

Abschlußbericht

zum

Projekt : 07AF222 B im Rahmen des Förderschwerpunktes „Atmosphärisches Aerosol“
(AFS) des BMBF

Reservoiraufteilung von Ruß, organischen Bestandteilen, Gesamtkohlenstoff, löslichen Substanzen und Aerosolpartikeln (Anzahl und Masse) in der Tropfen- und Zwischenraumphase von Wolken

Wolfgang Wieprecht

und K. Acker, D. Möller, R. Auel, 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	4
Planung und Ablauf des Vorhabens	4
Wissenschaftlich-technischer Stand / Fachliteratur	5
Darstellung der erzielten Ergebnisse	6
Atmosphärische Spurenstoffe	6
Experimentelles	10
Charakterisierung tiefer Wolken am Brocken	13
Brockenexperimente	15
Abscheideeffizienz des zweistufigen Sammlers	15
Fallstudie 8. Oktober 1998	16
Meßkampagne 1999	22
Fallstudie 21./22. Juni 1999	23
Fallstudie 30.Juni/1.Juli 1999	28
Meßkampagne 2000	33
Fallstudie 05./06. Juni 2000	34
Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	40
Literatur	42
Danksagung	44

Aufgabenstellung

Ziel des gemeinsam mit dem IfT Leipzig (07 AF 222A) auszuführenden Projektes war eine möglichst umfassende experimentelle Ermittlung der Reservoiraufteilung der Inhaltsstoffe repräsentativer Wolken über der Bundesrepublik Deutschland, um ihre optischen, mikrophysikalischen und chemischen Eigenschaften besser zu charakterisieren. Ein besonderer Schwerpunkt des Gesamtprojekts lag auf der Bestimmung der Verteilung kohlenstoffhaltiger Aerosolpartikel auf die Tropfen- und interstitielle Phase, um Aufschlüsse über die Rolle von absorbierendem (Ruß oder BC) und organischem Kohlenstoff (OC) bei der Wolkenbildung zu erhalten. Erkenntnisse sowohl über die Beeinflussung potentieller CCN auf Wolkeneigenschaften als auch über die Veränderung der Aerosolpartikel durch Wolkenprozesse sind erforderlich als Eingangsdaten in entsprechende Modelle, um die chemischen und klimatischen Effekte des atmosphärischen Aerosols zu bestimmen.

Arbeitsteilig waren von den beiden Gruppen im Rahmen des Projektes folgende Aufgaben zu lösen, wobei von der BTU Cottbus die Infrastruktur der Brockenstation für die Meßkampagnen bereitgestellt wurde:

	IfT	BTU
Modifikation und Betrieb der Sammler		
Gegenstrom-Impaktor (CVI)	X	
interstitieller Einlaß (INT)	X	
Wolkenwassersammler		X
Kaskadenimpaktor		X
Analyse der CCN und des interstitiellen Aerosols		
Summe organischer Kohlenstoff	X	
Summe elementarer Kohlenstoff	X	
Gesamtkohlenstoff	X	
absorbierender Kohlenstoff	X	
lösliche, anorganische Substanzen	X	
Gesamtpartikelmasse	X	
Partikelkonzentration	X	
Partikelgrößenverteilung	X	
Analyse des Wolkenwassers und des interstitiellen Aerosols		
Ionen des Wolkenwassers		X
Spurenelemente (mit ISAS Berlin)		X
Zusatzmessungen		
Flüssigwassergehalt (LWC)	X	X
Effektiver Tropfenradius	X	X
Tropfenkonzentration		X
Tropfengrößenverteilung		X
Wolkencharakteristika (z.B. Typ und Höhe der Wolkenbasis)		X
Meteorologie (mit DWD)		X
Spurengaskonzentration (Landesamt Sachsen-Anhalt)		X
Trajektorienrechnung (mit FU Berlin)		X

Diese Aufgabenstellungen wurden vollständig erfüllt. Es liegen nach Abschluß der Untersuchungen nicht nur umfangreiche Ergebnisse über die Phasenverteilung von Inhaltsstoffen zwischen der Wolkenwasser- und der Aerosolphase vor, sondern es wurden darüber hinaus auch Informationen über die Beteiligung von Spurenstoffen der Gasphase an den chemischen Umsetzungen in der Flüssigphase gewonnen. Mit dem Abschluß des Projektes steht ein umfangreicher Datensatz zur Verfügung, der u.a. für das Verbundprojekt MODMEP genutzt werden kann, das im Rahmen von AFO 2000 gefördert wird.

Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Arbeitsgruppe 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). Es liegen mehrjährige Erfahrung seitens der BTU bezüglich der Erfassung wolkenphysikalischer und wolkenchemischer Parameter vor (u.a. Wieprecht et al., 1995; Möller et al., 1996; Acker et al., 1998). Die vorhandene Infrastruktur und auch die Wetterbeobachtungen durch den DWD am Brocken und in Braunlage ermöglichten es, die Experimente ohne große logistische Probleme durchzuführen. Wegen der vorgegebenen "Ein-Punkt-Messungen" war es bei der Interpretation der Meßdaten notwendig, die Position innerhalb der Wolke (über die Bestimmung der Wolkenbasishöhe), den Wolkentyp (z.B. stratiforme Wolken eines Frontensystems, orographische Wolken) sowie Herkunft und Alter der Luftmassen zu berücksichtigen.

Die Charakterisierung der Luftmassen und der Wolken wurde durch die Messung der Wolkenbasishöhe, des Flüssigwassergehalts und der Tropfenverteilung in der Wolke sowie durch die Bestimmung der meteorologischen Parameter wie Wind, Temperatur, Druck durch die BTU gewährleistet, während Zusatzinformationen durch folgende Kooperationspartner kostenlos bzw. durch andere Finanzierungsquellen abgedeckt, zur Verfügung gestellt wurden:

- Rückwärtstrajektorienberechnung (FU Berlin),
- Spurengaskonzentrationen von O₃, SO₂, NO und NO₂ (Landesamt Sachsen-Anhalt),
- Synoptische Wolkenbeobachtung (DWD an der Station Brocken und in Schierke durch den langjährigen DWD-Mitarbeiter Max Nitschke).

Damit liegt auch für die Modellierung der Phasenverteilung in einem zweiten Schritt, oder für die Nutzung der Datensätze z.B. für Testläufe und als Basismaterial in MODMEP, ausreichendes Hintergrundmaterial vor.

Die ICP-MS Analysen zur Spurenelement-Bestimmung wurden vom ISAS Berlin ausgeführt.

Planung und Ablauf des Vorhabens

Der Zeit- und Arbeitsplan des Projektes wurde eingehalten. Es wurden drei Meßkampagnen an der Meßstation der BTU Cottbus auf dem Brockenplateau in unterschiedlichen Jahreszeiten durchgeführt. Durch eine langanhaltende Hochdruckwetterlage im Frühjahr 2000 mußten die im April begonnenen Messungen für ca. 6 Wochen im standby gehalten werden, so daß sich die zweite Meßphase bis in den Frühsommer erstreckte. Durch mehrere umfangreiche Meßkampagnen der AG Luftchemie der BTU im Jahr 2001 verzögerte sich die Fertigstellung des Abschlußberichtes.

Wissenschaftlich-technischer Stand / Fachliteratur

Zur Untersuchung der Phasenverteilung löslicher / unlöslicher Komponenten des Aerosols zwischen der Wolkenwasserphase und der interstitiellen Phase werden verschiedene Impaktoren und Filtersysteme eingesetzt. Vielfältige Konstruktionen und Einsatzbereiche sind in der Literatur beschrieben. Bei der Probenahme von Wolkenwasser hat sich das isokinetische Sammeln der Tropfen mit ein- oder mehrstufigen Aktivsammlern durchgesetzt. Letztere ermöglichen eine größenklassenorientierte Analyse der Inhaltsstoffe. Voraussetzung für deren Einsatz ist neben einer hocheffizienten Tropfenabscheidung, daß mit möglichst hoher Zeitauflösung (z.B. 1 h) eine für die anstehenden Analysen ausreichendes Volumen an Wolkenwasser gesammelt werden kann. Neben dem in der Praxis bewährten einstufigen Wolkenwassersammler (Winkler, 1992) wurde ein zweistufiger Wolkenwasserimpaktor (Schell et al., 1997) von der Fa. Enviscope angeschafft, getestet und für den effektiven Einsatz am Brocken modifiziert (siehe Haupttext). Dieser Sammler wurde erfolgreich zur Probenahme in den Tropfengrößeklassen 5-10 μm und $> 10 \mu\text{m}$ eingesetzt. Durch die Modifikation gelang es, 90% des Gesamttropfenwassers abzuscheiden. Damit war die Voraussetzung geschaffen, das interstitielle Aerosol unbeeinflusst durch lösliches Material aus der Tropfenphase zu sammeln. Dieses wurde nach der Wolkenwassertrennung als integrale Probe auf Polycarbonat-Filtern und größenklassiert auf einem achtstufigen Impaktor auf Graphitplättchen abgeschieden und analysiert, Ergebnisse siehe Bericht.

Es ist inzwischen bekannt, daß für die Wolkenbildung und somit für den indirekten Strahlungsantrieb des Aerosols die Kenntnis von dessen anorganischen Bestandteilen allein nicht ausreicht. Vielmehr könnte organisches Material in CCN kontinentalen bzw. anthropogenen Ursprungs ein wichtiger Bestandteil sein und dabei die Hygroskopizität des anorganischen Aerosols sowohl positiv (ländliche Gebiete) als auch negativ (städtische Gebiete) verändern. Zur Bewertung der Rolle kohlenstoffhaltiger Partikel für aerosolinduzierte Wolkenprozesse ist aber die Bestimmung der Reservoirverteilung löslicher anorganischer Substanzen und der Aerosolkonzentration und -masse unerlässlich. Im Abschnitt atmosphärische Spurenstoffe wird nach eigener Literaturrecherche ein Überblick zu neueren Arbeiten zur Untersuchung der Aerosolzusammensetzung und zur Reservoirverteilung im Mehrphasensystem Wolke gegeben.

Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das umfangreiche Datenmaterial, das während der Meßkampagnen gewonnen wurde, nutzen bzw. ergänzten auch Gruppen, deren Untersuchungen aus anderen Förderprogrammen der öffentlichen Hand unterstützt wurden. Damit war durch die Konzentration mehrerer Projekte auf die Meßplattform der BTU am Brocken ein effektiver Einsatz der Fördermittel gewährleistet, und es wurde darüber hinaus der integrative Aspekt der Forschungen gewährleistet. Folgende Einrichtungen haben während der Meßkampagnen 1998, 1999 und 2000 am Brocken Tests ihrer Instrumente bzw. ergänzende Messungen durchgeführt:

- Fachhochschule Ostfriesland - FB Naturwissenschaftliche Technik (Prof. Kreitlow) und Fachhochschule Wildau, FB Sensortechnik (Prof. Stark), DBU-Projekt „Aufzeichnung von 3-D Aerosolverteilungen“
- BTU Cottbus, DFG-Projekt “Sulfit im Regen- und Wolkenwasser“
- BTU Cottbus, BMBF-Projekt „Wolken – eine Quelle von HNO_2 ?“

- ITA Hannover, BMBF-Projekt „Physikalische und chemische Charakterisierung des interstitiellen Aerosols“
- TU Bayreuth, DFG-Projekt „Nitrophenole im Wolkenwasser“.

Darstellung der erzielten Ergebnisse

Atmosphärische Spurenstoffe

Die Spurenstoffzusammensetzung in der Troposphäre hat sich seit Beginn der Industrialisierung z.T. dramatisch verändert. Inzwischen sind im atmosphärischen Gas, in kleinen und großen Aerosolpartikeln und Hydrometeoren mehrere 1000 Spezies bekannt, die aus natürlichen und anthropogene Quellen stammen. Da die Emissionen von reaktiven Spurenstoffen in überwiegendermaßen bodennah erfolgen, ist die planetare Grenzschicht über den Kontinenten eine Region mit hoher chemischer Aktivität. Dabei gibt es viermal so viele verschiedene reaktive organische Gase in der Troposphäre wie anorganische. Besonders in Ballungsräumen und Industriegebieten hat die Zunahme der Konzentrationen wichtiger umweltrelevanter Stoffe zu erheblichen regionalen Umweltproblemen, u.a. saurer Regen, Eutrophierung von Ökosystemen, Waldschäden und Photosmog, geführt. Die Konzentration des Ozons in der freien Troposphäre der Nordhemisphäre hat sich seit Ende des letzten Jahrhunderts etwa verdoppelt. Trotz der Reduktion der SO₂-Emissionen in Europa und anderen hochindustrialisierten Staaten nimmt weltweit der Gesamtsäuregehalt von Niederschlägen zu.

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. Etwa 1/3 der Gesamtquellstärke der globalen NO Emission ist in Europa konzentriert. Dabei stellt die Verbrennung fossiler Energieträger, vor allem im Verkehr und im Energiesektor, mit bis zu 60% den größten Beitrag. In luftchemischen Reaktionen bilden sich dann NO₂ und andere Verbindungen (Salpetersäure, salpetrige Säure, Peroxysalpetersäure, Nitrat-Radikale, Alkylnitrite und -nitrate, Peroxyacetylnitrat und Nitroverbindungen) mit atmosphärischen Verweilzeiten in der Atmosphäre von Minuten bis einige Tage (Lammel und Wiesen, 1996; Lüttke et al., 1999). Ziel wissenschaftlicher Untersuchungen ist eine Identifikation und Charakteristik der Quellen, Bildungswege und Senken dieser Spurenstoffe sowie ihre Verteilung im Mehrphasensystem Wolke. Reaktionsfreudige Spurenstoffe sind infolge ihrer kürzeren Verweilzeit meist ungleichmäßig in der Atmosphäre verteilt und somit von lokaler und regionaler Bedeutung. Ihre Mischungsverhältnisse nehmen mit zunehmender Entfernung von den Quellgebieten stark ab als direkte Folge der Effektivität von chemischen Reaktionen und anderen Senkenprozessen. Sie werden durch chemische Reaktionen mit anderen Gasen oder mit den sich in der Atmosphäre unter Einfluß der Sonnenstrahlung bildenden Hydroxyl-Radikalen in andere gasförmige Komponenten oder in Aerosolpartikel umgewandelt.

Von erheblicher Bedeutung für die Bildung von Wolkentropfen ist die chemische Zusammensetzung des Teils des atmosphärischen Aerosols, welches die Kondensationskerne (CCN) repräsentiert. Ein wichtiger Reaktionspfad ist auch die Inkorporation von Gasen und

Aerosolpartikeln in Wolken- und Regentropfen und die sich dabei abspielenden heterogenen Reaktionen (Bild 1).

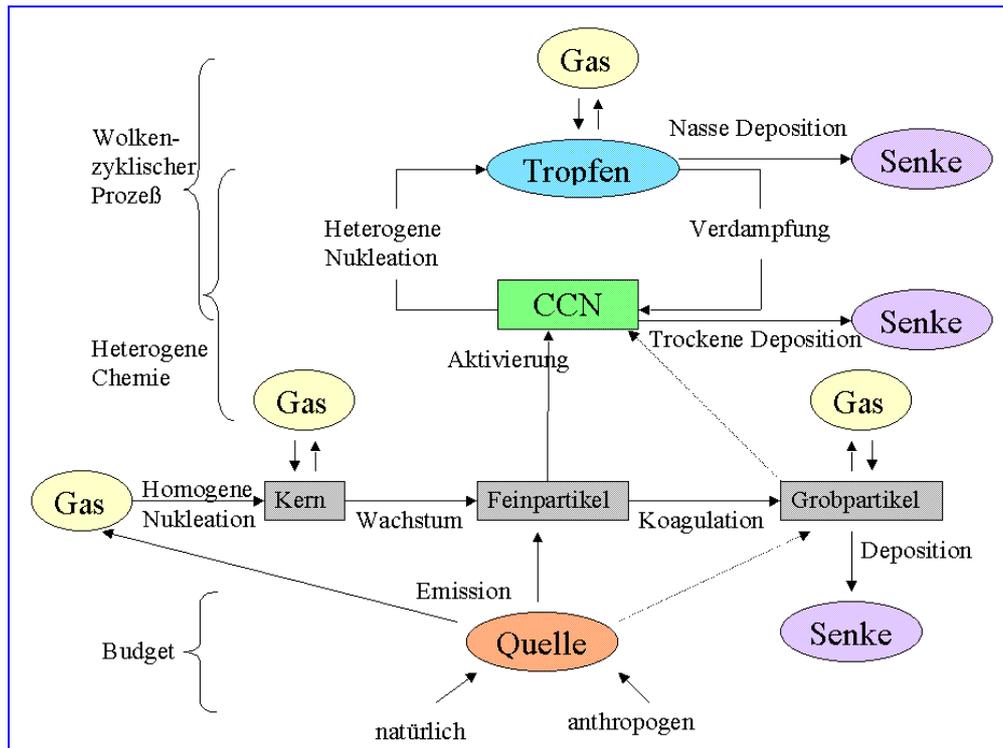


Bild 1: Mehrphasensystem Wolke

Die Anwesenheit von Wolkenkondensationskeimen, die über Kontinenten mit hoher Wahrscheinlichkeit aus anthropogenen Emissionen gebildet werden, ist von entscheidender Bedeutung für die Bildung von Tropfen (heterogene Nukleation). Einmal gebildet absorbieren diese Tröpfchen sehr schnell die verfügbaren Spurengase. Wenn Wolken über industriell verschmutzten Regionen gebildet werden, wird ihr Gehalt an Spurenstoffen um ein Vielfaches höher sein als in Reinluftgebieten. Trotz der sehr kurzen Lebensdauer einzelner Wolkentropfen (ca. 1 Stunde), können Wolkensysteme über viele Stunden, sogar wenige Tage existieren und Distanzen bis zu mehreren hundert Kilometern zurücklegen. In der Zwischenzeit können sowohl Verdampfungs- und Rekondensationsprozesse (Wolkenzyklen) als auch Niederschlag auftreten. Die Bildung von organischem Carbonyl, insbesondere organischen Säuren, kann ein bedeutender Weg zur Versäuerung abgelegener Gebiete sein, in denen anorganische Vorläufer keine Rolle spielen. Carbonyle stellen eine Senke für OH-Radikale dar, die in HO_2 überführt werden. Weitere, möglicherweise toxische Spezies, wie z.B. Nitrophenol, können ebenfalls über die wässrige Phase an Aerosolen gebildet werden. Chemie in wässriger Phase tritt nicht nur in verdünnten Tropfen, Nebel und Niederschlag auf. Auch Aerosole als Vorläufer von Wolkentropfen sind in den allermeisten Fällen mit einem wässrigen Film benetzt. Die Chemie in diesem hochkonzentrierten Flüssigkeitsfilm ist ebenfalls so gut wie unbekannt. Obwohl die Beschreibung der Chemie in Aerosolpartikeln aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften noch erheblich schwieriger ist und eine Beschreibung im Modell eine Vielzahl von Parametern erfordert, müssen auch in diese Richtung weitere Forschungsanstrengungen unternommen werden. Trotz der deutlich

zunehmenden Anzahl dichte von Submikrometerpartikeln ist ihre Gesamtoberfläche zwar kleiner als die von Wolkentropfen, dennoch ist auch ihr Beitrag zur vollständigen Beschreibung der Prozesse in einem Luftpaket notwendig. Selbst wenn der Beitrag zur Prozessierung der chemischen Spezies sich als unbedeutend erweisen sollte, tragen sie in jedem Falle in Abhängigkeit ihrer chemischen Zusammensetzung zur Strahlungsbilanz der Atmosphäre bei.

