3</sup> ]	$\sigma_g$ [-]	Quelle
Akkumulations- 2		472,0	20	1,29	
Akkumulations- Aitken- Nukleations- gealtert	Fichtenwald, Mittelgebirgslage, Juli 2001	184,7 51,1 22,5	1550 2699 4602	1,47 1,72 1,51	diese Arbeit
Nukleations-		8,5	923	1,23	
Akkumulations- 2		380	67	1,41	
Akkumulations- Aitken- Nukleations- gealtert	landwirtschaftlich ge- prägt, Luftmassen überwiegend mari- timen Ursprungs	199 58 15,8	500 2000 2010	1,52 1,73 1,61	BIRMILI et al. (2001)
Nukleations-		5,9	630	1,33	
Akkumulations- Aitken- Nukleations-	Borealer Kiefernwald, Juli 1996	188,0 56,6 11,7	277 1012 276	1,47 1,56 1,42	MÄKELÄ et al. (2000)
Bereich 1		84,0	1990	1,85	
Bereich 2	ländlich, kontinental	54,0	147	3,61	JAENICKE (1993)
Bereich 3		15,0	6650	1,68	

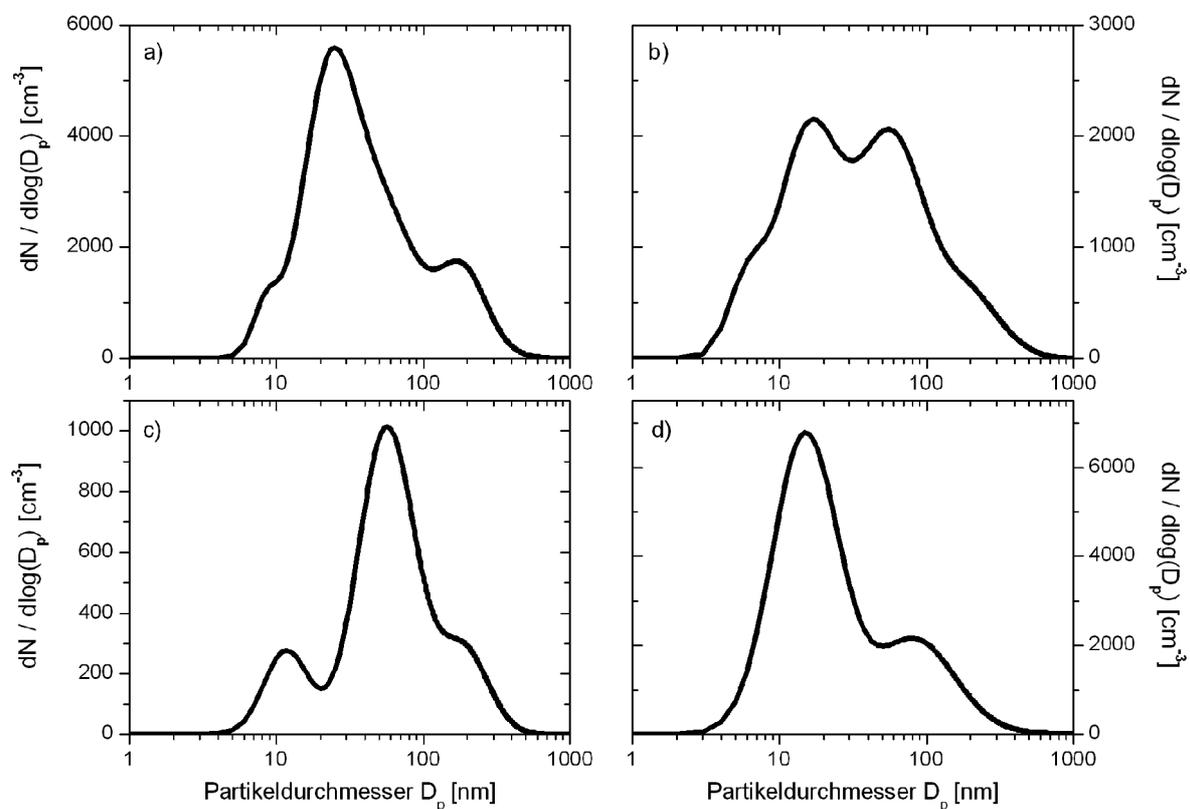


Abbildung 3.10: Parametrisierte mediane Partikelgrößenverteilungen nach Tabelle 3.6: a) BEWA-Feldexperiment 2001, b) BIRMILI et al. (2001), c) MÄKELÄ et al. (2000), d) JAENICKE (1993).

Die im Rahmen des BEWA-Feldexperimentes 2001 bestimmte Größenverteilung der Partikelzahl zeigt ein stark dominierendes Maximum bei Partikeldurchmessern von knapp 30 nm, also am Übergang vom gealterten Nukleationsbereich zum Aitken-Bereich. Auch der Akkumulationsbereich bei Durchmessern um 200 nm ist deutlich ausgebildet. Die Form der Verteilung ist der Parametrisierung eines typischen ländlichen Aerosols nach JAENICKE (1993) bei etwas geringeren Partikelkonzentrationen sehr ähnlich. Gegenüber den Ergebnissen von BIRMILI *et al.* (2001) sowie MÄKELÄ *et al.* (2000) liegen die Partikelzahlen relativ hoch. Die parametrisierte Größenverteilung nach BIRMILI *et al.* (2001) ist der Form der typischen Größenverteilung des BEWA-Feldexperimentes 2002 zwischen 15:00 und 18:00 Uhr (vgl. Abbildung 3.8b) ähnlich. Darüber hinaus zeigt die Parametrisierung nach MÄKELÄ *et al.* (2000) mit zwei ausgeprägten Maxima bei Durchmessern von etwa 10 und 60 nm sowie einem Rücken im Akkumulationsbereich einen Verlauf, der nahezu identisch zur typischen Größenverteilung des BEWA-Feldexperimentes 2002 zwischen 09:00 und 12:00 Uhr ist (vgl. Abbildung 3.8b). Allerdings liegen die absoluten Partikelanzahlkonzentrationen der BEWA-Messungen etwa fünfmal höher als die Ergebnisse von MÄKELÄ *et al.* (2000).

### 3.2.3 Zeitliche Entwicklung von Größenverteilungen

In Abschnitt 3.2.1 wurden Partikelgrößenverteilungen präsentiert, die zu einem bestimmten Zeitpunkt gemessen oder über viele Messungen gemittelt wurden. Die gemittelten Größenverteilungen verschiedener Tageszeiten wurden gemeinsam in einer Grafik dargestellt. Geht man einen Schritt weiter und analysiert die einzelnen Größenverteilungen in ihrer zeitlichen

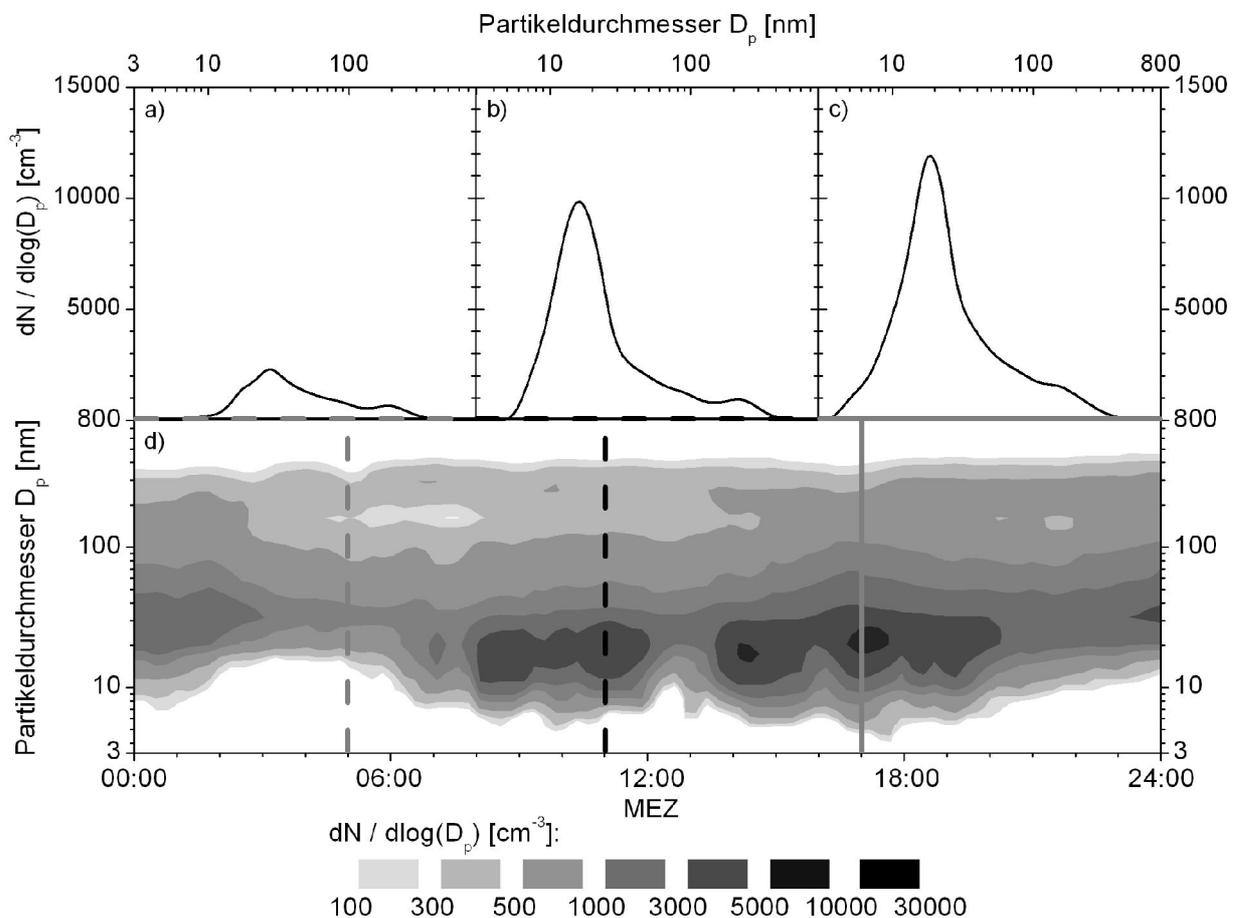


Abbildung 3.11: Größenverteilung der Partikelzahl am 13.07.01 um a) 05:00 MEZ, b) 11:00 MEZ und c) 17:00 MEZ sowie d) zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung am 13.07.01.

Entwicklung, so wird die oben genutzte Darstellungsweise sehr unübersichtlich. Eine bessere Visualisierung für diesen Fall bietet ein Konturenplot, in dem die Zeitachse und die Achse des Partikeldurchmessers das Diagramm aufspannen, während die Partikelanzahlkonzentrationen der einzelnen Größenklassen durch unterschiedliche Farbgebung oder Schraffur dargestellt sind. Auf diese Weise können Eigenschaften wie beispielsweise der Größenbereich mit der maximalen Partikelkonzentration sowie Prozesse wie z.B. Partikelwachstum einfach identifiziert werden.

In Abbildung 3.11 sind im oberen Teil drei Größenverteilungen der Partikelzahl aufgetragen, die am 13.07.01 um 05:00, 11:00 und 17:00 Uhr gemessen wurden. Die Zeiten geben jeweils das Ende des 15-minütigen Messintervalls an. Der Partikeldurchmesser ist in diesen drei Diagrammen auf der Abszisse dargestellt. Im unteren Teil sind alle Größenverteilungen des 13.07.01 zusammen in einem Konturenplot abgebildet. Der Partikeldurchmesser ist hier auf der Ordinate aufgetragen, die Partikelanzahlkonzentration ist bei beliebigem Durchmesser zu jeder Zeit an der entsprechenden Schattierung zu erkennen. Um 05:00 Uhr wird die maximale Konzentration bei einem Durchmesser von knapp 30 nm erreicht. Das Maximum verschiebt sich dagegen bis 11:00 Uhr in den Größenbereich zwischen 10 und 20 nm. Auch um 17:00 Uhr kann die maximale Partikelzahl in diesem Bereich gefunden werden. Es ist allerdings gut zu erkennen, dass die Partikelzahl angestiegen ist. Diese Darstellungsform der zeitlichen Entwicklung von Partikelgrößenverteilungen ermöglicht beispielsweise die detaillierte Untersuchung von Nukleations- und Kondensationsprozessen (vgl. Abschnitt 3.3). Anhang D enthält die Partikelgrößenverteilungen der BEWA-Feldexperimente 2001 und 2002 in dieser Darstellungsform.

### 3.2.4 Diskussion

Die in Abbildung 3.7 dargestellte Größenverteilung einer 15-minütigen Einzelmessung lässt drei charakteristische Größenbereiche erkennen, die den theoretisch zu erwartenden Nukleations-, Aitken- und Akkumulationsbereichen entsprechen. Diese drei charakteristischen Größenbereiche sind demnach am Standort Waldstein identifiziert worden. In den Darstellungen typischer Größenverteilungen sind dagegen nur zwei klar getrennte Größenbereiche zu unterscheiden. In den medianen Größenverteilungen des Jahres 2001 verschmilzt der episodisch auftretende Nukleationsbereich mit dem Aitken-Bereich, während im Jahr 2002 der Aitken-Bereich mit dem Akkumulationsbereich überlappt. Der Nukleationsbereich ist hier zumindest am Tage auch in der medianen Größenverteilung zu erkennen. Nun ist zu erwarten, dass Prozesse, die in deutlich weniger als der Hälfte der Messungen zu beobachten sind, in einer Darstellung des Medians der Größenverteilung nicht zu erkennen sind. Im Jahre 2001 ist offensichtlich in der Darstellung des Medians kein ausgeprägter Nukleationsbereich zu beobachten. Dies kann einerseits darauf zurückzuführen sein, dass Nukleationsprozesse innerhalb der dargestellten Zeiträume nur von untergeordneter Bedeutung sind. Andererseits könnte auch ein rasches Anwachsen der gebildeten Partikel zur Ausbildung eines gealterten Nukleationsbereichs führen, der mit dem Aitken-Bereich überlappt. Im Jahre 2002 zeigt sich dagegen zwischen 09:00 und 12:00 Uhr ein deutlich ausgeprägter Nukleationsbereich. In diesem Zeitraum spielt demnach Nukleation im Feldexperiment 2002 eine wichtige Rolle.

Die Verschiebung der maximalen Partikelanzahlkonzentration von kleinen Durchmessern im Feldexperiment 2001 zu größeren Durchmessern im Jahr 2002 führt zu einem höheren Partikelvolumen im Jahr 2002. Sofern sich die chemische Zusammensetzung und damit die Dichte der Partikel nicht grundlegend geändert hat, folgt daraus auch eine höhere Partikelmasse im Jahr 2002. Dies zeigt sich in den gegenüber 2001 deutlich erhöhten  $PM_{0,8}$ -Werten (vgl. Kap. 3.1.2).

Da sich am Standort Waldstein in Einzelmessungen häufig Nukleations-, Aitken- und Akkumulationsbereich unterscheiden lassen, sollten für eine Parametrisierung der Größenverteilung wenigstens drei unabhängige Verteilungen überlagert werden. Dies wird mit dem eingesetzten automatisierten Parametrisierungsverfahren durch Überlagerung von bis zu fünf logarithmischen Normalverteilungen geleistet. Abbildung 3.9 zeigt, dass mit Hilfe der parametrisierten Größenverteilung drei charakteristische Größenbereiche dargestellt werden können. Die Größenverteilung, die sich aus den Median-Werten der Parameter für das Jahr 2001 berechnen lässt, ist dagegen nahezu bimodal (Abbildung 3.10). Der ausgeprägte Akkumulationsbereich im Jahr 2001 lässt sich durch längere Trockenphasen erklären, in denen effektive Mechanismen zur Entfernung von Akkumulationspartikeln fehlen. Im deutlich feuchteren Jahr 2002 werden dagegen auch Akkumulationspartikel regelmäßig aus der Atmosphäre ausgewaschen, so dass kein ausgeprägter Akkumulationsbereich zu erwarten ist. Die unterschiedliche Lage des absoluten Maximums der Partikelanzahlkonzentration im Vergleich der beiden Feldexperimente sollte aufgrund der Zahl der Messtage mit Vorsicht interpretiert werden. So können beispielsweise einzelne Tage mit einem besonders ausgeprägten gealterten Nukleationsbereich die mediane Größenverteilung des Jahres 2001 erheblich beeinflussen. Es ist festzuhalten, dass insbesondere die Wachstumsprozesse innerhalb des Nukleations- und Aitken-Bereichs eine hochdynamische Entwicklung der Größenverteilung bedingen, die in medianen Verteilungen nur unzureichend Berücksichtigung findet. Eine detaillierte Untersuchung dieser Prozesse findet sich in Kap. 3.3.

Aufgrund der Verschiebung des Maximums der Partikelzahlen zu kleineren Partikeldurchmessern im Jahr 2001 sind die vergleichsweise hohen Partikelzahlen am Standort Waldstein nicht gleichbedeutend mit einer besonders hohen Belastung der Atmosphäre mit Partikelmasse. Die Anzahlkonzentration der dominierenden Partikelfraktion (20 – 40 nm Ø) würde bei weiterem Wachstum durch Koagulationsprozesse deutlich abnehmen. Die große Ähnlichkeit der Partikelgrößenverteilung mit der Parametrisierung einer typischen ländlichen Aerosolpopulation nach JAENICKE (1993) unterstreicht den ländlich geprägten Charakter des Standorts. Die Parametrisierung nach MÄKELÄ *et al.* (2000) ist der medianen Verteilung des BEWA-Feldexperiments 2002 zwischen 09:00 und 12:00 Uhr sehr ähnlich. Diese Übereinstimmung deutet darauf hin, dass Prozesse, welche die Aerosoldynamik am südfinnischen Untersuchungsstandort „Hyttiälä“ beeinflussen, auch am Standort Waldstein in den Morgenstunden von Bedeutung sind. Beide Standorte sind großflächig mit Nadelwald bestockt und relativ weit entfernt von größeren Städten gelegen. Im Fichtelgebirge muss allerdings aufgrund seiner Lage in Mitteleuropa eine deutlich höhere Partikelbelastung erwartet werden. Dies zeigt sich in der etwa fünffachen Partikelanzahlkonzentration im Vergleich mit dem finnischen Standort. Dagegen sind an der ebenfalls ländlich geprägten Station „Melpitz“ in Sachsen (BIRMILI *et al.*, 2001) erwartungsgemäß Partikelzahlen ähnlicher Größenordnung zu beobachten. Die typische Größenverteilung in Melpitz spiegelt mit relativ konstanten Partikelkonzentrationen im gesamten Aitken-Bereich zwischen 10 und 100 nm Ø die nachmittägliche Situation während des BEWA-Feldexperiments 2002 wider. Die erhöhten Partikelzahlen im Aitken-Bereich weisen auf eine anthropogene Beeinflussung der Partikelpopulation hin, welche die lokale Partikeldynamik überlagert.

Zur in Kap. 3.2.3 eingeführten Darstellung und Interpretation der zeitlichen Entwicklung von Partikelgrößenverteilungen erscheint an dieser Stelle noch eine Bemerkung angebracht. Eine Vielzahl von Prozessen wie z.B. Nukleation, Kondensation, Koagulation und Deposition beeinflusst die Größenverteilung der Partikelpopulation. Zur Messung einer einzelnen Größenverteilung benötigt das DMPS-System etwa eine Viertelstunde. Unter der Annahme, dass die

Veränderungen der Partikelpopulation innerhalb dieser 15 Minuten vernachlässigbar sind, können die sukzessiven Messungen in den verschiedenen Größenbereichen sinnvoll als Größenverteilung dieser Population interpretiert werden. Um Nukleations- und Wachstumsprozesse anhand der Entwicklung der Größenverteilung zu analysieren, muss ebenfalls angenommen werden, dass sich diese Prozesse im Laufe der Messung nicht wesentlich verändern. Will man darüber hinaus die Eigenschaften der untersuchten Partikelpopulation durch am Standort gemessene Parameter (z.B. Temperatur, Strahlungsintensität etc.) erklären, so müssen diese Parameter repräsentativ für die atmosphärischen Verhältnisse während der gesamten Entwicklungsphase der Population sein.

### 3.3 Partikelneubildung und Partikelwachstum

Chemische Verbindungen, die sowohl in gasförmigem als auch festem Zustand auftreten können, verteilen sich entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen der Gas- und der Partikelphase (WEXLER UND SEINFELD, 1990). Wird der Sättigungsdampfdruck einer gasförmigen Verbindung überschritten, so ist das Gleichgewicht zur Partikelphase hin verschoben. Zur Wiederherstellung des thermodynamischen Gleichgewichts muss ein Teil der Verbindung in die Partikelphase überführt werden (engl. *gas-to-particle conversion*).

Der Übergang der übersättigten Verbindung in die Gasphase kann grundsätzlich auf zwei verschiedene Arten vor sich gehen: durch (1) Neubildung von Partikeln (*homogene Nukleation*) oder durch (2) Kondensation schwerflüchtiger Gase auf bereits vorhandener Partikeloberfläche (*heterogene Nukleation*). Der Prozess der homogenen Nukleation bezeichnet die Zusammenlagerung von Gasmolekülen in Clustern, die nach Überschreitung eines kritischen Durchmessers ( $\sim 1$  nm) als so genannte thermodynamisch stabile Cluster im Molekülverbund bestehen bleiben. Durch Kondensation übersättigter Gase auf diesen Clustern oder Partikeln wachsen Aerosolpartikel in allen Größenbereichen an. Im Allgemeinen ist die Kondensation auf bereits existierenden Partikeloberflächen gegenüber der homogenen Nukleation thermodynamisch begünstigt. Bei ausreichend hoher Übersättigung und geringer Oberfläche der vorhandenen Partikelpopulation ist homogene Nukleation jedoch ein außerordentlich wichtiger atmosphärischer Prozess. Eine detaillierte Einführung in die Theorie homogener und heterogener Nukleation geben SEINFELD UND PANDIS (1998) SOWIE FRIEDLANDER (2000).

Neben chemischen Reaktionen, welche schwerflüchtige Verbindungen mit niedrigem Gleichgewichtsdampfdruck bilden, kann eine Temperaturabsenkung zur Erniedrigung des Gleichgewichtsdampfdrucks und damit Übersättigung von gasförmigen Verbindungen führen. Darüber hinaus ist das Gleichgewicht zwischen der Gas- und Partikelphase auch von Zusammensetzung und Größe der Partikel abhängig. So setzt die Anwesenheit verschiedener Verbindungen in einem Multikomponenten-Partikel den Gleichgewichtsdampfdruck über der Partikeloberfläche herab. Zudem besitzen große Partikel mit geringer Oberflächenkrümmung aufgrund des sog. Kelvin-Effekts einen geringeren Gleichgewichtsdampfdruck über der Oberfläche als kleinere Partikel (SEINFELD UND PANDIS, 1998).

Der Phasenübergang von Schwefelsäure wird global als bedeutendste Partikelquelle durch homogene Nukleation und Bildung thermodynamisch stabiler Sulfat-Cluster angesehen (KULMALA *et al.*, 2000).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht in der Atmosphäre durch Oxidation von  $\text{SO}_2$  auf verschiedenen Reaktionspfaden, z.B. durch homogene Gasphasenreaktion (STOCKWELL UND CALVERT, 1983). Aufgrund ihres geringen Dampfdrucks geht die gebildete Schwefelsäure praktisch vollständig in die partikuläre Phase über. Der Prozess der Partikelbildung durch homogene  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nukleation

wurde zunächst im binären System  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  theoretisch betrachtet (KULMALA *et al.*, 1998). Allerdings konnten viele beobachtete Nukleationsraten in der unteren Troposphäre nicht mit der binären Nukleationstheorie (engl. *binary nucleation*) erklärt werden (WEBER *et al.*, 1998). Eine deutlich verbesserte Übereinstimmung von Theorie und Beobachtung ergab sich bei Verwendung der ternären Nukleationstheorie (engl. *ternary nucleation*) im System  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$  (KORHONEN *et al.*, 1999), da die Anwesenheit von Ammoniak die Nukleationsraten gegenüber dem binären System erheblich erhöht (COFFMAN UND HEGG, 1995). In der Umgebung von Ionen ist Nukleation besonders begünstigt. Unter geeigneten atmosphärischen Bedingungen könnte demnach der Nukleationsprozess auch durch ionen-induzierte Nukleation dominiert sein und die beobachteten Nukleationsraten erklären (TURCO *et al.*, 1998).

Neben Schwefelsäure existiert in der Atmosphäre eine Vielzahl an schwerflüchtigen Verbindungen, die spontan in die Partikelphase übergehen können. Dazu zählen beispielsweise verschiedene Oxidationsprodukte reaktiver Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die in großen Mengen biogen emittiert werden (GRIFFIN *et al.*, 1999b). Eine bedeutende Stoffgruppe, die von vielen Pflanzen und insbesondere Nadelhölzern freigesetzt wird, ist unter dem Begriff „Terpene“ zusammengefasst. Zu dieser Klasse von Kohlenwasserstoffen zählen Naturstoffe, die aus einer unterschiedlichen Zahl an  $\text{C}_5$ -Isopren-Einheiten zusammengesetzt sind. Aus zwei  $\text{C}_5$ -Untereinheiten zusammengesetzte Terpene werden als *Monoterpene* bezeichnet, während drei  $\text{C}_5$ -Untereinheiten die so genannten *Sesquiterpene* bilden. Terpene sind für den typischen Duft von Nadelwäldern verantwortlich und erfüllen verschiedene biologische und ökologische Funktionen im Waldökosystem (BREITMAIER, 1999).

Bereits WENT (1960) erkannte die Bedeutung biogen freigesetzter atmosphärischer Monoterpene für die atmosphärische Partikelneubildung. Inzwischen wurde in zahlreichen Laborexperimenten die Bildung leicht kondensierbarer Oxidationsprodukte aus Monoterpenen nachgewiesen (HOFFMANN *et al.*, 1997; CALOGIROU *et al.*, 1999). Auch in atmosphärischem Partikelmaterial konnten Oxidationsprodukte von Monoterpenen nachgewiesen werden (KAVOURAS *et al.*, 1998). Zwar wird die Bedeutung der homogenen Nukleation organischer Verbindungen in der Atmosphäre gering eingeschätzt, doch organische Verbindungen können einen entscheidenden Beitrag zum Partikelwachstum durch Kondensation leisten. Globale Abschätzungen der sekundären Bildung von organischer Partikelmasse aus biogenen Vorläufergasen sind hochvariabel und reichen von  $18,5 \text{ Tg a}^{-1}$  (GRIFFIN *et al.*, 1999a) bis zu  $30 - 270 \text{ Tg a}^{-1}$  (ANDREAE UND CRUTZEN, 1997).

Nach momentanem Stand des Wissens ist für einen Standort wie den Waldstein die homogene Nukleation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Bildung thermodynamisch stabiler Sulfat-Cluster als initiale Phase der Partikelneubildung anzusehen. Gemäß der so genannten „*nano-Köhler-Theorie*“ werden die Cluster nach einer kurzen Wachstumsphase mit Kondensation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schließlich durch Kondensation organischer Verbindungen aktiviert. Dies führt zu einem Anwachsen der Partikel auf einen messtechnisch erfassbaren Durchmesser (LEHTINEN UND KULMALA, 2003).

Die wichtigen Prozesse der Partikelneubildung und des Partikelwachstums in der Atmosphäre lassen sich anhand der zeitlichen Entwicklung der Partikelgrößenverteilung untersuchen. Im Folgenden werden zunächst Grundlagen zur Identifizierung von Nukleationsereignissen erläutert sowie meteorologische und luftchemische Bedingungen untersucht, die Einfluss auf die atmosphärische Nukleationsneigung haben. Im nächsten Abschnitt wird das Wachstumsverhalten der Nukleationspartikel detailliert analysiert und quantifiziert. Schließlich werden in einem Vergleich der beobachteten und theoretisch zu erwartenden Wachstumsraten die potenziellen Beiträge zum Partikelwachstum durch Kondensation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw. von organischen Verbindungen abgeschätzt und bewertet.

### 3.3.1 Partikelneubildung

#### 3.3.1.1 Identifizierung von Nukleationsereignissen

Vor einer weitergehenden Analyse der Entwicklung der Partikelgrößenverteilung zur Untersuchung von Nukleationsereignissen müssen geeignete Methoden zu deren Identifizierung ausgewählt werden. Hierfür ist es notwendig, die wirkenden Prozesse während der Partikelneubildung zu betrachten. Durch homogene Nukleation werden aus Vorläufergasen thermodynamisch stabile Cluster (TSC) mit einem Durchmesser in der Größenordnung von 1 nm gebildet (KULMALA *et al.*, 2000). TSCs sind derzeit mit konventionellen DMPS-Systemen messtechnisch nicht erfassbar. Neu gebildete Partikel werden erst detektiert, nachdem sie – durch Kondensation oder Koagulation – zu einem Durchmesser von wenigstens 3 nm angewachsen sind. Nukleation ist die einzige relevante Quelle für Partikel dieser Größenordnung. Somit können erhöhte Partikelkonzentrationen im Nukleationsbereich als ein charakteristisches Merkmal von Partikelneubildungsereignissen interpretiert werden. Insbesondere eignet sich das Konzentrationsverhältnis der ultrafeinen Partikelfraktion (3–20 nm Ø) und der Gesamtpopulation,  $[UFP] / [Total]$ , als Parameter zur Identifizierung von Nukleationsereignissen.

Abbildung 3.12b zeigt den zeitlichen Verlauf dieses Parameters am 03.07.02. Zunächst liegt der Anteil der ultrafeinen Partikelfraktion an der Gesamtpartikelzahl bei etwa 10 %. Zwischen 09:00 und 10:00 Uhr ist jedoch ein Anstieg des Konzentrationsverhältnisses zu erkennen, der bereits gegen 10:30 Uhr zu einem Maximum von 78 % führt. Bis 14:00 Uhr fällt das Konzentrationsverhältnis wieder auf den ursprünglichen Wert von etwa 10 % zurück. Durch Kondensation von Vorläufergasen und aufgrund von Koagulationsprozessen wachsen die neu gebildeten Partikel kontinuierlich an. Dies resultiert in einer charakteristischen Entwicklung der Partikelgrößenverteilung. Das Beispiel einer solchen Entwicklung ist in Abbildung 3.12a dargestellt. Zwischen

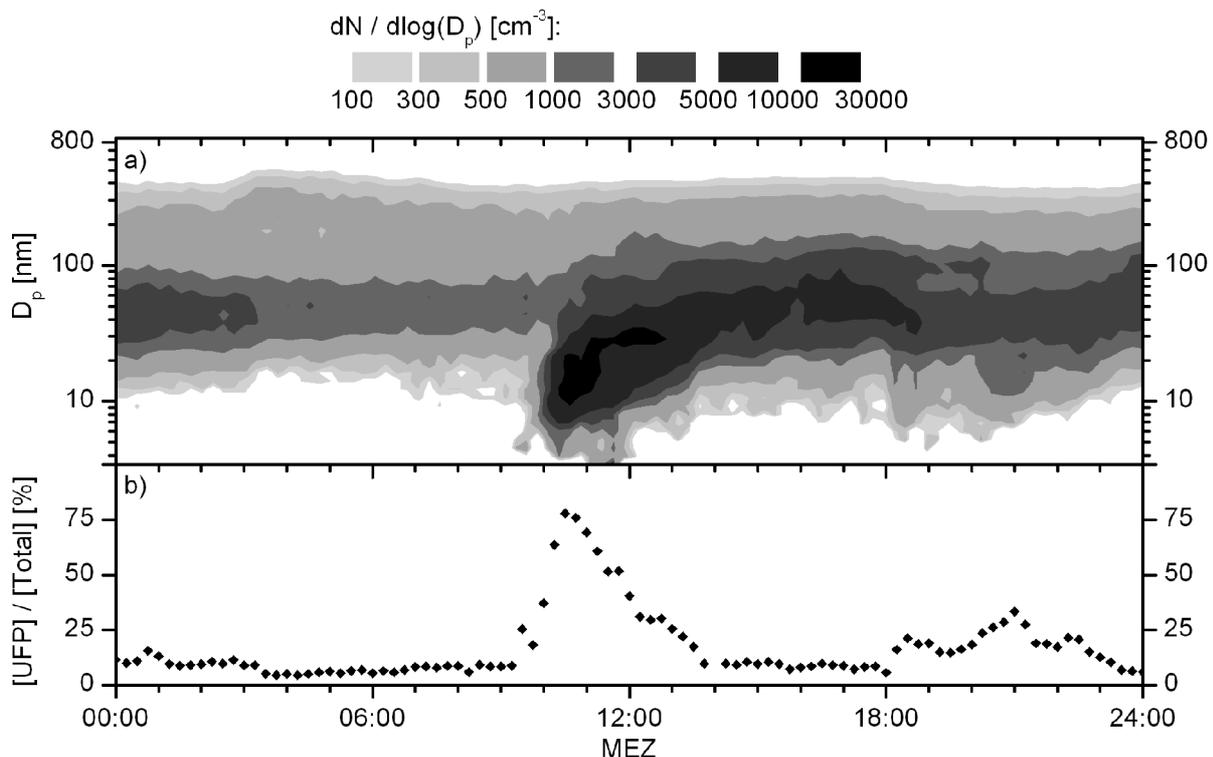


Abbildung 3.12: a) Zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung am 03.07.02 und b) Verlauf des Anteils ultrafeiner Partikel an der Gesamtpartikelkonzentration,  $[UFP] / [Total]$ .

Mitternacht und dem frühen Morgen zeigt sich nur eine geringe Dynamik der Partikelgrößenverteilung mit leicht abnehmenden Anzahlkonzentrationen im Aitken-Bereich. Gegen 09:30 Uhr kann jedoch eine plötzliche Erhöhung der Partikelzahlen im ultrafeinen Bereich mit Durchmessern  $< 10$  nm beobachtet werden. Diese Nukleationspartikel wachsen rasch an und führen zu einer „bananenförmigen“ Entwicklung der Größenverteilung. Diese charakteristische Entwicklung dient somit neben der erhöhten Konzentration der ultrafeinen Partikelfraktion als weiteres Identifizierungsmerkmal für die Neubildung von partikulärem Material.

Um die zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung im Hinblick auf Nukleationsprozesse zu analysieren, wird angenommen, dass die Messung der Partikelgrößenverteilung über mehrere Stunden einen relativ stationären Partikelneubildungs- und Partikelwachstumsprozess widerspiegelt. Ist eine kontinuierliche Entwicklung der Größenverteilung zu beobachten, so ist diese Annahme gerechtfertigt (KULMALA *et al.*, 1998). Dagegen wird die Annahme verletzt, falls im Beobachtungszeitraum ein Luftmassenwechsel auftritt oder Luftmassen aus einem Gebiet herangeführt werden, in dem andere Prozesse die Zusammensetzung der Partikelpopulation beeinflussen. Eine Unterbrechung des charakteristischen Wachstumsverhaltens kann verschiedene Ursachen haben, die es im Einzelfall zu untersuchen gilt: (1) die Einmischung sehr sauberer (partikelarmer) Luft, (2) ein Luftmassenwechsel mit Luftmassen aus Gegenden ohne Nukleations- oder Wachstumsprozess durch eine Veränderung der vorherrschenden Windrichtung oder (3) ein Abbruch bzw. eine Unterbrechung des Nukleations- bzw. Wachstumsvorgangs. Das in Abb. 3.12 dargestellte Nukleationsereignis am 03.07.02 verläuft kontinuierlich über einen Zeitraum von etwa 8 h und kann damit als Resultat eines stationären Bildungs- und Wachstumsereignisses interpretiert werden.

Die Partikelgrößenverteilung zeigt zu Beginn aller identifizierten Nukleationsereignisse ein lokales Maximum im ultrafeinen Größenbereich bei Durchmessern deutlich über 3 nm. In diesem Größenbereich sollte die Partikelzahl aufgrund von Koagulationsprozessen mit zunehmendem Durchmesser kontinuierlich abnehmen. Würde man nur direkt am Standort gebildete Partikel beobachten, so wäre ein lokales Maximum der Partikelgrößenverteilung bei der kleinsten messbaren Partikelgröße, d.h. bei einem Durchmesser von 3 nm, zu erwarten (BIRMILI UND WIEDENSOHLER, 2000). Da dies nicht der Fall ist, scheint die Messung von solchen Partikeln dominiert zu sein, die nicht direkt am Standort gebildet wurden und während ihres Transports vom Bildungsort zum Messort bereits zu Durchmessern  $> 3$  nm angewachsen sind.

### 3.3.1.2 *Atmosphärische Voraussetzungen für Nukleationsereignisse*

Bei Übersättigung der Atmosphäre mit einem kondensierbaren Gas kann dieses grundsätzlich durch homogene oder heterogene Nukleation in die Partikelphase übergehen. Die Partikelneubildung durch homogene Nukleation ist allerdings nur unter bestimmten physikalischen Voraussetzungen begünstigt. Zu den wichtigsten physikalischen Einflussfaktoren zählen die Oberfläche der bereits existierenden Partikelpopulation, die kurzweilige Strahlungsintensität sowie die atmosphärische Wasserdampfkonzentration (BIRMILI UND WIEDENSOHLER, 2000).

Die Konkurrenz zwischen homogener Nukleation und Kondensation auf bereits vorhandenen Partikeln hängt wesentlich vom Sättigungsgrad des kondensierenden Gases und von der für die Kondensation zur Verfügung stehenden Partikeloberfläche ab. Letzteres kann durch die sog. Kondensationssenke (engl. *condensation sink*) ausgedrückt werden (DAL MASO *et al.*, 2002; PIRJOLA *et al.*, 1999). Die Kondensationssenke  $CondS$  gibt die Neigung eines Gasmoleküls an, auf der vorhandenen Partikeloberfläche zu kondensieren und ist durch [3-2] definiert:

$$CondS_z = 4\pi D_z \sum_j \beta_j \cdot r_j \cdot N_j \quad [3-2]$$

mit	CondS <sub>z</sub>	Kondensationsssenke für Gas z [s <sup>-1</sup> ],
	D <sub>z</sub>	molekulare Diffusivität für Gas z [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ],
	β <sub>j</sub>	Korrekturfaktor nach FUCHS UND SUTUGIN (1970) für Größenklasse j [-],
	r <sub>j</sub>	Partikelradius in Größenklasse j [m],
	N <sub>j</sub>	Partikelanzahlkonzentration in Größenklasse j [m <sup>-3</sup> ].

Die Kondensationsssenke beinhaltet im Gegensatz zur aus der Partikelgrößenverteilung abgeleiteten Partikeloberfläche spezifische Eigenschaften des Gases, welches auf der Partikeloberfläche kondensiert und ist damit ein geeignetes Maß zur Beurteilung der Kondensationsneigung eines Gases bei gegebener Partikelpopulation. Der Korrekturfaktor nach FUCHS UND SUTUGIN (1970) zur Beschreibung des Massentransfers ultrafeiner Partikel ist in Kap. 2.3.7 beschrieben.

Theoretisch ist die Neigung zu homogener Nukleation bei niedrigem Sättigungsgrad und hoher vorhandener Partikeloberfläche bzw. großer Kondensationsssenke gering. So fanden beispielsweise NILSSON *et al.* (2001) einen Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Nukleationsereignissen und relativ niedrigen Kondensationsssenken. Im Gegensatz dazu konnten BIRMILI UND WIEDENSOHLER (2000) gerade an Nukleationstagen, d.h. an Tagen mit Nukleationsereignissen, eher eine größere Partikeloberfläche als an anderen Tagen feststellen. Homogene Nukleation kann also auch bei relativ großer vorhandener Partikeloberfläche relevant sein. Die Konkurrenz zwischen Neubildung und Kondensation auf bereits vorhandenen Partikeln ist in diesem Fall nur schwach ausgeprägt. In Abbildung 3.13 ist die Konzentration der ultrafeinen Partikelfraktion (3 – 20 nm Ø) als Indikator für Nukleationsereignisse zusammen mit der Kondensationsssenke über mehrere Tage des BEWA-Feldexperiments 2002 aufgetragen. Am ersten Nukleationstag, dem 03.07.02, ist eine deutliche Abnahme der Kondensationsssenke vor dem Nukleationsereignis zu beobachten. Mit dem Anstieg der ultrafeinen Partikelkonzentration nimmt auch der Wert der Kondensationsssenke wieder zu. Am 12.07.02 ist dieser Zusammenhang ebenfalls klar zu beobachten. Am 10.07.02 ist zwar ein Absinken der Kondensationsssenke kurz vor dem Nukleationsereignis zu vermuten, allerdings aufgrund eines Datenausfalls nicht eindeutig zu erkennen. Die Nukleationsereignisse am 09.07.02 und 10.07.02 sind deutlich schwächer ausgeprägt (vgl. Tabelle 3.7) und zeigen insgesamt sehr viel höhere Werte der Kondensationsssenke. Weiterhin

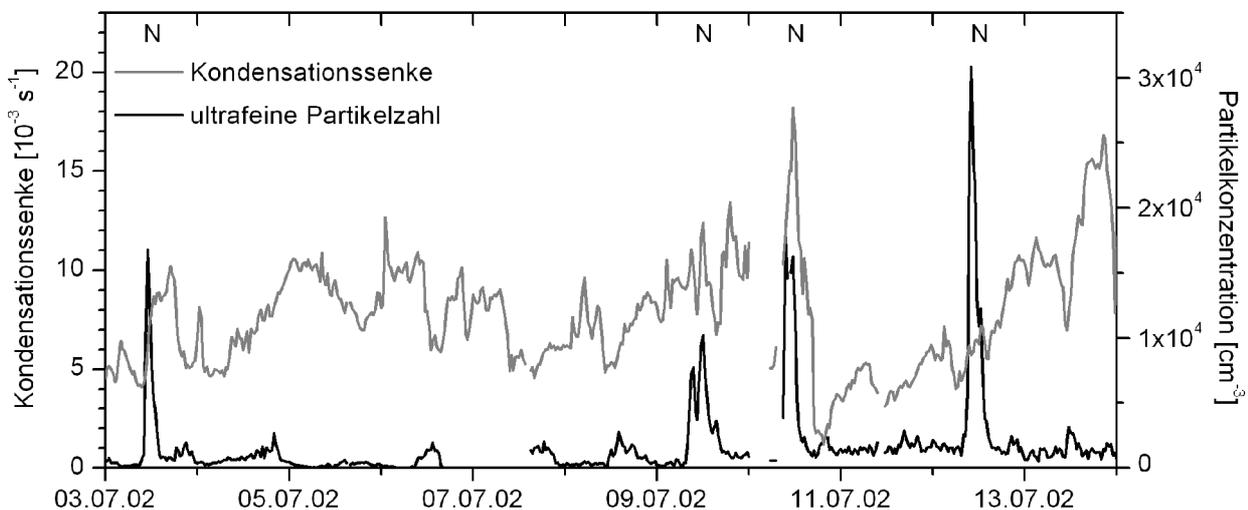


Abbildung 3.13: Partikelkonzentration der ultrafeinen Partikelfraktion von 3 bis 20 nm Ø (schwarze Linie) und Kondensationsssenke (graue Linie) vom 03.07.02 bis 13.07.02. Nukleationstage sind durch ein „N“ markiert.

fällt die Kondensationsssenke mehrfach ab, ohne zu Nukleationsereignissen zu führen. Der erwartete Zusammenhang zwischen Nukleationsereignissen und Kondensationsssenke lässt sich demnach im Rahmen der BEWA-Feldexperimente nicht eindeutig herstellen.

Die Bildung kondensierbarer Gase durch Oxidation atmosphärischer Vorläufersubstanzen ist auf verschiedene Art und Weise möglich. Wichtige atmosphärische Oxidationsmittel sind beispielsweise das OH-Radikal und Ozon. Deren atmosphärische Kreisläufe sind grundlegend von photochemischen Reaktionsmechanismen beeinflusst (FINLAYSON-PITTS UND PITTS, 1999) und somit durch die kurzweilige Strahlungsintensität kontrolliert. Demnach sollten Tage, an denen photochemische Reaktionen aufgrund hoher kurzweiliger Strahlungsintensität besonders intensiv stattfinden, günstige Bedingungen für Nukleationsereignisse bieten. BOY UND KULMALA (2002) fanden eine gute Korrelation von Nukleationsereignissen mit der Strahlungsintensität im Wellenlängenbereich von 320 bis 400 nm. Dies entspricht dem *UV-A*-Wellenlängenbereich, der damit als besonders relevant für die benötigten photochemischen Reaktionen erscheint.

In Laborexperimenten verringerten hohe Wasserdampfkonzentrationen die Partikelneubildung aus der Oxidation von Monoterpenen mit Ozon. Im Reaktionsverlauf können H<sub>2</sub>O-Moleküle bei hoher Konzentration mit organischen Zwischenprodukten konkurrieren und auf diese Weise die Bildung von schwerflüchtigen organischen Verbindungen mit Nukleationspotenzial verringern (BONN *et al.*, 2002). Auch in Feldexperimenten konnten an Nukleationstagen vergleichsweise geringe atmosphärische Wasserdampfkonzentrationen beobachtet werden (BOY UND KULMALA, 2002).

Diese Überlegungen machen deutlich, dass die Partikelneubildung nicht nur durch die verfügbare Partikeloberfläche, sondern auch durch meteorologische Größen wie Strahlung und Feuchte kontrolliert ist. Die meteorologischen Größen lassen sich zur Bewertung der physikalischen Eignung des atmosphärischen Zustands für ein Nukleationsereignis in einem einzigen Parameter zusammenfassen. BOY UND KULMALA (2002) definierten aus der *UV-A*-Strahlungsintensität, dem absoluten Wasserdampfgehalt und der absoluten Temperatur einen Nukleationsparameter  $np$ ,

$$np = \frac{I_{UV-A}}{[H_2O] \cdot T} \quad [3-3],$$

mit  $I_{UV-A}$  UV-A-Strahlung [ $W\ m^{-2}$ ],  
 $[H_2O]$  absoluter Wasserdampfgehalt [ $molec\ m^{-3}$ ],  
 $T$  absolute Temperatur [K].

Je größer der Nukleationsparameter  $np$ , desto besser ist die Eignung der meteorologischen Bedingungen für ein Nukleationsereignis. Aufgrund der abweichenden Instrumentierung im Rahmen der BEWA-Feldexperimente wurde für diese Arbeit ein analoger Nukleationsparameter  $NP$  aus der Photolysefrequenz von NO<sub>2</sub> (Wellenlängenbereich 300 – 380 nm), der Temperatur in 21 m Höhe und dem absoluten Wasserdampfgehalt in 21 m Höhe bestimmt durch

$$NP = \frac{J(NO_2)}{a \cdot T} \quad [3-4],$$

mit  $J(NO_2)$  Photolyserate von NO<sub>2</sub> [ $s^{-1}$ ],  
 $a$  absolute Feuchte in 21 m über Grund [ $g\ m^{-3}$ ],  
 $T$  Temperatur in 21 m über Grund [K].

Der Zusammenhang zwischen Nukleationsereignissen und dem Nukleationsparameter ist deutlicher ausgeprägt als der Zusammenhang zwischen Nukleationsneigung und Kondensations-senke. Dies zeigt sich in Tabelle 3.7, in der alle identifizierten Nukleationstage mit relevanten Parametern und einer qualitativen Einstufung zusammengestellt sind.

Während der beiden BEWA-Feldexperimente mit insgesamt 45 Betriebstagen des DMPS-Systems konnten 13 Ereignisse beobachtet werden, die in unterschiedlicher Ausprägung auf Partikelneubildung schließen lassen. Der Beginn und das Ende eines Nukleationsereignisses wurde zunächst visuell aus der Entwicklung der Partikelgrößenverteilung abgeschätzt. Anschließend wurde die Dauer des Nukleationsereignisses anhand eines erhöhten Verhältnisses der ultrafeinen Partikelkonzentration (3 – 20 nm Ø) zur Gesamtpartikelkonzentration ( $[UFP] / [Total]$ ) genauer bestimmt. Für eine Klassifizierung oder qualitative Einstufung von Nukleationsereignissen besteht momentan kein allgemein anwendbares Verfahren. Zwei wichtige Klassifizierungsmethoden sind bei MÄKELÄ *et al.* (2000) und BIRMILI *et al.* (2001) beschrieben. Diese lassen sich jedoch nicht auf den Standort Waldstein übertragen. Deshalb wurde für diese Arbeit eine dreistufige subjektive Klassifizierung der identifizierten Nukleationsereignisse vorgenommen. Die Einstufung „+“ bezeichnet Ereignisse, die durch erhöhte Konzentrationen der ultrafeinen Partikelfraktion auf Nukleationsprozesse hinweisen, allerdings kein oder nur ein schwach ausgeprägtes Wachstumsverhalten in der Entwicklung der Größenverteilung zeigen. Bei Ereignissen, die mit „++“ klassifiziert sind, kann dieses charakteristische Wachstumsverhalten deutlicher beobachtet werden, allerdings nur über kurze Zeiträume und/oder mit häufigen Unterbrechungen. Die höchste Qualitätseinstufung „+++“ erhalten Nukleationsereignisse, deren charakteristisches Wachstumsverhalten über viele Stunden ohne größere Unterbrechungen anhält und zu einer deutlichen Ausbildung der „bananenförmigen“ Größenentwicklung führt. Die in

*Tabelle 3.7: Übersicht zu den identifizierten Partikelneubildungsereignissen: Neben Dauer und Qualitätseinstufung sind die vorherrschende Windrichtung, die maximale ultrafeine Partikelkonzentration [UFP], der Anteil der Partikelkonzentration an der Gesamtpartikelkonzentration  $[UFP] / [Total]$ , die Kondensations-senke CondS, der Nukleationsparameter NP sowie die atmosphärischen Mischungsverhältnisse von  $SO_2$ ,  $NH_3$  und  $O_3$  für alle Nukleationstage enthalten. Zum Vergleich sind die Medianwerte dieser Parameter für die Tage ohne Nukleationsereignis (o.N.) der BEWA-Feldexperimente 2001 und 2002 enthalten. n.v.: Daten nicht verfügbar; ---: ohne Angabe. Weitere Erläuterungen im Text.*

Ereignis	Datum	Beginn	Ende	Qualität	Wind-sektor	$[UFP]_{max}$ [ $cm^{-3}$ ]	$[UFP] /$ $[Total]$ [-]	CondS [ $10^{-3} s^{-1}$ ]	NP [ $10^{-6} m^3$ $g^{-1} s^{-1} K^{-1}$ ]	$SO_2$ [ppb]	$NH_3$ [ppb]	$O_3$ [ppb]
1	05.07.2001	08:00	18:30	+++	n.v.	26759	0,90	5,5	n.v.	6,2	7,0	46,6
2	12.07.2001	08:00	15:30	++	SW	3959	0,57	3,9	3,82	0,3	4,9	35,3
3	23.07.2001	08:00	14:00	++	E	21890	0,75	7,7	2,49	1,7	1,9	41,4
4	27.07.2001	07:00	11:30	++	SE	21993	0,87	6,0	2,23	2,6	4,2	55,0
5	28.07.2001	07:30	17:00	++	S	8394	0,70	6,3	2,62	1,9	4,6	59,3
6	02.08.2001	07:30	19:30	+++	SE	8378	0,69	4,6	2,24	1,3	4,5	35,0
<hr/>												
	o.N. 2001	07:00	10:00	---	---	1296	0,31	4,0	1,57	0,3	4,1	32,0
<hr/>												
7	03.07.2002	09:30	13:30	+++	S	16772	0,74	6,4	2,64	0,4	n.v.	38,1
8	09.07.2002	07:30	14:00	+	SE	7713	0,53	9,5	2,06	1,1	2,1	51,9
9	10.07.2002	08:30	12:00	+	SE	17722	0,72	13,9	1,68	2,1	n.v.	57,5
10	12.07.2002	08:30	13:30	+++	SE	30833	0,88	6,0	2,78	0,9	0,8	45,2
11	27.07.2002	13:30	19:30	++	SE	7162	0,70	5,9	2,01	0,3	1,9	44,9
12	28.07.2002	09:00	16:00	++	SE	4071	0,40	12,1	2,52	1,5	2,3	53,5
13	31.07.2002	08:30	12:00	+	SE	8404	0,60	14,9	1,89	1,6	1,6	68,7
<hr/>												
	o.N. 2002	08:00	11:00	---	---	835	0,16	9,0	1,51	0,1	1,2	37,3

Tabelle 3.7 enthaltenen Werte der Kondensationssenke, des Nukleationsparameters sowie der Spurengaskonzentrationen wurden für die Nukleationstage als Mittelwerte der ersten drei Stunden des Nukleationsereignisses ermittelt. Für die übrigen Tage wurde der Mittelwert dieser Parameter über drei Stunden (07:00 – 10:00 MEZ im Jahr 2001, 08:00 – 11:00 MEZ im Jahr 2002) gebildet und der Median dieser Mittelwerte als typischer Vergleichswert für Tage ohne Nukleation (o.N.) in die Tabelle übernommen. Für die ultrafeine Partikelkonzentration [UFP] sowie das Verhältnis aus der ultrafeinen Partikelkonzentration zur Gesamtpartikelkonzentration,  $[UFP] / [Total]$ , wurden jeweils die Maximalwerte der Drei-Stunden-Intervalle herangezogen. Die vorherrschende Windrichtung wurde nur für die Nukleationstage durch Vektormittelung und Einteilung in 45°-Sektoren bestimmt.

Dieser Parameter ist besonders auffällig. Während im Verlauf der Feldexperimente unterschiedliche Wetterlagen beobachtet werden konnten (vgl. Abschnitt 2.1.4), wurden an Nukleationstagen überwiegend südliche bis südöstliche Windrichtungen gemessen. Die einzige Ausnahme bildet hier der 12.07.01 mit südwestlichen Winden. Dieser Tag unterscheidet sich von den übrigen Nukleationstagen auch durch deutlich niedrigere Partikelkonzentrationen im ultrafeinen Bereich und geringere  $SO_2$ -Mischungsverhältnisse. Dagegen zeigt der Nukleationsparameter an diesem Tag den mit Abstand höchsten Wert und die Kondensationssenke ist relativ gering. Das Maximum der ultrafeinen Partikelkonzentration ist an Nukleationstagen im Vergleich zu den übrigen Tagen deutlich erhöht. Maximalen ultrafeinen Partikelkonzentrationen von über  $20\,000\text{ cm}^{-3}$  an drei Nukleationstagen im Jahr 2001 steht an Tagen ohne Nukleation typischerweise eine maximale Partikelkonzentration von knapp über  $1\,000\text{ cm}^{-3}$  gegenüber. 2002 liegt das Maximum der ultrafeinen Partikelkonzentration typischerweise unter  $1\,000\text{ cm}^{-3}$ , an Nukleationstagen werden dagegen Konzentrationen von über  $30\,000\text{ cm}^{-3}$  erreicht. Der Anteil der ultrafeinen Partikel an der Gesamtpartikelkonzentration ist ebenfalls erhöht. Während 2001 an Tagen ohne Nukleation etwa 30 % der Partikel in der ultrafeinen Fraktion zu finden sind (2002: 16%), so liegt dieser Anteil an Nukleationstagen zwischen 57 % und 90 % (2002: 40 % – 88 %). Für die Kondensationssenke ist im Vergleich der Nukleationstage und der übrigen Tage kein eindeutiger Trend festzustellen. Teilweise liegt der Wert der Kondensationssenke an Nukleationstagen höher, teilweise niedriger als an den übrigen Tagen. Insgesamt ist die Kondensationssenke allerdings im Jahre 2002 erheblich größer als im Jahr 2001. Der Nukleationsparameter ist gegenüber den Tagen ohne Nukleation deutlich erhöht. 2001 liegt der NP-Wert an Nukleationstagen zwischen  $2,23 \cdot 10^{-6}$  und  $3,82 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3\text{ g}^{-1}\text{ s}^{-1}\text{ K}^{-1}$  (2002:  $1,68 \cdot 10^{-6}$  bis  $2,78 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3\text{ g}^{-1}\text{ s}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ), während an den übrigen Tagen typischerweise nur ein NP-Wert von  $1,57 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3\text{ g}^{-1}\text{ s}^{-1}\text{ K}^{-1}$  erreicht wird (2002:  $1,51 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3\text{ g}^{-1}\text{ s}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ). Auch das atmosphärische Mischungsverhältnis von Schwefeldioxid ist an Nukleationstagen erhöht. Im Jahre 2001 schwankt das  $SO_2$ -Mischungsverhältnis an den Nukleationstagen mit einer Ausnahme zwischen 1,3 und 6,2 ppb (2002: 0,3 – 2,1 ppb). An den übrigen Tagen sind eher  $SO_2$ -Mischungsverhältnisse unter 0,5 ppb typisch. Das Ammoniak-Mischungsverhältnis ist dagegen an Nukleationstagen nicht signifikant verschieden von den übrigen Tagen. Insgesamt ist aber stets ein relativ hohes Mischungsverhältnis von einigen ppb  $NH_3$  vorhanden. Das  $O_3$ -Mischungsverhältnis liegt wiederum an den Nukleationstagen stets über dem Medianwert der übrigen Tage. So konnten im Jahre 2001 an Nukleationstagen zwischen 35 und 59 ppb Ozon gemessen werden, während der Medianwert der übrigen Tage bei 32 ppb  $O_3$  liegt. Im Jahr 2002 variiert das  $O_3$ -Mischungsverhältnis an Nukleationstagen zwischen 38 und 69 ppb. Der Medianwert der übrigen Tage liegt mit 37 ppb knapp unterhalb dieses Bereichs. An den ausgeprägten Nukleationstagen (Ereignisse 1, 6, 7, 10) war keine besonders deutliche Erhöhung der Ozon-Mischungsverhältnisse zu beobachten.

### 3.3.1.3 Diskussion

Im Rahmen der BEWA-Feldexperimente konnten am Standort Waldstein eindeutige Partikelneubildungsereignisse beobachtet werden. An 13 von insgesamt 45 Messtagen waren Hinweise auf Partikelneubildung zu finden. An zehn Tagen (22 %) konnten Nukleationsereignisse gesichert bestimmt werden (Qualitätseinstufung „++“ oder „+++“). Nukleationsereignisse sind weltweit bereits über Wäldern, Städten und Küsten, in Polargebieten und auch in der freien Troposphäre beobachtet worden (WEBER *et al.*, 1999; KULMALA *et al.*, 2004). Partikelneubildung ist also ein in der Atmosphäre häufig anzutreffender Prozess. So konnten beispielsweise BIRMILI *et al.* (2003) bei Messungen in Süddeutschland Nukleationsereignisse mit einer Häufigkeit von 18 % feststellen. Auch in Südfinnland werden Nukleationsereignisse an 40 – 60 Tagen im Jahr beobachtet (MÄKELÄ *et al.*, 2000).

Vier Nukleationsereignisse dieser Arbeit zeigten eine charakteristische „bananenförmige“ Entwicklung der Größenverteilung über viele Stunden. Dies lässt auf großflächig und kontinuierlich ablaufende Nukleations- und Wachstumsprozesse schließen. Zu dieser Schlussfolgerung trägt auch bei, dass für alle Nukleationsereignisse die maximalen Partikelkonzentrationen im Nukleationsbereich bei Durchmessern deutlich über 3 nm beobachtet wurden. Die gemessene Größenverteilung des Nukleations-Bereichs ist also von Partikeln dominiert, die bereits über einen gewissen Zeitraum angewachsen sind. Diese Partikel sind vermutlich entfernt vom Messort gebildet worden und beim Transport zum Messort durch Kondensation angewachsen. Für das entsprechende Wachstum von direkt am Messort gebildeten Partikeln stünde zu wenig Zeit zur Verfügung. Die Messergebnisse schließen damit jedoch Partikelbildung am Messort nicht aus. Vielmehr muss die Messung als Überlagerung von entfernt und direkt am Messort gebildeten Partikeln interpretiert werden.

