

	<p>Global Atmosphere Watch</p> <h1 style="margin: 0;">GAW Brief</h1> <h2 style="margin: 0;">des Deutschen Wetterdienstes</h2> <p>Meteorologisches Observatorium Hohenpeißenberg</p>	
www.wmo.ch/web/arep/gaw/gaw_home.html	http://www.dwd.de/de/GAW	
<p>Allgemein Klima Strahlung Treibhausgase Spurengase Aerosol Niederschlag Analysen Trends Ursachen</p>		

Peroxiacetylnitrat - ein wichtiger troposphärischer Spurenstoff

Stefan Gilge, Meteorologisches Observatorium Hohenpeißenberg

Peroxiacetylnitrat (PAN) ist - wie Ozon (O₃) - ein sekundärer Spurenstoff; d.h. er wird nicht direkt emittiert, sondern aus Vorläufersubstanzen, nämlich aus den Oxidationsprodukten atmosphärischer Kohlenwasserstoffe (VOC) und Stickstoffdioxid (NO₂) gebildet. PAN-Senken sind Reaktionen auf Oberflächen und der thermische Zerfall in die Ausgangssubstanzen. Somit hängt die mittlere Lebensdauer stark von der Temperatur ab: Bei -10°C hat PAN eine durchschnittliche Lebensdauer von 14 Tagen, bei 20°C sind es nur noch 1.7 Stunden. Aus dem oben Gesagten wird die Bedeutung von PAN für atmosphärenchemische Prozesse deutlich: Erstens dient es als Indikator für photochemische Prozesse, und zwar besser noch als Ozon, da es ausschließlich in der Troposphäre produziert wird, während O₃ außerdem noch aus der Stratosphäre eingemischt wird. Zweitens kann es bei niedrigen Temperaturen (z.B. in höheren Luftschichten) durch Ferntransport in ansonsten anthropogen unbeeinflusste Gebiete gelangen, bei Absinkbewegung und eintretender Erwärmung zerfallen und so dort Hauptquelle für Ozonvorläufersubstanzen sein. Der Konzentrationsbereich von PAN erstreckt sich von wenigen ppt bis hin zu Werten von über 10 ppb in urbanen Luftmassen.

PAN besitzt eine höhere Toxizität als Ozon. Die beim photochemischen Smog auftretenden Augenreizungen sind oft weniger durch Ozon, als durch PAN und begleitende Spurengase verursacht. Zudem wird PAN als Faktor bei der Hautkrebsentstehung diskutiert. Schadwirkungen bei Pflanzen durch PAN sind gleichfalls belegt. Bestimmte sensible Pflanzenarten können daher zur Bioindikation von PAN eingesetzt werden.

Als Messmethode wird hauptsächlich die Gaschromatographie eingesetzt. Die Genauigkeit der Messungen liegt bei ca. 3% und wurde bei einem umfangreichen Meßmethoden-Vergleich im Sommer 2005 in Boulder, Colorado überprüft. Am Observatorium Hohenpeißenberg liegen seit 2003 validierte PAN-Messungen vor.