Zu den größten Unsicherheiten bei der Modellierung des gegenwärtigen Klimas und zukünftiger Klimazustände zählt der Einfluß von Aerosolpartikeln, insbesondere deren Einfluß auf Wolkenbildungsprozesse (Cess, 1996). Seit Jahren werden klimatologisch relevante Aerosolparameter z.B. an der hochalpinen Station Jungfraujoch intensiv gemessen (Baltensperger et al., 1997). Das kontinentale Hintergrund-Aerosol wird dabei ausführlich von Nyeki et al. (1998) charakterisiert. Nukleations-, Akkumulations- und Grobfraction werden dabei unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen charakterisiert. Untersuchungen CCN relevanter Aerosole werden auch am Mace Head, Irland (McGovern, 1999) durchgeführt. Ergebnisse der umfangreichen Forschung im Rahmen des High Alpine Aerosol and Snow Chemistry Project ALPTRAC sind in einem Sonderband zusammengefaßt (Puxbaum and Wagenbach (eds.), 1998), u.a. Informationen zum Scavenging atmosphärischer Spurenstoffe in Wolken mit gemischten Eis / Wasser - Phasen (Schwikowski et al., 1998).

Die Untersuchung des Beitrags organischer Aerosolpartikel zur Wolkentropfenkondensation ist noch nicht allzu lange Gegenstand wissenschaftlicher Forschung. Bis vor wenigen Jahren wurden nur solche Partikel als fähig erachtet, als CCN zu wirken, die aus anorganischen, löslichen Substanzen bestehen. Laborexperimente haben gezeigt, daß einerseits organische Oberflächen das Feuchtewachstum hygroscopischer Partikel wie NaCl oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ behindern (Andrews und Larson, 1993), andererseits organische Säuren die Oberflächenspannung in einer Hydrathülle der Partikel erniedrigen und somit das Tropfenwachstum erleichtern (Shulman et al., 1996). Erste Untersuchungen zum Einfluß organischer Komponenten auf die Bildung von Wolken und Nebeltropfen wurden von Novakov und Penner (1993) und Saxena et al. (1995) durchgeführt.

Anthropogen bedingte Veränderungen in der Anzahl und Zusammensetzung von Wolkenkondensationskernen lassen auch Änderungen in der Wolkenbildung erwarten (z.B. Hallberg et al., 1994). Mit der Verminderung der Emissionen der Hauptschadstoffe (Staub, SO_2 , NO_x) ändert sich auch der Schwerpunkt bei der Untersuchung wolkenchemischer Prozesse. Das Hauptaugenmerk liegt jetzt auf dem Einfluß organischer Spurenstoffe auf die Bildung und die Chemie von Wolken (z.B. Lüttke et al. 1997, Millet et al. 1998; Fuzzi and Flossmann, 1999). Ihre Identifizierung sowie die Untersuchung einer möglichen Bildung (z.B. von Nitrophenolen) in der atmosphärischen Flüssigphase waren Gegenstand von Feldmessungen am Brocken (z.B. Lüttke et al. 1999). Ein zentrales Problem dabei ist die Wasserlöslichkeit der Aerosolpartikel, die ihnen erlaubt, als Wolkenkondensationskerne aktiv zu werden, wie Untersuchungen zur Phasenverteilung organischer Komponenten zwischen Nebelwasser und interstitiellem Aerosol in der Po-Ebene zeigen (Faccini, 1999). Der Beitrag von kohlenstoffhaltigem Material zur Bildung von CCN wurde auch auf dem Mt. Sonnblick / Österreich (Hitzenberger et al., 1999) untersucht. Als Spezialfall der organischen Stoffe wurden makromolekulare (huminähnliche) Stoffe in Aerosolproben in Europa zuerst von Havers et al. (1998) gefunden. Es wird festgestellt, daß Huminstoffe einen nicht unbedeutenden Teil des organischen Kohlenstoffs ausmachen können. Diese Substanzen bestehen meist aus Polysacchariden und aliphatischen Stoffen (Hansson et al., 1999). Sie

wurden nur im Feinanteil des Aerosols gefunden (Gelencser et al. 1999), während auch biologische Partikel im Submikrometer- und Mikrometerbereich des Aerosols fähig sind, als CCN zu wirken (Matthias-Maser et al., 2000). Die Frage, ob auch die Biosphäre eine Quelle für CCN darstellt, wurde zuerst von Mészáros (1999) gestellt. In Versuchen wurde gefunden, daß biogene VOC als Vorläufer von sekundären organischen Aerosolpartikeln agieren (Spanke et al., 2000).

Organischer Kohlenstoff ist also eine Hauptkomponente im atmosphärischen Aerosol. Aktuelle Ergebnisse der Untersuchungen zur Identifikation bzw. Spezifizierung der organischen Spezies und ihrer Anteile im Aerosol wurden unter anderem auf den Europäischen Aerosolkonferenzen (Dublin 2000, Leipzig 2001) sowie auf der 2. International Conference Fog and Fog Collection (St. Jones 2001) präsentiert. Es ist bekannt, daß organische Säuren in der Atmosphäre eine wichtige Rolle spielen. Untersuchungen zur Aerosolzusammensetzung an verschiedenen Meßstandorten zeigten, daß Oxalsäure die am häufigsten in Aerosolpartikeln vorhandene organische Säure ist, gefolgt von Malonsäure und Bernsteinsäure oder C₅-dicarbonsäuren (Neusüß et al., 2000). Die Dicarbonsäuren waren verstärkt an gealterten Aerosolpartikeln zu finden. Oxalsäure ist die am häufigsten vorhandene Pflanzensäure und gelangt auch durch Emission in die Atmosphäre. In atmosphärenchemischen Prozessen werden C₂-Verbindungen zu Oxalsäure umgewandelt.

Der Gesamtanteil an löslichem organischem Material ist regional und auch saisonal recht unterschiedlich. Bower et al. (2000) identifizierten während des Home Moss-Experiments im Frühjahr 1999 in der Abgasfahne der Stadt Manchester nur geringe Anteile organischer Substanzen im Aerosol. Hier waren in den löslichen Anteilen des Aerosols Sulfat und Nitrat dominant. Faccini et al. (1999 und 2001) fanden bei Nebeluntersuchungen in Italien auch, daß der Großteil der gelösten Substanzen aus anorganischen Ionen bestehen, allerdings die wasserlösliche organische Fraktion nie zu vernachlässigen war. Organische Säuren bildeten mit ca. 60% den Hauptanteil der WSOC. Die Aerosolzusammensetzung an vier europäischen Stationen (Mace Head, Ny Älesund, Jungfrauoch, K-puszt) wurde bezüglich der löslichen und unlöslichen Anteile von organischem Kohlenstoff (WSOC, WINSOC) und der anorganischen Ionen untersucht (Krivacsy et al., 2000). Außer an der maritim geprägten Station Mace Head waren ca. 60% des gesamtorganischen Kohlenstoffs in den Aerosolproben wasserlöslich. Die BC/OC-Verhältnisse variierten an diesen Backgroundstationen zwischen 0,03 und 0,28. Herkes präsentierte Ergebnisse der Untersuchung von organischen Komponenten im Wolken- und Nebelwasser in Kalifornien. Für einige Spezies (Alkane, PAH) wurden die löslichen und unlöslichen Anteile bestimmt, einige organische Säuren wurden identifiziert, aber ein großer Anteil der organischen Substanzen musste noch als unspezifiziert erklärt werden (Herckes et al., 2001). Im Wolkenwasser und interstitiellen Aerosol vom Mt. Sonnblick (Österreich) wurden diverse Mono- und Dicarbonsäuren zusammen mit einigen Aldehyden, Alkoholen und aromatischen Verbindungen identifiziert und quantifiziert (Limbeck, 2001). Es wurden „in cloud scavenging efficiencies“ für Dicarbonsäuren, Monocarbonsäuren und andere polare Verbindungen berechnet und mit jenen von Sulfat verglichen. Ansätze einer Klassifikation organischer Spezies werden in Faccini et.al. (2001) präsentiert. Auf diesem Gebiet ist in der nächsten Zeit mit weiteren interessanten Ergebnissen zu rechnen.

Experimentelles

Die Feldexperimente wurden an der wolkenchemischen Meßstation auf dem Brocken (1142 m ü. NN) im Herbst 1998 (22. September – 08. Oktober), im Sommer 1999 (14. Juni – 05. Juli) und im Frühjahr 2000 (12. April – 30. Juni) durchgeführt. Der Meßstandort Brocken ist u.a. ausführlich in Acker et al., 1998 beschrieben. Auf der Meßplattform (Bild 2) ist ein Laserinstrument (Particle Volume Monitor PVM-100) zur kontinuierlichen Messung des Flüssigwassergehaltes der Wolke und während der Meßkampagnen ein Laserspektrometer (Forward-Scattering Spectrometer Probe FSSP 100) zur Ermittlung der Tropfengrößenverteilung installiert. Die meteorologischen Parameter Windrichtung und -geschwindigkeit, Temperatur, relative Feuchte, Luftdruck und Globalstrahlung wurden ebenfalls kontinuierlich gemessen.



Bild 2: Die Meßstation der BTU Cottbus auf dem Brocken

Zur Wolkenwasserprobenahme wurde während der Meßkampagnen 1998 und 1999 u.a. ein einstufiger aktiver Wolkenwassersammler (Winkler-Typ) eingesetzt, aus dem nach der Prallplatte ein Teilstrom ausgekoppelt wurde. Nach dem Passieren einer beheizbaren Strecke (ca. 1m Länge), die dem Abtrocknen der Restfeuchte an den Aerosolpartikeln dient, wurde der Luftstrom zur Sammlung des interstitiellen Aerosols und zur Analyse von HONO genutzt. Mit diesem Sammler konnten bei entsprechendem Flüssigwassergehalt kurze Sammelzeiten von Wolkenwasser bis zu 15 min realisiert werden. Der Impaktor hat einen definierten cut off von $5 \mu\text{m}$ bei einem Volumenstrom von 2 m^3 pro min. Die Wolkenwassertropfen mit $D \geq 5 \mu\text{m}$ werden an zwei parallel angeordneten Prallplatten abgeschieden (Winkler, 1992) und in einer PE-Flasche gesammelt. Die Sammeleffizienz liegt je nach Tropfenspektrum und Windverhältnissen zwischen 55 und 97%, im Mittel werden ca. 60 % Sammeleffizienz erzielt.

Um eine weitgehend isokinetische Probenahme zu erreichen, die nur bis zu einer Windgeschwindigkeit von 5 m s^{-1} möglich ist, muß der Sammlereinlaß von Hand entgegen der Windrichtung ausgerichtet werden.

Zur Bestimmung der tropfengrößenabhängigen Konzentration gelöster Spezies in zwei Größenklassen wurde 1998 ein zweistufiger Wolkenwassersammler gebaut (Fa. Enviscope, Frankfurt/M.) und während der Meßkampagnen eingesetzt, siehe Bild 3.

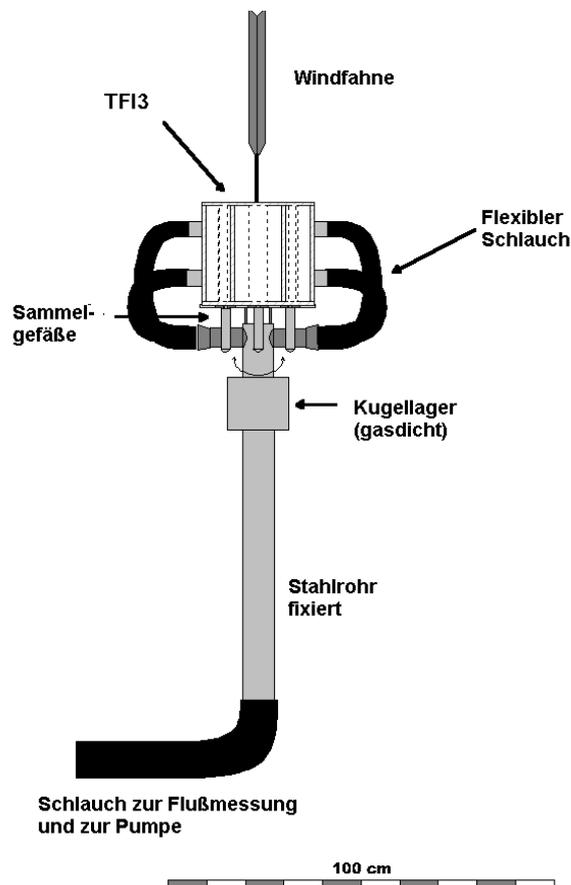


Bild 3: Zweistufiger Wolkenwassersammler

Konstruktive Details dieses Sammlers sind in Schell et al., 1997 beschrieben. Die Vorteile des zweistufigen Sammlers gegenüber dem einstufigen Sammler sind folgende:

- Der Sammlereinlaß wird mittels einer Windfahne und der Montage auf einem drehbaren Gestell ständig gegen den Wind ausgerichtet, Sammlerverluste durch Windscherung am Einlaß sind nicht mehr möglich.
- Der Sammlereinlaß ist verstellbar, so daß die Eintrittsgeschwindigkeit der Luft in den Sammler der Windgeschwindigkeit der Umgebungsluft angepaßt werden kann. Damit ist die isokinetische Sammlung der Wolkentropfen auch bei sich ändernder Windgeschwindigkeit garantiert.
- Es wird Wolkenwasser in den Größenklassen $5 < D < 10 \mu\text{m}$ und $D > 10 \mu\text{m}$ gesammelt, so daß nach der Analyse der Proben Informationen über den Spurenstoffgehalt in diesen beiden Größenklassen vorliegen.

Während der Meßkampagne 1998 wurde der Wolkenwasserimpaktor im Feld getestet und während der Vorbereitungen auf die Kampagne 1999 um eine Probenahme für interstitielles Aerosol erweitert. Zu diesem Zweck wurde die interstitielle Luft nach der zweiten Prallplatte des Wolkenwassersammlers ausgekoppelt und über ein ca. 1 m langes beheizbares Rohr zur Abtrocknung der Aerosolpartikel geführt. Danach wurde der Luftstrom geteilt, um einerseits das interstitielle Aerosol als integrale Probe auf Polycarbonat-Filtern zu sammeln und dann bzgl. Ionengehalt zu analysieren. Andererseits wurden die interstitiellen Partikel auf einem achtestufigen Impaktor größenklassiert auf Graphitplättchen abgeschieden, die dann mittels ICP-MS bzgl. ihrer Elementzusammensetzung (katalytische Metalle) untersucht wurden.

Vom IfT Leipzig wurden während der Meßkampagnen Wolkentropfen mittels eines Counterflow Virtual Impactors (CVI) und interstitielles Aerosol mittels eines Droplet Segregating Inertial Impactors (INT) gesammelt. Der aerodynamische Durchmesser von $5 \mu\text{m}$ war die operative Kenngröße zwischen beiden Verfahren (e.g. Schwarzenböck et al., 2000). Im CVI werden die Tropfen verdampft, und es bleiben trockene, nichtflüchtige residual Partikel zurück. Nach dem CVI und dem INT waren verschiedene Filtersammeleinheiten (Nuclepore, Pallflex) angeschlossen. Black Carbon und die Partikelkonzentration in beiden Reservoirs wurden mittels zwei Particle Soot Absorption Photometers (PSAP, Radiance Research) und zwei Condensation Particle Counters (CPC-3760A, TSI) gemessen. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Residuen und interstitiellen Partikeln wurde berechnet durch Subtraktion der Menge an BC vom Gesamtkohlenstoff (TC; thermographische Bestimmung).

Die anorganischen Standardionen wurden mittels Ionenchromatographie bestimmt.

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 (Auflösung in Zeit 15 s, in Raum 30 m). Parallel dazu gibt es synoptische Beobachtungen der Wolkenart und Wolkenhöhe in Schierke durch Max Nitschke (persönliche Mitteilungen).

Die Konzentrationen der Spurengasen NO , NO_2 , NO_y , SO_2 , O_3 wurden gemessen. Die Analysatoren wurden im Rahmen verschiedener Projekte (u.a. SANA 1995, Berlioz 1998, Escompte 2001) mehrfach erfolgreich qualitätsüberprüft, durch Vergleiche mit den Transferstandards am IFU Garmisch-Partenkirchen. Zur Erfassung von HCl , HNO_2 und HNO_3 wurde das nachweisstarke Wet-denuder-Ionenchromatographie System eingesetzt (Acker et al., 2001).

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 an das 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).

Charakterisierung tiefer Wolken am Brocken

In einer ungestörten Wolke kann generell feucht adiabatische Kondensation angenommen werden. Deshalb steigt der Flüssigwassergehalt annähernd linear mit der Höhe über der Wolkenbasis und erreicht sein Maximum bei etwa 80-90% der Wolkendicke. Danach fällt der LWC zur Wolkenoberkante hin stark ab. Derartige Profile wurden von uns unter Nutzung einer Seilbahn am Grünten (Allgäu) gemessen (Wieprecht et al., 1995). Die Kenntnis der Distanz zwischen Brockenkuppe (Probenahme-Position) und der Wolkenbasis ist Voraussetzung für jede physico-chemische Interpretation von Wolkendaten.

Basierend auf Messungen des Flüssigwassergehaltes 1998 auf dem Brocken zwischen 1. Mai und 31. Oktober (Datenverfügbarkeit 88%), wurde ein mittlerer LWC für die Wolken, die den Brocken während dieses Zeitraumes erreichten, ermittelt: $327 \pm 205 \text{ mg m}^{-3}$. Nahezu die Hälfte der untersuchten Zeit war die Brockenkuppe in Wolke (Mai 30%, Juni 33%, Juli 51%, August 38%, September 47%, Oktober 84%). Die 10-min Mittel des LWC variieren zwischen 10 und 1370 mg m^{-3} , und 41 % dieser Werte waren größer als 370 mg m^{-3} .

Von einem Punkt 530 m unterhalb der Brockenkuppe (1142 m über NN) aus (in Schierke, 612 m über NN) wurden kontinuierlich Ceilometer Messungen ausgeführt (Datenverfügbarkeit 80%) und in Bild 4 ist die Häufigkeitsverteilung der Wolkenbasishöhe aller tiefen Wolken (bis 2500 m über Grund), beobachtet zwischen dem 1. Mai und dem 31. Oktober 1998, dargestellt. Es wurde gefunden, daß 58% aller tiefen Wolken ihre Wolkenbasis unterhalb des Levels der Brockenkuppe hatten. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung "Station in Wolke" von 50% mittels PVM100 während dieser Zeitperiode.