Ein wichtiger Hinweis auf großräumig stattfindende Partikelbildungs- und Wachstumsprozesse sind die während der Nukleationsereignisse vorherrschenden Windrichtungen. Die südlich und südöstlich des Fichtelgebirges anschließenden Mittelgebirgszüge des Oberpfälzer Walds, des Bayerischen Walds und des Böhmerwalds bieten mit großflächiger Bewaldung ähnliche Bedingungen wie der Standort selbst. Insbesondere können über diesen großflächig mit Nadelwald bestandenen Gebieten ähnliche Bedingungen hinsichtlich biogen emittierter reaktiver organischer Verbindungen erwartet werden. Zudem ist während des Transports der Luftmassen über diesen Gebieten ausreichend Zeit für das Wachstum der Partikelpopulation durch Kondensation organischer Oxidationsprodukte. Dies ist ein wichtiger Hinweis darauf, dass der Beitrag organischer Verbindungen zum Partikelwachstum ein entscheidender Faktor zur Ausbildung von atmosphärischen Nukleationsereignissen sein könnte. Dieser Beitrag wird in Kap. 3.3.2 näher untersucht.

Ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Nukleationsereignissen und geringer Partikeloberfläche konnte im Rahmen der BEWA-Feldexperimente nicht gefunden werden. Die absoluten Werte der Kondensationssenke waren an Nukleationstagen nicht generell niedriger als an Tagen ohne Nukleation. Vielmehr konnte an Nukleationstagen häufig ein im Vergleich zu den übrigen Tagen leicht erhöhter Wert der Kondensationssenke bestimmt werden. Dies unterstützt die Beobachtungen von BIRMILI UND WIEDENSOHLER (2000) und steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von NILSSON *et al.* (2001). Zwar war teilweise vor Beginn eines Nukleationsereignisses ein deutliches Absinken der Kondensationssenke zu beobachten, was möglicherweise zur Ausbildung von Nukleationsereignissen beiträgt. Es ist jedoch nicht der entscheidende Faktor.

Der Nukleationsparameter war an Nukleationstagen stets erhöht. Die in diesem Parameter zusammengefassten mikrometeorologischen Faktoren sind demnach auch am Standort Waldstein relevant für die Ausbildung von Nukleationsereignissen. Der Wert des Nukleationsparameters wird dabei besonders von der verfügbaren kurzwelligen Strahlungsintensität beeinflusst. Die Bedeutung dieser Größe lässt erkennen, dass photochemischen Reaktionen, welche insbesondere die Oxidation von reaktiven organischen Verbindungen kontrollieren, eine bedeutende Rolle im Nukleations-Prozess zukommt.

Die erhöhten  $\text{SO}_2$ -Mischungsverhältnisse an Nukleationstagen unterstreichen die Bedeutung dieses Vorläufergases für die Partikelneubildung. Vor allem für die initiale Phase der Partikelbildung, d.h. die Bildung thermodynamisch stabiler Cluster durch homogene Nukleation, scheint eine gewisse Menge an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beispielsweise aus der Oxidation von Schwefeldioxid unerlässlich zu sein. So fanden auch BIRMILI UND WIEDENSOHLER (2000) während 80 % der Nukleationsereignisse deutlich erhöhte  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen. Der  $\text{SO}_2$ -Parameter muss allerdings vorsichtig bewertet werden, da sich die atmosphärischen  $\text{SO}_2$ -Mischungsverhältnisse während der BEWA-Feldexperimente im Bereich der Nachweisgrenze des Messgeräts bewegten. Die gemessenen  $\text{NH}_3$ -Mischungsverhältnisse zeigen zwar an Nukleationstagen keine eindeutig erhöhten Werte, allerdings ist im Vergleich zu  $\text{SO}_2$  stets ein ähnlich hohes oder höheres Mischungsverhältnis zu beobachten. Am Standort sind also durch den Ammoniak-Gehalt erhöhte Nukleationsraten gegenüber einem System ohne  $\text{NH}_3$  zu erwarten (COFFMAN UND HEGG, 1995). Die erhöhten  $\text{O}_3$ -Mischungsverhältnisse an Nukleationstagen lassen sich auf die beobachtete Erhöhung der kurzwelligen Strahlungsintensität an diesen Tagen zurückführen. Das Ozon trägt als wichtiges atmosphärisches Oxidationsmittel zur Bildung kondensierbarer organischer Verbindungen bei (vgl. Abschnitt 3.3.2). Allerdings ist dieser Reaktionsmechanismus wohl nicht der entscheidende Faktor im Prozess der Partikelbildung, da gerade die deutlichsten Nukleationsereignisse nur leicht erhöhte  $\text{O}_3$ -Mischungsverhältnisse zeigen.

Das Nukleationsereignis am 12.07.01 zeigt im Vergleich zu den übrigen Ereignissen einige auffällige Unterschiede. Es ist das einzige Ereignis, das nicht bei südlichen bis östlichen Windrichtungen, sondern bei SW-Wind beobachtet wurde. Dieser Unterschied schlägt sich auch in deutlich geringeren  $\text{SO}_2$ -Mischungsverhältnissen nieder. Die geringen  $\text{SO}_2$ -Mischungsverhältnisse sind vermutlich für die niedrige Zahl ultrafeiner Partikel während dieses Ereignisses verantwortlich. Da jedoch die Kondensationssenke mit einem äußerst geringen Wert günstige Nukleationsbedingungen anzeigt und die mikrometeorologischen Verhältnisse mit dem höchsten Nukleationsparameter-Wert aller untersuchten Tage ebenfalls günstig sind, kann an diesem Tag dennoch Partikelneubildung und -wachstum beobachtet werden.

Bei all diesen Betrachtungen muss angenommen werden, dass sich die atmosphärischen Bedingungen und Prozesse für die am Standort eintreffenden Luftmassen über den Zeitraum der Messungen nicht entscheidend verändert haben. Insbesondere müssen die am Standort gemessenen mikrometeorologischen und luftchemischen Parameter repräsentativ für die Vergangenheit der Partikelpopulation sein. Bei den für Nukleationsereignisse am Waldstein typischerweise vorherrschenden südlichen bis östlichen Windrichtungen sind über ausgedehnten Waldgebieten nahezu gleich bleibende luftchemische Verhältnisse und großräumig ablaufende Nukleationsprozesse zu erwarten. Die große zeitliche und räumliche Dynamik des atmosphärischen Aerosols erschwert dagegen eine repräsentative Bestimmung der Kondensationssenke. Erst kurz vor Beginn eines Nukleationsereignisses spiegelt sich die erhöhte Nukleationsneigung in einer Erniedrigung der Kondensationssenke wider.

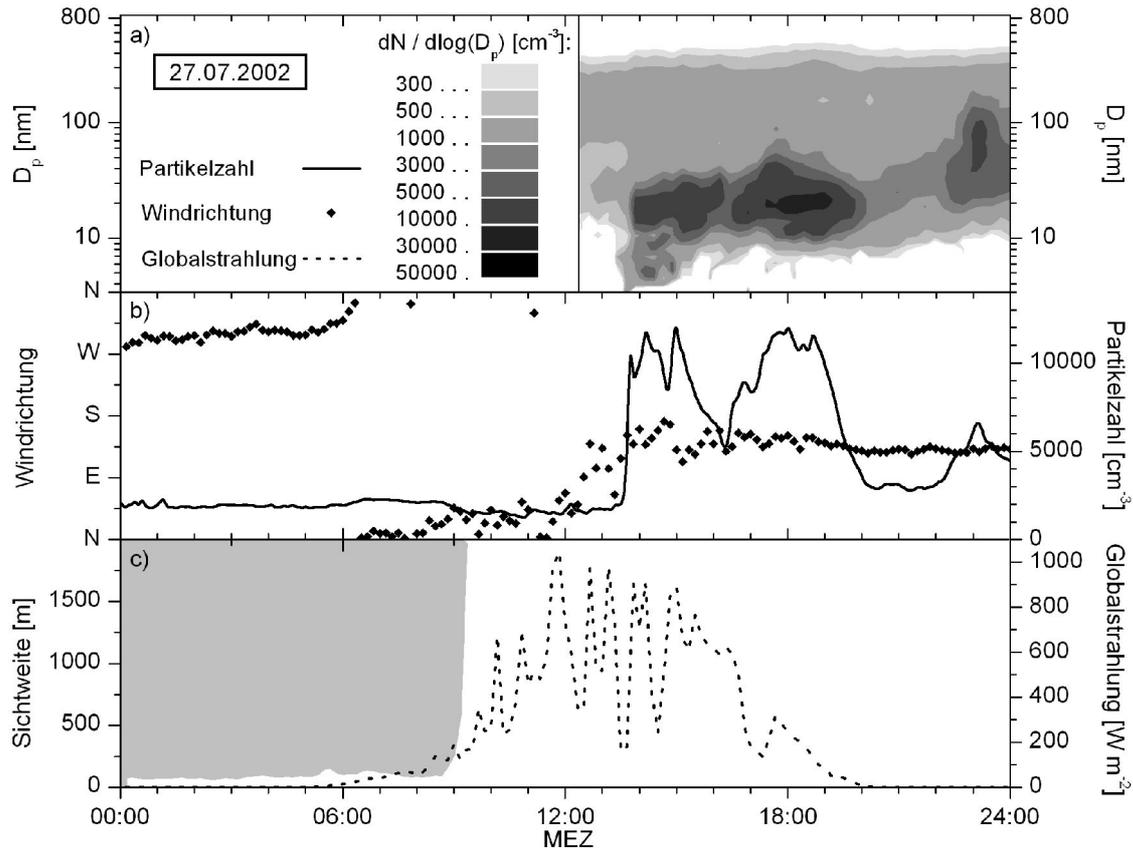


Abbildung 3.14: a) Zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung am 27.07.02. b) Windrichtung (schwarze Punkte) und Partikelanzahlkonzentration im Bestand (schwarze Linie). c) Sichtweite (grau schattiert) und kurzwellige Einstrahlung (gestrichelt). b) und c) aus 10-min-Mittelwerten.

Insgesamt zeigt sich, dass ein Zusammenspiel verschiedener mikrometeorologischer und luftchemischer Parameter den Nukleations-Prozess beeinflusst. So begünstigen warme und trockene Verhältnisse mit hoher kurzweiliger Strahlungsintensität und erhöhten Mischungsverhältnissen von  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_3$  die Ausbildung von Nukleationsereignissen. Ein geeigneter prognostischer Parameter zur Vorhersage von Nukleationsereignissen (BUZORIUS *et al.*, 2003b) konnte allerdings für den Standort Waldstein nicht ermittelt werden.

Der überragende Einfluss der während Nukleationsereignissen vorherrschenden Windrichtung kann an einem Fallbeispiel (Abbildung 3.14) besonders anschaulich erläutert werden. Am 27.07.02 herrschte nachts und am Morgen dichter Nebel mit Sichtweiten unter 150 m. Erst gegen 09:00 Uhr löste sich der Nebel auf und kurz darauf stieg die Globalstrahlung deutlich an. Der dichte Nebel am Morgen verhindert zunächst photochemisch kontrollierte Reaktionsmechanismen. Ab etwa 10:00 Uhr sind die Strahlungsbedingungen günstig für die Bildung kondensierbarer organischer Oxidationsprodukte. Partikelneubildung und -wachstum setzen jedoch erst ab 13:30 Uhr ein. Dies ist am steilen Anstieg der Partikelanzahlkonzentration und an der „bananenförmigen“ Entwicklung der Partikelgrößenverteilung zu erkennen. Für den Vormittag sind zwar keine Daten zur Größenverteilung vorhanden, doch die konstant niedrigen Partikelkonzentrationen um  $2000 \text{ cm}^{-3}$  schließen Nukleationsereignisse vor 12:00 Uhr aus. Das plötzliche Auftreten von Nukleationspartikeln geht mit einem deutlichen Luftmassenwechsel einher. So dreht der Wind zwischen 12:00 und 14:00 Uhr von nördlichen zu südöstlichen Richtungen. Erst bei SE-Winden können Nukleationspartikel beobachtet werden, die im Laufe des Nachmittags in den Aitken-Bereich anwachsen.

### 3.3.2 Partikelwachstum durch Kondensation

Ultrafeine Partikel, die durch Nukleation neu gebildet wurden, wachsen durch Koagulation und durch Kondensation atmosphärischer Gase rasch an. Die Koagulationswahrscheinlichkeit ist eine komplexe Funktion der Größe der beteiligten Partikel (SEINFELD UND PANDIS, 1998). Die betrachteten Nukleationspartikel mit Durchmessern um 10 nm werden sehr effektiv von Akkumulations-Partikeln eingefangen und damit aus dem untersuchten Größenbereich entfernt. Dagegen führt die Kondensation von Gasen auf Nukleationspartikeln zu einem kontinuierlichen Wachstum. Betrachtet man eine Population von Partikeln ausschließlich im Größenbereich zwischen 3 und 60 nm Ø, so ist das Wachstum der Population innerhalb dieses Bereichs im Wesentlichen von Kondensationsprozessen bestimmt (KULMALA *et al.*, 2001). Das Kondensationswachstum verlangsamt sich schließlich durch Diffusionslimitierung ab einem Partikeldurchmesser, welcher der mittleren freien Weglänge der kondensierenden Gasmoleküle entspricht. Eine gute Abschätzung für diesen Durchmesser sind etwa 60 – 70 nm (RAES *et al.*, 2000).

Die Wachstumsrate von Nukleationspartikeln lässt sich aus der Größenverteilung der Partikelzahl bestimmen, indem man den zeitlichen Verlauf des mittleren Durchmessers der neu gebildeten Partikelfraktion verfolgt. Durch eine Parametrisierung der Partikelgrößenverteilung lässt sich der Verlauf des mittleren geometrischen Durchmessers des Nukleationsbereichs objektiv bestimmen (vgl. Kapitel 3.2.2). In Abbildung 3.15a ist der zeitliche Verlauf des mittleren geometrischen Durchmessers im Größenbereich von 3 bis 60 nm Ø dargestellt. Von Mitternacht bis zum frühen Morgen zeigt sich ein relativ stabiler Aitken-Bereich mit einem mittleren Durchmesser um 50 nm. Dies spiegelt auch die in den Nachtstunden geringe Dynamik der Größenverteilung im unteren Teil der Abbildung wider. Um 08:15 Uhr fällt der mittlere geometrische Durchmesser von ca. 38 nm auf 6,7 nm in den ultrafeinen Bereich, verursacht durch das plötzliche Auftreten neu gebildeter Partikel, die sich nach der Nukleation bereits im Wachstum befinden. Diese Partikel wachsen nun zunächst über etwa dreieinhalb Stunden mit einer konstanten Wachstumsrate an, bevor sich das Wachstum verlangsamt. Im unteren Teil der Abbildung erscheint das lineare Wachstum als gekrümmte Kurve, da die Ordinate logarithmisch skaliert ist. Ein derartiges lineares Wachstumsverhalten wurde bereits in verschiedenen Studien nach Nukleationsereignissen beobachtet und als typisches Merkmal regionaler Nukleationsereignisse bewertet (KULMALA *et al.*, 2004). Darüber hinaus deutet das lineare Wachstum auf eine nahezu konstante Konzentration der kondensierenden Gase hin. Dies lässt sich aus theoretischen Betrachtungen zum Massentransfer im molekularkinetischen Regime ableiten (VESALA *et al.*, 1997; FRIEDLANDER, 2000). Aus den Wachstumsraten der neu gebildeten Partikel kann die theoretisch notwendige Konzentration an kondensierbaren Vorläufergasen abgeschätzt werden (KULMALA *et al.*, 2001). Für die Radiuswachstumsrate  $dr/dt$  gilt

$$\frac{dr}{dt} = \frac{M_z \cdot \beta_M \cdot D_z \cdot c_z}{r \cdot \rho} \quad [3-5],$$

mit	$M_z$	Molare Masse des kondensierenden Gases z [g mol <sup>-1</sup> ],
	$\beta_M$	Korrekturfaktor nach FUCHS UND SUTUGIN (1970) (vgl. Kap. 2.3.7) [ - ],
	$D_z$	molekulare Diffusivität des kondensierenden Gases z [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ],
	$c_z$	Konzentration des kondensierenden Gases z [mol m <sup>-3</sup> ],
	$r$	Partikelradius [m],
	$\rho$	Partikeldichte [g m <sup>-3</sup> ].

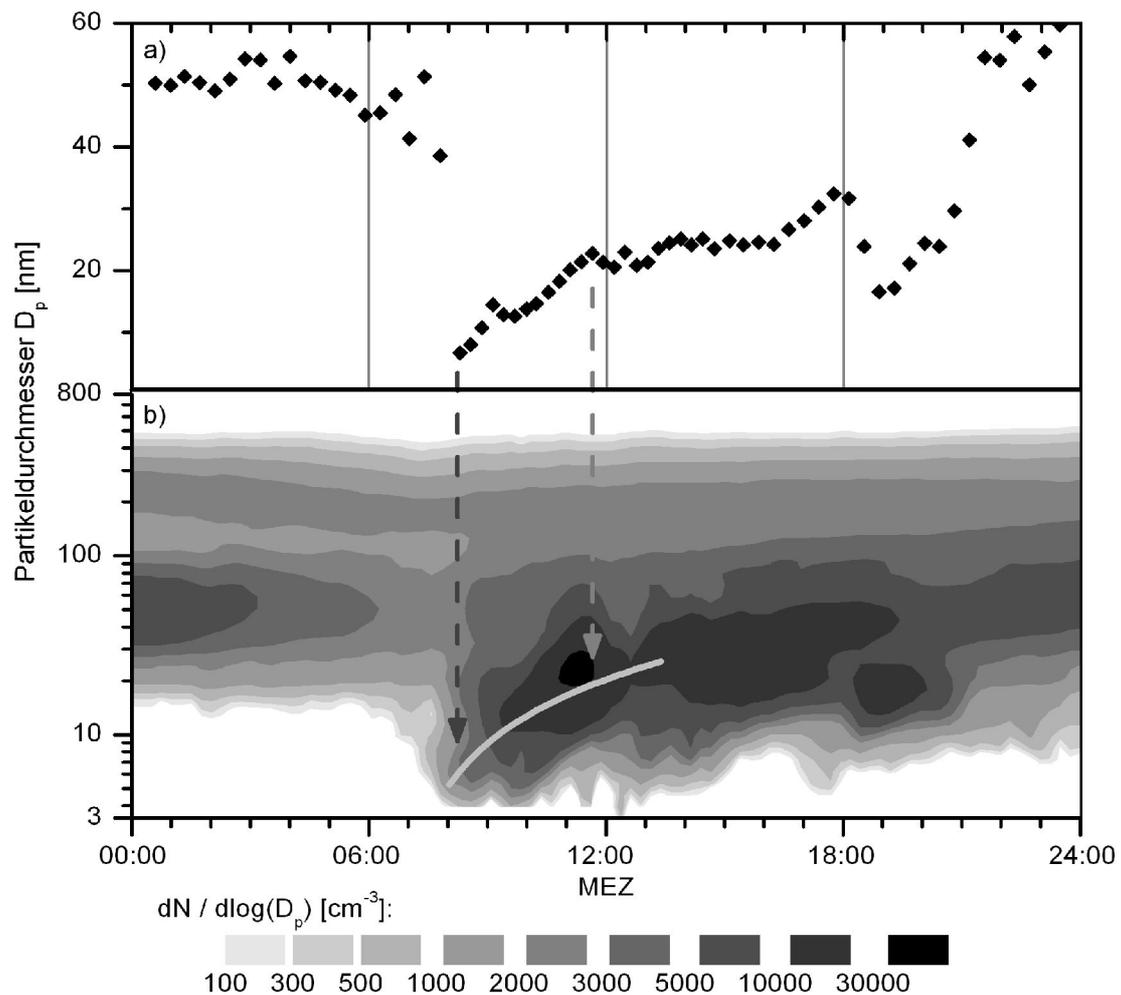


Abbildung 3.15: a) Zeitlicher Verlauf des mittleren geometrischen Durchmessers im Größenbereich von 3 bis 60 nm Ø am 02.08.01. b) Zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung am 02.08.01 und Verlauf des mittleren geometrischen Durchmessers im Größenbereich von 3 bis 60 nm Ø (schwarze Linie). Der lineare Anstieg erscheint in der logarithmischen Darstellung gekrümmt.

Ist die atmosphärische Konzentration des kondensierenden Gases bekannt, so kann mit [3-5] die theoretisch zu erwartende Wachstumsrate abgeschätzt werden.

Nach Umstellung von [3-5] zu

$$c_z = \frac{dr}{dt} \cdot \frac{r \cdot \rho}{\beta_M \cdot M_z \cdot D_z} \quad [3-6]$$

kann dagegen die für das beobachtete Wachstum notwendige Konzentration des kondensierenden Gases  $z$  direkt bestimmt werden.

### 3.3.2.1 Konzentrationsabschätzung der kondensierenden Gase

Um [3-5] anwenden zu können, muss die tatsächlich in der Atmosphäre vorhandene Konzentration der kondensierenden Gase bekannt sein. Ist keine direkte Messung möglich, so kann folgende Abschätzung hilfreich sein: Bei linearem Partikelwachstum mit einer konstanten Konzentration des kondensierenden Gases halten sich die Prozesse zur Bildung des kondensierenden Gases und der Verlust durch Kondensation die Waage:

$$\frac{dc}{dt} = P - L = 0 \quad [3-7]$$

mit	$\frac{dc}{dt}$	Konzentrationsänderung des kondensierenden Gases [ $\text{molec cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ],
	P	Produktion des kondensierenden Gases [ $\text{molec cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ],
	L	Verlust des kondensierenden Gases [ $\text{molec cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ].

Um die Produktion des kondensierenden Gases abzuschätzen, müssen die Reaktionsgleichungen, die zur Bildung des kondensierenden Gases führen, die Konzentrationen der Reaktanden sowie die entsprechenden Reaktionskonstanten bekannt sein. Für allgemeine Reaktionen des Typs  $x + y \rightarrow z$  berechnet sich die Bildungsrate  $P_z$  des Reaktionsprodukts z aus

$$P_z = k_{xy}[x][y] \quad [3-8],$$

mit	$k_{xy}$	Reaktionsrate der Reaktion zwischen x und y [ $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ ],
	$[x]$	Konzentration des Vorläufergases x [ $\text{molec cm}^{-3}$ ],
	$[y]$	Konzentration des Reaktionspartners y [ $\text{molec cm}^{-3}$ ].

Das Gas z geht schließlich durch Kondensation auf der vorhandenen Partikeloberfläche verloren. Die Verlustrate des kondensierenden Gases z lässt sich also durch Multiplikation seiner Konzentration mit der Kondensationssenke bestimmen:

$$L_z = [z] \text{Cond}S_z \quad [3-9]$$

mit	$[z]$	Konzentration des kondensierenden Gases z [ $\text{molec cm}^{-3}$ ],
	$\text{Cond}S_z$	Kondensationsenke für das kondensierende Gas z [ $\text{s}^{-1}$ ].

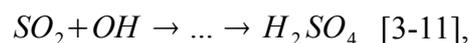
Setzt man [3-8] und [3-9] in [3-7] ein, so erhält man

$$k_{xy}[x][y] = [z] \text{Cond}S_z \quad [3-10].$$

Sind die Reaktionsrate  $k_{xy}$ , die Konzentrationen von x und y sowie die Kondensationsenke für z,  $\text{Cond}S_z$ , bekannt, so lässt sich aus [3-10] die konstante Konzentration des kondensierenden Gases z bestimmen.

### 3.3.2.1.1 Atmosphärische Konzentration von $H_2SO_4$

Für die Oxidation von  $SO_2$  mit OH in der Gasphase (STOCKWELL UND CALVERT, 1983),



berechnet sich die Bildungsrate P von  $H_2SO_4$  durch

$$P_{H_2SO_4} = k_{SO_2-OH}[SO_2][OH] \quad [3-12],$$

mit	$k_{SO_2-OH}$	Reaktionsrate von [3-11]: $8,89 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (SANDER <i>et al.</i> , 2002),
	$[SO_2]$	Konzentration von $SO_2$ [ $\text{molec cm}^{-3}$ ],
	$[OH]$	Konzentration von OH [ $\text{molec cm}^{-3}$ ].

Die atmosphärischen Konzentrationen von  $\text{SO}_2$  stehen aus den kontinuierlichen Lufthygienemessungen am Pflanzgarten zur Verfügung. Die atmosphärischen OH-Konzentrationen wurden dagegen nicht direkt gemessen, sondern im Rahmen des BEWA-Projekts vom Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK-IFU) in Garmisch-Partenkirchen für den Standort Waldstein mit dem Bestandesmodell CACHE berechnet und zur Verfügung gestellt (FORKEL, 2004). Die modellierten OH-Konzentrationen zeigen einen ausgeprägten Tagesgang mit niedrigen Konzentrationen in der Nacht und typischen Höchstwerten zwischen  $1 \cdot 10^6$  und  $3 \cdot 10^6$  molec  $\text{cm}^{-3}$  um die Mittagszeit. Aufgrund ihres geringen Gleichgewichtsdampfdrucks geht Schwefelsäure vollständig in die Partikelphase über, d.h. alle gebildeten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle stehen für die Kondensation zur Verfügung. Nach Berechnung der Kondensationssenke für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gemäß [3-2] kann die Konzentration von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{k_{\text{SO}_2-\text{OH}}[\text{SO}_2][\text{OH}]}{\text{CondS}_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \quad [3-13]$$

abgeschätzt werden.

### 3.3.2.1.2 Atmosphärische Konzentration kondensierbarer organischer Verbindungen

Komplexe Reaktionsmechanismen organischer Verbindungen führen zu einer Vielfalt an Oxidationsprodukten, die nicht vollständig identifiziert oder quantifiziert werden können. Um zu einer Abschätzung der für Kondensationsprozesse zur Verfügung stehenden organischen Verbindungen zu gelangen, müssen also vereinfachende Annahmen getroffen werden.

In einem Fichtenwaldbestand dominieren Monoterpene die Summe der biogen emittierten reaktiven organischen Verbindungen. Die Oxidation von Monoterpenen führt über zahlreiche Reaktionspfade zu leicht kondensierbaren Produkten. Die drei wichtigsten Reaktionspartner der Monoterpene sind das Ozon  $\text{O}_3$  (CHRISTOFFERSEN *et al.*, 1998; HOFFMANN *et al.*, 1998; JANG UND KAMENS, 1999), das  $\text{NO}_3$ -Radikal (WÄNGBERG *et al.*, 1997; HALLQUIST *et al.*, 1999) sowie das OH-Radikal (AREY *et al.*, 1990; NOZIÈRE *et al.*, 1999). Aus der Reaktion mit Ozon entstehen überwiegend Mono- und Di-Karbonsäuren, durch Reaktion mit dem Nitradikal organische Nitrate und die Reaktion mit dem OH-Radikal liefert vorwiegend Aldehyde und Ketone (JANSON *et al.*, 2001). Während Aldehyde und Ketone aufgrund ihres relativ hohen Gleichgewichtsdampfdrucks beim Phasenübergang wohl überwiegend auf vorhandenen Partikeln kondensieren, sind Di-Karbonsäuren (z.B. cis-Pinsäure) aus der Ozonolyse von Monoterpenen mit relativ niedrigem Gleichgewichtsdampfdruck möglicherweise auch für die Partikelneubildung durch homogene Nukleation von Bedeutung (KAVOURAS *et al.*, 1999).

Die Verbindung  $\alpha$ -Pinen ist ein wichtiger Vertreter der Monoterpene und repräsentiert somit einen wesentlichen Teil der Reaktivität organischer Verbindungen am Standort Waldstein. Als wichtigstes Oxidationsprodukt von  $\alpha$ -Pinen gilt Pinonaldehyd mit molaren Erträgen zwischen 30 und 70 % (BARTHELMIE UND PRYOR, 1999; HALLQUIST *et al.*, 1999). Abbildung 3.16 zeigt stark vereinfacht mögliche Bildungsmechanismen von Pinonaldehyd durch Oxidation von  $\alpha$ -Pinen mit  $\text{O}_3$  bzw. OH (KAMENS UND JAQUI, 2001). Während ein Teil des gebildeten Pinonaldehyds in die Partikelphase übergeht, wird ein weiterer Teil des in der Gasphase verbleibenden Pinonaldehyds zu verschiedenen Karbonsäuren weiteroxidiert. Der Anteil, der in die Partikelphase überführt wird (relativer Aerosolertrag), hängt insbesondere von der Lufttemperatur und vom Mischungsverhältnis der organischen Verbindung in der Gasphase ab. Aufgrund verschiedener Laborexpe-

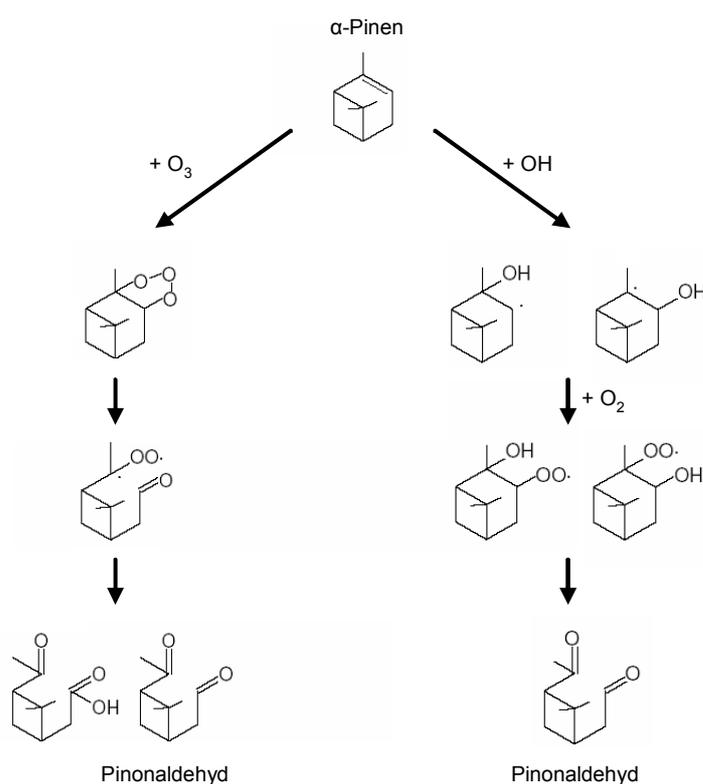


Abbildung 3.16: Stark vereinfachtes Reaktionsschema der Oxidation von  $\alpha$ -Pinen mit  $O_3$  bzw.  $OH$  (verändert nach KAMENS UND JAQUI, 2001)

drei Reaktionspfade sowie die entsprechenden Reaktionsraten sind in Tabelle 3.8 zusammengestellt.

Die atmosphärischen Konzentrationen des  $OH$ - und des  $NO_3$ -Radikals wurden mit dem Bestandesmodell CACHE berechnet und zur Verfügung gestellt (FORKEL, 2004). Das atmosphärische Mischungsverhältnis von Ozon wurde im Rahmen der BITÖK-Routinemessungen kontinuierlich erfasst. Atmosphärische Konzentrationen von  $\alpha$ -Pinen wurden während der BEWA-Feldexperimente vom IMK-IFU (Garmisch-Partenkirchen) bestimmt und zur Verfügung gestellt (RAPPEGLÜCK *et al.*, 2003). Soweit keine direkten Messungen der Ozon- und  $\alpha$ -Pinen-Konzentrationen vorlagen, wurden CACHE-modellierte Konzentrationen dieser Spezies verwendet.

Für die weiteren Betrachtungen wird (vereinfachend) angenommen, dass die Oxidation von  $\alpha$ -Pinen zu einem einzigen Reaktionsprodukt führt. Die Bildungsrate dieses  $\alpha$ -Pinen-Oxidationsprodukts kann durch [3-14] als gewichtete Summe der Bildungsraten der drei beschriebenen Oxidationsmechanismen bestimmt werden.

Tabelle 3.8: Relativer Anteil von  $O_3$ ,  $OH$  und  $NO_3$  an der Oxidation von  $\alpha$ -Pinen und die entsprechenden Reaktionsraten.

	$O_3$	$OH$	$NO_3$	Quelle
relativer Anteil an Oxidation [%]	35	45	20	nach GRIFFIN <i>et al.</i> (1999b)
Reaktionsrate (25 °C) [ $cm^3 molec^{-1} s^{-1}$ ]	$8,66 \cdot 10^{-17}$	$5,37 \cdot 10^{-11}$	$6,16 \cdot 10^{-12}$	ATKINSON (1994)

perimente und Modellrechnungen erscheint für die Oxidation von  $\alpha$ -Pinen ein relativer Aerosolertrag in der Größenordnung bis zu 15 % realistisch (ODUM *et al.*, 1996; GRIFFIN *et al.*, 1999b; KAMENS *et al.*, 1999). Zur Bestimmung der Bildungsrate der  $\alpha$ -Pinen-Oxidationsprodukte müssen die drei wichtigen Reaktionsmechanismen mit  $O_3$ ,  $OH$  und  $NO_3$  gemeinsam betrachtet werden. Für jeden dieser Oxidationspfade existiert eine individuelle Reaktionsrate. Darüber hinaus muss abgeschätzt werden, welche Bedeutung den einzelnen Mechanismen zukommt. In Anlehnung an GRIFFIN *et al.* (1999b) wird der Oxidation durch das  $OH$ -Radikal die größte Bedeutung und der Reaktion mit dem  $NO_3$ -Radikal die geringste Bedeutung beigemessen. Der geschätzte relative Anteil der

$$P_{\text{oxPin}} = 0,35 \cdot P_{\alpha\text{-Pinen-O}_3} + 0,45 \cdot P_{\alpha\text{-Pinen-OH}} + 0,20 \cdot P_{\alpha\text{-Pinen-NO}_3} \quad [3-14]$$

mit	$P_{\text{oxPin}}$	Bildungsrate des $\alpha$ -Pinen-Oxidationsprodukts [ $\text{molec cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ],
	$P_{\alpha\text{-Pinen-O}_3}$	Bildungsrate durch $\text{O}_3$ -Oxidation gemäß [3-8] [ $\text{molec cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ],
	$P_{\alpha\text{-Pinen-OH}}$	Bildungsrate durch OH-Oxidation gemäß [3-8] [ $\text{molec cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ],
	$P_{\alpha\text{-Pinen-NO}_3}$	Bildungsrate durch $\text{NO}_3$ -Oxidation gemäß [3-8] [ $\text{molec cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ].

Dem Reaktionsprodukt werden die molekularen Eigenschaften von Pinonaldehyd als Hauptprodukt der  $\alpha$ -Pinen-Oxidation zugeordnet. Da nur ein Teil des gebildeten Oxidationsprodukts in die Partikelphase übergeht, muss zur Konzentrationsbestimmung des kondensierenden Anteils die Bildungsrate zunächst mit einem abgeschätzten Ertragsfaktor  $Y$  multipliziert und schließlich unter Berücksichtigung von [3-10] durch die Kondensationssenke  $\text{CondS}$  dividiert werden:

$$[\text{COV}] = \frac{Y \cdot P_{\text{oxPin}}}{\text{CondS}_{\text{COV}}} \quad [3-15]$$

mit	$[\text{COV}]$	Konzentration der kondensierenden organischen Verbindung [ $\text{molec cm}^{-3}$ ],
	$Y$	Ertragsfaktor [-],
	$P_{\text{oxPin}}$	Bildungsrate des $\alpha$ -Pinen-Oxidationsprodukts [ $\text{molec cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ],
	$\text{CondS}_{\text{COV}}$	Kondensationssenke der kondensierenden organischen Verbindung [ $\text{s}^{-1}$ ].

### 3.3.2.2 Experimentelle Beobachtungen

Im Folgenden wird das vorgestellte theoretische Konzept auf die Messungen der BEWA-Feldexperimente angewandt. Die experimentell ermittelten Wachstumsraten werden mit theoretisch zu erwartenden Wachstumsraten verglichen, die durch die abgeschätzten Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw. von kondensierenden organischen Verbindungen erklärt werden. Zunächst wird aus der Entwicklung der Partikelgrößenverteilung während eines Nukleationsereignisses die Partikelwachstumsrate ermittelt. In Abbildung 3.17 ist der Verlauf des mittleren Durchmessers des

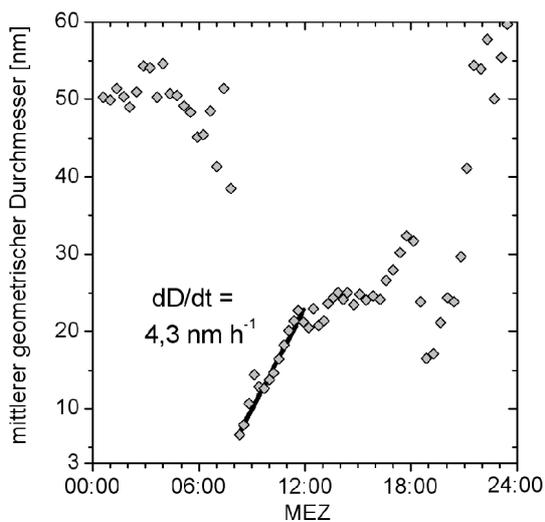


Abbildung 3.17: Zeitlicher Verlauf des mittleren geometrischen Durchmessers im Größenbereich von 3 bis 60 nm  $\text{Ø}$  (grau) und lineare Regressionsgerade für den Zeitraum von 08:00 bis 11:45 MEZ (schwarz), 02.08.01.

Größenbereichs von 3 bis 60 nm  $\text{Ø}$  am 02.08.01 dargestellt. Die Wachstumskurve steigt in der Zeit von 08:00 bis 12:00 Uhr nahezu linear an. Mit einem hohen Wert des linearen Bestimmtheitsmaßes von  $R^2 = 0,94$  kann die lineare Regressionsgerade als sehr gute Repräsentation des linearen Wachstums bezeichnet werden. Die konstante Steigung der linearen Regressionsgeraden entspricht somit der Wachstumsrate der Nukleationspartikel. Im dargestellten Beispiel erhält man für den Partikeldurchmesser eine Wachstumsrate,  $dD/dt = 4,3 \text{ nm h}^{-1}$ , bzw. für den Partikelradius,  $dr/dt = 2,2 \text{ nm h}^{-1}$ .

In Tabelle 3.9 sind die Partikelwachstumsraten aller Nukleationsereignisse mit der Qualitätseinstufung „++“ oder „+++“ zusammengestellt. Das Ereignis 1 (05.07.01) konnte aufgrund eines Datenausfalls nicht analysiert werden. Die Wachstumsraten des Partikeldurchmessers,  $dD/dt$ , liegen

Tabelle 3.9: Wachstumsraten verschiedener Nukleationsereignisse.  $n$  bezeichnet die Zahl der Datenpunkte, die zur Bestimmung der linearen Regressionsgeraden herangezogen wurden,  $R^2$  ist das Bestimmtheitsmaß.

Ereignis	Datum	dD/dt [nm h <sup>-1</sup> ]	dr/dt [nm h <sup>-1</sup> ]	n	R <sup>2</sup>
2	12.07.2001	5,7	2,9	13	0,91
3	23.07.2001	2,2	1,1	33	0,95
4	27.07.2001	4,3	2,2	14	0,96
5	28.07.2001	2,2	1,1	12	0,89
6	02.08.2001	4,3	2,2	13	0,94
7	03.07.2002	4,4	2,2	24	0,93
10	12.07.2002	3,7	1,9	33	0,95
11	27.07.2002	5,3	2,6	16	0,75
12	28.07.2002	3,2	1,6	26	0,93

an den verschiedenen Nukleationstagen zwischen 2,2 und 5,7 nm h<sup>-1</sup>. Die beobachteten Wachstumsraten können nun mit theoretischen Wachstumsraten verglichen werden, die aufgrund der atmosphärischen Konzentrationen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Kap. 3.3.2.1.1) und kondensierbarer organischer Verbindungen (Kap. 3.3.2.1.2) zu erwarten wären.

Zur Anwendung von [3-5] müssen neben den atmosphärischen Konzentrationen der kondensierenden Gase weitere Parameter wie die molekulare Diffusivität der Gase abgeschätzt werden. Für die molekulare Diffusivität von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Luft empfiehlt MASSMAN (2003) einen Wert von  $D_{H_2SO_4} = 0,752 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Da kaum experimentelle Daten zur molekularen Diffusivität von organischen Verbindungen publiziert sind, wurde die Diffusivität für Pinonaldehyd,  $D_{PinAld}$ , durch [3-16] abgeschätzt (THIBODEAUX, 1996):

$$D_{PinAld} = \frac{M_{H_2SO_4}}{M_{PinAld}} \cdot D_{H_2SO_4} \quad [3-16]$$

mit  $M_{H_2SO_4}$  Molare Masse von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [g mol<sup>-1</sup>],  
 $M_{PinAld}$  Molare Masse von Pinonaldehyd [g mol<sup>-1</sup>].

Weitere relevante Größen und Berechnungen zur Anwendung von [3-5] werden in Kap. 2.3.7 beschrieben. Wichtige Parameter sind in Tabelle 3.10 zusammengestellt. Mit diesen Annahmen wurde schließlich abgeschätzt, welcher Anteil am Partikelwachstum durch die atmosphärische H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration erklärt werden kann und welchen Beitrag kondensierbare Gase aus der Oxidation von  $\alpha$ -Pinen leisten. Der Anteil der kondensierbaren organischen Verbindungen ist

Tabelle 3.10: Parameter zur Bestimmung der theoretischen Wachstumsraten bei gegebenen atmosphärischen Konzentrationen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. Pinonaldehyd.

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
$M_{H_2SO_4}$	98	g mol <sup>-1</sup>	SCHRÖTER <i>et al.</i> (2002)
$M_{PinAld}$	168	g mol <sup>-1</sup>	SCHRÖTER <i>et al.</i> (2002)
$D_{H_2SO_4}$	$0,752 \cdot 10^{-5}$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	MASSMAN (2003)
$D_{PinAld}$	$4,39 \cdot 10^{-6}$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	[3-16]
Partikeldichte $\rho$	1,3	g cm <sup>-3</sup>	ALLEN <i>et al.</i> (2000)

Tabelle 3.11: Abgeschätzte atmosphärische Konzentrationen von  $H_2SO_4$  und kondensierbaren organischen Verbindungen aus der Oxidation von  $\alpha$ -Pinen unter Annahme eines theoretischen Massenertrags von 5 % (COV) sowie die theoretisch zu erwartenden Partikelwachstumsraten, die beobachtete Wachstumsrate und der jeweils erklärte Anteil der beobachteten Wachstumsrate in % (alle Angaben gerundet). n.v.: Daten nicht verfügbar.

Ereignis	Datum	Konzentration [molec cm <sup>-3</sup> ]		dD/dt [nm h <sup>-1</sup> ] durch Kondensation von		dD/dt [nm h <sup>-1</sup> ] beobachtet	erklärter Anteil [%] durch Kondensation von	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	COV	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	COV		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	COV
2	12.07.2001	7,3 · 10 <sup>5</sup>	1,3 · 10 <sup>7</sup>	0,04	0,95	5,7	1	17
3	23.07.2001	2,2 · 10 <sup>6</sup>	1,6 · 10 <sup>7</sup>	0,13	1,16	2,2	6	53
4	27.07.2001	7,3 · 10 <sup>6</sup>	1,3 · 10 <sup>7</sup>	0,41	0,92	4,3	10	21
5	28.07.2001	6,6 · 10 <sup>6</sup>	1,2 · 10 <sup>7</sup>	0,38	0,91	2,2	17	41
6	02.08.2001	3,9 · 10 <sup>6</sup>	1,2 · 10 <sup>7</sup>	0,22	0,89	4,3	5	21
7	03.07.2002	1,2 · 10 <sup>6</sup>	8,9 · 10 <sup>6</sup>	0,07	0,65	4,4	2	15
10	12.07.2002	8,0 · 10 <sup>5</sup>	1,6 · 10 <sup>7</sup>	0,05	1,21	3,7	1	33
11	27.07.2002	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	5,3	n.v.	n.v.
12	28.07.2002	3,2 · 10 <sup>6</sup>	1,4 · 10 <sup>7</sup>	0,18	1,06	3,2	6	33

vom unbekanntem Ertragsfaktor Y abhängig. In Tabelle 3.11 sind die Beiträge zum Partikelwachstum durch  $H_2SO_4$ -Kondensation und durch Kondensation des  $\alpha$ -Pinen-Oxidationsprodukts unter Annahme eines Massenertrags von 5 % zusammengestellt.

Es ist klar zu erkennen, dass die Kondensation von  $H_2SO_4$  nur einen geringen Teil des beobachteten Wachstums erklären kann. Es wären deutlich höhere  $H_2SO_4$ -Konzentrationen notwendig, um das Partikelwachstum allein durch  $H_2SO_4$ -Kondensation zu erklären. Der  $H_2SO_4$ -Beitrag zum Kondensationswachstum liegt an nahezu allen Tagen unter 10 %. Lediglich am 28.07.01 lassen sich 17 % des Partikelwachstums durch  $H_2SO_4$ -Kondensation erklären.

Die Beiträge kondensierbarer organischer Verbindungen aus der Oxidation von  $\alpha$ -Pinen liegen dagegen deutlich höher. Selbst unter der konservativen Annahme eines 5%-Massenertrags kann ein großer Anteil (15 % – 53 %) des beobachteten Wachstums durch die Kondensation organischer Verbindungen erklärt werden.

Da der Massenertragsfaktor der  $\alpha$ -Pinen-Oxidation nicht exakt bekannt ist, kann der Anteil der kondensierbaren organischen Verbindungen nur sehr ungenau abgeschätzt werden. Es ist jedoch möglich, den theoretisch notwendigen Ertragsfaktor zu ermitteln, um das beobachtete Wachstum durch gemeinsame Kondensation von  $H_2SO_4$  und  $\alpha$ -Pinen-Oxidationsprodukten vollständig erklären zu können. Dazu wird zunächst der Anteil der  $H_2SO_4$ -Kondensation vom beobachteten Wachstum subtrahiert. Die theoretisch notwendige Konzentration kondensierender Gase zur Erklärung des verbleibenden Anteils kann mit [3-6] bestimmt werden. Mit Hilfe dieser Konzentration und [3-15] wird

schließlich der theoretische Ertragsfaktor Y für die  $\alpha$ -Pinen-Oxidation abgeschätzt, um das beobachtete Wachstum vollständig zu erklären. Tabelle 3.12 zeigt, dass bei einer realistischen Abschätzung des Massenertrags der  $\alpha$ -Pinen-Oxidation zwischen 2 % und 15 % (GRIFFIN *et al.*, 1999b) das beobachtete Partikelwachstum an vier der acht untersuchten Nukleationstage

Tabelle 3.12: Theoretisch notwendiger Ertragsfaktor für die Oxidation von  $\alpha$ -Pinen zur vollständigen Erklärung des beobachteten Partikelwachstums durch Kondensation von  $H_2SO_4$  und organischen Verbindungen.

Ereignis	Datum	notwendiger Ertragsfaktor [%]
2	12.07.2001	30
3	23.07.2001	9
4	27.07.2001	21
5	28.07.2001	10
6	02.08.2001	23
7	03.07.2002	33
10	12.07.2002	15
12	28.07.2002	14

(Ereignisse 3, 5, 10, 12) durch Ko-Kondensation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\alpha$ -Pinen-Oxidationsprodukten vollständig erklärt werden kann. An den übrigen Tagen müssen weitere kondensierbare Gase zum Wachstum der Nukleationspartikel beitragen.

### 3.3.2.3 Diskussion

Mit Hilfe der parametrisierten Größenverteilungen konnten Wachstumsraten von Nukleationspartikeln objektiv quantifiziert werden. Die während Nukleationsereignissen bemerkenswert konstanten Wachstumsraten deuten auf großräumig stattfindende, regionale Nukleationsereignisse hin (KULMALA *et al.*, 2004). An dieser Stelle sei erneut auf die vorherrschenden südlichen bis östlichen Windrichtungen während Nukleationsereignissen hingewiesen. In diesen Richtungen liegen großflächig bewaldete Gebiete, die ideale Bedingungen für regionale Nukleationsprozesse unter Beteiligung biogen emittierter organischer Verbindungen bieten.

Die Größenordnung der beobachteten Wachstumsraten stimmt gut mit in der Literatur publizierten Werten an verschiedenen Standorten überein (Tabelle 3.13). Die experimentell ermittelten Wachstumsraten in ländlichen und städtischen Gebieten liegen überwiegend im Bereich zwischen 1 und 10  $\text{nm h}^{-1}$ . Deutlich höhere Wachstumsraten bis zu 200  $\text{nm h}^{-1}$  wurden an der Westküste Irlands gefunden. Die niedrigsten Wachstumsraten um 0,1  $\text{nm h}^{-1}$  wurden dagegen in entlegenen Polargebieten beobachtet.

Die Abschätzung der atmosphärischen Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und kondensierbaren organischen Verbindungen aus der Oxidation von  $\alpha$ -Pinen ist mit Unsicherheiten behaftet, die eine Quantifizierung der einzelnen Beiträge dieser Spezies zum Kondensationswachstum erschweren. Ein Vergleich der Größenordnung der Beiträge ist mit Hilfe der vorgestellten Abschätzungen jedoch möglich. Es zeigt sich, dass die Kondensation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das beobachtete Wachstum bei weitem nicht erklären kann. An dieser Stelle muss ergänzt werden, dass durch die Kondensation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine gleichzeitige Kondensation von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen zu erwarten ist. Die Kondensation von Wasser-Molekülen ist notwendig, um das Verhältnis der molaren Anteile von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in der Partikelphase mit den Konzentrationen dieser Spezies in der Gasphase in Übereinstimmung zu bringen (CLEMENT UND FORD, 1999). Die Ko-Kondensation von  $\text{H}_2\text{O}$  erhöht zwar den erklärten Anteil des beobachteten Partikelwachstums durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Kondensation ein wenig, doch ist dies bei den insgesamt äußerst geringen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen für die Gesamtbetrachtung nur von untergeordneter Bedeutung.

Tabelle 3.13: Übersicht experimentell ermittelter Wachstumsraten an verschiedenen Orten. <sup>1</sup>zitiert in KULMALA *et al.* (2004).

<b>dD/dt [<math>\text{nm h}^{-1}</math>]</b>	<b>Messort</b>	<b>Beschreibung</b>	<b>Quelle</b>
0,13	Südpol	entlegen	PARK <i>et al.</i> (2003) <sup>1</sup>
1,9 – 3,8	Värriö	sub-arktisch, entlegen	PIRJOLA <i>et al.</i> (1998) <sup>1</sup>
3 – 4,5	Jungfrauoch	entlegen	WEINGARTNER <i>et al.</i> (1999)
2 – 3	Hyytiälä	ländlich, Nadelwald	KULMALA <i>et al.</i> (2001)
4,1	Melpitz	ländlich	BIRMILI UND WIEDENSOHLER (2000)
0,5 – 8,4	Hohenpeißenberg	ländlich	BIRMILI <i>et al.</i> (2003); BIRMILI (2003)
4 – 5	Pittsburgh	städtisch	STANIER <i>et al.</i> (2002)
2 – 6	Atlanta	städtisch	McMURRY <i>et al.</i> (2003) <sup>1</sup>
2 – 5	Macquarie Island	marine Grenzschicht	WEBER <i>et al.</i> (1998)
15 – 200	Mace Head	Küste	O'DOWD <i>et al.</i> (2002)
2,2 – 5,7	Waldstein	ländlich, Nadelwald	diese Arbeit

Die Kondensation organischer Verbindungen erklärt dagegen selbst bei konservativer Abschätzung des relativen Massenertrags einen erheblichen Teil des Partikelwachstums. Häufig kann das beobachtete Partikelwachstum durch Ko-Kondensation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\alpha$ -Pinen-Oxidationsprodukten unter Annahme plausibler Massenerträge vollständig erklärt werden. So ist es auch nicht erstaunlich, dass in der Partikelphase verschiedene  $\alpha$ -Pinen-Oxidationsprodukte wie z.B. Pinonaldehyd, Pinonsäure, Pininsäure und Norpininsäure nachzuweisen sind (PLEWKA, 2003). Ein eventueller Beitrag dieser Verbindungen zur Partikelneubildung durch homogene Nukleation kann mit den vorliegenden Messungen allerdings nicht untersucht werden. Jedoch sind zweifellos organische Verbindungen auf Partikeln kondensiert. Die Oxidationsprodukte biogen emittierter organischer Verbindungen tragen demnach einen erheblichen Teil zur Partikelmassebildung bei. Die Dynamik des Partikelwachstums kann somit erst dann besser verstanden werden, wenn die Verfügbarkeit der wichtigsten kondensierbaren organischen Verbindungen in hoher zeitlicher Auflösung messtechnisch zu erfassen ist.

### 3.4 Partikelanzahlflüsse

Die Eddy-Kovarianz-Methode ist ein direktes mikrometeorologisches Verfahren zur Messung des vertikalen Partikelanzahlflusses. Die direkte Bestimmung des Partikelanzahlflusses ist von großer Bedeutung, um die Dynamik von Aerosolpopulationen und ihre Wirkung auf atmosphärische Prozesse und Eigenschaften grundlegend verstehen zu können. Der vertikale Turbulenzfluss der Partikelanzahl beschreibt die Bilanz aller über einen gewissen Zeitraum emittierten bzw. deponierten Partikel durch eine horizontale Referenzebene, die durch die Wahl der Einbauhöhe des Mess-Systems bestimmt ist. Dieser turbulente Austausch ist von der

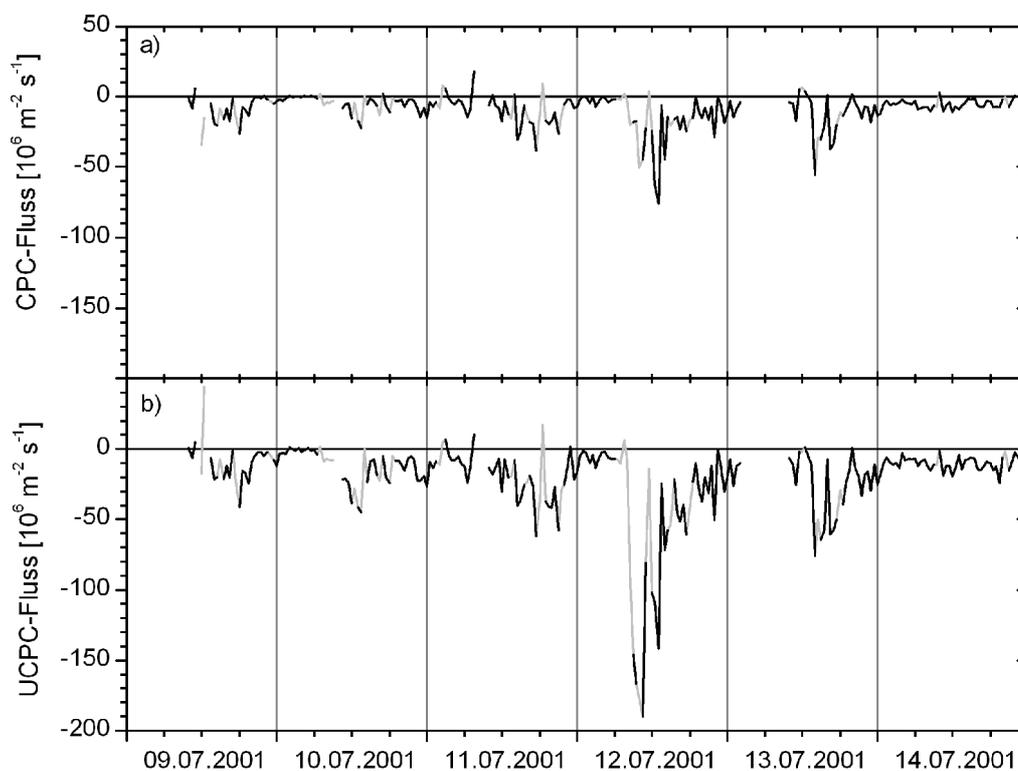


Abbildung 3.18: Partikelanzahlflüsse des a) CPC-Systems bzw. b) UCPC-Systems vom 09.07.01 bis 14.07.01. Schwarze Linien repräsentieren Daten, die den in Kap 2.3.2.7 erläuterten Qualitätskriterien entsprechen. Grau dargestellte Daten genügen einem oder mehreren Qualitätskriterien nicht.

Partikelgröße abhängig. Eine direkte größen aufgelöste Bestimmung von Partikelanzahlflüssen ist mit der Eddy-Kovarianz-Methode allerdings nur bei ausreichend hohen Partikelanzahlkonzentrationen möglich (GALLAGHER *et al.*, 1997; NILSSON *et al.*, 2003). Mit dem in Kap. 2.2.3 beschriebenen Eddy-Kovarianz-System wurden die Partikelanzahlflüsse integral über den gesamten Messbereich der eingesetzten Partikelzähler bestimmt. Aufgrund der unterschiedlichen Messbereiche kann zusätzlich der Partikelanzahlfluss jener Partikel abgeschätzt werden, die ausschließlich vom UCPC detektiert werden. In diesem Kapitel werden zunächst Ergebnisse der Partikelfluss-Messungen vorgestellt und diskutiert. Anschließend wird das turbulente Austauschverhalten von Partikeln unterschiedlicher Größe anhand von Modell-Rechnungen näher untersucht und die Resultate dieser Betrachtungen mit den durchgeführten Messungen verglichen und kombiniert. Im Folgenden wird der Partikelanzahlfluss aus der Kombination von CPC und Ultraschallanemometer (CPC-System) kurz CPC-Fluss und analog der Partikelanzahlfluss aus der Kombination von UCPC und Ultraschallanemometer (UCPC-System) kurz UCPC-Fluss genannt.

### 3.4.1 Allgemeine Charakterisierung

In Abbildung 3.18 sind typische Partikelanzahlflüsse des CPC- und des UCPC-Systems über einen Zeitraum von sechs Tagen dargestellt. Die Achsen sind aus Gründen der Vergleichbarkeit für CPC- und UCPC-Fluss gleich skaliert. Beide Flüsse zeigen einen ähnlichen Verlauf und selbst kleinste Verlaufsmuster werden analog wiedergegeben. Allerdings ist der Betrag des UCPC-Flusses im Allgemeinen größer als der Betrag des CPC-Flusses. In beiden Messungen zeigt sich ein deutlicher Tagesgang mit niedrigen bzw. vernachlässigbaren Flüssen in den Nachtstunden und teilweise starken Flüssen am Tage. Die Flüsse am Tage sind meistens negativ, d.h. zur Oberfläche gerichtet, und damit Depositionsflüsse. Im dargestellten Zeitraum zeigen sich praktisch keine längeren Emissionsperioden und auch im gesamten übrigen Zeitraum der Feldexperimente treten Emissionsflüsse nur episodisch auf.

