

Abschlußbericht

zum

Projekt : 07 AF 221/4 im Rahmen des Förderschwerpunktes „Atmosphärisches
Aerosol“
(AFS) des BMBF

Wolken - eine Quelle für HNO_2 ?

Karin Acker

und D. Möller, R. Auel, W. Wieprecht, J. Hofmeister, D. Kalaß



Brandenburgische Technische Universität Cottbus

Brandenburgische Technische Universität Cottbus
Lehrstuhl für Luftchemie und Luftreinhaltung

Inhaltsverzeichnis

Aufgabenstellung	3
Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
Planung und Ablauf des Vorhabens	3
Wissenschaftlich-technischer Stand / Fachliteratur	4
Zusammenarbeit mit anderen Stellen	4
Eingehende Darstellung der erzielten Ergebnisse	5
Reaktive atmosphärische Spurenstoffe: HNO₂ und HNO₃	5
Probenahme und Analyse reaktiver Spurenstoffe	11
Realisierung des Meßaufbaus	13
Überprüfung der Sammeleffizienz des Naßdenuders	16
Aufbau HNO₃ Kalibriereinheit	16
HNO₂ Quelle	17
Feldmessungen am Brocken	19
Brockenexperimente	21
Fallstudie 7./8. Oktober 1998	22
Brockenexperiment, 1999	28
Feldmessungen in Melpitz	33
Dampfkammer zur Erfassung von Nitrit am Aerosol	36
Denuder- und DOAS Messungen im Vergleich	37
Zusammenfassung	37
Literatur	40
Danksagung	43

Aufgabenstellung

Ziel des Projektes war der feldexperimentelle Nachweis der heterogenen Bildung von salpetriger Säure an Wolkentropfen als einem weiteren Reaktionsort in der Atmosphäre neben Aerosol und der Erdoberfläche und die Gewinnung neuer Erkenntnisse zum Einfluß heterogener Prozesse auf die atmosphärische Oxidationskapazität.

Im Einzelnen sollten folgende Arbeitsziele innerhalb des Vorhabens verwirklicht werden:

- Aufbau, Testung und Einsatz eines Probenahmesystems zur Erfassung atmosphärischer Konzentrationen von HNO_2 bzw. Nitrit
- Sammlung von Wolkenwasser mit hoher Zeitauflösung und Analyse auf Nitrit und pH-Wert vor Ort sowie auf chemische Hauptkomponenten
- Gleichzeitige Messung von O_3 , NO , NO_2 , NO_y , HNO_2 , HNO_3 in der interstitiellen Phase
- Physikalische Charakterisierung der Wolke (Flüssigwassergehalt (LWC), Tropfengrößenverteilung, Wolkenbasishöhe, Wolkentyp) zur Abschätzung des „Reaktionsraumes“ heterogener Prozesse und Analyse des Transportweges
- Messung der o.g. Gase und des Aerosols in der wolkenfreien Zeit, um einen Vergleich sowohl zur Reservoirverteilung als auch zur Gesamtmasse an N(III) und N(V) mit Wolken zu erreichen.

Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die AG Luftchemie der BTU Cottbus betreibt seit 1992 eine wolkenchemische Meßstation auf dem Brocken im Harz (1142 m über NN; 10.67°E, 51.80°N) und hat umfangreiche Erfahrungen bezüglich der geplanten Probenahme und Analytik und dem Einsatz modernster Meßtechnik zur Trennung, Konzentrierung und Bestimmung reaktiver Spurenstoffe.

Der Brocken eignet sich hervorragend zum Studium der heterogenen HNO_2 -Bildung in Wolken infolge der hohen Wolkenhäufigkeit und der bereits bestehenden Infrastruktur in Form einer Meßplattform bei 1142 m über NN. Auf einem Meßfeld in Schierke (612 m über NN) am Fuße des Brocken werden unter anderem Messungen zur Wolkenbasishöhe ausgeführt.

Planung und Ablauf des Vorhabens

Zunächst erfolgten Laborexperimente und Tests zur Realisierung einer geeigneten Probenahmeapparatur für reaktive Spurengase und zur Nitritanalytik

Diskussionen zur Versuchsplanung gab es mit Kollegen aus Österreich und der Schweiz, die zur Bestimmung atmosphärischer Spurenstoffe die Wetdenuder-Mistchamber-Technik einsetzen.

Im Herbst 1998 fand das erste Experiment zur Untersuchung der HNO_2 -Bildung in Wolken auf dem Brocken statt. Das zweite Brocken-Experiment wurde gemäß Zeitplan im Sommer 1999 durchgeführt.

Anstelle der geplanten Teilnahme am Berlioz-Experiment im Sommer 1998 – der Versuchsaufbau war zu diesem Zeitpunkt noch unvollständig – nahmen wir im April 2000 im

Rahmen von EUROTRAC-2 erfolgreich an dem Feldexperiment Intercomp 2000 auf dem Meßfeld in Melpitz bei Leipzig teil.

Wissenschaftlich-technischer Stand / Fachliteratur

Zur Erfassung und Trennung von Gas- und Aerosolkomponenten reaktiver Spurenstoffe hat sich der Einsatz von Diffusionsdenudern bewährt. Die Gasmoleküle werden an der Innenwand einer chemisch präparierten Glasröhre, die als selektive Senke für das zu akkumulierende Gas fungiert, sorbiert, während feste Partikel aufgrund ihres niedrigeren Diffusionskoeffizienten das Rohr durchströmen und am Ende auf einem Filter gesammelt oder einer Aerosolkammer zugeführt werden können.

Im Vergleich zu den chemisch beschichteten Ringspaltdenudern gestatten Wetdenuder wesentlich kürzere Probenahmezeiten und damit eine höhere zeitliche Auflösung und bessere Erfassungsgrenzen. Sie erfordern keinen zusätzlichen Präparationsschritt (Beschichten / Eluieren) und liefern eine direkt analysierbare Lösung, was die Möglichkeit einer Automatisierung ergibt. In der Literatur sind für Wetdenuder mehrere Designs beschrieben (unter anderem Keuken et al., 1988; Simon und Dasgupta, 1993; Nefel et al., 1996; Harrison et al., 1996, Tschervenka, 1998; Zellweger et al., 1999).

Die Fachliteratur wurde selbst ausführlich nach neuen wissenschaftlichen Erkenntnissen zur Chemie der salpetrigen Säure und Untersuchungsmethoden recherchiert; diese ist anteilig im Haupttext zitiert.

Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die intensive Zusammenarbeit mit Kollegen der Technischen Universität Wien (AG Prof. Puxbaum) und der EMPA Dübendorf (AG Priv.-Doz. Dr. Baltensperger) führte zum erfolgreichen know-how Transfer für die Wetdenudertechnik. In Laborexperimenten erfolgte am Lehrstuhl die Optimierung des apparativen Aufbaus. Am Herbstexperiment 1998 auf dem Brocken nahm auch ein Gastwissenschaftler der TU Wien teil. An einem Diskussionsforum zur Chemie der salpetrigen Säure unter der Leitung von Prof. Schurath und Prof. Platt in Karlsruhe wurde 1998 teilgenommen. Während der Melpitzmeßkampagne erfolgte ein Methodenvergleich zur Erfassung von HNO_2 mit Kollegen vom IfT Leipzig (AG Prof. Herrmann), eine Publikation zu diesen Ergebnissen ist in Vorbereitung.

Jeweils zeitgleich mit den Brockenexperimenten 1998 und 1999 fanden experimentelle Feldmessungen im Rahmen weiterer AFS-Projekte statt (07AF222A und -B zur: Reservoiraufteilung von Ruß, organischen Bestandteilen, Gesamtkohlenstoff, lösliche Substanzen und Aerosolpartikeln (Anzahl und Masse) in der Tropfen- und Zwischenraumphase von Wolken). Die Daten ergänzen die eigenen Messungen, die Ergebnisse wurden zur Interpretation herangezogen.

Die aus den Feldexperimenten gewonnenen Ergebnisse und Daten können genutzt werden:

- zum Nachweis der Rolle von Wolken als heterogener Reaktionsort und zur Stimulierung zielgerichteter Laborexperimente,
- zur Weiterentwicklung von Wolkenchemie-Modellen.

Eingehende Darstellung der erzielten Ergebnisse

Reaktive atmosphärische Spurenstoffe: HNO₂ und HNO₃

Eine Veränderung in der Emissionsstruktur führt zu einer Veränderung der Chemie der Troposphäre und damit auch zur Veränderung der Oxidationskapazität. Während die Bedeutung der klassischen Luftschadstoffe wie z.B. Schwefeldioxid (SO₂) und Staub zumindest in Westeuropa abnimmt, ist die Rolle insbesondere von Stickoxiden (NO_x) und flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) durch erheblich steigendes Verkehrsaufkommen nach wie vor groß. Dies spiegelt sich auch in Bild 1, Darstellungen zur Immissionssituation in Deutschland (Bräuniger, Umweltbundesamt), wider. Etwa 1/3 der Gesamtquellstärke der globalen NO Emission fällt auf Europa. Dabei stellt die Verbrennung fossiler Energieträger, vor allem im Verkehr und im Energiesektor, mit bis zu 60% den größten Beitrag. In luftchemischen Reaktionen (Bild 2) bilden sich dann NO₂ und andere NO_y-Verbindungen (Salpetersäure, salpetrige Säure, Peroxysalpetersäure, Nitrat-Radikale, Alkylnitrite und -nitrate, Peroxyacetylnitrat und Nitroverbindungen) mit atmosphärischen Verweilzeiten in der Atmosphäre von Minuten bis zu einigen Tagen (Lammel und Wiesen, 1996).

Besonders für spezifische Stickstoffverbindungen gibt es ein wachsendes internationales Interesse (z.B. Framework 5 Programm der Europäischen Union) bezüglich ihrer Effekte auf die Gesundheit (Ozonvorläufer; Nitrosamine), die Vegetation (Säureeintrag), Materialien (Korrosion) und Klima (OH-Quelle). Ziel wissenschaftlicher Untersuchungen (z.B. im Rahmen des BMBF Aerosolforschungsprogramms) ist eine Identifikation und Charakteristik der Quellen, Bildungswege und Senken dieser Spurenstoffe.

Während Art und Umfang chemischer Umsätze zwischen Gasphasenspezies in der Atmosphäre heute bis auf wenige Fälle gut bekannt sind, ist die Bedeutung der Mehrphasenprozesse (z.B. Reaktionen an Phasengrenzen) noch weitgehend ungeklärt. Ein wichtiger, aber bislang immer noch unzureichend geklärter Prozeß ist die Bildung von Salpetriger Säure (HNO₂), die in der Oxidantienchemie sowohl der verschmutzten als auch der sauberen Atmosphäre und bei der Bilanzierung der N-Deposition eine wichtige Rolle spielt (u.a. Harrison und Kitto, 1994; Neftel et al., 1996; Reisinger, 2001; Febo, 1999). Einmal hat es die Funktion eines zeitlich begrenzten Radikalspeichers und zum anderen stellt es eine Senke für NO_x (und der bei der HNO₂-Bildung verbrauchten Oxidantien) dar infolge seiner effektiven trockenen und nassen Deposition. Ein Anstieg der Konzentration von HNO₂ im Laufe der Nacht, proportional zur Konzentration von NO₂, wird bei Messungen in der bodennahen Luft und in NO_x-reichen Regionen beobachtet. Dabei wird die Reaktion $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ ablaufen, die in der Gasphase aber viel zu langsam ist, um die nächtlichen Konzentrationen zu erklären. Laborexperimente haben gezeigt, daß die Reaktion an (feuchten) Oberflächen katalysiert wird. Auf die Atmosphäre übertragen bedeutet das heterogene Bildung an der Erdoberfläche und an Aerosolpartikeln, aber auch an Gebäuden und Hydrometeoren (z.B. an der vergleichsweise sehr großen spezifischen Tropfenoberfläche von Wolken, Acker et al., 2001). Die Konversion von NO₂ zu gasförmiger HNO₂ kann so effizient sein (bis zu einigen µg/m³), daß am Morgen durch ihre Photolyse im Sonnenlicht große Mengen an Hydroxylradikalen freigesetzt werden und somit eine Beschleunigung atmosphärischer Oxidationsprozesse bewirkt wird. Diese Annahme ist bisher aber nur durch Modellergebnisse gestützt. Nennenswerte Konzentrationen von HNO₂ (einige ppb) wurden bisher nur in belasteten Gebieten nachgewiesen. HNO₂ zeigt (wie teilweise andere NO_y-Komponenten) große Unterschiede in Bildungs- und Abbauprozessen zwischen Tag und

Nacht und führt daher über die anthropogene NO_x -Emission zu einer für lufthygienische Maßnahmen zu berücksichtigenden wichtigen Tagesvariation (Reisinger, 2000). HNO_2 kann möglicherweise an Oberflächen von Partikeln und Tropfen mit organischen Verbindungen zu Nitro- und Nitrosoverbindungen führen (Lüttke et al., 1999).

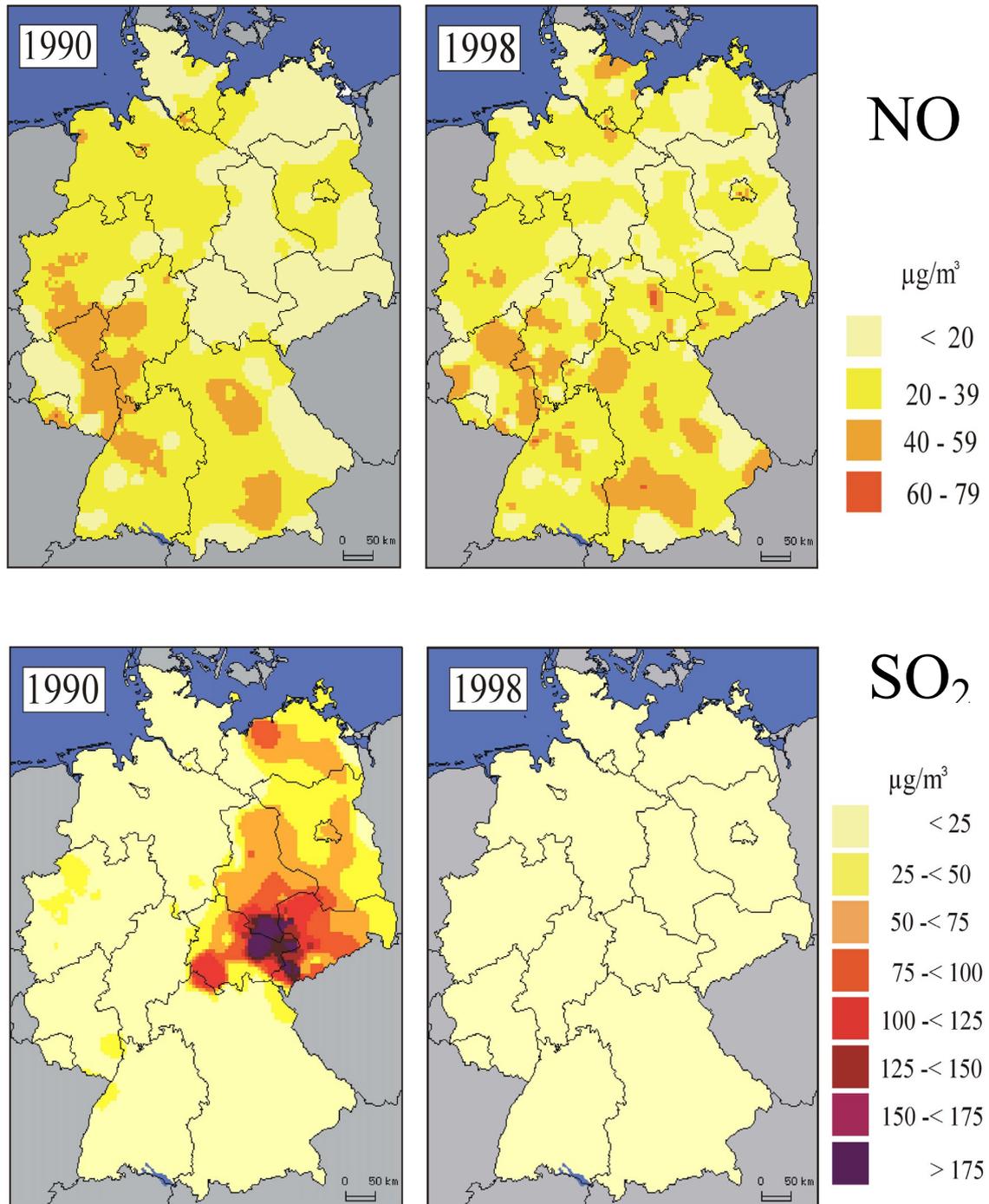


Bild 1: Jahresmittelwerte 1990 und 1998 der SO_2 und NO_2 Immissionen in Deutschland; Datengrundlage: Jahresmittelwerte der Meßnetze der Bundesländer und des Umweltbundesamtes (UBA II 4.3 Bräuniger)

HNO₂ ist moderat löslich (H = 49) und befindet sich in einem Gas-flüssig-Gleichgewicht (pK = 3,3), das unter atmosphärischen Bedingungen zu einer räumlichen Umverteilung durch Wolken und Niederschlag führen kann. Es gibt bisher nur wenige Meßdaten bzgl. Nitrit in Aerosolproben und Proben von Wolken- und Regenwasser:

Regenwasser	1,8 µmol/l (Bächmann et al., 1989)
Nebelwasser	16,0 µmol/l Odenwald, Nov.1988 (Bächmann et al., 1989)
Wolkenwasser	0,1 – 2 µmol/l Great Dun Fell (Cape et al., 1992, Colvile et al., 1994) 3 – 52 µmol/l, Stuttgart, Nov. 1991, (Lammel and Metzsig, 1998) 0,1 – 6,4 µmol/l (0,01- 0,6 nmol/m ³) Brocken, (Acker et al., diese Arbeit) 0,1 - 5,4 nmol/m ³ Kl. Feldberg, Nov. 1990 (Fuzzi, 1995)
Tauwasser	58 µmol/l, Sakai City in Japan, 1996-97 (Takenaka et al., 1999)
Aerosol	0,04 - 1µg/m ³ Texas, Winter 1992 (Simon and Dasgupta, 1995) 0,03 - 6 µg/m ³ Dübendorf, Febr. 1997 (Zellweger et al., 1997) einige µg/m ³ Rom, Mai 2001 (Acker et al., noch unveröffentlicht) bis zu einigen µg/m ³ Südfrankreich, Juni/Juli 2001 (Acker et al., noch unveröffentlicht)

Salpetersäure weist einen ausgeprägten Tagesgang auf, sie wird durch Oxidation von NO₂ mit OH-Radikalen gebildet (bis zu einigen µg/m³, Stadtluft). Durch Kondensation am Aerosol und anderen vorhandenen Oberflächen wird HNO₃ aus der Atmosphäre entfernt (besonders nachts). Im Wolkenwasser liegt die Salpetersäure praktisch vollständig dissoziiert vor. Nitrat ist ein Hauptbestandteil luftgetragener Partikel in anthropogen beeinflussten Gebieten und ist in weiten Teilen Europas zunehmend das dominierende Anion in atmosphärischen Flüssigwasserproben durch Einträge aus der Aerosol- und Gasphase und kann damit zur weiteren Versäuerung von Ökosystemen beitragen.

Die heterogene Bildung von HNO₂ aus NO₂ kann inzwischen als gesichert angenommen werden, die Effizienz der Bildung (% HNO₂/NO₂) ist an urbanen wie ländlichen Standorten auffallend ähnlich (Lammel und Cape, 1996). Bisherige Untersuchungen haben sich vor allem mit dem Einfluß der Erdoberfläche und dem atmosphärischen Aerosol beschäftigt. In stark verschmutzten Luftmassen können nachts 3 bis 20 ppb beobachtet werden (Harris et al., 1982; Appel et al., 1990; Febo et al., 1993a; Harrison und Kitto, 1994). Die Korrelation zwischen HNO₂ und dem Element Radon, wie sie bei Feldmessungen in Mailand und Rom (Febo, 1993b, 1999) gefunden wurde, untermauert die Hypothese der dominierenden Oberflächenbildung. DOAS-Messungen von HNO₂ (Lammel et al., 1989) zeigen, daß HNO₂ im typischen Nachtprofil Plateau-Werte erreicht, was auf eine verringerte Lebensdauer für HNO₂ hindeutet.