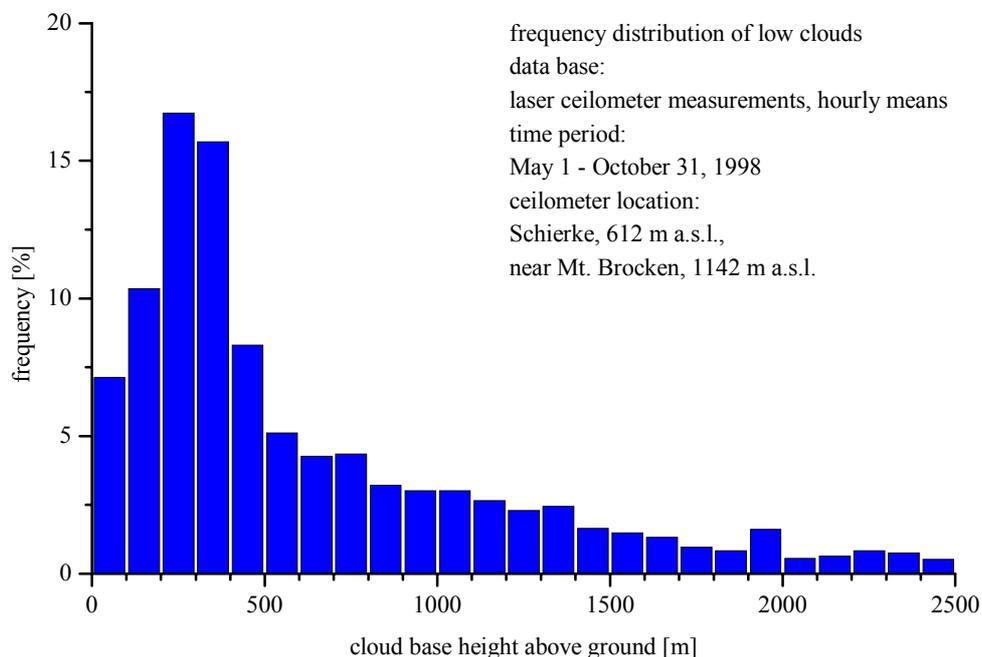


Bild 4: Häufigkeitsverteilung der Wolkenbasishöhe von tiefen Wolken am Brocken

Am Tage (6-19 Uhr MEZ; 1.Mai-31.Oktober 1998) sind stündliche Beobachterdaten (Datenverfügbarkeit 98%) der Wolkenbasishöhe und des Wolkentyps verfügbar (Herr Max Nitschke; Schierke; 612 m über NN). Die Daten bestätigen die hohe Wolkenhäufigkeit am Brocken auch am Tage (49%). Eine Einteilung der beobachteten tiefen Wolken in 9 Klassen von CL1 bis CL9 (de Bont, 1987) wurde vorgenommen gemäß der meteorologischen Definition und dem internationalen Wolkenschlüssel der Weltmeteorologieorganisation.

In Bild 5 sind 2 Verteilungen der Wolkenarten dargestellt für die Fälle Wolkenbasishöhe 0-2500 m über Grund und 0-500 m über Grund (d.h. "Station in Wolke"). Stratiforme Wolken (CL 6 and 7, *Stratus nebulosus*, *Stratus fractus*) haben ihre Wolkenbasis an einem signifikant niedrigeren Niveau als konvektive Wolken (CL1 *Cumulus humilis* und/oder *Cu fractus*, CL2 *Cumulus mediocris*, CL3 *Cumulus congestus* und CL9 *Cumulonimbus*) und auch als Stratocumulus Wolken (CL 5 *Stratocumulus* und CL 8 *Stratocumulus* und *Cumulus* zusammen). Für den Fall "Station in Wolke" sind *Stratus* Wolken der dominante Wolkentyp (65%), meist mit einer Wolkenbasishöhe von 900-1000 m über NN, während *Cumulus* Wolken zu 27% und *Stratocumulus* Wolken zu 8 % auftraten. Unterhalb von 900 m über NN werden nahezu ausschließlich *Stratus* Wolken beobachtet.

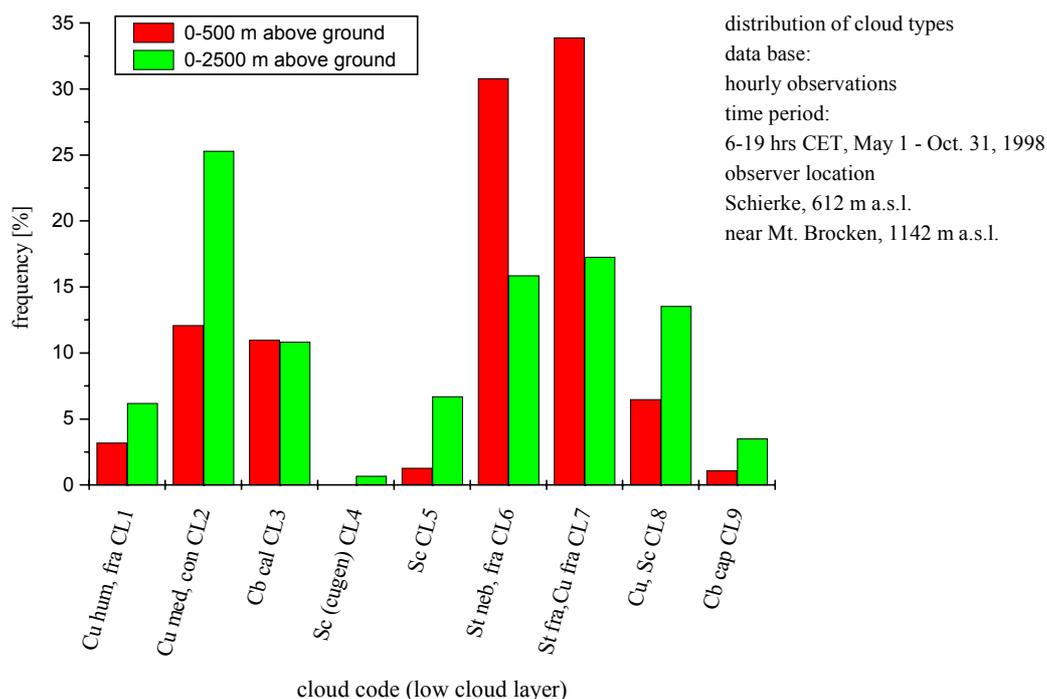


Bild 5: Häufigkeitsverteilung der Wolkenarten für tiefe Wolken am Brocken

Verglichen mit früheren synoptischen Beobachtungen am Brocken bestätigen die 1998er Brockendaten einen weiteren Anstieg der Wolkenbasishöhe, der bereits seit Ende der Achtziger mehr oder weniger für alle tiefen Wolkenarten beobachtet wurde (Oestreich 1995). Im Jahr 1993 (7-19 Uhr MEZ, April-Oktober) wurden nur 39% aller tiefen Wolken als *Stratus* Wolken mit einer Wolkenbasis zwischen 700-900 m über NN bestimmt, und der Anteil der *Stratocumulus* Wolken betrug 38% mit einer Wolkenbasis > 900 m über NN. *Stratus*,

Cumulus und *Stratocumulus* Wolken unterscheiden sich bezüglich Tropfenspektrum, LWC, vertikaler Ausdehnung, Regenwahrscheinlichkeit und Lebensdauer, was wiederum die Wolkenchemie beeinflusst.

Brockenexperimente

Von den Brockenexperimenten 1998-2000 werden Ergebnisse ausgewählter Episoden dargestellt.

Abscheideeffizienz des zweistufigen Wolkenwassersammlers

Während der ersten Wolkenereignisse der 98-iger Meßkampagne am Brocken wurden die Sammel- und Abscheideeigenschaften des zweistufigen Sammlers intensiv beobachtet und getestet, um sowohl eine isokinetische Sammlung der Wolkentropfen in Relation zur Windgeschwindigkeit eine hohe Sammeleffizienz zu gewährleisten. Um Aussagen über die Sammeleffizienz der einzelnen Stufen zu gewinnen, wurden während der Experimente der Flüssigwassergehalt und das Tropfengrößenspektrum mit möglichst hoher Zeitauflösung gemessen. Bei diesen Experimenten stellte sich heraus, daß der größte Teil der Tropfen wie vorgesehen an den Prallplatten impaktierte. Einige Tropfen, die die Prallplatten mit dem Luftstrom passieren konnten, impaktierten aber auch an bestimmten Flächen innerhalb des Sammlers, gelangten dann infolge der Schwerkraft zum Sammlerboden und sammelten sich dort in dem Zwischenraum zwischen der ersten und zweiten Prallplatte sowie nach der zweiten Prallplatte. Für dieses an nicht definierten Flächen abgeschiedene Wolkenwasser (okkulte Impaktion) war in der gelieferten Version des Sammlers keine Ableitung vorgesehen. Deshalb wurde der Sammler mit einer kontinuierliche Abführung dieses Wolkenwassers versehen.

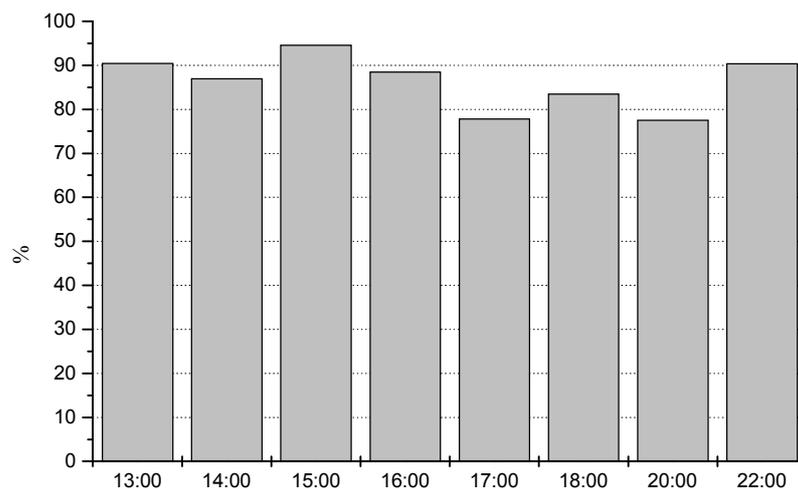


Bild 6: Sammeleffizienz des zweistufigen Wolkenwassersammler (incl. okkulte Impaktion)

Je höher die Abscheiderate des Sammlers ist, um so geringer ist die Möglichkeit, daß in Tropfen gelöstes Material bei der Auskopplung des interstitiellen Aerosols die

Reservoirverteilung verfälscht und noch ein hohes Löslichkeitspotential des interstitiellen Aerosols suggeriert. Die Menge dieses nicht definiert abgeschiedenen Wolkenwassers muß bei der Ermittlung der Gesamt-Sammeffizienz des zweistufigen Impaktors berücksichtigt werden. Die Sammeffizienz des gesamten zweistufigen Sammlers inklusive der okkulten Impaktion zeigt Bild 6. Mit einer Sammeffizienz der Wolkentropfen von annähernd 90% wurde das Ziel der möglichst vollständigen Tropfensammlung erreicht. Berücksichtigt man weiterhin die Position der Auskopplung des Luftstroms mit dem interstitiellen Aerosol unmittelbar hinter der Prallplatte der zweiten Sammelstufe, so kann man davon ausgehen, daß kaum lösliches Material aus der Tropfenphase in das interstitielle Aerosol eingetragen wurde.

Fallstudie 8.Oktober 1998

Am 8.10.1998 erreichten den Brocken nur wenig oder moderat mit Schadstoffen belastete Luftmassen aus südlichen Richtungen (Bild 7). Diese kamen in den letzten 72 Stunden nur langsam voran und wurden ausschließlich in Wolken transportiert. Über Mitteleuropa war es infolge von Aufgleitvorgängen von Warmluft aus dem Süden auf Kaltluft im Norden zur großflächigen Wolkenbildung gekommen, und in weiten Teilen Deutschlands und insbesondere im Alpenraum traten ergiebige Niederschläge auf. Damit war ein Großteil der Spurenstoffe aus der Aerosol- und Gasphase aus den Luftmassen, die den Brocken erreichten, während des Transportes ausgewaschen worden.

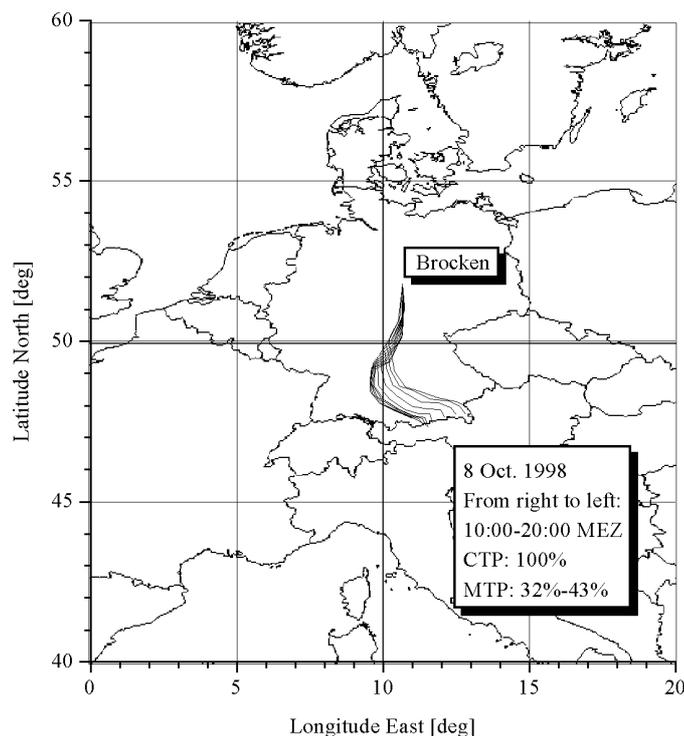


Bild 7: Herkunft der Luftmassen am Brocken am 8.10.1998

Während dieses Ereignisses konnte sehr deutlich eine Antikorrelation zwischen der Höhe der Wolkenbasis und dem Flüssigwassergehalt der Wolke beobachtet werden, Bild 8.

Um 08:00 MEZ befand sich die Brockenkuppe etwa 500 m tief in der Wolke. Zwischen 08:00 und 12:00 Uhr wurde ein Wolkenhebungsprozeß beobachtet, und der LWC der *Cumulus* Wolke (gemischt mit etwas *Stratus fractus*) nahm kontinuierlich ab: ca. 130 mg/m³ pro 100 Meter. Dieser Wert bestätigte frühere Untersuchungsergebnisse vom Brocken, daß sich in konvektiven Wolken pro Meter Höhe über der Wolkenbasis der Flüssigwassergehalt um mehr als 1 mg m⁻³ änderte (Wieprecht et al., 1995).

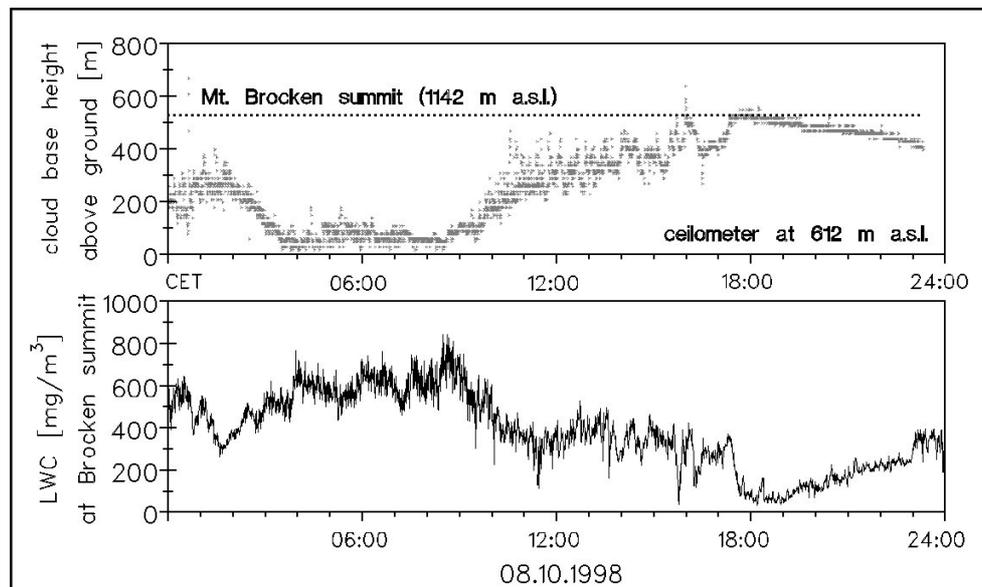
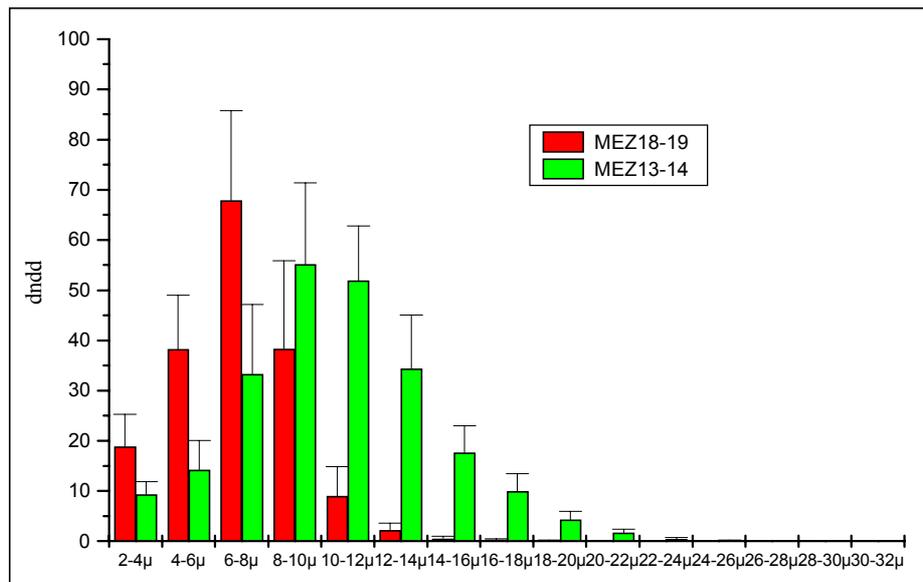


Bild 8: Beziehung zwischen Höhe über der Wolkenbasis und Flüssigwassergehalt

Dieser kontinuierliche Anstieg der Wolkenbasishöhe und die Abnahme des Flüssigwassergehaltes infolge Verdunstungsprozessen in der Nähe der Wolkenbasis war mit einer Verschiebung des Maximums des effektiven Tropfendurchmessers von 8-12 µm zu 6-8µm (siehe Bild 9) verbunden. Allerdings stieg die Tropfenanzahl signifikant an: Die mittlere Tropfenanzahl im Luftvolumen (cm⁻³) betrug um 10:00 450, um 16:00 Uhr 530.

Gegen 18⁰⁰ 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. Danach begann sich die Wolke wieder zu senken.