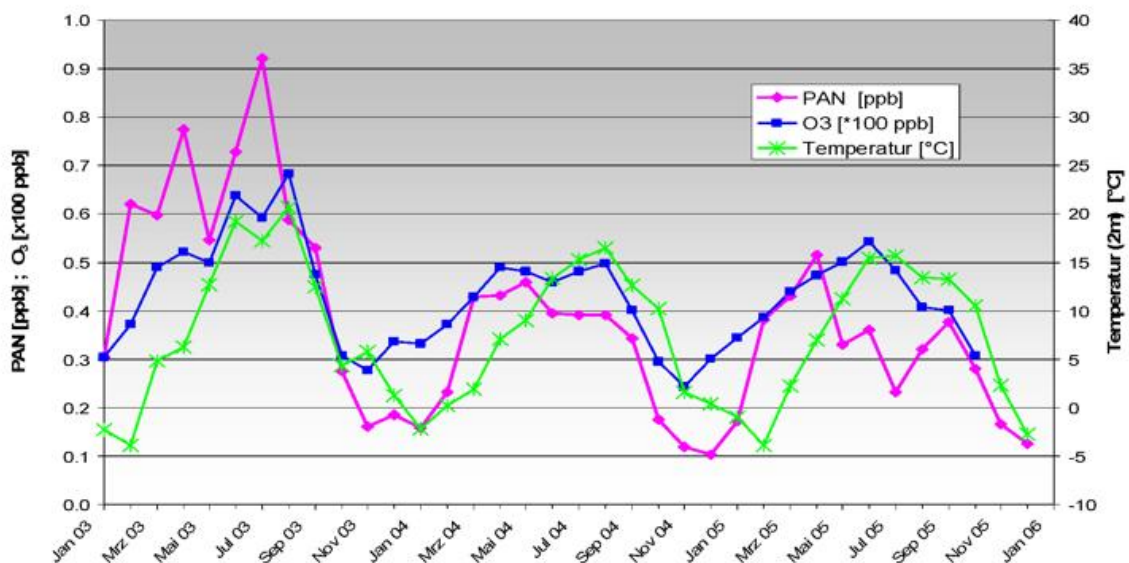


Abb. 1: Zeitreihe von PAN, O₃ und Temp. am MOHp auf Basis von Monatsmittelwerten. Die O₃-Mischungsverhältnisse wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit durch 100 dividiert.

Da PAN analog dem troposphärischen Ozon aus dem photochemischen Kohlenwasserstoffabbau in Gegenwart von Stickoxiden erzeugt wird, sollte es einen ähnlichen Jahresgang aufweisen. Durch die Möglichkeit

des thermischen Zerfalls werden jedoch anders als beim Ozon maximale Mischungsverhältnisse im Frühsommer und nicht im August erwartet. Abbildung 1 zeigt, dass das tatsächlich der Fall ist. Im Sommer 2003 wurden trotz der hohen Temperaturen und der damit reduzierten Lebensdauer von PAN die höchsten Konzentrationen gemessen. Dies bedeutet eine deutlich höhere PAN-Produktion als in den anderen Jahren. Möglicherweise waren in diesem Jahr biogene VOC-Emissionen wegen der hohen Temperaturen stärker als in den anderen Jahren und gleichzeitig die Radikalchemie wegen mehr Strahlung intensiver, was zu den hohen Konzentrationen von PAN und O₃ geführt haben dürfte.

In Abbildung 2 werden die Windrichtungsabhängigkeiten von PAN und Ozon jeweils für Sommer (Juni bis August) und Winter (Dezember bis Februar) miteinander verglichen.