Aufgrund einer raschen Passivierung scheinen Rußoberflächen in der Atmosphäre unter Immissionsbedingungen nicht wichtig zu sein (Kalberer et al., 1996; Kamm et al., 1999). An allen Standorten, an denen Reihenmessungen von HNO₂ durchgeführt wurden, wurde beobachtet, daß die Bildungseffizienz (ausgedrückt als dc_{HNO2}/dt/c_{NO2} (%/h)) sehr stark variabel ist (ca. 2 Größenordnungen), offensichtlich infolge stark variabler Reaktivität der Oberflächen. Aus Feldbeobachtungen ist bekannt, daß an Böden (urbane Oberflächen: Kessler, 1984; Vegetation: Harrison und Kitto, 1994; Harrison et al., 1996), Aerosolpartikeln (Lammel und Perner, 1988) und Tropfenoberflächen (Acker et al., 2001) HNO₂-Bildung stattfinden kann. Ob wäßrige Phasen (an Partikeln oder in Wolkentropfen) eine (neuerliche)

HNO₂-Quelle darstellen, wird wegen des Protolysegleichgewichtes primär vom pH-Wert bestimmt sein.

Salpetrige Säure wird auch vom Kraftfahrzeugverkehr direkt emittiert (oder auspuffnah gebildet), wenn auch zu geringen HNO₂/NO₂-Verhältnissen. Die Autoren in Kurtenbach et al. (2001) geben eine Übersicht zu Untersuchungen in Tunneln und an verschiedenen Fahrzeugtypen und finden selbst in umfangreichen Messungen, daß die Emissionsverhältnisse nicht die in der Atmosphäre auftretenden HNO₂ - Konzentrationen erklären können. Es wurde im Mittel bei hohem Verkehrsaufkommen ein HNO₂/NO_x-Verhältnis von $(8 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ gefunden und ein Emissionswert von $(88 \pm 18) \text{ mg HNO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ Brennstoff}$ ermittelt. Das HNO₂/NO_x-Verhältnis ist etwas höher als der von Kirchstetter et al. (1996) gefundene Wert von $(2,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$, der aber trotzdem weit unter den in der Atmosphäre beobachteten HNO₂/NO_x-Verhältnissen von $3 \cdot 10^{-2}$ bis $17 \cdot 10^{-2}$ (Lammel und Cape, 1996; Acker et al., 2001) liegt. Die gemessenen HNO₂ Konzentrationen waren zuvor um einen mit $k_{\text{het}} = (1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ angenommenen heterogen gebildeten Anteil korrigiert worden. Die Autoren hatten in allen Experimenten, in denen sie definierte NO₂ Konzentrationen in den Tunnel dosierten, eine längere Lebenszeit für HNO₂ im Vergleich zu NO₂ beobachtet, ein eindeutiger Hinweis für eine heterogene Bildung aus NO₂ und Wasser an der Tunnelwand. Eine heterogene Bildung nach der Gleichung $2 \text{ NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ wird stattfinden, auch wenn HNO₃ infolge starker Sorption z.B. an den Tunneloberflächen nicht nachgewiesen werden konnte. Zwar nahm der NO₂ uptake-Koeffizient während der Experimente ab, aber im Unterschied zu Experimenten an Flammenrußoberflächen (Kleffmann et al., 1999), wo der Ruß irreversibel durch NO₂ deaktiviert wurde, konnten die Tunneloberflächen mittels Einblasen synthetischer Luft reaktiviert werden (Kurtenbach, et al., 2001).

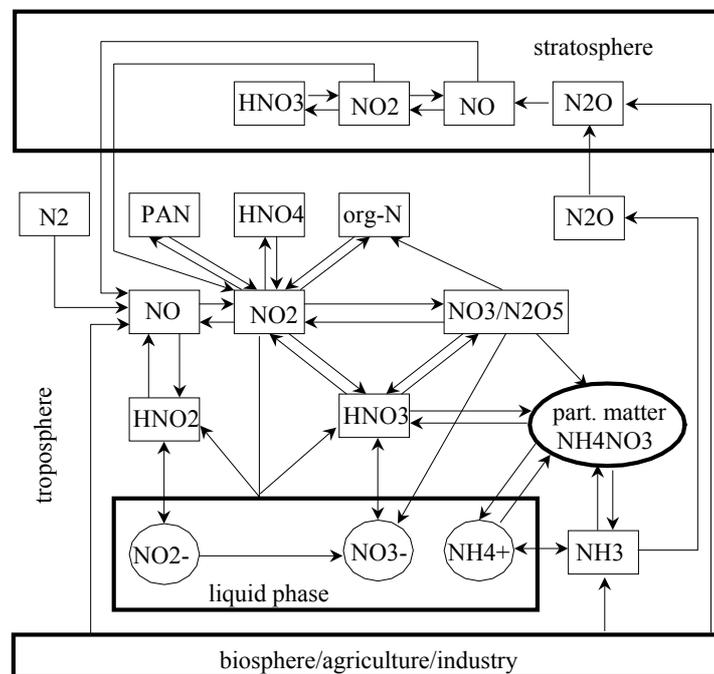


Bild 2: Schema der Quellen und Umwandlungen von Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre

Seit langem sind die Reaktionen von NO_x mit Wasser und Alkalien bekannt:

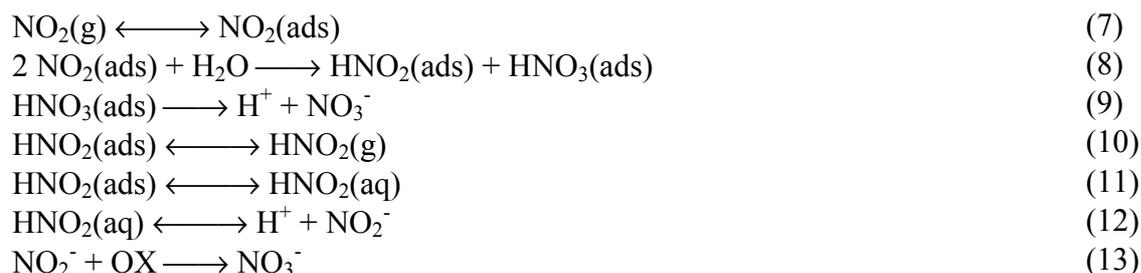


Diese Reaktionen (von denen 1, 3 und 4 auch in der Gasphase ablaufen) sind jedoch als homogene Reaktionen zu langsam (bisher konnten nur untere Grenzen der homogenen Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_{-3} bestimmt werden), um gemessene HNO_2 -Konzentrationen zu erklären (Lee und Schwartz, 1981). In einem gekoppelten Gas-Tropfen-Reaktionssystem wurden alle bekannten N(III)-Reaktionen (einschließlich der N_2O_3 - und N_2O_4 -Gleichgewichte) modelliert und für bedeutungslos für die Atmosphäre bewertet (Möller und Mauersberger, 1990).

Bereits seit 1976 ist jedoch bekannt, daß diese Reaktionen beschleunigt an Oberflächen von Laborsystemen ablaufen und die Bildungsrate stark variabel sowie oberflächenabhängig ist (Pitts et al., 1984, Finlayson-Pitts and Pitts, 1986). Becker et al., 1993, zeigten, daß vorzugsweise „saure“ Oberflächen HNO_2 bilden und dabei sogar N_2O gebildet werden kann. Erste feldexperimentelle Hinweise, daß HNO_2 aus NO_2 heterogen an Oberflächen in der Atmosphäre in einer Reaktion erster Ordnung mit im Mittel $0,5 \text{ \%h}^{-1}$ (maximal $1,5 \text{ \%h}^{-1}$) gebildet wird, kommen von Kessler (1984). Er wies auch die direkte Emission von HNO_2 bei Verbrennungsprozessen nach (in Kraftfahrzeugsabgasen, Rauchgasen); als Schätzung wird angegeben, daß weniger als 0,2 % der gesamten NO_x -Emission als HNO_2 emittiert werden.

Eine heterogene Bildung von HNO_2 konnte auch in Feldstudien (z.B. Sjödin und Ferm, 1985; Baltensperger, 1997) gezeigt werden. Notholt et al., 1992, berichteten, daß die Bildung von HNO_2 in der Atmosphäre mit NO , NO_2 und der Anwesenheit von feuchtem Aerosol korreliert: $\text{HNO}_2 = f(\text{NO} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{S})$, wobei S die Aerosoloberfläche ist. Weitere zahlreiche Feldmessungen verdeutlichen die mögliche HNO_2 -Bildung an der Erdoberfläche (z.B. Harrison, 1994), am Aerosol (z.B. Lammel et al., 1990; Junkermann und Ibusuki, 1992) und an Wasseroberflächen (z.B. Mertes und Wahner, 1995). Alle bisherigen Untersuchungen (s.a. Literatur zitiert in Vogt und Finlayson-Pitts, 1994) deuten auf Reaktion (3) als heterogene HNO_2 -Quelle hin. Diese Gleichung ist mehr eine Summenvorstellung als eine akkurate Beschreibung einzelner Schritte. Das wird unterstrichen durch die Tatsache, daß in fast allen Feldexperimenten die HNO_2 -Bildung als erster Ordnung in NO_2 gefunden wird, entgegen der Stöchiometrie der vermuteten Reaktion.

Das $\text{HNO}_2(\text{g})/\text{HNO}_2(\text{aq})$ -Verhältnis wird von der effektiven Henry-Konstante bestimmt. Angenommen werden schnelle Gleichgewichtseinstellungen (einschl. Ad-/Desorption). Die Möglichkeit einer Flüssigphasenoxidation von NO_2^- führt zu einer weiteren Nichtlinearität zwischen $\text{HNO}_2(\text{g})$ und $\text{NO}_2(\text{g})$. Allerdings ist dieser Prozeß relativ langsam, nach Daten von Möller und Mauersberger (1990, 1995) ergibt sich unter atmosphärischen Bedingungen eine Verweilzeit von NO_2^- im Wolkentropfen von etwa 1 Stunde (zum Vergleich: die Zeit der Oxidation von S(IV) zum Sulfat liegt bei 5-10 min). Andere Autoren (Takenaka, et al., 1999) nehmen eine mittlere Lebensdauer von Nitrite in der atmosphärischen Flüssigphase von 8 h an. Im Einzelnen werden folgende Schritte angenommen:



Die Möglichkeit der HNO₂-Bildung an der Oberfläche von Tropfen (Wolken, Nebel) wurde von Becker und Wahner (1995) diskutiert auf der Basis von Labormessungen am laminaren Wasserstrahl. Mertes und Wahner (1995) bestimmten den Accommodationskoeffizienten mit $\alpha(\text{NO}_2) \geq 2 \cdot 10^{-4}$, d.h. die Geschwindigkeit der NO₂-Aufnahme ist kontrolliert durch einen Oberflächenprozeß. Die Laboruntersuchungen lassen bisher nur den Schluß zu, daß die NO₂-Aufnahme wesentlich größer ist, als durch die (physikalische) Henry-Konstante bestimmt wird, und unterstützen die Idee einer Oberflächenreaktion (7), wobei angenommen werden kann, daß HNO₃ vollständig in der Flüssigphase verbleibt, wohingegen HNO₂ teilweise in die Gasphase zurückdiffundiert (35% der NO₂-Aufnahme in den Experimenten von Mertes und Wahner).

Unterschiede in der Kinetik (und möglicherweise des Mechanismus) der Oberflächenumwandlung von NO₂ für Wasseroberflächen und Aerosoloberflächen können nur Laborexperimente ergeben. Die Untersuchungen von Mertes und Wahner (1995) zeigten, daß die NO₂-Aufnahme unabhängig sowohl vom pH-Wert als auch der Oxidantienkonzentration in der Flüssigphase ist.

Für die volumenbezogene HNO₂-Bildungsrate ist das Oberflächen-Volumen-Verhältnis S/V eine entscheidende Größe. Für Wolken ergibt sich aus publizierten Werten der gemessenen Tropfengrößenverteilungen und Flüssigwassergehalte (LWC), siehe z.B. Arends (1996), ein Wert zwischen 0,2-0,5 m⁻¹, im Rahmen dieser Arbeit wurden Werte zwischen 0,4 und 0,7 m⁻¹ gefunden. Für die Erdoberfläche wird S/V ≈ 0,2 m⁻¹ angenommen (z.B. Lammel et al., 1989), für Aerosole werden hingegen wesentlich kleinere S/V-Werte angegeben (~ 10⁻⁴ m⁻¹ für die unverschmutzte und ~ 10⁻² m⁻¹ für die verschmutzte Atmosphäre).

Es gibt keinen Grund nicht anzunehmen, daß die heterogene HNO₂-Bildung am Tage anders verlaufen sollte als in der Nacht. Die schnelle Photolyse der HNO₂ (am Tage liegen die HNO₂-Konzentrationen oft an oder unterhalb der Nachweisgrenzen) kann damit zu einer zusätzlichen kontinuierlichen OH-Quelle (neben dem morgendlichen OH-Schub) führen, die direkt der heterogenen Bildungsrate proportional sein muß (s. Bild 3).

Für Wolken kann sich somit die interessante photochemische Relevanz ergeben, daß nach Evaporation der Wolken in die Gasphase gebrachtes HNO₂ eine plötzliche OH-Quelle darstellt. Weiterhin könnte im Detrainment (d.h. oberhalb der Wolkenschicht) infolge der HNO₂-Photolyse eine erhöhte photochemische Reaktivität bestehen (welche neben dem erhöhten Strahlungsangebot zusätzlich zu verstärkter Radikalbildung führt).

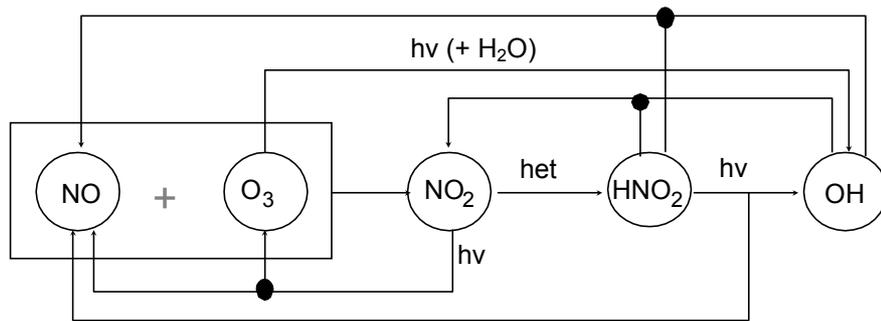


Bild 3: Schema der Radikalbildung aus heterogen gebildetem HNO₂

Die vergleichsweise sehr große spezifische Oberfläche läßt unter Annahme der bisher bekannten Vorstellungen den Schluß zu, daß Wolken eine wichtige Quelle von HNO₂ sein können.

Ziel des Projektes war der feldexperimentelle Nachweis der Bildung von HNO₂ in Wolken. Dafür wurde ein Gassammelsystem zur kontinuierlichen Erfassung von HNO₂ und HNO₃ benötigt.

Probenahme und Analyse reaktiver Spurenstoffe

Zur Quantifizierung der sauren gasförmigen NO_y-Verbindungen HNO₃ und HNO₂ bedient man sich gern substanzspezifisch arbeitender spektroskopischer Verfahren. Die IR-Absorption verschiedener Spurengase (NO, NO₂, HNO₃, NH₃, CO) wird zur Konzentrationsbestimmung mittels durchstimmbarer gekühlter Diodenlaser ausgenutzt. Substanzen, deren Spektren im UV/VIS-Bereich Bandenstruktur zeigen, also Moleküle wie HNO₂, NO₃ aber auch NO₂ und O₃, können mit DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) bestimmt werden (Länge des freien Lichtpfades zwischen Strahlungsquelle und Spektrograph 0,7-17 km). Gasförmige salpetrige Säure wurde zum ersten Mal in der Atmosphäre von Platt und Perner (1979; 1980) mittels DOAS gemessen. Da diese Techniken aber kosten- und auswertintensiv sind und daher nicht immer zur Verfügung stehen, aber auch nicht bei Anwesenheit von Wolken im Absorptionspfad betrieben werden können, sind integrierende Sammelverfahren wie der Denuder- und Filtertechniken die Methode der Wahl.

Der Einsatz von Ringspaltdenudern (Annular Denuder Methode, ADM) ist weit verbreitet und der Vorteil dieser Geometrie (kürzere Trennstrecken und höhere Flüsse) gegenüber herkömmlichen Sorptionsrohren aus Glas eindeutig erwiesen. Die Gase diffundieren beim Durchströmen des Ringspaltes an die Oberfläche und werden dort auf deren saurer oder basischer Beschichtung adsorbiert, während die Aerosolpartikel aufgrund ihres kleineren Diffusionskoeffizienten den Denuder passieren und im Anschluß z.B. auf einem Filter gesammelt werden können (Possanzini et al., 1983; Sjödin und Ferm 1985). Bei laminaren Strömungsverhältnissen kann die Adsorptionseffizienz quantitativ berechnet werden, so daß die Betriebsbedingungen leicht optimierbar sind (Winiwarter, 1989). Ein bekanntes Luftvolumen wird durch den Denuder gesaugt, anschließend die Wandbeschichtung mit einer geringen Menge deionisiertem Wasser herausgelöst und die Ionen darin z.B. mittels IC bestimmt. Untersuchungen ergaben, daß eine serielle Abfolge von zwei Denudern für die Gase und einer Filtereinheit aus 1 Teflonfilter für Partikel mit nachgeschaltetem Denuder (zur

Erfassung von z.B. aus partikulärem Ammoniumnitrat infolge Gleichgewichtsverschiebung freigesetzte Gase) die genauesten und am besten reproduzierbaren Ergebnisse hinsichtlich der Erfassung der Spurenstoffe liefert. Bei einem Probenfluß von 10 L/min und einer Sammelzeit von 2 Stunden können z.B. Konzentrationen von $> 0,25 \mu\text{g HNO}_3/\text{m}^3$ sicher erfaßt werden. Obwohl von Appel et al., 1990 beschriebene Vergleichsmessungen zwischen ADM und DOAS zur Bestimmung von HNO_2 gute Übereinstimmungen zeigen (im Mittel wurden bei niedrigen Konzentrationen mit ADM 7% weniger HNO_2 detektiert), gibt es auch zahlreiche Arbeiten, die von größeren Interferenzen durch NO_2 und SO_2 beim Einsatz von mit Na_2CO_3 beschichteten Denudern berichten (Lammel et al., 1989, Allegrini et al., 1993; Febo et al., 1993a).

Kontinuierlich befeuchtete Denuderoberflächen bieten den Vorteil stets frischer Adsorptionflächen, liefern eine direkt analysierbare Lösung und ermöglichen durch Kopplung mit der IC den Aufbau eines kontinuierlich arbeitenden automatischen Analysensystems. Wetdenuder gestatten im Vergleich zu chemisch beschichteten Ringspalt-denudern wesentlich kürzere Probenahmezeiten und damit eine höhere zeitliche Auflösung.

In der Literatur sind für kontinuierlich arbeitende Denuder mehrere Konstruktionen beschrieben (Keuken et al., 1988; Simon und Dasgupta, 1993; Neftel et al., 1996; Tschewenka, 1998; Zellweger et al., 1999). Die Vorteile eines vertikal geführten Sorptionsdenuders und einer mittels Flüssigkeitsfilm ständig erneuerten Sorptionsfläche verbinden Simon und Dasgupta, 1993, in Kopplung mit der IC zu einem neuen automatisierten Analysenverfahren mit hoher Zeitauflösung. Sie nutzen Wet Effluent Parallel Plate Denuder (WEPPD). Ein 30 cm langes Glasrohr ($d = 24 \text{ mm}$) wird dazu, außer an den Enden, so zusammengedrückt, daß im Abstand von 3-4 mm sich 2 Platten gegenüberstehen.

Die Realisierung dieser Geometrie ist wesentlich einfacher als bei den Ringspalt-denudern. Obwohl der theoretische Hintergrund zur Abschätzung der auf Diffusion basierenden Sammlung zwischen zwei parallelen Platten schon 1938 von Gormley beschrieben wurde, wurde dieses Denuderdesign erst von Simon und Dasgupta aufgegriffen. Die Realisierung des Flüssigkeitsfilmes dagegen stellt keine einfache Angelegenheit dar. Spezielle Teflonhalterungen an den Denudern enthalten je einen porösen Innenring aus hydrophobem bzw. hydrophilem Material zur Aufgabe/Entfernung des Wassers. Auch muß für einen gleichmäßigen, so langsam wie möglich strömenden ($0,3 \text{ ml/min}$) Wasserfilm geringster Dicke die Denuderoberfläche angeraut (angeätzt) werden. Das erfordert viel praktisches Geschick, die Erfolgsraten liegen im Moment bei etwa 30 % (Zellweger et al., 1997; Tschewenka et al., 1997, persönliche Mitteilungen). Die WEPPDs werden bei einer Sammelrate von 5-10 l/min betrieben, wobei lineare Abscheidefunktionen ($r^2=0,9996$) im Konzentrationsbereich 0,019-60 ppbv erzielt werden. Interferenzen von NO , NO_2 und PAN im Denuder sind vernachlässigbar (Simon and Dasgupta, 1995), sie betragen weniger als 0,02 % für NO_2 bei Konzentrationen von 18-318 ppb (Zellweger et al., 1997).