Mit der zeitlichen Änderung der Sammelposition innerhalb der Wolke Richtung Wolkenbasis wurde auch ein annähernd linearer Anstieg der gelösten Masse (µeq/m³) von Sulfat, Ammonium, Nitrat und Kalzium beobachtet, während diese sich für Chlorid und Natrium nur geringfügig änderte, siehe Bild 10a. Die unterschiedliche Menge von kondensiertem Wasser, in der die Spezies gelöst sind, wurde berücksichtigt durch Bildung des Produktes aus LWC (g/m³) und Ionenkonzentration (µeq/l). Eine mögliche Erklärung für den beobachteten Anstieg der gelösten Masse kann eine zusätzliche Aktivierung von interstitial 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.



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

Bild 9: Veränderung der Tropfengrößenverteilung während des Wolkenereignisses am 8. Oktober 1998

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 um 12:00 zu 2,9 um 18:00. Aufgrund der sehr hohen Löslichkeit von Salpetersäure werden in der Gasphase nur sehr geringe Konzentrationen beobachtet: $50\text{-}300 \text{ ng m}^{-3}$.

Die starke Zunahme des Nitrat zu Sulfat- Verhältnisses von ca. 1 innerhalb der Wolke auf 3,5 nahe der Wolkenbasis (Bild 10b) unterstreicht die Aufnahme von HNO_3 aus der Gasphase in die Wolkentropfen. Trotz des Anstieges der Tropfenanzahl und der damit verbundenen Aktivierung von vorwiegend Ammoniumsulfathaltigen CCN, überwog in der Nähe der Wolkenbasis der Prozeß des Entrainments gasförmiger Spurenstoffe. Der starke Anstieg der Nitrat-Äquivalente im Wolkenwasser und die um zwei Größenordnungen geringeren Nitrat-Konzentrationen im interstitiellen Aerosol weisen deutlich auf die Aufnahme von HNO_3 aus der Gasphase in die Wolkentropfen hin.

Mit Erreichen der Wolkenbasis um ca. 17:20 nimmt die Tropfenanzahl im Bereich $10 \mu\text{m} < D < 32 \mu\text{m}$ stark ab, während die Anzahl der kleinen Tropfen ($5\text{-}10 \mu\text{m}$ Durchmesser) stark anstieg von 100 auf 250 pro cm^3 . Von 18:00 bis 20:00, als der mittlere Tropfendurchmesser $6,5 \mu\text{m}$ betrug, gab es keine Wolkenwasserproben für die Stufe Tropfen größer $10 \mu\text{m}$ des zweistufigen Sammlers. Die im Wolkenwasser gelöste Masse von Nitrat, Sulfat und Ammonium wurde nur in der kleinen Tropfenfraktion gefunden, siehe Bild 11. Vor 17:00 Uhr dagegen waren diese Ionen bis zu 10fach mehr in den größeren Tropfen gelöst. Somit ist die Aktivierung des interstitiellen Aerosols nahe der Wolkenbasis ein wesentlicher Grund für die beobachtete Änderung der im Wolkenwasser gelösten Masse.

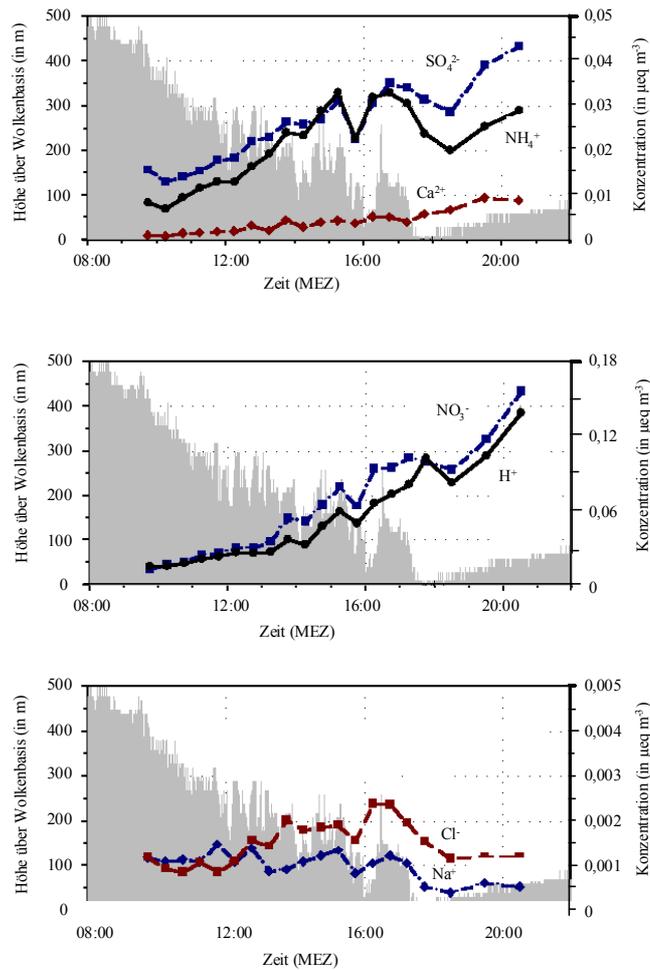


Bild 10a: Beziehung zwischen Höhe über der Wolkenbasis und der gelösten Masse von Spezies im Wolkenwasser, Ereignis am Brocken, 8. Oktober 1998, Zeit in MEZ

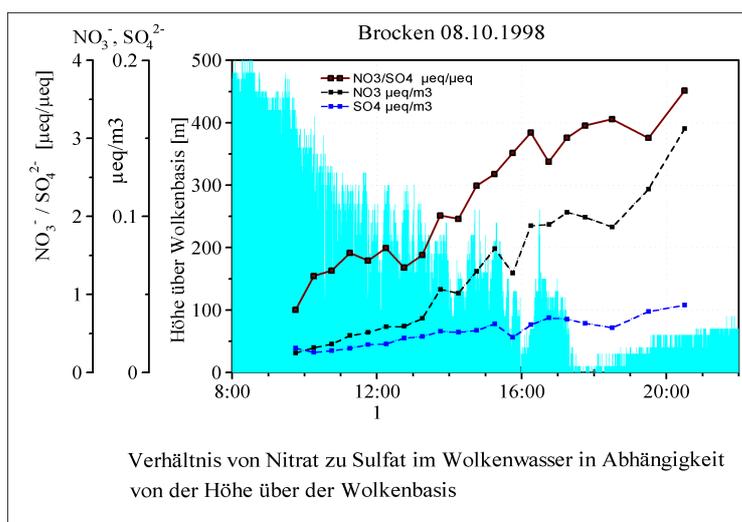
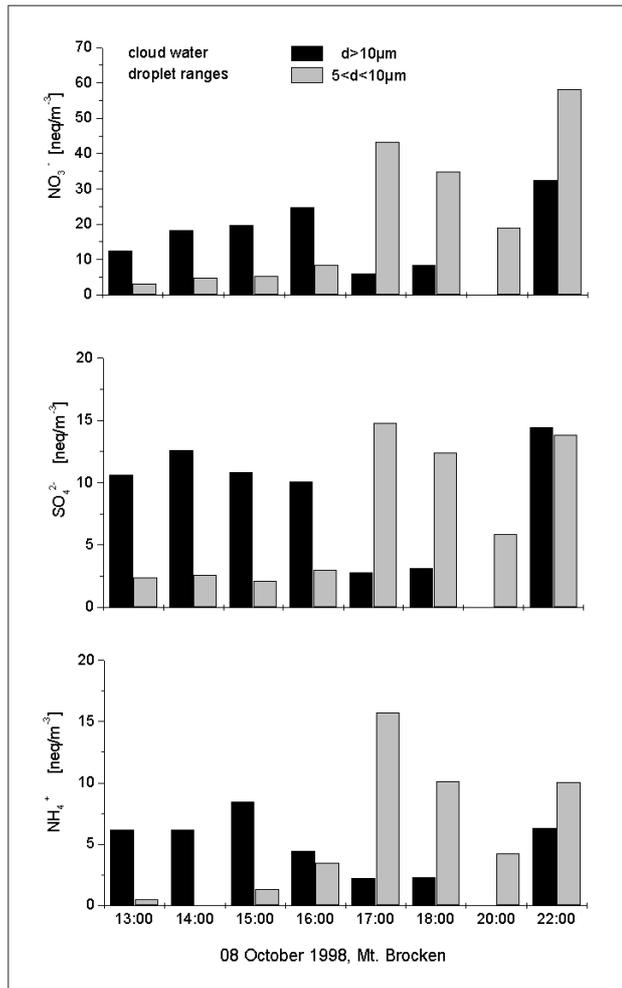


Bild 10b: Änderung des Nitrat zu Sulfat-Verhältnisses in der Wolke am 8.10.98



cloud water ionic content in two droplet ranges
stage 1 - $D > 10 \mu\text{m}$, stage 2 - $5 \mu\text{m} < D < 10 \mu\text{m}$

Bild 11: Konzentrationen von Sulfat, Ammonium und Nitrat in zwei verschiedenen Tropfenfraktionen des Wolkenwassers am 8. Oktober 1998

Verschiedene Sammelsysteme (siehe Experimentelles) wurden eingesetzt, um Wolkenwassertropfen (bzw. Residuen) und interstitielles Aerosol zu sammeln. Die Verteilung zwischen den Phasen wird durch die Größe Scavengingfraktion ϵ ausgedrückt:

$$\epsilon = [x]_{\text{drop}} / ([x]_{\text{drop}} + [x]_{\text{int}}),$$

mit $[x]$ = Massenkonzentration der Komponente pro Luftvolumen.

Bild 12 zeigt die Scavengingfraktion ϵ für verschiedene Aerosolkomponenten einschließlich der Partikelkonzentration. Mit dem Anstieg der Scavengingfraktion ϵ für Sulfat und Ammonium auf 0,6 (ϵ für beide Ionen ist stark gekoppelt), steigt auch die Anzahl der residual Partikel und die der Tropfen erwartungsgemäß an, da diese Ionen die klassischen Bestandteile der CCN sind.

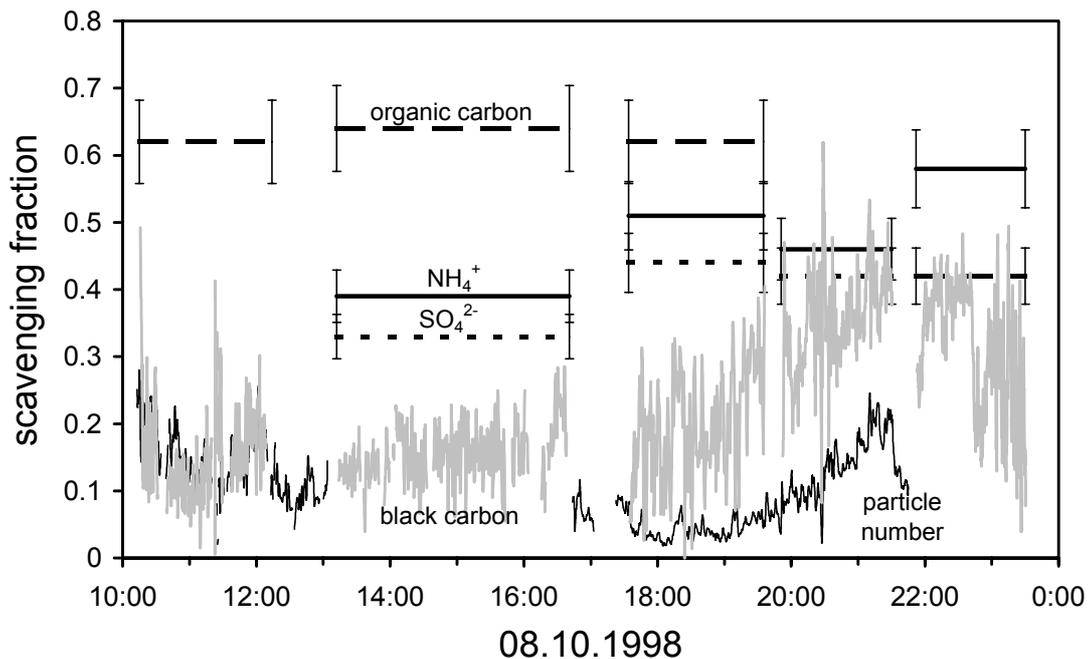


Bild 12: Phasenverteilung von organischem Kohlenstoff, Sulfat und Ammonium aus Filtermessungen und von BC und Partikelanzahl

Der Anstieg der Scavengingfraktion für BC von 0,2 auf 0,4 bedeutet, daß Ruß bis zu einem gewissen Grad intern mit diesen CCN gemischt auftritt. Dieser geringe ϵ Wert für BC führt zu Flüssigphasenkonzentrationen zwischen 200 und 800 μg BC pro Liter Wolkenwasser. Sensitive Berechnungen (e.g., Twohy et al., 1989) zeigen, daß diese Menge nicht ausreichend ist für eine signifikante Beeinflussung des Wolkenalbedos.

Für organischen Kohlenstoff wird ein hohes ϵ zwischen 0,6 und 0,7 beobachtet; der hohe Anteil an löslichem organischem Material scheint die bedeutende Rolle organischer Aerosole als CCN zu bestätigen. Aber während der Phase der zusätzlichen Aktivierung von CCN nahe der Wolkenbasis fällt dieser Wert auf 0,4 ab. So kann nicht ausgeschlossen werden, daß der hohe Anteil an organischem Material in der Flüssigphase durch Aufnahme flüchtiger Kohlenwasserstoffe bedingt sein kann. Die Abnahme der Scavengingfraktion für OC erfolgt parallel zur Abnahme des effektiven Tropfenradius R_{eff} , (Maß für die Gesamttropfenoberfläche). Aber auch eine Änderung in der chemischen Zusammensetzung der Aerosolpartikel und damit der CCN infolge geringer Luftmassenänderungen oder eine bevorzugte Aktivierung von CCN mit mehr mineralischem Charakter während dieser Periode kann die beobachtete Änderung in der Phasenverteilung von OC verursacht haben.

Die Phasenverteilung der wasserlöslichen Ionen zeigt, daß ca. 80% des Sulfats und des Ammoniums und nahezu 100% des Nitrat in der Wolkenwasserphase zu finden sind, während Natrium und Chlorid praktisch gleichverteilt im Wolkenwasser und im interstiellen Aerosol auftreten, siehe Table 1.

Tabelle 1: Verteilung von wasserlöslichen Ionen, OC, BC und Partikelanzahl zwischen der flüssigen und interstitiellen Phase einer Wolke, beobachtet am Brocken am 8. Oktober 1998, 09:00-24:00

08.10.1998		cloud water / residual particles	interstitial particles
SO ₄ ²⁻	μeq m ⁻³	0,01-0,04	0,005
NH ₄ ⁺	μeq m ⁻³	0,01-0,04	0,003
Cl ⁻	μeq m ⁻³	0,001-0,002	0,002
Na ⁺	μeq m ⁻³	0,001-0,002	0,003
NO ₃ ⁻	μeq m ⁻³	0,03-0,15	0,0006
OC	μg m ⁻³	1,4-3,3	0,8-2,2
BC	μg m ⁻³	0,04-0,1	0,16-0,36
N _{part}	cm ⁻³	113-391	1618-2586

Meßkampagne 1999

Während der Meßkampagne 1999 (19.06.-04.07.) am Brocken wurden 9 Wolkenereignisse registriert, für die Datensätze vorliegen. Untersuchungen zum Transportweg (Bilder 13-16) zeigen, daß die Luftmassen sowohl unterschiedliche Quellgebiete als auch Transportgeschwindigkeiten aufwiesen. Während die Luftmassen, die am 30.06./01.07. den Brocken erreichten, über das Festland aus südwestlicher Richtung zum Brocken transportiert wurden, hatten die Luftmassen am 21./22.6. nur geringe Transportgeschwindigkeiten und wurden durch nördliche Strömungen mit offenbar maritimem Einfluß geprägt.

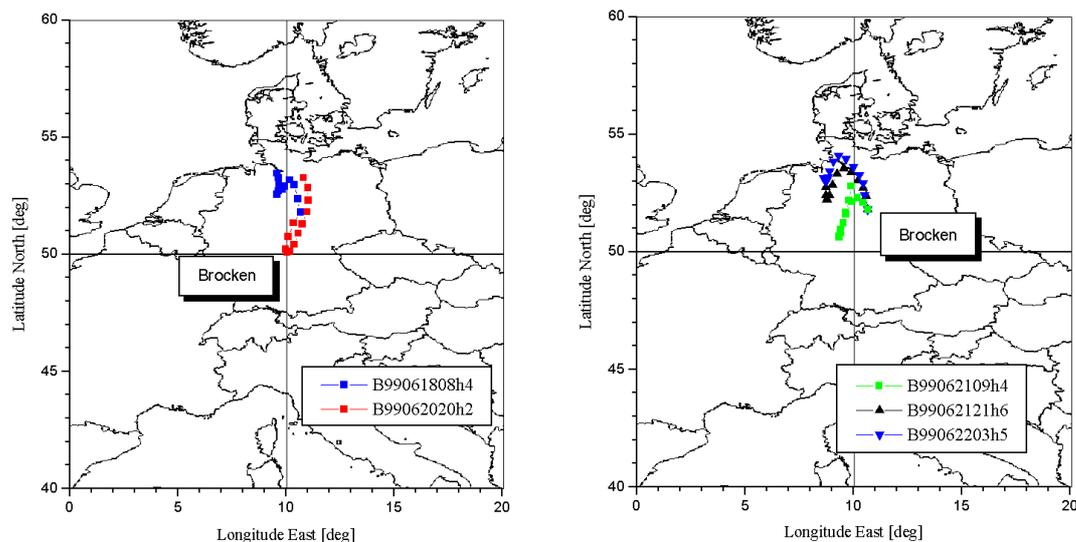


Bild 13 und 14: Rückwärtstrajektorien (72h) für ausgewählte Wolkenereignisse am Brocken: 18.06.99 08:00-12:00; 20.06.99 20:00-22:00; 21.06.99 09:00-13:00 und 21.06.99 21:00 – 22.06.99 08:00 MEZ (2 Trajektorien)

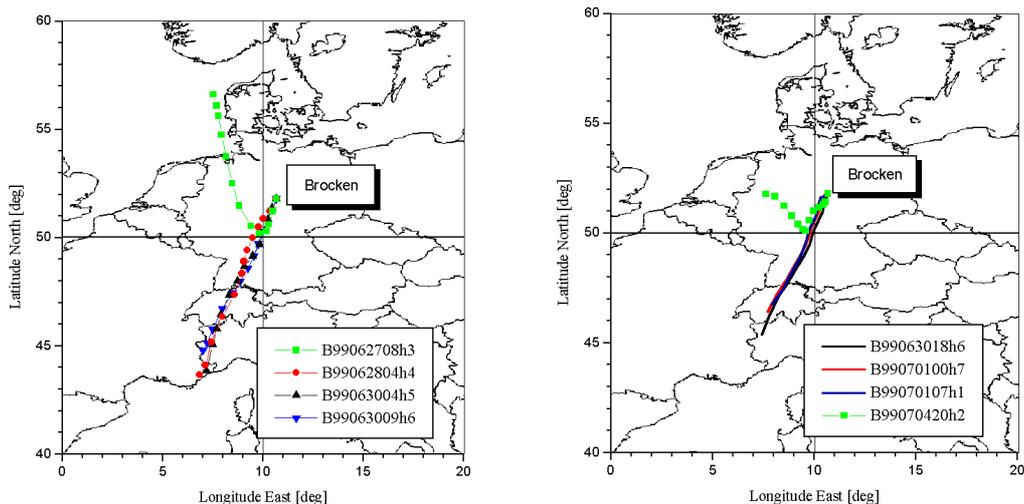


Bild 15 und 16: Rückwärtstrajektorien (72h) für ausgewählte Wolkenereignisse am Brocken: 27.06.99 08:00-11:00; 28.06.99 04:00-08:00; 30.06.99 04:00-15:00 (2 Trajektorien); 30.06.99 18:00 – 01.07.99 08:00 (3 Trajektorien) und 04.07.99 20:00–22:00 MEZ

Die während der Meßperiode am Brocken aufgetretenen Wolkenereignisse waren meist mit Frontdurchgängen gekoppelt und haben sehr wahrscheinlich einen Großteil des Spurenstoffgehaltes durch zum Teil sehr ergiebige Niederschläge auf dem Transportweg verloren. Es wurden daher nur moderate bis geringe Spurenstoffgehalte im Wolkenwasser, im interstitiellen Aerosol und in der Gasphase gefunden. Für die Sammlung und Analyse des interstitiellen Aerosols waren daher längere Sammelzeiten von 4-6 Stunden erforderlich, um ausreichend Material auf den Filtern zu akkumulieren. Für die Untersuchungen im Jahr 2000 wurden diese Probenahmezeiten auf bis zu 12 Stunden ausgedehnt.