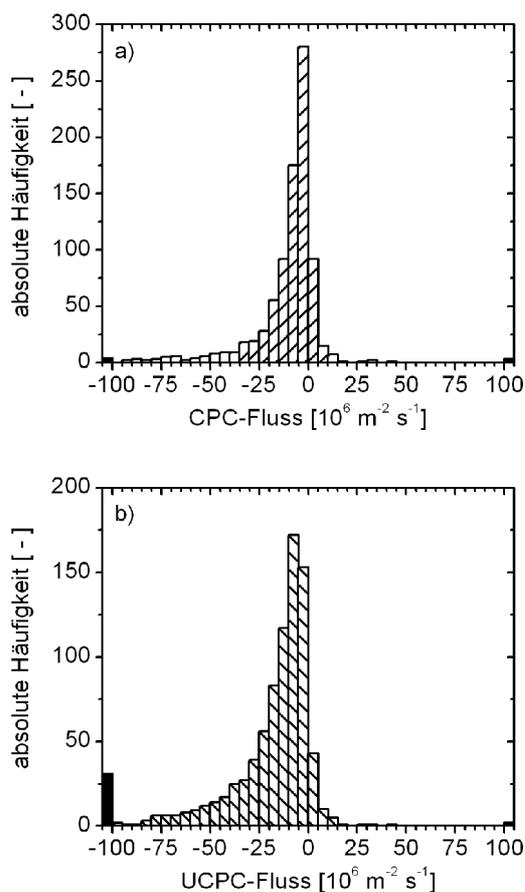


Abbildung 3.19: Absolute Häufigkeitsverteilung der Partikelanzahlflüsse für das a) CPC-System und b) UCPC-System. Schwarze Balken repräsentieren die Häufigkeiten  $< -100$  bzw.  $> +100$ .

UCPC-Flusses im Allgemeinen größer als der Betrag des CPC-Flusses. In beiden Messungen zeigt sich ein deutlicher Tagesgang mit niedrigen bzw. vernachlässigbaren Flüssen in den Nachtstunden und teilweise starken Flüssen am Tage. Die Flüsse am Tage sind meistens negativ, d.h. zur Oberfläche gerichtet, und damit Depositionsflüsse. Im dargestellten Zeitraum zeigen sich praktisch keine längeren Emissionsperioden und auch im gesamten übrigen Zeitraum der Feldexperimente treten Emissionsflüsse nur episodisch auf.

Dies geht aus der in Abbildung 3.19 dargestellten Häufigkeitsverteilung der CPC- und UCPC-Flüsse hervor. Insgesamt genügten in den beiden BEWA-Feldexperimenten 852 von 1615 bestimmten 30-min-Intervallen (53 %) den Kriterien der Qualitätskontrolle. Mit dem CPC-System wurden am häufigsten leichte Depositionsflüsse bis  $-5 \cdot 10^6$  Partikel  $m^{-2} s^{-1}$  gemessen. Etwa 85 % der CPC-Flüsse lagen im Bereich zwischen  $-25 \cdot 10^6$  und  $+5 \cdot 10^6$  Partikel  $m^{-2} s^{-1}$ . 122 Emissionsfluss-Messungen (14 %) standen 730 Depositionsfluss-Messungen (86 %) gegenüber. Das UCPC-System zeigt eine deutlich zu den Depositionsflüssen verschobene Verteilung. Am häufigsten wurden Flüsse zwischen  $-10 \cdot 10^6$  und  $-5 \cdot 10^6$  Partikel  $m^{-2} s^{-1}$  gemessen. Etwa 81 % der

UCPC-Flüsse lagen im Bereich von  $-35 \cdot 10^6$  bis  $+5 \cdot 10^6$  Partikel  $m^{-2} s^{-1}$ . Depositionsflüsse überwogen mit 788 Messungen (92 %) deutlich gegenüber 64 Emissionsfluss-Messungen (8 %). In Anhang E ist der zeitliche Verlauf der CPC- und UCPC-Partikelanzahlflüsse für die BEWA-Feldexperimente 2001 und 2002 vollständig dargestellt.

### 3.4.1.1 Größenordnung

Um einen Überblick über die Partikelanzahlflüsse während der BEWA-Feldexperimente zu erhalten, sind in Abbildung 3.20 typische Depositionsflüsse des CPC-Systems für alle Tage dargestellt, an denen wenigstens 25 % der Zeit qualitätsgeprüfte Flussdaten zur Verfügung stehen. Hierzu ist im unteren Teil der Abbildung der Median (enge Schraffur) sowie das 90 %-Perzentil (weite Schraffur) der Depositionsflüsse jedes einzelnen Tages aufgetragen. Im oberen Teil der Abbildung kann die Verfügbarkeit qualitätsgeprüfter Daten abgelesen werden. Die Füllung der einzelnen Balken zeigt für jeden Tag den Anteil an Daten, die den Qualitätskriterien entsprechen. Die Unterteilung der Füllung in einen grauen und einen schwarzen Bereich gibt darüber hinaus die relativen Anteile von Emissionsflüssen (grau) und Depositionsflüssen (schwarz) an. Betrachtet man zunächst den oberen Teil der Abbildung, so fällt die Dominanz der Depositionsflüsse gegenüber den Emissionsflüssen auf. Lediglich an drei Tagen wurden Emissionsflüsse im Vergleich zu Depositionsflüssen über einen längeren Zeitraum gemessen. Allerdings ist an diesen Tagen (21.07.02, 22.07.02 und 24.07.02) die Datenbasis ohnehin klein und die gemessenen Flüsse sind gering (auch die nicht dargestellten Emissionsflüsse). An allen anderen Tagen werden lange Depositionsphasen höchstens von kurzen Emissionsepisoden unterbrochen, die jedoch beträchtliche Werte annehmen können. Die absoluten Median-Werte der Depositionsflüsse bewegen sich typischerweise zwischen  $4 \cdot 10^6$  und  $10 \cdot 10^6$  Partikel  $m^{-2} s^{-1}$  und erreichen am 27.07.02 einen Maximalwert von  $39 \cdot 10^6$  Partikel  $m^{-2} s^{-1}$ . Das 90 %-Perzentil gibt eine robuste Abschätzung der maximalen Depositionsflüsse an den einzelnen Tagen. An acht Tagen über-

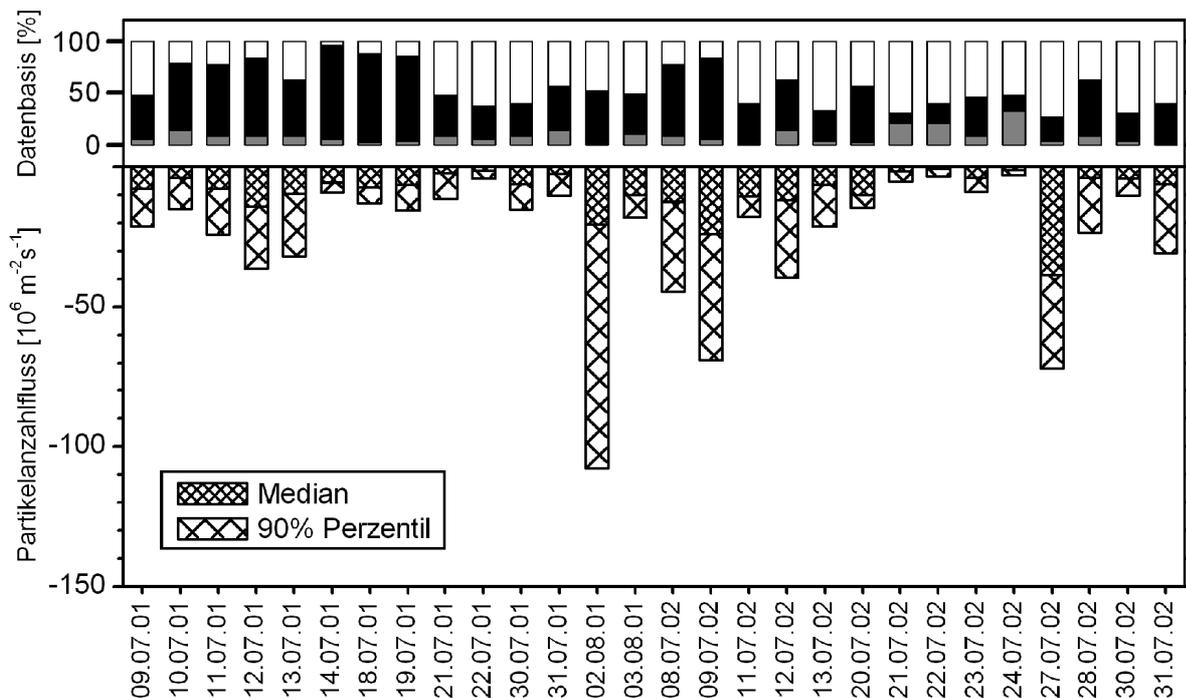


Abbildung 3.20: Anteil der qualitätsgesicherten Emissionsperioden (grau) und Depositionsperioden (schwarz) sowie Median und 90 %-Perzentil der CPC-Partikeldepositionsflüsse an verschiedenen Tagen der BEWA-Feldexperimente.

steigt das 90 %-Perzentil einen absoluten Wert von  $30 \cdot 10^6$  Partikel  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . An 10 Tagen erreicht das 90 %-Perzentil dagegen nicht einmal einen absoluten Wert von  $15 \cdot 10^6$  Partikel  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Somit lassen sich aufgrund des 90 %-Perzentilwerts Tage mit besonders großem Partikeldepositionsfluss von Tagen ohne nennenswerte Partikeldeposition unterscheiden.

Abbildung 3.21 zeigt eine analoge Darstellung der Datenbasis und der Depositionsflüsse für das UCPC-System. Noch deutlicher als für das CPC-System ist die Dominanz der Depositionsflüsse aus dem oberen Teil von Abbildung 3.21 abzulesen. An allen Tagen überwiegen Depositionsphasen gegenüber Emissionsflüssen. Die mit dem UCPC-System gemessenen Partikeldepositionsflüsse schwanken an den einzelnen Tagen typischerweise zwischen  $-10 \cdot 10^6$  und  $-20 \cdot 10^6$  Partikel  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Der maximale Median-Betrag wird am 27.07.02 mit  $50 \cdot 10^6$  Partikel  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$  erreicht. Das 90 %-Perzentil lässt wieder Tage mit besonders starken Depositionsflüssen erkennen. Jene acht Tage, deren 90 %-Perzentil des CPC-Flusses einen Betrag von  $30 \cdot 10^6$  Partikel  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$  überschritten hatte, zeigen auch beim UCPC-Fluss die höchsten Beträge mit mehr als  $50 \cdot 10^6$  Partikel  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$  bis zu einem maximalen 90 %-Perzentil-Betrag von  $275 \cdot 10^6$  Partikel  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$  am 12.07.02. Diese acht Tage werden im Folgenden zur Unterscheidung von den übrigen Tagen als Flusstage oder F-Tage bezeichnet. Nur an vier Tagen, nämlich dem 12.07.02, dem 20.07.02, dem 23.07.02 sowie dem 30.07.02, konnten signifikante Emissionsflüsse gemessen werden. Der maximale Median-Wert wurde am 30.07.02 mit  $125 \cdot 10^6$  Partikeln  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (UCPC) erreicht. Allerdings muss erneut darauf hingewiesen werden, dass gerade die Größenordnung der Emissionsflüsse auf einer geringen Datenbasis beruht.

Einen detaillierten Einblick in den zeitlichen Verlauf der Partikelanzahlflüsse bietet die Darstellung des kumulativen Flusses. Abbildung 3.22 zeigt diesen getrennt für 2001 und 2002 für das CPC- und das UCPC-System. Ein steiler Kurvenverlauf weist auf große Partikelanzahlflüsse hin, während flache Abschnitte Perioden mit geringen Flüssen kennzeichnen. Der Verlauf des CPC-Flusses (schwarz) ist fast immer parallel zum UCPC-Fluss (grau). Die deutlichste

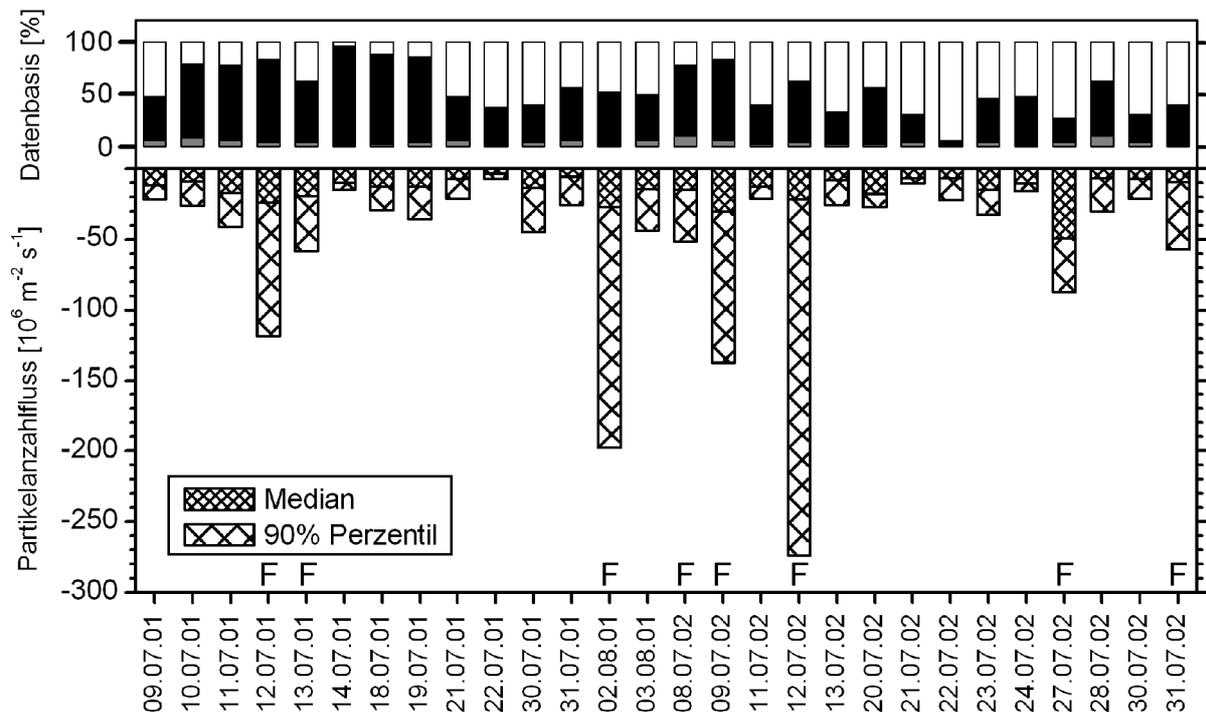


Abbildung 3.21: Anteil der qualitätsgesicherten Emissionsperioden (grau) und Depositionsperioden (schwarz) sowie Median und 90 %-Perzentil der UCPC-Partikeldepositionsflüsse an verschiedenen Tagen der BEWA-Feldexperimente. Flusstage sind durch ein „F“ gekennzeichnet.

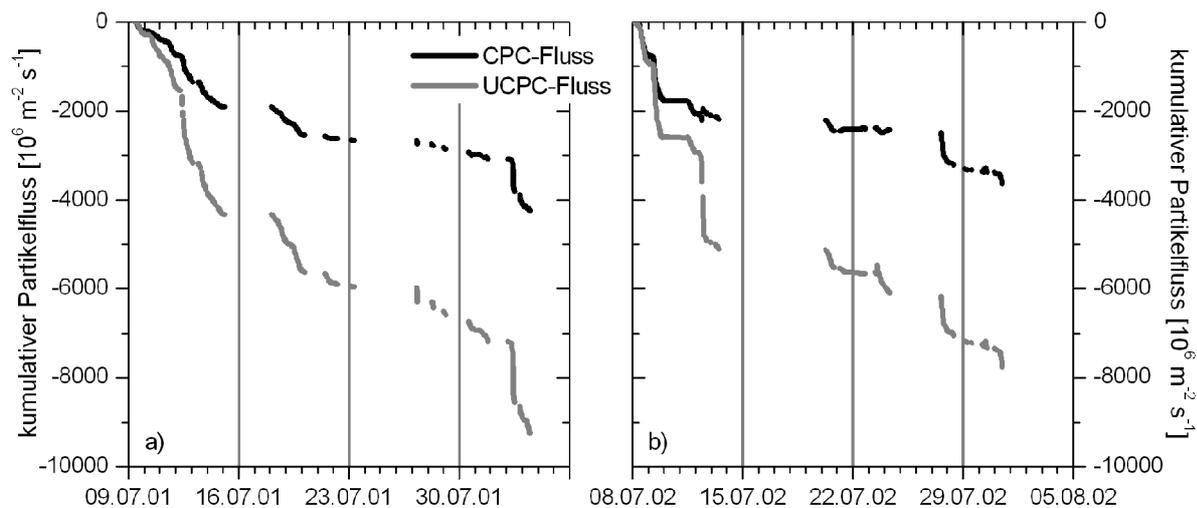


Abbildung 3.22: Kumulativer Partikelanzahlfluss für das CPC- bzw. UCPC-System im Jahr a) 2001 und b) 2002. Fehlende Datenpunkte sind auf Messprobleme sowie Datenausschluss aus Qualitätsgründen zurückzuführen.

Ausnahme bildet der 12.07.02 mit starken Depositionsflüssen im UCPC-System und gleichzeitigen Emissionsflüssen im CPC-System. Diese Besonderheit wird in Kap. 3.4.2.4 ausführlich erläutert. Am Ende der mehrwöchigen Messkampagnen in den Jahren 2001 und 2002 bleibt als Bilanz aller Messungen stets ein starker Depositionsfluss, also der Eintrag von Aerosolpartikeln in den Waldbestand. Im Jahr 2001 wurde bereits innerhalb der ersten sechs Tage etwa die Hälfte der insgesamt gemessenen Partikeldeposition beobachtet. Nach erneuter Partikeldeposition um den 18./19.07.01 wurden nach einer langen Phase mit vernachlässigbaren Flüssen erst am 02.08.01 wieder starke Depositionsflüsse bestimmt. Auch im Jahr 2002 wurde innerhalb der ersten fünf Tage mehr als die Hälfte der insgesamt beobachteten Partikeldeposition gemessen. Anschließend konnten erst ab dem 27.07.02 wieder beträchtliche Depositionsflüsse bestimmt werden.

### 3.4.1.2 Tagesgang

In vielen Messungen zeigte sich ein ausgeprägter Tagesgang mit geringen Flüssen in der Nacht und deutlich höheren Flüssen am Tage (vgl. Abbildung 3.18). Um diese Beobachtung genauer zu analysieren, wurden einerseits die Tage mit starken Depositionsflüssen und andererseits die übrigen Tage ohne bedeutende Partikeldeposition zusammengefasst und jeweils typische Tagesgänge bestimmt. In Abbildung 3.23 sind diese Tagesgänge für den CPC- und den UCPC-Fluss dargestellt. Die Depositionsflüsse wurden jeweils in 2-h-Intervallen zusammengefasst und der Medianwert sowie das 90 %-Perzentil dieser Intervalle bestimmt. In der linken Hälfte der Abbildung sind jene acht Tage enthalten, die als Tage mit starken Depositionsflüssen (F-Tage) bewertet wurden. Die rechte Hälfte der Grafik zeigt alle übrigen Tage, an denen wenigstens 25 % der Datenqualität ausreichend war. Auffällig ist der ausgeprägte Tagesgang der Depositionsflüsse an F-Tagen. Starken Depositionsflüssen am Tage stehen geringe Flüsse in den Nachtstunden gegenüber. Tendenziell sind die Nachtwerte aber auch an den übrigen Tagen geringer als die Tageswerte. Der Tagesgang zeigt ein ausgeprägtes Maximum kurz vor Mittag, anschließend einen deutlichen Einbruch der Depositionsflüsse und schließlich am späten Nachmittag ein zweites, weniger stark ausgeprägtes Maximum bzw. Plateau. Die absolut größten Medianwerte werden zwischen 10:00 und 12:00 Uhr mit  $-44 \cdot 10^6$  Partikeln  $m^{-2} s^{-1}$  (CPC-Fluss) bzw.  $-102 \cdot 10^6$

Partikeln  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (UCPC-Fluss) erreicht. Auch das 90 %-Perzentil zeigt um diese Zeit mit  $-120 \cdot 10^6$  (CPC) bzw.  $-260 \cdot 10^6$  Partikeln  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (UCPC) den höchsten Absolutwert. Nachts überschreiten die Depositionsflüsse dagegen auch an F-Tagen selten absolute Werte von  $25 \cdot 10^6$  Partikel  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

### 3.4.1.3 Meteorologische Einflussfaktoren

Der turbulente Austausch von Aerosolpartikeln ist auf vielfältige Weise von meteorologischen Parametern beeinflusst. Die Entwicklung der atmosphärischen Turbulenz ist eng mit den atmosphärischen Stabilitätsverhältnissen, dem Windregime und dem Strahlungshaushalt gekoppelt. Wichtige Kenngrößen sind in diesem Zusammenhang der atmosphärische Stabilitätsparameter  $z/L$ , die Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_*$  sowie der turbulente Auftriebsstrom. Weitere grundlegende Größen zur Einschätzung der mikrometeorologischen und lufthygienischen Verhältnisse im Verlaufe von starken Flussereignissen sind die Lufttemperatur, die Windgeschwindigkeit sowie die Partikelanzahlkonzentration.

Im Folgenden werden die medianen Tagesgänge dieser Parameter an F-Tagen im Vergleich zu den übrigen Tagen präsentiert und die Unterschiede erläutert. Alle Werte wurden in 2-h-Intervallen zusammengefasst.

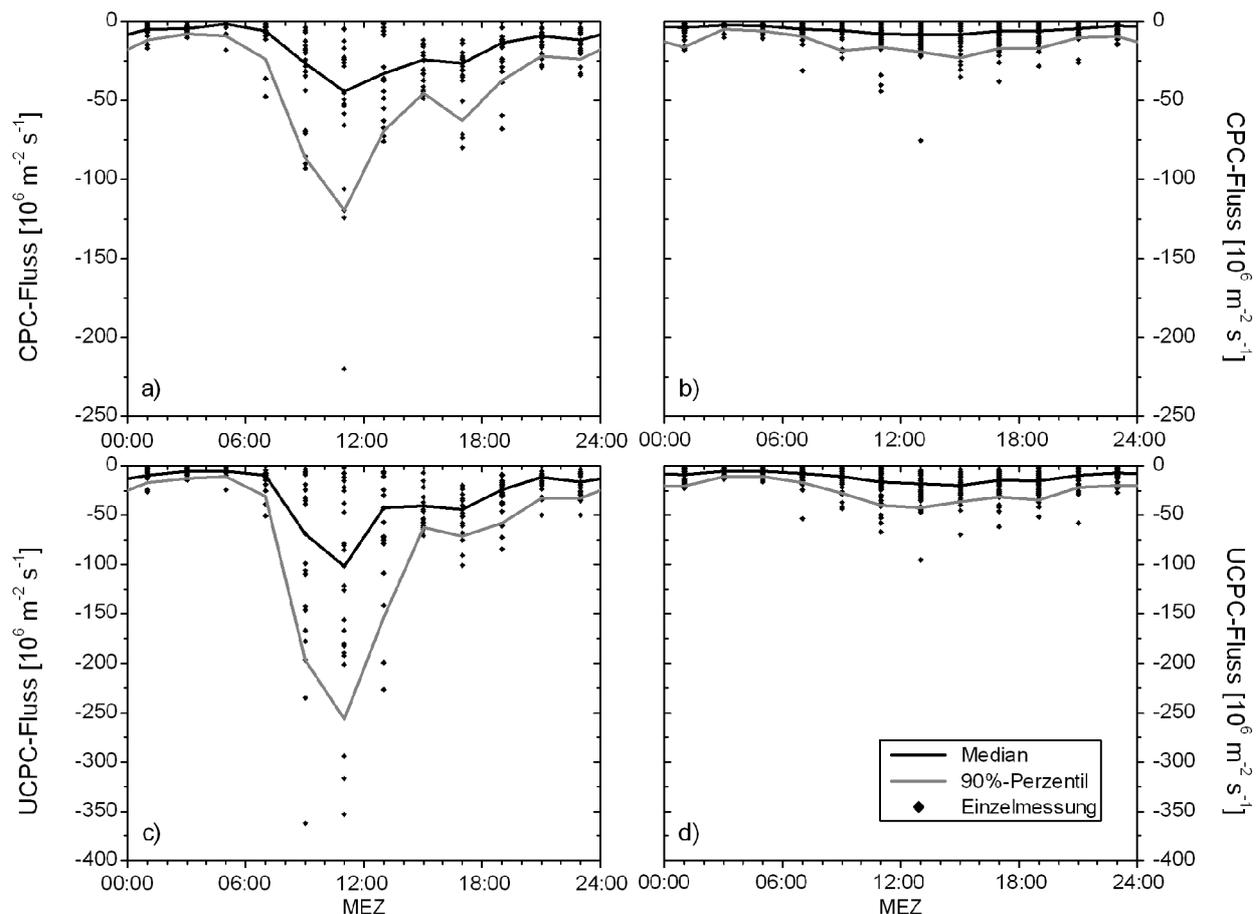


Abbildung 3.23: Tagesgang des Medians (schwarz) und des 90 %-Perzentils (grau) des CPC- bzw. UCPC-Flusses a/c) an F-Tagen und b/d) an den übrigen Tagen. Die Messungen wurden in 2-h-Intervallen zusammengefasst.

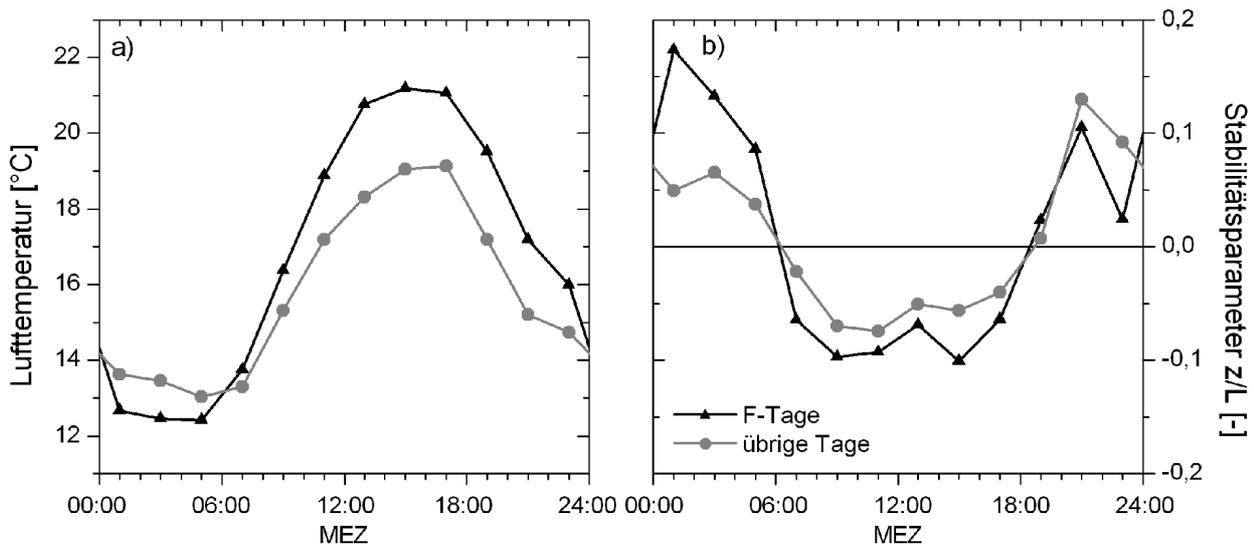


Abbildung 3.24: Medianer Tagesgang a) der Temperatur in 21 m Höhe über Grund und b) des Stabilitätsparameters  $z/L$  an F-Tagen (schwarz) und an den übrigen Tagen (grau). Die Daten wurden in 2-h-Intervallen zusammengefasst.

Die Lufttemperatur über dem Waldbestand (21 m über Grund) zeigt sowohl an F-Tagen als auch an den übrigen Tagen einen ausgeprägten Tagesgang mit maximalen Werten am späten Nachmittag. Die Lufttemperatur liegt jedoch an F-Tagen deutlich höher als an den übrigen Tagen. Die Erhöhung des Medianwerts bewegt sich am Tage zwischen 1 K und 2,5 K (Abbildung 3.24a).

Die Stabilitätsverhältnisse (Abbildung 3.24b) sind dagegen an F-Tagen nicht signifikant von den übrigen Tagen verschieden. In beiden Fällen zeigen sich stabile Bedingungen in der Nacht und labile Bedingungen am Tage. Der Übergang von stabilen zu labilen Verhältnissen ist am Morgen gegen 06:00 Uhr zu beobachten, der Übergang von labilen zu stabilen Bedingungen am Abend gegen 18:00 Uhr. Unter den leicht labilen Verhältnissen am Tage kann eine gute Entwicklung der atmosphärischen Turbulenz erwartet werden. Zwischen 12:00 und 14:00 Uhr ist ein leichter Rückgang der Labilität zu beobachten. Dies ist durch eine Besonderheit der thermischen Schichtung um diese Zeit zu erklären. Während die Temperatur zu allen anderen Zeiten über dem Bestand höher als im Bestand liegt, ist sie um die Mittagszeit über dem Bestand typischerweise niedriger als im Bestand (vgl. Kap. 2.1.4.2).

Der Auftriebsstrom (Abbildung 3.25a) ist nachts leicht negativ und zeigt zwischen 06:00 und 18:00 Uhr einen ausgeprägten Tagesgang mit einem Maximum am späten Vormittag. Dieser Parameter ist mit nahezu doppelten Medianwerten am Tage an F-Tagen deutlich gegenüber den übrigen Tagen erhöht. Der Verlauf mit einem Maximum zwischen 10:00 und 12:00 Uhr und einer weniger stark ausgeprägten zweiten Erhöhung am Nachmittag ähnelt dem Verlauf der Partikeldepositionsflüsse an F-Tagen (vgl. Abbildung 3.23).

Die Schubspannungsgeschwindigkeit (Abbildung 3.25b) zeigt sowohl an F-Tagen als auch an den übrigen Tagen einen ausgeprägten Tagesgang mit einem Maximum um die Mittagszeit und niedrigen Werten in der Nacht. In beiden Fällen liegt der Medianwert der Schubspannungsgeschwindigkeit zwischen 06:00 und 18:00 Uhr über  $0,5 \text{ m s}^{-1}$ . Die relativ hohen Medianwerte auch nachts ergeben sich durch die Auswahl des verwendeten Datensatzes anhand verschiedener Qualitätskriterien, zu denen u.a. der Datenausschluss bei Schubspannungsgeschwindigkeiten von weniger als  $0,1 \text{ m s}^{-1}$  zählt. Die Medianwerte des kompletten Datensatzes (ohne Qualitätsprüfung) lägen daher deutlich niedriger als in Abb. 3.25b dargestellt.

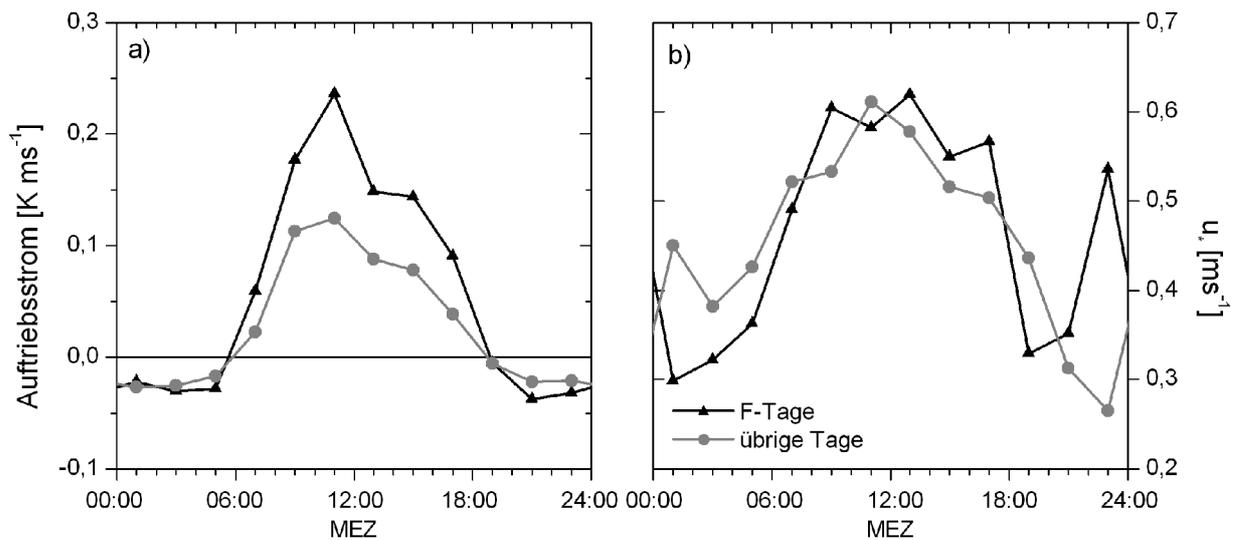


Abbildung 3.25: Medianer Tagesgang a) des Auftriebsstroms und b) der Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_*$  an F-Tagen (schwarz) und an den übrigen Tagen (grau). Die Daten wurden in 2-h-Intervallen zusammengefasst.

Die Windgeschwindigkeit (Abbildung 3.26a) ist am Tage tendenziell höher als nachts. Zwischen F-Tagen und den übrigen Tagen lassen sich keine eindeutigen Unterschiede feststellen. Eine Ausnahme bildet der Medianwert zwischen 22:00 und 24:00 Uhr an F-Tagen. Er ist sowohl im Vergleich zu den übrigen Tagen als auch im Tagesgang deutlich erhöht. Diese Erhöhung zeigt sich auch im entsprechenden Medianwert der Schubspannungsgeschwindigkeit (Abb. 3.25b). Auffällig ist in diesem Zusammenhang eine deutliche Abnahme des Stabilitätsparameters  $z/L$  in diesem Zeitraum insbesondere an F-Tagen. Da jedoch die Partikeldepositionsflüsse gegen Mitternacht vernachlässigbare Werte aufweisen, ist die erhöhte Windgeschwindigkeit um diese Zeit ohne Relevanz für den Vergleich der F-Tage und der übrigen Tage.

Die Partikelanzahlkonzentrationen (Abbildung 3.26b) sind an F-Tagen gegenüber den übrigen Tagen deutlich erhöht. Die höheren Partikelzahlen sind allerdings insbesondere am Tage zu beobachten, während zwischen 22:00 und 08:00 Uhr einander ähnliche Medianwerte gefunden werden. Besonders deutlich zeigen sich in diesem Vergleich zwei Maxima der Partikelanzahl-

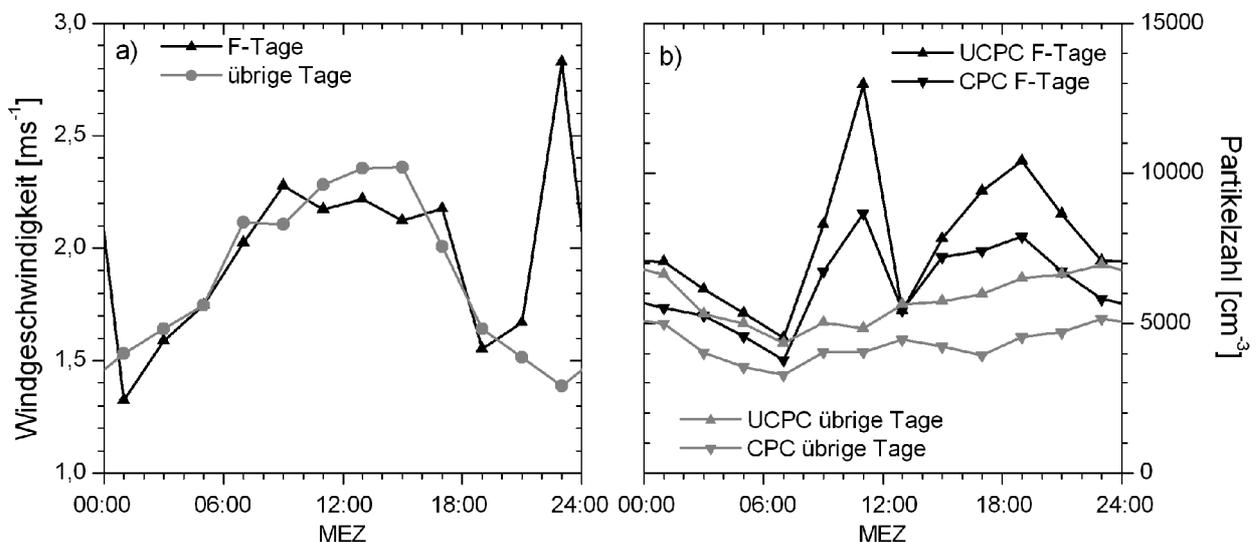


Abbildung 3.26: Medianer Tagesgang a) der horizontalen Windgeschwindigkeit in 21 m Höhe über Grund und b) der Partikelanzahlkonzentrationen an F-Tagen (schwarz) und an den übrigen Tagen (grau). Die Daten wurden in 2-h-Intervallen zusammengefasst.

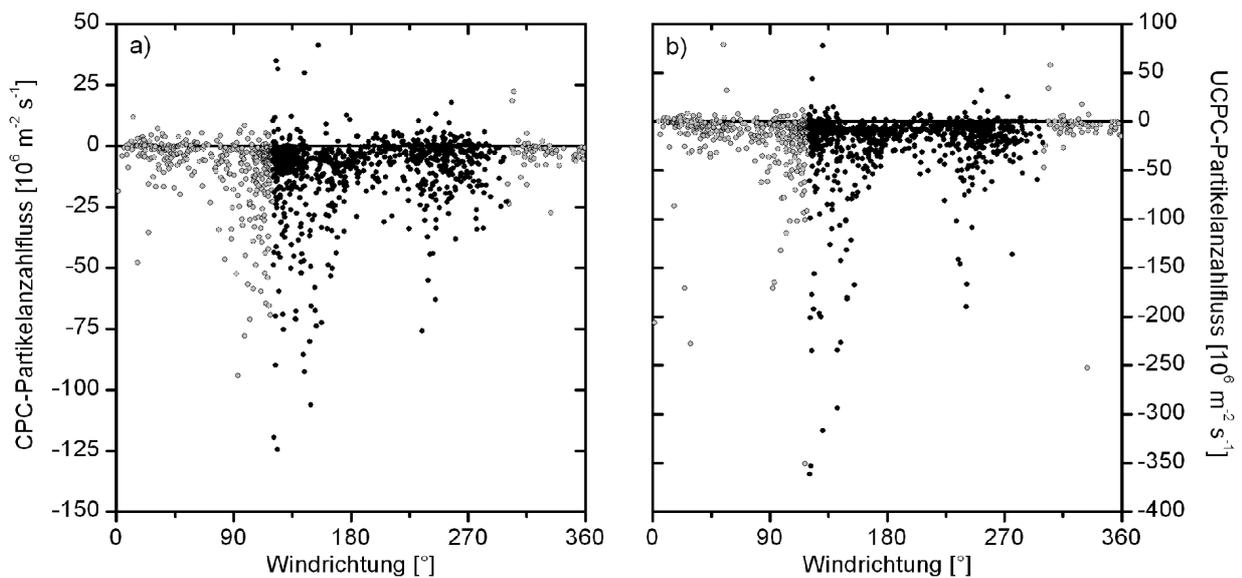


Abbildung 3.27: Windrichtungsabhängigkeit des Partikelanzahlflusses für das a) CPC-System bzw. das b) UCPC-System während der BEWA-Feldexperimente 2001 und 2002. Die Messungen im Bereich von  $0^\circ - 120^\circ$  und  $300^\circ - 360^\circ$  (grau) sind durch die Turmkonstruktion beeinflusst und entsprechen nicht den Qualitätskriterien. Die Messungen im Windsektor zwischen  $120^\circ$  und  $300^\circ$  (schwarz) sind dagegen qualitätsgeprüft. Datengrundlage: 30-min-Mittelwerte.

konzentration zwischen 10:00 und 12:00 Uhr sowie am späten Nachmittag bzw. frühen Abend. Zwischen 12:00 und 14:00 Uhr ist ein deutlicher Einbruch der Partikelzahlen zu erkennen, der sich auch in verminderten Partikelanzahlflüssen widerspiegelt (vgl. Abbildung 3.23).

Die Stärke der Partikelanzahlflüsse zeigt eine gewisse Abhängigkeit von der herrschenden Windrichtung. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3.27 dargestellt. Die Messungen aus nördlichen Richtungen (grau) sind aufgrund der Ausrichtung des Fluss-Systems durch die Konstruktion des Messturms beeinträchtigt und entsprechen nicht den Qualitätskriterien (Kap. 2.3.2.7). Sie sollten daher nur bedingt in eine Interpretation einbezogen werden. Das auffälligste Merkmal in Abbildung 3.27 sind stark erhöhte Depositionen bei östlichen und südöstlichen Windrichtungen. Dies ist an den Messungen beider Fluss-Systeme zu erkennen. Auch bei südwestlicher Anströmung können deutliche Depositionen beobachtet werden. Emissionsflüsse treten dagegen nur vereinzelt auf, insbesondere bei südöstlichen Windrichtungen (vgl. Abbildung 3.27a).

Im Verlauf von Nukleationsereignissen wird eine Vielzahl neuer Partikel gebildet. Findet dieser Bildungsprozess im Waldbestand unterhalb des Mess-Systems statt, so müssten die neu gebildeten Partikel als Emissionsfluss erfasst werden, sofern die emittierten Partikel bereits groß genug sind, um von den eingesetzten Messgeräten detektiert zu werden. Intensive Feldmessungen über Koniferenwäldern in Finnland zeigten jedoch, dass gerade während Nukleationsereignissen besonders starke Depositionen gemessen werden (BUZORIUS *et al.*, 2001). In Tabelle 3.14 sind die Nukleationstage und Flusstage der BEWA-Feldexperimente zusammengestellt. Sechs der acht Flusstage sind zugleich Nukleationstage. An zwei Flusstagen, dem 13.07.01 und dem 08.07.02, konnten dagegen keine Nukleationsereignisse identifiziert werden. Insgesamt wurde nur an einem einzigen Nukleationstag (28.07.02) nicht gleichzeitig starke Partikeldeposition festgestellt. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass aufgrund der strengen Qualitätskontrolle an sechs Nukleationstagen keine ausreichende Datenbasis zur Ein-

ordnung der Depositionsflüsse vorliegt. Dennoch bestätigen die in Tabelle 3.14 zusammengestellten Beobachtungen der BEWA-Feldexperimente das gleichzeitige Auftreten von Nukleationsereignissen und starken Depositionsflüssen.

### 3.4.1.4 Diskussion

Die mit dem CPC- und dem UCPC-System bestimmten Flüsse zeigen einen sehr ähnlichen zeitlichen Verlauf. Diese relative Übereinstimmung deutet auf eine hohe Verlässlichkeit der Messung hin, da ähnliche Ergebnisse der Partikelanzahlkonzentrationen und -flüsse mit zwei unabhängig arbeitenden Partikelzählern bestimmt wurden. Die im absoluten Vergleich höheren UCPC-Flüsse sind auf den größeren Messbereich des UCPC zurückzuführen. Der UCPC erfasst zusätzliche ultrafeine Partikel, die erwartungsgemäß zu einem höheren Anzahlfluss beitragen. Der deutliche absolute Unterschied zwischen den beiden Systemen lässt auf einen hohen Flussbeitrag dieser ultrafeinen Partikel schließen. In Kap. 3.5.1 wird der Anteil verschiedener

*Tabelle 3.14: Übersicht der identifizierten Nukleationstage und F-Tage. Nukleationstage und Flusstage sind chronologisch nummeriert. o.N.: Tag ohne Nukleationsereignis; n.v.: Daten nicht verfügbar.*

Datum	Nukleationstage	Flusstage
05.07.2001	1	n.v.
12.07.2001	2	F1
13.07.2001	o.N.	F2
23.07.2001	3	n.v.
27.07.2001	4	n.v.
28.07.2001	5	n.v.
02.08.2001	6	F3
03.07.2002	7	n.v.
08.07.2002	o.N.	F4
09.07.2002	8	F5
10.07.2002	9	n.v.
12.07.2002	10	F6
27.07.2002	11	F7
28.07.2002	12	kein F-Tag
31.07.2002	13	F8

Partikelfractionen am Turbulenzfluss näher untersucht.

Im Allgemeinen zeigten sich in den Nachtstunden vernachlässigbare turbulente Anzahlflüsse, während am Tage meist deutliche Turbulenzflüsse bestimmt werden konnten. Diese Beobachtung lässt sich mit der Entwicklung der atmosphärischen Grenzschicht erklären. In der Nacht ist in der sog. stabilen Grenzschicht turbulenter Transport nur episodisch entwickelt. Nach Sonnenaufgang erwärmt sich der Untergrund durch Einstrahlung. Dies führt zur Ausbildung der so genannten Mischungsschicht mit gut durchmischten Luftmassen und einem entwickelten Turbulenzregime. Am Abend entsteht bereits kurz vor Sonnenuntergang bodennah erneut die stabile nächtliche Grenzschicht. In der darüber verbleibenden Residual-Schicht ist das Turbulenzregime deutlich geringer

ausgeprägt als in der Mischungsschicht am Tage (STULL, 1999). Die typischen Stabilitätsverhältnisse der Atmosphäre sind in Abbildung 3.24b visualisiert. Der mediane Tagesgang des Stabilitätsparameters  $z/L$  unterscheidet sich nicht signifikant zwischen F-Tagen und den übrigen Tagen. In beiden Fällen ist eine stabile Schichtung in der Nacht und labile Schichtung am Tage zu erkennen. Somit kann turbulenter Transport in der Nacht nur episodisch erwartet werden, während tagsüber im gut ausgebildeten Turbulenzregime der Mischungsschicht große Turbulenzflüsse möglich sind. Auch an Tagen ohne ausgeprägten Depositionsfluss sind tendenziell höhere Partikelflüsse am Tage zu beobachten (vgl. Abb. 3.23).

Am Standort wurden überwiegend Depositionsflüsse beobachtet. Dies bestätigt die Vermutung, dass der Nadelwald eine effektive Senke für Partikel darstellt. Die Koniferennadeln bilden ideale Impaktions- und Interzeptionsflächen für Partikel und damit geeignete Depositionsoberflächen für atmosphärische Aerosolpartikel aller Größenbereiche. Zudem kann über hoher Vegetation

aufgrund der erhöhten Rauigkeit ein gut ausgebildetes Turbulenzregime erwartet werden, so dass turbulenter Austausch effektive Partikeldeposition ermöglicht (RUIJGROK *et al.*, 1995; NEMITZ *et al.*, 2002). Der Tagesgang der Schubspannungsgeschwindigkeit spiegelt die gute Turbulenzentwicklung am Tage wider und steht im Einklang mit am Tage erhöhten Windgeschwindigkeiten. Da aber kein Unterschied der Schubspannungsgeschwindigkeit zwischen F-Tagen und den übrigen Tagen beobachtet wurde, scheint gute Turbulenzentwicklung zwar ein notwendiger, aber nicht der entscheidende Faktor für besonders große Partikeldepositionsflüsse zu sein.

Die Größenordnung der Partikelanzahlflüsse variiert zwischen den einzelnen Messtagen sehr stark (vgl. Abb. 3.20 – 3.22). Die absolute statistische Unsicherheit der ermittelten Partikelanzahlflüsse aufgrund der Zählstatistik der eingesetzten Messgeräte (vgl. Kap. 2.3.2.9.1) nimmt maximale Werte von  $0,52 \cdot 10^6$  Partikel  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (CPC) bzw.  $4,2 \cdot 10^6$  Partikel  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (UCPC) an. Demnach sind erst Anzahlflüsse von  $5 \cdot 10^6$  Partikel  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$  oder mehr als relevante Partikelflüsse zu bewerten. Typische Depositionsflüsse von  $-10$  bis  $-20 \cdot 10^6$  Partikel  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$  liegen in derselben Größenordnung, die über borealen Nadelwäldern Finnlands beobachtet wurde (BUZORIUS *et al.*, 1998; BUZORIUS *et al.*, 2000; BUZORIUS *et al.*, 2001). Dagegen führten Eddy-Kovarianz-Messungen mit optischen Partikelzählern (GALLAGHER *et al.*, 1997) zu deutlich geringeren Partikelanzahlflüssen. Dies ist auf die untere Nachweisgrenze der optischen Partikelzähler bei Durchmessern um 150 nm zurückzuführen, wodurch in diesen Studien die zahlenmäßig dominierenden Nukleations- bzw. Aitken-Partikel nicht erfasst wurden.

Gerade die Partikelanzahlkonzentration ist aber ein entscheidender Faktor für hohe Partikeldepositionsflüsse. So waren die Partikelkonzentrationen an F-Tagen deutlich gegenüber den übrigen Tagen erhöht. Weitere Unterschiede zwischen F-Tagen und den übrigen Tagen zeigten sich insbesondere in erhöhten Lufttemperaturen und einem erhöhten Auftriebsstrom. BUZORIUS *et al.* (2003b) fanden an Nukleationstagen einen deutlich erhöhten Tagesgang des Auftriebsstroms. In Kap. 3.3.1 wurde darüber hinaus der günstige Einfluss hoher Partikelkonzentrationen und Lufttemperaturen auf die Ausbildung von Nukleationsereignissen festgestellt. So konnten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von BUZORIUS *et al.* (2001) in dieser Arbeit die stärksten Depositionsflüsse während Nukleationsereignissen beobachtet werden. Auch die bei starken Depositionsflüssen vorherrschenden südöstlichen Windrichtungen weisen auf diesen Zusammenhang hin.

Die enge Kopplung von Nukleationsereignissen und Depositionsflüssen wird in einem Fallbeispiel besonders deutlich. Abbildung 3.28 zeigt im oberen Teil die Entwicklung der Partikelgrößenverteilung an einem ausgeprägten Nukleationstag und im unteren Teil den entsprechenden UCPC-Fluss. Gegen 07:30 Uhr kann eine rasche Erhöhung der ultrafeinen Partikelzahl (3 – 10 nm Ø) beobachtet werden. Gleichzeitig setzt Partikeldeposition ein, die zwischen 09:00 und 11:00 Uhr ihren Höhepunkt erreicht. Mit dem 12:00-Wert wird diese erste starke Depositionsphase beendet. Aufgrund der schlechten Datenqualität müssen die Werte in dieser Phase zwar mit äußerster Vorsicht interpretiert werden, doch zeigt sich um 12:30 MEZ bei guter Datenqualität ein Wert nahe Null. Dies lässt auch Emissionsflüsse um diese Zeit als durchaus plausibel erscheinen. Die charakteristische Entwicklung der Größenverteilung ist gleichzeitig aufgrund einer deutlichen Abnahme der Partikelzahl im Größenbereich zwischen 10 und 60 nm Ø für etwa zwei Stunden unterbrochen. Am Nachmittag setzt erneut Kondensationswachstum sowie deutliche Partikeldeposition ein. Gegen Abend nimmt der Depositionsfluss kontinuierlich ab, bis schließlich vernachlässigbare Werte erreicht werden. Um diese Zeit ist auch das Wachstum der neu gebildeten Partikel vom Nukleations- zum Aitken-Bereich weitgehend abgeschlossen.

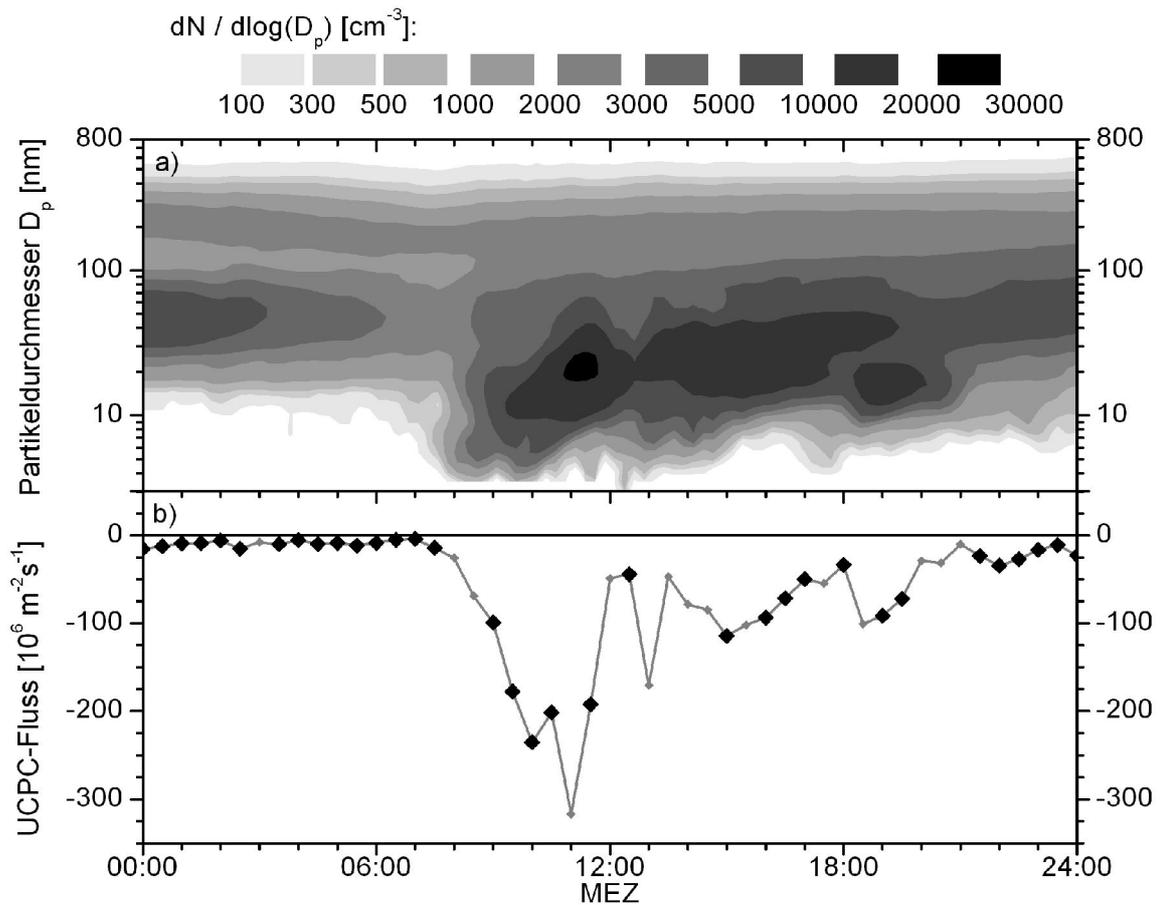


Abbildung 3.28: a) Zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung und b) UCPC-Partikelanzahlfluss am 02.08.01. Schwarz markierte Datenpunkte erfüllen alle Qualitätskriterien, grau dargestellte Daten genügen einem oder mehreren Qualitätskriterien nicht.

Das Absinken der Partikelkonzentrationen und der Partikelflüsse um die Mittagszeit ist ein typisches Phänomen der F-Tage. Eine mögliche Erklärung für die Ausbildung zweier unterschiedlicher Maxima des Depositionsflusses am Vormittag und Nachmittag könnte darin liegen, dass verschiedene Partikelfractionen mit unterschiedlicher Bildungs- und Depositionsdynamik zu unterschiedlichen Zeitpunkten den Partikeldepositionsfluss dominieren. Weitere Hinweise, die zu dieser Vermutung führen, sind in Kap. 3.4.2.4 erläutert. Der Einbruch am Mittag steht möglicherweise auch in Zusammenhang mit der Umkehr des Temperaturgradienten zu dieser Zeit. Der turbulente Austausch könnte durch die ungünstigeren Stabilitätsverhältnisse vermindert sein. Auch im Tagesgang des Auftriebsstroms deutet sich zwischen 12:00 und 14:00 Uhr ein leichter Rückgang des turbulenten Wärmeaustausches an.

### 3.4.2 Partikeltransfargeschwindigkeit

Aufgrund des erheblichen messtechnischen Aufwands zur Bestimmung von turbulenten Partikelströmen wird das Austauschverhalten von Aerosolpartikeln zwischen der Atmosphäre und der Bodenoberfläche häufig modellhaft betrachtet. Dieser Ansatz führt zum weit verbreiteten Konzept der Depositionsgeschwindigkeit (WESELY UND HICKS, 2000). Im Parameter der Depositionsgeschwindigkeit werden alle in komplexer Weise miteinander verknüpften mikrophysikalischen Depositionsprozesse zusammengefasst. Durch Multiplikation der Depositionsgeschwindigkeit einer Verbindung  $i$  ( $v_{d,i}$ ) mit der Konzentration dieser Verbindung ( $c_i$ ) lässt sich der Depositionsfluss  $F_i$  gemäß [3-17] abschätzen.

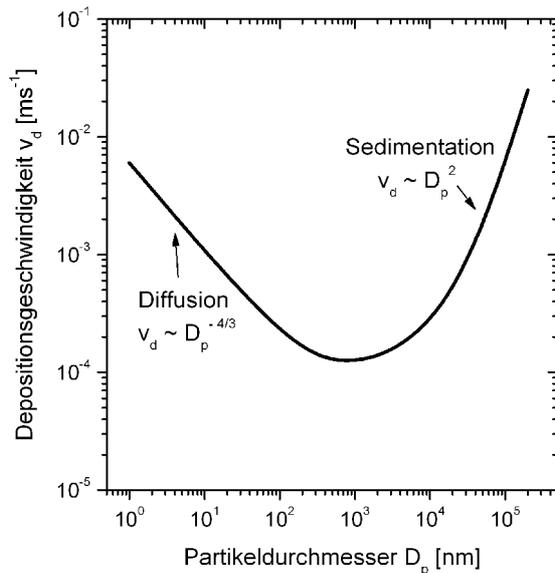


Abbildung 3.29: Schematische Darstellung der Partikeldepositions- und Sedimentationsgeschwindigkeit  $v_d$  als Funktion des Partikeldurchmessers  $D_p$  (abgewandelt nach FRIEDLANDER, 2000).

deponiert. Diese Bewegung der Partikel kann als makroskopischer Diffusionsprozess betrachtet werden. Die molekulare Diffusivität  $D$  beschreibt in diesem Fall die Depositionsgeschwindigkeit der Partikel, wobei über hoher Vegetation wie beispielsweise Wald,  $v_d \sim D^{2/3}$ , angenommen werden kann (SLINN, 1982). Die molekulare Diffusivität  $D$  lässt sich mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung bestimmen (SEINFELD UND PANDIS, 1998):

$$D = \frac{kTC_C}{3\pi\mu D_p} \quad [3-18]$$

mit	$k$	Boltzmann-Konstante [ $1,381 \cdot 10^{-20} \text{ g m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ],
	$T$	absolute Temperatur [K],
	$C_C$	Cunningham-Slip-Korrektur [-],
	$\mu$	dynamische Viskosität der Luft [ $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ],
	$D_p$	Partikeldurchmesser [m].