In einem nächsten methodischen Schritt kombinieren die Autoren (Simon und Dasgupta, 1995) die effiziente Sorption reaktiver Gase an einem WEPPD mit der nachfolgenden Überführung der Partikelphase in eine Mist Chamber (Nebelkammer). Im oberen Teil der Kammer wird Wasserdampf eingebracht, der schnell mit dem Luftstrom gemischt wird. Infolge der resultierenden Übersättigung wachsen die Partikel zu Tropfen, die dann mit einem Impaktor gesammelt werden. Somit kann eine quasikontinuierliche Messung von HNO_2 und Nitrit mit hoher Zeitauflösung realisiert werden. Durch Einsatz einer Aufkonzentriersäule

zwischen Sammeleinheit (Wetdenuder bzw. Nebelkammer) und Ionenchromatograph können auch Probenahmeintervalle von 10 min realisiert werden. Inzwischen wird diese Technik auch von anderen Autoren erfolgreich zur Bestimmung von $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$, $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$, $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ eingesetzt (Nefel, et al., 1996; Zellweger et al., 1999; Tscherwenka et al., 1997; Forschungsprojekt P-10328 der TU Wien). Sie berichten von Nachweisgrenzen von 10 ppt für gasförmiges HNO_2 und 10 ng/m^3 für partikuläres NO_2^- .

Realisierung des Meßaufbaus

Ein Gassammelsystem zur kontinuierlichen Erfassung von HNO_2 und HNO_3 innerhalb und außerhalb von Wolken wurde entwickelt. Das Prinzip der Wetdenudertechnik wurde übernommen und ein Wet Effluent Diffusion Denuder (WEDD) im "Parallel Plate"-Design mit innen angeätzter Oberfläche geschaffen (nach Tscherwenka, 1998). Der gefertigte Denuder besteht aus einem 50 cm langen Glasrohr ($d_A=2,4 \text{ cm}$, $d_I=2,0 \text{ cm}$), das im Mittelteil auf ca. 35 cm Länge auf 3-4 mm abgeflacht wurde. Die Ätzprozedur (Silicagel in 5M NaOH; Einbrennen) wurde an der TU Wien ausgeführt (H. Perhoutka / W. Tscherwenka) und ist detailliert auch in Schmidt (1997) beschrieben. Das so gefertigte Denuderrohr wird mit zwei Teflonansatzstücken komplettiert, die jeweils einen Frittenring aus porösem Material enthalten. Mittels einer Schlauchpumpe wird Reinstwasser über einen 1/16" PFA-Schlauch durch eine Bohrung im oberen Teflonteil dosiert (0,3-0,5 ml/min). An der Denuderrinnenoberfläche rinnt das Wasser gleichmäßig herab, wird über die im unteren Teflonansatz befindliche Fritte gesammelt und mittels Schlauchpumpe abgezogen. In dem kontinuierlich fließenden Wasserfilm werden die löslichen Gase absorbiert, die stets frische Denuderrinnenoberfläche wirkt als perfekte Senke. Laminare Strömung ist Voraussetzung für eine erfolgreiche Gas-Partikel-Trennung, daher sollte der Fluß durch den Denuder 15 L/min nicht wesentlich überschreiten. Zur Abscheidung partikulär gebundenen Nitrats und Nitrits wurden zunächst Filter eingesetzt, später eine speziell angefertigte Wasserdampfkammer (siehe weiter unten).

Die Kopplung dieser Denudertechnik mit einer Ionenchromatographie - Einheit mit Aufkonzentrierung gestattet nun eine quasi-kontinuierliche Messung der Spurengase mit hoher Zeitauflösung. Dieser Weg führt über ein pneumatisch betriebenes Achtwegeventil. Dieses wird so geschaltet, daß abwechselnd die zwei daran angeschlossenen Aufkonzentriersäulen (DIONEX TAC-LP1) mit der vom Denuder ablaufenden Lösung beladen oder zwecks Aufgabe des Analyten auf eine Anionentrennsäule (DIONEX AS4A mit Vorsäule AG4A) mit dem Eluenten gespült werden, siehe Bild 4. Der zeitprogrammierte Wechsel wird mit Hilfe eines 12 V Magnetventils und der PeakNet Software realisiert. Die ionenchromatographische Bestimmung erfolgt mit einem DIONEX Ionenchromatographen (DX 500). Er besteht aus einer mit konstantem Fluß arbeitenden Pumpe IP20, die den Eluenten ($1,8 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3/1,7 \text{ mM NaHCO}_3$) durch das System pumpt, der Trennsäule, dem Suppressor AS4 Ultra (elektrochemische Suppression) und dem DIONEX Leitfähigkeitsdetektor LC 20. Der Luftdurchsatz durch den Denuder beträgt 10 l/min und wird mittels eines Massflowcontrollers (Brooks) eingestellt. Zur Kalibrierung des IC-systems werden über eine 100 µl-Probenschleife definierte Mengen der zu bestimmenden Komponente auf die Aufkonzentriersäulen aufgegeben. Zur Auswertung steht die PeakNet 4.30 Software zur Verfügung, ein typisches Chromatogramm zeigt Bild 5.

Kopplung WEDD mit IC-System DX500

Pneumatisch betriebenes
Achtwegehochdruckventil

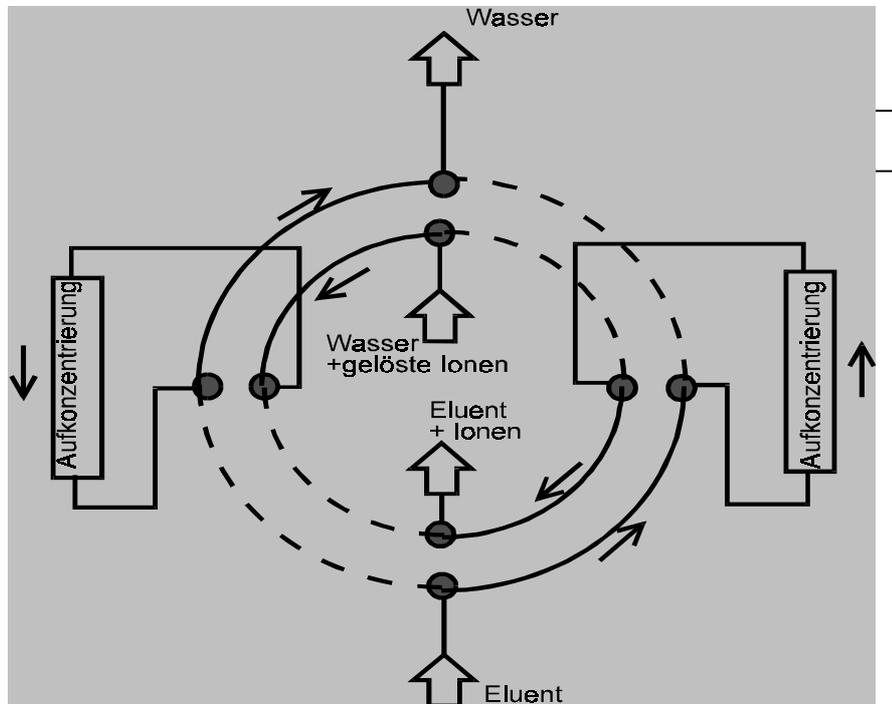


Bild 4: Schema eines Achtwegehochdruckventils

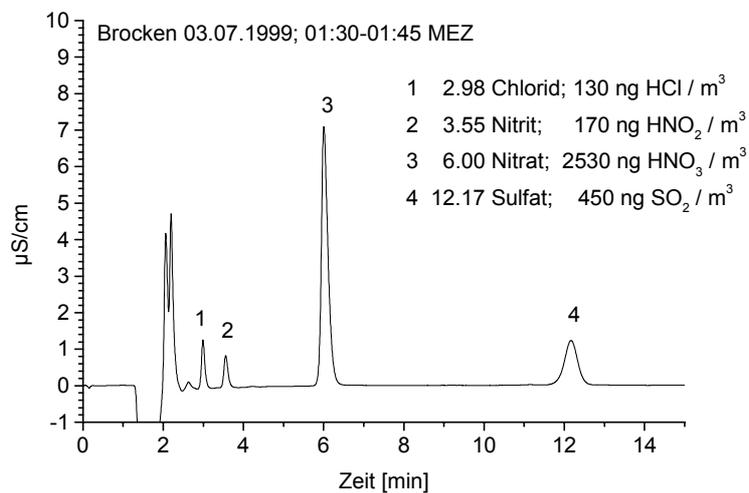


Bild 5: Chromatogramm für die Analyse einer Luftprobe an der Meßstation Brocken (Probendurchsatz 600l/h; Probenahmedauer 15 min).

Das System - Bild 6 gibt eine Übersicht zum gesamten Meßaufbau - wurde erfolgreich zur Bestimmung saurer Spurengase innerhalb und außerhalb von Wolken an den Meßstationen

Brocken (1998 und 1999) und Melpitz (2000) eingesetzt. Unter Wolkenbedingungen wird die flüssige Phase mittels eines Vorabscheiders (aktiver Wolkenwassersammler) separiert. Eine hohe Zeitauflösung von 15 min konnte realisiert werden. Bei 15 min Anreicherung liegen die Nachweisgrenzen bei $0,005 \mu\text{g HNO}_2$ bzw. HNO_3/m^3 .

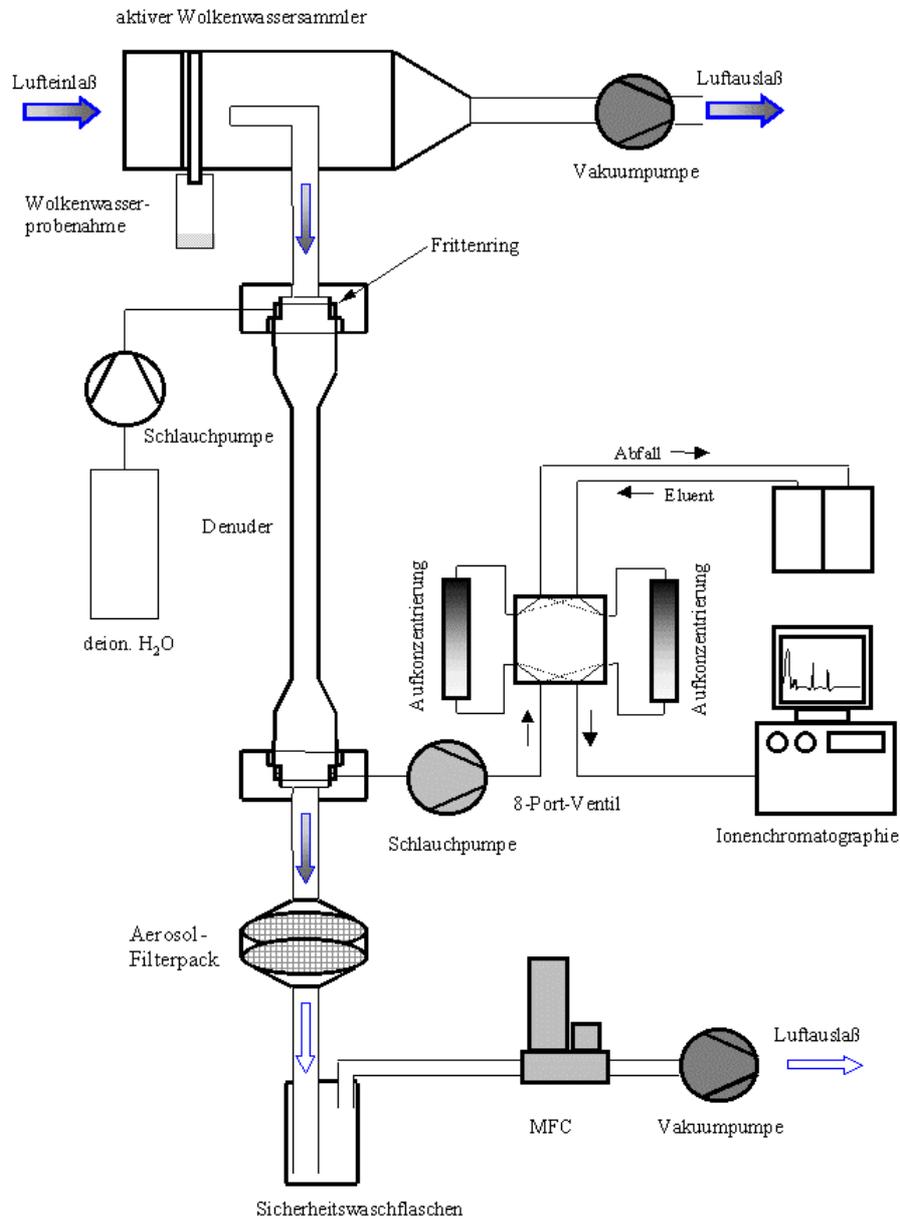


Bild 6: Schematische Übersicht zum Meßaufbau

Überprüfung der Sammeleffizienz des Naßdenuders

Aufbau HNO₃-Kalibriereinheit

Für die Kalibrierung eines NO_y-Gerätes sowie als Prüfgasquelle für die Denuderstrecke wurde eine HNO₃-Kalibriereinheit gebaut (nach Vorlage eines an der KFA Jülich vorhandenen Systems). Die HNO₃-Kalibriereinheit stellt zwei unabhängige Permeationsquellen zur Verfügung. Zwei temperaturstabilisierte (40° ± 0.05° C) Behälter sind mit Nitriersäure (H₂SO₄ 95%, HNO₃ 65%) gefüllt. Permanent mit synthetischer Luft durchströmte PFA-Schläuche (φ_A= 1/16") unterschiedlicher Länge (10 cm, 1 cm) werden jeweils durch die Nitriersäure geführt. Zur Flußbegrenzung durch die Permeationsrohre dienen Glaskapillaren. Bei einem Vordruck von 3 bar werden die Quellen mit 10 ml Trägergas pro min gespült. Nach ausreichender Einlaufzeit wurden die Permeationsraten der Quellen wiederholt bestimmt. Dazu wird das Ende des 1/16" Schlauches am Geräteausgang für eine definierte Zeit (z.B. 30 min) in ein mit Reinstwasser (SERAL) gefülltes Probengläschen geführt. Über die Nitratkonzentration kann anschließend auf die HNO₃-Permeationsrate geschlossen werden. Sie beträgt 60 ng HNO₃/min für die Quelle I bzw. 272 ng HNO₃/min für die Quelle II.

Das Permeationssystem wird in Bild 7 gezeigt.

Um die Effizienz der Denuderprobenahme und damit ihre Anwendbarkeit für umweltanalytische Untersuchungen zu testen, wurden dem Wetdenudersystem bekannte Gasphasenkonzentrationen aus der oben beschriebenen Permeationsanlage zugeführt. Das Primärgasgemisch wird durch Mischen mit Nullluft verdünnt. Durch Reihenschaltung zweier Nullluftgeneratoren wird ein Nullgasstrom von 1260 L/h erzeugt. In diesen Strom wird der Ausgang der Permeationsquelle II geführt. Da diese Quelle 272 ng HNO₃/min abgibt, wird so ein Mischungsverhältnis von 12,95 ng HNO₃/L (4,6 ppbv) erzeugt. Aus diesem Kalibriergasstrom werden nun mittels Massflowcontroller verschieden hohe Volumenströme ausgekoppelt und jeweils 10 min über den Denuder geführt. Die Wiederfindungsraten liegen zwischen 95,6 und 99,5%.

Fluß durch		HNO ₃	HNO ₃	Wiederfindung
Denuder	Dauer	theoretisch	praktisch	
[L/min]	[min]	[ng]	[ng] n=6	[%]
3	10	388	371 (358-372)	95,6 (92,3-96,0)
6	10	777	773 (752-795)	99,5 (96,7-102,3)
9	10	1165	1159 (1084-1195)	99,4 (93,0-102,6)

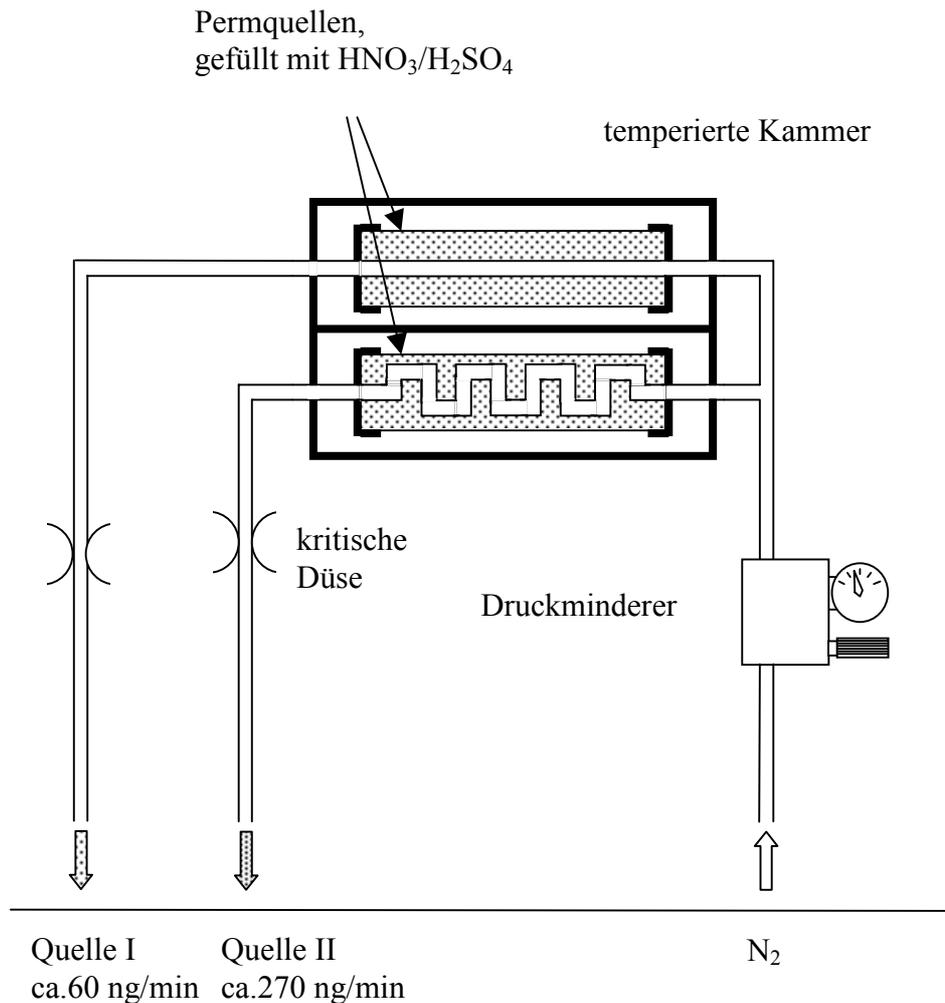


Bild 7: Aufbau der HNO₃-Permeationseinheit

HNO₂ Quelle

Aufgrund der chemischen Instabilität von salpetriger Säure ist es nicht möglich, definierte HNO₂-Konzentrationen durch Permeation mittels Diffusionsröhrchen zu erhalten.