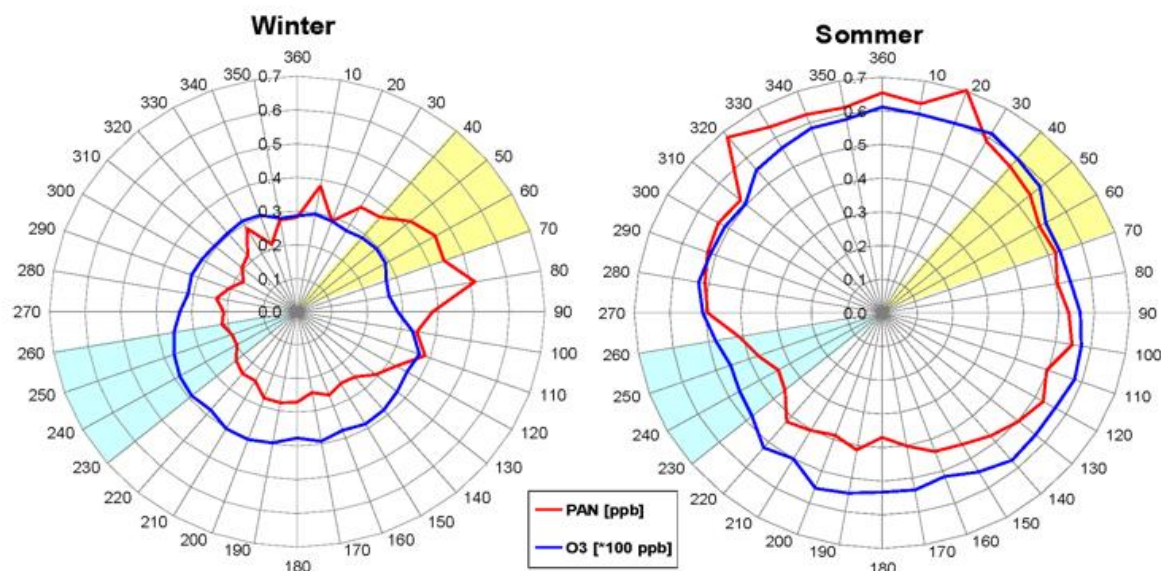


Abb.2: Windrichtungsverteilung von PAN und O₃ am MOHp für Winter und Sommer. Die O₃-Mischungsverhältnisse wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit durch 100 dividiert. Hauptwindrichtungssektoren sind farblich unterlegt.

Der auffälligste Unterschied in der Windrichtungsverteilung von PAN und O₃ ergibt sich im Winter: Während aus dem moderat belasteten Windsektor NE (40° - 70°, "Abluftfahne von München") niedrige O₃-Mischungsverhältnisse vorliegen, zeigt PAN in diesem Sektor die höchsten Konzentrationen. Das hat sowohl luftchemische als auch meteorologische Gründe: Durch anthropogene Emissionen wird Ozon zunächst vermindert, im Winter baut O₃ sich langsamer wieder auf. Winterliche NE-Lagen sind oft mit Strahlung und tiefen Temperaturen verbunden: Das ist ideal für eine PAN-Akkumulation. Aus dem Hauptwindrichtungssektor WSW (230 - 260°, "Reinluftsektor") werden beim PAN mangels Vorläufersubstanzen die niedrigsten Mischungsverhältnisse gemessen, während die ca. 40 ppb beim Ozon dem troposphärischen Hintergrund entsprechen (siehe Ozonbulletin Nr. 75).

Aufgrund der geringen Belastung an anthropogenen Vorläufern im WSW-Sektor ist die Ozonkonzentration im Sommer gegenüber den Winterwerten nur leicht erhöht. Die PAN-Werte in diesem Sektor sind ebenfalls die niedrigsten, gegenüber dem Winter jedoch deutlich höher. Bei Wind aus hauptsächlich südlicher Richtung, was allerdings selten vorkommt, ist O₃ relativ höher als PAN: Das deutet entweder auf einen anderen Produktionsweg oder auf andere meteorologische Bedingungen (z.B. effektive photochemische Produktion südlich der Alpen, aber schneller Abbau von PAN durch hohe Temperaturen) hin. Aus dem zweithäufigsten Windrichtungssektor NE zeigten O₃ wie PAN erhöhte Werte durch Produktion aus anthropogenen Vorläufern, die höchsten PAN-Werte werden jedoch aus den (seltenen) nördlichen Windrichtungen beobachtet. Aus diesen Sektoren erreichen Luftmassen den Messort, die schon vor längerer Zeit (Ferntransport) anthropogener Beeinflussung ausgesetzt waren (NO₂-Werte sind niedrig, CO-Werte erhöht).

Wie hier am Beispiel des PAN gezeigt, können durch den Vergleich von Spurengasen mit unterschiedlichen Eigenschaften die an den Messort antransportierten Luftmassen genauer analysiert werden, als nur durch eine Komponente. Die Bandbreite der Messungen am Hohenpeissenberg ist somit ein wertvolles Potential für Modellrechnungen und deren Validierung. Das ist zukünftig für die verbesserte Wettervorhersage und die chemische Wettervorhersage mit Luftqualitätswarnungen durch GEMS (s. GAW-Brief 30) und auch für die Bewertung der sogenannten "transboundary air-pollution" und den daran gekoppelten künftigen Emissionshandel von großer Wichtigkeit.