Als Fallbeispiele wurden die Wolkenereignisse vom 21.6.99 21:00 bis 22.06.99 08:00 Uhr MEZ und vom 30.06.99 18:00 bis 01.07.99 08:00 Uhr MEZ ausgewählt, da sie eine ausreichende Andauer hatten, um Material für die Analyse des interstitiellen Aerosols zu sammeln.

Fallstudie 21./22. Juni 1999

Wetter und Wolken

Eine Kaltfront, die am Vortag die Nordsee überquert hatte, setzte sich anschließend rasch über Deutschland hinweg ost- und südwärts durch und erreichte am frühen Morgen des 21.6. die Oder und im Laufe des Vormittags die Alpen. Es regnete dabei verbreitet in Deutschland, von Mitternacht bis zum Morgen wurden auch auf dem Brocken 10.9 mm Niederschlag registriert. Der Kaltfront folgte ein Schwall frischer Meeresluft arktischen Ursprungs, die über die Britischen Inseln und über die Nordsee heranwehte. Der mäßige bis frische Nordwestwind ließ die Temperaturen auf dem Brocken nachts bis auf Werte um 2° C zurückgehen. Die erste Meßperiode begann nach dem Ende des Regens am 21.6. um 9:00 MEZ und endete um 13:00 Uhr mit dem Anstieg der Wolkenbasis über das Niveau des Brockenkuppe (Bild 17). Nach 21:00 war die Brockenstation wieder in Wolke, und die zweite Meßperiode mit stabilen Flüssigwassergehalten um 300 mg m⁻³ dauerte bis zum 22. Juni 09:00 MEZ.

Luftmassentransport

Die Berechnung des Luftmassentransportes für das am Abend des 21. Juni beginnende Wolkenereignis auf der Basis von 72 h-Rückwärtstrajektorien, die im Abstand von 10 min gestartet wurden, zeigte Homogenität bis gegen 03:00. Die mittlere Trajektorie für den zweiten Teil des Ereignisses (03:00-08:00) verläuft etwas oberhalb der ersten Trajektorie (Bild 14), die Abweichungen sind aber nur gering.

Wolkentyp

Der bestimmende Wolkentyp am Morgen des 21. war *Cumulus stratus fractus*, was sich deutlich sowohl in einer starken Variation der Daten für die Höhe der Wolkenbasis als auch des Flüssigwassergehaltes (siehe Bild 17) während des Ereignisses widerspiegelt. Mit dem Einsetzen der Thermik ab Mittag änderte sich der Wolkentyp, und Wolken des Typs *Cumulus congestus* wurden über dem Brockenplateau beobachtet, die sich am Abend zu *Cumulus congestus fractus* und in der Nacht dann zu der kompakteren Form *Stratocumulus* veränderten.

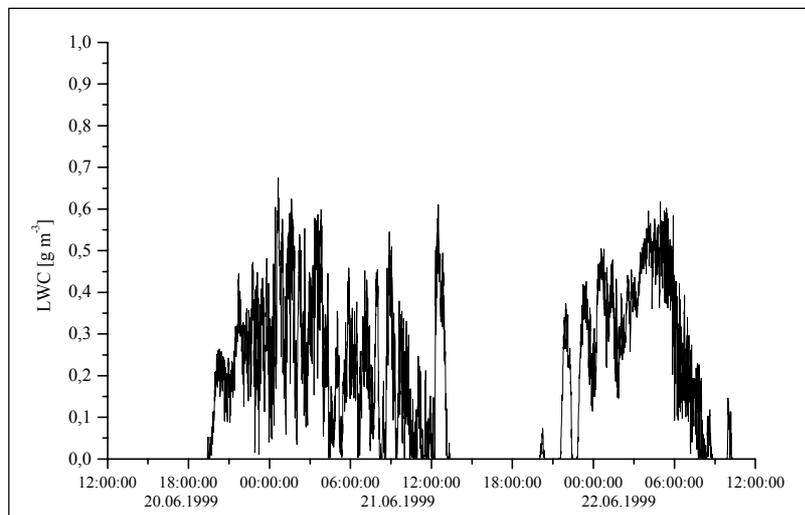


Bild 17: Flüssigwassergehalt von Wolken am Brocken vom 20.-22.06.1999

Flüssigwassergehalt, Tropfenanzahl und mittlerer Tropfendurchmesser in der Wolke

Der Flüssigwassergehalt (LWC) der Wolke zeigte eine starke Strukturierung in der Nacht und am Morgen des 21.6. bei relativ hohen Flüssigwassergehalten (Bild 17). Mit dieser starken Variation des LWC war jeweils eine kurzfristige Veränderung des Tropfenspektrums verbunden. Die spektrale Verteilung der Wolkentropfen zwischen 9 und 13 Uhr wurde gemessen, sie weist aber so starke Fluktuationen auf, daß sowohl ihre Darstellung als auch die Berechnung des LWC für die Bereiche des zweistufigen Sammlers aus den Tropfenspektren außerordentlich schwierig ist. Aus diesem Grund werden vom zweistufigen Sammler nur die Proben, die in der Nacht vom 21. zum 22. Juni gewonnen wurden, in die Betrachtung einbezogen.

Die mikrophysikalischen Größen mittlerer Tropfendurchmesser und Tropfenanzahl geben Hinweise auf die Dynamik des Tropfenspektrums während des Wolkenereignisses. Die Zunahme des Flüssigwassergehalts von $0,2 \text{ g m}^{-3}$ zu Beginn des Ereignisses auf $0,5 \text{ g m}^{-3}$ wird bewirkt durch den Übergang zu größeren Tropfendurchmessern bei gleichzeitiger Abnahme der Tropfenanzahl (Bild 18). Zum Ende des Ereignisses nimmt der LWC bei fast konstanter Tropfenzahl durch Verringerung der Tropfendurchmesser ab. Diese Entwicklung

ist auch sehr deutlich in der Verteilung des Flüssigwassergehalts auf die beiden Bereiche des zweistufigen Sammlers zu erkennen (Bild 19).

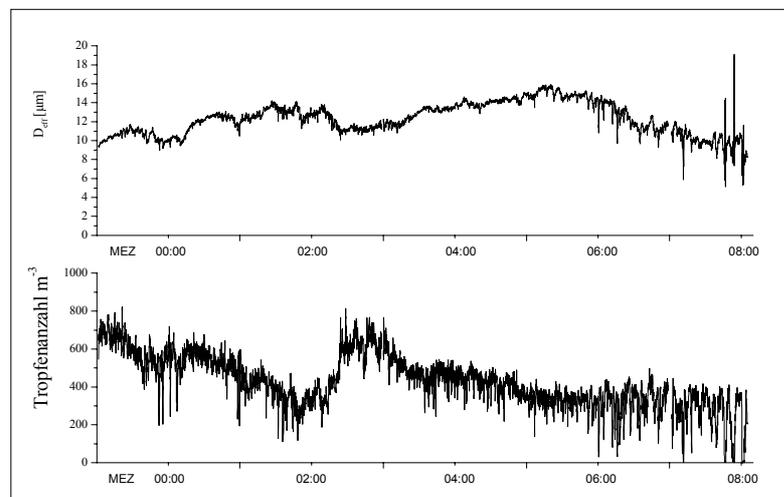


Bild 18: Änderung des effektiven Durchmessers und der Tropfenanzahl während des Wolkenereignisses vom 21.-22.6.99

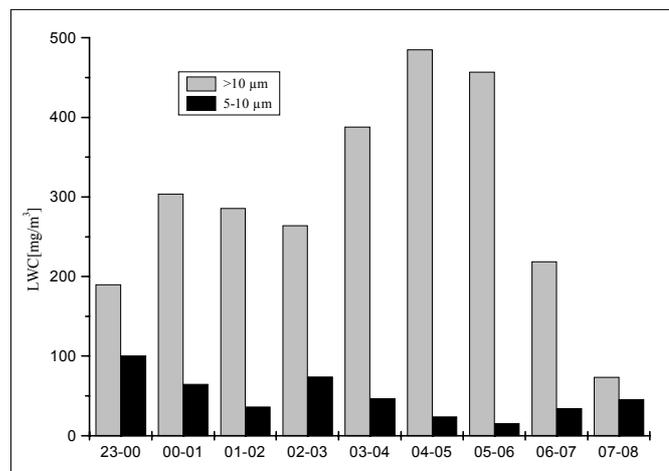


Bild 19: Berechneter Flüssigwassergehalt für die Tropfenfraktionen 5-10 µm und >10 µm im Wolkenwasser vom 21./22.06.1999

Analyse der Inhaltsstoffe von Wolkenwasser und interstitiellem Aerosol

In der Zeit zwischen 3:00 und 6:00 Uhr befand sich die Wolkenbasis ca. 200 m unterhalb des Brockenplateaus, und mehr als 90% des Flüssigwassers der Wolke wurden durch Tropfen mit Durchmessern größer 10 µm gebildet. In dieser Tropfenfraktion war auch der Hauptanteil der gelösten Menge der Ionen zu finden, siehe Tabelle 2. Natrium und Chlorid waren darin mit ca. 60% die dominierenden Ionen, während Ammonium und Sulfat in diesem Tropfengrößenbereich nur ca. 20 % ausmachten.

Tabelle 2: Prozentuale Verteilung der im Wolkenwasser gelösten Ionen in den Tropfengrößenfraktionen $D > 10 \mu\text{m}$ (1. Stufe) und $5 \mu\text{m} < D < 10 \mu\text{m}$, bezogen auf die insgesamt in beiden Stufen gelösten anorganischen Ionen (=100 %) am 22.6.1999

Stufe	Zeit MEZ	Cl ⁻ [%]	Na ⁺ [%]	SO ₄ ²⁻ [%]	NH ₄ ⁺ [%]	NO ₃ ⁻ [%]	Ca ²⁺ [%]	Mg ⁺ [%]	K ⁺ [%]	Ox ²⁻ [%]	gesamt [%]
1	1-2	31,5	25,5	8,4	10,2	8,6	2,2	5,9	0,7	0,2	93,0
2	1-2	1,2	0,7	1,7	1,7	1,1	0,3	0,2	0,1	0,01	7,0
1	2-3	35,5	26,7	8,8	11,4	6,2	1,5	5,5	0,6	0,7	96,9
2	2-3	0,6	0,4	0,7	0,8	0,3	0,1	0,1	0,1	0,01	3,1
1	4-5	34,1	26,4	10,2	12,4	6,1	1,9	5,4	0,8	0,1	97,3
2	4-5	0,7	0,5	0,5	0,5	0,1	0,2	0,1	0,1	0,01	2,7
1	5-6	35,4	36,0	6,7	1,9	4,8	2,6	5,9	0,8	0,1	94,2
2	5-6	1,7	1,1	1,0	1,0	0,3	0,2	0,3	0,1	0,01	5,8

* Datenbasis in eq/l

Als Ursachen für die Bildung vorrangig größerer Tropfen kommen folgende Faktoren in Frage:

- Seesalz, dessen Partikeldurchmesser groß gegenüber dem von z.B. Ammoniumsulfat ist, war bei diesem Wolkenereignis dominant,
- die maritim geprägte Luft enthielt einen noch hohen Anteil nicht kondensierter Feuchte,
- das Absinken der Nachttemperatur am Brocken bis auf 2°C zwang die Feuchte zur Kondensation und zwar an den im Überschuß vorhandenen großen Seesalzpartikeln, was zur Bildung vorrangig großer Tropfen führte.

Im Wolkenwasser der zweiten Sammlerstufe, also in den 5-10 μm großen Tropfen, sind die Ionen Chlorid, Natrium, Ammonium und Sulfat fast gleichverteilt, Nitrat war etwas weniger vorhanden. Gleichzeitige Wetdenudermessungen zeigen, daß vor, während und nach dem Wolkenereignis die Konzentrationen an gasförmiger Salpetersäure sehr gering waren (wenige ng/m^3) und damit diese keinen merklichen Beitrag zum Nitratgehalt des Wolkenwassers leisten kann (Bild 20).

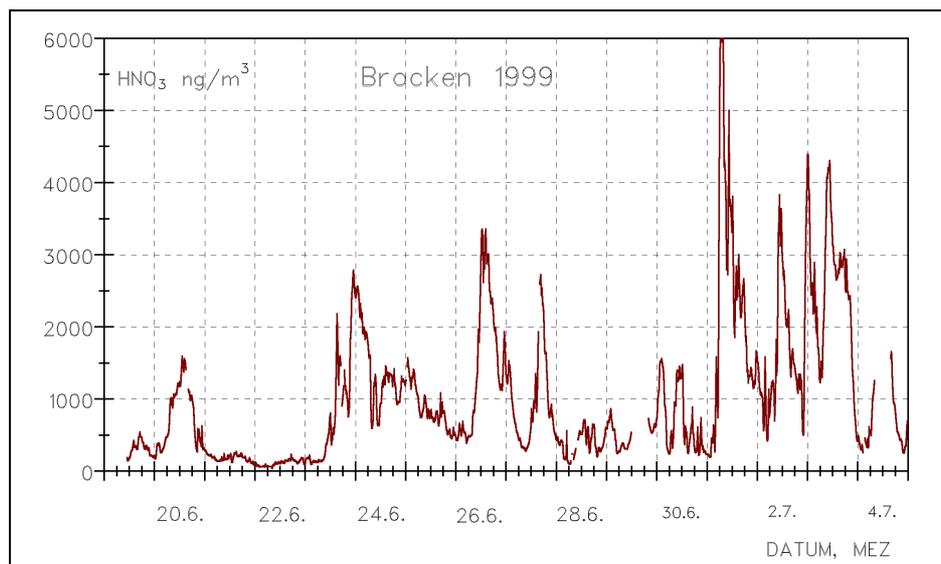


Bild 20: Konzentrationen gasförmiger Salpetersäure am Brocken

Oxalat

Oxalsäure ist die am meisten an Aerosolpartikeln vorhandene organische Säure, und daher wurde in den Wolkenwasserproben sowie in der interstitiellen Phase der Gehalt an Oxalat bestimmt. Oxalsäure ist sehr gut wasserlöslich und könnte, wenn sie sich an der Oberfläche von z.B. Rußpartikeln befindet, zu deren Inkorporation in Wolkentropfen führen.

Auf den Filterproben konnte kein Oxalat nachgewiesen werden. Im Wolkenwasser waren die Oxalat-Konzentrationen in den kleinen Tropfen mit $0,03-0,05 \text{ neq m}^{-3}$ deutlich geringer als in den großen Tropfen ($>10 \mu\text{m}$): $0,3 - 4,5 \text{ neq m}^{-3}$. Die höchsten Werte wurden zwischen 03:00 und 04:00 beobachtet. In dieser Zeit wurden auch für Cl^- und Na^+ die höchsten Werte (239 bzw. 181 neq m^{-3}) gemessen. Es dominieren also eindeutig die anorganischen Ionen, das wenige Oxalat ist vollständig in der Flüssigphase zu finden.

Anorganische Ionen

In der Tabelle 3 sind die Konzentrationen der anorganischen Ionen im Wolkenwasser denen in der interstitiellen Phase gegenübergestellt. Für den einstufigen Wolkenwassersammler und das interstitielle Aerosol waren Proben auch für die Periode 09:00-13:00 Uhr am 21.6. verfügbar.

Tabelle 3: Verteilung von Spezies zwischen der flüssigen und interstitiellen Phase am 21./22.06.1999

Komponente	Periode	Wolkenwasser neq m^{-3}		interstitielles Aerosol neq m^{-3}
		einstufig	zweistufig (1+2)	
SO_4^{2-}	09:00-13:00	27		14
	21:30-00:00	81		16
	00:00-05:00	49	46	2
NO_3^-	09:00-13:00	24		1,6
	21:30-00:00	131		2,5
	00:00-05:00	32	33	0,3
Cl^-	09:00-13:00	33		2
	21:30-00:00	184		3
	00:00-05:00	118	166	1,6
Na^+	09:00-13:00	27		2
	21:30-00:00	180		3
	00:00-05:00	85	137	1
NH_4^+	09:00-13:00	31		4
	21:30-00:00	129		6
	00:00-05:00	61	49	2
K^+	09:00-13:00	2		0,5
	21:30-00:00	6		1
	00:00-05:00	2	4	-
Ca^{2+}	09:00-13:00	8		0,5
	21:30-00:00	29		1
	00:00-05:00	7	10	0,5
Mg^{2+}	09:00-13:00	7		0,2
	21:30-00:00	30		0,5
	00:00-05:00	18	27	0,2
OC	23:30-02:00	1,35 $\mu\text{g/m}^3$		0,19 $\mu\text{g/m}^3$
	02:00-05:00	1,07 $\mu\text{g/m}^3$		0,34 $\mu\text{g/m}^3$
BC	23:30-02:00	0,042 $\mu\text{g/m}^3$		0,081 $\mu\text{g/m}^3$
	02:00-05:00	0,029 $\mu\text{g/m}^3$		0,039 $\mu\text{g/m}^3$

Die Werte in Tabelle 3 zeigen deutlich eine Phasenverteilung der anorganischen Ionen zugunsten der Wolkenwasserphase (Scavengingratios zwischen 66 und 99%). Die höchsten Werte werden bei geringer Variation des Flüssigwassergehaltes beobachtet, d.h. wenn die Probenahme mehr im Inneren der Wolke erfolgt. Zwischen 00:00 und 05:00 Uhr liegen Wolkenwasserdaten für den einstufigen und für den zweistufigen Sammler vor, die gut übereinstimmen und somit den hohen Anteil an gelöstem anorganischem Material unterstreichen.