Ein labor- und feldfähiges Generierungssystem für salpetrige Säure wurde entwickelt und in Kombination mit Nullluft zur Überprüfung der Denuderprobenahme bzgl. Effektivität eingesetzt. Als Vorlage diente das in Febo et al. (1995) beschriebene System. Dabei wird salpetrige Säure nach der folgenden Reaktion zwischen gasförmiger Salzsäure und festem Natriumnitrit generiert:

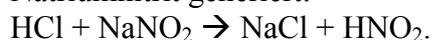


Bild 8 gibt den Versuchsaufbau schematisch wider. Der Massenfluß des durch Permeation erzeugten HCl-Gases ist abhängig von den Eigenschaften der Membran, deren Länge, der Temperatur und der Geschwindigkeit des Trägergasstromes. Ein temperaturstabilisierter (50°

C) Behälter ist mit ca. 25 ml Salzsäure (32%-ig) gefüllt. Ein permanent von Stickstoff durchströmter PFA-Schlauch ($\phi_A = 1/16''$) wird auf einer Länge von ca. 2 m in dieser Salzsäure geführt. Das durch Permeation in den Teflonschlauch gelangte HCl-Gas wird mit dem N_2 -Strom anschließend in ein Gefäß mit Natriumnitrit (ca. 1 g) geführt. Bei einem Vordruck von 3 bar werden die Quellen mit 2 ml Trägergas pro min gespült. Nach ausreichender Einlaufzeit wurden sowohl die HCl-Permeationsrate als auch die generierte HNO_2 -Konzentration wiederholt bestimmt. Dazu wird das Ende des $1/16''$ Schlauches am jeweiligen Gefäßausgang für eine definierte Zeit (z.B. 15 min) in ein mit Reinstwasser (SERAL) gefülltes Probengläschen geführt. Über die Ionenkonzentration kann anschließend auf die Permeationsrate bzw. Generierungsrate geschlossen werden. Aber erst in einer speziellen Versuchsanordnung gelang es, aus der Reaktion von gasförmiger Salzsäure an pulverisiertem Natriumnitrit gasförmige HNO_2 kontinuierlich freizusetzen (ca. 800 ng/min bzw 17 nmol/min). Dazu muß einerseits der Trägergasstrom vor der HCl-Zelle befeuchtet werden (relative Feuchte 10-30%), andererseits muß jede Kondensation beim Übergang vom HCl- zum Natriumnitritsystem ausgeschlossen werden. Desweiteren ist es notwendig, das Natriumnitrit vor Verwendung fein zu zerreiben und unter ständigem Rühren für eine stets frische Oberfläche für den Gasaustausch zu sorgen. Ein Teflonfilter sorgt dafür, daß kein Nitritpulver mit ausgetragen wird. Ein Teil der nach der o.g. Gleichung produzierten salpetrigen Säure bleibt an der Oberfläche des Natriumnitritpulvers adsorbiert. In Kombination mit Nullluft ist es so möglich, definierte und atmosphärenchemisch relevante HNO_2 -Konzentrationen für Untersuchungen der Denuderprobenahme bzgl. Effektivität und Querempfindlichkeit zu erzeugen. Eine so erzeugte Prüfgaskonzentration von $12,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wurde jeweils 10 min auf den Denuder aufgegeben. Die Wiederfindungsraten lagen bei einem Volumenstrom von 10 l/min zwischen 92,6 und 102,4 %.

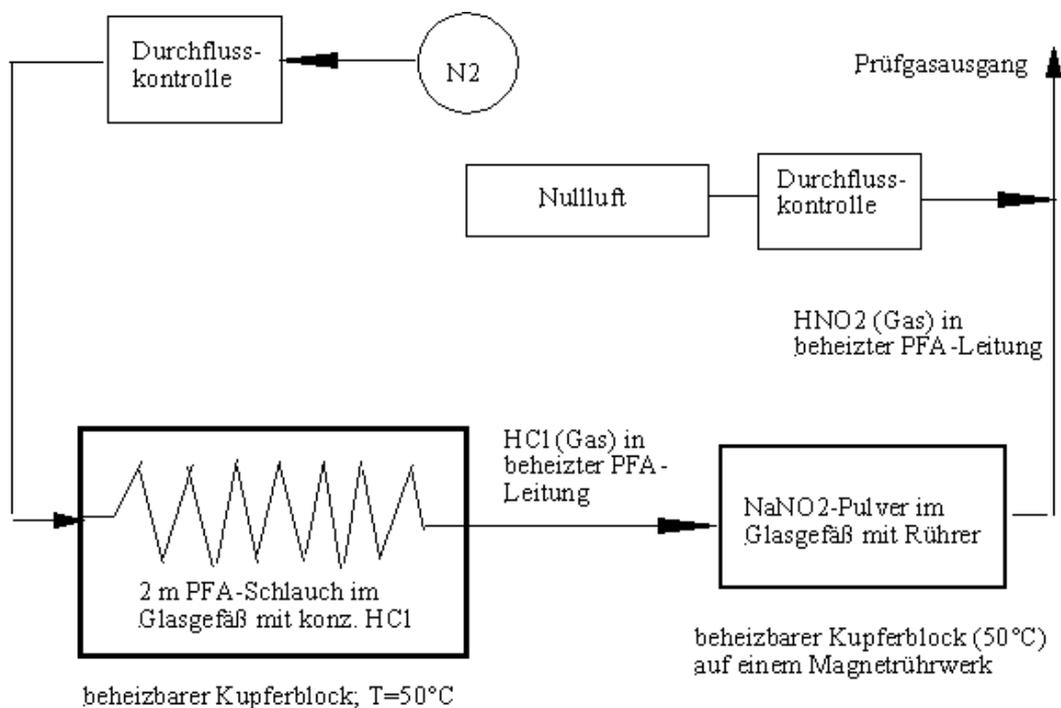


Bild 8: Schematischer Aufbau der HNO_2 -Prüfgasquelle

Feldmessungen am Brocken

Feldmessungen zur Bestimmung atmosphärischer Konzentrationen an HNO_2 und HNO_3 mit dem oben beschriebenen Verfahren wurden an der wolkenchemischen Meßstation auf dem Brocken (1142 m ü. NN) im Herbst 1998 (22. September – 8. Oktober) und im Sommer 1999 (14. Juni – 05. Juli) durchgeführt, Bild 9. Dieser Meßstandort ist u.a. ausführlich in Acker et al., 1998 beschrieben.



Bild 9: Blick zur Meßplattform der BTU Cottbus auf dem Brocken

Das Denuder-Ionenchromatographiesystem wurde in einem mobilen Container (entsprechend umgebauter und modifizierter Caravan) aufgebaut, Bild 11 (siehe auch Bild 29). Damit sind konstante Meßbedingungen realisierbar.

Zur Bestimmung von HNO_2 im Mehrphasensystem Wolke muß neben der Gas-Partikeltrennung zuvor die atmosphärische Flüssigphase abgeschieden werden. Dazu wurde ein aktiver Wolkenwassersammler (Winkler-Typ) eingesetzt (siehe Bild 10) und ca. 1 m über dem Dach des Caravan installiert. Der Volumenstrom durch den Impaktor beträgt ca. 2 m^3 pro min und bei isokinetischer Probenahme werden Wolkenwassertropfen $\geq 5 \mu\text{m}$ (cut off) an der Prallfläche abgeschieden. Die Sammeleffizienz dieses Collectors liegt je nach Tropfenspektrum und Windverhältnissen zwischen 55 und 97%. Nach der Abscheidung des Wolkenwassers wird aus dem Luftstrom ein Teilstrom von 10 l/min ausgekoppelt (siehe Bild 10) und dem Denudersystem über einen $\frac{1}{2}$ " Teflonschlauch (max. 1m Länge) zugeführt. Um Kondensation von Feuchte an dem interstitiellen Aerosol und dem Probeneinlaß zu vermeiden, ist es erforderlich, diese Probenluft geringfügig vorzuwärmen. Dazu wird der Teflonschlauch mit einem Heizband umwickelt und das Ganze in einem PE-Schutzrohr geführt. Die Temperaturkontrolle erfolgt über ein PT100 Element, die Regelung manuell entsprechend den meteorologischen Gegebenheiten (max 5°C über Außentemperatur).

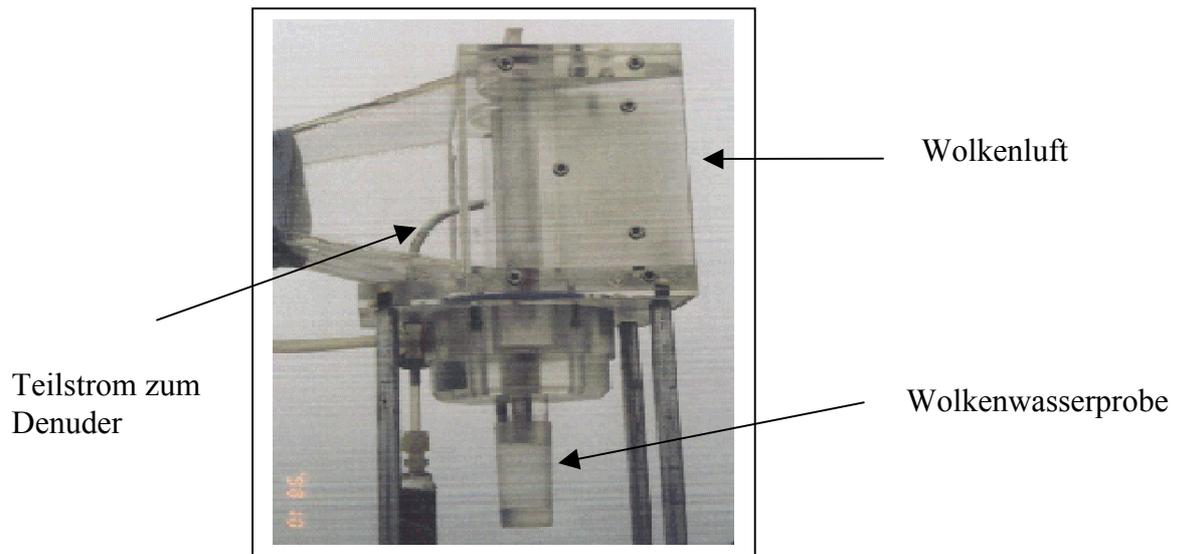


Bild 10: Einstufiger Aktivsammler im Einsatz

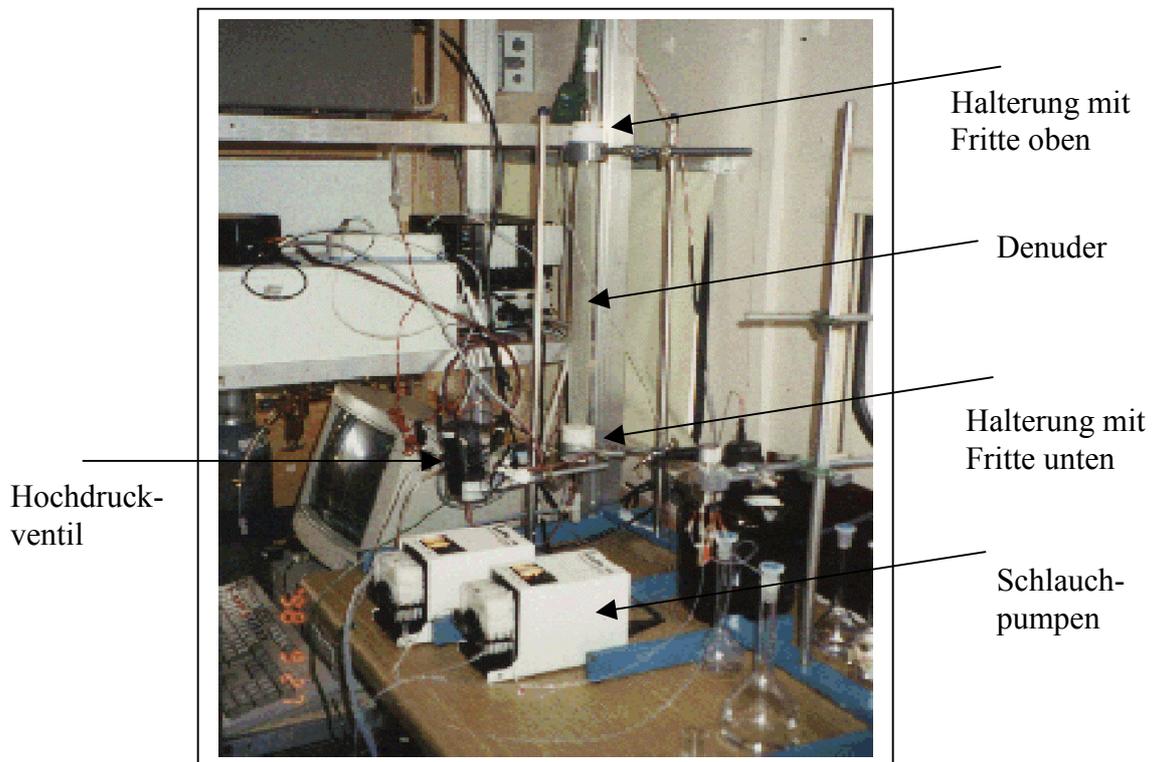


Bild 11: Denudermeßplatz

Nitrit, Nitrat und $[H^+]$ im Wolkenwasser und im interstitiellen Aerosol (Membranfilter nach dem Denuder) wurden unmittelbar nach der Probenahme vor Ort (Ionenchromatographie mit UV-Detektor) analysiert, andere Hauptkomponenten später im Labor in Berlin. Ergänzend zu der Wolkenwasserprobenahme wird der Flüssigwassergehalt der Wolke kontinuierlich mittels eines Laserinstruments (PVM 100) gemessen. Ebenfalls in der Wolke wird die Tropfengrößenverteilung mittels Laserspektrometer FSSP 100 bestimmt, um Korrelationen zwischen der Tropfenoberfläche und den Nitritkonzentrationen überprüfen zu können. Eine Reihe von Spurengasen (NO , NO_2 , NO_y , SO_2 , O_3) als auch meteorologischer Parameter wurde ebenfalls gemessen. Die Wolkenbasishöhe wird kontinuierlich mittels eines in Schierke (612 m ü. NN; 4,5 km südöstlich vom Brocken) stationierten Ceilometers (CT25K, Vaisala) durch direkte optische Messungen ermittelt. Parallel dazu gibt es synoptische Beobachtungen der Wolkenart und Wolkenhöhe in Schierke durch Max Nitschke (persönliche Mitteilungen). Das Ecophysics-System Meßsystem (ZES-CLD 770 Al ppt) dient zur Bestimmung von NO , NO_2 (mit photolytischem Konverter) und NO_y (NO-Analysator mit einem Goldkonverter gekoppelt). Das System ist im Rahmen verschiedener Projekte (u.a. SANA 1995, Berlioz 1998, Escompte 2001) mehrfach erfolgreich qualitätsüberprüft worden.

Zur Qualitätssicherung und -kontrolle von wolkenchemischen Meßdaten beteiligt sich die BTU Cottbus seit 1991 an den von der WMO im Rahmen des GAW-Programms durchgeführten Internationalen Ringversuchen mit ausgezeichneten Ergebnissen, die ans World Data Centre for Precipitatin Chemistry (WDCPC) gesendet werden (Acker et al., 1998; http://marble.asrc.cestm.albany.edu/qasac/lab_ic.html).

Die Charakterisierung der Herkunft der Luftmassen und ihrer Transportparameter (z. B. Höhe über Mischungsschicht, Anteil des Transportes in Wolken) erfolgt mittels des an der BTU entwickelten Transportanalyseprogramms TRAP auf der Basis der 72-h Rücktrajektorien (Modell FU Berlin; Reimer und Scherer, 1991; Naumann, 1996)

Brockenexperimente

Die Herbstkampagne 1998 diente als erstes Experiment zur Bestimmung von reaktiven N-Verbindungen in Wolken. Es waren die ersten Feldmessungen, bei denen gleichzeitig $N(III)$ in allen Phasen bestimmt wurde.

Ausführliche apparative Tests wurden ausgeführt. Da sich die Anwesenheit von Wolken innerhalb kürzester Zeit einstellen kann, erwies es sich als notwendig, den Aktivsammler während des gesamten Experimentes vor der Denuderstrecke installiert zu lassen. Die Versuche zeigten weiterhin, daß für vergleichbare Ergebnisse zur Bestimmung von HNO_2 in Wolke und ohne Wolke der Sammler ständig in Betrieb sein muß. Bei ausgeschaltetem Sammler wird die Probenluft nur mit einer Geschwindigkeit von 10 l/min durch Sammlereinlaß / Prallflächen gezogen. Bei hoher Luftfeuchte und infolge längerer Verweilzeit der Probe an den Plexiglasflächen kann eine zusätzliche Bildung von HNO_2 nicht ausgeschlossen werden. Bei eingeschaltetem Sammler strömt die Probenluft 200 mal schneller über die Flächen, allerdings müssen die Prallflächen öfter gereinigt werden.

Zum Nachweis des Nitrits in der Flüssigphase wurde Wolkenwasser in Abhängigkeit vom Flüssigwassergehalt der Wolke mit der höchst möglichen Zeitauflösung (15 – 30 min, aber eine analytisch verwertbare Menge muß zusammen kommen) gesammelt, um

Zusammenhänge zwischen Flüssig- und Gasphasenkomponenten interpretieren zu können. Die Teflonfilter zur Aeroasolprobenahme wurden nach 4 – 8 h gewechselt und dann in 10 ml deionisiertem Wasser 15 min lang ausgeschüttelt. Unmittelbar nach der Probenahme erfolgt vor Ort die Bestimmung der Nitrit- und Nitratkonzentrationen (transportables IC-System) und des pH-Wertes. Extreme Witterungsbedingungen mit Rauheif und Frost führten zur Unterbrechung der Messungen Anfang Oktober 1998 und erforderten teilweise Reparaturen / Ersatz am Probenahmeequipment.

Fallstudie 7./8. Oktober 1998

Die Luftmassen, die am 8.10.1998 den Brocken aus südlichen Richtungen erreichten (Bild 12), waren nur wenig oder moderat mit Spurenstoffen belastet. Die Aufgleitvorgänge der Warmluft aus dem Süden auf die Kaltluft im Norden hatten über Mitteleuropa zur großflächigen Wolkenbildung und am Vortag in weiten Teilen Deutschlands und insbesondere im Alpenraum zu ergiebigen Niederschlägen geführt. Damit waren ein Großteil der Spurenstoffe aus der Aerosol- und Gasphase aus den Luftmassen, die den Brocken erreichten, während des Transportes ausgewaschen worden.

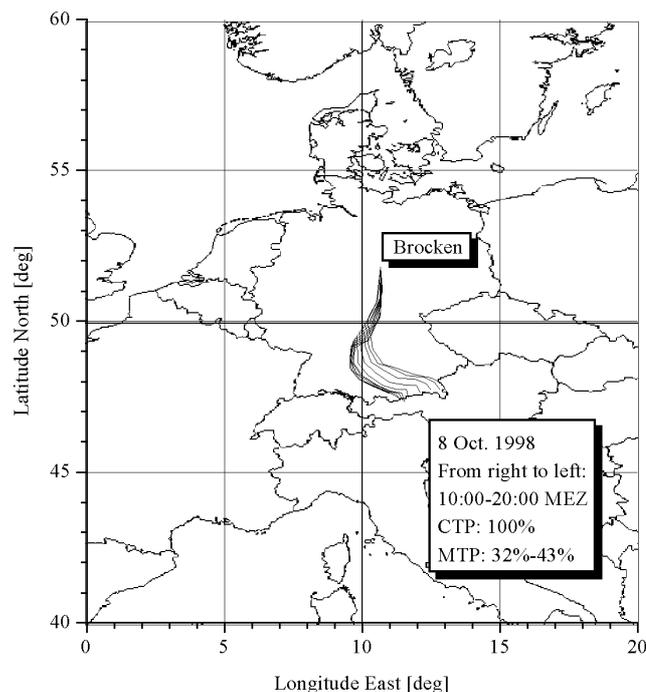


Bild 12: Herkunft der Luftmassen am Brocken am 8.10.1998

Während des Wolkenereignisses am 7./8. 10.1998 wurden $0,05 - 0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ HNO_2 und $0,050-0,350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ HNO_3 beobachtet, siehe Bild 13 mit den Spurengaskonzentrationen für den 8. Oktober. Beobachtungen von $\sim 0,1$ ppb (max. 0,18 ppb) HNO_2 am Tage wurden gemacht. Das kann erklärt werden mit dem Gleichgewicht zwischen einer auch am Tage angenommenen HNO_2 -Produktion von ~ 1 ppb/h und einer photolytischen Lebensdauer von ~ 10 min = $1/6$ h. Die HNO_2 -Bildungsrate zeigt eine Wechselbeziehung erster Ordnung mit NO_2 . Eine starke positive Korrelation ($r^2=0,96$) zwischen der HNO_2 -Konzentration und der des NO_2 wurde z.B.

bei diesem Wolkenereignis am 8. Oktober festgestellt (Bild 14) und unterstreicht den heterogenen Bildungspfad der beobachteten salpetrigen Säure.