Zur Berücksichtigung molekularinetischer Effekte ist in [3-18] der Slip-Korrekturfaktor  $C_C$  (vgl. Kap. 2.3.7) eingeführt. Dieser kann ab Durchmessern  $> 10 \mu\text{m}$  vernachlässigt werden, während  $C_C$  für kleinere Partikel näherungsweise proportional zu  $D_p^{-1}$  ist. Demzufolge ist die molekulare Diffusivität  $D$  für kleine Partikel näherungsweise proportional zu  $D_p^{-2}$  und entsprechend,  $v_d \sim D_p^{-4/3}$ .

$$\frac{dv}{dt} = g - v \frac{3\pi\mu D_p}{m_p C_C} \quad [3-19]$$

mit	$v$	Geschwindigkeit des Partikels [ $\text{m s}^{-1}$ ],
	$g$	Erdbeschleunigung [ $\text{m s}^{-2}$ ],
	$\mu$	dynamische Viskosität der Luft [ $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ],
	$D_p$	Partikeldurchmesser [m],
	$m_p$	Partikelmasse [g],
	$C_C$	Cunningham-Slip-Korrektur [-].

$$F_i = -v_{d,i} \cdot c_i \quad [3-17]$$

Das negative Vorzeichen wird in [3-17] eingeführt, so dass zum Boden gerichtete Depositionsflüsse, die nach allgemeiner Konvention negativ angegeben werden, zu positiven Depositionsgeschwindigkeiten führen.

Die trockene Deposition von Partikeln (vgl. Kap. 3.5) ist durch das Turbulenzregime sowie durch Diffusions- und Sedimentationsprozesse beeinflusst. Dabei ist das Depositionsverhalten von Partikeln sehr stark von der Größe der Partikel abhängig. Abb. 3.29 veranschaulicht schematisch die Bedeutung der Depositionsmechanismen in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser: Kleine Partikel zeigen ein gasähnliches Verhalten und werden aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung effektiv

Mit zunehmender Partikelgröße gewinnt auch die gravitative Sedimentation an Bedeutung. Die Bewegung eines Partikels durch eine ruhige Luftmasse lässt sich unter Berücksichtigung des Stokes'schen Gesetzes durch [3-19] beschreiben (SEINFELD UND PANDIS, 1998). Die Lösung dieser Bewegungsgleichung kann für einen Zeitpunkt  $T \rightarrow \infty$  durch

$$v_{T \rightarrow \infty} = \frac{m_p C_c}{3 \pi \mu D_p} g \quad [3-20]$$

angenähert werden.

Diese Geschwindigkeit beschreibt für große Partikel die Depositionsgeschwindigkeit durch gravitative Sedimentation. Da der Korrekturfaktor  $C_c$  für große Partikel vernachlässigt werden kann und,  $m_p \sim D_p^3$ , folgt aus [3-20],  $v_d \sim D_p^2$ .

Akkumulationspartikel besitzen die niedrigsten Depositionsgeschwindigkeiten, da in diesem Größenbereich weder Diffusions- noch Sedimentationsprozesse zu effektiver Deposition führen.

### 3.4.2.1 Direkte Messung

Nach Umstellung von [3-17] zu

$$v_d = - \frac{F}{c} \quad [3-21]$$

kann mit Hilfe der Messung des Partikelanzahlflusses  $F$  und der Partikelanzahlkonzentration  $c$  die Partikeldepositionsgeschwindigkeit  $v_d$  bestimmt werden. In diesem Zusammenhang ist eigentlich der Begriff „Partikeltransfargeschwindigkeit“ besser geeignet, da neben *Depositionsflüssen* auch *Emissionsflüsse* beobachtet werden können.

Partikelanzahlfluss und Partikelanzahlkonzentration wurden über einen weiten Größenbereich integriert gemessen, so dass die resultierende Transfargeschwindigkeit ebenfalls als integraler Parameter der Partikelpopulation interpretiert werden muss. Die Partikelpopulation besteht aus Aerosolpartikeln unterschiedlicher Größen  $D_p$ , die entsprechend Abbildung 3.29 unterschiedliche Transfargeschwindigkeiten  $v_d$  besitzen. Somit ist die integrale Transfargeschwindigkeit  $v_{total}$  für einen Partikelzähler mit unterer Detektionsgrenze  $D_{min}$  und oberer Detektionsgrenze  $D_{max}$  durch [3-22] definiert:

$$v_{total} = \frac{\int_{D_{min}}^{D_{max}} v_d(D_p) \cdot N(D_p) dD_p}{\int_{D_{min}}^{D_{max}} N(D_p) dD_p} \quad [3-22]$$

mit  $v_d(D_p)$  Partikeldepositionsgeschwindigkeit bei Durchmesser  $D_p$  [ $m \cdot s^{-1}$ ],  
 $N(D_p)$  Partikelzahl bei Durchmesser  $D_p$  [-].

Neben dem Einfluss der Größenverteilung der Partikelpopulation ist die integrale Partikeltransfargeschwindigkeit auch vom Entwicklungsgrad des Turbulenzregimes abhängig, der durch die Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_*$  abgeschätzt werden kann. So wurde in verschiedenen Studien versucht, experimentell bestimmte Partikeldepositionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von  $u_*$  zu parametrisieren (GALLAGHER *et al.*, 2002). Abb. 3.30 zeigt den Zusammenhang der

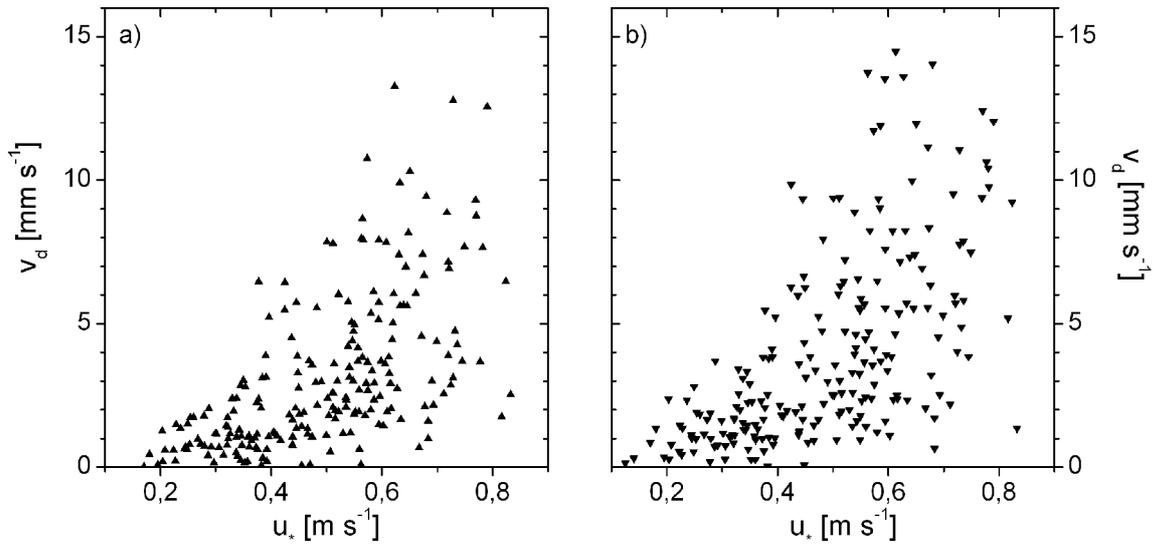


Abbildung 3.30: Zusammenhang zwischen integraler Partikeldepositionsgeschwindigkeit  $v_d$  des a) CPC-Systems bzw. b) UCPC-Systems und Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_*$  an F-Tagen der BEWA-Feldexperimente.

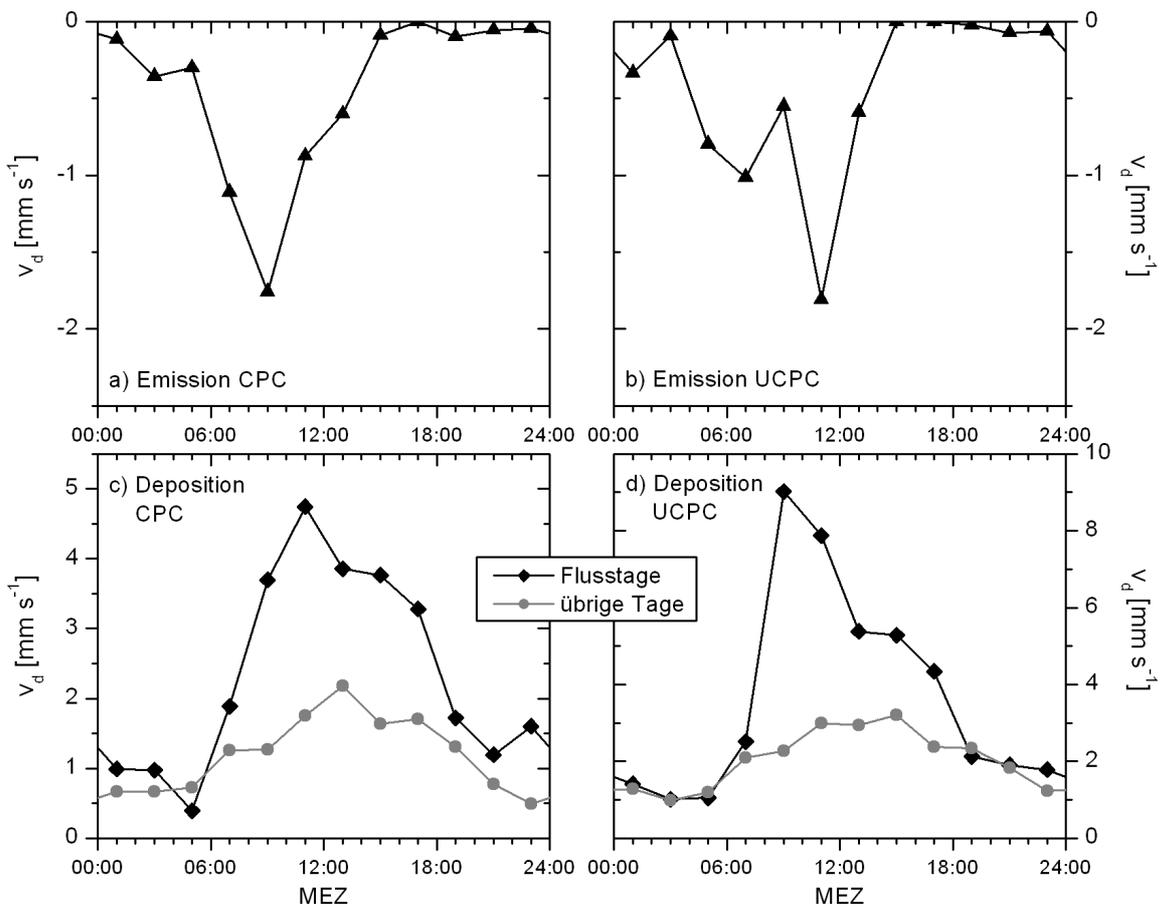


Abbildung 3.31: Mediane Tagesgänge der Partikelemissionsgeschwindigkeit des a) CPC- und b) UCPC-Systems sowie der Partikeldepositionsgeschwindigkeiten des c) CPC- und d) UCPC-Systems an F-Tagen und an den übrigen Tagen.

in dieser Arbeit an F-Tagen ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten  $v_d$  und der Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_*$ . Es ist klar zu erkennen, dass bei niedrigen  $u_*$  nur geringe Partikeldepositionsgeschwindigkeiten zu finden sind. Mit zunehmender Schubspannungsgeschwindigkeit können auch deutlich höhere Depositionsgeschwindigkeiten beobachtet werden. Ein gut ausgebildetes Turbulenzregime ist demnach eine notwendige Voraussetzung für hohe Partikeldepositionsgeschwindigkeiten. Der beobachtete Zusammenhang mit der Schubspannungsgeschwindigkeit (vgl. Abbildung 3.25b) lässt einen deutlichen Tagesgang der Partikeltransfergeschwindigkeiten erwarten. Abbildung 3.31 zeigt mediane Tagesgänge der Transfergeschwindigkeiten für Emissions- und Depositionsereignisse. Die Tagesgänge der CPC- und UCPC-Transfergeschwindigkeiten während Emissionsperioden lassen einen ähnlichen Verlauf mit geringen Emissionsgeschwindigkeiten am frühen Morgen, einem ausgeprägten Maximum am Vormittag und vernachlässigbaren Transfergeschwindigkeiten am Nachmittag und Abend erkennen. Der maximale Betrag des Medians liegt sowohl für das CPC- als auch für das UCPC-System bei knapp  $2 \text{ mm s}^{-1}$  und damit deutlich niedriger als die entsprechenden Werte während Depositionsereignissen. In Abbildung 3.31 c) und d) sind jeweils die medianen Tagesgänge an Flusstagen im Vergleich zu den übrigen Tagen dargestellt. An F-Tagen zeigen die Depositionsgeschwindigkeiten ein Maximum am Vormittag (CPC:  $4,7 \text{ mm s}^{-1}$ , UCPC:  $9,0 \text{ mm s}^{-1}$ ). Die übrigen Tage lassen dagegen einen deutlich schwächeren Tagesgang mit einem ausgedehnten Plateau um die Mittagsstunden erkennen. Mit dem CPC-System wurden um diese Zeit typische Depositionsgeschwindigkeiten zwischen  $1,5$  und  $2 \text{ mm s}^{-1}$  gemessen, während die Medianwerte des UCPC-Systems zwischen  $2$  und  $3 \text{ mm s}^{-1}$  variieren. In den Nachtstunden konnten stets Depositionsgeschwindigkeiten um  $1 \text{ mm s}^{-1}$  beobachtet werden.

Die unterschiedlichen Transfergeschwindigkeiten der CPC- und UCPC-Messung sind auf jene Partikel zurückzuführen, die aufgrund der unterschiedlichen Messbereiche der Partikelzähler vom UCPC-System, aber nicht vom CPC-System erfasst wurden. Die integrale Transfergeschwindigkeit dieser Größenfraktion zwischen  $D_{\min, \text{UCPC}}$  und  $D_{\min, \text{CPC}}$  ( $3$  bzw.  $11 \text{ nm } \emptyset$ ) kann aus den Messungen direkt bestimmt werden. Der Anzahlfluss und die Anzahlkonzentration lässt sich durch Differenzbildung der UCPC- und CPC-Messungen ermitteln und mit [3-21] ergibt sich die

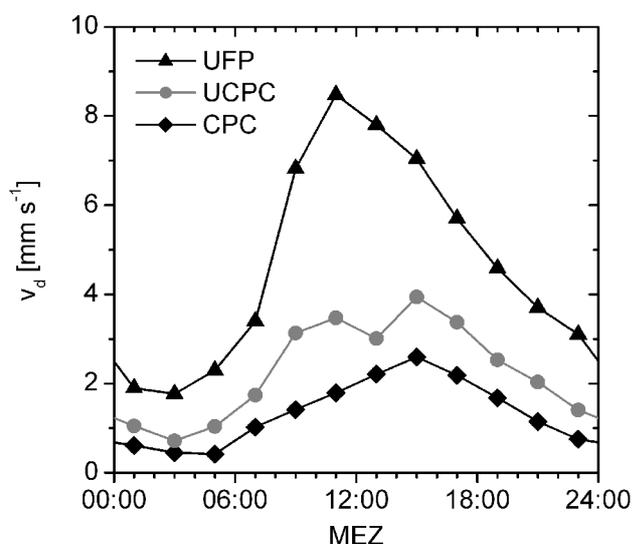


Abbildung 3.32: Medianer Tagesgang der integralen Partikeltransfergeschwindigkeiten des CPC- bzw. UCPC-Systems sowie der ultrafeinen Partikelfraktion UFP ( $3 - 11 \text{ nm } \emptyset$ ).

Transfergeschwindigkeit der ultrafeinen Partikelfraktion. Diese ist zusammen mit den Transfergeschwindigkeiten des UCPC- und des CPC-Systems in Abbildung 3.32 im Tagesgang dargestellt. Erwartungsgemäß ist die Transfergeschwindigkeit der ultrafeinen Partikelfraktion typischerweise höher als die integrale Transfergeschwindigkeit beider Mess-Systeme. Im medianen Tagesgang aller Messtage, d.h. ohne Unterscheidung der F-Tage und der übrigen Tage, zeigen sich interessante Unterschiede der verschiedenen Transfergeschwindigkeiten. Die integrale Transfergeschwindigkeit des UCPC-Systems besitzt zwei Maxima, die auch in den gemessenen Partikelanzahlflüssen wiederzufinden sind (vgl. Abbildung 3.23). Das CPC-System zeigt dagegen einen

kontinuierlichen Anstieg der Transfargeschwindigkeiten vom frühen Morgen bis gegen 15:00 Uhr. Nach Erreichen dieses Maximums, das dem nachmittäglichen Maximum der UCPC-Transfargeschwindigkeit entspricht, nimmt  $v_a$  wieder kontinuierlich ab. Auch die ultrafeine Partikelfraktion besitzt nur ein Maximum im Tagesgang der Transfargeschwindigkeit. Dieses Maximum entspricht jedoch dem Maximum der UCPC-Messung am Vormittag gegen 11:00 Uhr.

Die absolute statistische Unsicherheit der Transfargeschwindigkeiten aufgrund der eingesetzten Partikelzähler (Kap. 2.3.2.9.1) erreicht maximale Werte von  $0,2 \text{ mm s}^{-1}$  (CPC) bzw.  $1,0 \text{ mm s}^{-1}$  (UCPC). Die Transfargeschwindigkeit der ultrafeinen Partikelfraktion ist dagegen mit einer deutlich höheren statistischen Unsicherheit behaftet. Dabei liegt die statistische Unsicherheit im Extremfall sehr geringer Anzahlkonzentrationen der ultrafeinen Partikel in der Größenordnung der ermittelten Transfargeschwindigkeit.

### 3.4.2.2 Modellierung

Die direkte Messung von Partikeltransfargeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Partikelgröße stellt insbesondere für Partikel  $< 100 \text{ nm } \varnothing$  eine weitgehend ungelöste Herausforderung dar (BUZORIUS *et al.*, 2003a). Es existiert jedoch eine Vielfalt an Modellierungsansätzen auf Grundlage theoretischer Beschreibungen des Partikeltransports in der Atmosphäre, mit denen größen aufgelöste Partikeltransfargeschwindigkeiten bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für alle 30-min-Intervalle, in denen die mikrometeorologischen Eingangsgrößen für das in Kap. 2.3.5 beschriebene Partikeldepositionsmodell nach ZHANG *et al.* (2001) zur Verfügung standen, Depositionsgeschwindigkeiten für verschiedene Partikeldurchmesser bestimmt. Insbesondere wurde das Modell dazu eingesetzt, für jede der 40 Größenklassen des DMPS-Systems die Depositionsgeschwindigkeit entsprechend des mittleren Partikeldurchmessers zu bestimmen. Der modellierte Zusammenhang zwischen Depositionsgeschwindigkeit und Partikeldurchmesser in Abbildung 3.33 spiegelt die theoretischen Erwartungen entsprechend Abbildung 3.29 wider.

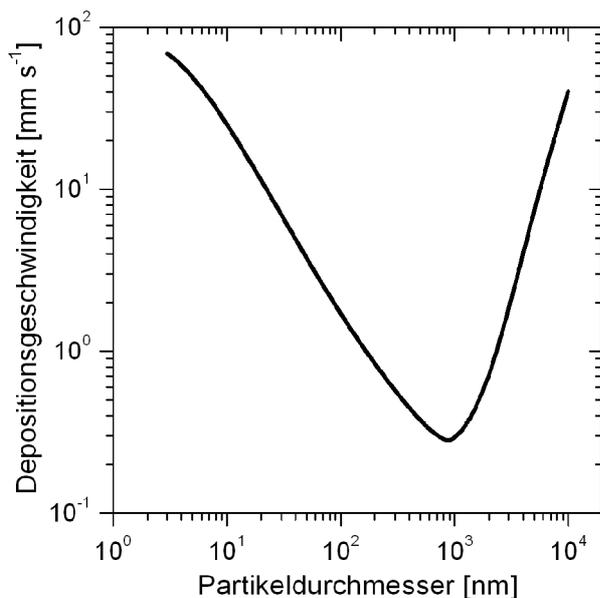


Abbildung 3.33: Median der modellierten Partikeldepositions geschwindigkeit als Funktion des Partikeldurchmessers für das BEWA-Feldexperiment 2002.

Dargestellt ist der Median aller Berechnungen für den Zeitraum des BEWA-Feldexperiments im Jahre 2002. Das Minimum der Depositionsgeschwindigkeit ist bei Partikeldurchmessern um  $1 \mu\text{m}$  zu finden. Ausgehend von dieser Partikelgröße fällt der Anstieg der Depositionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Partikeldurchmesser steiler aus als der Anstieg bei abnehmendem Partikeldurchmesser.

Um aus den modellierten Depositionsgeschwindigkeiten eine mit den Flussmessungen vergleichbare integrale Depositionsgeschwindigkeit zu bestimmen, wurden die größenabhängigen Depositionsgeschwindigkeiten der 40 DMPS-Größenklassen mit der gemessenen Größenverteilung der Partikelzahl gewichtet und nach [3-23] zusammengefasst:

$$v_{d,mod} = \frac{\sum_{i=1}^{40} v_d(i) \cdot N(i)}{\sum_{i=1}^{40} N(i)} \quad [3-23]$$

mit  $v_{d,mod}$  modellierte Depositionsgeschwindigkeit über den Messbereich des DMPS [ $\text{m s}^{-1}$ ],  
 $v_d(i)$  Depositionsgeschwindigkeit für die DMPS-Größenklasse  $i$  [ $\text{m s}^{-1}$ ],  
 $N(i)$  Partikelzahl in der DMPS-Größenklasse  $i$  [ $\text{m}^{-3}$ ].

In Abbildung 3.34 ist die gemessene integrale Transfargeschwindigkeit des UCPC-Systems zusammen mit der modellierten und nach [3-23] integrierten Depositionsgeschwindigkeit aufgetragen. Die Größenordnung der Modellergebnisse stimmt gut mit der Größenordnung der gemessenen Transfargeschwindigkeiten überein. Auch der zeitliche Verlauf der gemessenen Transfargeschwindigkeiten wird durch das Modell zufrieden stellend reproduziert. Besonders erwähnt sei hier die auffällige Doppelspitze am 29.07.02, die sowohl in den Messungen als auch im Modell zu erkennen ist. Allerdings überschätzt das Modell die Transfargeschwindigkeit gegenüber den Messungen in den meisten Fällen. Negative Transfargeschwindigkeiten (Partikel-emission) wie beispielsweise am Morgen des 30.07.02 werden vom Modell nicht reproduziert, da keine Emissionsmechanismen enthalten sind.

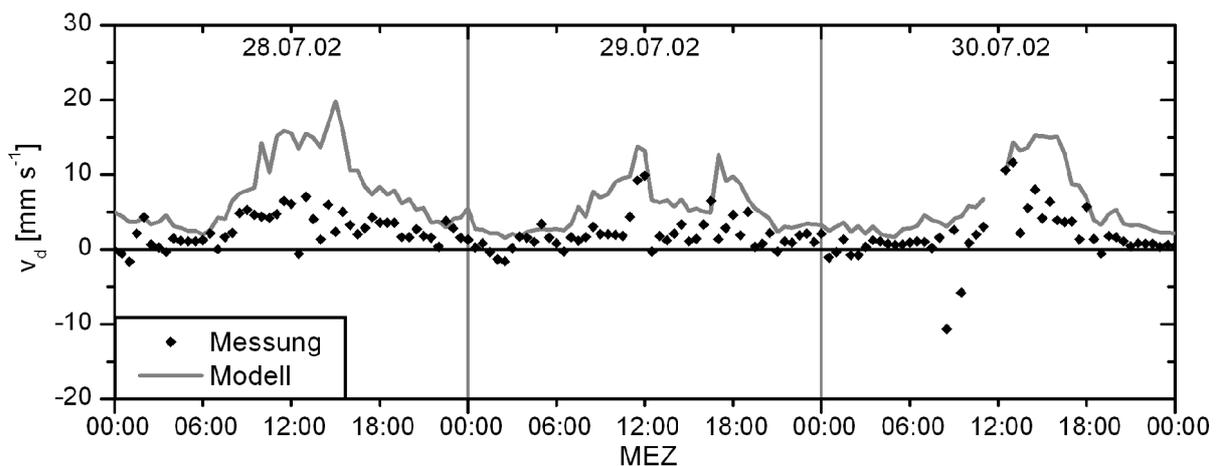


Abbildung 3.34: Zeitlicher Verlauf der modellierten (grau) und gemessenen (schwarz) Partikeltransfargeschwindigkeiten, 28.07.02 bis 30.07.02.

### 3.4.2.3 Effektiver Depositionsdurchmesser

Bereits in Kap. 3.4.2.1 wurde festgestellt, dass die integrale Partikeltransfargeschwindigkeit vom Turbulenzregime und gleichzeitig von der Partikelgrößenverteilung beeinflusst ist. Unter einem einheitlichen Turbulenzregime wird also die integrale Transfargeschwindigkeit einer Population, die von Nukleationspartikeln dominiert ist, größer sein als diejenige einer Population, die überwiegend aus Akkumulationspartikeln mit niedrigeren Depositionsgeschwindigkeiten besteht. Der größere Anteil an Nukleationspartikeln mit deutlich höheren Depositionsgeschwindigkeiten erhöht auch die integrale Partikeltransfargeschwindigkeit gemäß [3-22].

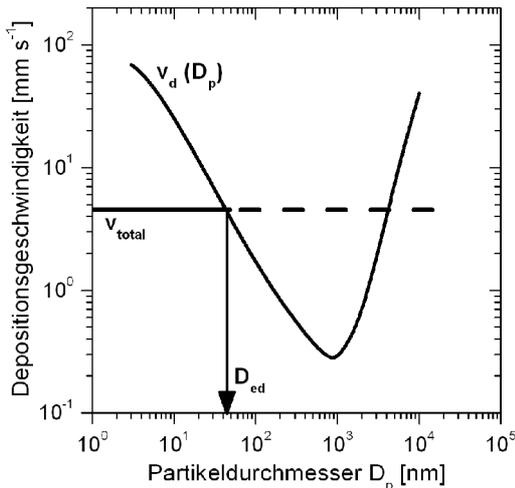


Abbildung 3.35: Modellierter Partikeldepositionsrate als Funktion des Partikeldurchmessers am 02.08.01, 15:30 – 16:00 MEZ. Die horizontale Linie entspricht der gemessenen integralen Partikeldepositionsrate. Der Pfeil markiert den effektiven Depositionsdurchmesser  $D_{ed}$ .

Um den Einfluss der Partikelgrößenverteilung in einem einzigen Parameter auszudrücken, wird im Folgenden das Konzept des *Effektiven Depositionsdurchmessers*,  $D_{ed}$ , entwickelt. Die integrale Transferrate wird aus der Messung des turbulenten Partikelanzahlflusses und der Partikelzahl bestimmt. Mit dem Partikeldepositionsmodell können für die Messzeiträume größen aufgelöste Partikeldepositionsrate berechnet werden. Für ein gegebenes 30-min-Intervall kann somit die integrale Partikeltransferrate mit den modellierten Depositionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Partikeldurchmessern verglichen werden. Nun wird es im Allgemeinen genau zwei Partikeldurchmesser geben, deren modellierter Depositionsgeschwindigkeit der integralen Partikeltransferrate entspricht (vgl. Abbildung 3.35).

Als effektiver Depositionsdurchmesser  $D_{ed}$  wird der kleinste Partikeldurchmesser  $D_p$  definiert, für den  $v_d(D_p) = v_{total}$  erfüllt ist. Die Wahl des kleinsten Durchmessers ist durch die um Größenordnungen höhere Konzentration von Nukleations- und Aitken-Partikeln im Vergleich zu groben Partikeln motiviert, da auch die integrale Transferrate durch die Dominanz der kleinen Nukleations- und Aitken-Partikel bestimmt ist (vgl. [3-22]). Dem effektiven Depositionsdurchmesser kommt eine wichtige theoretische Bedeutung zu, die im Folgenden kurz erläutert wird:

Eine polydisperse Partikelpopulation<sup>5</sup> setze sich aus  $N$  Partikeln mit unterschiedlichen Durchmessern  $D_p$  zusammen. Nun werde theoretisch eine monodisperse Population derselben Partikelzahl  $N$  betrachtet, deren einheitliche Partikelgröße dem effektiven Depositionsdurchmesser  $D_{ed}$  der polydispersen Population entspricht. Alle Partikel dieser Population besitzen definitionsgemäß eine Transferrate, die der integralen Transferrate der polydispersen Population entspricht. Somit besitzt auch die monodisperse Population trivialerweise diese integrale Transferrate. Da die Partikelzahlen der polydispersen und monodispersen Populationen übereinstimmen, muss auch der theoretische Partikelanzahlfluss der monodispersen Population dem Ergebnis der Flussmessung der polydispersen Population entsprechen. Wollte man also alle Partikel der polydispersen Population auf eine einheitliche Größe bringen, ohne den Depositionsfluss zu verändern, so müssten alle Partikel den Durchmesser  $D_{ed}$  annehmen. Ist die untersuchte Partikelpopulation von Nukleationspartikeln dominiert, so wird der effektive Depositionsdurchmesser relativ niedrig sein. Für gealterte Populationen mit einem ausgeprägten Akkumulationsbereich würde man dagegen einen deutlich größeren effektiven Depositionsdurchmesser erwarten. Im Parameter des effektiven Depositionsdurchmessers  $D_{ed}$  ist demnach eine zusammengefasste Information über die Partikelgrößenverteilung der untersuchten Partikelpopulation enthalten. Die Nützlichkeit dieser Information zeigt sich in Abbildung 3.36.

<sup>5</sup> Polydisperse Populationen enthalten Partikel unterschiedlicher Größe. Eine monodisperse Partikelpopulation besteht dagegen aus Partikeln einheitlicher Größe.

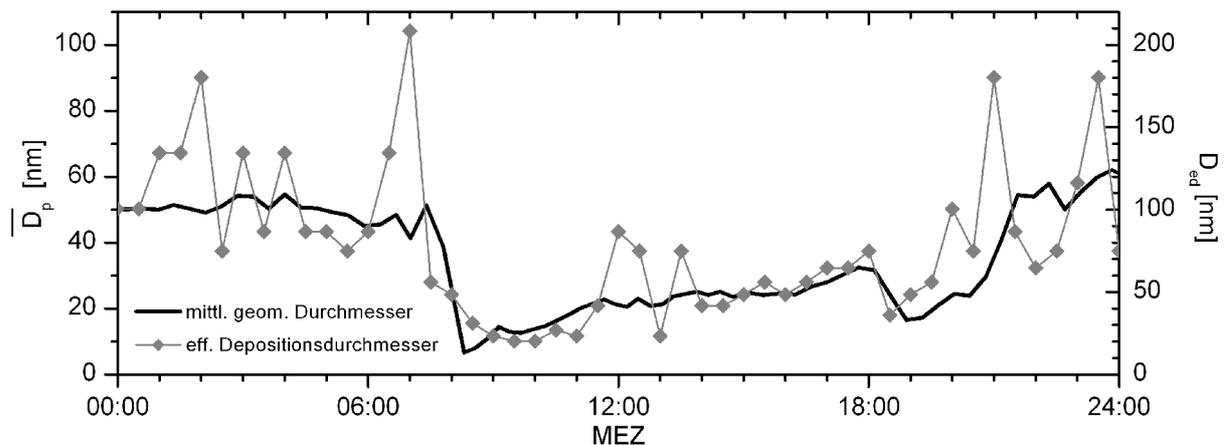


Abbildung 3.36: Zeitlicher Verlauf des mittleren geometrischen Durchmessers im Größenbereich von 3 bis 60 nm  $\text{\O}$  (schwarze Linie) sowie des effektiven Depositionsdurchmessers  $D_{ed}$  (grau) am 02.08.01. Die Achsen sind unterschiedlich skaliert.

Der mittlere geometrische Durchmesser der Partikelfraktion im Größenbereich zwischen 3 und 60 nm  $\text{\O}$  ist als schwarzer Linienverlauf dargestellt. Diese Größe wurde aus der Parametrisierung der gemessenen Partikelgrößenverteilung bestimmt (vgl. Kap. 3.2.2). Gegen 08:00 Uhr fällt der mittlere geometrische Durchmesser von ca. 40 nm auf einen Wert unter 10 nm. Dies deutet auf Partikelneubildung und eine erhöhte Konzentration von Nukleationspartikeln hin. Zwischen 08:00 und 18:00 Uhr zeigt sich ein kontinuierliches Wachstumsverhalten, das schließlich erneut zu mittleren Durchmessern zwischen 30 und 50 nm führt. Über diesen Kurvenverlauf ist die zeitliche Entwicklung des effektiven Depositionsdurchmessers gelegt. Der Verlauf zwischen 08:00 und 20:00 Uhr spiegelt sehr gut das Einsetzen der Partikelneubildung und das Wachstumsverhalten der Partikelpopulation wider. In den Nachtstunden (00:00 bis 07:00 Uhr und 20:00 bis 24:00 Uhr) fällt eine erhöhte Variabilität des  $D_{ed}$  auf. Zu diesen Zeiten sind die gemessenen Partikelflüsse sehr gering und entsprechen häufig nicht den Qualitätskriterien. Diese Unsicherheiten in der Flussbestimmung wirken sich auch auf die Bestimmung des effektiven Depositionsdurchmessers aus. Die  $D_{ed}$ -Schwankungen zwischen 12:00 und 14:00 Uhr sind ebenfalls auf geringe Partikelflüsse und verminderte Datenqualität zurückzuführen. Insgesamt ist jedoch aus dem  $D_{ed}$ -Verlauf klar die Entwicklung der Partikelgrößenverteilung über den Tag zu erkennen, obwohl in diesen Parameter keine gemessene Information zur tatsächlichen Größenverteilung eingeht.

Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung in Abbildung 3.36. Der effektive Depositionsdurchmesser entspricht etwa dem doppelten mittleren geometrischen Durchmesser der betrachteten Partikelfraktion (3 – 60 nm  $\text{\O}$ ). Dies ist auf die Definition des effektiven Depositionsdurchmessers mit Hilfe der integralen Transfargeschwindigkeit zurückzuführen, zu der auch größere Partikel mit niedrigen Depositionsgeschwindigkeiten beitragen.

#### 3.4.2.4 Diskussion

Die Betrachtung von Partikeltransfargeschwindigkeiten erlaubt eine Analyse des turbulenten Partikel austauschverhaltens unabhängig von der vorhandenen Partikelanzahlkonzentration. Dies erleichtert beispielsweise einen Vergleich der gemessenen Partikelflüsse mit anderen Studien. In Tabelle 3.15 sind verschiedene experimentell bestimmte Partikeltransfargeschwindigkeiten für unterschiedliche Größenbereiche zusammengestellt. Die Größenordnung der Partikeltransfargeschwindigkeiten während der BEWA-Feldexperimente ist vergleichbar mit publizierten

Tabelle 3.15: Übersicht experimentell ermittelter Partikeltransfargeschwindigkeiten  $v_a$  für Partikel unterschiedlicher Größe über unterschiedlichem Gelände. REA: Relaxed-Eddy-Akkumulation (vgl. Kap. 3.5), EC: Eddy-Kovarianz mit CPC: Kondensationspartikelzähler bzw. mit OPC: optischer Partikelzähler.

$v_a$ [mm s <sup>-1</sup> ]	Größenbereich	Untergrund	Methode	Quelle
50 - 350	~ 1 nm	semiarides Grasland	REA	SCHERY <i>et al.</i> (1998)
6 - 7	7 – 14 nm	Nadelwald	EC / CPC&CPC	BUZORIUS <i>et al.</i> (2001)
0,1 - 15	15 – 35 nm	Nadelwald	EC / CPC&Modell	RANNIK <i>et al.</i> (2000)
-75 - -20	> 11 nm	Stadt	EC / CPC	DORSEY <i>et al.</i> (2002)
-35 - 10	> 11 nm	Nadelwald	EC / CPC	BUZORIUS <i>et al.</i> (1998)
5 - 40	> 11 nm	Nadelwald	EC / CPC	BUZORIUS <i>et al.</i> (2000)
0,2 - 0,6	> 11 nm	Heide	EC / CPC	NEMITZ <i>et al.</i> (2002)
1,9	> 11 nm	offene See	EC / CPC	NILSSON UND RANNIK (2001)
1,4	100 – 200 nm	Ackerland	EC / OPC	GALLAGHER <i>et al.</i> (2002)
2,1	100 – 200 nm	Nadelwald	EC / OPC	GALLAGHER <i>et al.</i> (2002)
10	300 – 500 nm	Nadelwald	EC / OPC	GALLAGHER <i>et al.</i> (1997)
-39 - 70	3 – 11 nm	Nadelwald	EC / CPC&UCPC	diese Arbeit
-37 - 23	> 3 nm	Nadelwald	EC / UCPC	diese Arbeit
-12 - 13	> 11 nm	Nadelwald	EC / CPC	diese Arbeit

Transfargeschwindigkeiten über Nadelwald, sofern die Messungen den Nukleations- und Aitken-Bereich berücksichtigen. Über offener See und niedriger Vegetation wie Heide- oder Ackerland wurden dagegen deutlich niedrigere Partikeltransfargeschwindigkeiten beobachtet. Diese Diskrepanz ist auf die unterschiedliche Rauigkeit der Unterlage und dadurch veränderte Bedingungen des turbulenten Austauschs (NEMITZ *et al.*, 2002) sowie auf effektive Impaktions- und Interzeptionsprozesse im Nadelwald zurückzuführen. Zwei interessante Sonderfälle sind die äußerst hohen Depositionsgeschwindigkeiten von Partikeln um 1 nm Ø (SCHERY *et al.*, 1998) sowie die starken Partikelemissionen über Stadtgebiet (DORSEY *et al.*, 2002).

Die Größenordnung der gemessenen Partikeltransfargeschwindigkeiten stimmt weiterhin gut mit den Resultaten des Partikeldepositionsmodells nach ZHANG *et al.* (2001) überein. Dieses Modell kann somit für Betrachtungen zum größen aufgelösten Partikeldepositionsverhalten herangezogen werden (vgl. Kap. 3.5.1). Ebenso kann das Modell eingesetzt werden, um den neu eingeführten Parameter des effektiven Depositionsdurchmessers zu bestimmen. Mit diesem Parameter lassen sich ohne direkte Messung der Partikelgrößenverteilung allein aus der Messung und Modellierung des Partikelanzahlflusses wichtige Informationen zur Entwicklung der Größenverteilung einer Partikelpopulation ableiten. Da die Partikeltransfargeschwindigkeit nicht nur von der Partikelgröße, sondern auch vom Entwicklungsgrad der atmosphärischen Turbulenz beeinflusst ist, wäre eine Weiterentwicklung des theoretischen Konzepts des effektiven Depositionsdurchmessers hinsichtlich des Einflusses der Partikelgrößenverteilung einerseits und der Turbulenzentwicklung andererseits denkbar. Auf Grundlage der vorhandenen Datenbasis erscheint eine derartige Weiterentwicklung momentan jedoch nicht erfolgversprechend. Es sei darauf hingewiesen, dass im verwendeten Partikeldepositionsmodell keine Emissionsmechanismen enthalten sind. Für Emissionsperioden können demnach keine plausiblen Modellierungsergebnisse erwartet werden.

Der mediane Tagesgang der integralen Emissionsgeschwindigkeit zeigt im Vergleich von CPC- und UCPC-System keinen Unterschied. Dies lässt vermuten, dass die Emission ultrafeiner Partikel von untergeordneter Bedeutung ist. Dagegen zeigt der mediane Tagesgang der Depositionsgeschwindigkeit des UCPC-Systems eine deutliche Erhöhung gegenüber dem CPC-

System. Die Modell-Rechnungen und theoretischen Überlegungen zur Partikeldeposition lassen sehr hohe Depositionsgeschwindigkeiten der zusätzlich erfassten, ultrafeinen Partikel erwarten. Dies erhöht in der Konsequenz auch die integrale Depositionsgeschwindigkeit des UCPC-Systems gegenüber dem CPC-System. Da die Zahl der ultrafeinen Partikel nachts häufig vernachlässigbar gering ist, ist auch der Unterschied der CPC- und UCPC-Depositionsgeschwindigkeiten in der Nacht weniger ausgeprägt.

Durch Differenzbildung wurde aus den unterschiedlichen Messungen eine direkte Abschätzung der Transfargeschwindigkeit der ultrafeinen Partikel gewonnen. Diese lag der Modellvorstellung entsprechend deutlich höher als die integrale Transfargeschwindigkeit über den gesamten Größenbereich der Partikelzähler. Weiterhin wurden insbesondere am Vormittag hohe Transfargeschwindigkeiten der ultrafeinen Partikelfraktion beobachtet, während die größten integralen Transfargeschwindigkeiten ohne Berücksichtigung der ultrafeinen Partikel typischerweise am Nachmittag erreicht wurden.

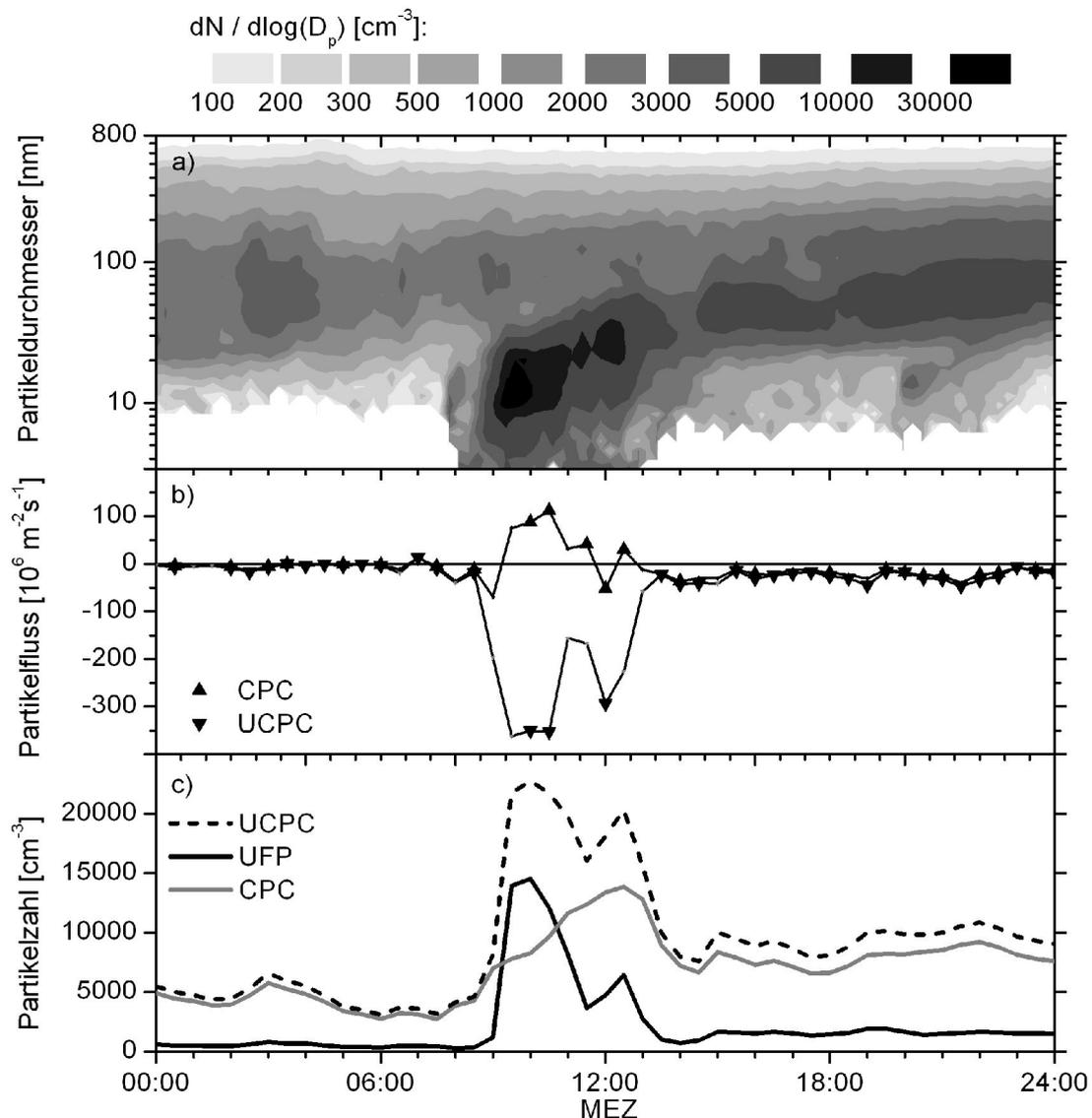


Abbildung 3.37: a) Zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung, b) CPC- und UCPC-Partikelanzahlflüsse sowie c) Partikelanzahlkonzentrationen des CPC-Systems, des UCPC-Systems und der ultrafeinen Partikelfraktion (UFP) am 12.07.02 aus 30-min-Mittelwerten. Die schwarz markierten Partikelflüsse sind qualitätsgesichert. Fehlerhafte Messungen des DMPS-Systems im Bereich  $< 10 \text{ nm } \varnothing$  sind nicht dargestellt.

Diese unterschiedliche zeitliche Dynamik verschiedener Partikelfractionen ist auch in folgendem Fallbeispiel zu erkennen. Am 12.07.02 konnten ausgeprägte Tagesgänge der CPC- und UCPC-Flüsse gemessen und gleichzeitig ein deutliches Nukleationsereignis beobachtet werden (Abb. 3.37). Eine Besonderheit, die nur an diesem einzelnen Tag gefunden wurde, ist die entgegengesetzte Richtung des CPC- und des UCPC-Flusses: Der CPC-Fluss zeigt Partikelemission, während mit dem UCPC-System gleichzeitig Partikeldeposition gemessen wurde. Um den Hintergrund dieser besonderen Situation zu klären, ist es hilfreich, die zeitliche Entwicklung der Partikelanzahlkonzentration näher zu betrachten. Erwartungsgemäß steigt die Partikelzahl ab 08:30 Uhr stark an und erreicht zwischen 09:30 und 10:00 Uhr ein Maximum von knapp 33 000 Partikeln  $\text{cm}^{-3}$ . Um diese Zeit ist die entgegengesetzte Flussrichtung der beiden Systeme am deutlichsten ausgeprägt. Der Hauptunterschied zwischen dem CPC- und dem UCPC-System ist der erfasste Partikelgrößenbereich. Das UCPC-System detektiert Partikel bis zu einem minimalen Durchmesser von 3 nm, während die untere Detektionsgrenze des CPC-Systems bei etwa 11 nm  $\emptyset$  liegt. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, neben der zeitlichen Entwicklung der Gesamtpartikelzahl (UCPC) auch die Entwicklung der ultrafeinen Partikelfraktion im Bereich von 3 bis etwa 11 nm  $\emptyset$  (UFP) sowie der Partikel ab etwa 11 nm  $\emptyset$  (CPC) zu betrachten. Diese beiden Fraktionen zeigen zeitlich verschobene Maxima: Am Morgen kann zunächst ein starker Anstieg der ultrafeinen Partikel mit einem Maximum gegen 10:00 Uhr und anschließender Konzentrationsabnahme beobachtet werden. Die CPC-Partikelkonzentration steigt dagegen im Verlauf des Vormittags kontinuierlich an und zeigt ihr Tagesmaximum erst nach 12:00 Uhr. Demnach ist festzustellen, dass der starke Anstieg der Gesamtpartikelzahl (UCPC) am Morgen zu einem überwiegenden Teil von der ultrafeinen Partikelfraktion (3–11 nm  $\emptyset$ ) angetrieben wird. Diese Partikel dominieren somit auch die UCPC-Flussmessung, aus der Partikeldeposition resultiert. Dagegen werden die ultrafeinen Partikel vom CPC-System nicht erfasst und der CPC-Emissionsfluss von größeren Partikeln bestimmt. Die Unterschiede in der zeitlichen Dynamik und dem Depositionsverhalten der beiden Partikelfractionen liefern eine plausible Erklärung für die entgegengesetzte Richtung der CPC- und UCPC-Flüsse. Zunächst dominieren ultrafeine Partikel mit einer am Morgen besonders hohen Depositionsgeschwindigkeit den UCPC-Fluss (vgl. Abbildung 3.32). Während die übrigen Partikel in der CPC-Bilanz emittiert werden, führt die effektive Deposition der ultrafeinen Partikel in der UCPC-Bilanz zu Partikeldeposition. Nach Abnahme der ultrafeinen Partikelzahl ist kurz nach Mittag ein zweites lokales Maximum der Partikelkonzentration zu beobachten, das von der CPC-Partikelfraktion bestimmt ist. Die entsprechenden Partikelanzahlflüsse lassen nun keine entgegengesetzte Fluss-Richtung mehr erkennen.

### **3.5 Partikulärer Stoffaustausch zwischen Vegetation und Atmosphäre**

Für eine ökosystemare Betrachtung des partikulären Stoffaustausches zwischen der Vegetation und der Atmosphäre ist der direkt gemessene Partikelanzahlfluss nicht hinreichend. Vielmehr müssen Aussagen zum partikulären Massefluss gemacht werden, die zusätzlich mit Informationen zur chemischen Zusammensetzung der deponierten oder emittierten Partikel kombiniert sind. Ein positiver Partikelanzahlfluss (Emission) muss in der Bilanz nicht notwendigerweise die Emission von Partikelmasse und umgekehrt ein negativer Partikelanzahlfluss (Deposition) nicht notwendigerweise Deposition von Partikelmasse bedeuten. Die Deposition eines einzigen kugelförmigen 10  $\mu\text{m}$ -Partikels erfordert beispielsweise zum Ausgleich der Massenbilanz die

Emission von einer Milliarde kugelförmiger 10 nm-Partikel der gleichen Zusammensetzung. Die Bilanz der Partikelanzahl würde in diesem Fall jedoch eine deutliche Partikelemission anzeigen.

Grundsätzlich unterscheidet man drei Eintragspfade atmosphärischer Spurenstoffe in ein Ökosystem: die (1) trockene Deposition von Gasen oder Partikeln, die nicht an Regen gebunden sind, die (2) nasse Deposition von im Niederschlag gelösten Verbindungen sowie die (3) okkulte Deposition, der nebelgebundene Eintrag. Die trockene Deposition atmosphärischer Aerosolpartikel trägt grundlegend zu Nähr- und Schadstoffbilanzen von Ökosystemen bei. Allerdings ist die direkte Quantifizierung des partikulären Eintrags individueller chemischer Verbindungen noch immer eine große wissenschaftliche Herausforderung. Zwar existieren verschiedene Ansätze zur Abschätzung des partikulären Masseflusses, doch sind deren Ergebnisse bislang mit großen Unsicherheiten behaftet (BUSINGER, 1986; WESELY UND HICKS, 2000).

Ein vor allem an Waldstandorten weitverbreitetes Abschätzungsverfahren bildet die so genannte „Kronenraumbilanz-Methode“. Hier wird durch Vergleich der Spurenstoffkonzentrationen in Regenwasser über und unter dem Kronenraum die trockene Deposition von Gasen und Partikeln gemeinsam bestimmt (MATZNER *et al.*, 2001). Allerdings bleibt die Abschätzung aufgrund unberücksichtigter Prozesse im Kronenraum (z.B. selektive Aufnahme oder *Leaching* von Substanzen) ungenau.

Ein weiteres indirektes Verfahren ist die „Gradient-Methode“ (FOWLER *et al.*, 2001), wobei partikuläre Konzentrationen in zwei unterschiedlichen Höhen gemessen werden. Der vertikale Fluss der untersuchten partikulären Komponenten kann als Produkt dieses Konzentrations-Gradienten und eines Austauschkoeffizienten (engl. *eddy diffusivity*) bestimmt werden. Der Austauschkoeffizient wird unter der Annahme analoger Austauschverhältnisse durch gleichzeitige Gradient-Messung und direkte Flussmessung eines weiteren Skalars gewonnen. Im Allgemeinen sind die zu erfassenden Gradienten jedoch sehr klein, so dass dieses Verfahren außerordentlich hohe Ansprüche an die chemische Analytik stellt. Insbesondere sind die Konzentrationsgradienten gerade im gut entwickelten Turbulenzregime sehr gering und deshalb mit großen Unsicherheiten behaftet.

Durch Exposition eines Sammelbehälters kann die trockene Deposition in einem direkten Verfahren bestimmt werden (z.B. FRANZ *et al.*, 1998). Die Oberfläche des Sammlers sowie das Strömungsregime um den Sammler sind jedoch den natürlichen Verhältnissen meist nur unzureichend nachgebildet. Somit sind wichtige Depositionsmechanismen wie beispielsweise Impaktion und Interzeption über dem Sammler grundlegend gegenüber der natürlichen Depositionsfläche verändert.

Die so genannte „Eddy-Akkumulations-Methode“ ist wie die Eddy-Kovarianz-Methode ein direktes mikrometeorologisches Verfahren zur Bestimmung turbulenter Flüsse. In Abhängigkeit von der vertikalen Windkomponente werden Luftproben durch Ventilschaltung in zwei unterschiedlichen Reservoirs gesammelt. Aus dem Konzentrationsunterschied zwischen diesen beiden Reservoirs kann der turbulente Fluss einer Substanz mit Hilfe der fundamentalen Eddy-Akkumulations-Gleichung (DESJARDINS, 1977) bestimmt werden:

$$F = \overline{w^+ \cdot c_{up}} + \overline{w^- \cdot c_{down}} \quad [3-24]$$

mit	$w^+$	positive Vertikalwindkomponente (engl. <i>updraft</i> ) [ $\text{m s}^{-1}$ ],
	$w^-$	negative Vertikalwindkomponente (engl. <i>downdraft</i> ) [ $\text{m s}^{-1}$ ],
	$c_{up}$	Konzentration im <i>updraft</i> [ $\text{mol m}^{-3}$ ],
	$c_{down}$	Konzentration im <i>downdraft</i> [ $\text{mol m}^{-3}$ ].

Aus [3-24] ist ersichtlich, dass die Probenahme proportional zur vertikalen Windgeschwindigkeit  $w$  erfolgen muss, d.h. neben einer schnellen Ventilschaltung muss auch die Durchflussrate mit einer zeitlichen Auflösung von 10 oder 20 Hz geregelt werden. Dies ist technisch kaum realisierbar. In der sog. „Relaxed-Eddy-Akkumulations“-Technik (REA) wird deshalb mit einer konstanten Flussrate gesammelt und die fehlende Proportionalität zur vertikalen Windgeschwindigkeit durch eine statistische Beschreibung der Vertikalwindkomponente korrigiert (BUSINGER UND ONCLEY, 1990):

$$F = b \cdot \sigma_w \cdot (c_{\text{updraft}} - c_{\text{downdraft}}) \quad [3-25]$$

mit  $b$  empirische Konstante  $b = 0,6$  [ - ],  
 $\sigma_w$  Standardabweichung des Vertikalwinds [ $\text{m s}^{-1}$ ],  
 $c_{\text{updraft}}$  Konzentration im *updraft*-Reservoir [ $\text{mol m}^{-3}$ ],  
 $c_{\text{downdraft}}$  Konzentration im *downdraft*-Reservoir [ $\text{mol m}^{-3}$ ].

Zur REA-Flussmessung von Partikeln ist es notwendig, bei abwärts gerichtetem Wind über einen „downdraft“-Filter oder -Denuder zu sammeln, während bei aufwärts gerichtetem Wind über einen „updraft“-Filter bzw. -Denuder gesammelt wird. Nach der chemischen Analyse lässt sich aus der Konzentrationsdifferenz der turbulente Fluss individueller Partikelkomponenten ermitteln. Im Allgemeinen sind die Konzentrationsunterschiede jedoch sehr klein, so dass die Methode durch die Genauigkeit der Analyseverfahren und die Reinheit der Filter bzw. Denuderflüssigkeiten limitiert ist. Erste Anwendungen der REA-Methode für Partikel in einer urbanen Atmosphäre sind bei NEMITZ *et al.* (2001) beschrieben.

Schließlich besteht die Möglichkeit, das Austauschverhalten von Aerosolpartikeln modellhaft zu betrachten. Dazu wird zunächst die Partikeldepositions geschwindigkeit durch Modellansätze (vgl. Abschnitt 3.4.2) bestimmt. Nach Messung der Konzentration von Partikelzahl oder -masse lässt sich der entsprechende turbulente Fluss gemäß [3-17] ermitteln. Die Depositionsgeschwindigkeit dient somit zur einfachen Abschätzung des auf trockene Deposition zurückzuführenden Eintrags einer Verbindung in ein Ökosystem.

### 3.5.1 Abschätzung des Partikelmasseflusses

Zur Bestimmung des Partikelmasseflusses muss die Größenverteilung der Partikelmasse sowie das unterschiedliche Depositionsverhalten der einzelnen Größenfraktionen berücksichtigt werden. Zur größenabhängigen Beschreibung des Partikeldepositionsverhaltens kann das Depositionsmodell nach ZHANG *et al.* (2001) verwendet werden. Kombiniert man dieses Modell in einem ersten Schritt mit der Größenverteilung der Partikelzahl, so lassen sich größen aufgelöste Partikelanzahlflüsse bestimmen. Durch Abschätzung der Größenverteilung der Partikelmasse kann anschließend der größen aufgelöste Partikelmassefluss näherungsweise bestimmt werden. Zum Abschluss dieses Abschnitts werden Möglichkeiten diskutiert, den Turbulenzfluss individueller Partikelkomponenten durch Verknüpfung des Partikelmasseflusses mit chemischen Analyseergebnissen zu bestimmen.

#### 3.5.1.1 Größenaufgelöster Anzahlfluss

Da Partikel in Abhängigkeit von ihrer Form und Größe ein sehr unterschiedliches Depositionsverhalten und somit unterschiedliche Transfargeschwindigkeiten besitzen, kann der Anzahlfluss einer polydispersen Partikelpopulation als Summe von Teilflüssen bestimmt werden, welche unterschiedliche Größenbereiche umfassen:

$$F = \sum_i -v_{d,i} \cdot c_i \quad [3-26]$$

mit	F	Partikelanzahlfluss [ $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ],
	$v_{d,i}$	Transfargeschwindigkeit der Partikel des Größenbereichs i [ $\text{m s}^{-1}$ ],
	$c_i$	Partikelanzahlkonzentration im Größenbereich i [ $\text{m}^{-3}$ ].

Legt man die Größenfraktionen des DMPS-Systems zugrunde, so lässt sich der Partikelanzahlfluss als Summe von 40 Teilflüssen bestimmen, die durch die Partikelzahl der jeweiligen Größenfraktion und die modellierte Depositionsgeschwindigkeit des entsprechenden Partikeldurchmessers gegeben sind. In Abbildung 3.38 sind diese Daten für ein 30-min-Intervall beispielhaft dargestellt.

Durch Multiplikation der modellierten Depositionsgeschwindigkeit  $v_{d,i}$  und der gemessenen Partikelanzahlkonzentration  $c_i$  im Größenbereich i kann der Partikelanzahlfluss größen aufgelöst bestimmt werden. In Abbildung 3.39 ist der größen aufgelöste Partikelanzahlfluss für das in Abbildung 3.38 dargestellte Beispiel sowie ein Tagesgang des modellierten und gemessenen Partikelanzahlflusses dargestellt. Aus Abbildung 3.39a wird ersichtlich, dass Partikel im Größenbereich zwischen 5 und 30 nm  $\varnothing$  den größten Beitrag zum Anzahlfluss leisten. Der Beitrag von Partikeln mit Durchmessern über 50 nm ist dagegen vernachlässigbar gering. Dieses Beispiel spiegelt typische Verhältnisse während starker Depositionsperioden wider. Durch Addition der 40 Teilflüsse gemäß [3-26] erhält man einen modellierten Partikelanzahlfluss für den Größenbereich des DMPS-Systems. In Abbildung 3.39b ist ein Vergleich des modellierten und des gemessenen Anzahlflusses für den 09.07.02 dargestellt. Der Verlauf des modellierten Tagesganges stimmt mit der UCPC-Messung gut überein. So werden das Einsetzen der Partikeldeposition ab 08:00 Uhr, die zwei ausgeprägten Depositionsperioden am Vormittag sowie die kontinuierlich abnehmenden Depositionsflüsse am Nachmittag vom Modell gut reproduziert. Allerdings liegen die absoluten Werte des modellierten Partikelanzahlflusses generell über den gemessenen Werten.

