

Gasförmige Schwefelsäure und ihre Rolle bei der Bildung von Aerosol

Schwefelsäure in der Atmosphäre war bis in die 90er Jahre Hauptverursacher des sauren Regens und damit im Fokus der Waldschadensforschung und der Boden- und Gewässer-Ökologie. Infolge von Emissionsminderungsmaßnahmen reduzierten sich die Schwefeldioxid (SO_2 , Vorläufer der Schwefelsäure) -Konzentrationen in der Atmosphäre drastisch (Faktor 5-10 gegenüber den 80er Jahren in Mitteleuropa), bis sie am Hohenpeißenberg im Jahre 2000 ein Zwischenminimum von ca. 0.2 ppb erreichten (im Vergleich zu 0.5 ppb in 1995). Seit 2000 stiegen die Werte wieder leicht und blieben auf einem Niveau von 0.2 bis 0.3 ppb (s. GAW Briefe 23: „Trendumkehr beim Schwefeldioxid?“ und 31: „Nehmen Luftverunreinigungen wieder zu?“), bevor sie in jüngster Zeit erneut abnahmen. Damit wurde die Bedeutung von Schwefelsäure für die Versauerung des Niederschlags sukzessive geringer und die Salpetersäure, die aus der Oxidation von Stickoxiden in der Atmosphäre entsteht, ist heute der wichtigste Bestandteil des sauren Regens. Inzwischen ist jedoch eine andere, für die Luftqualität gravierende Rolle der Schwefelsäure in der Atmosphäre besser verstanden: Schwefelsäure bildet die Keime für neue Partikel. Nach derzeitigem Wissen gehen erhebliche Anteile des Aerosols, das sogenannte sekundäre Aerosol, auf die Partikelneubildung aus Gasmolekülen zurück (Merikanto et al., 2010; Reddington et al., 2011).

Gasförmige Schwefelsäure entsteht beim photochemischen Abbau von SO_2 in der Atmosphäre durch die Reaktion mit OH-Radikalen: $\text{OH} + \text{SO}_2 \rightarrow \dots \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$. Am Observatorium Hohenpeißenberg werden seit Ende

der 90er Jahre kontinuierlich OH-Radikale und gasförmige Schwefelsäure mit einem CIMS Gerät (Chemical Ionization Mass Spectrometer) gemessen (Berresheim et al., 2000, Plass-Dülmer et al., 2011). Zusammen mit umfassenden Spurengas- und Aerosolparametermessungen am selben Ort (GAW-Globalstation) entstand ein weltweit herausragender Datensatz, der neben Daten aus Messkampagnen entscheidende Grund-

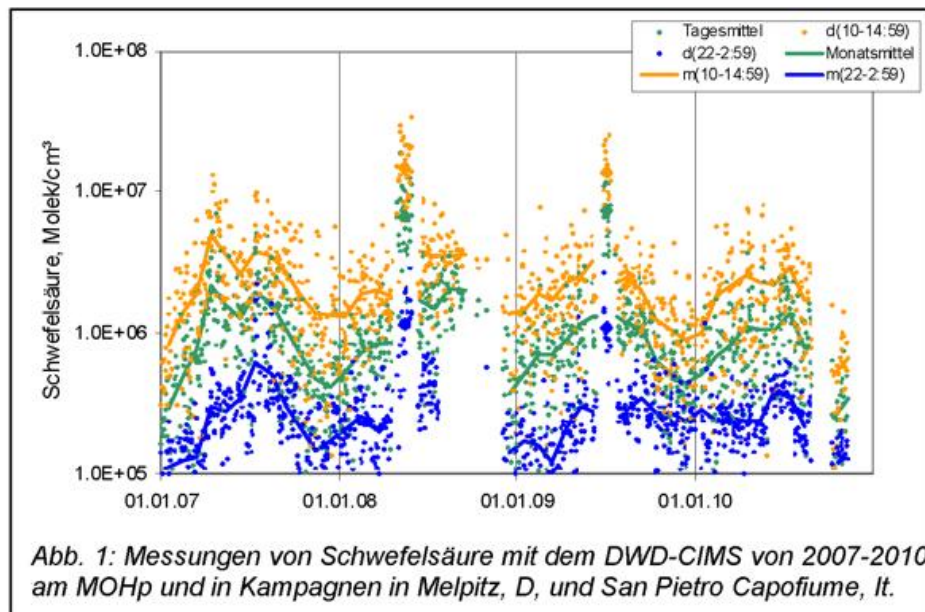


Abb. 1: Messungen von Schwefelsäure mit dem DWD-CIMS von 2007-2010 am MOHp und in Kampagnen in Melpitz, D, und San Pietro Capofiume, It.