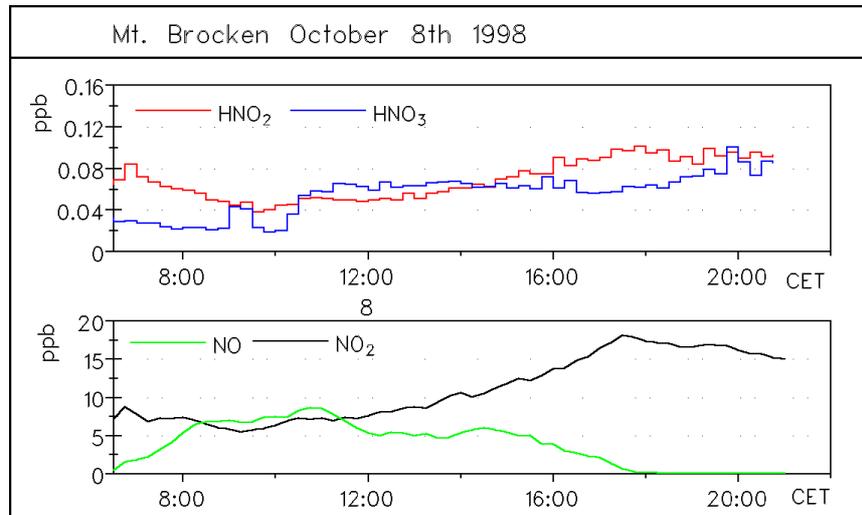


Bild 13: Konzentrationen atmosphärischer Spurengase am Brocken während des Wolkenereignisses am 8. Oktober 1998

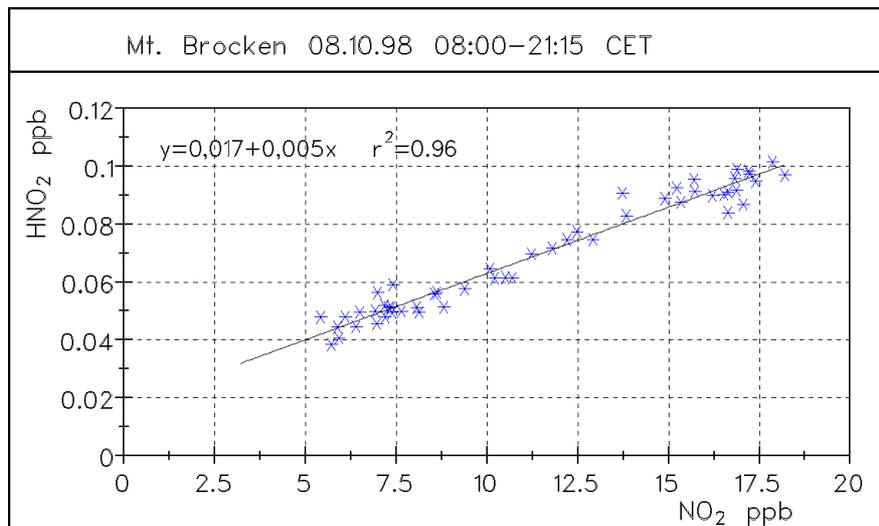


Bild 14: Korrelation zwischen HNO₂ und NO₂

Die Nitrit-Konzentrationen der Wolkenwasserproben waren sehr gering (1 bis 8 ng/m³); bei pH-Werten von 4,7 bis 2,9 wurde der größte Teil der HNO₂ in der Gasphase beobachtet. Mit steigender Acidität, verursacht durch zusätzliche Aufnahme von Salpetersäure (steigende Nitratkonzentration im Wolkenwasser; siehe weiter unten) fällt die Nitritkonzentration, siehe Bild 15. Parallel dazu nimmt HNO₂ in der Gasphase zu.

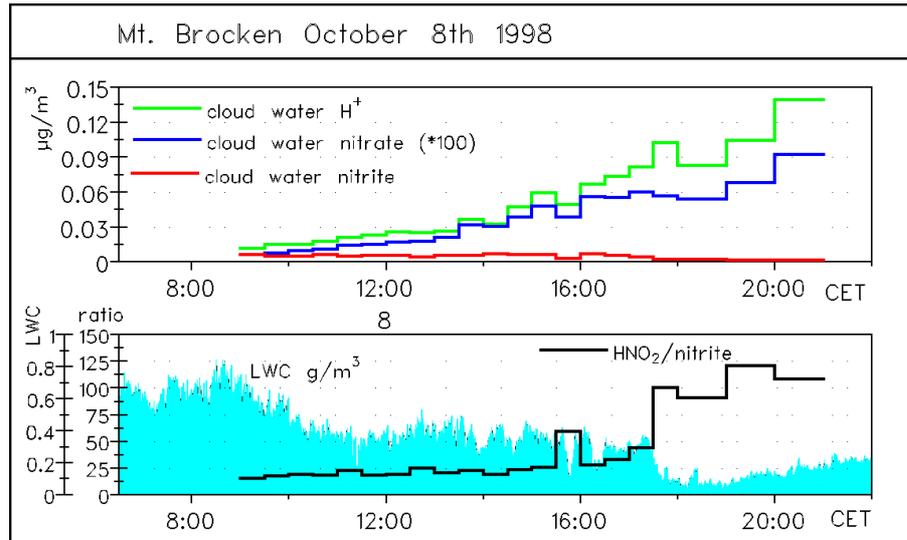


Bild 15: Flüssigwassergehalt und gelöste Spurenstoffe

Keine meßbaren Mengen an partikulärem Nitrit wurden während dieser Episode gefunden, die Aerosolnitrat-Konzentrationen waren aber auch sehr niedrig (im Mittel 50 ng/m^3).

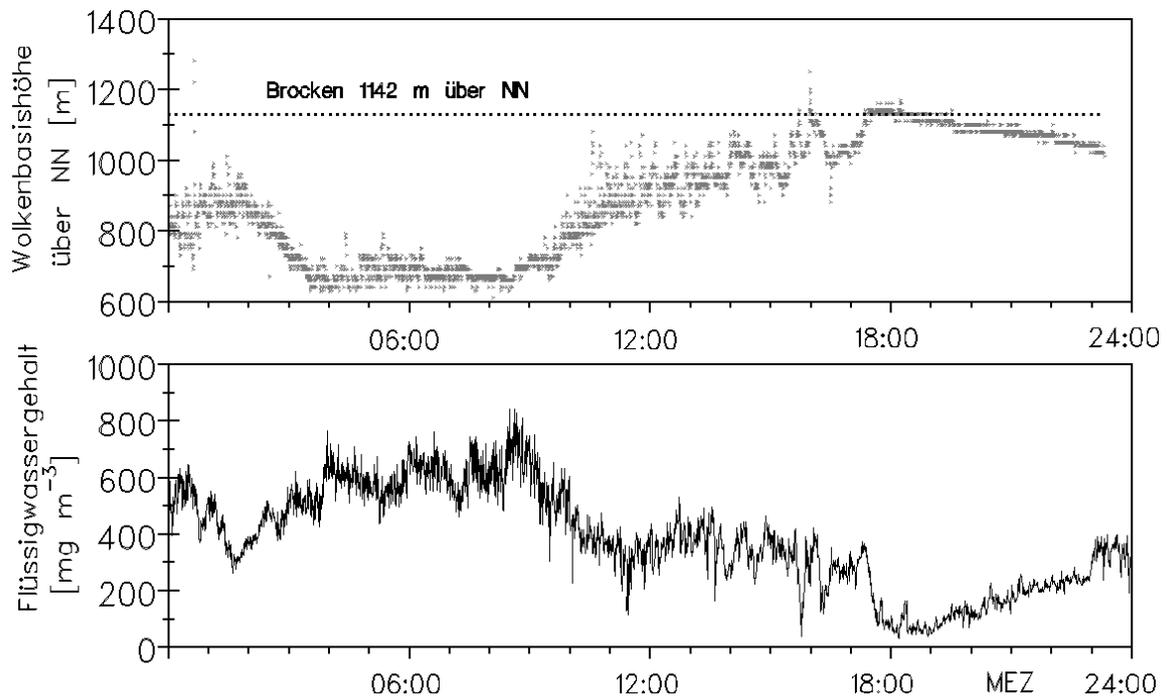
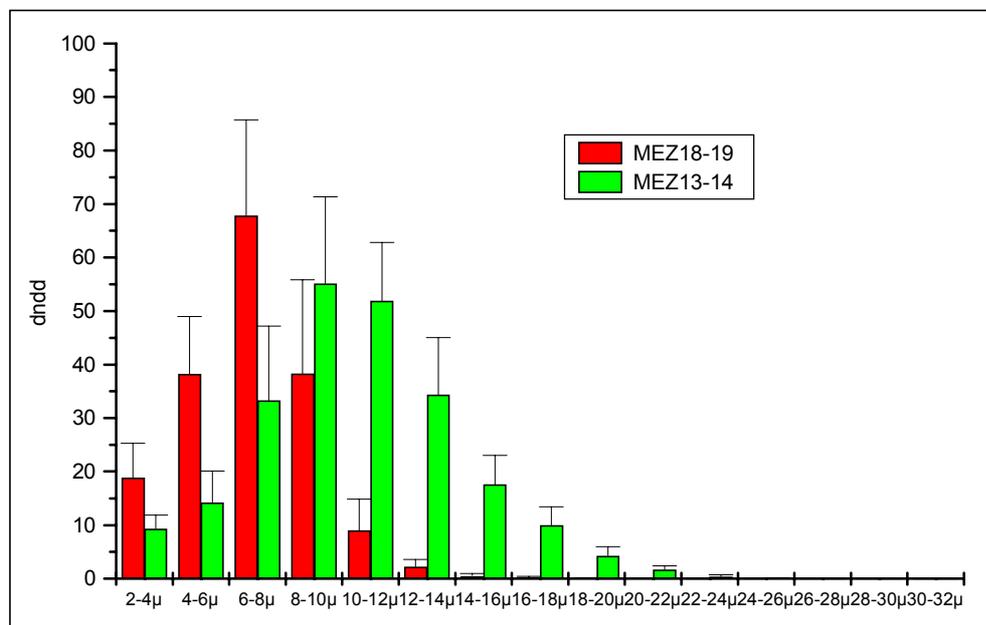


Bild 16: Zusammenhang zwischen Höhe der Wolkenbasis und dem Flüssigwassergehalt der Wolke; Ereignis am 8. Oktober 1998, Standort Ceilometer Schierke 612 m über NN; Standort Flüssigwassermessung Brocken 1142 m über NN

In Bild 16 wird der Zusammenhang zwischen der Höhe der Wolkenbasis und dem Flüssigwassergehalt deutlich. Um 08:00 MEZ befindet sich die Brockenkuppe etwa 500 m tief in der Wolke (siehe auch Bilder 19 und 20). Zwischen 08:00 und 12:00 Uhr wird ein Wolkenhebungsprozeß beobachtet und der LWC des *Cumulus* (gemischt mit etwas *Stratus fractus*) nimmt kontinuierlich ab: ca. 130 mg/m³ pro 100 Meter Annäherung an den unteren Wolkenrand. Dieser Wert bestätigt frühere Untersuchungsergebnisse vom Brocken, daß sich in konvektiven Wolken pro Meter Höhe über der Wolkenbasis der Flüssigwassergehalt um mehr als 1 mg/m³ ändert (Wieprecht et al., 1995).

Mit dem kontinuierlichen Anstieg der Wolkenbasishöhe und der Abnahme des Flüssigwassergehaltes infolge von Verdunstungsprozessen in der Nähe der Wolkenbasis wurde eine Verschiebung des Maximums des effektiven Tropfendurchmessers von 8-12 µm zu 6-8 µm (siehe Bild 17) beobachtet, also deutlich kleinere Tropfen. Trotzdem wurde eine signifikante Zunahme der Tropfenanzahl gemessen. Die mittlere Tropfenanzahlkonzentration im Luftvolumen (cm⁻³) stieg von 450 um 10:00 auf 530 um 16:00 Uhr.



Wolkentropfenanzahlverteilung am 8. Oktober 1998 um 13:00 - 14:00 und 18:00 - 19:00 MEZ

Bild 17: Veränderung der Tropfengrößenverteilung während des Wolkenereignisses am 8. Oktober 1998

Aus diesen mittels FSSP-Messungen gewonnenen Daten wurde das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis in der Wolke berechnet. Es veränderte sich während des Ereignisses am 8.10.98; am Abend war es mit 0,7 m⁻¹ deutlich höher als am Mittag (0,46 m⁻¹). Damit bestätigt sich auch eine positive Korrelation zwischen der Konzentration an HNO₂ und dem Produkt aus NO₂-Konzentration und dem Oberfläche zu Volumen-Verhältnis, Bild 18.

Gegen 18:00 Uhr erreichte die Wolkenbasis das Niveau des Brockengipfels, der LWC lag bei 50 - 100 mg/m³. Gleichzeitig veränderte sich um diese Zeit der Wolkentyp zu *Stratocumulus* (Sc), was auch mit einer Abnahme des effektiven Tropfendurchmessers einherging. Die Wolke begann sich dann auch wieder zu senken.

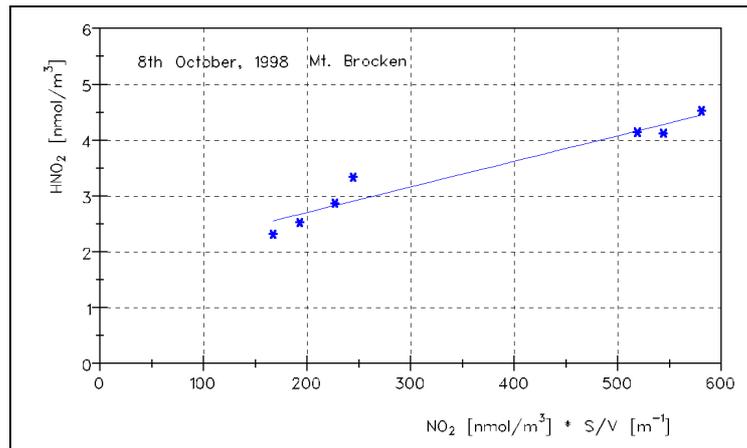


Bild 18: Zusammenhang zwischen den Konzentrationen an salpetriger Säure, NO_2 und dem Oberfläche zu Volumen-Verhältnis S/V

Das mittlere Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis in Wolken ist somit mit $0,5 \text{ m}^{-1}$ deutlich größer als das an der Erdoberfläche ($0,2 - <0,02 \text{ m}^{-1}$) bzw. das vom Aerosol (städtisch $0,02$; ländlich $0,0002 \text{ m}^{-1}$).

Mit der zeitlichen Änderung der Sammelposition innerhalb der Wolke Richtung Wolkenbasis wurde auch ein annähernd linearer Anstieg der gelösten Masse ($\mu\text{eq}/\text{m}^3$) von Sulfat, Ammonium, Nitrat und Kalzium beobachtet, während sie sich für Chlorid und Natrium nur geringfügig änderte, siehe Bild 19. Die unterschiedliche Menge von kondensiertem Wasser, in der die Spezies gelöst sind, wurde berücksichtigt durch Bildung des Produktes aus LWC (g/m^3) und Ionenkonzentration ($\mu\text{eq}/\text{l}$).

Eine mögliche Erklärung für den beobachteten Anstieg der gelösten Masse kann eine zusätzliche Aktivierung von interstitiellen Wolkenkondensationskernen (CCN) sein. Während Seesalzionen hauptsächlich im coarse-Mode zu finden sind, wird die chemische Zusammensetzung der kleinen Partikel bestimmt durch gut lösliche Ammoniumsalze, sehr ähnliche Gradienten von Ammonium und Sulfat unterstreichen das. Durch Entrainment von untersättigter Luft können auch hochlösliche Gase in die Wolke transportiert werden, der Gas-Flüssig-Transfer ist effizienter an kleinen als an großen Tropfen. Der starke Anstieg der gelösten Menge an Nitrat kann durch Aufnahme von Salpetersäure verursacht sein, das Wolkenwasser wurde sehr sauer: Der pH Wert änderte sich von 4,0 um 12:00 zu 2,9 um 18:00 Uhr.

Die Zunahme des Nitrat/Sulfat-Verhältnisses (Bild 20) mit steigender Wolkenbasis unterstreicht die Aufnahme von HNO_3 aus der Gasphase in die Wolkentropfen. Trotz des Anstieges der Tropfenanzahl und der damit verbundenen Aktivierung von vorwiegend Ammoniumsulfat-haltigen CCN, überwiegt in der Nähe der Wolkenbasis der Prozeß des Entrainments gasförmiger Spurenstoffe. Der starke Anstieg der Nitratäquivalente im Wolkenwasser und die um zwei Größenordnungen geringeren Nitratkonzentrationen im interstitiellen Aerosol weisen deutlich auf die Aufnahme von HNO_3 aus der Gasphase in die Wolkentropfen hin.

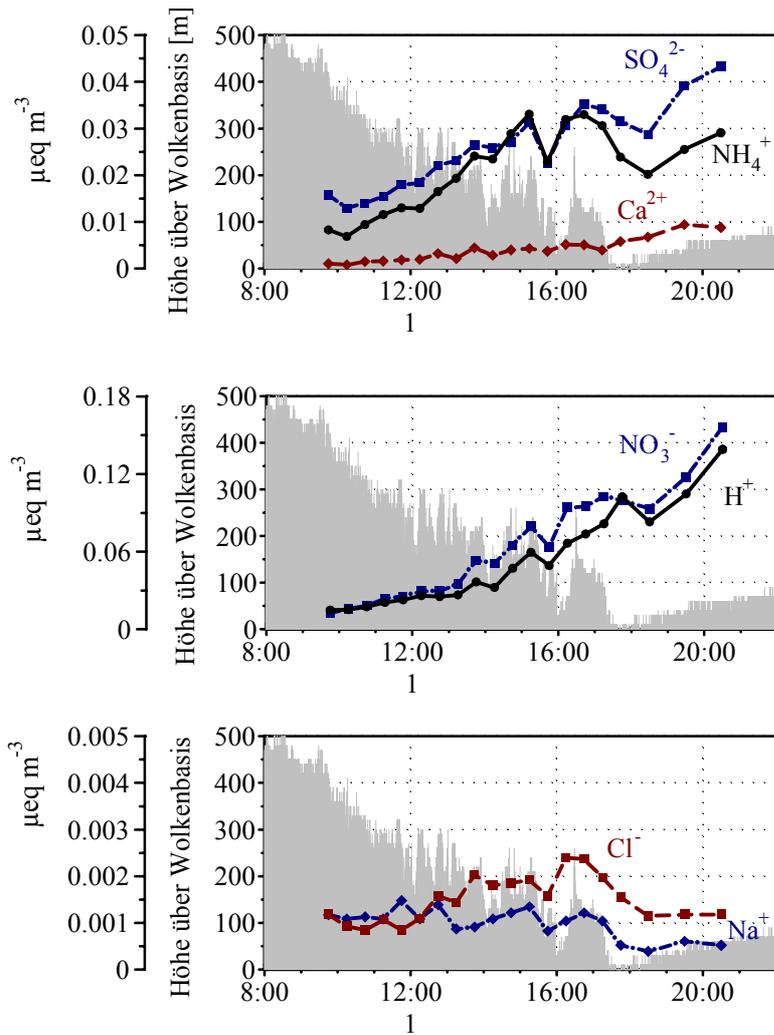


Bild 19: Beziehung zwischen Höhe über der Wolkenbasis und der gelösten Masse von Spezies im Wolkenwasser, Ereignis am Brocken, 8. Oktober 1998, Zeit in MEZ

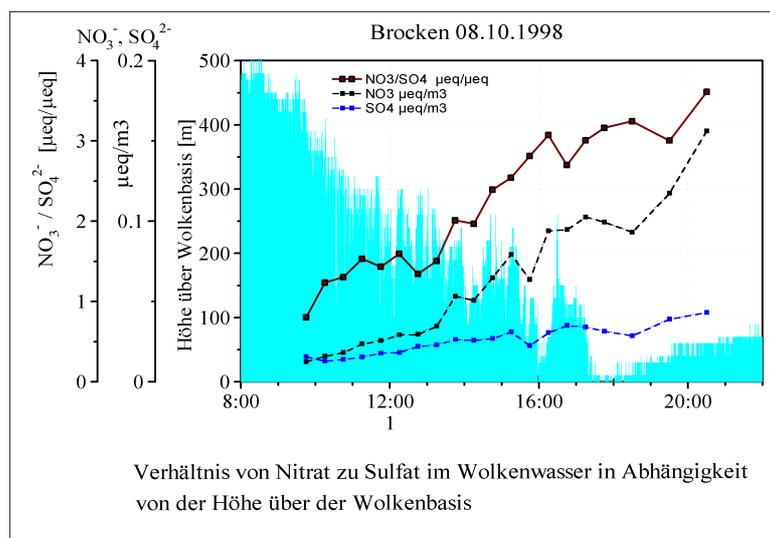


Bild 20: Änderung des Nitrat/Sulfat-Verhältnisses in der Wolke am 8.10.98

Brockenexperiment, 1999

Erstmals gelang es, Tagesgänge von salpetriger Säure und von Salpetersäure über einen Zeitraum von 16 Tagen aufzuzeichnen. Das insgesamt niedrige Konzentrationsniveau an HNO_2 ($0,05\text{-}0,320\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) war bedingt durch sehr geringe Vorläuferkonzentrationen ($1\text{-}10\ \mu\text{g}\ \text{NO}_2/\text{m}^3$) über den gesamten Meßzeitraum. Bis zu $7\ \mu\text{g}/\text{m}^3\ \text{HNO}_3$ wurden tagsüber am 1.7.1999 beobachtet; während des kurz zuvor aufgetretenen Wolkenereignisses vom 30. Juni – 01. Juli 1999 betrug der Anteil von Nitrat an der Summe der Anionen 70 %. Die Luftmassen erreichten den Brocken während dieses Ereignisses aus Süd-Südwest, siehe Bild 21, in dem für ausgewählte Episoden die Analysen der Luftmassentransporte dargestellt sind.