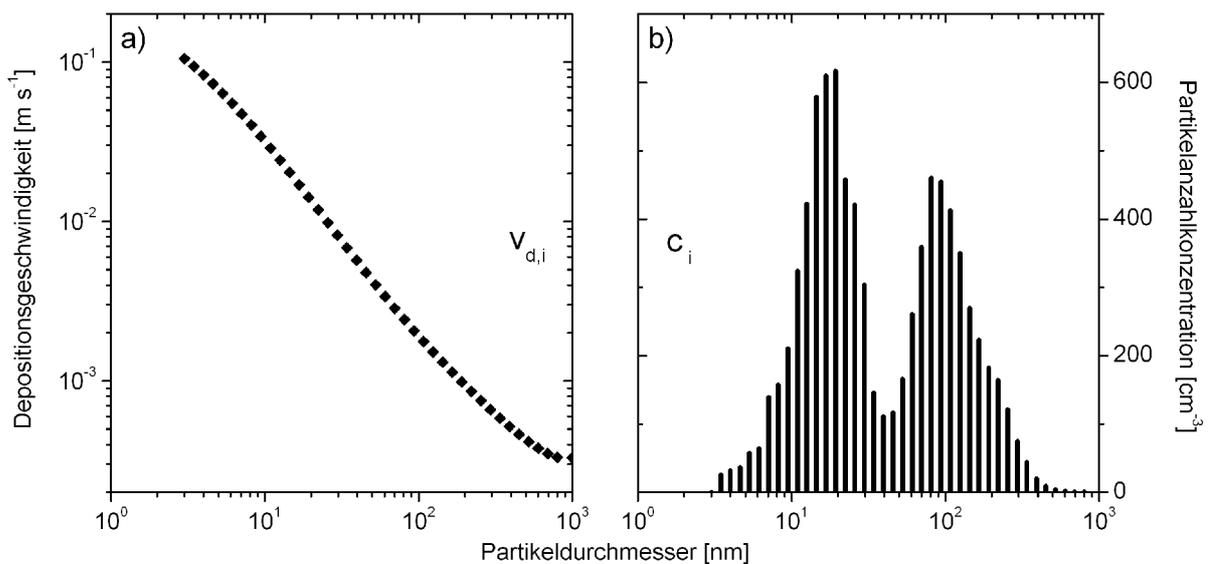


Abbildung 3.38: a) Modellierte Partikeldepositionsgeschwindigkeit als Funktion des Partikeldurchmessers und b) gemessene Größenverteilung der Partikelzahl in 40 Größenklassen von 3 – 800 nm  $\varnothing$  am 28.07.02, 12:00 – 12:30 MEZ.

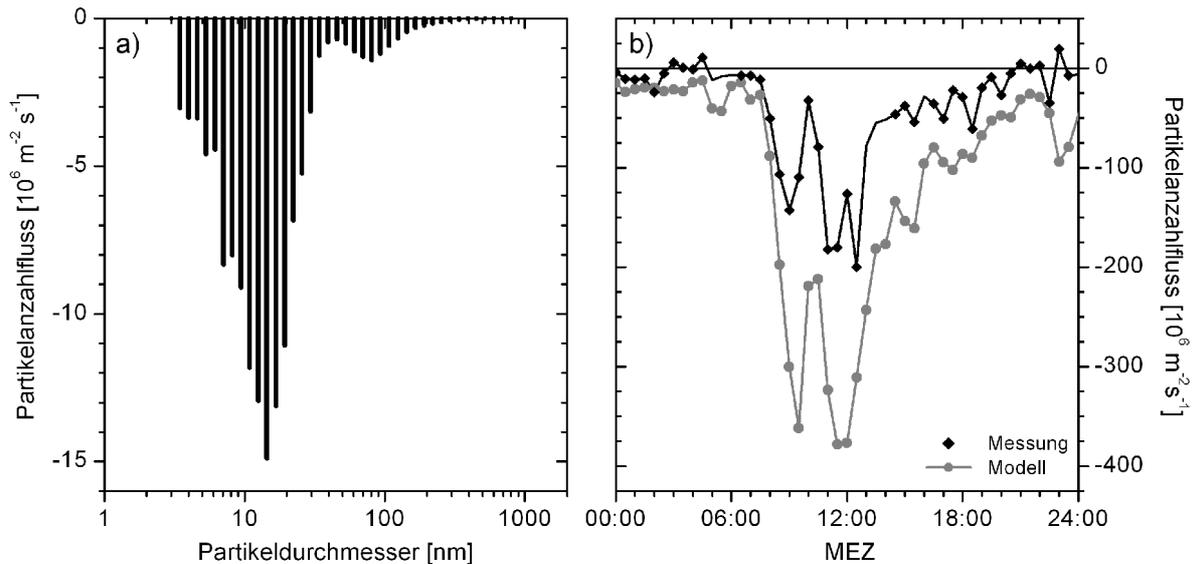


Abbildung 3.39: a) Modellierter Partikelanzahlfluss in 40 Größenklassen von 3 – 800 nm Ø am 28.07.02, 12:00 - 12:30 MEZ. b) Zeitlicher Verlauf des modellierten und gemessenen Partikelanzahlflusses (UCPC-Fluss) am 09.07.02. Schwarze Symbole bezeichnen qualitätsgesicherte Daten.

### 3.5.1.2 Übergang zu Masseflüssen

In den Größenklassen des DMPS-Systems sind unterschiedliche Partikelmassen und eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Partikel zu erwarten. Unter der Annahme, dass alle Partikel einer Größenklasse kugelförmig sind sowie einen einheitlichen Durchmesser  $D_p$  und eine einheitliche Dichte  $\rho$  besitzen, kann die Partikelmassekonzentration jeder DMPS-Größenklasse wie in Kap. 2.3.6 beschrieben abgeschätzt werden. Kombiniert man die resultierende Größenverteilung der Partikelmasse mit den entsprechenden Depositionsgeschwindigkeiten analog zu Kap. 3.5.1.1, so erhält man den größen aufgelösten Partikelmassefluss für den Größenbereich des DMPS-Systems.

Im Gegensatz zum Partikelanzahlfluss wird der überwiegende Anteil des Partikelmasseflusses von Partikeln des Akkumulationsbereichs getragen. Die Addition der Teilmasseflüsse aus Abb. 3.40 ergibt einen modellierten Partikelmassefluss von etwa  $21 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  für den DMPS-Größenbereich im betrachteten Zeitraum. Tabelle 3.16 enthält typische modellierte Partikelmasseflüsse während der BEWA-Feldexperimente 2001 und 2002.

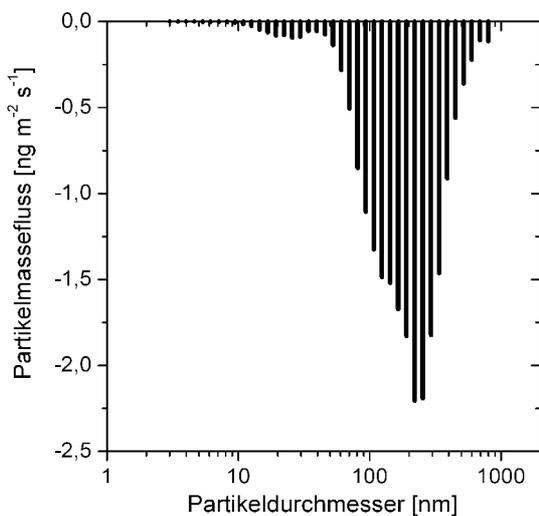


Abbildung 3.40: Modellierter Partikelmassefluss in 40 Größenklassen von 3 – 800 nm Ø am 28.07.02, 12:00 - 12:30 MEZ.

In den Jahren 2001 und 2002 sind Masseflüsse von 4 bzw.  $10 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  typisch. Nimmt man an, dass die jeweils im Juli bestimmten Masseflüsse für das gesamte Jahr repräsentativ sind, so ergibt sich aus den mittleren Masseflüssen ein Eintrag partikulärer Masse in der Größenordnung von  $1,7 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  (2001) bzw.  $3,9 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  (2002). In dieser Abschätzung sind nur Partikel im Größenbereich des DMPS-Systems, d.h.  $\text{PM}_{0,9}$  bzw.  $\text{PM}_{0,8}$ , berücksichtigt. Der Anteil dieser Partikelfraktion an der Gesamtpartikelmasse ( $\text{PM}_{10}$ ) liegt am Standort typischerweise unter 30 % (HELD, 2000).

Tabelle 3.16: Statistik des modellierten Partikelmasseflusses (30-min-Werte) im Größenbereich 3 – 900 nm Ø (2001) bzw. 3 – 800 nm Ø (2002).

Partikelmassefluss [ng m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	2001 (PM <sub>0,9</sub> )	2002 (PM <sub>0,8</sub> )
5 %-Perzentil	1,4	4,2
Median	4,0	10,1
95 %-Perzentil	10,4	28,4
Mittelwert	5,5	12,2

### 3.5.1.3 Verknüpfung mit Partikelchemie

Um die Bedeutung des partikulären Masseflusses für ein Ökosystem zu bewerten, müssen Informationen zur chemischen Zusammensetzung der eingetragenen Partikelmasse betrachtet werden. Am Standort wurden über viele Jahre verschiedene Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols durchgeführt. So weisen beispielsweise LUDWIG UND KLEMM (1990), PETERS UND BRUCKNER-SCHATT (1995) sowie HELD *et al.* (2002a) auf die dominierende Stellung von Nitrat NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Sulfat SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sowie Ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> im anorganischen

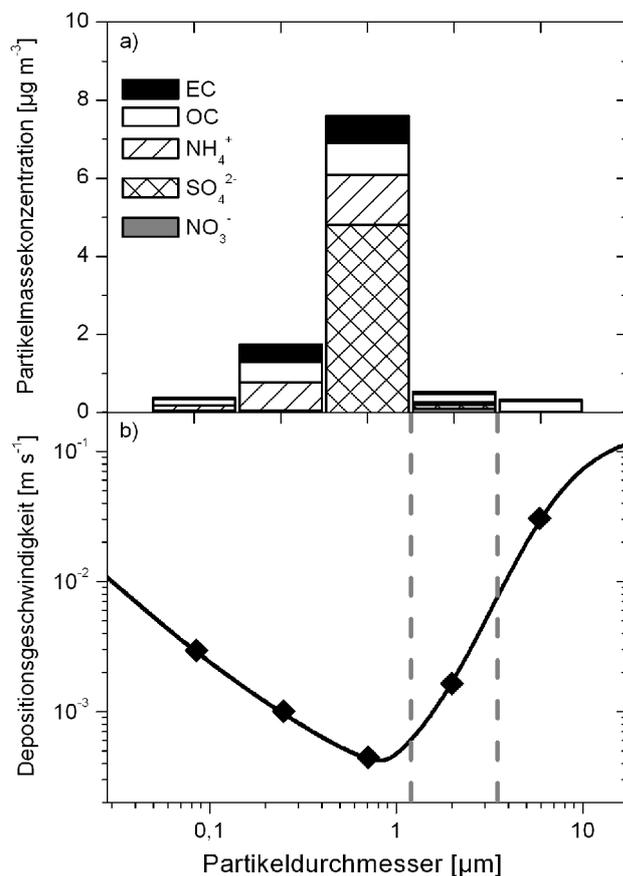


Abbildung 3.41: a) Chemische Zusammensetzung der Partikelpopulation vom 29.07.02, 10:00 – 18:00 MEZ. Die Impaktormessung wurde vom IFT Leipzig durchgeführt (BRÜGGEMANN UND GNAUK, 2003). b) Modellierter Partikeldepositionsrate als Funktion des Partikeldurchmessers am 29.07.02, 10:00 – 18:00 MEZ. Die Depositionsgeschwindigkeiten bei den mittleren geometrischen Durchmessern der fünf Impaktorstufen sind gesondert markiert. Der Größenbereich der Impaktorstufe 4 ist durch die vertikalen Linien gekennzeichnet.

Partikelmaterial des Fichtelgebirges hin. Auch im Nebel dominieren diese drei Spezies die Ionenladung (WRZESINSKY UND KLEMM, 2000). Im Rahmen der BEWA-Feldexperimente wurde in den Partikeln bis 10 µm Ø ein typischer Kohlenstoff-Anteil von etwa 20 % der Partikelmasse gefunden. Davon entfielen etwa 1/3 auf elementaren Kohlenstoff EC und etwa 2/3 auf organische Kohlenstoff-Verbindungen OC (BRÜGGEMANN UND GNAUK, 2003). Unter der Annahme, dass alle atmosphärischen Partikel die gleiche chemische Zusammensetzung zeigen (interne Mischung), könnte mit Hilfe von modellierten Depositionsgeschwindigkeiten und der größen aufgelösten Konzentrationsverteilung aus den Impaktormessungen unter Anwendung von [3-17] der Eintrag individueller chemischer Verbindungen oder Stoffklassen abgeschätzt werden. In Abb. 3.41 sind diese Daten beispielhaft für eine Messung zusammengestellt. Jeder Größenklasse muss eine einzelne Depositionsgeschwindigkeit zugeordnet werden. Im dargestellten Beispiel sind die Depositionsgeschwindigkeiten für den mittleren Partikeldurchmesser jeder Größenklasse hervorgehoben. Gleichzeitig zeigt sich, dass die modellierten Depositionsgeschwindigkeiten innerhalb der einzelnen Größenbereiche erheblich variieren.

### 3.5.1.4 Diskussion

Die Anwendung des Partikeldepositionsmodells nach ZHANG *et al.* (2001) ermöglicht am Standort Waldstein eine sinnvolle Abschätzung des größen aufgelösten Partikelanzahlflusses im Größenbereich bis etwa  $1\ \mu\text{m}\ \text{Ø}$ . Ein Vergleich der gemessenen UCPC-Flüsse mit den Modellresultaten ist in Abbildung 3.42 dargestellt. Der Spearman'sche Rangkorrelationskoeffizient weist mit einem Wert von  $R_s = 0,69$  auf einen linearen Zusammenhang zwischen den Modell-Resultaten und den Messwerten und damit auf eine gute relative Übereinstimmung von Messung und Modell hin. Es fällt auf, dass die Mehrzahl der Datenpunkte oberhalb der 1:1-Linie zu finden sind. Demnach überschätzt das Modell häufig die Partikelanzahlflüsse im Vergleich zur Messung. Besonders bei niedrigen Flussmessungen liegen die Modell-Werte z.T. um ein bis zwei Größenordnungen zu hoch. In den meisten Fällen liefert das Depositionsmodell jedoch sinnvolle und mit den Messungen vergleichbare Resultate.

Mit einer Reihe vereinfachender Annahmen kann aus dem größen aufgelösten Anzahlfluss der größen aufgelöste Massefluss bestimmt werden. Es fällt auf, dass sich der Anteil verschiedener Partikelfractionen am Anzahl- bzw. Massefluss beträchtlich unterscheidet. Dies lässt sich mit Hilfe des kumulativen normierten Partikelflusses analysieren, der in Abbildung 3.43 für ein typisches Beispiel dargestellt ist. Der kumulative normierte Partikelfluss beschreibt den Fluss-Anteil aller Partikel unterhalb eines gewissen Durchmessers. So zeigt Abbildung 3.43, dass 95 % des Anzahlflusses von Partikeln mit Durchmessern unter 60 nm beigesteuert werden. Diese Partikelfraktion ist dagegen nur für etwa 5 % des Partikelmasseflusses verantwortlich. Der Hauptteil des Masseflusses wird von deutlich größeren Partikeln dominiert. So werden 95 % des Masseflusses erst unter Berücksichtigung aller Partikel bis ca. 400 nm Ø erreicht. Der Größenbereich zwischen 60 und 400 nm Ø trägt demnach etwa 90 % zum Partikelmassefluss bei. Der Anteil dieses Bereichs am Partikelanzahlfluss ist dagegen mit etwa 5 % sehr niedrig.

Da die Partikelanzahlkonzentration der groben Partikel ( $> 1\ \mu\text{m}\ \text{Ø}$ ) im Vergleich zur Zahl der Nukleations- und Aitken-Partikel vernachlässigbar gering ist, wird der für den Partikelanzahlfluss relevante Größenbereich durch das DMPS-System vollständig abgedeckt. Die Größenordnung des Eintrags partikulärer Masse lässt sich mit den durchgeführten Messungen und Modell-Ansätzen jedoch aus verschiedenen Gründen nicht valide abschätzen. Die Einschränkung des untersuchten Partikelgrößenbereichs auf Durchmesser  $< 1\ \mu\text{m}$  erlaubt keine Aussage zu Masse und Depositionsbeitrag grober Partikel, die einen erheblichen Teil der Partikelmasse ausmachen. So besitzt beispielsweise ein einzelnes kugelförmiges  $20\ \mu\text{m}$ -Partikel mit einer Dichte von  $1,3\ \text{g cm}^{-3}$  eine Masse von etwa 5 ng. Diese Masse liegt in der Größenordnung des ermittelten Partikelmasseflusses pro Quadratmeter und Sekunde. Die Emission eines einzelnen groben Partikels kann also den gesamten Massedepositionsfluss der feinen Partikelfraktion

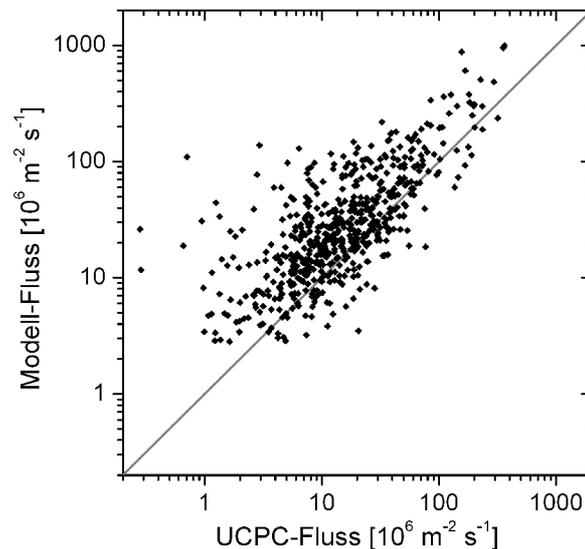


Abbildung 3.42: Vergleich der modellierten und gemessenen Partikelanzahlflüsse für beide BEWA-Feldexperimente. Die Daten sind nicht normalverteilt auf dem 0,05-Signifikanzniveau (Kolmogorov-Smirnov-Test; PRESS *et al.*, 1992).

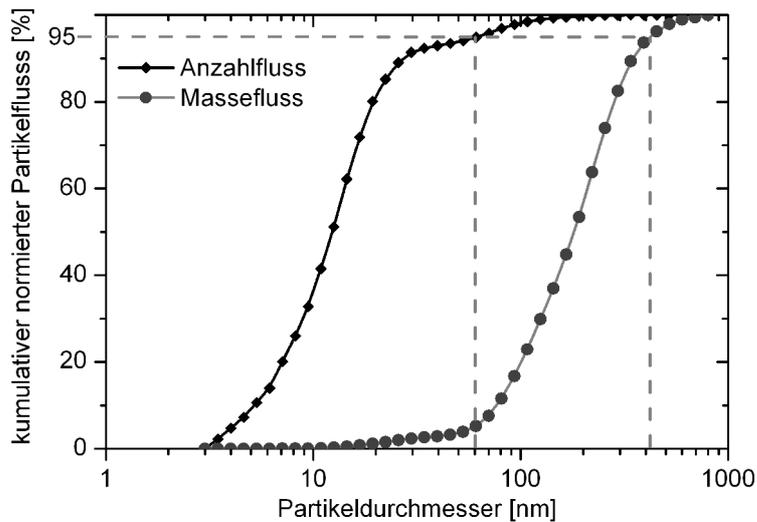


Abbildung 3.43: Kumulativer normierter Turbulenzfluss der Partikelzahl und der Partikelmasse als Funktion des Partikeldurchmessers am 28.07.02, 12:00 – 12:30 MEZ. Die gestrichelten Linien markieren die Partikelfraktionen, welche 95 % des Partikelanzahl- bzw. Partikelmasseflusses beitragen.

schen Analysen (Abbildung 3.41) ungenau, da (1) die tatsächliche Depositionsgeschwindigkeit eines individuellen Partikels aufgrund der komplexen Depositionsmechanismen nur unvollständig modelliert werden kann und (2) sowohl die chemische Zusammensetzung als auch das zugeordnete Depositionsverhalten über einen gewissen Größenbereich integriert ist. Somit kann die Variabilität innerhalb der messtechnisch vorgegebenen Größenbereiche nicht aufgelöst werden. Für die Klassenbreiten des eingesetzten Impaktors sind Unterschiede der Depositionsgeschwindigkeit bis zu einer Größenordnung zu erwarten. Darüber hinaus muss die Variabilität der chemischen Zusammensetzung einzelner Partikel berücksichtigt werden. Eine intern gemischte Aerosolpopulation würde keine Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zeigen. HELD *et al.* (2002b) fanden jedoch am Standort Waldstein eine externe Mischung von Aerosolpopulationen bezüglich chemisch interpretierbarer Partikelklassen. Um dieser chemischen Variabilität individueller Partikel Rechnung zu tragen, muss die Zusammensetzung von Partikelpopulationen auf der Einzelpartikelebene betrachtet werden. Im folgenden Abschnitt wird ein Verfahren vorgestellt, das die Analyse einzelner Aerosolpartikel mit mikrometeorologischer Flussmessung kombiniert, um perspektivisch Turbulenzflüsse individueller Partikelkomponenten zu bestimmen.

### 3.5.2 Erste Ansätze zur direkten Messung der turbulenten Flüsse individueller Partikelkomponenten

Turbulente Flüsse von atmosphärischen Spurengasen wie  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  werden routinemäßig mit Hilfe der Eddy-Kovarianz-Methode bestimmt (BALDOCCHI *et al.*, 2001). Dagegen werden Flüsse atmosphärischer Beimengungen, für die kein ausreichend schnelles Messgerät zur Verfügung steht, in der Praxis häufig mit Hilfe des REA-Verfahrens (vgl. Abschnitt 3.5) bestimmt. Diese Methode erlaubt den Einsatz relativ langsamer Verfahren zur chemischen Analyse der untersuchten Stoffbeimengung. Das sog. *Disjunct-Eddy-Sampling* (RINNE *et al.*, 2000) verringert ebenfalls die Ansprüche an die Geschwindigkeit der Konzentrationsmessung. Luftproben werden innerhalb einer kurzen Zeitspanne von beispielsweise 0,1 s in einem Probenreservoir gesammelt und über mehrere Sekunden chemisch analysiert. In der Zwischenzeit wird eine weitere Probe in

ausgleichen. Mit der Eddy-Kovarianz-Methode kann der turbulente Fluss von wenigen, aber großen Partikeln aufgrund der schlechten Zählstatistik in diesem Größenbereich nicht aufgelöst werden. Zudem gewinnt der sedimentative Depositionsanteil an Bedeutung. Die Kombination der ermittelten Masseflüsse mit Informationen zur chemischen Zusammensetzung der Partikel erfordert weitere vereinfachende Annahmen und beinhaltet zusätzliche Unsicherheiten. So bleiben Modellabschätzungen des Partikeldepositionsverhaltens und die Verknüpfung mit chemischen Analysen

einem zweiten Reservoir gesammelt. Ist die erste Analyse beendet, so wird die zweite Probe bestimmt. Jeder einzelnen Probe kann nun eine zeitlich hochaufgelöst gemessene Vertikalwindgeschwindigkeit zugeordnet werden. Damit werden innerhalb eines bestimmten Zeitraums zwar deutlich weniger Proben analysiert als in konventionellen Systemen, aber die Probenahme selbst ist zeitlich hochauflösend. Der Idee zu diesem *Disjunct*-Verfahren liegt die Annahme zugrunde, dass für eine Flussbestimmung über einen gewissen Zeitraum ein statistisch repräsentativer Ausschnitt der Konzentrations- und Vertikalwindfluktuationen ausreichend ist. Die Beiträge hochfrequenter Turbulenzelemente zum Vertikalfluss bleiben beim *Disjunct*-Verfahren erhalten. Dagegen erhöht sich die statistische Unsicherheit der Flussmessung durch den prinzipiellen Informationsverlust des *Disjunct-Sampling*. Diese Erhöhung kann bei geeigneter Wahl des *Disjunct*-Intervalls<sup>6</sup> (DI) sehr gering gehalten werden. LENSCHOW *et al.* (1994) geben eine um 8 % erhöhte Varianz des Flusses an, falls DI der integralen Zeitskala<sup>7</sup> (IZS) des untersuchten Skalars entspricht, d.h.  $DI / IZS = 1$ . Die Erhöhung der statistischen Unsicherheit der Flussmessung steigt jedoch auf 31 % bzw. 250 % für DI / IZS-Verhältnisse von 2 bzw. 5. RUPPERT (2002) untersuchte den relativen Fehler der Messung turbulenter Flüsse von latenter und sensibler Wärme sowie CO<sub>2</sub> bei Anwendung des *Disjunct*-Verfahrens im Vergleich zur zeitlich hochauflösenden Eddy-Kovarianz-Methode für unterschiedliche DI. Dabei ergaben sich maximale relative Flussfehler von ca. 4 % für DI = 1 s, 7 % für DI = 3 s, 16 % für DI = 10 s und 32 % für DI = 30 s.

Die chemische Analyse atmosphärischer Einzelpartikel ist mit Hilfe der Flugzeit-Massenspektrometrie (engl. *time-of-flight-MS*, TOF-MS) quasi instantan möglich (HINZ *et al.*, 1994). Daher bietet es sich an, das beschriebene *Disjunct-Sampling*-Verfahren mit einem TOF-MS als chemischem Analysegerät zu kombinieren. Da die Zeitpunkte der chemischen Analyse durch die statistisch verteilte Wahrscheinlichkeit der Detektion und Ionisation von Einzelpartikeln bestimmt sind, variieren die Zeiträume zwischen den Analysen. Der Ansatz wird deshalb als „*Irregular Disjunct Eddy Sampling*“ (IDES) bezeichnet.

### 3.5.2.1 Chemische Interpretation von Einzelpartikelspektren

Zur qualitativen Analyse von Einzelpartikelspektren werden charakteristische Signale und Signalmuster eines Massenspektrums erfasst und bewertet. Die chemische Interpretation von Einzelpartikelspektren ist letztlich ein Vergleich der Spektren unbekannter Partikel mit Spektren, die im Labor an Partikeln bekannter Zusammensetzung gemessen wurden. Allerdings führen schon leicht variable Messbedingungen zu deutlich veränderten Massenspektren, die einen Vergleich von Labor- und Feldmessungen erschweren. In der Literatur finden sich jedoch eine Vielzahl von chemisch interpretierten Einzelpartikelspektren (z.B. NOBLE UND PRATHER, 1996; MURPHY UND THOMSON, 1997; TRIMBORN *et al.*, 2000).

Abbildung 3.44 zeigt das Massenspektrum eines einzelnen Aerosolpartikels, das am Standort Waldstein analysiert wurde. Charakteristische Signale zeigen sich bei Masse-Ladungs-Verhältnissen  $m/z = 46$  (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>),  $m/z = 62$  (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) und  $m/z = 97$  (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) im negativen Spektrum sowie  $m/z = 18$  (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>),  $m/z = 23$  (Na<sup>+</sup>) und  $m/z = 39$  (K<sup>+</sup>) im positiven Spektrum. Dieses Massenspektrum ist demnach typisch für ein anorganisches Salzpartikel mit sekundärer Überprägung (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Da die gemessenen Einzelpartikelspektren in Abhängigkeit vom analytischen Setup sowie der untersuchten Partikelmatrix stark variieren, ist die chemische Analyse atmosphärischer Aerosolpartikel mittels Laser-Desorptions-Ionisation als semi-quantitativ zu

<sup>6</sup> Das *Disjunct*-Intervall DI entspricht dem Zeitintervall zwischen zwei Probenahmen.

<sup>7</sup> Lenschow *et al.* (1994) definieren die integrale Zeitskala IZS eines Skalars als positives Integral der Autokorrelationsfunktion der untersuchten Zeitreihe.

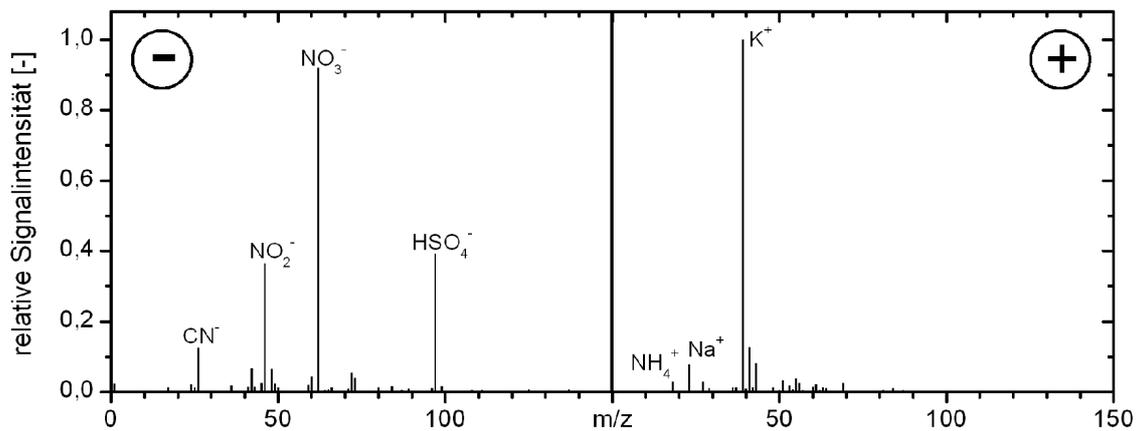


Abbildung 3.44: Massenspektrum eines Einzelpartikels vom 06.02.2000: anorganisches Salz mit sekundären Komponenten. Aufgrund unterschiedlicher Empfindlichkeiten des Massenspektrometers bezüglich verschiedener Ionen erscheint das  $K^+$ -Signal sehr hoch und das  $NH_4^+$ -Signal sehr niedrig.

bewerten (MANSOORI *et al.*, 1994). Eine nichtlineare Ansprache des Ionendetektors, Potentialeffekte der Optik sowie die Variabilität des Laserpulses hinsichtlich der Laserenergie und -fokussierung verhindern eine eindeutige Zuordnung von Ionenkonzentration im Partikel und Ionensignalintensität im Massenspektrum. Darüber hinaus bestimmen die Struktur und chemische Zusammensetzung der untersuchten Partikel den Ionisationsprozess. Werden Partikel beispielsweise nur zum Teil verdampft und ionisiert, so können die Partikelbestandteile nicht quantitativ bestimmt werden. Um die tatsächliche Konzentration einer bestimmten Partikelkomponente zu ermitteln, kann die Variation der Massenspektren auf zwei Arten reduziert werden. GROSS *et al.* (2000) schlagen vor, die charakteristischen Signalintensitäten der untersuchten Partikelkomponente mit der Gesamtsignalintensität zu normieren. Die resultierende normierte Signalintensität  $npa$  (engl. *normalized peak area*) ist sehr viel besser mit der Konzentration dieser Partikelkomponente korreliert. JOHNSTON UND WEXLER (1995) bestimmen die Konzentration einer bestimmten Substanz durch Mittelung der Informationen aus mehreren Einzelpartikelspektren. Je größer die Zahl der gemittelten Spektren, desto kleiner wird der Einfluss durch gerätespezifische Variationen der Massenspektren. Darüber hinaus ist das Problem der Sensitivität der Partikelmatrix verringert, da viele unterschiedliche Partikelmatrizes zur semi-quantitativen Analyse beitragen. Kombiniert man die Konzepte von GROSS *et al.* (2000) und JOHNSTON UND WEXLER (1995), so gilt unter Einbeziehung einer für die Partikelpopulation repräsentativen Anzahl an Partikeln, dass der Mittelwert der normierten Signalintensitäten  $npa$  einer Partikelkomponente zur tatsächlichen mittleren Konzentration dieser Partikelkomponente proportional ist:

$$\langle npa_i \rangle \propto \langle c_i \rangle \quad [3-27]$$

Die mittlere normierte Signalintensität einer Partikelkomponente kann also als relative Konzentration dieser Komponente bezeichnet werden. Beispielsweise sind Signale bei den Masse-Ladungs-Verhältnissen  $m/z = 46$  ( $NO_2^-$ ) und  $m/z = 62$  ( $NO_3^-$ ) im negativen Spektrum charakteristisch für partikuläres Nitrat (vgl. Abbildung 3.44). Für jedes Einzelpartikel lässt sich die charakteristische normierte Signalintensität  $npa(NO_3^-)$  bestimmen, indem zunächst die Signalintensitäten bei  $m/z = 46$  und  $62$  addiert werden und anschließend die Summe durch die Gesamtsignalintensität des negativen Spektrums geteilt wird. Der Zusammenhang zwischen normierter

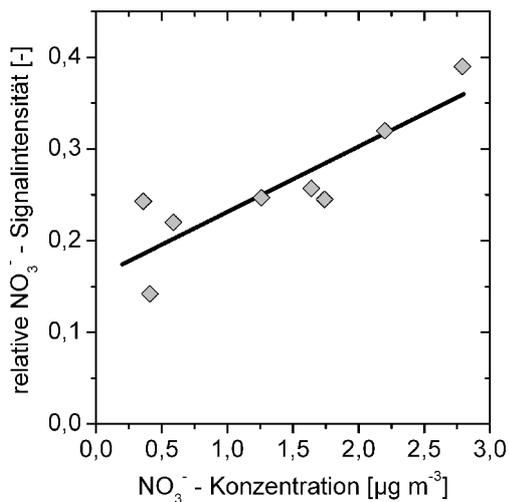


Abbildung 3.45: Linearer Zusammenhang der NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Signalintensität und der NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentration für acht Partikelpopulationen am Standort Waldstein, Februar 2000. Die Messungen wurden mit einem Berner-Impaktor und dem TOF-MS LAMPAS 2 durchgeführt.

Signalintensität und Konzentration kann anhand parallel durchgeführter Messungen mit einem Berner-Niederdruck-Impaktor überprüft werden. Die Impaktormessung ist als quantitativ anzusehen und somit als Referenzmessung für individuelle Partikelkomponenten (z.B. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) nutzbar. In Abbildung 3.45 sind die mit dem Impaktor ermittelten Nitratkonzentrationen<sup>8</sup> von acht verschiedenen Partikelpopulationen gegen die entsprechenden mittleren normierten Signalintensitäten aufgetragen. Wie erwartet zeigen sich hohe relative Nitratkonzentrationen der Einzelpartikelanalysen bei hohen Nitratkonzentrationen in der Impaktorprobe und niedrige relative Konzentrationen bei niedrigen Konzentrationen der Impaktormessung.

Der Zusammenhang der beiden Messgrößen kann theoretisch genutzt werden, um die relativen Konzentrationen der Einzelpartikelspektren in die tatsächlichen partikulären Konzentrationen umzurechnen. Dies führt zum Konzept des relativen

Sensitivitätsfaktors RSF (MANSOORI *et al.*, 1994; GROSS *et al.*, 2000). Der RSF beschreibt für jedes einzelne Partikel den Zusammenhang zwischen den charakteristischen Signalintensitäten chemischer Komponenten und ihren Konzentrationen im Partikel. Relative Sensitivitätsfaktoren sind vom Messgerät, den Messbedingungen und der untersuchten Partikelmatrix abhängig und somit in der Praxis für atmosphärische Partikel unbekannt. Allerdings kann angenommen werden, dass chemisch ähnliche Partikel, die unter identischen Messbedingungen analysiert werden, für einzelne Partikelkomponenten einen konstanten RSF besitzen. Insbesondere lässt sich diese Annahme für mittlere Konzentrationen von repräsentativen Stichproben treffen, wie der lineare Zusammenhang in Abbildung 3.45 zeigt. Die Steigung der Ausgleichsgeraden (schwarz) kann für diese acht Populationen als relativer Sensitivitätsfaktor bezüglich Nitrat interpretiert werden. Dieser RSF lässt sich jedoch nicht ohne weiteres auf andere Messungen übertragen, da sich z.B. durch Alterung des Ionisationslasers die Messbedingungen mit der Zeit erheblich verändern können. Für den Zeitraum einer mehrtägigen Messkampagne ist die Annahme eines konstanten RSF jedoch zu rechtfertigen, so dass gilt:

$$\langle c \rangle = \langle npa \cdot RSF \rangle = \langle npa \rangle \cdot RSF \quad [3-28]$$

Die Abweichung des Zusammenhangs der beiden Messgrößen von einer perfekten Geraden in Abbildung 3.45 ist auf folgende Ursachen zurückzuführen: Zum einen muss mit einer gewissen analytischen Unsicherheit sowohl beim Impaktor als auch beim Massenspektrometer gerechnet werden. Zum anderen ist es notwendig, eine ausreichende Zahl an Partikeln zu analysieren, um die jeweilige Partikelpopulation repräsentativ zu erfassen. Die Repräsentativität der untersuchten Stichprobe ist damit von entscheidender Bedeutung, um zumindest semi-quantitative Aussagen

<sup>8</sup> Die einzelnen Impaktorproben wurden zunächst in 10 ml aqua bidest überführt. Anschließend wurden die NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentrationen dieser wässrigen Lösungen von der *Zentralen Analytik* des BITÖK durch Ionenaustausch-Chromatographie (Dionex DX 100) bei einer Bestimmungsgrenze von 0,45 mg l<sup>-1</sup> und einer relativen mittleren Verfahrensstandardabweichung von 2,2 % bestimmt (POPP UND MOSER, 2000). Weitere Details in HELD (2000).

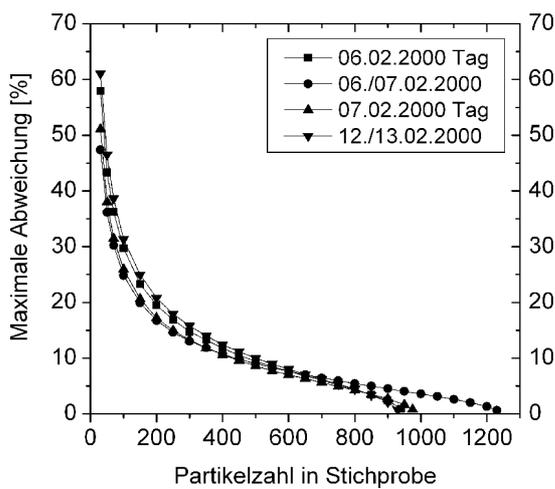


Abbildung 3.46: Maximale Abweichung (Konfidenzbereich) der relativen  $\text{NO}_3$ -Konzentration als Funktion der untersuchten Partikelzahl bei einem Konfidenzniveau von 95 % für vier verschiedene Partikelpopulationen, Februar 2000.

treffen zu können. Mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen können die Ergebnisse nicht-repräsentativer Stichproben statistisch bewertet und entsprechend interpretiert werden. Das verwendete Monte-Carlo-Verfahren ist in HELD *et al.* (2002b) und HELD *et al.* (2003) beschrieben und soll hier nur knapp erläutert werden:

- 1) Zunächst wird aus dem Datenpool der zu untersuchenden Einzelpartikelspektren ein einzelnes Massenspektrum zufällig ausgewählt.
- 2) Nach zufälliger Auswahl eines zweiten Massenspektrums wird aus diesen beiden Spektren der Mittelwert der normierten Signalintensität einer Partikelkomponente berechnet.
- 3) Nun wird ein weiteres Partikel zufällig ausgewählt und der neue Mittelwert dieser (drei Einzelpartikelspektren umfassenden) Stichprobe bestimmt.

4) Schritt 3 wird so lange wiederholt, bis alle Partikel des Datenpools ausgewählt und in der Stichprobe vereinigt sind. Daraus ergibt sich für jede Stichprobenlänge ein Mittelwert der normierten Signalintensität.

5) Die Schritte (1 – 4) werden häufig (10 000 Mal) wiederholt. Nun resultiert für jede mögliche Stichprobenlänge aus den 10 000 Mittelwerten der normierten Signalintensitäten ein Gesamtmittelwert sowie ein Konfidenzbereich, in dem der tatsächliche Mittelwert mit einer gewissen Konfidenz liegt.

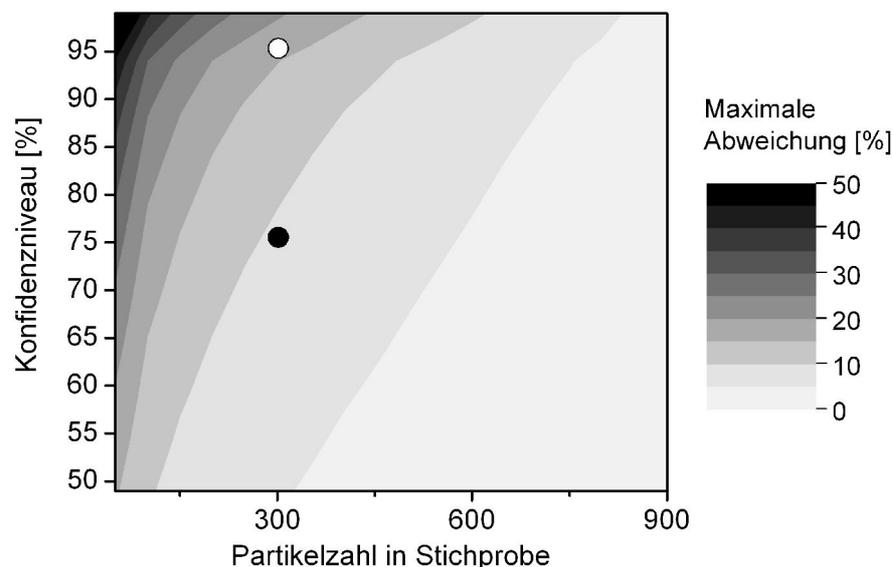


Abbildung 3.47: Universelle Konfidenzmatrix für relative  $\text{NO}_3$ -Konzentrationen: Die Schattierung gibt die maximale Abweichung (Konfidenzbereich) der relativen  $\text{NO}_3$ -Konzentration in Abhängigkeit von Konfidenzniveau (Ordinate) und untersuchter Partikelzahl (Abszisse) an. Die Punkte zeigen beispielhaft maximale Abweichungen für eine Population von 300 Partikeln bei einem Konfidenzniveau von 75 % (schwarz) bzw. 95 % (weiß).

Bildet man das Verhältnis aus Konfidenzintervall-Länge und Mittelwert, so erhält man die maximale Abweichung des tatsächlichen Mittelwerts vom geschätzten Mittelwert auf dem untersuchten Konfidenzniveau. In Abbildung 3.46 sind die maximalen Abweichungen des Mittelwerts der relativen  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration bei einem Konfidenzniveau von 95 % gegen die Stichprobenlänge für vier verschiedene Partikelpopulationen aufgetragen. Die vier Kurven verlaufen sehr ähnlich und zeigen mit wachsender Stichprobenlänge einen enger werdenden Konfidenzbereich. Da das Muster in allen Fällen sehr ähnlich ist, kann eine „*universelle Konfidenzmatrix*“ eingeführt werden, die für die gewählte Partikelkomponente (in diesem Fall  $\text{NO}_3^-$ ) allgemein gilt. Die universelle Konfidenzmatrix in Abbildung 3.47 zeigt die maximalen Abweichungen für unterschiedliche Stichprobenlängen und unterschiedliche Konfidenzniveaus. Ein hohes Konfidenzniveau und kleine Stichprobenlängen lassen größere Abweichungen des geschätzten Mittelwerts vom tatsächlichen Mittelwert erwarten. So ist z.B. bei einer Population von 300 Partikeln eine maximale Abweichung des geschätzten Mittelwerts von 5 – 10 % auf dem 75 %-Konfidenzniveau (schwarzer Punkt) zu erwarten, während auf dem 95 %-Konfidenzniveau (weißer Punkt) bereits mit Abweichungen zwischen 15 und 20 % gerechnet werden muss.

### 3.5.2.2 Beschreibung des Irregular Disjunct Eddy Sampling

Die einzelnen Schritte zur Bestimmung der Flussrichtung einer individuellen Partikelkomponente sind in Abbildung 3.48 schematisch dargestellt. Nach Abschluss der Messung sind zunächst alle gemeinsam zu untersuchenden Einzelpartikelspektren in einem Datenpool zusammengefasst. Jedem dieser Spektren wird die vertikale Windgeschwindigkeit zum Zeitpunkt der Analyse eindeutig zugeordnet. In einer *post-processing*-Routine lässt sich der Datenpool nun in zwei virtuelle Reservoirs trennen: Entsprechend der vertikalen Windgeschwindigkeitskomponente werden Partikel, die aus einem aufsteigenden Luftpaket (engl. *updraft*) gesammelt wurden, im virtuellen *updraft*-Reservoir VUR zusammengefasst, während Partikel aus absinkenden Luftpaketen (engl. *downdraft*) dem virtuellen *downdraft*-Reservoir VDR zuzuordnen sind. In dieser Trennungsprozedur wird zusätzlich die chemische Information jedes einzelnen Partikels mit der entsprechenden Vertikalwindgeschwindigkeit gewichtet. Auf diese Weise wird die chemische Information (z.B. npa) im jeweiligen Reservoir proportional zur Vertikalwindgeschwindigkeit  $w$  „gesammelt“. Dieses Verfahren entspricht somit einer Ventilschaltung und Durchfluss-Regelung in einem echten Eddy-Akkumulations-System. Allerdings erfolgt die Trennung und Gewichtung der Partikel erst nach der eigentlichen Messung in einem *post-processing*-Verfahren.

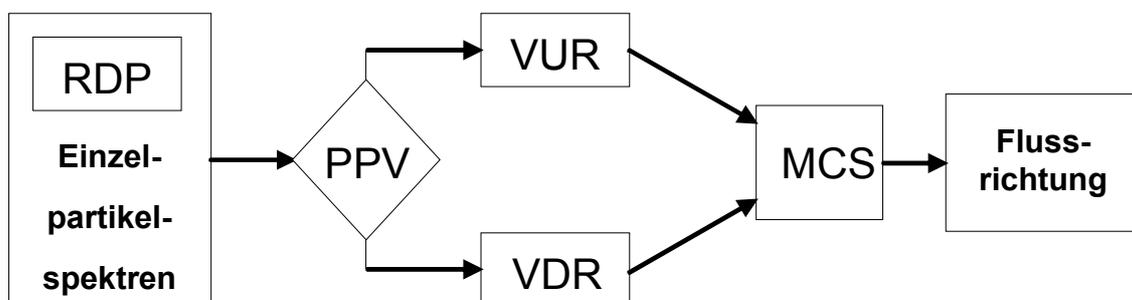


Abbildung 3.48: Schematischer Ablauf des IDES-Analyseverfahrens. RDP: Datenpool, PPV: *post-processing*-Ventil, VUR: virtuelles *updraft*-Reservoir, VDR: virtuelles *downdraft*-Reservoir, MCS: Monte-Carlo-Simulation.

Die Mittelwerte der gewichteten normierten Signalintensitäten von VUR und VDR,  $\langle w^+ \cdot npa_{up} \rangle$  bzw.  $\langle w^- \cdot npa_{down} \rangle$ , können als gewichtete relative Konzentrationen der untersuchten Partikelkomponente in den virtuellen Reservoirs interpretiert werden. Multipliziert man die gewichteten normierten Signalintensitäten  $npa$  mit einem zwar unbekanntem, aber konstanten relativen Sensitivitätsfaktor, RSF, so erhält man mit [3-28],

$$\langle w^+ \cdot npa_{up} \rangle \cdot RSF = \langle w^+ \cdot npa_{up} \cdot RSF \rangle = \langle w^+ \cdot c_{up} \rangle \quad [3-29]$$

und

$$\langle w^- \cdot npa_{down} \rangle \cdot RSF = \langle w^- \cdot npa_{down} \cdot RSF \rangle = \langle w^- \cdot c_{down} \rangle \quad [3-30].$$

Eingesetzt in die grundlegende Eddy-Akkumulations-Gleichung [3-24] folgt die für „*Irregular Disjunct Eddy Sampling*“ angepasste Eddy-Akkumulations-Gleichung,

$$F_c = \langle w^+ \cdot npa_{up} \rangle \cdot RSF + \langle w^- \cdot npa_{down} \rangle \cdot RSF \quad [3-31].$$

Dividiert man [3-31] durch den unbekanntem, aber konstanten RSF-Wert, so erhält man eine Transfargeschwindigkeit  $v_t$  der Partikelkomponente, die mit dem Mittelwert der normierten Signalintensitäten  $\langle npa \rangle$  skaliert ist:

$$v_t = F_c \cdot RSF^{-1} = \langle w^+ \cdot npa_{up} \rangle + \langle w^- \cdot npa_{down} \rangle \quad [3-32]$$

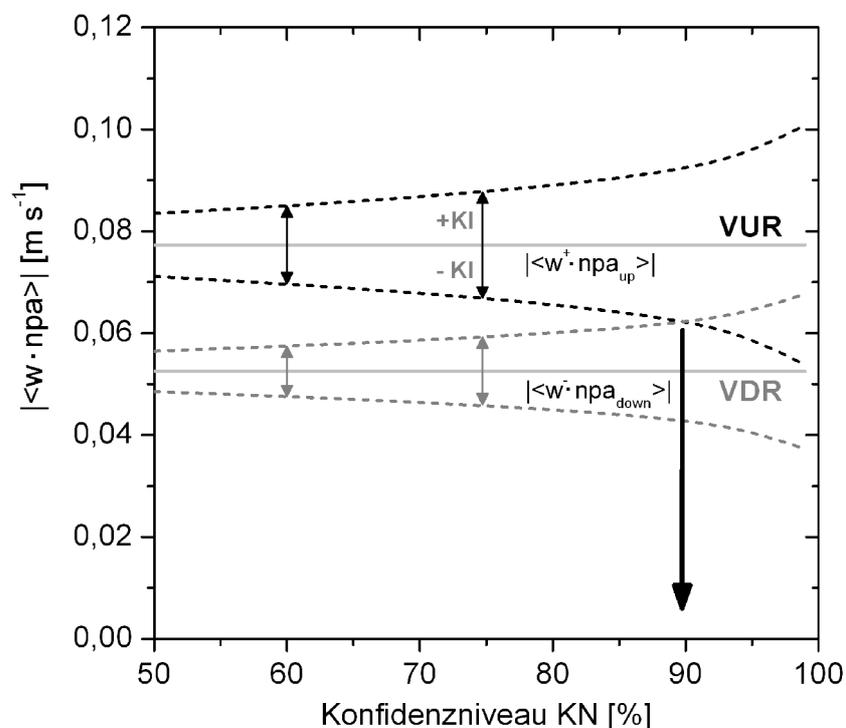


Abbildung 3.49: Mittelwerte und Konfidenzbereiche der gewichteten normierten Signalintensitäten des VUR und VDR für Nitrat am 25.05.02. Die Konfidenzbereiche überlappen sich ab einem Konfidenzniveau von 89 %.

Das Vorzeichen der Transfersgeschwindigkeit  $v_t$  bestimmt die Flussrichtung der untersuchten Partikelkomponente. Ist beispielsweise der Betrag der mittleren normierten Signalintensität des VUR  $|\langle w^+ \cdot npa_{up} \rangle|$  größer als  $|\langle w^- \cdot npa_{down} \rangle|$ , so ergibt sich gemäß [3-32] eine positive Transfersgeschwindigkeit  $v_t$  und Emission der untersuchten Partikelkomponente. Im umgekehrten Fall,  $|\langle w^- \cdot npa_{down} \rangle|$  größer als  $|\langle w^+ \cdot npa_{up} \rangle|$ , ist  $v_t$  negativ und die Partikelkomponente wird deponiert.

Der Wert von  $\langle w^+ \cdot npa_{up} \rangle$  bzw.  $\langle w^- \cdot npa_{down} \rangle$  ist jedoch in Abhängigkeit von der Anzahl der untersuchten Partikel und der untersuchten Partikelkomponente mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Die maximale Abweichung des geschätzten Werts  $\langle w^+ \cdot npa_{up} \rangle$  bzw.  $\langle w^- \cdot npa_{down} \rangle$  vom tatsächlichen Wert lässt sich aus der universellen Konfidenzmatrix (Abb. 3.47) ablesen.

Dies sei an einem Beispiel veranschaulicht. Am 25.05.02 wurden in der Zeit von 09:00 bis 13:00 MEZ 172 Partikel im VUR und 186 Partikel im VDR analysiert. Der Mittelwert der gewichteten normierten Signalintensitäten für Nitrat betrug im VUR  $|\langle w^+ \cdot npa_{up} \rangle| = 0,0773 \text{ m s}^{-1}$  und im VDR  $|\langle w^- \cdot npa_{down} \rangle| = 0,0525 \text{ m s}^{-1}$ . In Abbildung 3.49 sind diese Werte mit den entsprechenden Konfidenzbereichen dargestellt. Um das Vorzeichen von  $v_t$  gemäß [3-32] statistisch gesichert bestimmen zu können, dürfen sich die Konfidenzbereiche der virtuellen Reservoirs nicht überlappen. Da die Konfidenzintervalle KI mit zunehmendem Konfidenzniveau KN größer werden, wird bei Erhöhung des Konfidenzniveaus schließlich ein Überlappungspunkt erreicht, der durch [3-33] und [3-34] definiert ist:

für  $v_t > 0$

$$|\langle w^+ \cdot npa_{up} \rangle| - KI(\langle w^+ \cdot npa_{up} \rangle, KN) = |\langle w^- \cdot npa_{down} \rangle| + KI(\langle w^- \cdot npa_{down} \rangle, KN) \quad [3-33]$$

für  $v_t < 0$

$$|\langle w^- \cdot npa_{down} \rangle| - KI(\langle w^- \cdot npa_{down} \rangle, KN) = |\langle w^+ \cdot npa_{up} \rangle| + KI(\langle w^+ \cdot npa_{up} \rangle, KN) \quad [3-34]$$

$KI(\langle w^+ \cdot npa_{up} \rangle, KN)$  ist das Konfidenzintervall des Mittelwerts der gewichteten normierten Signalintensität im VUR auf dem Konfidenzniveau KN und analog ist  $KI(\langle w^- \cdot npa_{down} \rangle, KN)$  das Konfidenzintervall des Mittelwerts der gewichteten normierten Signalintensität im VDR auf dem Konfidenzniveau KN.

Überlappen sich die Konfidenzbereiche von VUR und VDR, so kann nicht mehr unterschieden werden, ob der Mittelwert des VUR größer oder kleiner als der Mittelwert des VDR ist. Im vorliegenden Beispiel kann bis zu einem Konfidenzniveau von 89 % gesichert eine positive Transfersgeschwindigkeit  $v_t$  bestimmt werden. Dies entspricht partikulärer Nitrat-Emission im untersuchten Zeitraum mit einer Konfidenz von 89 %.

### 3.5.2.3 Diskussion

Das vorgestellte Konzept zur Bestimmung der Flussrichtung individueller Partikelkomponenten bietet eine methodische Grundlage zur Entwicklung eines mikrometeorologischen Verfahrens zur direkten Bestimmung partikulärer Turbulenzflüsse auf der Einzelpartikelebene. Dabei nutzt das Konzept die Grundlagen des Eddy-Akkumulations-Verfahrens in zweifacher Weise aus. Die notwendige Mittelwert-Bildung in den *updraft*- und *downdraft*-Reservoirs vermindert zugleich die Variabilität der Massenspektren einzelner Partikel und erlaubt somit semi-quantitative Aussagen. Durch Anwendung von Monte-Carlo-Simulationen lässt sich die statistische Unsicherheit der Konzentrationsbestimmung aufgrund nicht-repräsentativer Beprobung der Partikelpopulation abschätzen. Die am 25.05.02 beobachtete Emission von partikulärem Nitrat ist mit der insgesamt

zu erwartenden Stickstoff-Deposition nur schwer in Einklang zu bringen. Dennoch ist das Ergebnis mit einer Konfidenz von 89 % als statistisch signifikant zu bewerten. Mit dem vorhandenen Datensatz lässt sich jedoch nicht abschätzen, welche Prozesse an diesem Tag zu partikulärer Nitrat-Emission geführt haben könnten. Die erste technische Realisierung dieses Verfahrens war limitiert durch verschiedene logistische Probleme aufgrund widriger Wetterverhältnisse. Zudem ist noch erhebliches Potenzial zur besseren Abstimmung und Integration der einzelnen Messkomponenten vorhanden. Trotz dieser Schwierigkeiten zeigen die ersten Ergebnisse die grundsätzliche Anwendbarkeit des Konzepts und lassen die vielfältigen Möglichkeiten erahnen, welche die Kombination des *Disjunct-Sampling*-Verfahrens mit der Einzelpartikelanalyse bietet. Prinzipiell ist das Verfahren auch geeignet, den Betrag des turbulenten Flusses individueller Partikelkomponenten abzuschätzen, sobald geeignete Verfahren verfügbar sind, um die Massenspektren der Einzelpartikel quantitativ auszuwerten. Die Weiterentwicklung dieses Verfahrens mit dem Ziel der Quantifizierung turbulenter Partikelmasseflüsse ist demnach eine große Herausforderung für die kommenden Jahre.

## 4 Bewertung und Ausblick

Die vorgestellten experimentellen Beobachtungen zu turbulenten Austauschprozessen von Aerosolpartikeln sowie zu Partikelneubildung und -wachstum führen zu einigen grundlegenden und weiterführenden Überlegungen. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zunächst zusammengeführt, bewertet und anschließend zukünftiger Forschungsbedarf auf dem Gebiet der atmosphärischen Aerosoldynamik umrissen.

### 4.1 Bewertung

Die Abschätzung des Kondensationsbeitrags atmosphärischer Spurengase zum Partikelwachstum führte zu der Erkenntnis, dass die Kondensation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei weitem nicht ausreicht, um die beobachteten Wachstumsraten zu erklären. Kondensierbare Oxidationsprodukte von  $\alpha$ -Pinen sind dagegen in der Lage, einen erheblichen Beitrag des Partikelwachstums zu erklären (Kap. 3.3.2). In begleitenden Messungen der chemischen Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols (MÜLLER UND PLEWKA, 2003) konnten verschiedene Oxidationsprodukte von  $\alpha$ -Pinen sowohl in der Gasphase als auch in der Partikelphase identifiziert und teilweise quantifiziert werden. Diese Ergebnisse unterstreichen die große Bedeutung der Emissionen biogener reaktiver organischer Verbindungen (BVOC) aus Wäldern zur sekundären Bildung von Partikeln in der Atmosphäre. Vor diesem Hintergrund ist die Bedeutung der vorherrschenden Windrichtungen im Verlaufe von Partikelneubildungsereignissen mit Luftmassen aus südlichen bis südöstlichen Richtungen folgendermaßen zu interpretieren: Unter der Annahme einer mittleren Windgeschwindigkeit von  $2 \text{ m s}^{-1}$  überstreichen Aerosolpopulationen innerhalb einer Stunde eine Distanz von 7,6 km. Für kontinuierliche Partikelneubildungsereignisse von acht bis zehn Stunden Dauer sind demnach regional großflächige Prozesse eine notwendige Voraussetzung. Diese Bedingungen sind über den ausgedehnten Waldgebieten der südöstlich des Fichtelgebirges gelegenen Mittelgebirgszüge mit ausreichenden BVOC-Emissionen gegeben. Während des Transports der Luftmassen über diesen Gebieten können neu gebildete Partikel durch Kondensation organischer Verbindungen zu detektierbaren Größen anwachsen.