lage für das Studium und ein besseres Verständnis atmosphärischer Prozesse ist. In Abb. 1 sind Zeitreihen der Schwefelsäurekonzentration von 2007-2010 dargestellt. Neben den Zeitreihen vom Hohenpeißenberg mit Maxima im Sommer und Minima im Winter (typische Tag-/Nachtwerte von $3 \cdot 10^6 / 4 \cdot 10^5$ im Sommer und $1 \cdot 10^6 / 1 \cdot 10^5$ Moleküle/ cm^3 im Winter) sind auch die Daten von zwei Messkampagnen eingezeichnet: im Mai 2008 war das DWD-Messgerät in Melpitz (bei Leipzig), und im Juni/Juli 2009 in San Pietro Capofiume (bei Bologna) im Einsatz. An beiden Standorten wurden deutlich höhere Werte von tagsüber oft mehr als $1 \cdot 10^7$ Moleküle/ cm^3 gemessen, die im Falle von Melpitz auf erhöhte SO_2 -Konzentrationen und im Falle von San Pietro Capofiume auf sowohl erhöhte SO_2 - als auch erhöhte OH-Konzentrationen relativ zu Hohenpeißenberger Messungen zurückzuführen waren (s.a. Plass-Dülmer et al., 2011).

Die Rolle der Schwefelsäure für die Neubildung von Partikeln lässt sich gut an Abbildung 2 verdeutlichen (Paasonen et al., 2009). Hier sind die Tagesgänge von Schwefelsäure (blau) und ultrafeinen Partikeln (3-6 nm Durchmesser, rot) dargestellt, wobei die 3-6 nm-Partikelkonzentrationen den Schwefelsäurekonzentrationen mit einem leichten Zeitversatz folgen (für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Schwefelsäurekonzentrationen umskaliert). Nach derzeitigem Verständnis bilden die Schwefelsäuremoleküle mit Wasser, weiteren Säure-, Basen- und organischen Molekülen „Cluster“, also Molekülagglomerate, die bei geeigneten Bedingungen weiter wachsen, bis sie im Bereich der nm-Partikel „sichtbar“ werden. Solche Studien wurden bereits Ende der 90er Jahre u. a. am Hohenpeißenberg durchgeführt (Birmili et al., 2003). Durch Verbesserungen bei den Partikelmessungen, Laboruntersuchungen und auch durch die inzwischen verfügbaren Datensätze von mehreren Feldmessungen bei verschiedenen chemischen und meteorologischen Bedingungen entstand folgendes Gesamtbild:

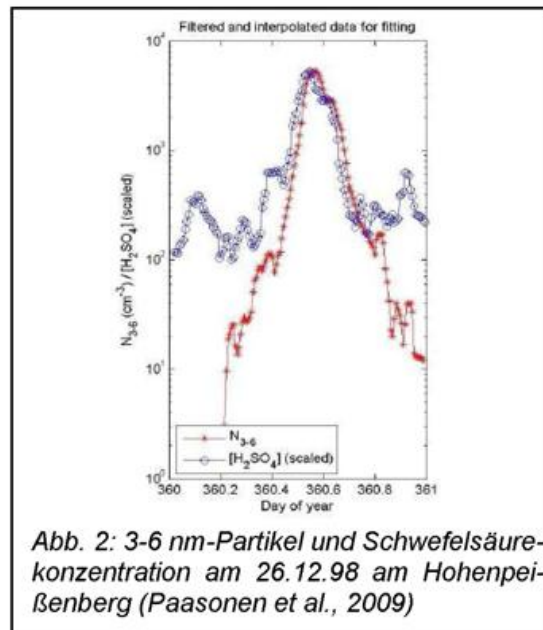


Abb. 2: 3-6 nm-Partikel und Schwefelsäurekonzentration am 26.12.98 am Hohenpeißenberg (Paasonen et al., 2009)