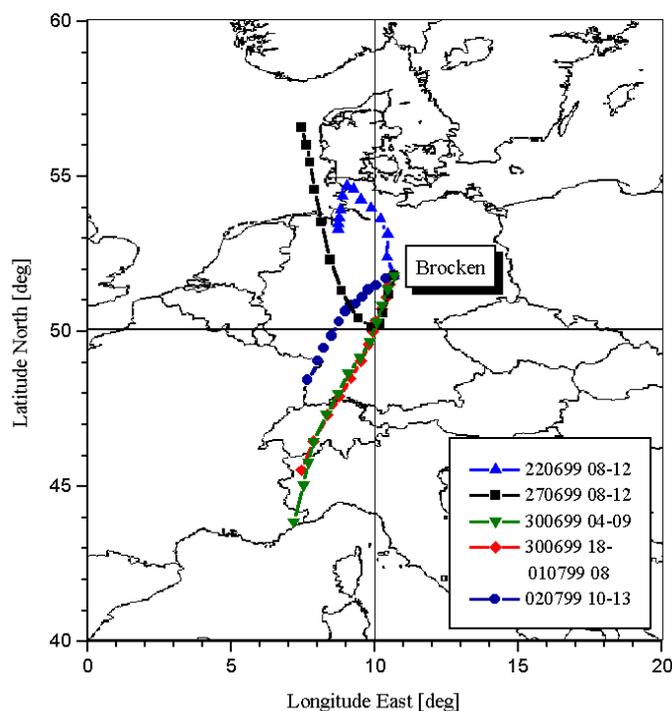


Bild 21: Rückwärtstrajektorien (72h) für ausgewählter Episoden im Juni/Juli 1999

Die Spurengaskonzentrationen von HNO_2 , HNO_3 und NO_2 sind in Bild 22 zusammenfassend für den ganzen Meßzeitraum dargestellt. Aufgrund des hohen Nachweisvermögens der eingesetzten Wetdenudertechnik konnten Tageskonzentrationen von im Mittel 50 ppt beobachtet werden. Heterogene Bildung und Akkumulationsprozesse führten zu den nachts und besonders in den Morgenstunden beobachteten HNO_2 -Maxima von bis zu $0,320\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf dem Brocken.

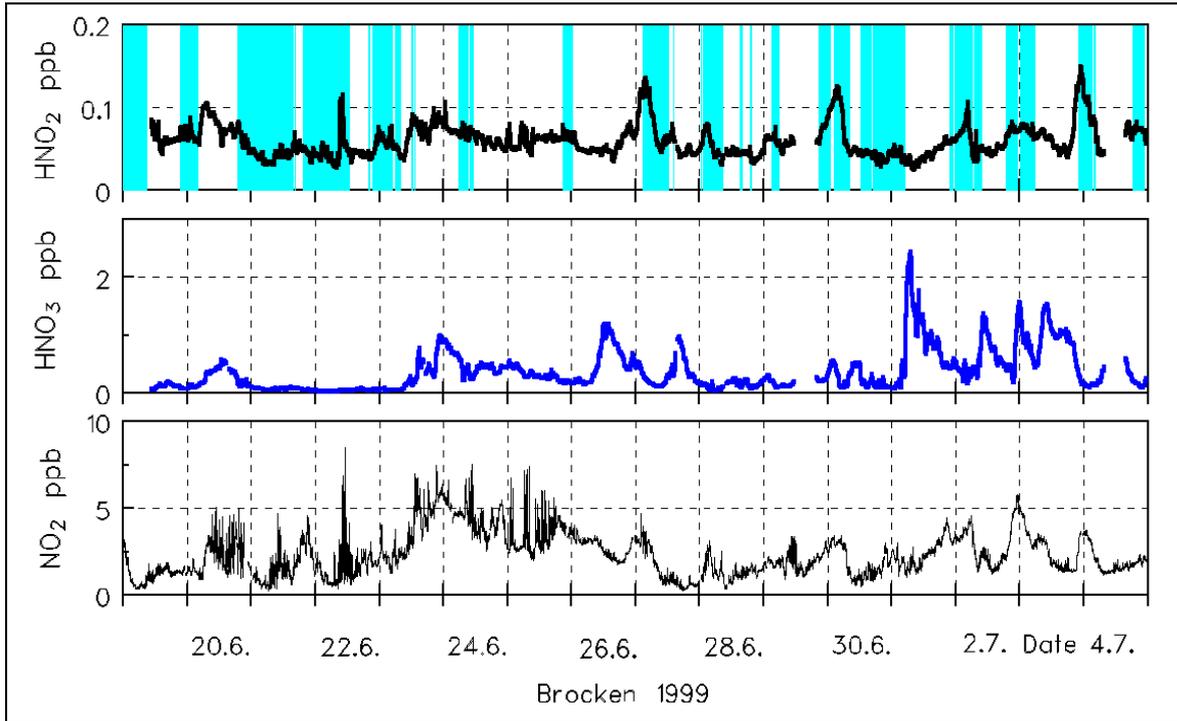


Bild 22: Konzentrationen der Spurengase HNO₂, HNO₃, NO₂ am Brocken vom 19. Juni bis 4. Juli 1999; Perioden mit relativer Luftfeuchtigkeit $\geq 90\%$ sind markiert

Es wurde wieder eine deutliche positive Korrelation zwischen der HNO₂-Konzentration und der des NO₂ gefunden, wie in Bild 23 für zwei ausgewählte Episoden gezeigt wird.

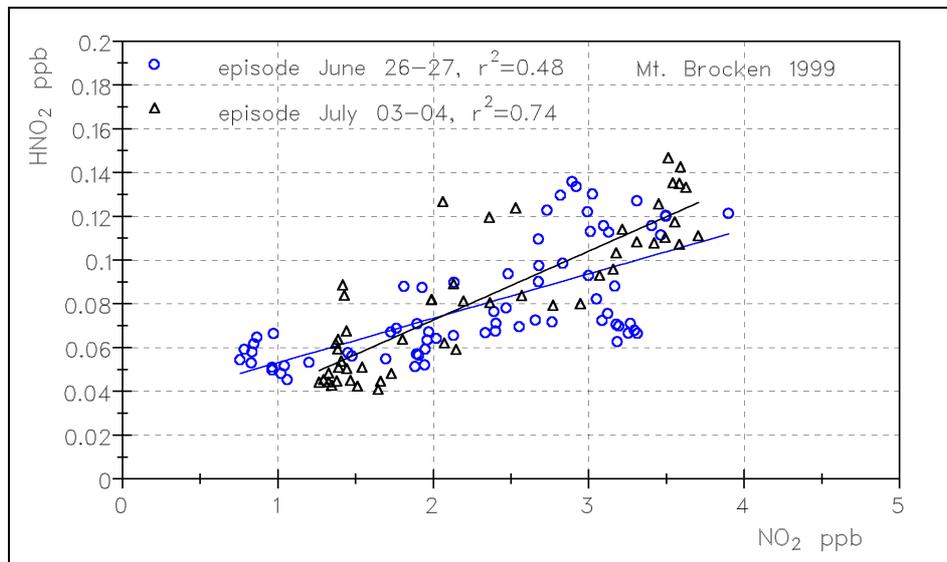


Bild 23: Korrelation zwischen HNO₂ und NO₂ während zweier Wolkenepisoden

Das HNO_2/NO_2 -Verhältnis (siehe Bild 24) variiert in einem breiten Bereich von $0,9 \cdot 10^{-2}$ bis $13 \cdot 10^{-2}$, zeigt aber keine Abhängigkeit von der absoluten NO_2 -Konzentration, wie sie von Reisinger (2000) für die HNO_2 Produktion an atmosphärischem Aerosol in Neuseeland beobachtet wurde, allerdings merklich erkennbar erst ab NO_2 -Konzentrationen > 10 ppb.

Das Mittel über alle Meßwerte liegt bei $(3,1 \pm 1,7) \cdot 10^{-2}$ und damit eine Größenordnung über dem Wert aus Verkehrsemissionen (Kirchstetter et al., 1996). In der Nacht, aber auch am Tage, wenn an der Meßstation die Luftfeuchtigkeit $> 90\%$ betrug, war dieses Verhältnis oft noch höher: 0,06-0,1, ein deutlicher Hinweis für eine zusätzliche HNO_2 -Bildung an feuchtem Aerosol und an Wolkentropfen.

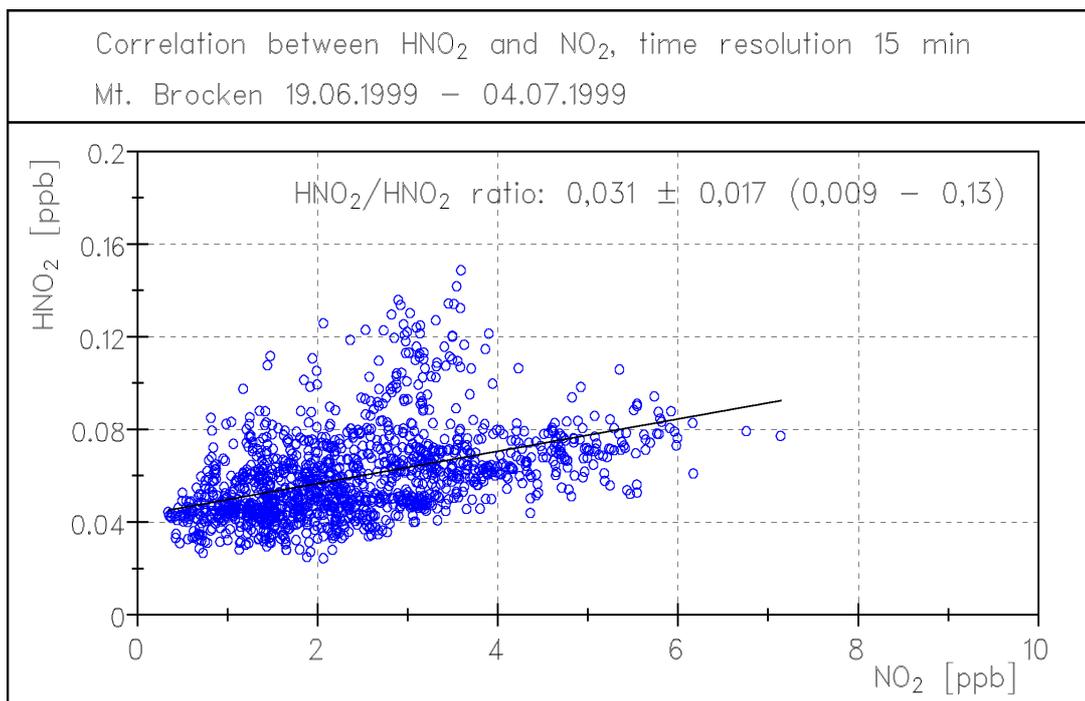


Bild 24: Korrelation zwischen HNO_2 und NO_2 , Daten des gesamten Meßzeitraumes der 1999 Kampagne mit und ohne Wolkenanwesenheit, Zeitauflösung 15min

Die Nitrit-Konzentrationen im Wolkenwasser (Bild 25) der untersuchten Episoden lagen im Bereich von 5 - 300 $\mu\text{g/l}$ (100-6400 nmol/l ; 1-30 ng/m^3 Luft). Die höchsten Werte wurden bei geringer Azidität des Wolkenwassers ($\text{pH} > 5$) gemessen; in einigen Fällen wiesen die Proben auch sichtbare Mengen Ruß auf.

Unter stärker sauren Bedingungen verschob sich das $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ -Verhältnis zu deutlich höheren Werten (bis 125) und die salpetrige Säure wurde zumeist in der Gasphase beobachtet, Bilder 26 und 27.

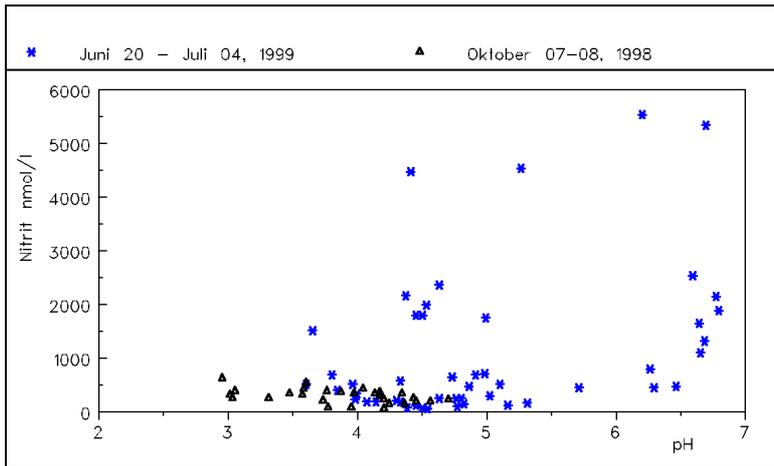


Bild 25: Nitrit-Konzentrationen in Wolkenwasserproben vom Brocken

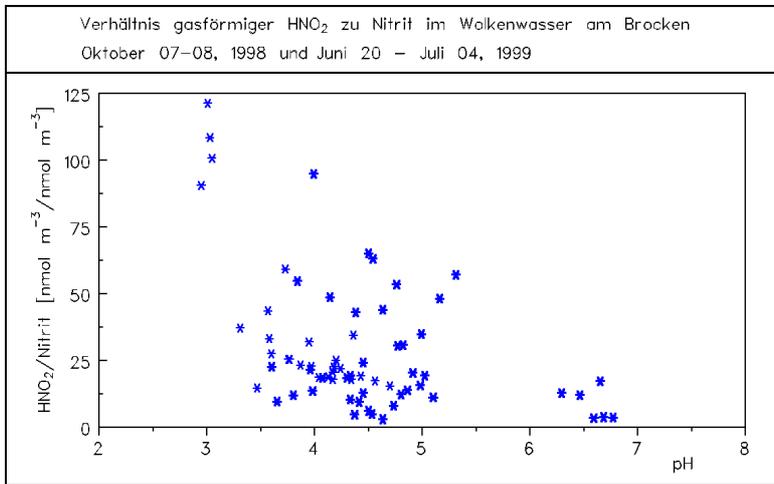


Bild 26: Verhältnis von N(III) in der interstitiellen Gasphase zu N(III) in der Flüssigphase in Wolken am Brocken bei unterschiedlichen pH-Werten

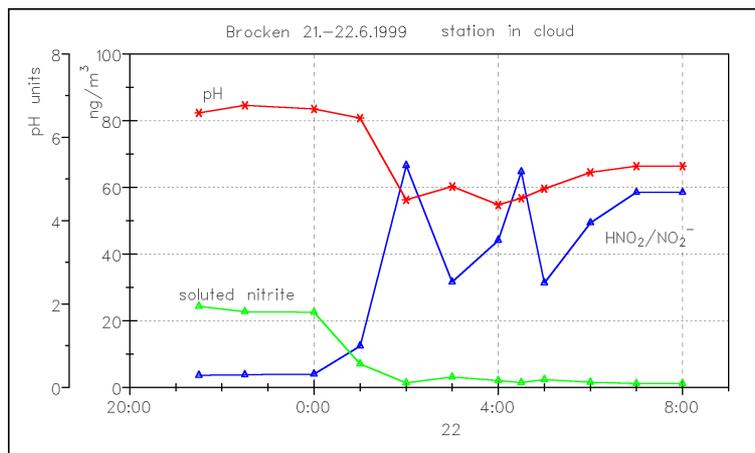


Bild 27: Verhältnis von HNO_2 in der Gasphase zu Nitrit in der Flüssigphase und Verläufe von Nitrit-Konzentration und pH-Wert während des Wolkenereignisses am Brocken vom 21.-22. Juni 1999

Im Reaktionsraum Wolke wurden für salpetrige Säure fast immer starke Abweichungen vom Henry-Gleichgewicht, das die Verteilung einer Komponente zwischen der Gas- und der Flüssigphase beschreibt, gefunden. Zur Untersuchung der Frage, inwieweit das Henry-Gleichgewicht erfüllt ist, wurden die im Wolkenwasser gemessenen Nitritkonzentrationen durch die berechneten Flüssigphasenkonzentrationen, die sich aus den gemessenen Gasphasenwerten (in atm) und dem effektiven Henry-Koeffizienten bei der jeweiligen Temperatur und dem pH-Wert ergaben, geteilt. Folgende Beziehungen wurden dazu benutzt:

Partialdruck salpetrige Säure	$p_{\text{HNO}_2} = nRT/V$
Henry-Konstante	$H_{298} = 49 \text{ mol/l atm}$
Dissoziationskonstante für $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$K_{298} = 0,0005 \text{ mol/l}$
	$K_{f(T)} = K_{298} \exp(-1700 (1/T - 1/298))$
Effektive Henry-Konstante	$H_{\text{eff}} = H (1 + K/[H^+])$
	$H_{\text{eff } f(T)} = 49 \exp(4781 (1/T - 1/298))$
Berechnete $[\text{N(III)}]$ in flüssiger Phase	$[\text{NO}_2^-]_{\text{berechnet}} = p_{\text{HNO}_2} H_{\text{eff}}$
Abweichung vom Henry Gleichgewicht	$R = [\text{NO}_2^-]_{\text{gemessen}} / [\text{NO}_2^-]_{\text{berechnet}}$

Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Bild 28 festgehalten.

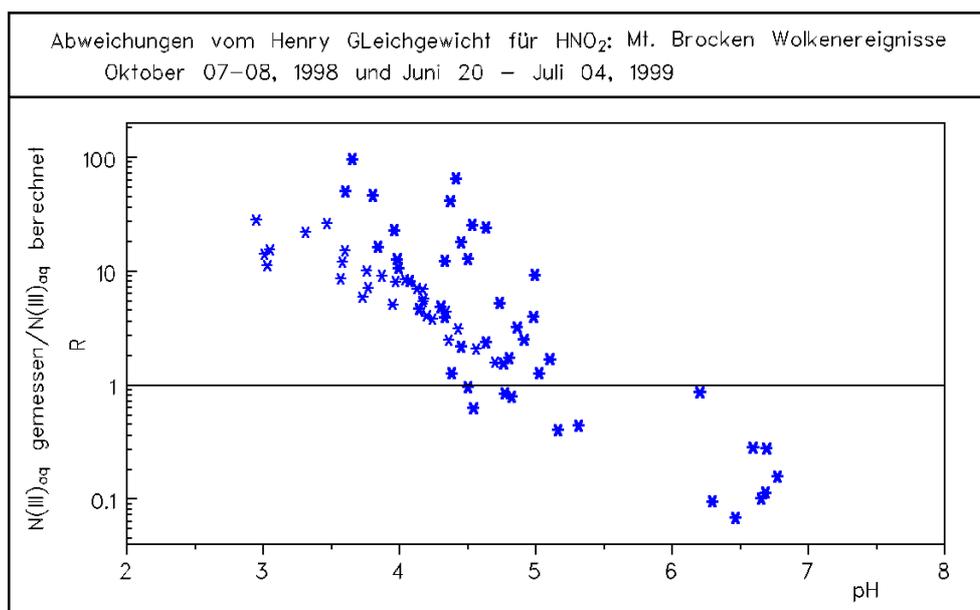


Bild 28: Verhältnis von gemessener zu berechneter Nitrit-Konzentration im Wolkenwasser am Brocken in Abhängigkeit vom pH-Wert des Wolkenwassers

Die zum Teil sehr großen Abweichungen belegen, daß eine Berechnung der HNO_2 -Gasphasenkonzentration aus gemessenen Nitritwerten zu einer Überschätzung der Gasphase führt. Je niedriger der (resultierende) pH-Wert, desto höher ist die beobachtete Übersättigung der flüssigen Phase mit Nitrit. Nur in einigen Fällen bei pH Werten > 5 wurde Untersättigung der flüssigen Phase beobachtet. Dieser Effekt der Untersättigung wurde auch von Takenaka et al. (1999) in Tauwasserproben festgestellt; diese hatten pH-Werte von ca. 6,5.

In der Literatur werden für andere schwache Säuren Abweichungen vom (angenommenen) Henry-Gleichgewicht beschrieben und mögliche Erklärungen für Übersättigung als auch für

Untersättigung der atmosphärischen Flüssigphase (bulk-Proben) gegeben (Pandis and Seinfeld, 1991; Winiwarter et al., 1994; Laj et al., 1997). Keine dieser Hypothesen (mikroskalige Gleichgewichte, Gleichgewichtsverschiebungen, kinetische Hemmungen) kann den ganzen Bereich der über mehrere Größenordnungen gehenden Abweichungen zwischen Theorie und Experiment erklären.