Die kombinierte Betrachtung der Entwicklung der Partikelgrößenverteilung und turbulenter Partikelanzahlflüsse ließ erkennen, dass gerade während Nukleationsereignissen bzw. der anschließenden Phase des Kondensationswachstums die stärksten Depositionsflüsse gemessen wurden. Aufgrund der Bedeutung der biogen emittierten Partikelvorläufergase erscheint dies zunächst widersprüchlich: Bei Partikelneubildung im Waldbestand bzw. unterhalb der Messhöhe des Fluss-Systems würde man Emission von Partikeln aus dem Wald erwarten. Dies trifft allerdings nur dann zu, wenn die Partikelbildung und das anschließende Wachstum rasch genug im Wald stattfindet, um innerhalb des Bestandes neue Partikel zu bilden, die von den eingesetzten Partikelzählern detektiert werden können. Dies erscheint aufgrund der vorliegenden Beobachtungen aus verschiedenen Gründen nicht der Fall zu sein:

1. Fände tatsächlich Partikelneubildung im Bestand statt, so müssten die neu gebildeten thermodynamisch stabilen Cluster (TSC) mit Durchmessern von etwa 1 nm mindestens 2 nm anwachsen, um vom UCPC detektiert zu werden. Die beobachteten Wachstumsraten,  $dD/dt$ , der neu gebildeten Partikel bewegen sich im Bereich von 2,2 bis  $5,7 \text{ nm h}^{-1}$ , so dass von der TSC-Bildung bis zur Detektion des ersten 3 nm-Partikels etwa 20 bis 60 min verstreichen. Während dieser Zeit könnte potenzielle TSC-Emission aus dem Bestand vom Fluss-System noch nicht detektiert werden.

2. Die Entwicklung der Partikelgrößenverteilung weist darauf hin, dass die Mehrzahl der gemessenen Partikel bereits über eine längere Zeit angewachsen ist (vgl. Kap. 3.3.1). Diese Partikel wurden demnach nicht am Standort direkt gebildet, sondern im Laufe von 1 – 2 h durch Advektion über dem Bestand zum Standort transportiert. Die gemessenen Größenverteilungen und Partikelanzahlflüsse sind somit als Überlagerung lokal und entfernt gebildeter Partikel zu interpretieren.

Demnach scheint die Partikelneubildung über dem Waldbestand stattzufinden.

In jedem Fall führen Partikelneubildungsereignisse zu einer Erhöhung der Partikelanzahlkonzentration und insbesondere der ultrafeinen Partikelfraktion. Bereits eine Erhöhung der Partikelanzahlkonzentration führt bei konstanten turbulenten Austauschbedingungen gemäß [3-17] zu einer Erhöhung des Partikelanzahlflusses. Da jedoch zugleich die Bedeutung der ultrafeinen Partikel zunimmt, verändert sich auch das Depositionsverhalten der Partikelpopulation: Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Kap. 3.4.2 ist zu erwarten, dass die integrale Depositionsgeschwindigkeit der Partikelpopulation mit steigendem Anteil der ultrafeinen Partikelfraktion erheblich zunimmt. Demnach ist während Partikelneubildungsereignissen mit einer besonders hohen Partikelanzahlkonzentration, zugleich erhöhten Depositionsgeschwindigkeiten und somit starken Depositionsflüssen zu rechnen.

Die Dynamik des turbulenten Partikelanzahlflusses wird durch die ultrafeine Partikelfraktion bestimmt. Diese Partikel unterliegen selbst einer höchst komplexen Dynamik mit hochvariablen Partikelkonzentrationen und einer in ständiger Änderung begriffenen Partikelgrößenverteilung. Die Neubildung von Partikeln erhöht die Partikelanzahlkonzentration während sie durch Koagulationsprozesse erniedrigt wird. Darüber hinaus verändern Kondensation und Koagulation die Größenverteilung und damit das Depositionsverhalten der Partikelpopulation. Diese Dynamik ist bislang messtechnisch nur unvollständig zu erfassen. Der Größenbereich unterhalb von 3 nm Partikeldurchmesser kann derzeit nicht direkt untersucht werden. Die Nukleations- und Wachstumsprozesse werden in diesem Größenbereich weitgehend empirisch modelliert. Aus dieser Erkenntnis leitet sich die Notwendigkeit ab, die derzeitigen messtechnischen Beschränkungen zu durchbrechen, um die Anzahlflüsse der ultrafeinen Partikel möglichst direkt und größen aufgelöst bestimmen zu können. Außerdem muss die Entwicklung geeigneter Analyseverfahren weiter vorangetrieben werden, um unter Berücksichtigung der zeitlichen und räumlichen Dynamik des atmosphärischen Aerosols auf den theoretischen Grundlagen der Eddy-Kovarianz-Methode turbulente Partikelanzahlflüsse verlässlich bestimmen zu können.

## 4.2 Ausblick

Zur direkten größen aufgelösten Messung von Partikelanzahlflüssen existieren verschiedene Ansätze, deren Ergebnisse bislang unbefriedigend geblieben sind (BUZORIUS *et al.*, 2003a). So erfordert die relativ langsame Ansprechzeit der eingesetzten Kondensationspartikelzähler z.T. erhebliche Korrekturen, die bei Verwendung schnellerer Partikelzähler vermieden werden könnten. Eine Möglichkeit der größen aufgelösten Fluss-Messung bietet die Kombination der Eddy-Kovarianz-Methode mit Instrumenten, die Partikelanzahlkonzentrationen in verschiedenen Größenklassen durch parallelen Betrieb von differentiellen Mobilitäts-Analysatoren (vgl. Kap. 2.2.4) messen. Derartige Messgeräte werden seit kurzem kommerziell angeboten und versprechen eine zeitliche Auflösung bis zu 10 Hz. Allerdings ist noch nicht abzusehen, ob bei relativ niedrigen Partikelanzahlkonzentrationen in der Atmosphäre ausreichend genaue Konzentrationsmessungen möglich sind, um daraus verlässliche Partikelanzahlflüsse zu bestimmen.

Eine weitere vielversprechende Möglichkeit wäre die Kombination des *Disjunct-Eddy-Sampling*-Verfahrens mit einem sog. elektrischen Niederdruck-Impaktor (engl. *electrical low-pressure impactor*, ELPI). Mit dem ELPI können durch ein elektrisches Detektionsprinzip Partikelanzahlkonzentrationen in 12 verschiedenen Größenklassen mit einer zeitlichen Auflösung von etwa 1 s gemessen werden. Gleichzeitig ist es möglich, die Aerosolpartikel in den verschiedenen Größenklassen auf Impaktionsfolien zu sammeln und anschließend chemisch zu analysieren. Damit könnten mit einem ELPI größen aufgelöste Partikelanzahlflüsse und gleichzeitig die größen aufgelöste chemische Zusammensetzung der Partikelpopulation direkt gemessen werden. Mit diesen Informationen wäre eine direkte Abschätzung des partikulären Masseneintrags wie in Kap. 3.5.1.3 vorgeschlagen denkbar.

Noch einen Schritt weiter geht die Kombination der *Disjunct-Eddy-Sampling*-Methode mit einem Flugzeit-Massenspektrometer zur Einzelpartikelanalyse, welche die Unterteilung der untersuchten Partikelpopulation in (mit dem ELPI 12) Größenklassen durch Betrachtung individueller Aerosolpartikel vollständig aufhebt. Damit wird die Variabilität innerhalb des atmosphärischen Aerosols hinsichtlich des Depositionsverhaltens sowie der chemischen Zusammensetzung auf der Einzelpartikelebene berücksichtigt. Eine theoretische Grundlage zu diesem Ansatz wurde in Kap. 3.5.2 eingeführt. Allerdings ist die chemische Information der Einzelpartikelanalyse bislang nur als semi-quantitativ zu bewerten, so dass die quantitative Bestimmung von Turbulenzflüssen einzelner Partikelbestandteile mit diesem Ansatz eine perspektivische Option ist. Die grundsätzliche Anwendbarkeit des Verfahrens konnte bereits in einem ersten Feldexperiment gezeigt werden (HELD *et al.*, 2003), dessen Ergebnisse das einzigartige Potenzial dieses innovativen Ansatzes nur erahnen lassen.

Um die einzelnen Beiträge verschiedener kondensierbarer Gase wie Schwefelsäure, organische Verbindungen und andere Spurengase zum Kondensationswachstum neu gebildeter Partikel detailliert untersuchen zu können, wäre eine direkte Bestimmung der atmosphärischen Konzentrationen dieser Vorläufergase wünschenswert. Dies erfordert allerdings einen messtechnischen Aufwand, der insbesondere im Falle der organischen Verbindungen in der Realität sehr schnell an Grenzen stößt. Aus diesem Grund scheint es vernünftig, zunächst in Laborexperimenten relevante Verbindungen zu bestimmen, die maßgeblich an den Nukleations- und Kondensationsprozessen beteiligt sind. Für diese Verbindungen müssen dann Analyseverfahren mit hoher zeitlicher Auflösung entwickelt werden, die eine *in-situ*-Bestimmung der atmosphärischen Konzentrationen in der Gas- und Partikelphase erlauben. Für viele gasförmige organische Verbindungen ist dies bereits mit Hilfe der sog. „Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometrie“ (PTR-MS) möglich (LINDINGER *et al.*, 1998). Atmosphärische H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentrationen lassen sich beispielsweise durch „Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie“ (CIMS) bestimmen (BERRESHEIM *et al.*, 2000). Dagegen ist die Entwicklung analytischer Verfahren zur hochauflösenden Messung der chemischen Zusammensetzung der Partikelphase, v.a. hinsichtlich relevanter organischer Verbindungen in ultrafeinen Partikeln mit Durchmessern unter 10 nm, eine Herausforderung der nächsten Jahre. Einen interessanten Ansatz bietet die Thermische-Desorption / Chemische-Ionisation-Massenspektrometrie (TDCIMS) mit einer quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Nukleationspartikeln unter 20 nm Durchmesser (MOORE *et al.*, 2002). Mit Hilfe der genannten Verfahren wäre es möglich, Partikelneubildung und -wachstum in der Atmosphäre direkt messtechnisch zu verfolgen und jene Verbindungen zu identifizieren, die während eines Nukleationsereignisses die Partikelneubildung und das Partikelwachstum bestimmen. Erst nach der endgültigen Aufklärung dieser Prozesse ist das Partikelbildungspotenzial von Waldbeständen verlässlich zu quantifizieren.

## 5 Literatur

- Agarwal J.K. und Sem G.J. (1980) Continuous flow, single-particle-counting condensation nucleus counter. *J. Aerosol Sci.* **11**, 343-357.
- Aitken J. (1880) On dust, fogs, and clouds. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* **XXX**, 337-368. zitiert in McMurry (2000b).
- Anderson H.R. (2000) Differential epidemiology of ambient aerosols. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **358**, 2771-2785.
- Andreae M.O. und Crutzen P.J. (1997) Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science* **276**, 1052-1058.
- Allen J.O., Fergenson D.P., Gard E.E., Hughes L.S., Morrical B.D., Kleeman M.J., Gross D.S., Gaelli M.E., Prather K.A. und Cass G.R. (2000) Particle detection efficiencies of aerosol time of flight mass spectrometers under ambient conditions. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 211-217.
- Arey J., Atkinson R. und Aschmann S. (1990) Product study of the gas-phase reactions of monoterpenes with the OH radical in the presence of NO<sub>x</sub>. *J. Geophys. Res.* **95**, 18539-18546.
- Arya S.P. (1988) Introduction to micrometeorology. Academic Press, San Diego, 307 S.
- Atkinson R. (1994) Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds. American Institute of Physics, Woodbury, 216 S.
- Baldocchi D., Falge E., Gu L., Olson R., Hollinger D., Running S., Anthoni P., Bernhofer C., Davis K., Evans R., Fuentes J., Goldstein A., Katul G., Law B., Lee X., Malhi Y., Meyers T., Munger W., Oechel W., Paw U K.T., Pilegaard K., Schmid H.P., Valentini R., Verma S., Vesala T., Wilson K. und Wofsy S. (2001) FLUXNET: A new tool to study the temporal and spatial variability of ecosystem-scale carbon dioxide, water vapor, and energy flux densities. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* **82**, 2415-2434.
- Banse D.F., Esfeld K., Hermann M., Sierau B. und Wiedensohler A. (2001) Particle counting efficiency of the TSI CPC 3762 for different operating parameters. *J. Aerosol Sci.* **32**, 157-161.
- Barthelmie R.J. und Pryor S.C. (1999) A model mechanism to describe oxidation of monoterpenes leading to secondary organic aerosol: 1.  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene. *J. Geophys. Res.* **104**, 23657-23699.
- Berresheim H., Elste T., Plass-Dülmer C., Eisele F.L. und Tanner D.J. (2000) Chemical ionization mass spectrometer for long-term measurements of atmospheric OH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Int. J. Mass Spectrom.* **202**, 91-109.
- Birmili W. (2003) *persönliche Mitteilung*.
- Birmili W. und Wiedensohler A. (2000) New particle formation in the continental boundary layer: Meteorological and gas phase parameter influence. *Geophys. Res. Lett.* **27**, 3325-3328.

- Birmili W., Stratmann F. und Wiedensohler A. (1999) Design of a DMA-based size spectrometer for a large particle size range and stable operation. *J. Aerosol Sci.* **30**, 549-553.
- Birmili W., Wiedensohler A., Heintzenberg J. und Lehmann K. (2001) Atmospheric particle number size distribution in Central Europe: Statistical relations to air masses and meteorology. *J. Geophys. Res.* **106**, 32005-32018.
- Birmili W., Berresheim H., Plass-Dülmer C., Elste T., Gilge S., Wiedensohler A. und Uhrner U. (2003) The Hohenpeissenberg aerosol formation experiment (HAFEX): a long-term study including size-resolved aerosol, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, OH, and monoterpenes measurements. *Atmos. Chem. Phys.* **3**, 361-376.
- Bonn B., Schuster G. und Moortgat G.K. (2002) Influence of water vapor on the process of new particle formation during monoterpene ozonolysis. *J. Phys. Chem. A* **106**, 2869-2881.
- Boy M. und Kulmala M. (2002) Nucleation events in the continental boundary layer: Influence of physical and meteorological parameters. *Atmos. Chem. Phys.* **2**, 1-16.
- Boy M., Petäjä T., DalMaso M., Rannik Ü., Rinne J., Aalto P., Laaksonen A., Vaattovaara P., Joutsensaari J., Hoffmann T., Warnke J., Apostolaki M., Stephanou E.G., Tsapakis M., Kouvarakis A., Pio C., Carvalho A., Römpp A., Moortgat G., Spirig C., Guenther A., Greenberg J., Ciccioli P. und Kulmala M. (2003) Overview of the field measurement campaign in Hyytiälä, August 2001 in the framework of the EU project OSOA. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **3**, 3769–3831.
- Brasseur G.P., Prinn R.G. und Pszenny A.A.P. (Eds.) (2003) Atmospheric Chemistry in a Changing World. Springer, Berlin, 300 S.
- Breitmaier E. (1999) Terpene: Aromen, Düfte, Pharmaka, Pheromone. Teubner, Stuttgart, 227 S.
- Brüggemann E. (2004) *persönliche Mitteilung*.
- Brüggemann E. und Gnauk T. (2003) *persönliche Mitteilung*.
- Burkard R., Eugster W., Wrzesinsky T. und Klemm O. (2002) Vertical divergences of fogwater fluxes above a spruce forest. *Atmos. Res.* **64**, 133-145.
- Businger J.A. (1986) Evaluation of the accuracy with which dry deposition can be measured with current micrometeorological techniques. *J. Climate Applied Meteorol.* **25**, 1100-1124.
- Businger J.A. und Oncley S.P. (1990) Flux measurement with conditional sampling. *J. Atmos. Oceanic Tech.* **7**, 349-352.
- Buzorius G. (2001) Cut-off sizes and time constants of the CPC TSI 3010 operating at 1-3 lpm flow rates. *Aerosol Sci. Technol.* **35**, 577-585.
- Buzorius G., Rannik Ü., Mäkelä J.M., Vesala T. und Kulmala M. (1998) Vertical aerosol particle fluxes measured by eddy covariance technique using condensational particle counter. *J. Aerosol Sci.* **29**, 157-171.

- Buzorius G., Rannik Ü., Mäkelä J.M., Keronen P., Vesala T. und Kulmala M. (2000) Vertical aerosol fluxes measured by the eddy covariance method and deposition of nucleation mode particles above a Scots pine forest in southern Finland. *J. Geophys. Res.* **105**, 19905-19916.
- Buzorius G., Rannik Ü., Nilsson E.D. und Kulmala M. (2001) Vertical fluxes and micro-meteorology during aerosol particle formation events. *Tellus* **53B**, 394-405.
- Buzorius G., Rannik Ü., Nilsson E.D., Vesala T. und Kulmala M. (2003a) Analysis of measurement techniques to determine dry deposition velocities of aerosol particles with diameters less than 100 nm. *J. Aerosol Sci.* **34**, 747-764.
- Buzorius G., Rannik Ü., Aalto P., DalMaso M., Nilsson E.D., Lehtinen K.E. und Kulmala M. (2003b) On particle formation prediction in continental boreal forest using micro-meteorological parameters. *J. Geophys. Res.* **108**, doi:10.1029/2002JD002850.
- Calogirou A., Larsen B.R. und Kotzias D. (1999) Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmos. Environ.* **33**, 1423-1439.
- Christoffersen T.S., Hjorth J., Horie O., Jensen N.R., Kotzias D., Molander L.L., Neeb P., Ruppert L., Winterhalter R., Virkkula A., Wirtz K. und Larsen B.R. (1998) cis-Pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of  $\alpha$ -pinene. *Atmos. Environ.* **32**, 1657-1661.
- Clement C.F., Kulmala M. und Vesala T. (1996) Theoretical consideration on sticking probabilities. *J. Aerosol Sci.* **27**, 869-882.
- Clement C.F. und Ford I.J. (1999) Gas-to-particle conversion in the atmosphere: II. Analytical models of nucleation bursts. *Atmos. Environ.* **33**, 489-499.
- Coe H. und Gallagher M.W. (1992) Measurements of dry deposition of NO<sub>2</sub> to a Dutch heathland using the eddy-correlation technique. *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* **118**, 767-786.
- Coffman D.J. und Hegg D.A. (1995) A preliminary study of the effect of ammonia on particle nucleation in the marine boundary layer. *J. Geophys. Res.* **100**, 7147-7160.
- Coulier M. (1875) Note sur une nouvelle propriete de l'air. *Journal de Pharmacie et de Chimie* **22**, 165-173. zitiert in McMurry (2000b).
- Crutzen P.J. und Arnold F. (1986) Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: a major cause for the springtime 'ozone hole'. *Nature* **324**, 651-655.
- Dahneke B. (1978) Aerosol beams. In: Shaw D.T. (Ed.) Recent developments in aerosol science. John Wiley&Sons, New York, 327 S.
- Dal Maso M., Kulmala M., Lehtinen K.E.J., Mäkelä J.M., Aalto P. und O'Dowd C.D. (2002) Condensation and coagulation sinks and formation of nucleation mode particles in coastal and boreal forest boundary layers. *J. Geophys. Res.* **107**, doi: 10.1029/2001JD001053.
- Dentener F.J. und Crutzen P.J. (1993) Reaction of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on tropospheric aerosols: impact on the global distributions of NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, and OH. *J. Geophys. Res.* **98**, 7149-7163.

- Desjardins R.L. (1977) Description and evaluation of sensible heat flux detector. *Bound. Lay. Meteorol.* **11**, 147-154.
- Doebelin E.O. (1990) Measurement Systems. McGraw-Hill Publishing, New York, 960 S.
- Dorsey J.R., Nemitz E., Gallagher M.W., Fowler D., Williams P.I., Bower K.N. und Beswick K.M. (2002) Direct measurements and parameterisation of aerosol flux, concentration and emission velocity above a city. *Atmos. Environ.* **36**, 791-800.
- Duan B., Fairall C.W. und Thomson D.W. (1988) Eddy correlation measurements of the dry deposition of particles in wintertime. *J. Appl. Meteorol.* **27**, 642-652.
- DWD (2001) WitterungsReport Express 3/07. DWD-Eigenverlag, Offenbach, 28 S.
- DWD (2002) WitterungsReport Express 4/07. DWD-Eigenverlag, Offenbach, 28 S.
- Eiden R., Förster J., Peters K., Trautner F., Herterich R. und Gietl G. (1989) Air pollution and deposition. In: Schulze E.D., Lange O.L. und Oren R. (Eds.) Forest decline and air pollution. Springer, Berlin, S. 57-103.
- EPA (United States Environmental Protection Agency) (1999) Air Quality Criteria for Particulate Matter, EPA/600/P-99/002, Research Triangle Park, NC.
- Eugster W. und Senn W. (1995) A cospectral correction model for measurement of turbulent NO<sub>2</sub> flux. *Boundary-Layer Meteorol.* **74**, 321-340.
- Falge E. (2001) Forstliche Charakterisierung der BITÖK-Messflächen: Biomasse, LAI und Transpiration. In: Gerstberger P. (Ed.) Waldökosystemforschung in Nordbayern: Die BITÖK-Untersuchungsflächen im Fichtelgebirge und Steigerwald. *Bayreuther Forum Ökologie* **90**, 11-16.
- Fan S.M., Wofsy S.C., Bakwin P.S., Jacob D.J. und Fitzjarrald D.R. (1990) Atmosphere-biosphere exchange of CO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> in the central Amazon forest. *J. Geophys. Res.* **95**, 16851–16864.
- Finlayson-Pitts B.J. und Pitts J.N. (1999) Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments, and applications. Academic Press, San Diego, 969 S.
- Finnigan J.J., Clement R., Malhi Y., Leuning R. und Cleugh H.A. (2003) A re-evaluation of long-term flux measurement techniques Part 1: Averaging and coordinate rotation. *Boundary-Layer Meteorol.* **107**, 1-48.
- Flagan R.C. (1998) History of electrical aerosol measurements. *Aerosol Sci. Technol.* **28**, 301-380.
- Foken T. (1990) Turbulenter Energieaustausch zwischen Atmosphäre und Unterlage – Methoden, meßtechnische Realisierung sowie ihre Grenzen und Anwendungsmöglichkeiten. *Ber. Dt. Wetterdienstes* **180**, 287 S.

- Foken T. und Wichura B. (1996) Tools for quality assessment of surface-based flux measurements. *Agric. For. Meteorol.* **78**, 83-105.
- Foken T. (Ed.) (2003a) Lufthygienisch-Bioklimatische Kennzeichnung des oberen Egertales. *Bayreuther Forum Ökologie* **100**, 69 S.
- Foken T. (2003b) *Angewandte Meteorologie - Mikrometeorologische Methoden*. Springer, Berlin, 289 S.
- Foken T., Göckede M., Mauder M., Mahrt L., Amiro B.D. und Munger J.W. (2003) Post-field data quality control. In: Lee X. (Ed.) *Handbook of micrometeorology: A guide for surface flux measurements*. Kluwer, Dordrecht, S. 81-108.
- Forkel R. (2004) *persönliche Mitteilung*.
- Fowler D., Coyle M., Flechard C., Hargreaves K., Nemitz E., Storeton-West R., Sutton M. und Erisman J.W. (2001) Advances in micrometeorological methods for the measurement and interpretation of gas and particle nitrogen fluxes. *Plant and Soil* **228**, 117–129.
- Franz T.P., Eisenreich S.J. und Holsen T.M. (1998) Dry deposition of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3681-3688.
- Friedlander S. (2000) *Smoke, dust, and haze: Fundamentals of aerosol dynamics*. Oxford University Press, New York, 480 S.
- Friehe C.A., Shaw W.J., Rogers D.P., Davidson K.L., Large W.G., Stage S.A., Crescenti G.H., Khalsa S.J.S., Greenhut G.K. und Li F. (1991) Air-sea fluxes and surface layer turbulence around a sea surface temperature front. *J. Geophys. Res.* **96**, 8593-8609.
- Fuchs N.A. und Sutugin A.G. (1970) *High dispersed aerosols*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, 105 S.
- Gallagher M.W., Beswick K.M., Duyzer J., Westrate H., Choularton T.W. und Hummelshoj P. (1997) Measurements of aerosol fluxes to Speulder forest using a micrometeorological technique. *Atmos. Environ.* **31**, 359-373.
- Gallagher M.W., Nemitz E., Dorsey J.R., Fowler D., Sutton M.A., Flynn M. und Duyzer J. (2002) Measurements and parameterizations of small aerosol deposition velocities to grassland, arable crops, and forest: Influence of surface roughness length on deposition. *J. Geophys Res.* **107**, doi: 10.1029/2001JD000817.
- Gash J.H.C. und Culf A.D. (1996) Applying a linear detrend to eddy correlation data in real time. *Boundary-Layer Meteorol.* **79**, 301-306.
- Gerchau J. und Olesch J. (2003) *persönliche Mitteilung*.
- Gerstberger P. (Ed.) (2001) *Waldökosystemforschung in Nordbayern: Die BITÖK-Untersuchungsflächen im Fichtelgebirge und Steigerwald*. *Bayreuther Forum Ökologie* **90**, 194 S.

- Golub G. und Ortega J.M. (1996) *Scientific Computing*. Teubner, Stuttgart, 534 S.
- Graedel T.E. und Crutzen P.J. (1994) *Chemie der Atmosphäre*. Spektrum, Heidelberg, 511 S.
- Gravenhorst G., Kreilein H., Schnitzler K.G., Ibrom A. und Nützmann E. (2000) Trockene und nasse Deposition von Spurenstoffen aus der Atmosphäre. In: Guderian R.(Ed.) *Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie (Band 1B)* Springer-Verlag, Berlin, 516 S.
- Griffin R.J., Cocker D.R., Seinfeld J.H. und Dabdub D. (1999a) Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons. *Geophys. Res. Lett.* **26**, 2721-2724.
- Griffin R.J., Cocker D.R., Flagan R.C. und Seinfeld J.H. (1999b) Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *J. Geophys. Res.* **104**, 3555-3567.
- Gross D.S., Gaelli M.E., Silva P.J. und Prather K.A. (2000) Relative sensitivity factors for alkali metal and ammonium cations in single-particle aerosol time-of-flight mass spectra. *Anal. Chem.* **72**, 416-422.
- Guenther A., Hewitt C.N., Erickson D., Fall R., Geron C., Graedel T., Harley P., Klinger L., Lerdau M., McKay W.A., Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R., Tallamraju R., Taylor J. und Zimmermann P. (1995) A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.* **100**, 8873-8892.
- Hallquist M., Wängberg I., Ljungström E., Barnes I. und Becker K.H. (1999) Aerosol and product yields from NO<sub>3</sub> radical-initiated oxidation of selected monoterpenes. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 553-559.
- Held A. (2000) Variabilität anorganischen Stickstoffs im atmosphärischen Aerosol: Einzelpartikelanalyse im Fichtelgebirge. *Diplomarbeit an der Universität Bayreuth*, 89 S.
- Held A., Wrzesinsky T., Mangold A., Gerchau J. und Klemm O. (2002a) Atmospheric phase distribution of oxidized and reduced nitrogen at a forest ecosystem research site. *Chemosphere* **48**, 697-706.
- Held A., Hinz K.P., Trimborn A., Spengler B. und Klemm O. (2002b) Chemical classes of atmospheric aerosol particles at a rural site in Central Europe during winter. *J. Aerosol Sci.* **33**, 581-594.
- Held A., Hinz K.P., Trimborn A., Spengler B. und Klemm O. (2003) Towards direct measurement of turbulent vertical fluxes of compounds in atmospheric aerosol particles. *Geophys. Res. Lett.* **30**, doi:10.1029/2003GL017854.
- Hegger R., Kantz H. und Schreiber T. (1999) Practical implementation of nonlinear time series methods: The TISEAN package. *Chaos* **9**, 413-435.
- Hinz K.P., Kaufmann R. und Spengler B. (1994) Laser-induced mass analysis of single particles in the airborne state. *Anal. Chem.* **66**, 2071-2076.

- Hoffmann T., Odum J.R., Bowman F., Collins D., Klockow D., Flagan R.C. und Seinfeld J.H. (1997) Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *J. Atmos. Chem.* **26**, 189-222.
- Hoffmann T., Bandur R., Marggraf U. und Linscheid M. (1998) Molecular composition of organic aerosols formed in the  $\alpha$ -pinene/O<sub>3</sub> reaction: Implications for new particle formation processes. *J. Geophys. Res.* **103**, 25569-25578.
- Horst T.W. (1997) A simple formula for attenuation of eddy fluxes measured with first-order-response scalar sensors. *Boundary-Layer Meteorol.* **82**, 219-233.
- IPCC (2001) Climate Change 2001: The Scientific Basis. Cambridge University Press, Cambridge, 881 S.
- Jaenicke R. (1993) Tropospheric aerosols. In: Hobbs P.V. (Ed.) Aerosol-cloud-climate interactions. Academic Press, San Diego, 235 S.
- Jang M. und Kamens R.M. (1999) Newly characterized products and composition of secondary aerosols from the reaction of  $\alpha$ -pinene with ozone. *Atmos. Environ.* **33**, 459-474.
- Janson R., Rosman K., Karlsson A. und Hansson H.C. (2001) Biogenic emissions and gaseous precursors to forest aerosols. *Tellus* **53B**, 423-440.
- Johnston M.V. und Wexler A.S. (1995) MS of individual aerosol particles. *Anal. Chem.* **67**, 721A-726A.
- Kaimal J.C., Wyngaard J.C., Izumi Y. und Coté O.R. (1972) Spectral characteristics of surface layer turbulence. *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* **98**, 563-589. zitiert in Kaimal und Finnigan (1994).
- Kaimal J.C. und Finnigan J.J. (1994) Atmospheric boundary layer flows: Their structure and measurement. Oxford University Press, New York, 289 S.
- Kamens R.M. und Jaoui M. (2001) Modeling aerosol formation from  $\alpha$ -pinene + NO<sub>x</sub> in the presence of natural sunlight using gas-phase kinetics and gas-particle partitioning theory. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 1394-1405.
- Kamens R., Jang M., Chien C.J. und Leach K. (1999) Aerosol formation from the reaction of  $\alpha$ -pinene and ozone using a gas-phase kinetics-aerosol partitioning model. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1430-1438.
- Katen P.C. und Hubbe J.M. (1985) An evaluation of optical particle counter measurements of the dry deposition of atmospheric aerosol particles. *J. Geophys. Res.* **90**, 2145-2160.
- Kavouras I.G., Mihalopoulos N. und Stephanou E.G. (1998) Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature* **395**, 683-686.
- Kavouras I.G., Mihalopoulos N. und Stephanou E.G. (1999) Formation and gas/particle partitioning of monoterpenes photo-oxidation products over forests. *Geophys. Res. Lett.* **26**, 55-58.

- Klemm O. und Lange H. (1999) Trends of air pollution in the Fichtelgebirge mountains, Bavaria. *Environ. Sci. Pollut. R.* **6**, 193-199.
- Klemm O. und Mangold A. (2001) Ozone deposition at a forest site in NE Bavaria. *Water Air Soil Pollut. Focus* **1**, 223-232.
- Korhonen P., Kulmala M., Laaksonen A., Viisanen Y., McGraw R. und Seinfeld J.H. (1999) Ternary nucleation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O in the atmosphere. *J. Geophys Res.* **104**, 26349-26353.
- Kulmala M., Toivonen A., Mäkelä J.M. und Laaksonen A. (1998) Analysis of the growth of nucleation mode particles observed in boreal forest. *Tellus* **50B**, 449-462.
- Kulmala M., Pirjola L. und Mäkelä J.M. (2000) Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles. *Nature* **404**, 66-69.
- Kulmala M., Dal Maso M., Mäkelä J.M., Pirjola L., Väkevä M., Aalto P., Miikkulainen P., Hämeri K. und O'Dowd C.D. (2001) On the formation, growth and composition of nucleation mode particles. *Tellus* **53B**, 479-490.
- Kulmala M., Vehkamäki H., Petäjä T., Dal Maso M., Lauri A., Kerminen V.M., Birmili W. und McMurry P.H. (2004) Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A review of observations. *angenommen in J. Aerosol Sci.*
- Lamaud E., Brunet Y., Labatut A., Lopez A., Fontan J. und Druilhet A. (1994) The Landes experiment: Biosphere-atmosphere exchanges of ozone and aerosol particles above a pine forest. *J. Geophys. Res.* **99**, 16511-16521.
- Leclerc M.Y. und Thurtell G.W. (1990) Footprint predictions of scalar fluxes using a Markovian analysis. *Boundary-Layer Meteorol.* **52**, 247-258.
- Lee X. und Hu X. (2002) Forest-air fluxes of carbon, water and energy over non-flat terrain. *Boundary-Layer Meteorol.* **103**, 277-301.
- Lehtinen K.E. und Kulmala M. (2003) Initial steps of particle formation and growth. *Eos Trans. AGU*, **84(46)**, Fall Meet. Suppl., Abstract A41G-01.
- Lenschow D.H. und Raupach M.R. (1991) The attenuation of fluctuations in scalar concentrations through sampling tubes. *J. Geophys. Res.* **96**, 15259-15268.
- Lenschow D.H., Mann J. und Kristensen L. (1994) How long is long enough when measuring fluxes and other turbulent statistics? *J. Atmos. Oceanic Tech.* **11**, 661-673.
- Lindinger W., Hansel A. und Jordan A. (1998) Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels. *Chem. Soc. Rev.* **27**, 347-354.
- Ludwig J. und Klemm O. (1990) Acidity of size-fractionated aerosol particles. *Water Air Soil Poll.* **49**, 35-50.

- Mäkelä J.M., Aalto P., Jokinen V., Pohja T., Nissinen A., Palmroth S., Markkanen T., Seitsonen K., Lihavainen H. und Kulmala M. (1997) Observations of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest. *Geophys. Res. Lett.* **24**, 1219-1222.
- Mäkelä J.M., Koponen I.K., Aalto P. und Kulmala M. (2000) One-year data of submicron size modes of tropospheric background aerosol in southern Finland. *J. Aerosol Sci.* **31**, 595–611.
- Mangold A. (1999) Untersuchung der lokalen Einflüsse auf die Turbulenzmessungen an der Station Weidenbrunnen. *Diplomarbeit an der Universität Bayreuth*, 175 S.
- Mansoori B.A., Johnston M.V. und Wexler A.S. (1994) Quantitation of ionic species in single microdroplets by on-line laser desorption/ionization. *Anal. Chem.* **66**, 3681-3687.
- Massman W.J. (1991) The attenuation of concentration fluctuations in turbulent flow through a tube. *J. Geophys. Res.* **96**, 15269-15273.
- Massman W.J. (2000) A simple method for estimating frequency response corrections for eddy covariance systems. *Agric. For. Meteorol.* **104**, 185-198.
- Massman W.J. (2003) Coefficients of molecular diffusivity. Internet URL (Stand: 09.10.2003): <http://www.fs.fed.us/rm/landscapes/Solutions/Mole.shtml>.
- Matzner E. (2004) Biogeochemistry of forested catchments in a changing environment: a case study in NE-Bavaria, Germany. Springer, Berlin, *im Druck*.
- Matzner E., Alewell C., Bittersohl J., Lischeid G., Kammerer G., Manderscheid B., Matschonat G., Moritz K., Tenhunen J.D. und Totsche K. (2001) Biogeochemistry of a spruce forest catchment of the Fichtelgebirge in response to changing atmospheric deposition. In: Tenhunen J.D., Lenz R. und Hantschel R. (Eds.) *Ecosystem approaches to landscape management in Central Europe*. Springer, Berlin, S. 463-503.
- McMillen R.T. (1988) An eddy correlation technique with extended applicability to non-simple terrain. *Boundary-Layer Meteorol.* **43**, 231-245.
- McMurry P.H. (2000a) A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmos. Environ.* **34**, 1959-1999.
- McMurry P.H. (2000b) The history of condensation nucleus counters. *Aerosol Sci. Technol.* **33**, 297-322.
- McMurry P.H., Woo K.S. und Shi Q. (2003) *in Vorbereitung. zitiert in Kulmala et al. (2004)*.
- Mertes S., Schröder F. und Wiedensohler A. (1995) The particle detection efficiency curve of the TSI-3010 CPC as a function of the temperature difference between saturator and condenser. *Aerosol Sci. Technol.* **23**, 257-261.
- Moore C.J. (1986) Frequency response corrections for eddy correlation systems. *Boundary-Layer Meteorol.* **37**, 17-35.

- Moore K.F., Smith J.N., Eisele F.L. und McMurry P.H. (2002) Direct observations of the composition of sub-20 nanometer ambient aerosol. *Eos Trans. AGU*, **83(47)**, Fall Meet. Suppl., Abstract A11F-05.
- Müller K. und Plewka A. (2003) *persönliche Mitteilung*.
- Murphy D.M. und Thomson D.S. (1997) Chemical composition of single aerosol particles at Idaho Hill: negative ion measurements. *J. Geophys. Res.* **102**, 6353-6368.
- Nemitz E., Williams P.I., Theobald M.R., McDonald A.D., Fowler D. und Gallagher M.W. (2001) Application of two micrometeorological techniques to derive fluxes of aerosol components above a city. In: Midgley P.M., Reuther M. und Williams M. (Eds.) Proceedings of EUROTRAC Symposium 2000. Springer, Berlin, 278 S.
- Nemitz E., Fowler D., McDonald A.G., Theobald M.R., Skiba U., Gallagher M.W., Dorsey J.R., Bower K.N., Beswick K., Williams P.I. und Erisman J.W. (2002) Recent advances in the quantification and parameterisation of the surface/atmosphere exchange of atmospheric aerosols. *Proceedings from the EUROTRAC-2 Symposium 2002*. Margraf Verlag, Weikersheim (CD-ROM).
- Nilsson E.D. und Rannik Ü. (2001) Turbulent aerosol fluxes over the Arctic Ocean: 1. Dry deposition over sea and pack ice. *J. Geophys. Res.* **106**, 32125-32137.
- Nilsson E.D., Rannik Ü., Kulmala M., Buzorius G. und O'Dowd C.D. (2001) Effects of continental boundary layer evolution, convection, turbulence and entrainment, on aerosol formation. *Tellus* **53B**, 441-461.
- Nilsson E.D., Maartensson E.M., van Ekeren J.S., de Leeuw G., Moerman M. und O'Dowd C.D. (2003) The primary marine aerosol source measured by eddy correlation for particles of different size and volatility. *Abstracts of the European Aerosol Conference 2003*, S539-S540.
- Noble C.A und Prather K.A. (1996) Real-time measurement of correlated size and composition profiles of individual atmospheric aerosol particles. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2667-2680.
- Nowak A. und Birmili W. (2004) *persönliche Mitteilung*.
- Nozière B., Barnes I. und Becker K.H. (1999) Product study and mechanisms of the reactions of  $\alpha$ -pinene and of pinonaldehyde with OH radicals. *J. Geophys Res.* **104**, 23645-23656.
- O'Dowd C.D., Hämeri K., Mäkelä J.M., Pirjola L., Kulmala M., Jennings S.G., Berresheim H., Hansson H.C., de Leeuw G., Kunz G.J., Allen A.G., Hewitt C.N., Jackson A., Viisanen Y. und Hoffmann T. (2002). A dedicated study of new particle formation and fate in the coastal environment (PARFORCE): Overview of objectives and achievements. *J. Geophys. Res.* **107**, doi: 10.1029/2001JD000555.
- Odum J.R., Hoffmann T., Bowman F., Collins D., Flagan R.C. und Seinfeld J.H. (1996) Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2580-2585.

- Park J., Sakurai H., Vollmers K. und McMurry P.H. (2003) Aerosol size distributions measured at the south pole during ISCAT. *Atmos. Environ., eingereicht. zitiert in Kulmala et al. (2004).*
- Peters K. und Bruckner-Schatt G. (1995) The atmospheric input of inorganic nitrogen and sulphur by dry deposition of aerosol particles to a spruce stand. In: Heij G.J. und Erisman J.W. (Eds.) *Acid rain research: Do we have enough answers?* Elsevier Science, Amsterdam, S. 149-160.
- Peters K. und Eiden R. (1992) Modelling the dry deposition velocity of aerosol particles to a spruce forest. *Atmos. Environ.* **26A**, 2555-2564.
- Pirjola L., Laaksonen A., Aalto P. und Kulmala M. (1998) Sulfate aerosol formation in the arctic boundary layer. *J. Geophys. Res.* **103**, 8309–8321. *zitiert in Kulmala et al. (2004).*
- Pirjola L., Kulmala M., Wilck M., Bischoff A., Stratmann F. und Otto E. (1999) Formation of sulphuric acid aerosols and cloud condensation nuclei: an expression for significant nucleation and model comparison. *J. Aerosol Sci.* **30**, 1079-1094.
- Plewka A. (2003) *persönliche Mitteilung.*
- Popp B. und Moser K. (2000) *persönliche Mitteilung.*
- Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T. und Flannery B.P. (1992) *Numerical Recipes in C: The art of scientific computing.* Cambridge University Press, Cambridge, 994 S.
- Raes F., Van Dingenen R., Vignati E., Wilson J., Putaud J.P., Seinfeld J.H. und Adams P. (2000) Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmos. Environ.* **34**, 4215-4240.
- Rannik Ü. und Vesala T. (1999) Autoregressive filtering versus linear detrending in estimation of fluxes by the eddy covariance method. *Boundary-Layer Meteorol.* **91**, 259-280.
- Rannik Ü., Vesala T. und Keskinen R. (1997) On the damping of temperature fluctuations in a circular tube relevant to the eddy covariance measurement technique. *J. Geophys. Res.* **102**, 12789-12794.
- Rannik Ü., Petäjä T., Buzorius G., Aalto P., Vesala T. und Kulmala M. (2000) Deposition velocities of nucleation mode particles into a Scots pine forest. *Environ. Chem. Physics* **22**, 97-102.
- Rao S.T., Zurbenko I.G., Neagu R., Porter P.S., Ku J.Y. und Henry R.F. (1997) Space and time scales in ambient ozone data. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* **78**, 2153-2166.
- Rappenglück B., Steigner D. und Steinbrecher R. (2003) *persönliche Mitteilung.*
- Rebmann C., Anthoni P., Falge E., Göckede M., Mangold A., Subke J.A., Thomas C., Wichura B., Schulze E.D., Tenhunen J.D. und Foken T. (2004) Carbon budget of a spruce forest ecosystem. In: Matzner E. (Ed.) *Biogeochemistry of forested catchments in a changing environment: a case study in NE-Bavaria, Germany.* Springer, Berlin, *im Druck.*

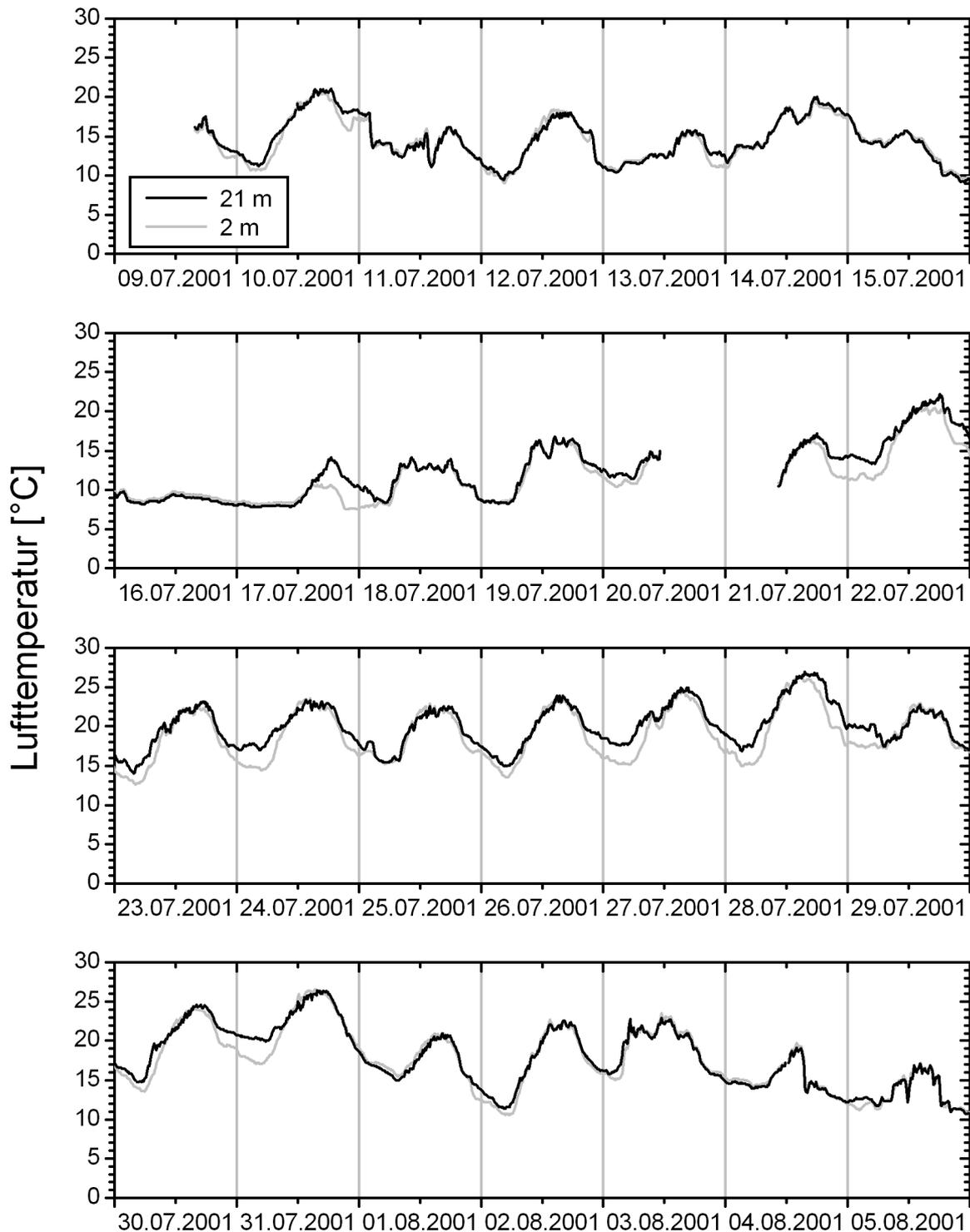
- Rinne H.J.I., Delany A.C., Greenberg J.P. und Guenther A.B. (2000) A true eddy accumulation system for trace gas fluxes using disjunct eddy sampling method. *J. Geophys. Res.* **105**, 24791-24798.
- Ruijgrok W., Davidson C.I. und Nicholson K.W. (1995) Dry deposition of particles: Implications and recommendations for mapping of deposition over Europe. *Tellus* **47B**, 587-601.
- Ruppert J. (2002) Eddy sampling methods for the measurement of trace gas fluxes. *Diplomarbeit an der Universität Bayreuth*, 87 S.
- Sander S.P., Finlayson-Pitts B.J., Friedl R.R., Golden D.M., Huie R.E., Kolb C.E., Kurylo M.J., Molina M.J., Moortgat G.K., Orkin V.L. und Ravishankara A.R. (2002) Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies, Evaluation No. 14. JPL Publication 02-25, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, 310 S.
- Schery S.D., Wasiolek P.T., Nemetz B.M., Yarger F.D. und Whittlestonde S. (1998) Relaxed eddy accumulator for flux measurement of nanometer-size particles. *Aerosol Sci. Technol.* **28**, 159-172.
- Schmid H.P. (1994) Source areas for scalars and scalar fluxes. *Boundary-Layer Meteorol.* **67**, 293-318.
- Schröter W., Lautenschläger K.H. und Teschner J. (2002) Taschenbuch der Chemie. Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 858 S.
- Seinfeld J.H. und Pandis S.N. (1998) Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. John Wiley&Sons, New York, 1326 S.
- Slinn W.G.N. (1982) Predictions for particle deposition to vegetative surfaces. *Atmos. Environ.* **16**, 1785-1794.
- Stanier C.O., Khlystov A.Y. und Pandis S.N. (2002) Investigation of nucleation bursts during the Pittsburgh air quality study. *Abstracts of the Sixth International Aerosol Conference*, 1291–1292.
- Steinbrecher R., Rappenglück B., Hansel A., Graus M., Klemm O., Held A., Wiedensohler A. und Nowak A. (2004) Vegetation-atmospheric interactions: The emissions of biogenic volatile organic compounds (BVOC) and their relevance to atmospheric particle dynamics. In: Matzner E. (Ed.) Biogeochemistry of forested catchments in a changing environment: a case study in NE-Bavaria, Germany. Springer, Berlin, *im Druck*.
- Stockwell W.R. und Calvert J.G. (1983) The mechanism of the HO-SO<sub>2</sub> reaction. *Atmos. Environ.* **17**, 2231-2235.
- Stull R.B. (1999) An introduction to boundary layer meteorology. Kluwer, Dordrecht, 670 S.
- Tanner C.B. und Thurtell G.W. (1969) Anemoclinometer measurements of Reynolds stress and heat transport in the atmospheric surface layer. University of Wisconsin Tech. Rep. ECOM-66-G22-F, 82 S. *zitiert in Foken (2003b)*.

- Thibodeaux L.J. (1996) Environmental chemodynamics. John Wiley&Sons, New York, 593 S.
- Thomas C. (2001) Integral turbulence characteristics and their parameterisations. *Diplomarbeit an der Universität Bayreuth*, 101 S.
- Trimborn A., Hinz K.P. und Spenlger B. (2000) Online analysis of atmospheric particles with a transportable laser mass spectrometer. *Aerosol Sci. Technol.* **33**, 191-201.
- TSI (1989) Model 3025 Ultrafine Condensation Particle Counter Instruction Manual Revision A, TSI Inc., St. Paul, MN, USA, 113 S.
- TSI (1996) Model 3010 Condensation Particle Counter Instruction Manual Revision D, TSI Inc., St. Paul, MN, USA, 87 S.
- TSI (1998) Model 3760A/3762 Condensation Particle Counter Instruction Manual Revision B, TSI Inc., St. Paul, MN, USA, 82 S.
- Turco R.P., Zhao J.X. und Yu F. (1998) A new source of tropospheric aerosols: ion-ion recombination. *Geophys. Res. Lett.* **25**, 635-638.
- Vesala T., Kulmala M., Rudolf R., Vrtala A. und Wagner P.E. (1997) Models for condensational growth and evaporation of binary aerosol particles. *J. Aerosol Sci.* **28**, 565-598.
- Wängberg I., Barnes I. und Becker K.H. (1997) Product and mechanistic study of the reaction of NO<sub>3</sub> radicals with  $\alpha$ -pinene. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2130-2135.
- Webb E.K., Pearman G.I. und Leuning R. (1980) Correction of flux measurements for density effects due to heat and water vapour transfer. *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* **106**, 85-100.
- Weber R.J., McMurry P.H., Mauldin L., Tanner D.J., Eisele F.L., Brechtel F.J., Kreidenweis S.M., Kok G.L., Schillawski R.D. und Baumgardner D. (1998) A study of new particle formation and growth involving biogenic and trace gas species measured during ACE1. *J. Geophys. Res.* **103**, 16385–16396.
- Weber R.J., McMurry P.H., Mauldin R.L., Tanner D., Eisele F.L., Clarke A.D. und Kapustin V.N. (1999) New particle formation in the remote troposphere: A comparison of observations at various sites. *Geophys. Res. Lett.* **26**, 307–310.
- Weingartner E., Nyeki S. und Baltensperger U. (1999) Seasonal and diurnal variation of aerosol size distributions ( $10 < D < 750$  nm) at a high-alpine site (Jungfrauoch 3580 m asl). *J. Geophys. Res.* **104**, 26809–26820.
- Went F.W. (1960) Blue hazes in the atmosphere. *Nature* **187**, 641-643.
- Wesely M.L. und Hicks B.B. (2000) A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmos. Environ.* **34**, 2261-2282.
- Wexler A.S. und Seinfeld J.H. (1990) The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol. *Atmos. Environ.* **24A**, 1231-1246.

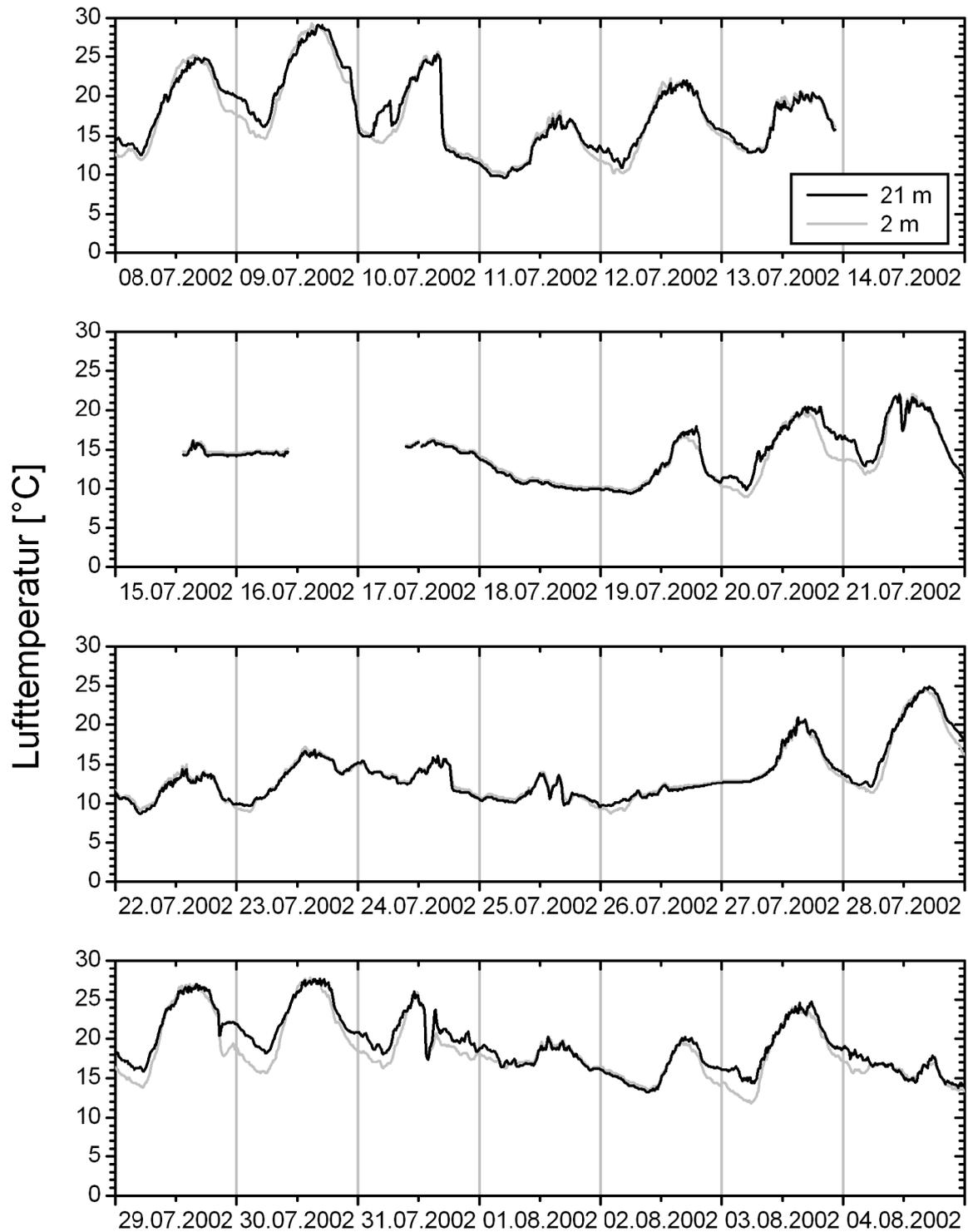
- Whitby K.T. (1978) The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmos. Environ.* **12**, 135-159.
- Whitby E.R. und McMurry P.H. (1997) Modal aerosol dynamics modeling. *Aerosol Sci. Technol.* **27**, 673-688.
- Wichmann H.E. und Peters A. (2000) Epidemiological evidence of the effects of ultrafine particle exposure. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **358**, 2751-2769.
- Wichura B., Ruppert J., Delany A.C., Buchmann N. und Foken T. (2004) Structure of carbon dioxide exchange processes above a spruce forest. In: Matzner E. (Ed.) Biogeochemistry of forested catchments in a changing environment: a case study in NE-Bavaria, Germany. Springer, Berlin, *im Druck*.
- Wiedensohler A., Covert D.S., Swietlicki E., Aalto P., Heintzenberg J. und Leck C. (1996) Occurrence of an ultrafine particle mode less than 20 nm in diameter in the marine boundary layer during Arctic summer and autumn. *Tellus* **48B**, 213-222.
- Wiedensohler A., Orsini D., Covert D.S., Coffmann D., Cantrell W., Havlicek M., Brechtel F.J., Russell L.M., Weber R.J., Gras J., Hudson J.G. und Litchy M. (1997) Intercomparison study of the size-dependent counting efficiency of 26 condensation particle counters. *Aerosol Sci. Technol.* **27**, 224-242.
- Wilczak J.M., Oncley S.P. und Stage S.A. (2001) Sonic anemometer tilt correction algorithms. *Boundary-Layer Meteorol.* **99**, 127-150.
- Willeke K. und Baron P.A. (1996) Aerosol measurement: Principles, techniques, and applications. VanNostrand Reinhold, New York, 876 S.
- Wrzesinsky T. und Klemm O. (2000) Summertime fog chemistry at a mountainous site in Central Europe. *Atmos. Environ.* **34**, 1487-1496.
- Wrzesinsky T. (2004) Direkte Messung und Bewertung des nebelgebundenen Eintrags von Wasser und Spurenstoffen in ein montanes Waldökosystem. Inauguraldissertation, Universität Bayreuth, 108 S.
- Young (2001) Model 81000 Ultrasonic Anemometer Manual October 2001. R.M.Young Company, Traverse City, MI, USA, 6 S.
- Zhang L., Gong S., Padro J. und Barrie L. (2001) A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. *Atmos. Environ.* **35**, 549-560.