In Tabelle 3 sind auch Werte für organischen Kohlenstoff und Black Carbon angegeben, wie sie vom IfT Leipzig für einige Proben des 21./22.6.99 in den Wolkenwasserkernen und im interstitiellen Aerosol ermittelt wurden. Sie zeigen, daß bei diesem Wolkenereignis die Scavengingratios für OC zwischen 0,77 und 0,9 liegen. Allerdings sind nur 6% des gesamten im Wolkenwasser gelösten (als $\mu\text{g}/\text{m}^3$) Materials organischer Kohlenstoff. Black Carbon wird in beiden Phasen gefunden, mehr aber am Aerosol, wie die Scavengingratios von 0,34-0,42 zeigen.

Lösliche Anteile silikatischer und metallischer Verbindungen

Die Wolkenwasserproben des zweistufigen Sammlers und das interstitielle Aerosol wurden auch mittels ICP-MS bezüglich Spurenmetalle und Silizium untersucht. Die Analyse der Phasenverteilung ergab einen deutlichen Verbleib von Aluminium ($107 \text{ ng}/\text{m}^3$), Titan ($18 \text{ ng}/\text{m}^3$), Chrom ($4,2 \text{ ng}/\text{m}^3$), Eisen ($28 \text{ ng}/\text{m}^3$), Nickel ($3,5 \text{ ng}/\text{m}^3$), Kupfer ($28 \text{ ng}/\text{m}^3$), Selen ($4,2 \text{ ng}/\text{m}^3$) und Silizium ($43 \text{ ng}/\text{m}^3$) in der Aerosolphase (> 90%). Lediglich für Mangan und Blei lagen die Konzentrationen in beiden Phasen in ähnlicher Größenordnung (um $1 \text{ ng}/\text{m}^3$).

Die präsentierten Daten zeigen, daß bei diesem Wolkenereignis offenbar die zur Verfügung stehenden CCN weitgehend aktiviert waren. Ihre löslichen Bestandteile waren zu mehr als 90 % in der flüssigen Phase und anorganischer Natur, und wurden vor allem in großen Tropfen, beobachtet.

Fallstudie 30.Juni/1. Juli 1999

Wetter und Wolken

Ein kleines, am Vortag über der Nordsee liegendes Randtief zog weiter bis zum Skagerrak, ihm folgte von England her eine flache Welle nach. Dabei setzte sich hinter einer nur sehr undeutlich ausgebildeten Warmfront von Südwesten her subtropische Meeresluft in ganz Deutschland durch. Infolge ihres großen Feuchtigkeitsgehaltes überwog besonders im Westen Deutschlands starke Bewölkung. Infolge Auslösung verbreiteter Gewitter kam es zu lokal sehr unterschiedlichen Niederschlagsmengen. Auf dem Brocken fielen am 30.6. zwischen 12:00 und 18:00 Uhr 3.6 Liter pro Quadratmeter. Am Beginn des Wolkenereignisses um 18:00 Uhr lag die Temperatur noch bei ca. 12°C und hielt sich bis 1:00 Uhr am 1.6. bei $10,5^\circ\text{C}$. Mit dem Absinken der Wolkenbasis und dem Anstieg des LWC fiel auch die Temperatur stündlich um 1°C ab und erreichte um 4:00 Uhr mit 7°C ihr Minimum. Mit dem Ende der Wolke fiel die relative Feuchte sprunghaft von 100% auf 50%.

Luftmassentransport

Die Analyse des Transportweges (wieder auf der Basis von im Abstand von 10 min gestarteten 72 h-Rückwärtstrajektorien) für die Luftmassen, die mit Wolkenbeginn um 18:00 den Brocken aus südwestlicher Richtung erreichen, zeigt eine Inhomogenität ab Mitternacht. Zu diesem Zeitpunkt wird eine zweite Trajektorie gestartet, die nach 7 Stunden inhomogen wird. Allerdings sind die Unterschiede im Transportweg sehr gering, siehe Bild 16. Der Luftmassentransport unterscheidet sich bei diesem Wolkenereignis deutlich von dem des 21./22.6.99. Die Luftmassen werden während der letzten 72 h über dem Kontinent transportiert und müssten trotz des Auswaschens eines Teils der Spurenstoffe durch Niederschläge eine andere Verteilung der Wolkenwasser- und Aerosolinhaltstoffe zeigen.

Wolkentyp am Brocken

Am 30.6. herrschten am Brocken während des ganzen Tages konvektive Wolken vor. Bis zum Mittag wurden Cumuluswolken des Typs *cogestus* und *mediokris fraktus* mit Basishöhen zwischen 400 und 700 m beobachtet, während am Nachmittag und Abend bis 20Uhr eine Mischung von *Cumulus Nimbus* (Cb) und *Cumulus congestus fraktus* (Cu con fra) mit Basishöhen zwischen 400 und 700 m über Schierke das Wolkenbild am Brocken bestimmten. In der Nacht lagen keine Wolkenbeobachtungen vor, aber mit dem Sonnenuntergang fielen Cumuluswolken zusammen, und es bildeten sich Stratocumuli, die dann am Morgen ab 5:00 Uhr über dem Brocken beobachtet wurden.

Flüssigwassergehalt und die spektrale Verteilung des Tropfenvolumens in der Wolke

Während des Tages befand sich der Brocken in der Nähe der Wolkenbasis der durchziehenden konvektiven Wolken, und dadurch bedingt weist der Flüssigwassergehalt starke Fluktuationen auf, Bild 21. Erst nach Sonnenuntergang ab ca. 20:00 Uhr sank die Wolkenbasis in der Folgezeit bis auf etwa 140 m über Grund ab (d.h. das Brockenplateau befand sich 400 m innerhalb der Wolke) und der LWC erreichte zu dieser Zeit Spitzenwerte von 1 g m^{-3} . Mit dem Durchzug dieses kompakten Wolkenfeldes endete das Ereignis gegen 4:00 Uhr.

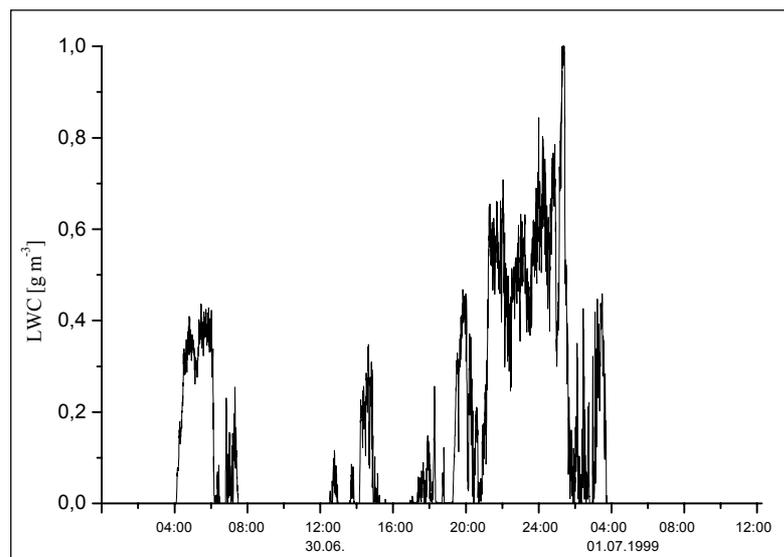


Bild 21: Flüssigwassergehalt der Wolke am Brocken vom 30.06. - 01.07.1999

Das Tropfenspektrum dieses Wolkenereignisses war meist durch große Tropfen geprägt. Die spektrale Verteilung der Tropfengrößen und des Tropfenvolumens ist für die gesamte Meßzeit verfügbar. In Bild 22 ist sie für die Periode (23-24:00 Uhr) mit dem höchsten Flüssigwassergehalt dargestellt. Es war eine fast symmetrische Verteilung der Tropfenvolumina mit einem Maximum bei Tropfen mit Durchmessern zwischen 16 und 18 μm . Tropfenvolumen unterhalb des cut off von $D = 5\mu\text{m}$ der Wolkenwassersammler sind vernachlässigbar. Auch der Volumenanteil der Tropfen mit Durchmessern $5\mu\text{m} < D < 10\mu\text{m}$, die in der zweiten Stufe des Wolkenwassersammlers gesammelt werden, ist gering. Die spektrale Verteilung des Tropfenvolumens auf die beiden Bereiche des zweistufigen Sammlers ist in Bild 23 dargestellt.

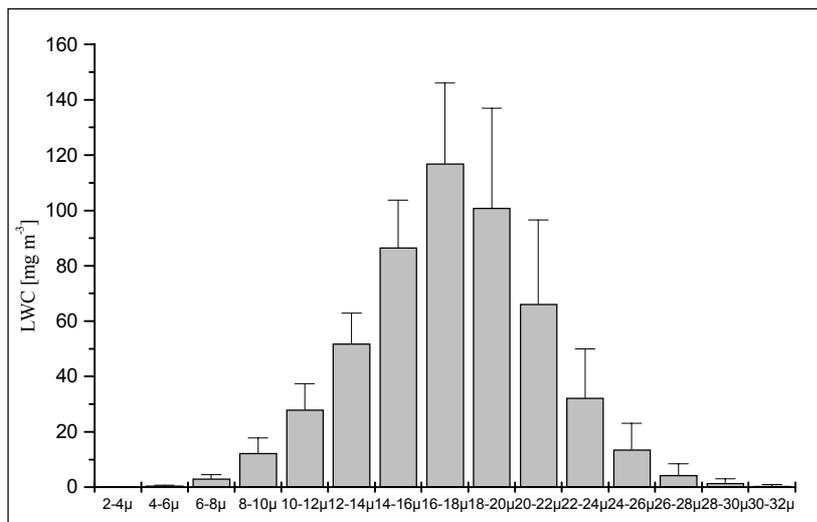


Bild 22: Spektrale Verteilung des Tropfenvolumens im Wolkenwasser am Brocken: 30.06.99 von 23:00-24:00 MEZ

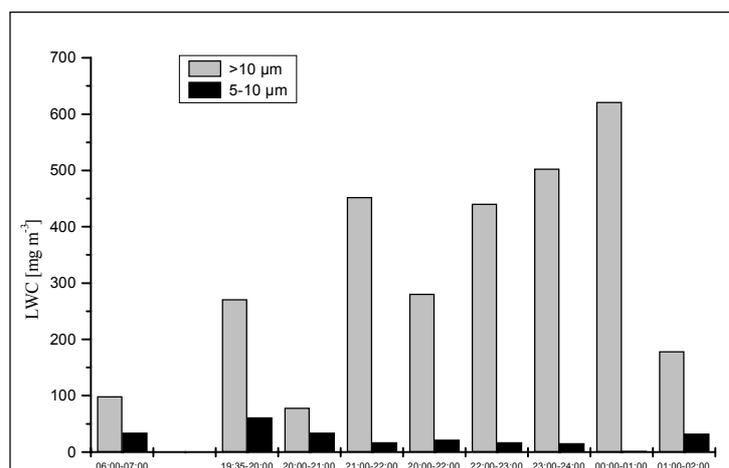


Bild 23: Flüssigwassergehalt in der Wolke am Brocken vom 30.6./1.7.99, berechnet aus dem Tropfenspektrum für die Bereiche des zweistufigen Sammlers $5 < D < 10 \mu\text{m}$ und $D > 10 \mu\text{m}$

Analyse der Inhaltsstoffe von Wolkenwasser und interstitiellem Aerosol

Das Wolkenereignis war eindeutig durch kontinentalen Einfluß geprägt. Die prozentuale Verteilung des Anteils der einzelnen Ionen bezogen auf ihre gesamte gelöste Menge im Wolkenwasser der Tropfengrößenklassen 5-10 µm und > 10µm ist in Tabelle 4 zusammengestellt.

Sulfat, Nitrat und Ammonium waren die dominierenden Ionen, und deren Anteil an den gelösten anorganischen Ionen stieg von 75% zu Beginn der Wolke auf 94% in der Zeit von 23-24:00 Uhr an. Nitrat war das bestimmende Anion. Dieser hohe Nitratgehalt war sehr wahrscheinlich durch Aufnahme von Salpetersäure aus der Gasphase verursacht. Unmittelbar nach dem Wolkenende und der sprunghaften Abnahme der relativen Feuchte auf 50% stieg die Konzentration von Salpetersäure in der Gasphase stark an bis auf 6 µg/m³, siehe Bild 20. Die Anteile von Cl⁻ und Na⁺ an der Ionenbilanz in den Tropfen dieser Wolke waren gering.

Tabelle 4: Prozentuale Verteilung der im Wolkenwasser gelösten Ionen in den Tropfengrößenfraktionen D>10 µm (1. Stufe) und 5 µm<D<10 µm, bezogen auf die insgesamt in beiden Stufen gelösten anorganischen Ionen (=100 %) am 30.6./01.07.1999

Stufe	Zeit MEZ	Cl ⁻ [%]	Na ⁺ [%]	SO ₄ ²⁻ [%]	NH ₄ ⁺ [%]	NO ₃ ⁻ [%]	Ca ²⁺ [%]	Mg ²⁺ [%]	K ⁺ [%]	Ox ²⁻ [%]	gesamt [%]
1	5-7	4,48	7,60	8,42	18,79	25,59	4,48	2,24	0,85	0,19	72,64
2	5-7	0,97	1,42	5,29	9,77	7,93	0,97	0,48	0,42	0,21	27,46
1	14-15	3,86	3,01	10,79	11,95	15,94	3,85	1,58	0,41	0,59	50,06
2	14-15	2,25	2,09	10,53	19,57	11,11	2,25	0,66	1,05	0,43	49,94
1	20-22	2,93	1,73	17,93	27,86	28,53	2,93	1,21	1,07	1,05	83,73
2	20-22	0,39	0,35	3,76	5,12	5,69	0,39	0,14	0,22	0,17	16,27
1	22-23	1,85	0,89	17,33	36,34	32,48	1,85	0,92	0,61	0,63	92,44
2	22-23	0,21	0,15	1,34	2,84	2,62	0,21	0,07	0,09	0,07	7,56
1	23-24	1,53	0,65	17,62	38,64	32,49	1,53	0,72	0,68	0,74	94,25
2	23-24	0,13	0,10	1,06	2,33	1,89	0,13	0,04	0,07	--	5,75
1	00-01	2,02	1,58	19,06	31,00	34,12	2,02	0	0,84	0,67	90,73
2	00-01	0,31	0,28	1,96	3,46	2,68	0,31	0,09	0,18	0,09	9,27
1	01-02	1,82	2,41	14,37	22,36	19,04	1,82	0,80	0,79	0,52	63,78
2	01-02	0,84	0,91	6,95	13,58	11,34	0,84	0,38	0,46	0,23	36,22

* Datenbasis in eq/l

In den Perioden, in denen es auch ausreichend Tropfen in der Fraktion 5-10 µm gab, so z.B. von 14:00 bis 15:00 oder ganz am Ende des Events, waren die anorganischen Ionen in beiden Tropfenfraktionen annähernd gleichverteilt, während tief in der Wolke zwischen 22:00 und 01:00 über 90% des gelösten anorganischen Materials (als µg/m³) in den großen Tropfen zu finden war.

Oxalat

Auch bei diesem Ereignis konnte auf den Filterproben kein Oxalat nachgewiesen werden. Im Wolkenwasser war Oxalat mit 0,3 - 1,7 neq m⁻³ in den großen Tropfen (> 10 µm) etwa 10 mal höher als in den kleineren Tropfen: 0,03 - 0,2 neq m⁻³. Die Konzentrationen an Oxalat waren ähnlich niedrig wie bei dem Event vom 21./22.06.99.

Eine Übersicht zur Phasenverteilung der anorganischen Ionen, OC, BC und Oxalat zwischen dem Wolkenwasser und der interstitiellen Phase gibt Tabelle 5. Der einstufige Sammler sowie Stufe 1+2 des zweistufigen Sammlers zeigen für die anorganischen Ionen eine gute Übereinstimmung.

Eine deutliche Änderung der Scavengingrate während der drei Messperioden ist beim Sulfat und Ammonium zu beobachten. In der ersten und zweiten Periode befand sich der Messpunkt noch in der Nähe der Wolkenbasis, und damit waren auch noch bis zu 45% des Sulfats und 16 % des Ammonium als lösliche Bestandteile im interstitiellen Aerosol zu finden. Als sich der Messpunkt in der dritten Phase ca. 300-400 m innerhalb der Wolke befand, änderte sich das scavenging Verhältnis deutlich zu Gunsten der flüssigen Phase. Zu dieser Zeit befanden sich von der verfügbaren löslichen Masse der Ionen 88% des Sulfats, 97% des Ammoniums und 99% des Nitrats in der Tropfenphase.

Tabelle 5: Verteilung von Spezies zwischen der flüssigen und interstitiellen Phase einer Wolke am Brocken: 30.06.-01.07.99

Komponente	Periode	Wolkenwasser neq m ⁻³		interstitielles Aerosol neq m ⁻³
		einstufig	zweistufig (1+2)	
SO ₄ ²⁻	05:00-13:30	28		23
	14:00-19:00	19		16
	19:00-02:30	46	35	6,5
NO ₃ ⁻	05:00-13:30	59		1,6
	14:00-19:00	26		1
	19:00-02:30	93	60	0,8
Cl ⁻	05:00-13:30	9,4		0,7
	14:00-19:00	2,6		-
	19:00-02:30	4,4	3	0,5
Na ⁺	05:00-13:30	13,8		1
	14:00-19:00	4,1		0,5
	19:00-02:30	3,3	2,6	-
NH ₄ ⁺	05:00-13:30	52		9,6
	14:00-19:00	35		5,6
	19:00-02:30	100	65	3,6
K ⁺	05:00-13:30	1		-
	14:00-19:00	1,2		0,5
	19:00-02:30	0,9	1,8	-
Ca ²⁺	05:00-13:30	7,4		0,5
	14:00-19:00	3,3		-
	19:00-02:30	4,5	3,9	-
Mg ²⁺	05:00-13:30	5,5		0,2
	14:00-19:00	1,6		-
	19:00-02:30	2,1	1,9	-
OC	19:00-02:30	0,51 µg/m ³		0,91 µg/m ³
BC	19:00-02:30	0,08 µg/m ³		0,24 µg/m ³

Bei diesem Ereignis war deutlich mehr organischer Kohlenstoff (OC) in der interstitiellen Phase vorhanden, als im Wolkenwasser; das Scavengingverhältnis lag nur bei 0,36. Im Wolkenwasser wurden 5 % des gelösten (als µg/m³) Materials als organischer Kohlenstoff identifiziert, im Aerosol dagegen war der Anteil des OC am gesamten löslichen Material (µg/m³) 56 %. Spuren von schwarzem Kohlenstoff (BC) waren auch im Wolkenwasser zu finden, aber mehr als 75 % des BC verblieben in der interstitiellen Aerosolphase.