Unter Berücksichtigung der heterogenen Bildungsprozesse für salpetrige Säure kann die Abweichungen vom Henry-Gleichgewicht sogar noch höher ausfallen. Die Wolkenwasserdaten (Übersättigung der flüssigen Phase mit N(III)) vom Brocken unterstreichen die heterogene Bildung von salpetriger Säure an Wolkentropfen und feuchtem Aerosol, durch die die Abweichungen vom Henry-Gleichgewicht noch verstärkt werden.

Feldmessungen in Melpitz

Im Rahmen des internationalen Feldexperimentes INTERCOMP 2000 (EUROTRAC-2 Aktivität, organisiert vom IfT Leipzig) wurden im Frühjahr 2000 Messungen an der Station Melpitz (87 m über NN, 51°32' N and 12°54' E), 41 km nordöstlich von Leipzig durchgeführt, siehe Bild 29. Vergleichsmessungen von verschiedenen verfügbaren Analysenverfahren (Probenahme, Aufarbeitung, Analyse) für Aerosol und Gasphasenkomponenten waren das Ziel dieses Experimentes.

Während der Kampagne erreichten schwach bis mäßig verschmutzte Luftmassen meist aus nördlichen Richtungen den Standort Melpitz. In Bild 30 sind die Spurengaskonzentrationen von HNO₂, HNO₃ und NO₂ sowie die Aerosolmassenkonzentration für Aerosol 2,5 µm für den Meßzeitraum dargestellt. Diese Aerosoldaten wurden mittels eines DIGITEL PM2.5 High Volume Samplers mit einer Zeitauflösung von 12 h gewonnen.



Bild 29: Mobiler Meßwagen der BTU-Cottbus auf dem Meßfeld in Melpitz; daneben Meßplatz für Vergleichsmeßsystem vom IfT Leipzig (im Aufbau)

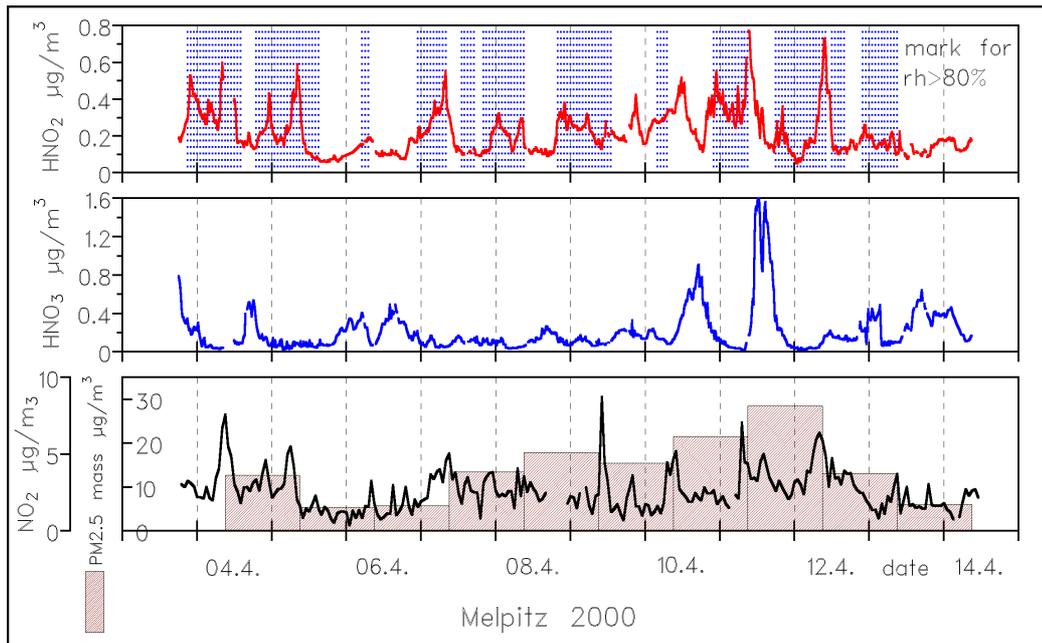


Bild 30: Konzentrationen der Spurengase HNO_2 , HNO_3 , NO_2 und Aerosolmassenkonzentration (PM 2.5) in Melpitz; Perioden mit relativer Luftfeuchtigkeit $\geq 80\%$ sind markiert

Bis zu $2 \mu\text{g}$ Salpetersäure pro m^3 wurden an Tage bei geringer Luftfeuchtigkeit gemessen. Am Tage wurden in Melpitz im Mittel $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ HNO_2 beobachtet, heterogene Bildung und Akkumulationsprozesse führten zu den in der Nacht bzw. am Morgen gemessenen Konzentrationen von bis zu $0,750 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Auch bei diesen Feldmessungen wurde eine hohe Korrelation zwischen den Konzentrationen an HNO_2 und NO_2 gefunden, siehe Bild 31, konsistent mit der Rolle von NO_2 als Vorläufer.

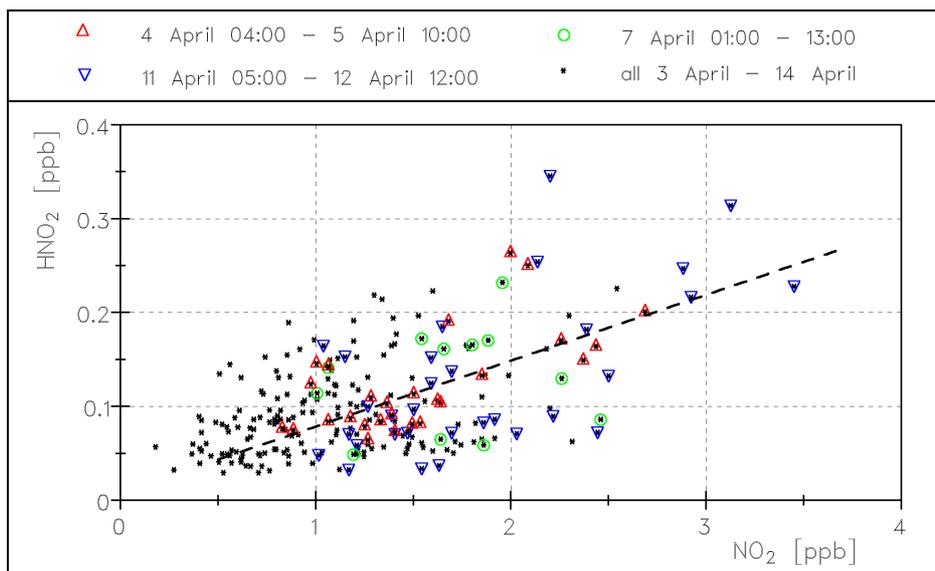


Bild 31: Korrelation zwischen HNO_2 und NO_2 in Melpitz für den gesamten Meßzeitraum sowie für ausgewählte Episoden, Zeitaufösung 15min

Das HNO_2/NO_2 -Verhältnis variiert in einem weiten Bereich zwischen ca. 0,005 und 0,17. NO_2 und HNO_2 werden mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten gebildet und haben auch eine unterschiedliche Lebensdauer. Die schnelle Reaktion von NO mit O_3 kann zu schnellen Änderungen in der NO_2 -Konzentration führen, während die Bildung von HNO_2 über eine Periode von Stunden beobachtet werden kann. Höhere HNO_2/NO_2 -Verhältnisse können aber auch erhalten werden, wenn bei Anwesenheit hoher NO -Konzentrationen und gleichzeitig niedrigem Ozonangebot die Konversion zu NO_2 verzögert wird. Unterschiedliche Photolyseraten von HNO_2 und NO_2 tragen ebenso zur hohen Variabilität der in Bild 31 präsentierten HNO_2/NO_2 -Verhältnisse (Tag- und Nacht Daten) bei. Die höchsten Werte wurden bei höherer Aerosolmassenkonzentration und hoher Luftfeuchtigkeit festgestellt, z.B. in der Periode vom 11.-12. April. Während der 12-tägigen Meßperiode im Frühjahr 2000 wurde im Mittel an der Station Melpitz zwischen 07:00 und 10:00 ein Maximum in der HNO_2 Konzentration beobachtet, bevor die Photolyse zu einem signifikanten Abbau führt, siehe Bild 32. Nach 20:00 Uhr beginnt die HNO_2 -Konzentration wieder anzusteigen bis auf einen über mehrere Stunden beobachteten Plateauwert.

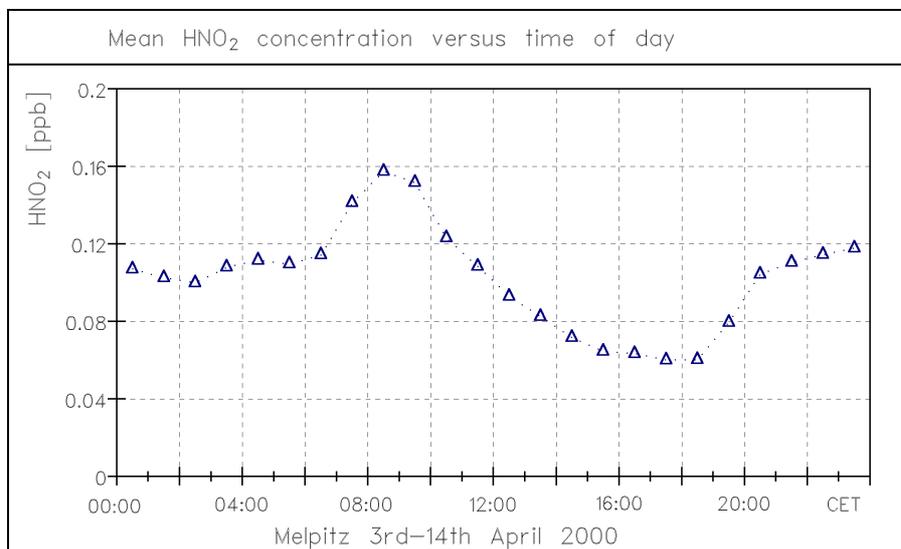


Bild 32: Tagesgang von HNO_2 in Melpitz

Während des Melpitzexperimentes liefen 2 verschiedene automatisierte Denudermethoden parallel nebeneinander:

- der kontinuierlich laufende Wetdenuder (BTU Cottbus), alle 15 min ein Meßwert nach Aufkonzentrierung der in der Sorptionsflüssigkeit H_2O gelösten Spuren, on-line Messung mit der gekoppelten IC-Einheit (Leitfähigkeitsmessung) und
- der rotierende Wet-Annulardenuer des IfT Leipzig (ECN-Typ), alle Stunde ein Meßwert, Probenahme 45 min in K_2CO_3 – Lösung, 15 min für Spülschritt und Neubefüllung, umgehende Analyse mittels IC mit elektrochemischer Detektion.

Beide naßchemischen Verfahren liefern sehr gut übereinstimmende Meßwerte. Die Ergebnisse dieser Vergleichsmessungen und weitere Daten wurden auf der Europäischen Aerosolkonferenz 2001 in Leipzig präsentiert (Acker et al., 2001) und werden für eine gemeinsame Publikation vorbereitet.

Dampfkammer zur Erfassung von Nitrit am Aerosol

Die Denuderstrecke wurde im 3. Projektjahr um eine Aerosolkammer zur simultanen Erfassung von Nitrit und Nitrat in der Aerosolphase erweitert, siehe Bild 34. Dadurch ist es nun möglich, die den Denuder ungehindert passierende Aerosolfraction ebenfalls mit hoher Zeitauflösung chemisch zu charakterisieren. Die Dampfkammer folgt unmittelbar dem Denuder; sie ersetzt das Filter im Meßaufbau in Bild 33.

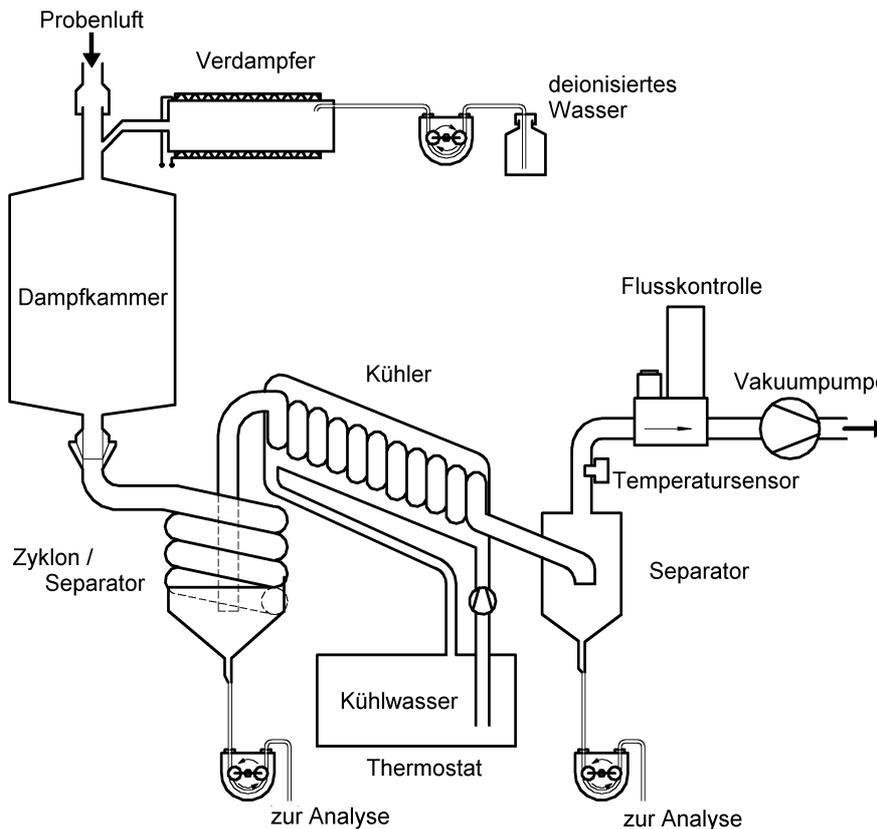


Bild 33: Versuchsaufbau Aerosolkammer

Der Verdampfer inklusive Schaltung und Temperaturkontrolle wurde in Kooperation mit der Firma Kroneis aus Wien gebaut. Die Zufuhr des deionisierten Wassers erfolgt mittels einer Schlauchpumpe. Der kontinuierlich ausströmende Dampf wird mit der aus dem Denuder strömenden Luft in Kontakt gebracht und initiiert dort eine Art „Wolkenbildung“. Die lösliche Fraktion der Aerosolpartikel wird in die flüssige Phase überführt, die dann mittels eines Zyklons / Separators abgeschieden und der Analyse zugeführt werden kann. Um das Durchflußmeßgerät und die Pumpe vor Nässe zu schützen, wird die Restfeuchte weitgehend vorher abgeschieden. Auch diese Probe kann zur Kontrolle analysiert werden.

Die Realisierung dieser Dampfkammer war mit erheblich größerem Arbeitsaufwand verbunden als vermutet und wurde erst relativ spät fertiggestellt. Deshalb konnte sie für Feldmessungen im Rahmen des AFS-Projektes nicht eingesetzt werden. Da aber eine Ankopplung an das Framework 5-EU-Projekt NITROCAT gelang, wurde die komplette Denuder-Aerosolkammer-IC-Strecke während der internationalen Feldmeßkampagne im Mai

2001 in Rom für Messungen von HNO_2 / Nitrit und HNO_3 / Nitrat in der Gas- und Aerosolphase erfolgreich genutzt. Unter urbanen Bedingungen wurden deutlich höhere Konzentrationen von salpetriger Säure in der Gasphase detektiert und auch Nitrit in der Aerosolphase war mit 30 minütiger Zeitauflösung meßbar (einige $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Denuder- und DOAS Messungen im Vergleich

Daß spektroskopische Messungen klar im Vorteil sind, wenn es sich um Messungen reaktiver Spurenstoffe handelt, ist unbestritten. Aber allen Diskussionen über Probleme mit Denudermessungen und –daten zum Trotz, belegen fast 3 wöchige Feldmessungen von salpetriger Säure in der Innenstadt von Rom mit Wetdenudertechnik (BTU Cottbus) und Differentieller Optischer Absorptionsspektrometrie (DOAS, Institute for Umweltphysik, Heidelberg University), daß beide Methoden

- ◆ gültige, validierte Daten liefern,
- ◆ absolut identische Tagesverläufe (in Zeit und Mischungsverhältnis) von HNO_2 messen,
- ◆ am Tage in Rom HNO_2 in meßbaren Konzentrationen sehen in Konzentrationen um $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (200 ppt), deren Quellen bisher nicht bekannt ist.

Diese Messungen wurden im Rahmen des EU framework 5 Projektes NITROCAT (EVK2-1999-00207) während des Feldexperimentes im Mai und Juni 2001 in Rom zusammen mit dem Istituto Atmosferico des CNR durchgeführt. Die Ergebnisse werden an entsprechender Stelle gemeinsam publiziert werden.

Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes wurden 3 Feldkampagnen zur Messung von salpetriger Säure in und außerhalb von Wolken erfolgreich durchgeführt: Herbst 1998 und Sommer 1999 auf dem Brocken, Frühjahr 2000 in Melpitz. Mit der Kopplung von Wet-Denudertechnik und Ionenchromatographie wurde ein nachweisstarkes, quasikontinuierliches Analysenverfahren zur Bestimmung gasförmiger Spurenstoffe entwickelt. Atmosphärische Konzentrationen von $15 \text{ ng}/\text{m}^3$ von HNO_2 bzw. HNO_3 können bei einem Volumenstrom durch den Denuder von 10 L/min und 15-minütiger Spurenanreicherung noch sicher erfaßt werden.

Mit dieser hohen Zeitauflösung konnten Tagesgänge von salpetriger Säure und von Salpetersäure aufgezeichnet werden. Während der gesamten Meßzeiträume wurden nur relativ niedrige Konzentrationen an HNO_2 und HNO_3 beobachtet, bedingt durch sehr geringe Vorläuferkonzentrationen ($1-10 \mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$) und geringen Verschmutzungsgrad der Luftmassen. Für Salpetersäure wurden an Sommertagen am Brocken tagsüber Konzentrationen bis zu $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ermittelt, in Melpitz im Frühjahr unter trockenen Bedingungen bis zu $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Am Brocken wurden auch am Tage Konzentrationen von HNO_2 um $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen, in Melpitz um $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Heterogene Bildung und Akkumulationsprozesse führten zu den nachts und besonders in den Morgenstunden beobachteten HNO_2 - Maxima von bis zu $0,320 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf dem Brocken und bis zu $0,750 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Melpitz.

Es wurde erstmals im Feld während Wolkensituationen gleichzeitig HNO_2 und NO_2 in der interstitiellen Phase bestimmt. Zwischen beiden Größen wurde eine starke positive Korrelation (r^2 0,5–0,96) besonders während und kurz nach den Wolkenereignissen gefunden, die eine heterogene Bildung von HNO_2 in Wolken unterstreicht. Die Anwesenheit von NO scheint für die Bildung von HNO_2 keine Rolle zu spielen.

Es ist bekannt, daß im Mittel unter 1 % des bei Verbrennungsprozessen des Kfz-Verkehrs emittierten NO_x als HNO_2 auftritt. Nachts, aber auch am Tage, wenn an den Stationen eine relative Luftfeuchtigkeit $> 80\%$ und höhere Oberfläche zu Volumenverhältnisse (unter Wolkenbedingungen am Brocken $0,4\text{--}0,7 \text{ m}^{-1}$) bzw. auch höhere Aerosolmassenkonzentrationen beobachtet wurden, erreichte das HNO_2/NO_2 -Verhältnis am Brocken 6-10 Prozent, in Melpitz bis zu 17%, ein deutlicher Hinweis für eine zusätzliche Bildung von HNO_2 in der Atmosphäre an feuchtem Aerosol und Wolkentropfen. Die NO_2 Reaktivität wird durch Feuchtigkeit und Wasserverfügbarkeit beeinflusst. Welche speziellen Eigenschaften die Aerosol- und Tropfenoberflächen aufweisen müssen, um sie für die HNO_2 -Bildung reaktiv zu machen, kann bisher nicht beantwortet werden.

Erstmals wurden HNO_2 in der Gasphase und die N(III)-Konzentration in der flüssigen Phase gleichzeitig und mit hoher Zeitauflösung gemessen. Die Nitrit-Konzentrationen im Wolkenwasser, das vor dem Denuder mittels eines Aktivsammlers separiert wurde, lagen während der untersuchten Episoden von 1998 und 1999 im Bereich von $5\text{--}300 \mu\text{g/l}$ ($1\text{--}30 \text{ ng/m}^3$ Luft). Die höchsten Werte wurden bei geringer Azidität des Wolkenwassers ($\text{pH} > 5,5 - 6,8$) gemessen, und in einigen Fällen wiesen die Proben auch sichtbare Mengen Ruß auf. Unter stärker sauren Bedingungen ($\text{pH} 4,7 - 2,9$) verschob sich das HNO_2 zu Nitrit Verhältnis zu deutlich höheren Werten (bis 125) und die salpetrige Säure wurde zumeist in der Gasphase beobachtet.