## Anhang A: Meteorologie und Lufthygiene

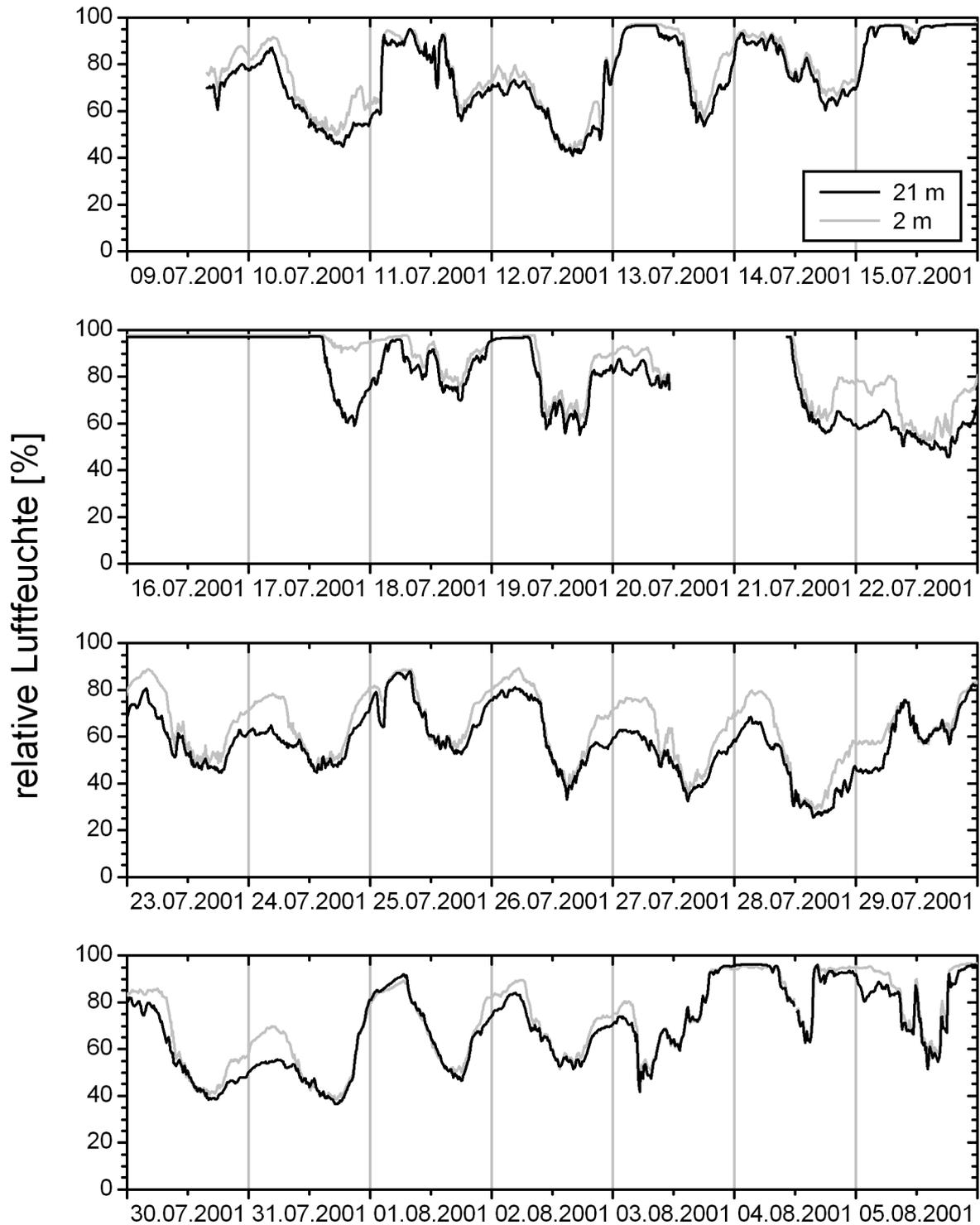
Lufttemperatur in °C während des BEWA-Feldexperiments 2001 in 2 m und 21 m Messhöhe, Weidenbrunnen:



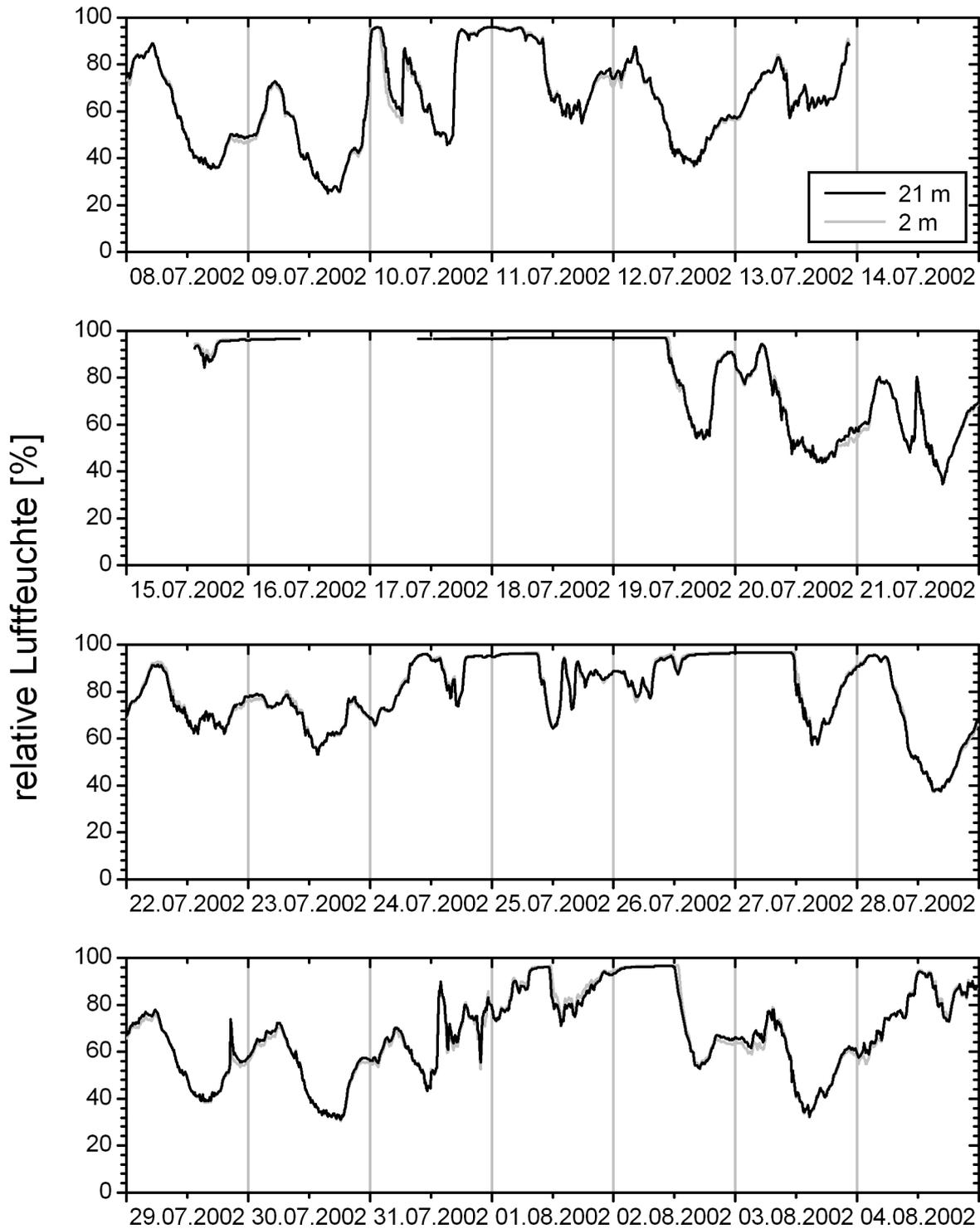
Lufttemperatur in °C während des BEWA-Feldexperiments 2002 in 2 m und 21 m Messhöhe, Weidenbrunnen:



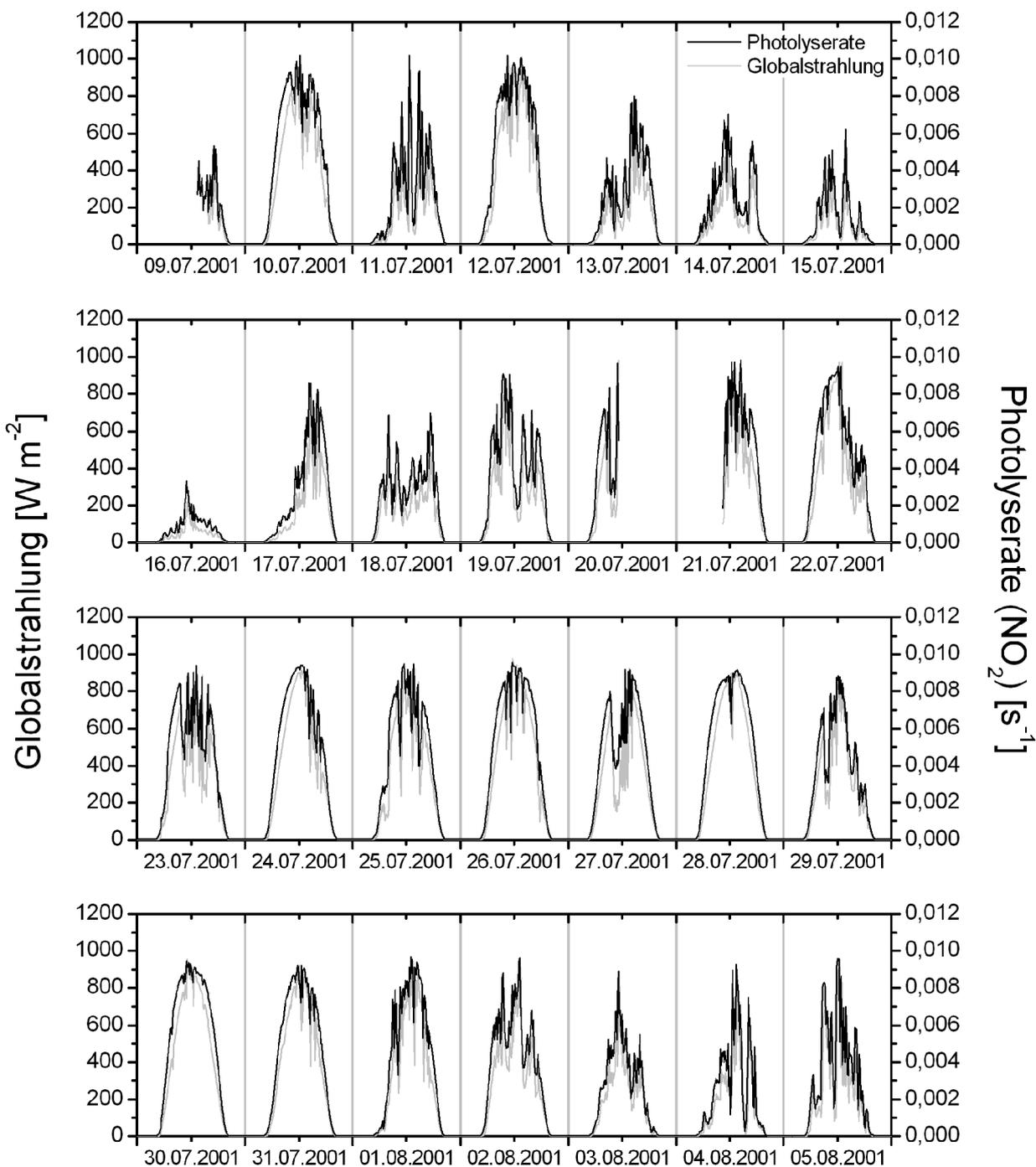
Relative Luftfeuchte in % während des BEWA-Feldexperiments 2001 in 2 m und 21 m Messhöhe, Weidenbrunnen:



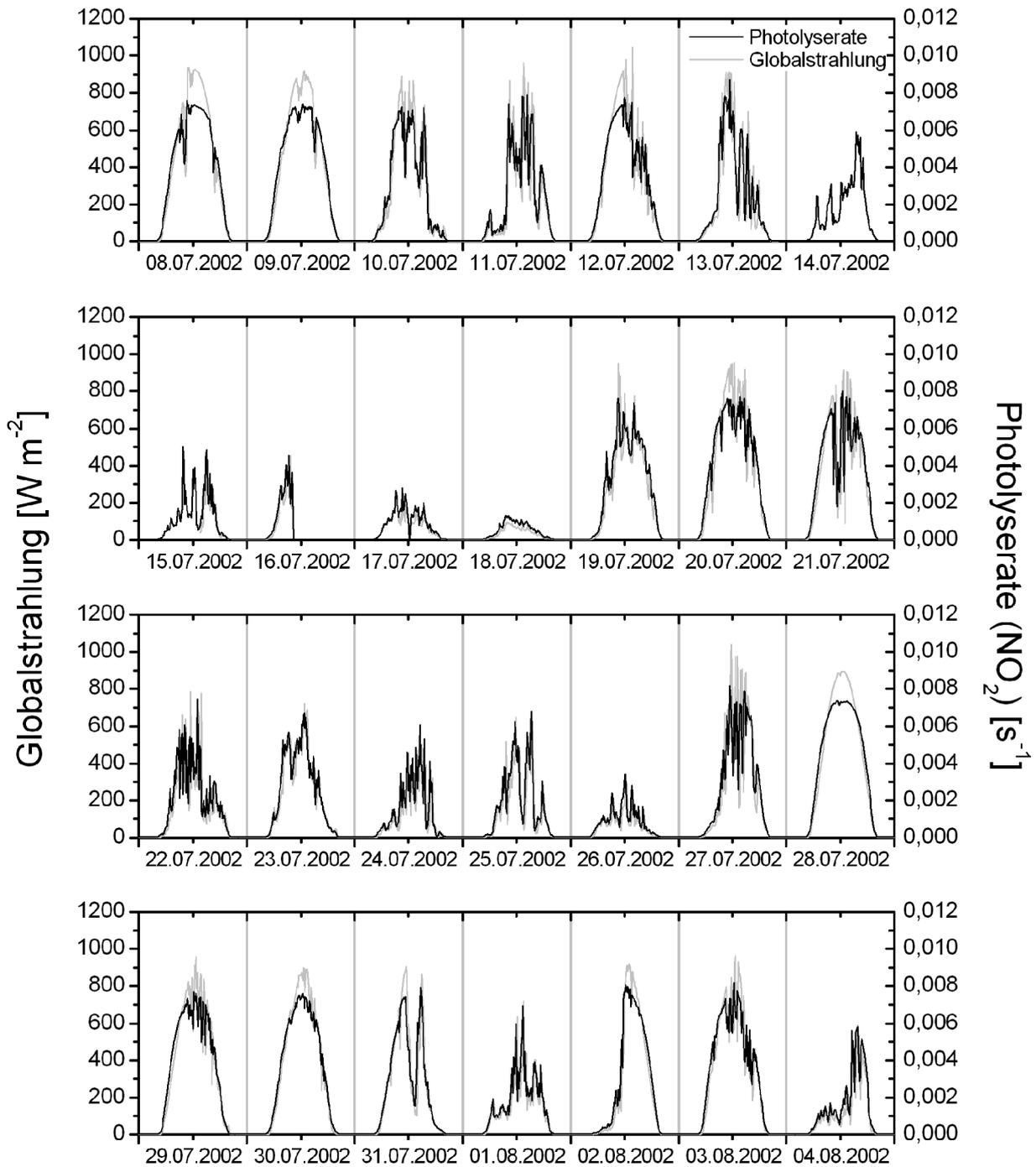
Relative Luftfeuchte in % während des BEWA-Feldexperiments 2002 in 2 m und 21 m Messhöhe, Weidenbrunnen:



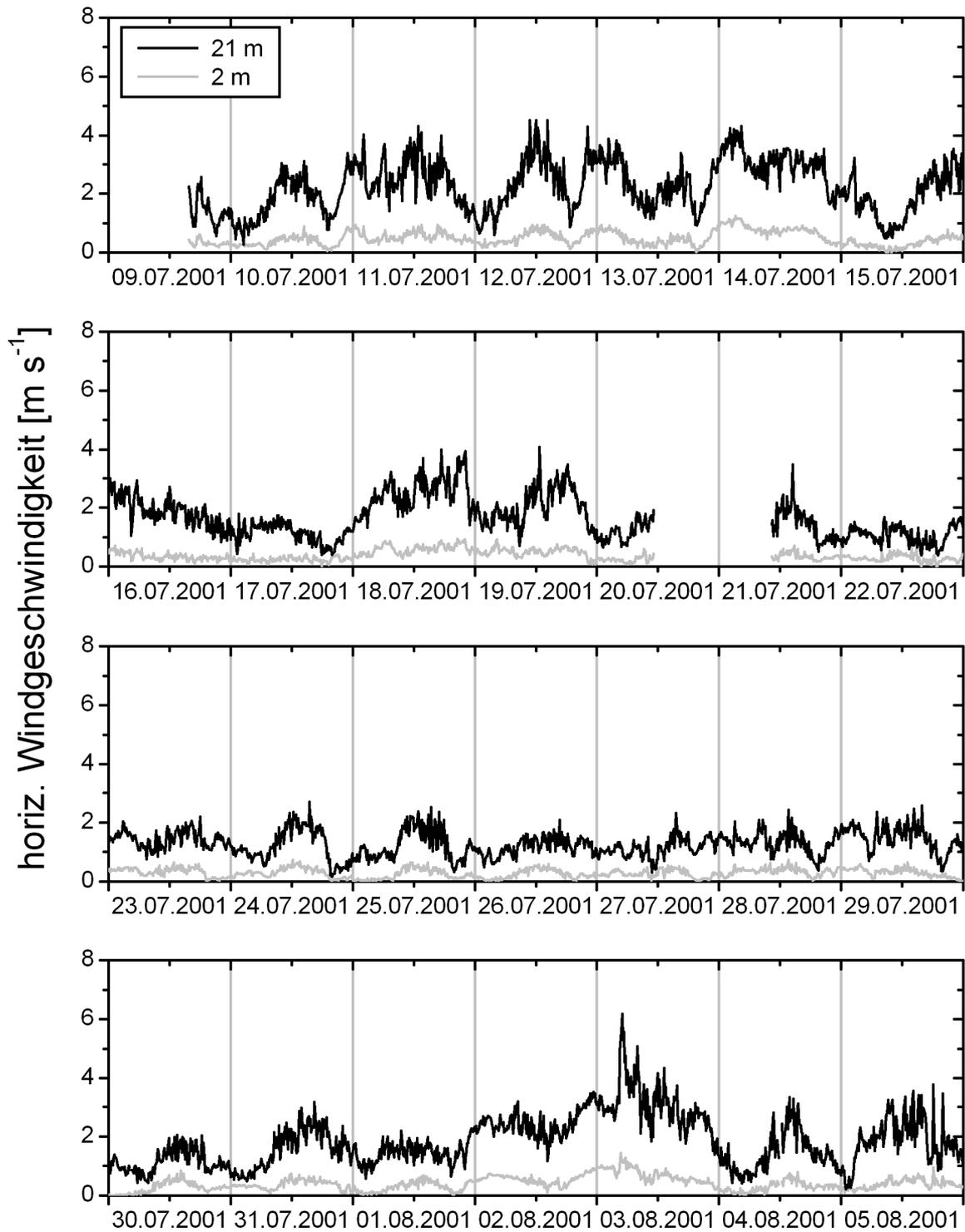
Globalstrahlung in  $W m^{-2}$  und Photolyserate von  $NO_2$ ,  $J(NO_2)$ , in  $s^{-1}$  während des BEWA-Feldexperiments 2001, Weidenbrunnen:



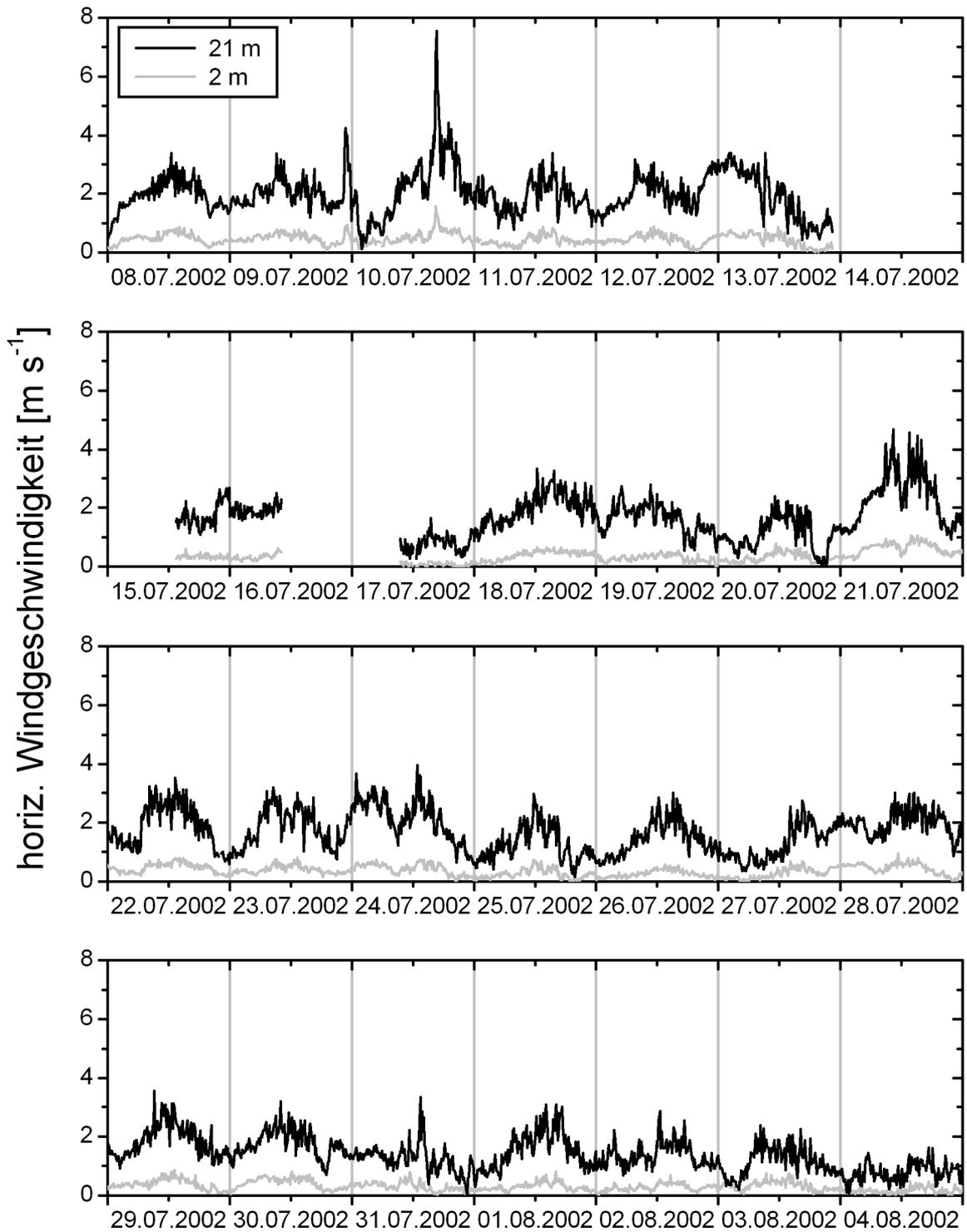
Globalstrahlung in  $\text{W m}^{-2}$  und Photolyserate von  $\text{NO}_2$ ,  $J(\text{NO}_2)$ , in  $\text{s}^{-1}$  während des BEWA-Feldexperiments 2002, Weidenbrunnen:



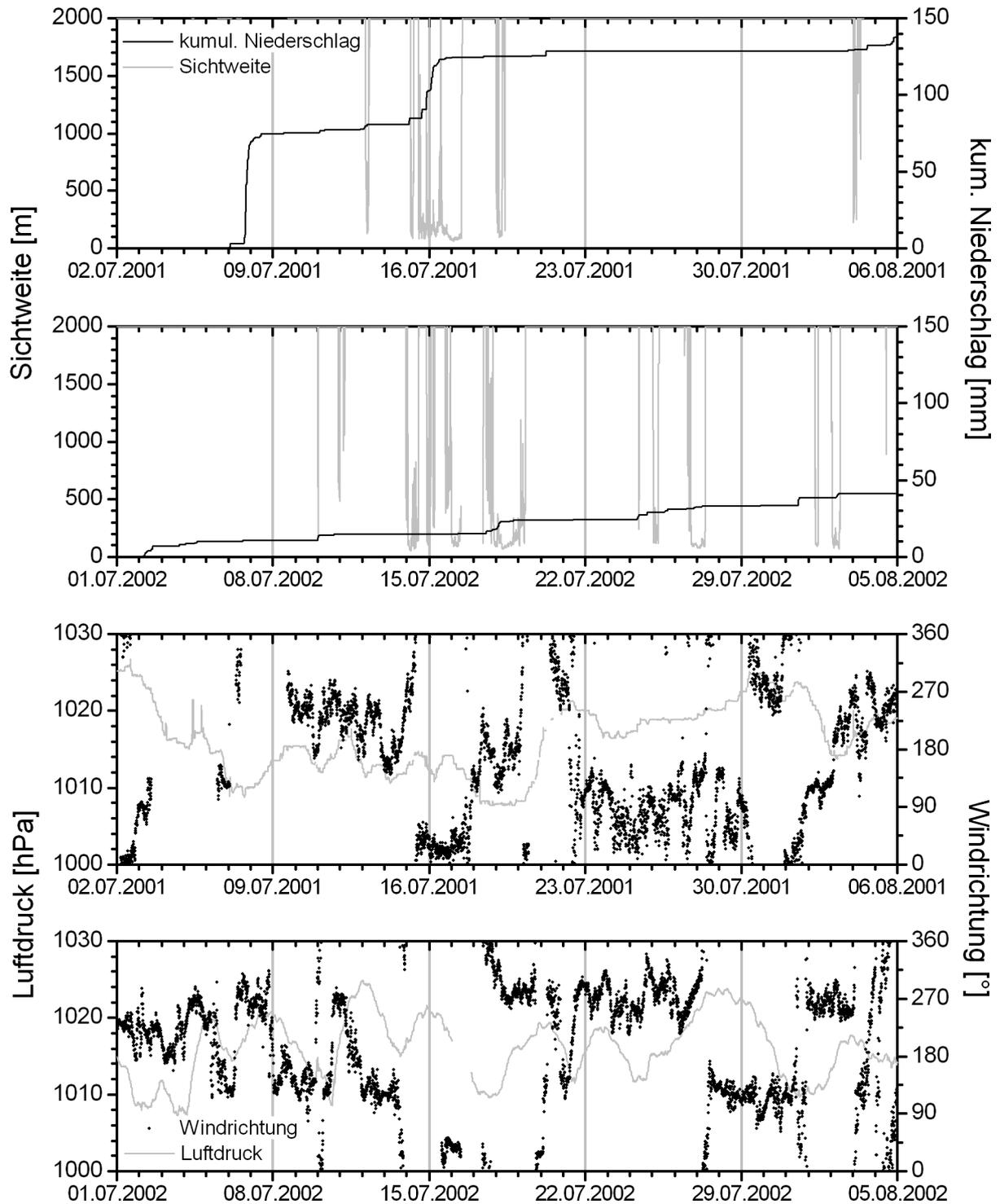
Windgeschwindigkeit in  $\text{m s}^{-1}$  während des BEWA-Feldexperiments 2001 in 2 m und 21 m Messhöhe, Weidenbrunnen:



Windgeschwindigkeit in  $\text{m s}^{-1}$  während des BEWA-Feldexperiments 2002 in 2 m und 21 m Messhöhe, Weidenbrunnen:

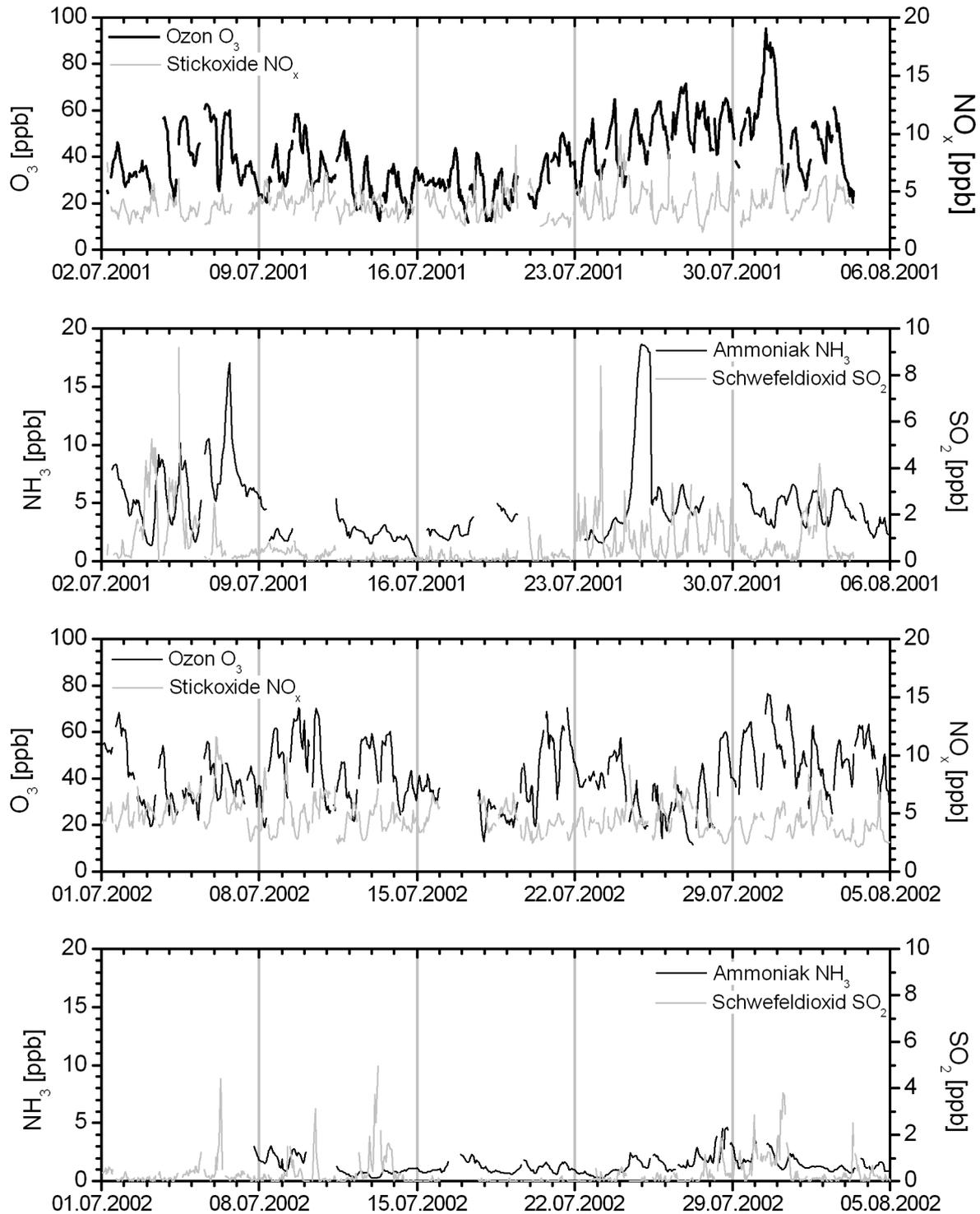


Sichtweite in m, kumulativer Niederschlag in mm, Luftdruck (reduziert auf Meeresniveau) in hPa und Windrichtung in ° während der BEWA-Feldexperimente 2001 und 2002:



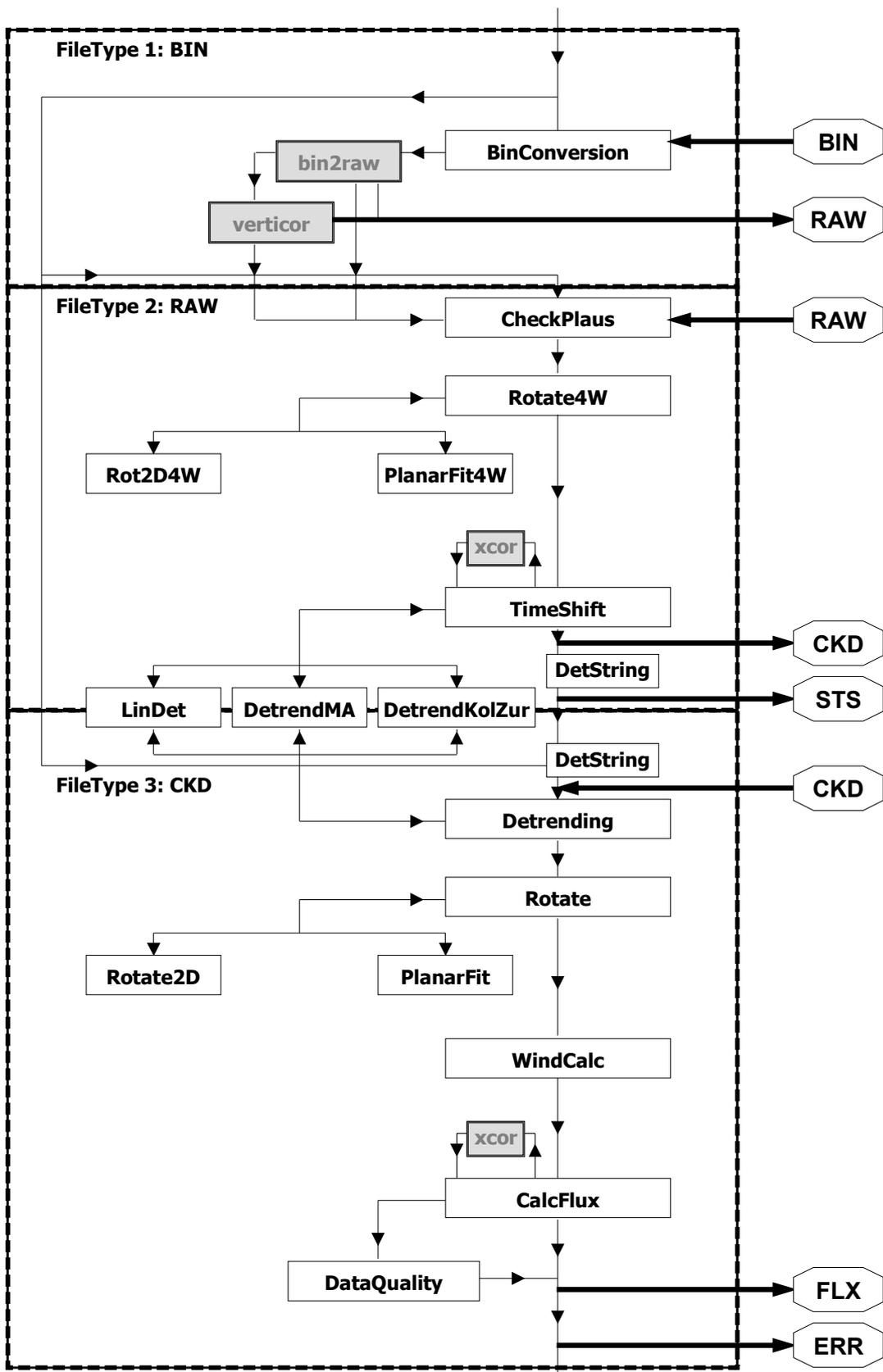
Der dargestellte Luftdruck ist nach Maßgabe der BEWA-Qualitätssicherung korrigiert.

Atmosphärische Mischungsverhältnisse von Ozon  $O_3$ , Stickoxide  $NO_x$  ( $NO + NO_2$ ), Ammoniak  $NH_3$  und Schwefeldioxid  $SO_2$  in ppbV während der BEWA-Feldexperimente 2001 und 2002:



*In den dargestellten  $SO_2$ -Zeitreihen ist die Sensordrift des Messgeräts durch Anpassung der Basislinie korrigiert.*

## Anhang B: Schema der Datenanalyse der Partikelanzahlflüsse



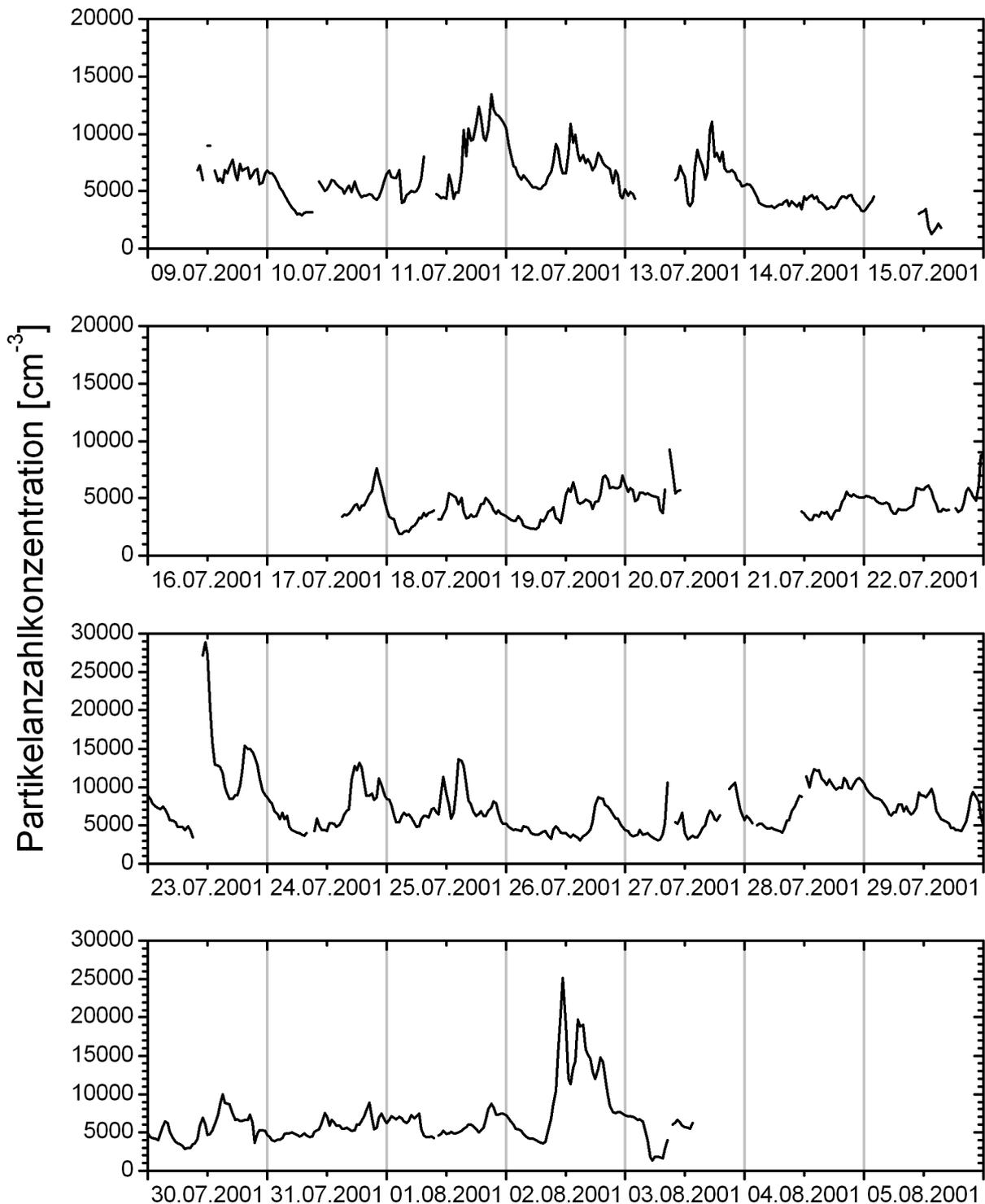
Zusammenstellung der Arbeitsschritte in den einzelnen DANA-Routinen. Die verschiedenen Routinen sind überwiegend im Hauptprogramm intern realisiert.

<sup>1</sup> eigene Routine, <sup>2</sup> TISEAN-Routine (HEGGER et al., 1999)

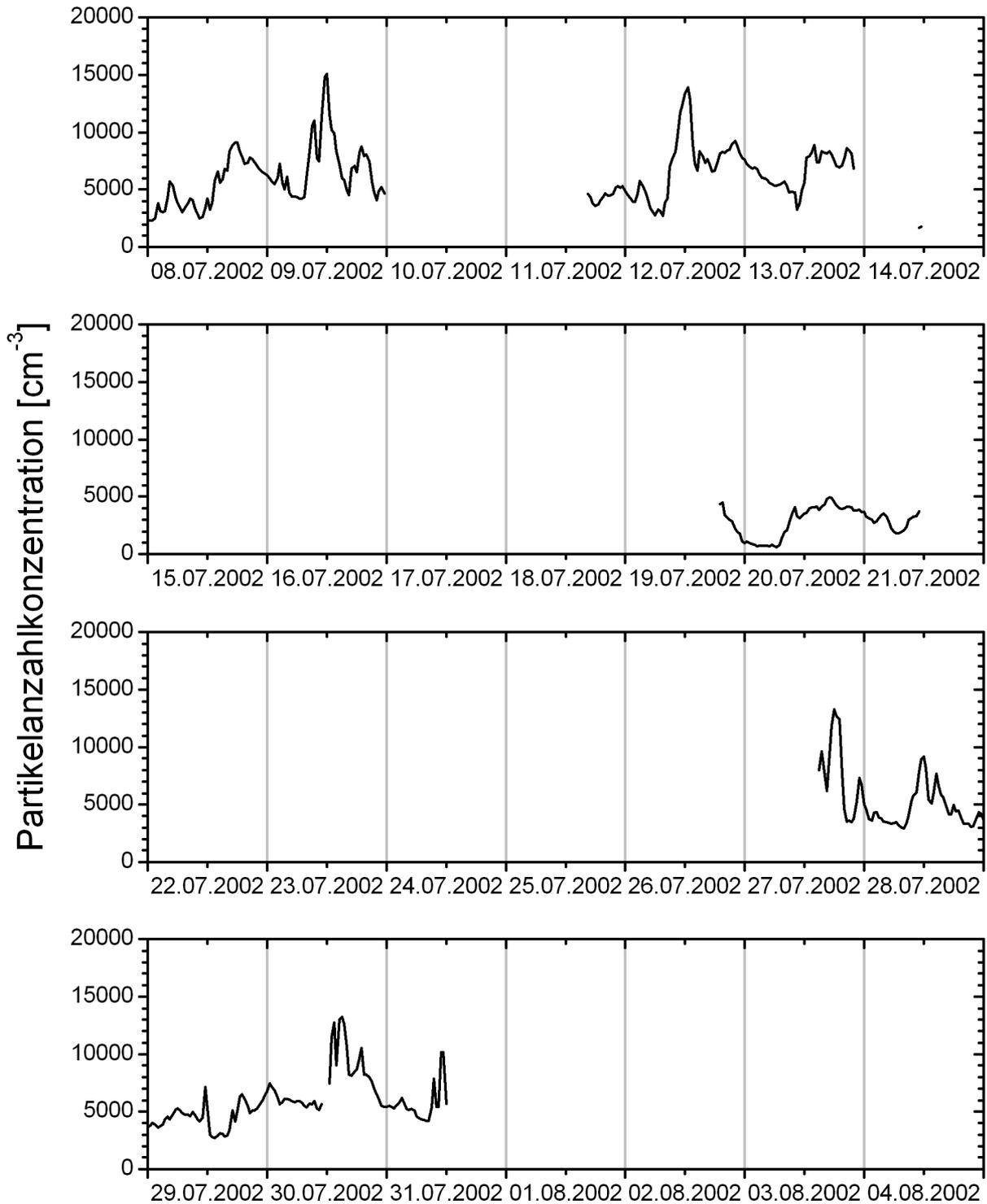
<b>Routine</b>	<b>Arbeitsschritte</b>	<b>Realisierung</b>
BinConversion	Aufruf der Binärkonvertierungsroutine und Vertikalwindkorrektur	intern
bin2raw	Konvertierung der Binärdateien in ASCII-Format	extern <sup>1</sup>
verticor	Korrektur der Vertikalwindkomponente (vgl. Abschnitt 2.2.2.2)	extern <sup>1</sup>
CheckPlaus	Plausibilitätskontrolle, Umrechnung in physikalische Einheiten, Koinzidenzkorrektur, Korrektur der Leitungsverluste	intern
Rotate4W	Ggf. Aufruf einer Rotationsroutine vor der Kreuzkorrelation	intern
Rot2D4W	Zweifache Koordinatenrotation vor der Kreuzkorrelation	intern
PlanarFit4W	Planar-Fit-Koordinatenrotation vor der Kreuzkorrelation	intern
TimeShift	Ggf. Aufruf einer Detrending-Routine, Kreuzkorrelation	intern
xcor	Berechnung von Korrelationen, Standardabweichungen	extern <sup>2</sup>
DetString	Erstellung eines Strings zur Beschreibung des verwendeten Verfahrens zur Trendentfernung	intern
LinDet	Lineare Trendentfernung	intern
DetrendMA	Moving-Average-Filter	intern
DetrendKolZur	Kolmogorov-Zurbenko-Filter	intern
Detrending	Ggf. Aufruf einer Routine zur Trendentfernung	intern
Rotate	Ggf. Aufruf einer Rotationsroutine vor der Flussberechnung	intern
Rotate2D	Zweifache Koordinatenrotation	intern
PlanarFit	Planar-Fit-Koordinatenrotation	intern
WindCalc	Bestimmung der mittleren Windgeschwindigkeit, der mittleren Windrichtung und der Standardabweichung der Windrichtung	intern
CalcFlux	Berechnung der Kovarianzen, Flussbestimmung	intern
DataQuality	Qualitätskontrolle durch Stationaritätstest, "undersampling", Windrichtungssektor, Überprüfung der Schubspannungsgeschwindigkeit, Integrale Turbulenzcharakteristik	intern

## Anhang C: Partikelanzahlkonzentrationen

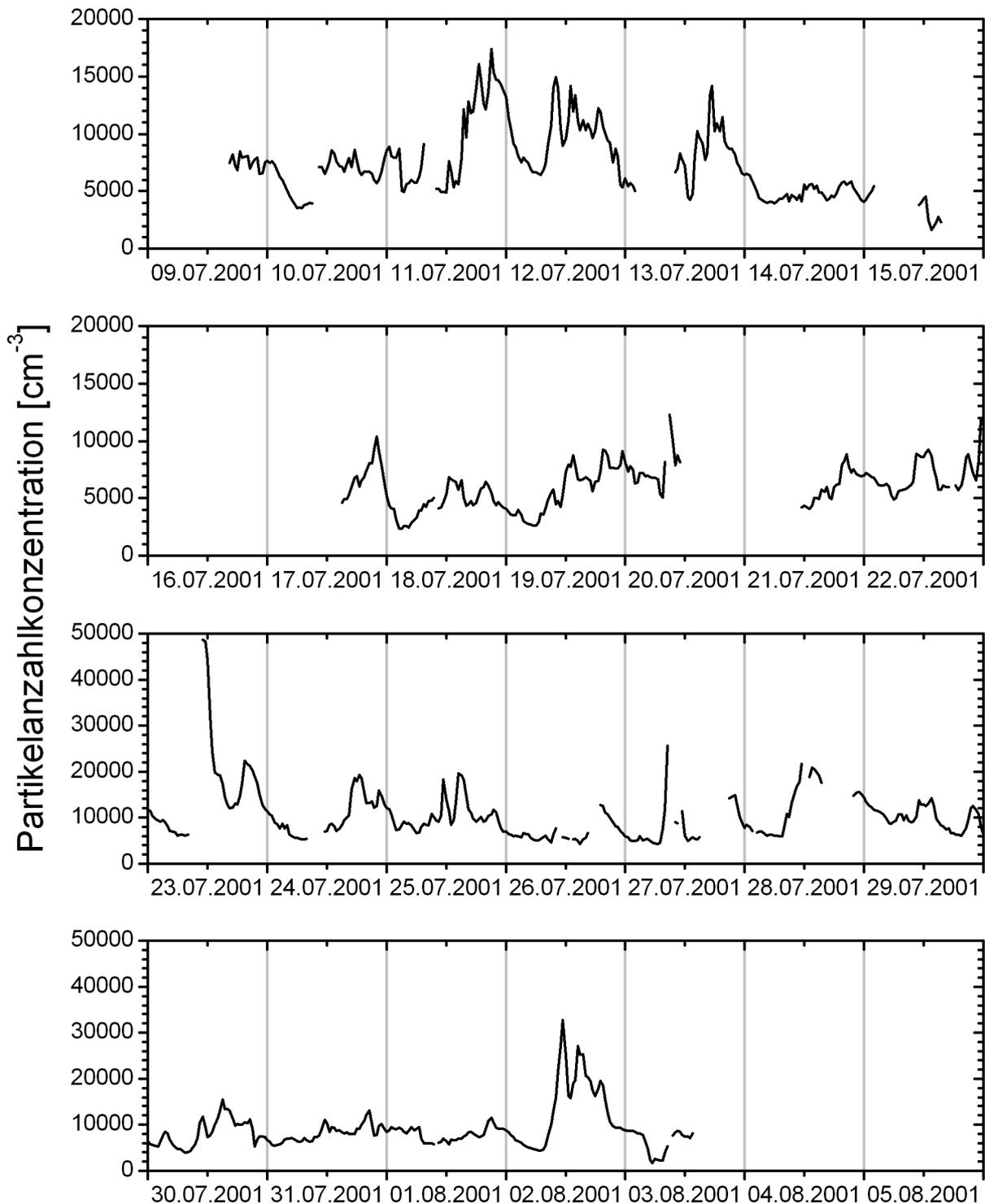
CPC 3760A während des BEWA-Feldexperiments 2001:



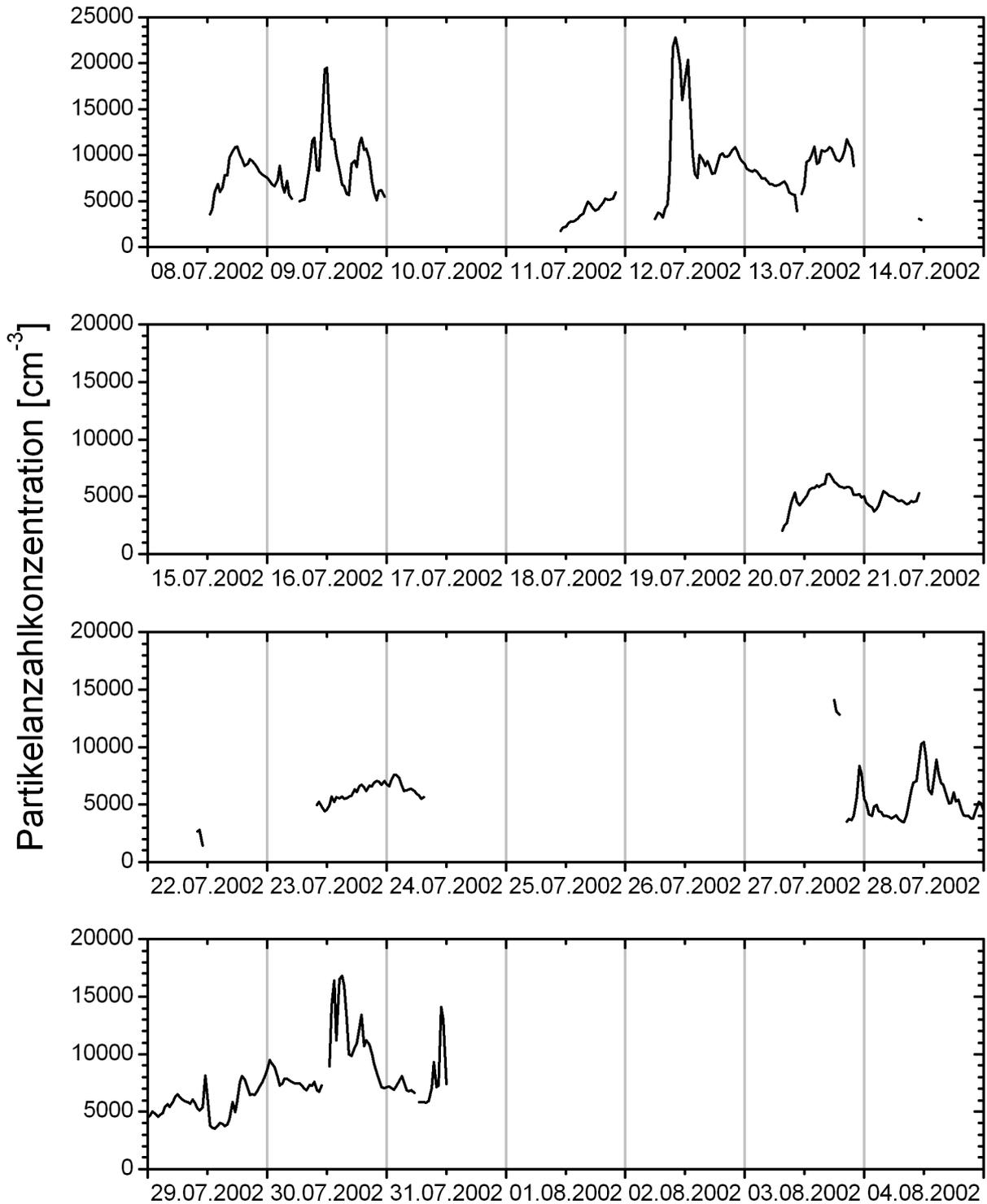
*Fehlende Messwerte sind auf Datenausfall oder unzureichende Datenqualität zurückzuführen.*

**CPC 3760A während des BEWA-Feldexperiments 2002:**

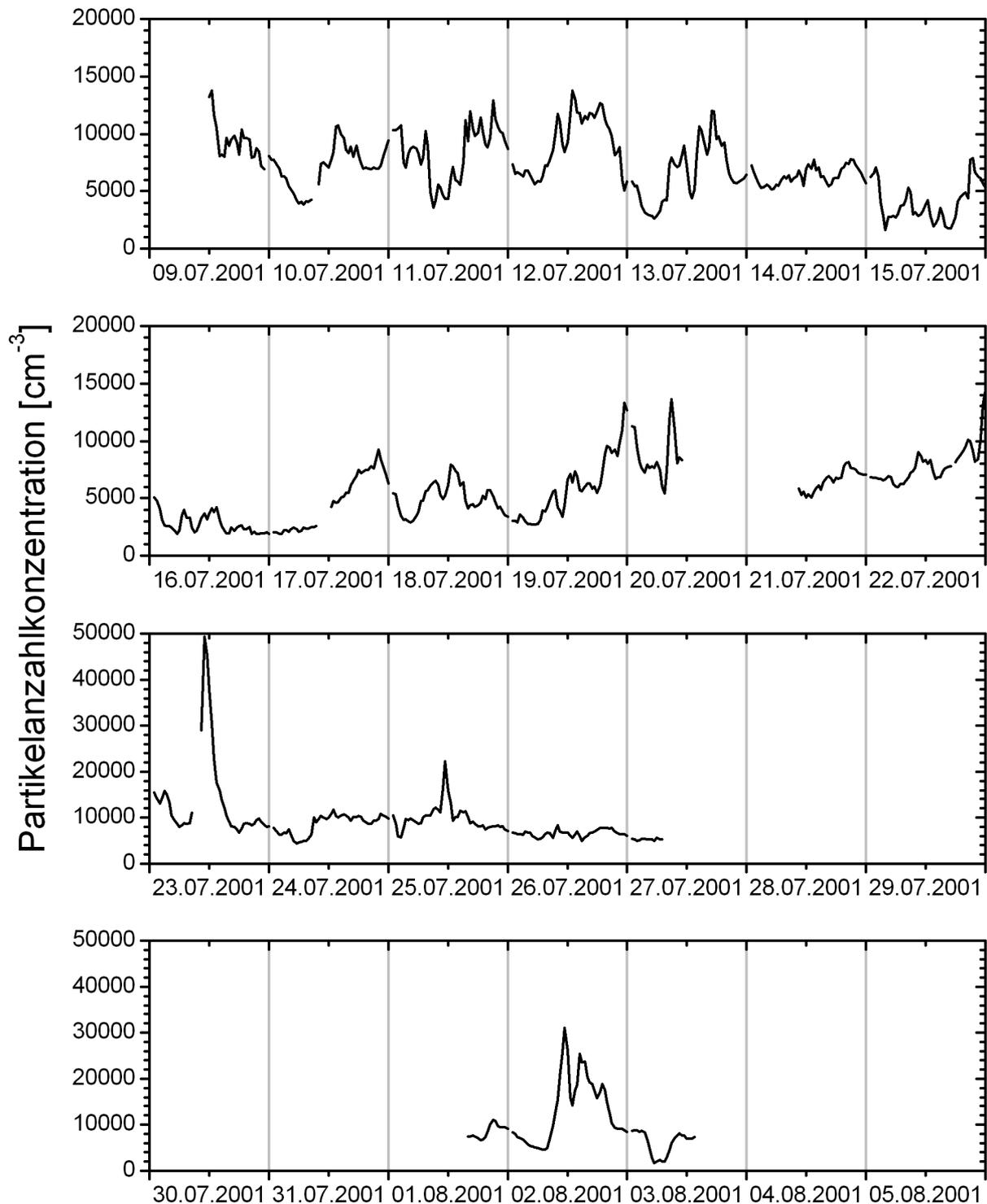
*Fehlende Messwerte sind auf Datenausfall oder unzureichende Datenqualität zurückzuführen.*

**UCPC 3025 während des BEWA-Feldexperiments 2001:**

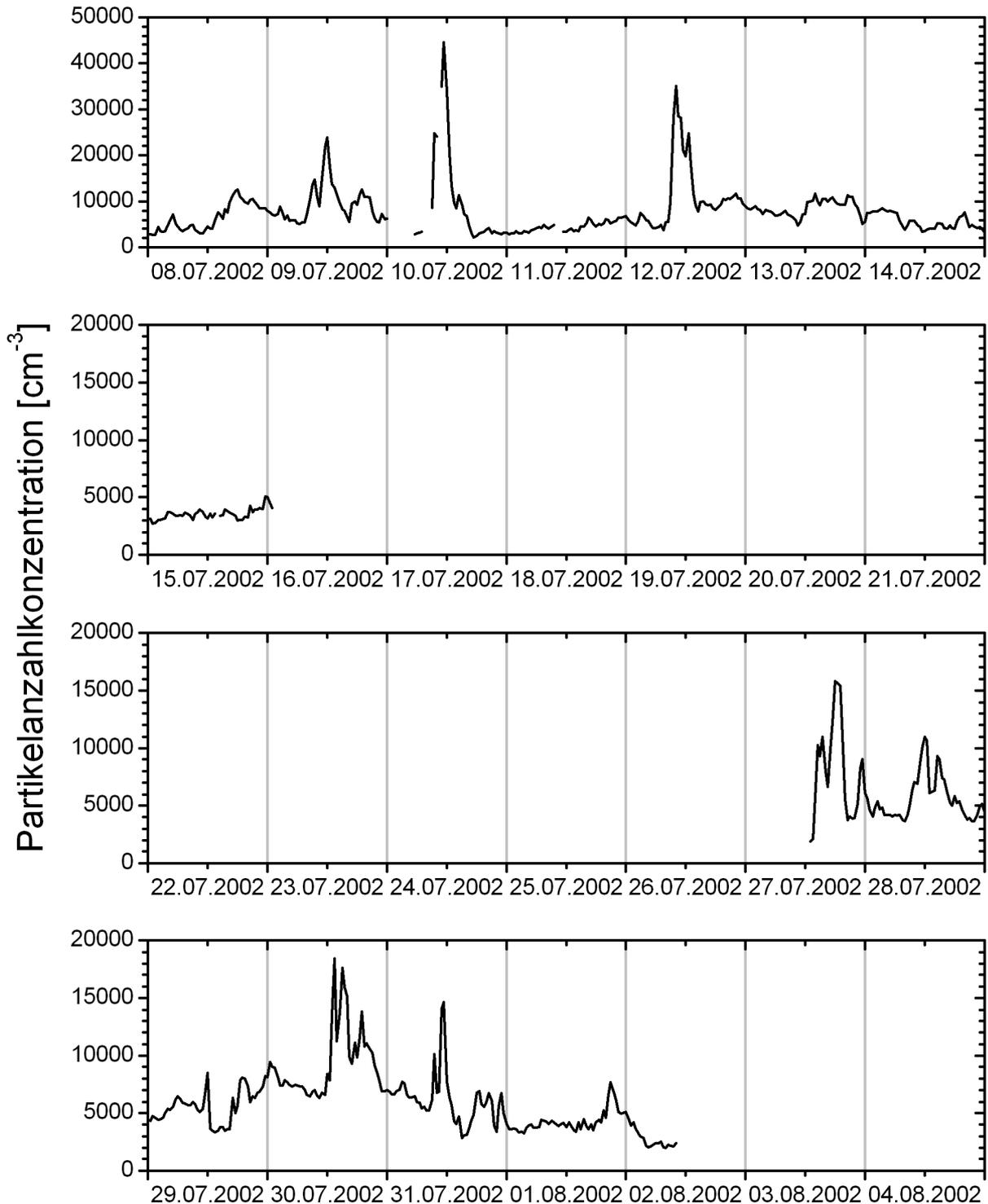
*Fehlende Messwerte sind auf Datenausfall oder unzureichende Datenqualität zurückzuführen.*