Meßkampagne 2000

Während der Meßkampagne 2000 wurden, unterbrochen von einer mehrwöchigen Hochdruckwetterlage, 7 Wolkenereignisse untersucht. Der Transportweg der Luftmassen wurde analysiert (Bild 24-28). Die Luftmassen wiesen, ähnlich wie während der Meßkampagne 99, sowohl unterschiedliche Quellgebiete als auch Transportgeschwindigkeiten auf.

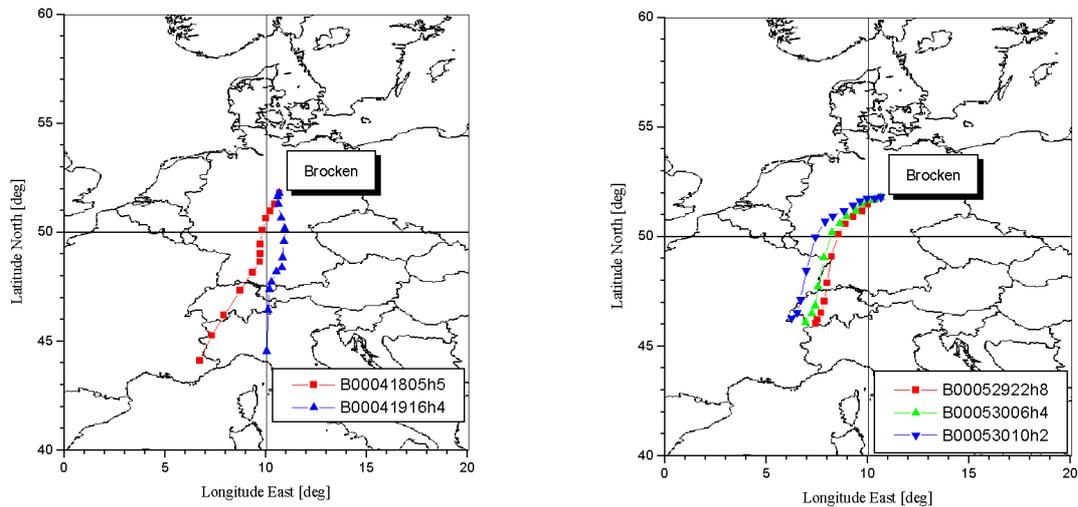


Bild 24-25: Rückwärtstrajektorien (72h) für ausgewählte Wolkenereignisse am Brocken: 18.04.00 05:00-10:00; 19.04.00 16:00-20:00 und 29.05.00 22:00- 30.05.00 12:00 MEZ (3 Trajektorien)

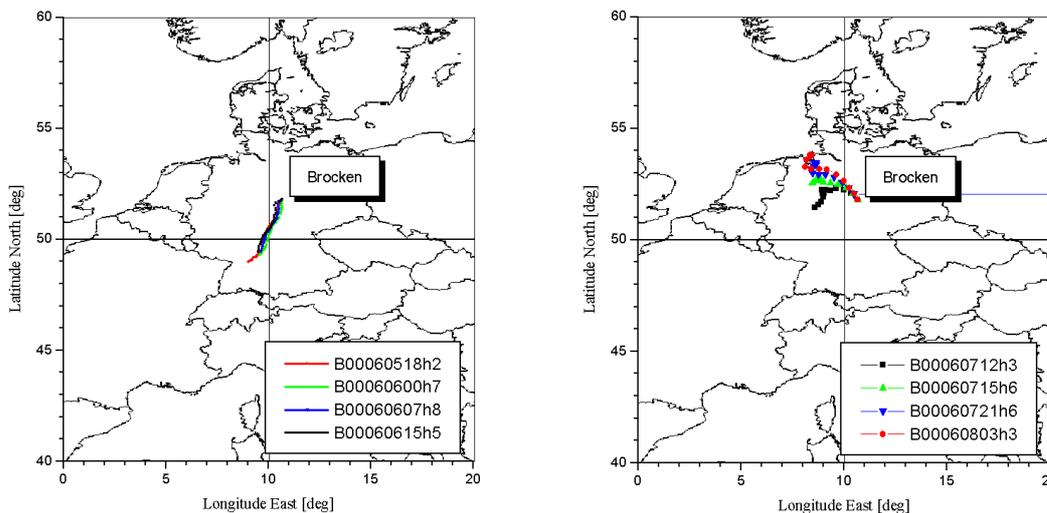


Bild 26-27: Rückwärtstrajektorien (72h) für ausgewählte Wolkenereignisse am Brocken: 05.06.00 18:00-20:00; 06.06.00 00:00-15:00 (3 Trajektorien) und 07.06.00 12:00 - 08.06.00 06:00 MEZ (4 Trajektorien)

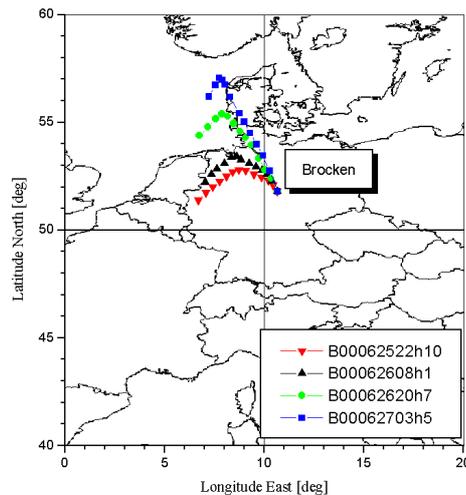


Bild 28: Rückwärtstrajektorien (72h) für ausgewählte Wolkenereignisse am Brocken: 25.06.00 22:00 - 26.06.00 09:00 (2 Trajektorien) und 26.06.00 20:00 - 27.06.00 08:00 MEZ (2 Trajektorien)

Fallstudie 05./06.06.2000

Wetter

Eine Frontalzone teilte Deutschland in Gebiete mit subtropischer Luft und subpolarer Luft. Dabei entstanden an der kalten Seite der Front größere Niederschlagsgebiete, die sich von Südwesten nach Nordosten ausbreiteten und zu teilweise sehr ergiebigem Regen führten. Auf dem Brocken fielen am 5.06. von 00:00 bis 12:00 25,6 l Regen pro Quadratmeter. Später hat sich die im Westen Europas eingeflossene kühle Meeresluft in ganz Deutschland durchgesetzt. Auf dem Brocken wehte am Abend mit 4-7 m/s ein mäßiger Wind aus Süd bis Südwest, von 18:00 bis 24:00 fielen weitere 12,7 mm Regen. Dann frische der Wind auf (8-10 m/s), drehte auf West, und es regnete nicht mehr, so daß um 01:00 Uhr MEZ die Messungen gestartet wurden. Das Tief zog nur langsam Richtung Osten ab und brachte weiterhin bei mäßigem bis frischem Westwind kühle Luft heran. Die Temperatur auf dem Brocken fiel von 11°C um Mitternacht auf 5°C am Mittag des 6.Juni.

Luftmassentransport

Die Luftmassen wurden mit geringer Geschwindigkeit aus südwestlicher Richtung zum Brocken geführt. Die Luftmassen starteten 72 h, bevor sie den Brocken erreichten, im Südwesten Deutschlands und passierten in der Folgezeit die urbanen Zentren im Rhein – Maingebiet und danach die land- und forstwirtschaftlich genutzten Mittelgebirge (Bild 26). Während dieser Zeit wurden auf dem Transportweg Niederschläge registriert, die einen Teil der aufgenommenen Spurenstoffe wieder aus der Atmosphäre entfernten.

Wolkentyp

Das Ereignis am 6.6. ist durch den Übergang von Stratuswolken (*Stratus nebulosus*), die während der Nacht und am Morgen bis ca. 11:00 Uhr das Geschehen am Brocken bestimmten, zu konvektiven Wolken des Typs *Cumulus nimbus* und *Cumulus congestus fractus* gekennzeichnet, die ab etwa 13:00 Uhr am Brocken auftreten. In der Zwischenzeit von 11:00-13:00 Uhr bildete sich Stratocumulus (Sc), der die Übergangsform zwischen beiden

Wolkenarten darstellt. Die beiden Wolkentypen einschließlich der Übergangsphase prägen auch die unterschiedlichen Signalstrukturen für die Messung der Wolkenbasishöhe und die Bestimmung des Flüssigwassergehalts in der Wolke (Bild 29). Die Stratuswolken während der Nacht und am Morgen liefern ein kompaktes Rückstreusignal der Laserimpulse direkt an der Wolkenbasis und zeigen, daß sich die Wolkenbasis dem Standort des Ceilometers gegen 8:00 Uhr bis auf 50-100 m genähert hatte. Damit befand sich der Meßpunkt auf dem Brocken 450 – 500 m im Innern der Wolke. In dieser Zeit wurden Flüssigwassergehalte von 0,9 – 1,0 g m⁻³ gemessen. Mit der Wirkung der Strahlung begann sich die Wolkenbasis ab ca. 9:00 Uhr zu heben, und das Rückstreusignal des Ceilometers zeigt ab etwa 11:00 Uhr die typische Struktur für das Auftreten von konvektiven Wolken. Durch die Vertikalbewegungen innerhalb der Wolke und ihre damit verbundene „aufgelockertere Struktur“ lieferte der Laserimpuls auch Rückstreusignale aus größeren Höhen, und man sieht von 11:00-20:00 Uhr die Entwicklung der vertikalen Wolkenstruktur. Die Meßstation auf dem Brockenplateau befand sich ab 11:00 Uhr dann in der Nähe der Wolkenbasis. Das muß sich in der Abnahme des Flüssigwassergehalts und damit verbunden in der Änderung aller wolkenphysikalischer Parameter und wolkenchemischer Prozesse widerspiegeln.

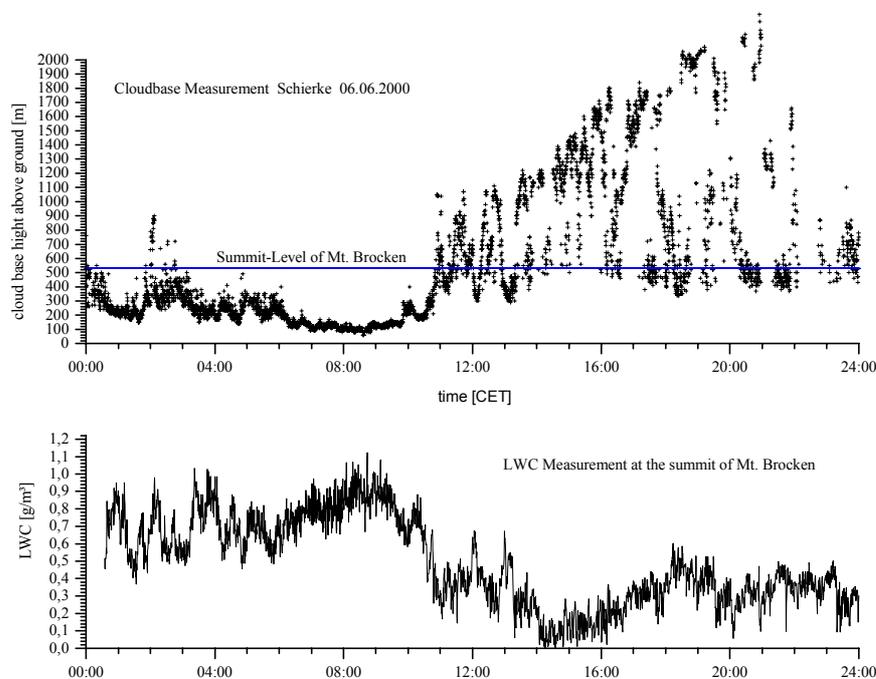


Bild 29: Höhe der Wolkenbasis und Flüssigwassergehalt (LWC) während des Wolkenereignisses am 06.06.2000

Flüssigwassergehalt, Tropfenzahl und mittlerer Tropfendurchmesser in der Wolke

Die Änderung des Flüssigwassergehalts während des Wolkenereignisses basiert auf der Veränderung des Tropfenspektrums. Der Anstieg des LWC von 0,6 auf 0,9 g m⁻³ zwischen 4:00 und 8:00 Uhr geschah durch den Rückgang der Tropfenzahl von ca. 600 auf ca. 300 (die Anzahl kleiner Tropfen nahm ab) bei wachsendem Durchmesser von 14 µm auf 18 µm der noch vorhandenen Tropfen (Bild 30 und Bild 31). Nach 9:00 Uhr stieg die Wolkenbasis

an und der LWC nahm ab (Bild 29). Dieser Prozeß ist gekoppelt mit einer Zunahme der Tropfenanzahl von 300 auf ca. 700 cm^{-3} bei gleichzeitigem Abnehmen des effektiven Tropfendurchmessers von 18 μm auf 10 μm (Bild 30 und Bild 31). In der Folgezeit blieb die Meßstation in der Nähe der Wolkenbasis. Das Maximum der Volumenverteilung stabilisierte sich bei 10-12 μm Tropfendurchmesser, die Tropfenanzahl lag im Mittel zwischen 600 und 800 mit vorwiegend kleinen Tropfen/ cm^{-3} und zeigte starke Schwankungen in Abhängigkeit zur Wolkenbasis und zum Entrainment mit Wasserdampf nicht gesättigter Luft. Die Entwicklung des Tropfenspektrums wird in Bild 32 und 33 dokumentiert. Ab 14:00 Uhr lag das Maximum des Volumenspektrums bei 8-10 μm , allerdings lieferte das mittlere Tropfenvolumen in diesen Bereich nur noch 60-70 mg Flüssigwasser pro m^3 im Gegensatz zu 250 mg pro m^3 im Maximum um 08:00 Uhr.

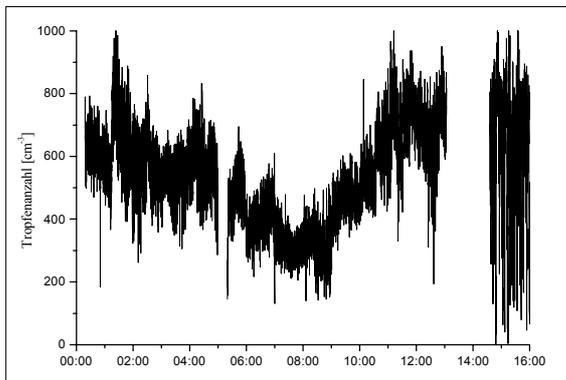


Bild 30: Tropfenanzahl in der Wolke am 06.06.2000

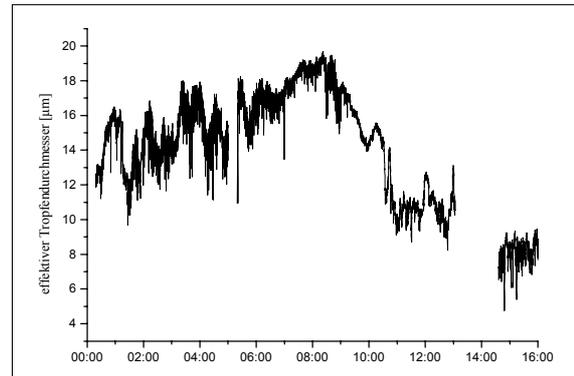


Bild 31: Effektiver Tropfendurchmesser in der Wolke am 06.06.2000

Bild 32 zeigt die Tropfenspektren, als sich die Meßstation am Tiefsten im Innern der Wolke befand (8:00-9:00Uhr) und nach dem Anstieg der Wolkenbasis (12:00-13:00).

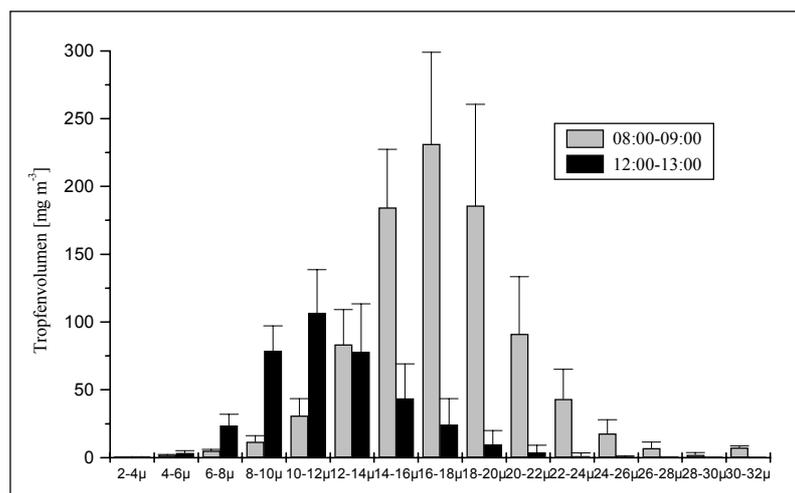


Bild 32: Änderung der spektralen Verteilung des Tropfenvolumens am 6.6.2000 zwischen 08:00-09:00 und 12:00-13:00 MEZ

Die Volumenverteilung zwischen 8:00 und 9:00 Uhr ist symmetrisch mit einem Maximum zwischen 16 und 18 μm Tropfendurchmesser und Flüssigwassergehalten von $230 \pm 60 \text{ mg m}^{-3}$. Die daneben liegenden Spektralbereiche 14-16 μm und 18-20 μm haben nur etwas geringere

Flüssigwassergehalte mit $184 \pm 43 \text{ mg m}^{-3}$ und $186 \pm 75 \text{ mg m}^{-3}$. Damit waren um diese Zeit noch mehr als 90% des Flüssigwassers in den Tropfen mit Durchmessern größer $10 \mu\text{m}$ konzentriert. Mit dem Ansteigen der Wolkenbasis nahm das Volumen aller Tropfengrößen ab, und das Maximum des Volumenspektrums verschob sich in den Tropfengrößenbereich $10\text{-}12 \mu\text{m}$. Außerdem änderte sich die Form der Volumenverteilung von der symmetrischen Normalverteilung (im Bereich der ungestörten adiabatischen Kondensation im Innern der Wolke) zu einer unsymmetrischen oder logarithmischen Verteilung (im Bereich der Wolkenbasis, durch Entrainment gestört). Mit der Änderung des Tropfenspektrums änderten sich auch deutlich die abgeschiedenen

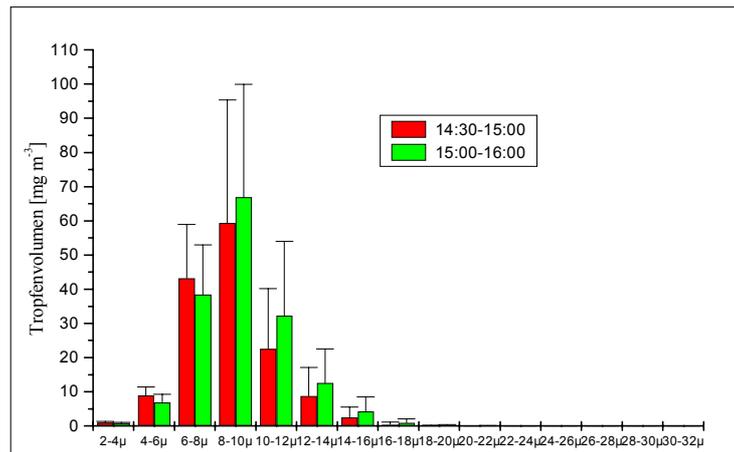


Bild 33: Änderung der spektralen Verteilung des Tropfenvolumens am 6.6.2000 von 14:00-16:00 MEZ

Wolkenwassermengen in den zwei Sammlerstufen. Wurden vor dem Ansteigen der Wolkenbasis mehr als 90 % des Flüssigwassers in der ersten Stufe $D > 10 \mu\text{m}$ gesammelt, so kehrten sich die Anteile mit dem Erreichen der Wolkenbasis am Höhenlevel der Meßstation um und der überwiegende Teil des Tropfenvolumens wurde in der zweiten Stufe mit $5 \mu\text{m}\text{-}10 \mu\text{m}$ gesammelt (Bild 34).