Die Partikel-Neubildungsraten der 2-nm-Partikel zeigen klar eine Zunahme mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration (Abb. 3). Den unteren Konzentrationsbereich decken die „Reinluft“-Messungen im ländlichen Finnland (Hyytiälä) bzw. Hohenpeißenberg ab, der Melpitz-Datensatz schließt sich mit höheren Konzentrationen an (deckt sich mit San Pietro Capofiume Daten, nicht gezeigt) und die Laborstudien vom IFT-Leipzig ergänzen das Bild zu noch höheren Konzentrationen hin (Kerminen et al., 2010). Neben dem deutlichen Zusammenhang steckt aber auch eine erhebliche Variabilität in den Datensätzen, d.h. es gibt viele andere, z.T. unverstandene Faktoren. Das aktuelle Verständnis geht von Schwefelsäuremolekülen (mitunter auch organischen Molekülen) als Keimen für die Partikelneubildung aus und einem Partikelwachstum, das stark durch organische Verbindungen bestimmt ist. Modellstudien zeigen einen Einfluss dieser Partikelneubildung auf Strahlungshaushalt und Klima (Merikanto et al., 2010). Im Sinne dieser Erkenntnisse sollten Entscheidungen, die SO₂-Messungen wegen der geringeren Bedeutung für den sauren Regen zu reduzieren, neu überdacht werden.

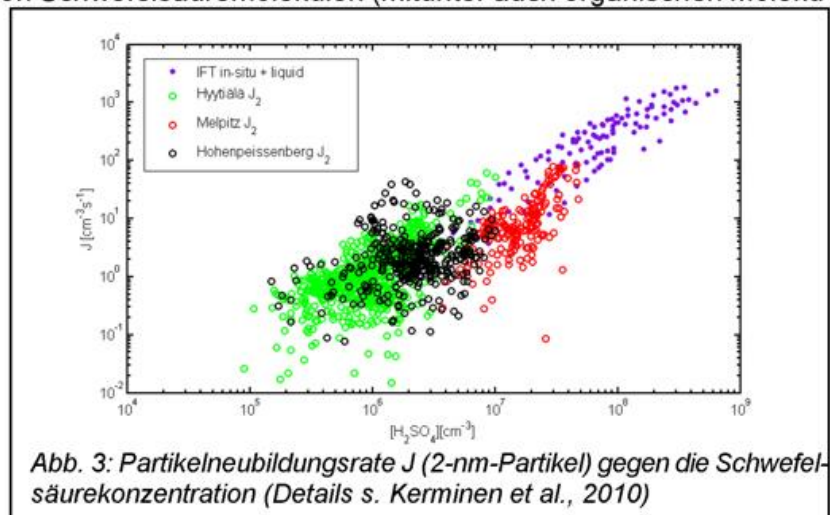


Abb. 3: Partikelneubildungsrate J (2-nm-Partikel) gegen die Schwefelsäurekonzentration (Details s. Kerminen et al., 2010)

Das Verständnis der Partikel-

bildung sowie deren Klimawirksamkeit und vieler weiterer Aerosolprozesse wurden im Rahmen des EU-FP6 Projektes EUCAARI entscheidend weiterentwickelt (Kulmala et al., 2011) und einige der Hohenpeißenberger Messungen wurden mit EUCAARI-Mitteln unterstützt.

Referenzen:

- Berresheim et al., *Int. J. Mass Spectrom.* 202, 91-109, 2000.
 Birmili et al., *Atmos. Chem. Phys.* 3, 361-376, 2003.
 Kerminen et al., *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10829-10848, doi: 10.5194/acp-10-10829-2010, 2010.
 Kulmala et al., *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 11, 17941-18160, 2011.
 Paasonen et al., *Boreal Env. Res.* 14: 616–629, 2009.
 Plass-Dülmer et al., http://presentations.copernicus.org/EGU2011-11691_presentation.ppt, 2011.
 Reddington et al., *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 11, 18249-18318, 2011
 Merikanto et al., *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 695-705, 2010.

christian.plass-duelmer@dwd.de