**UCPC 3025 während des BEWA-Feldexperiments 2002:**

*Fehlende Messwerte sind auf Datenausfall oder unzureichende Datenqualität zurückzuführen.*

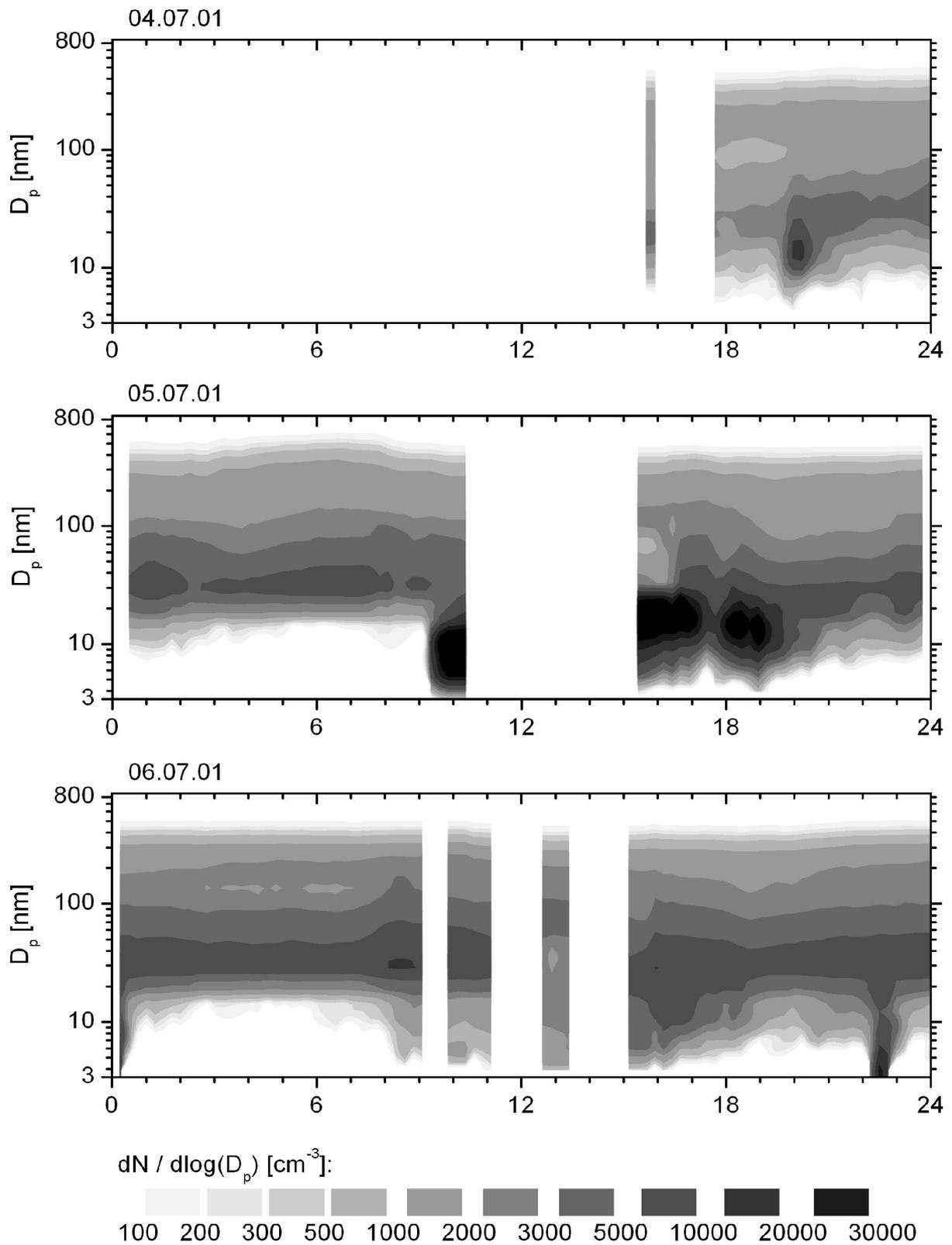
**DMPS-Gesamtkonzentration während des BEWA-Feldexperiments 2001:**

*Fehlende Messwerte sind auf Datenausfall oder unzureichende Datenqualität zurückzuführen.*

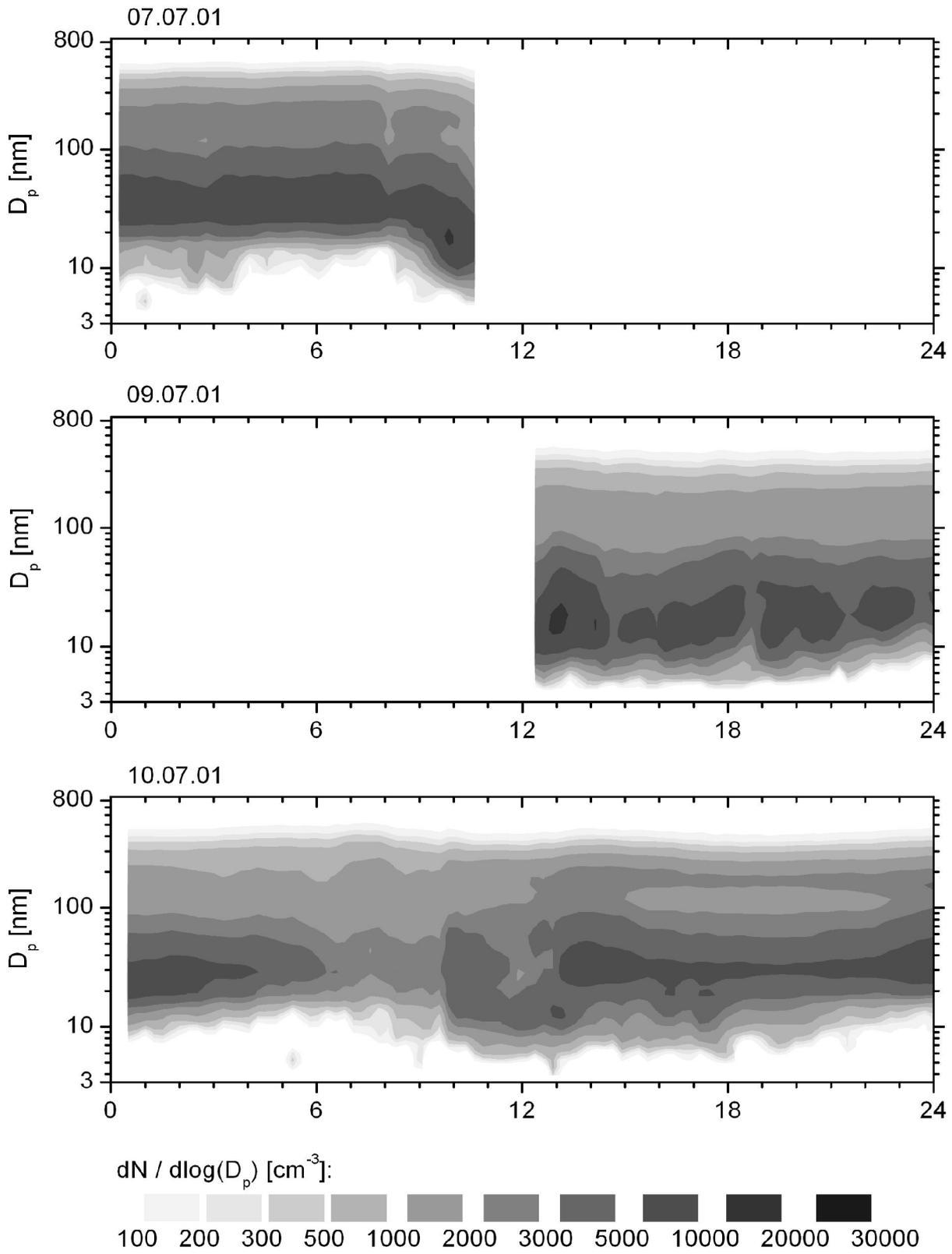
**DMPS-Gesamtkonzentration während des BEWA-Feldexperiments 2002:**

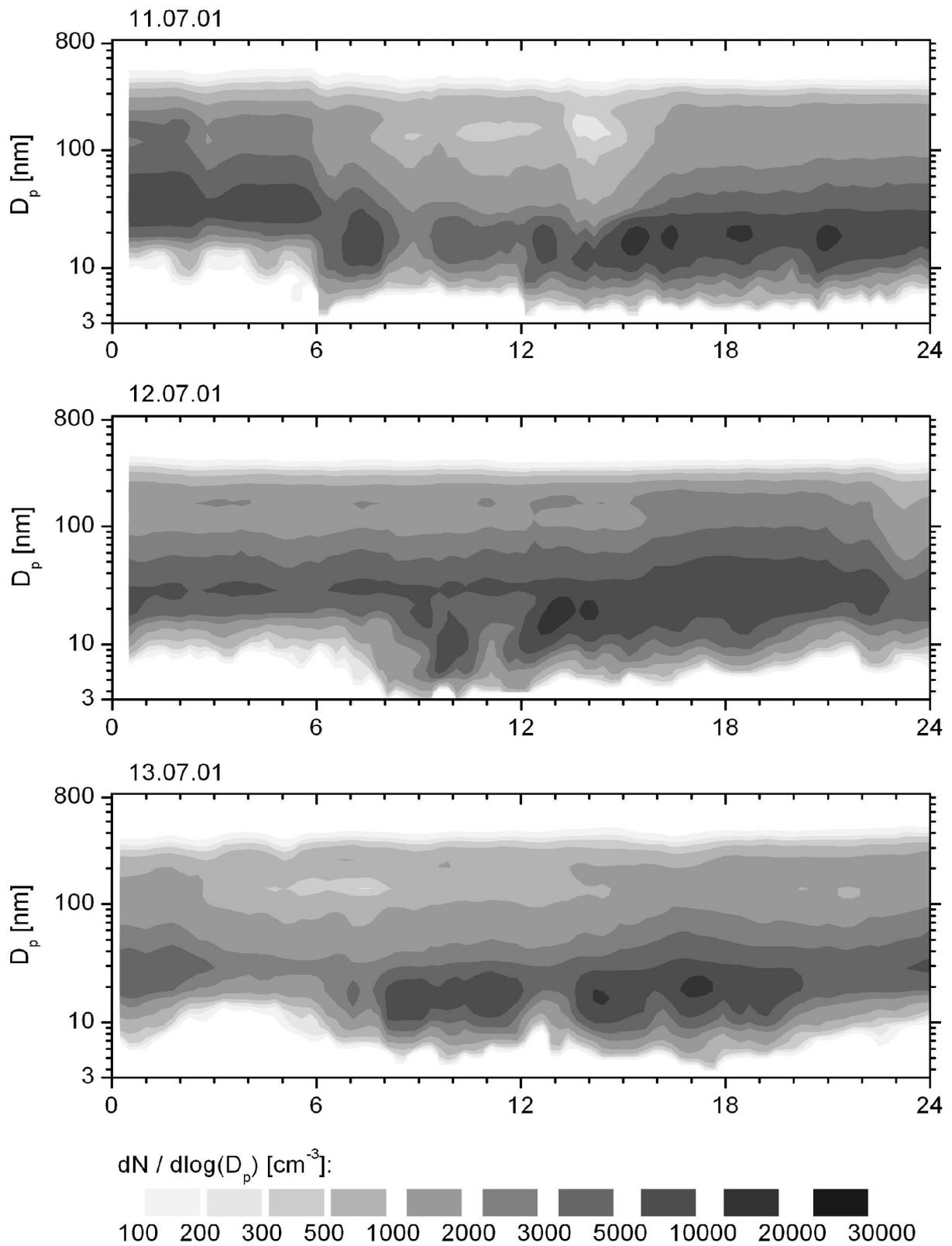
*Fehlende Messwerte sind auf Datenausfall oder unzureichende Datenqualität zurückzuführen.*

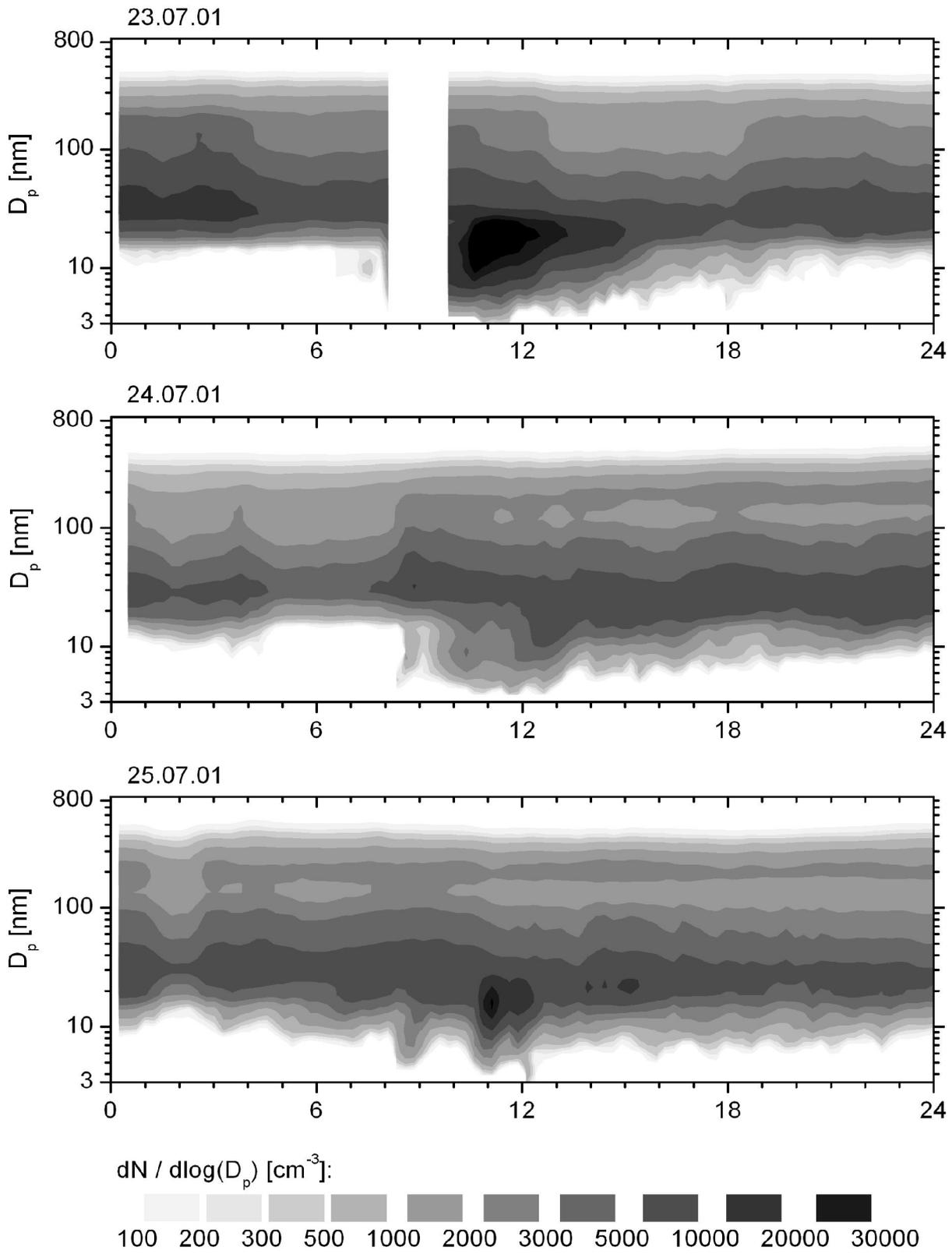
## Anhang D: Entwicklung der Partikelgrößenverteilungen

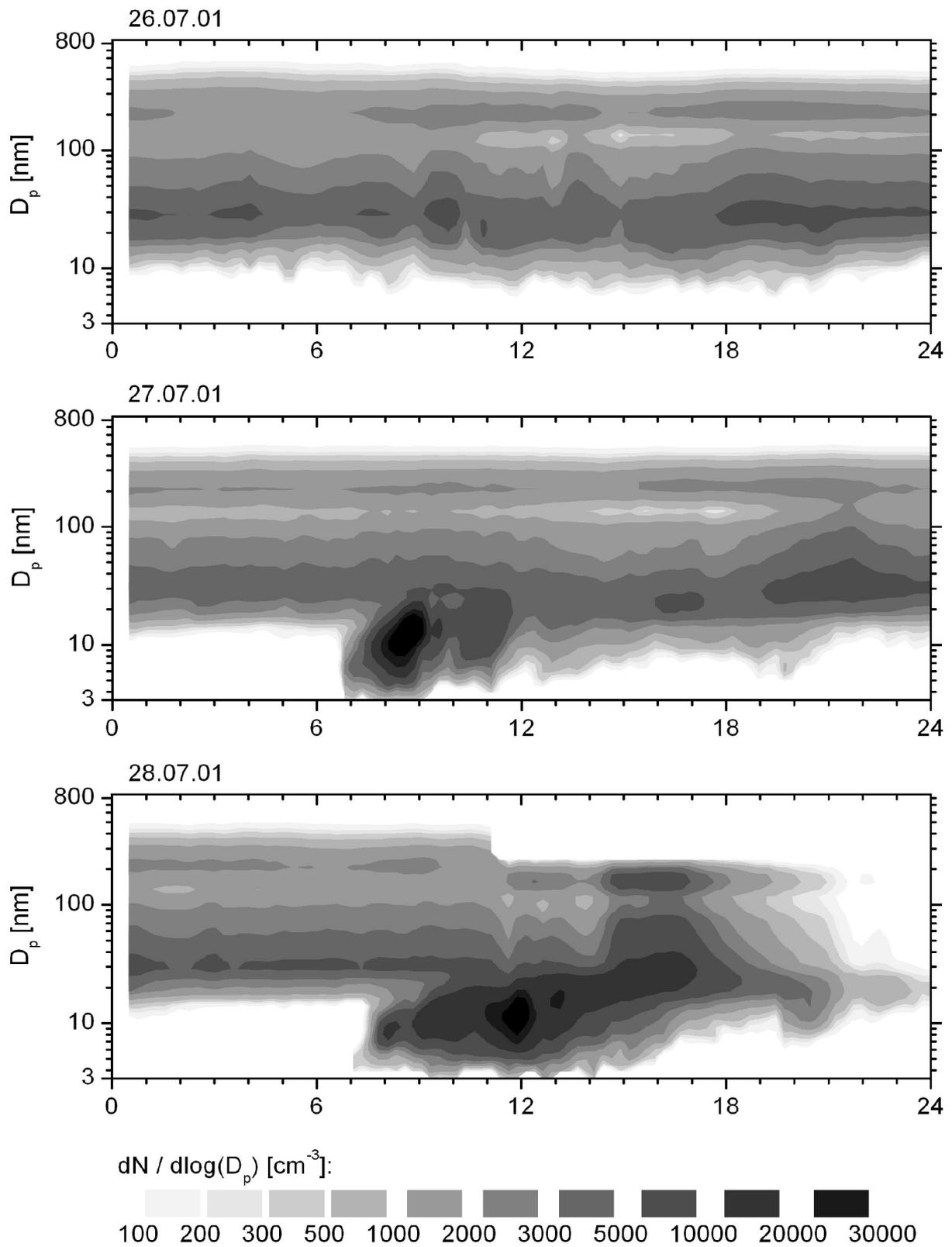


Die Uhrzeiten sind von 0 MEZ bis 24 MEZ angegeben.

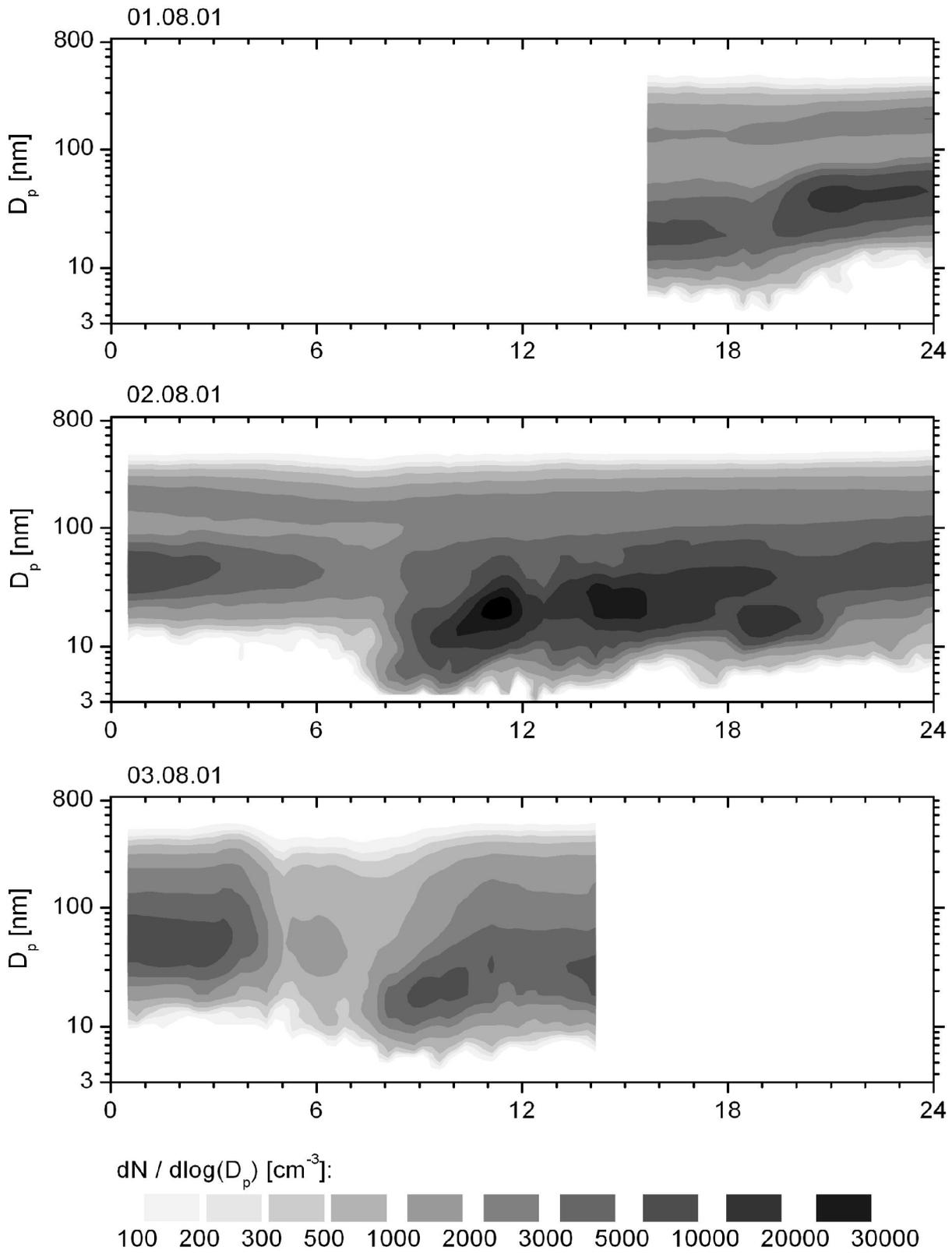


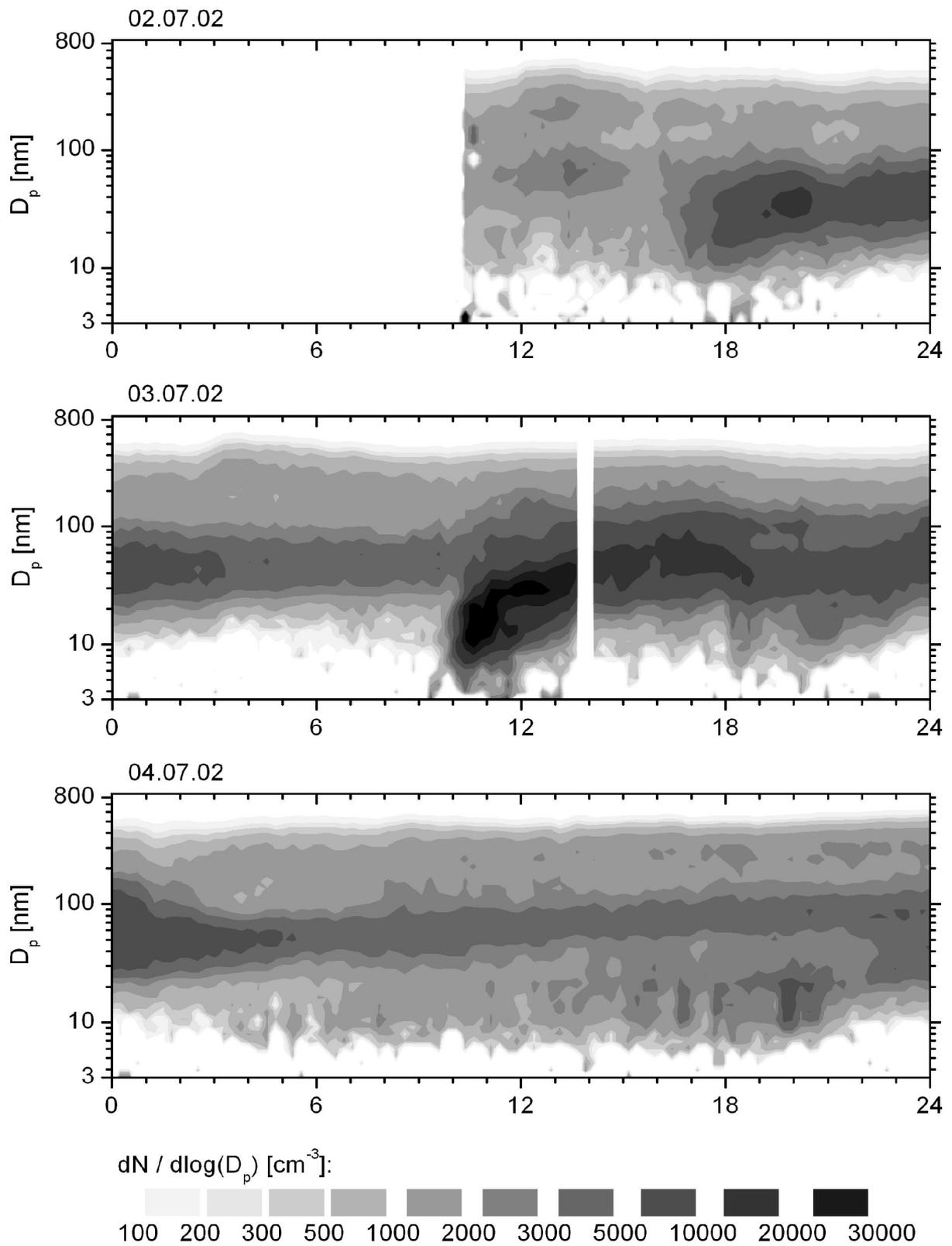


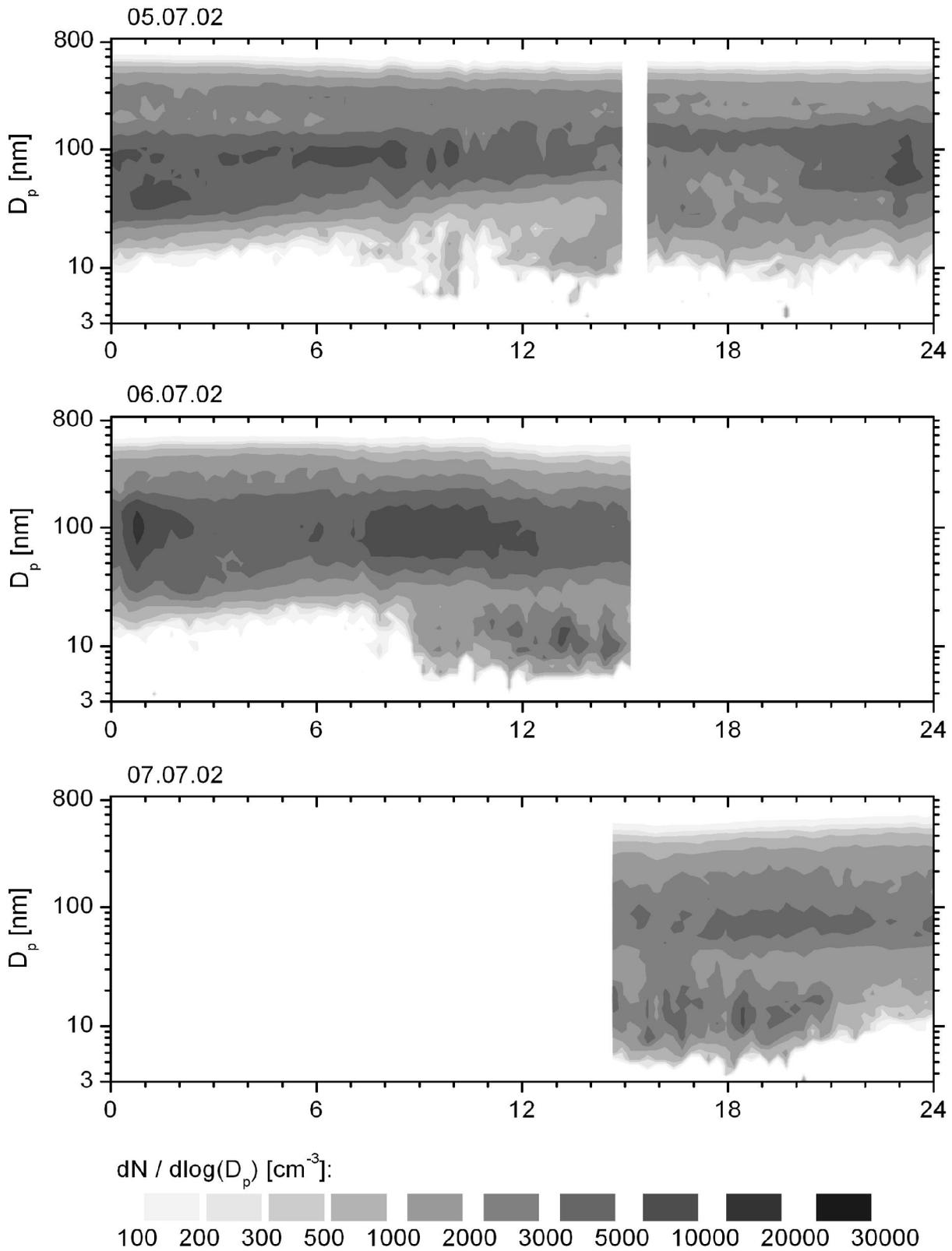


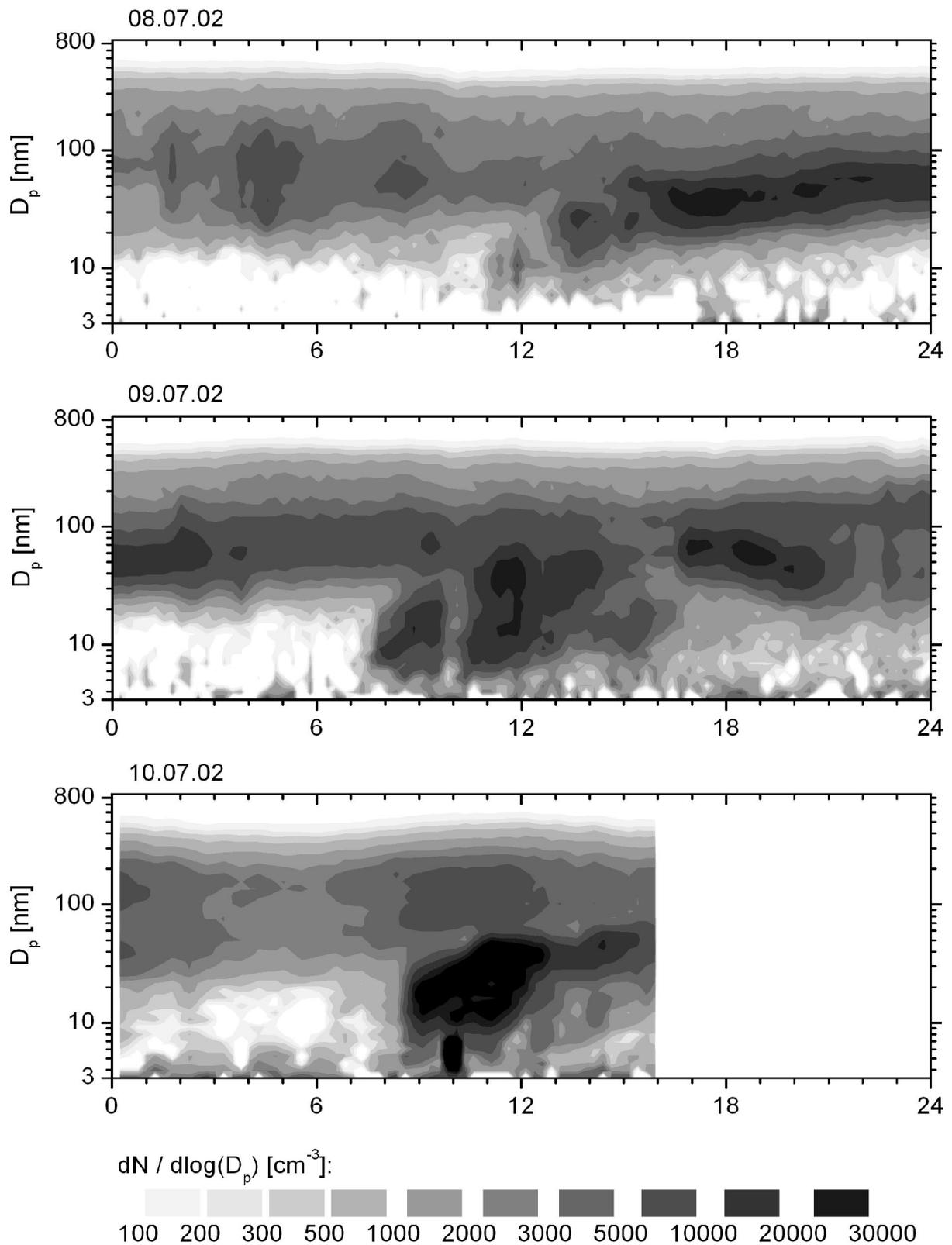


Vom 28.07.01, 11:30 MEZ bis zum 01.08.01, 15:30 MEZ sind die Messungen wegen technischer Probleme (Kap. 2.2.4.3) gestört.

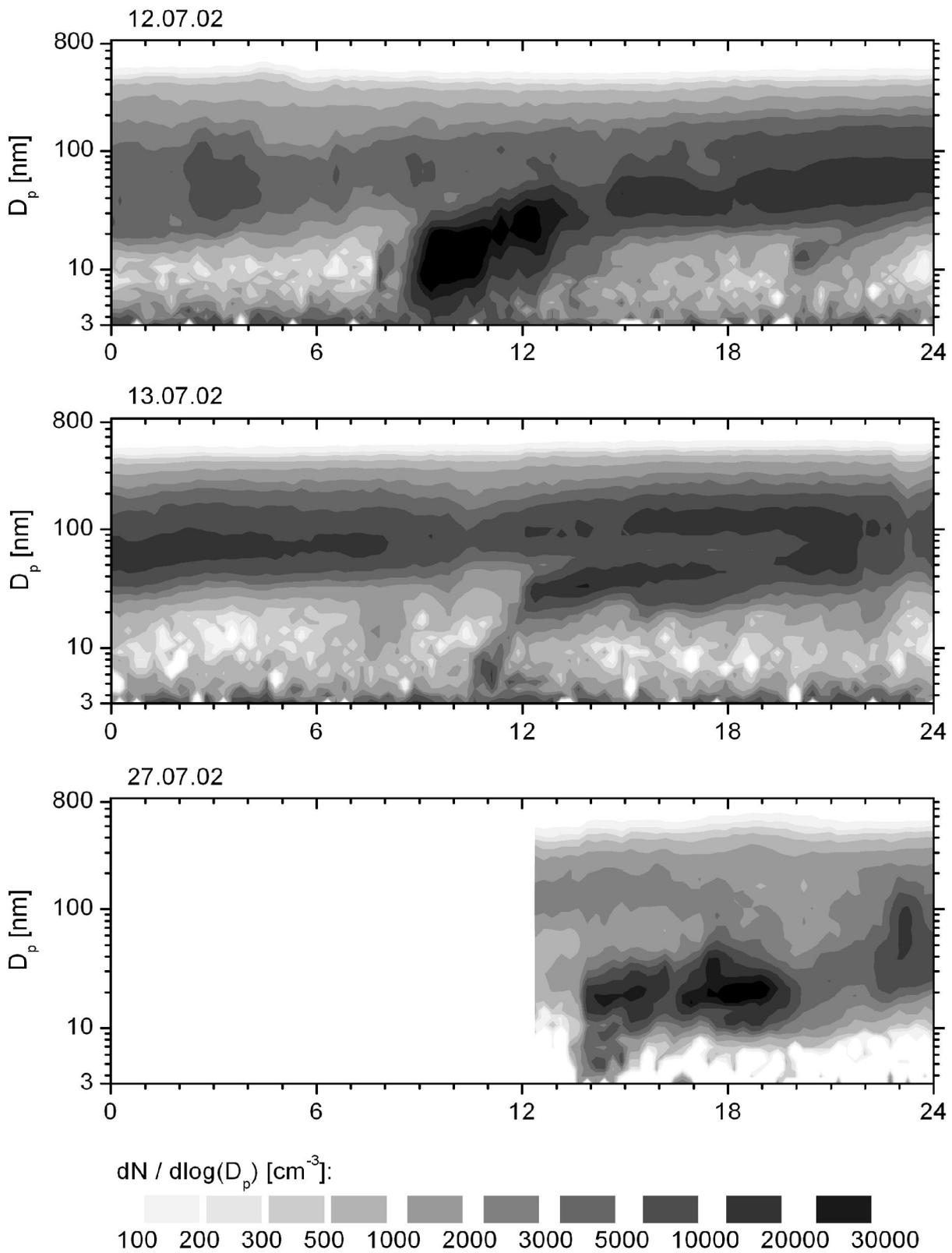




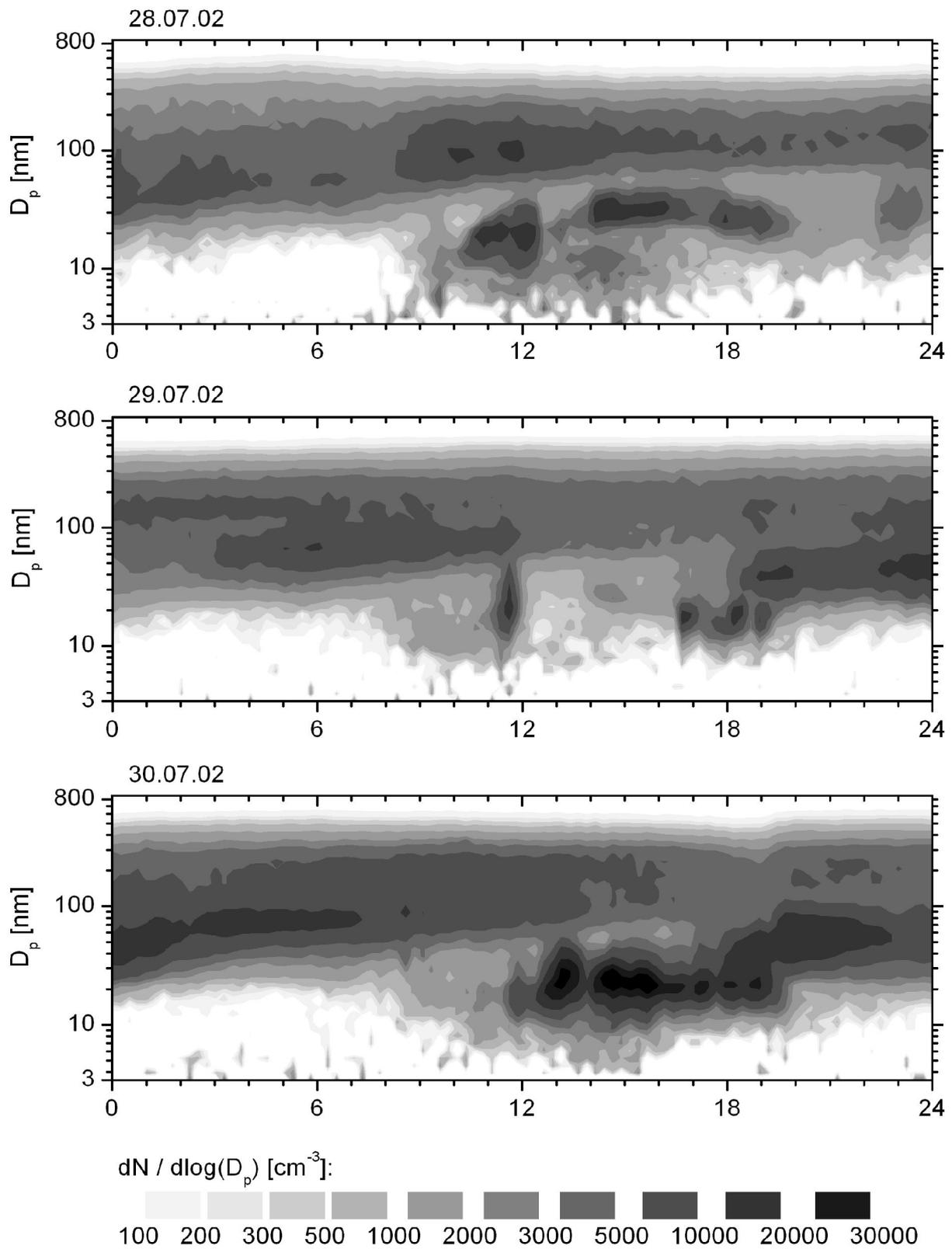




*Vom 09.07.02 bis zum 26.07.02 sind die Messungen wegen technischer Probleme (Kap. 2.2.4.3) teilweise gestört.*

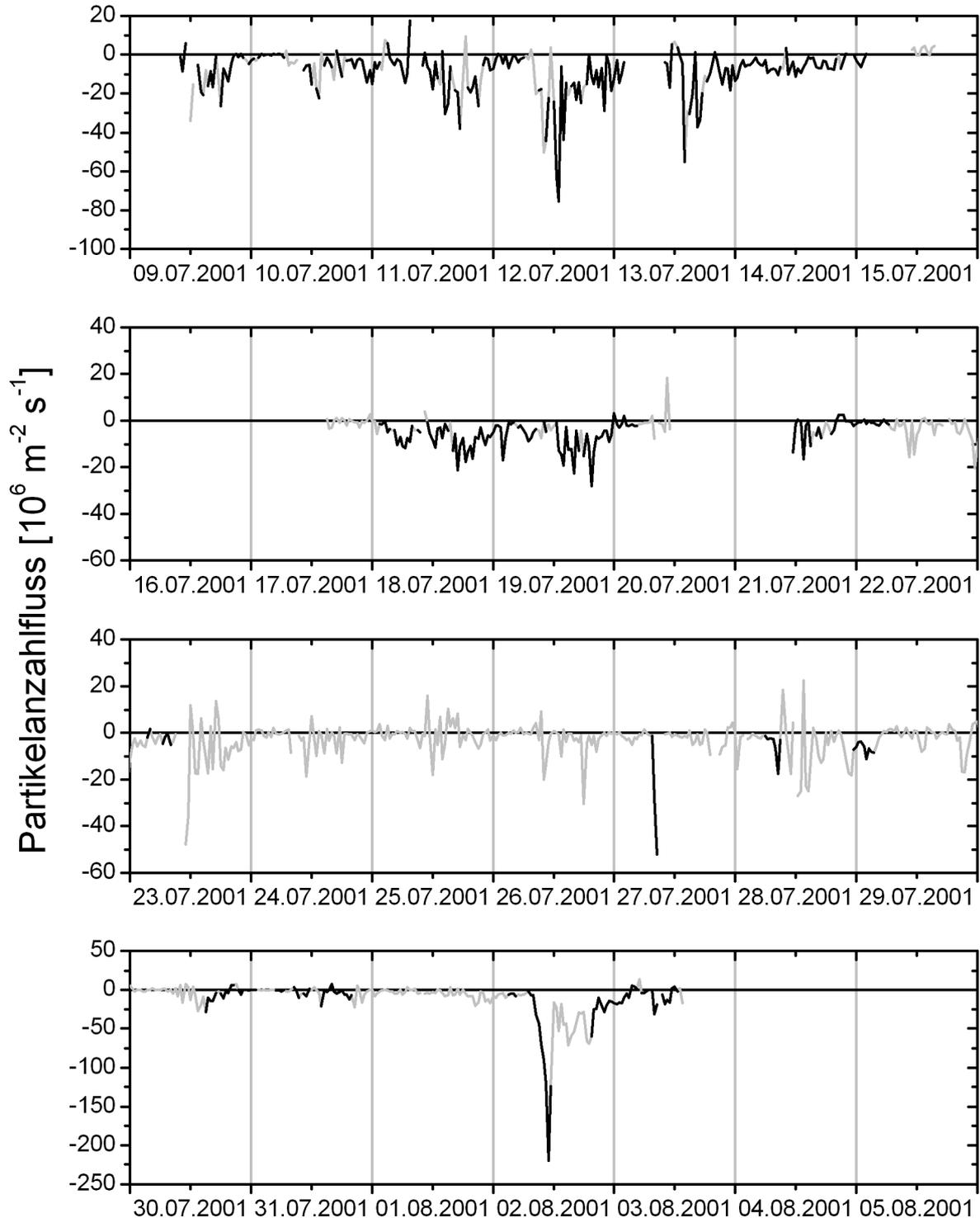


Vom 09.07.02 bis zum 26.07.02 sind die Messungen wegen technischer Probleme (Kap. 2.2.4.3) teilweise gestört.

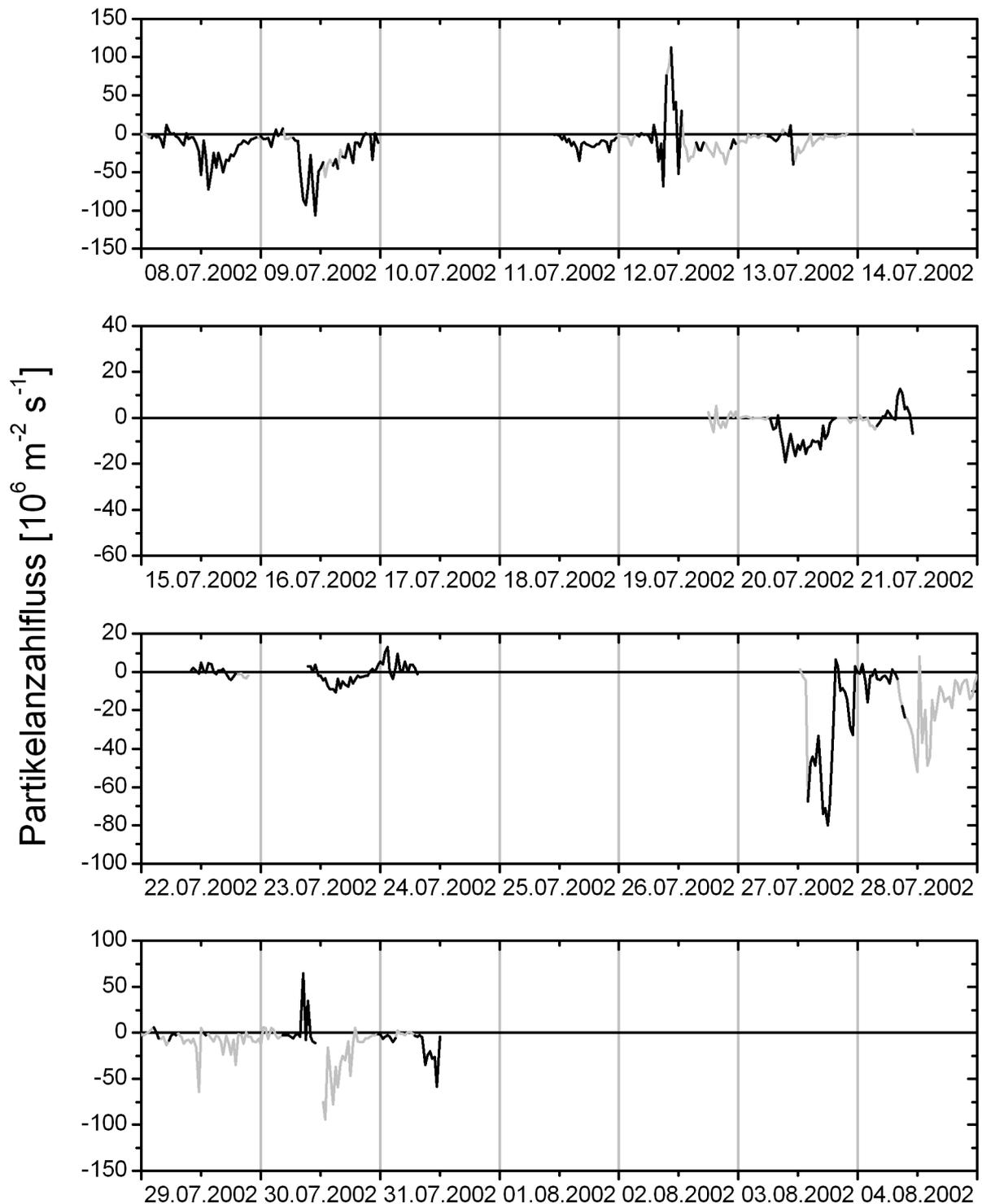


## Anhang E: Partikelanzahlflüsse

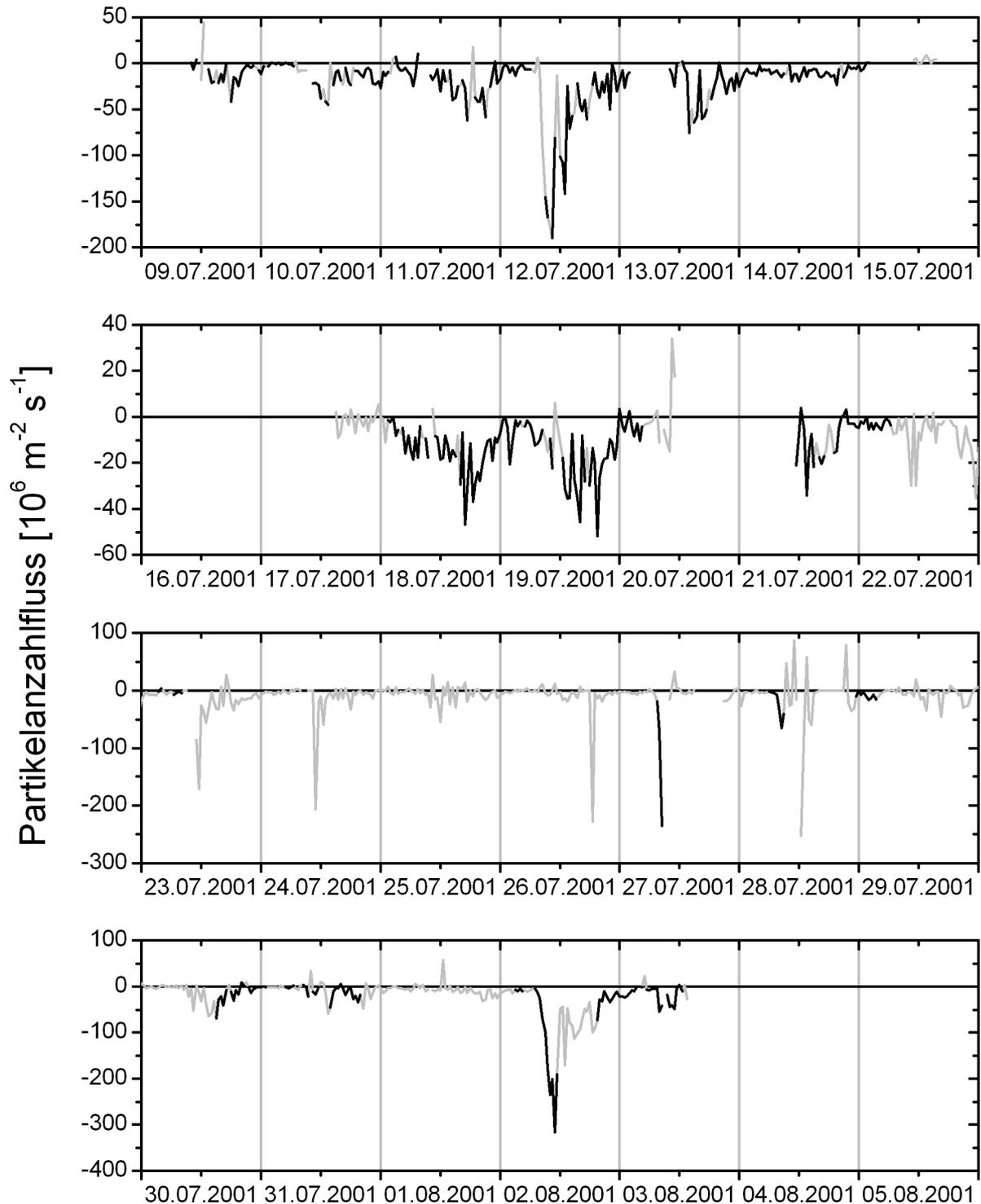
CPC-Fluss während des BEWA-Feldexperiments 2001:



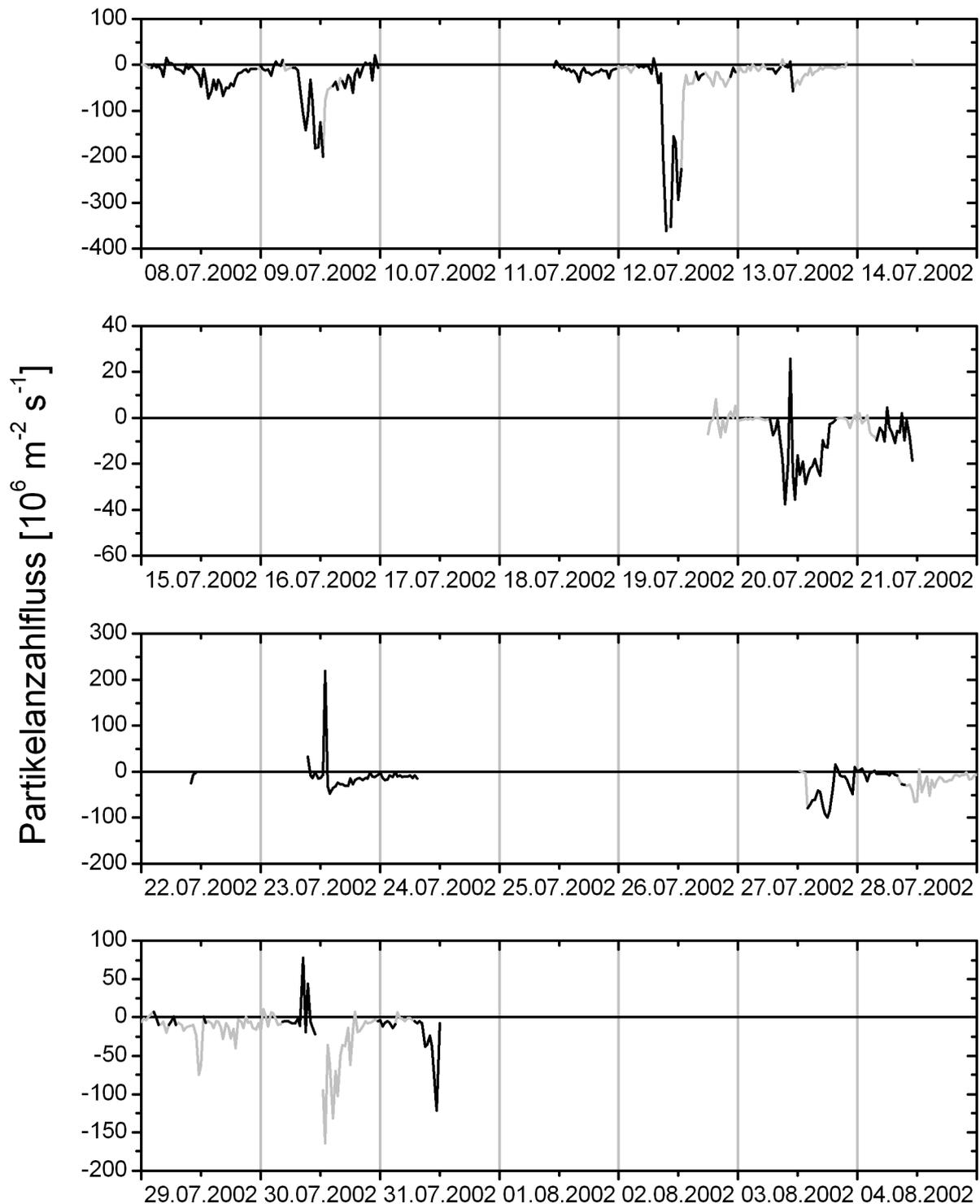
*Schwarz dargestellte Daten sind qualitätsgesichert, grau dargestellte Daten entsprechen nicht den Qualitätskriterien. Fehlende Messwerte sind auf Datenausfall zurückzuführen.*

**CPC-Fluss während des BEWA-Feldexperiments 2002:**

*Schwarz dargestellte Daten sind qualitätsgesichert, grau dargestellte Daten entsprechen nicht den Qualitätskriterien. Fehlende Messwerte sind auf Datenausfall zurückzuführen.*

**UCPC-Fluss während des BEWA-Feldexperiments 2001:**

*Schwarz dargestellte Daten sind qualitätsgesichert, grau dargestellte Daten entsprechen nicht den Qualitätskriterien. Fehlende Messwerte sind auf Datenausfall zurückzuführen.*

**UCPC-Fluss während des BEWA-Feldexperiments 2002:**

*Schwarz dargestellte Daten sind qualitätsgesichert, grau dargestellte Daten entsprechen nicht den Qualitätskriterien. Fehlende Messwerte sind auf Datenausfall zurückzuführen.*