Es wurden z.T. sehr große Abweichungen vom Henry-Gleichgewicht gefunden, die belegen, daß eine Berechnung der HNO_2 -Gasphasenkonzentration aus gemessenen Nitritwerten zu einer Überschätzung der Gasphase führt. Je niedriger der (resultierende) pH -Wert, desto höher ist die beobachtete Übersättigung der flüssigen Phase mit Nitrit. Ähnliches Verhalten wurde in der Literatur für andere schwache Säuren beschrieben, aber auch der entgegengesetzte Fall wird durch Daten belegt.

Die heterogene Bildung von HNO_2 verläuft mit großer Wahrscheinlichkeit nach dem Schema $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$, wobei sich hinter dieser Summenformel sicher ein wesentlich komplexerer Mechanismus verbirgt. Es ist denkbar, daß diese Reaktion über N_2O_4 als Zwischenprodukt verläuft und eine Adsorption von NO_2 oder N_2O_4 geschwindigkeitsbestimmend sein könnte. Eine Säurekatalyse könnte den sterischen Faktor vermindern.

Die von der BTU Cottbus / Luftchemie erhobenen Daten zur Bestimmung atmosphärischer Konzentrationen an salpetriger Säure sind qualifiziert durch Vergleichsmessungen mit anderen naßchemischen Techniken und vor allem mit der optischen Methode DOAS während internationaler Meßkampagnen in Melpitz und Rom.

Die Denuderstrecke wurde um eine Dampfkammer zur simultanen Erfassung von Nitrit und Nitrat in der Aerosolphase erweitert. Der Feldeinsatz erfolgte während der internationalen Feldmeßkampagne im Mai 2001 in Rom im Rahmen des EU-Projekts NITROCAT, wo unter

urbanen Bedingungen mit bis zu $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2 ppb) deutlich höhere Konzentrationen von salpetriger Säure in der Gasphase als am Brocken und in Melpitz detektiert wurden. Nitrit in der Aerosolphase (einige $\mu\text{g}/\text{m}^3$ wurden gefunden) konnte mit 30 minütiger Zeitauflösung gemessen werden. Die Ergebnisse von Rom (werden an anderer Stelle publiziert) belegen, daß die Effizienz der Bildung ($\% \text{HNO}_2/\text{NO}_2$) an urbanen wie an ländlichen Standorten auffallend ähnlich ist.

Ergebnisse dieses AFS Projektes wurden neben den Statusseminaren in München 1999 und Köln 2001 u.a. erfolgreich auf internationalen und nationalen Tagungen präsentiert und publiziert.

- Acker, K., Möller, D., Wieprecht, W., Auel, R., Kalass, D. (1999) Clouds - a source of HNO_2 ? Proc. XXIV General Assembly European Geophysical Society, The Hague, 19.-23. 4. 1999. *Geophys. Res. Abstracts*. Vol. 1, No. 2, p. 511
- Tian, X., Möller, D., Acker, K., Wieprecht, W., Auel, R., Kalaß, D., Schmidt, V. and J. Hofmeister (1999) Experimental observation of S(IV) in cloud water. *Geophys. Res. Abstracts*. Vol. 1, No. 2, p. 504
- Acker, K., Möller, D., Auel, R., Wieprecht, W., Kalass, D. (1999) Formation of HNO_2 in clouds? Part I: First results of the field campaign at Mt. Brocken, autumn 1998. Proc. Int. Conf. Air Quality in Europe: Challenges for the 2000s, Venice 19.-21.5.1999
- Acker, K., Möller, D., Auel, R., Wieprecht, W., Schmidt, V., Kalass, D., Schmidt, V. (1999) Reaktive Spurenstoffe in der Atmosphäre: Feldexperimente am Brocken (Harz). Tagung Atmosphärische Umweltforschung im Wandel. Wohin entwickelt sich die Luftreinhaltung? FU Berlin 15.-17.11.1999
- Acker, K., Wieprecht, W., Auel, R., Kalaß, D., Möller, D. (2000) Evidence for heterogeneous formation of nitrous acid on cloud droplets. *J. Aerosol. Sci.*, 31, S1, 352-353
- Wieprecht, W., Möller, D., Acker, K., Auel, R., Kalaß, D. (2000) Cloud water composition in relation to the droplet size distribution and cloud base altitude. *J. Aerosol. Sci.*, 31, S1, 301-302
- Acker, K., Möller, D., Wieprecht, W., Auel, R., Kalaß, D., Schmidt, V. (2000) Kopplung von „wet effluent diffusion denuder“ - Technik und Ionenchromatographie zur nachweisstarken und quasikontinuierlichen Bestimmung reaktiver Spurenstoffe in der Atmosphäre. Proc. 2. Fachtagung Ionenanalyse mit Chromatographie und Kapillarelektrophorese, S. 24-32, Dionex GmbH, ISBN 3-00-007001-x
- Acker, K., Möller, D., Auel, R., Wieprecht, W., Kalaß, D., Hofmeister, J. (2001) Clouds - a source of HNO_2 ? Equipment - field experiments at Mt. Brocken and in Melpitz – results. *BMBF AFS-Abschlußseminar*, Köln, 22. – 23. März 2001
- Acker, K., Auel, R., Wieprecht, W., Hofmeister, J., Kalaß, D., Möller, D. (2001) Gas-Aqueous Partitioning of Nitrous Acid in Clouds. Proc.: 8th Europ. Symp. on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants „A changing atmosphere“, 17-20 September 2001, Torino (Italy)
- Acker, K., Wieprecht, W., Auel, R. (2001) Coupling of wet denuder and ion chromatography technique for sensitive measurements of nitrous and nitric acid in Melpitz. *J. Aerosol. Sci.*, 32, S1, 523-524
- Müller, K., Spindler, G., Brüggemann, E., Gnauk, T., Koziar, C., Schwarz, J., Cafmeyer, J., Maenhaut, W., Even, A., Kok, J., Berner, A., Ctyroky, P., Hitzenberger, R., Galambos, Z., Tursic, J., Mäkela, T., Laitinen, A., Hillamo, R., Acker, K., Wieprecht, W., Streit, N. (2001) The "INTERCOMP 2000" in Melpitz – an EUROTRAC-2 Activity, *J. Aerosol. Sci.*, 32, S1, 1021-1022

- Acker, K., Möller, D., Wieprecht, W., Auel, R., Kalaß, D., Tschewenka, W. (2001) Nitrous and nitric acid measurements inside and outside of clouds at Mt. Brocken. *J. Water, Air and Soil pollution*, 130, No 1-4, 331-336
- Acker, K., Mertes, S., Möller, D., Wieprecht, W., Auel, R., Kalaß (2001) Results of cloud physical and chemical measurements in low clouds observed at Mt. Brocken, Germany. *Atmos. Res.* submitted

Literatur

- Acker, K., Möller, D. and Wieprecht, W. and Naumann, St. (1995) Mt. Brocken, a site for a cloud chemistry measurement programme in Central Europe. *Water, Air and Soil Pollution*, 85, No. 4, 1979-1984
- Acker, K., Möller, D., Wieprecht, W., Kalaß, D., Auel, R. (1998) *Fresenius Z.Anal. Chem.* 361, 59-64
- Allegrini, I., Febo, A. and Perrino, C. (1993) Role of nitrous acid in the oxidation processes in the mediterranean area. In: G. Angeletti and G. Restelli (Editors), *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, pp. 293-299, Report EUR 15609/2 EN, Office for official publ. of the EU, L-2985 Luxembourg
- Amman, M., Kalberer, U., Baltensperger, L., Tobler, C., Zellweger, F., Li, E., Rössler, D.T., Jost, D., Piguet und H.W. Gäggeler (1997) Laboratory investigation on the heterogeneous NO_x chemistry on tropospheric aerosols. XXII General Assembly Europ. Geophys. Soc. Wien 21.-25.4.1997
- Amman, M., Kalberer, M., Jost, D., Tobler, L., Rössler, E., Piguet, D., Gäggeler, H. W., Baltensperger, U. (1998) *Nature* 395, 157-160.
- Appel, B.R., Winer, A.M., Tokiwa, Y. and Biermann, H.W. (1990) Comparison of atmospheric nitrous acid measurements by annular denuder and differential optical absorption systems. *Atmos. Environ.*, 24A, 611-616
- Arends, B.G. (1996) *Aerosol and cloud microphysics, measurements and interpretations.* Dissertation, Univ. Utrecht, ISBN 90-393-1256-7
- Bächmann, K., Blaskowitz, K.-H., Bukatsch, H., Pohl, S. und Sprenger, U. (1989) New developments in ion chromatographic methods for atmospheric analysis. *J.Chromatogr.*, 382, 307-316
- Baltensperger, U. (1997) On-line Analytik von Aerosolen. In: Proc. ANAKON, S.20, 6.-8.4.1997, Konstanz
- Becker, K.H., Kleffmann, J., Kurtenbach, R. and Wiesen P. (1993) Surface catalysed conversion of NO₂ into HONO and N₂O. In: G. Angeletti and G. Restelli (Editors), *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, pp. 300-306, Report EUR 15609/2 EN, Office for official publ. of the EU, L-2985 Luxembourg
- Becker, D. und A. Wahner (1996) Investigation of a heterogeneous reaction involving NO₂ and its impact on night time tropospheric chemistry. 7th Europ. Symp. on Physico-Chem. Behaviour of Atmos. Poll., Venedig (Italien) 2.-4.10.1996
- Bongartz, A., Kames, J., Schurath, U., George, Ch., Mirabel, Ph. und Ponche, J.L. (1994) Experimental determination of HONO mass accommodation coefficients using two different techniques. *J.Atmos.Chem.*, 18, 149-169
- Cape, J.N., Hargreaves, K.J., Storeton-West, R., Fowler, D., Colvile, R.N., Choularton, T.W and Gallagher, M.W. (1992) Nitrite in orographic clouds as an indicator of nitrous acid in rural air. *Atmos. Environ.*, 26A, 2301-2307

- Colvile, R.N. et al. (1994) Observation on Great Dun Fell of the pathways by which oxides of nitrogen are converted to nitrate. *Atmos. Environ.* **28**, 397-408
- Febo, A. and Perrino, C. (1991) Prediction and experimental evidence for high air concentration of nitrous acid in indoor environments. *Atmos. Environ.*, **25A**, 1055-1061
- Febo, A., Perrino, C., Cortiello, M. (1993a) A denuder technique for the measurement of nitrous acid in urban atmospheres. *Atmos. Environ.*, **27A**, 1721-1728
- Febo, A. (1993b) Nitrous Acid in the oxidation processes of urban areas. In: G. Angeletti and G. Restelli (Editors), *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, pp. 277-285, Report EUR 15609/2 EN, Office for official publ. of the EU, L-2985 Luxembourg
- Febo, A., Perrino, C., Gherardi, M. und Sparapani, R.: 1995, Evaluation of a high-purity and high-stability continuous generation system for nitrous acid. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2390-2395
- Febo, A. (scientific coordinator) (1999) *Formation and occurrence of nitrous acid in the atmosphere* (FORMONA), final EU project report (ENV4-CT95-0055).
- Finlayson-Pitts, B.J. and J.N. Pitts. (1986) *Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques*. John Wiley & Sons, New York
- Forschungsprojekt P-10328 des österreichischen Fonds zur Förderung der Wissenschaft, Zwischenbericht 1997
- Fuzzi, S. (Ed.), 1995. *The Kleiner Feldberg Cloud Experiment 1990*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands
- Harris, G.W., Carter, W.P.L., Winer, A.M., Pitts, J.N. Jr, Platt, U. and Perner, D. (1982) Observation of nitrous acid in the Los Angeles Atmosphere and the implications for the ozone-precursor relationships. *Envir.Sci.Technol.*, **16**, 414-419
- Harrison, R.M. and Kitto, N. (1994) Evidence for a surface source of atmospheric nitrous acid. *Atmos. Environ.*, **28**, 1089-1094
- Jenkin, M.E., Cox, R.A. and Williams D.J. (1988) Laboratory studies of the kinetics of formation of nitrous acid from the thermal reaction of nitrogen dioxide and water vapour. *Atmos. Environ.*, **22**, 487-498
- Junkermann, W. und Ibusuki, T. (1992) FTIR spectroscopic measurements of surface bond products of nitrogen oxides on aerosol surfaces - implications for heterogeneous HNO₂ production. *Atmos. Environ.*, **26A**, 3099-3103
- Kames, J. und Schmidt, R. (1992) NO_y-Analytik in der Atmosphärenchemie. *Labor 2000*, 12-23
- Kessler, C. (1984) *Gasförmige salpetrige Säure (HNO₂) in der belasteten Atmosphäre*. Dissertation, Universität Köln
- Keuken, M.P., Schoonebeek, C.A.M., van Wensveen-Louter, A. and Slanina, J. (1988) Simultaneous sampling of NH₃, HNO₃, SO₂ and H₂O₂ in ambient air by wet annual denuder system. *Atmos. Environ.*, **22**, 2541-2548
- Kleffmann J., Becker K.H. and P. Wiesen (1998) Heterogeneous NO₂ conversion processes on acid surfaces: possible atmospheric implications *Atmos. Environ.* **32**, 2721-2729
- Kleffmann J., Becker K.H., Lackhoff, M. and P. Wiesen (1999) Heterogeneous conversion of NO₂ on carbanaceous surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1**, 5443-5450
- Kurtenbach, R., Becker K.H., Gomes, J.A.G., Kleffmann J., Lörzer, J. C., Spittler, M., Wiesen, P., Ackermann, R., Geyer, A. und Platt, U. (2001) Investigations of emissions and heterogeneous formation of HONO in a road traffic tunnel. *Atmos. Environ.* **35**, 3385-3394
- Lammel, G., Perner, D. und Warneck, P. (1989) Nitrous acid at Mainz: observation and implication for its formation mechanism. In: G. Angeletti and G. Restelli (Editors), *Physico-Chemical Behaviour of Atmosph. Pollutants*, Proc. of 5th Europ. Symp. Varese, Italy, Sept 1989, pp. 469-476, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht

- Lammel, G., Perner, D. und Warneck, P. (1990) Decomposition of pernitric acid in aqueous solution. *J.Phys.Chem.*, 94, 6141-6144
- Lammel, G. (1999). *Formation of nitrous acid – parameterisation and comparison with observations*, report 286, MPI Hamburg
- Lee, Y.N. and S.E. Schwartz (1981) Reaction kinetics of nitrogen dioxide with liquid water at low partial pressure. *J. Phys. Chem.* **85**, 840-848
- Lüttke, J., Levsen, K., Acker, K., Wieprecht, W., Möller, D. (1999) Phenols and nitrated phenols in clouds at the Mount Brocken. *Intern. J. Environ. Anal.Chem.* 74(1-4), 69-89
- Mauersberger, G. (1995) The influence of cloud chemistry on the budget of photo-oxidants", In: *Air Pollution III, Vol. 3: Observation and Simulation of Air Pollution; Results from SANA and EUMAC (EUROTRAC)*, ed. Ebel, A. and Moussiopoulos, N., Computational Mechanics Publications, Southampton, UK, 127-134
- Mertes, S. und A. Wahner (1995) Uptake of nitrogen dioxide and nitrous acid on aqueous surfaces. *J. Phys. Chem.* **99**, 14000-14006
- Möller, D. und Mauersberger, G. (1990) Auswaschen von Gasen und Aerosolen durch Niederschläge unter Berücksichtigung einer komplexen Flüssigphasenchemie. 2. Modellergebnisse. *Z. Meteor.* **40**, 330-339
- Möller, D. und Mauersberger, G. (1992) Modeling of cloud water chemistry in polluted air. In: *Precipitation Scavenging and Atmosphere-Surface Exchange*, Vol. 1 (Herausg. S.-E. Schwartz und W.G.N. Slinn) Hemisphere Publ. Corp., Wash. (USA) pp. 551-562
- Möller, D., Acker, K. and Wieprecht, W. (1996) A relationship between liquid water content and chemical composition of clouds. *J. Atmos. Res.*, 41, 321-335
- Mohnen, V. A. und Vong, R. J.: 1993, A climatology of cloud chemistry for the eastern United States derived from the cloud chemistry project. *Environ. Rev.* 1, 38-54
- Neftel, A., Blatter, A., Hesterberg, R. und Staffelbach, T. (1996) Measurements of concentration gradients of HNO₂ and HNO₃ over a semi-natural ecosystem. *Atmos.Environ.*, 30, 3017-3025
- Notholt, J., Hjorth, J. and Raes, F. (1992) Formation of HNO₂ on aerosol surfaces during foggy periods in the presence of NO and NO₂. *Atmos.Environ.*, 26A, 211-217
- Pitts, J.N. et al. (1984) An investigation of the dark formation of nitrous acid in environmental chambers. *Int. J. Chem. Kin.* **16**, 919-927
- Platt, U. und D. Perner (1979) Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption. *Geophys. Res. Lett.* **6**, 917-920
- Platt, U. und Perner, D. (1980) Direct measurements of atmospheric CH₂O, HNO₂, O₃, NO₂ and SO₂ by differential optical absorption in the near UV, *J.Geophys.Res.*, 85, 7453-7458
- Possanzini, M., Febo, A. and Liberti, A. (1983) New design of high-performance denuder for sampling of atmospheric pollutants. *Atmos.Environ.*, 17, 2605-2610
- Reimer, E. und Scherer, B.: 1991, An operational meteorological diagnostic system for regional air pollution and long term modelling. In: *Proc. of the 19th ITM on Air Pollution Modelling and its Application in Crete*, Vol. II, 421-428
- Reisinger, R. A. (2000) Observations of HNO₂ in the polluted winter atmosphere: possible heterogeneous production on aerosols. *Atmos.Environ.*, 34, 3865-3874
- Simon, P.K. und Dasgupta, P.K. (1993) Wet effluent denuder coupled liquid/ion chromatography systems: Annular and parallel plate denuders. *Anal.Chem.*, 65, 1134-1139
- Simon, P.K. und Dasgupta, P.K. (1995) Continuous automated measurement of the soluble fraction of atmospheric particulate matter. *Anal.Chem.*, 67, 71-78
- Sjödin, A. und Ferm, M. (1985) Measurements of nitrous acid in an urban area. *Atmos.Environ.*, 19, 985-992

- Takenaka, N., Suzue, T., Ohira, K., Morikawa, T., Bandow, H. and Maeda, Y. (1999) Natural Denitrifikation in Drying Process of Dew. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1444-1447
- Tscherwenka, W., Schmid, M., Kasper, A. und Puxbaum, H. (1997) An automated wet denuder/humidifier method (GAMS) for the measurement of gaseous and particulate organic acid. Submitted to 6th Intern. Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, Sep-22-24, Vienna, Austria
- Tscherwenka, W. (1998) *Acidic trace gases and particulates in the free troposphere (Sonnblick 3106 m, Austria)*, Dissertation, Technical University Vienna.
- Vogt, R. and Finlayson-Pitts (1994) Tropospheric HONO and reactions of oxides of Nitrogen with NaCl. *Geophys.Res.Lett.*, 21, 2291-2294
- Zellweger, C., Baltensperger, U., Hofer, P. und Zenobi, R. (1997) Characterization of total reactive nitrogen (NO_y) at the Jungfraujoch high-alpine station. In: Annual report 1995/1996, Kompetenzzentrum analytische Chemie der ETH Zürich (Editor R. Zenobi), pp. 15-22
- Zellweger C., Amman, M., Hofer P., Baltensperger U. (1999) NO_y speciation with a combined wet effluent diffusion denuder – aerosol collector coupled to ion chromatography. *Atmos. Environ.*, 33, 1131-1140#
- Wieprecht, W., Möller, D., Acker, K. and St. Naumann (1995) Influence of cloud physical parameters on chemical composition of clouds. In: *Air Pollution III, Vol. 2: Air Pollution Engineering and Management* (Ed. H. Power et al.) Comp. Mech. Publ., Southampton, UK, pp. 199-205
- Winiwarter, W. (1989) A calculation procedure for the determination of the collection efficiency in annular denuders. *Atmos. Environ.*, 23, 1997-2002

Danksagung

Wir danken dem BMBF für die Förderung des Projekts und für die langjährige Förderung und Unterstützung beim Aufbau und der Ausstattung der Meßstation auf dem Brocken. Gleichfalls wollen wir den Kollegen des Deutschen Wetterdienstes und des Nationalparks Hochharz unseren Dank für die konstruktive Zusammenarbeit und für die Unterstützung bei den Meßkampagnen aussprechen. Den Kollegen vom IfT Leipzig danken wir für die Ausrichtung der Meßkampagne in Melpitz.