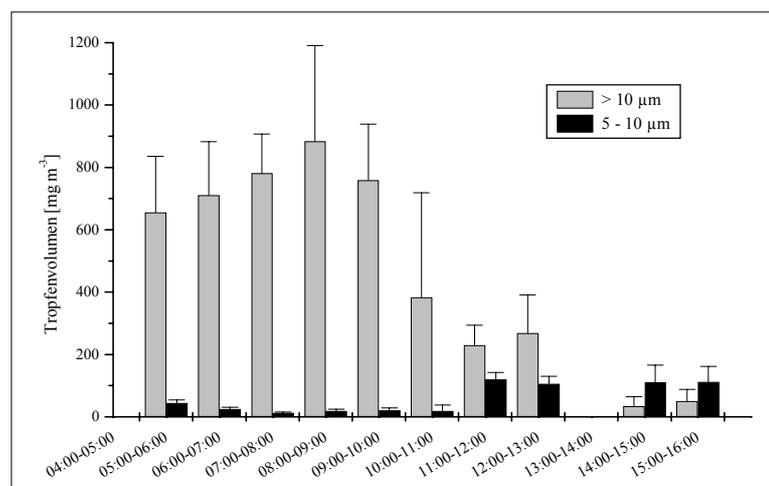


Bild 34: Berechneter Flüssigwassergehalt für die Tropfenfraktionen $>10 \mu\text{m}$ und $5\text{-}10 \mu\text{m}$ des zweistufigen Sammlers

Bezüglich der Entwicklung des Tropfenspektrums war dieses untersuchte Wolkenereignis vom 6.6.00 durchaus vergleichbar mit dem weiter oben beschriebenen Ereignis vom 8.10.1998.

Analyse der Inhaltsstoffe von Wolkenwasser und interstitiellem Aerosol

Das Wolkenereignis war durch die in kontinentalen Luftmassen vorherrschenden anorganischen Ionen SO_4^{2-} , NO_3^- und NH_4^+ geprägt, wobei Nitrat dominierte. Die Probenahme des interstitiellen Aerosols wurde bei dem Wolkenereignis vom 6.6.00 in zwei Perioden durchgeführt, mit denen zwei unterschiedliche Zustände der Wolke erfaßt wurden: von 01:00 – 09:00 Uhr MEZ befand sich die Meßposition im Innern der Wolke, von 09:00 – 16:30 Uhr MEZ befand sich die Meßposition in der Nähe der Wolkenbasis. Damit war es möglich, während eines Wolkenereignisses die Änderung der Reservoirverteilung zu beschreiben.

In Bild 35 wird gezeigt, wie sich die Änderung des Tropfenspektrums auf die Verteilung der bei diesem Ereignis dominierenden Anionen Nitrat und Sulfat auf die zwei untersuchten Tropfenfraktionen auswirkt. Als die großen Tropfen um 14-20 μm dominierten, waren wie erwartet diese Ionen in der Probe konzentriert, die mit der 1. Stufe des Wolkenwassersammlers gewonnen wurde. Später verschob sich das Spektrum und hatte sein Maximum um 10 μm , also genau an der Trenngrenze zwischen beiden Sammlerstufen. Daher mußte der Anteil der Ionen in der kleineren Tropfenfraktion deutlich zunehmen.

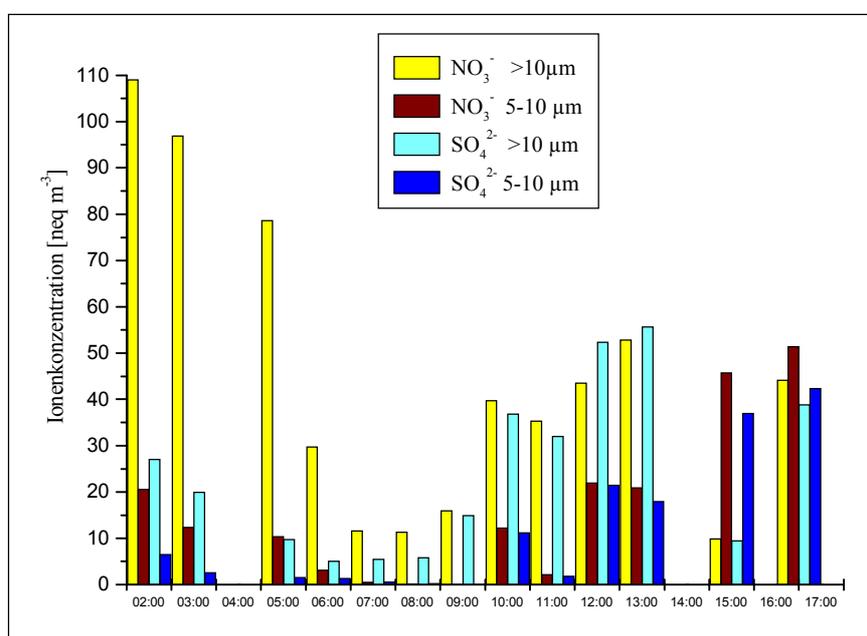


Bild 35: Änderung der Nitrat- und Sulfatkonzentrationen im Wolkenwasser in den Tropfen $D > 10 \mu\text{m}$ und den $5 < D < 10 \mu\text{m}$ großen Tropfen am 6.6.00

Tabelle 6: Verteilung der anorganischen Ionen, von Oxalat, organischem Kohlenstoff und BC auf die Wolkenwasserphase und die interstitielle Phase

	Wolkenwasser 6.6.2000 01:00-09:00			Interstitielles Aerosol 6.6.2000 01:00-09:00			Wolkenwasser 6.6.2000 09:00-16:00			Interstitielles Aerosol 6.6.2000 09:00-16:00		
	neq/m ³	µg/m ³	%	neq/m ³	µg/m ³	%	neq/m ³	µg/m ³	%	neq/m ³	µg/m ³	%
SO ₄ ²⁻	14,50	0,7	58	10,63	0,51	42	59,60	2,86	89	7,48	0,36	11
NH ₄ ⁺	18,37	0,33	63	10,94	0,2	37	104,18	1,88	90	10,94	0,2	10
NO ₃ ⁻	57,30	3,55	95	3,16	0,2	5	63,43	3,93	92	5,6	0,35	8
Na ⁺	3,92	0,09	29	9,48	0,22	71	4,29	0,1	27	11,83	0,27	73
Cl ⁻	1,51	0,05	66	0,79	0,03	34	4,27	0,15	25	13,04	0,46	75
K ⁺	1,33	0,05	70	0,56	0,02	30	2,20	0,09	27	5,92	0,23	73
Mg ²⁺	0,23	0,003		--	--		0,96	0,01	100	--	--	
Ca ²⁺	2,71	0,05	33	5,60	0,11	67	5,32	0,11	59	3,75	0,08	41
Oxalat	0,29	0,01	(100)	--	--		1,24	0,05	(100)	--	--	
OC		0,94	48		1,03	52		5,01	91		0,49	9
BC		--			0,19			0,04			0,26	

Phasenverteilung der Spurenstoffe

Mit dem Übergang vom Wolkeninneren zur Wolkenbasis (9:00-16:00) änderte sich auch die Phasenverteilung der untersuchten Spurenstoffe, Tabelle 6. In der Übergangszeit zwischen beiden Meßperioden hatte sich die Tropfenanzahl mehr als verdoppelt (Bild 30). Damit stieg auch die Gesamtmasse der im Wolkenwasser gelösten Ionen um den Faktor 2 an. Im interstitiellen Aerosol fiel die Änderung etwas geringer aus.

Das Sulfat-zu-Nitrat-Verhältnis im Wolkenwasser stieg mit der Positionsänderung in der Wolke von 0,25 auf 0,94 deutlich an, während es im interstitiellen Aerosol von 3,36 auf 1,34 zurückging. Nitrat wurde in beiden Perioden zu 92-95% in der Tropfenphase gefunden. Den stärksten Zuwachs der absolut in der Tropfenphase gelösten Masse der einzelnen anorganischen Ionen wiesen beim Übergang zur Wolkenbasis Ammonium und Sulfat auf. Die Phasenverteilung änderte sich für beide Ionen von ca. 60 auf ca. 90 %. Damit dürfte die Zunahme der Tropfenanzahl vorwiegend auf die Aktivierung leicht löslicher Ammoniumsulfatpartikel zurückzuführen sein.

Natrium, Kalium und Chlorid waren in der Nähe der Wolkenbasis zu $\frac{3}{4}$ in der interstitiellen Phase zu finden, im Innern der Wolke kehrten sich die Verhältnisse bei Kalium und Chlorid um, $\frac{3}{4}$ der gelösten Masse beider Ionen befanden sich in der Tropfenphase und nur $\frac{1}{4}$ im interstitiellen Aerosol. Natrium veränderte sein Lösungsverhalten in beiden Perioden kaum.

Oxalat als ein Vertreter der organischen Spezies wurde wiederum nur im Wolkenwasser gefunden und unterstreicht damit die Bedeutung der organischen Bestandteile im Aerosol für die Aktivierung von CCN während des Prozesses der Wolkenbildung. Im Vergleich zu den anorganischen Ionen war die gelöste Masse des Oxalats im Wolkenwasser in beiden Perioden gering, Tabelle 6. In der Nähe der Wolkenbasis war aber 5 mal mehr Oxalat pro m³ Luft gelöst als im Wolkeninneren. Auf Grund seiner hohen Henry Konstante und seines universellen Vorkommens könnte Oxalat für die schnelle Bildung einer Hydrathülle an Aerosolpartikeln, zu denen auch schwarzer Kohlenstoff gehört, mit verantwortlich sein. Immerhin waren jetzt in der Nähe der Wolkenbasis 13% des BC in der Wolkenwasserphase zu finden. Mit dem Anstieg der Wolkenbasis und der Zunahme der Tropfenanzahl war

insgesamt auch mehr organischer Kohlenstoff im Wolkenwasser gelöst. Bezogen auf die Gesamtmasse an analysierten Spurenstoffen waren jetzt in der Wolkenwasserphase gelöst 35% organischen Ursprungs, in der interstitiellen Phase lag der Anteil von OC bei 20%. Im Vergleich dazu waren im Wolkeninneren nur 7% des gelösten Materials organischer Natur, während in der Aerosolphase 44 % der verbliebenen löslichen Spurenstoffe OC zuzuordnen waren.

Daraus kann geschlußfolgert werden, daß organisches Material bei der Neuaktivierung von Wolkenkondensationskernen während des Wolkenhebungsprozesses eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt. Da nur etwa 1% des gelösten OC in beiden Perioden als Oxalat identifiziert wurde, ist es notwendig, weitere organische Spezies und ihre Anteile im Wolkenwasser und im interstitiellen Aerosol zu identifizieren. Es gibt Hinweise, dass Huminstoffe einen beträchtlichen Anteil ausmachen können. Diese Untersuchungen werden im Projekt FEBUKO weitergeführt und für die Modellierung im Projekt MODMEP bereitgestellt.

Zusammenfassung

Die Wolkenuntersuchungen, die während der Jahre 1998 bis 2000 durchgeführt wurden, lieferten Datensätze, mit denen Wolken unterschiedlichen Typs, unterschiedlicher Herkunft und verschiedener Transportwege charakterisiert werden können. Diese Datensätze werden für Modellrechnungen und für die Entwicklung von neuen Mechanismen innerhalb der Modellbestandteile in dem AFO 2000 Projekt MODMEP genutzt.

Die Verteilung der Wolkenbasishöhe und der Wolkenarten von tiefen Wolken am Brocken zwischen Mai und Oktober 1998 wurden aus Ceilometermessungen und synoptischen Beobachtungen abgeleitet. Im Vergleich zu Daten aus früheren statistischen Untersuchungen scheint sich der seit Ende der Achtziger Jahre beobachtete Anstieg der Wolkenbasishöhe fortzusetzen. Die Kenntnis der Höhe der Wolkenbasis ist zur Bestimmung der Meßposition in der Wolke während der Probenahme von Wolkenwasser und interstitiellem Aerosol von entscheidender Bedeutung.

Die geringen Spurenstoffkonzentrationen und die niedrigen Partikelanzahlkonzentrationen während der untersuchten Wolkenepisoden am Brocken sind typisch für ländliche Bedingungen oder Luftmassen, die einen Teil ihrer Spurenstofffracht durch Niederschlagsprozesse auf dem Transportweg verloren haben. Zur Trennung und Sammlung von Wolkenwassertropfen und Aerosolen wurden verschiedene Arten von Impaktoren eingesetzt. Der zweistufige Wolkenwassersammler wurde für das Meßprogramm optimiert.

Die beiden Meßpositionen „Wolkenbasis“ und „Inneres der Wolke“ liefern bezüglich der Verteilung der Spurenstoffe zwischen dem Wolkenwasser und interstitiellen Phase deutlich unterschiedliche Ergebnisse. Die Tropfengrößenverteilung (Anzahl und Volumen) bestimmt wesentlich die in beiden Reservoiren vorhandenen Konzentrationen. Die beobachteten Gradienten in der gelösten Masse der Ionen ($\mu\text{eq}/\text{m}^3$) während Wolkenhebungsprozessen wurden durch eine Änderung in der Aerosolreservoirverteilung von interstitiellen zu aktivierten Wolkenkondensationskernen und durch Entrainmentprozesse verursacht.

Die hohe Scavengingfraktion von Sulfat und Ammonium in der Tropfenphase (55-99%) wurde erwartet, da sie die klassischen Bestandteile der CCN sind. Nitrat wurde meist zu mehr als 90% in der flüssigen Phase bestimmt und der Eintrag der sehr gut löslichen gasförmigen oder an Aerosolpartikeln adsorbierten Salpetersäure wird dazu einen Hauptbeitrag liefern.

Organischer Kohlenstoff ist eine Hauptkomponente sowohl der interstitiellen als auch der residualen Partikel. Scavengingratios zwischen 0,36 und 0,9 wurden festgestellt. Die Beschaffenheit der Aerosoloberfläche (z.B. aktivierungshemmende Oberflächenfilme) und auch die Partikelanzahl- und größenverteilung wird den im Wolkenwasser gelösten Anteil organischer Verbindungen entscheidend beeinflussen. Bei den untersuchten Wolkenereignissen waren zwischen 5 und 35% der untersuchten gelösten Komponenten im Wolkenwasser organischer Natur. Im Gegensatz zu OC verbleibt BC meist in der interstitiellen Phase.

Oxalat als ein wichtiger Vertreter der organischen Spezies wurde bei den untersuchten Ereignissen nur im Wolkenwasser und nicht im interstitiellen Aerosol gefunden. Die Konzentrationen waren gering und machten nur etwa 1 % der organischen Fraktion aus.

Die Bedeutung der organischen Bestandteile im Aerosol für die Aktivierung von CCN während des Prozesses der Wolkenbildung ist auch mit diesen Ergebnissen deutlich gemacht worden und es ist erforderlich, weitere organische Spezies und ihre Anteile im Wolkenwasser und im interstitiellen Aerosol zu identifizieren. Es wird vermutet, dass in diesem Punkt Huminstoffe einen beträchtlichen Anteil liefern könnten. Diese Untersuchungen werden im Projekt FEBUKO weitergeführt und für die Modellierung im Projekt MODMEP (AFO 2000) bereitgestellt.

Ergebnisse dieses AFS Projektes wurden neben dem Statusseminar in München 1999 u.a. erfolgreich auf internationalen und nationalen Tagungen präsentiert und in referierten u.a. Zeitschriften publiziert bzw. zur Publikation eingereicht.

Wieprecht, W., Möller, D., Acker, K., Auel, R., Kalaß, D. und V. Schmidt (1999) Reservoiraufteilung von Ruß, organischen Bestandteilen, Gesamtkohlenstoff, löslichen Substanzen u. Aerosolpartikeln (Anzahl und Masse) in der Tropfen- und Zwischenraumphase von Wolken. *Konferenz Atmosphärische Umweltforschung im Wandel – wohin entwickelt sich die Luftreinhaltung?* Freie Universität Berlin, 15 – 17 November 1999

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

Schwarzenböck, A., Mertes, S., Heintzenberg, J., Wieprecht, W. (1999) Size Dependency of 25-850nm Aerosol Particles Incorporated in Cloud Droplets. *J. Aerosol. Sci.*, 30, S1, 241-242

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

Wieprecht, W., Acker, K., Möller, D., Auel, R., Kalaß, D., Hofmeister, J. (2001) Reservoir distribution of black carbon (BC), total carbon (TC), water soluble compounds and aerosol particles (number and mass) in the cloud droplets and in the interstitial phase. *BMBF AFS-Abschlußseminar*, Köln, 22. – 23. März 2001

- Schwarzenböck, A., Wieprecht, W., Mertes, S., Heintzenberg, J., (2001) Cloud droplet residual sizes and residual mass concentration in specific drop size classes. *Proc.: European Aerosol Conference 2001*, 3-7 September, Leipzig
- Wieprecht, W., Acker, K., Auel, R., Müller, K. (2001) Intercomp 2000 Melpitz: Intercomparison of PM 2,5 high volume sampler. *Proc.: European Aerosol Conference 2001*, 3-7 September, Leipzig
- 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)
- Wieprecht, W., Mertes, S., Acker, K., Schwarzenböck, A., Möller, D., Auel, R., Kalaß, D., Hofmeister, J. (2001) Phase partitioning of water soluble compounds, black carbon (BC), organic carbon (OC) between cloud droplets and the interstitial phase. *8th Europ. Symp. on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants „A changing atmosphere“*, 17-20 September 2001, Torino (Italy)
- 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
- Hottenroth, S., Rompp, A., Volkel, W., Wieprecht, W., Klemm, O., Wrzesinsky, T., Frank, H. (2001) Nitrophenols and Haloacetates in fog and rain. *Proc. 2nd International Conference on Fog and Fog collection*, St. Jones, Canada, 89-92
- 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
- Andrews, E., Larson, S.M. (1993) Effect of surfactant layers on the size change of aerosol particles as a function of relative humidity. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 857-865
- Baltensperger, U., Gäggeler, H.W., Jost, D. T., Lugauer, M., Schwikowski, M., Weingartner, E., Seibert, P. (1997) Aerosol climatology at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland. *J. Geophys. Res.*, 102, 19.707-19.715
- Bower, K.N., Choulaton, T.W., Flynn, M.J., Swietliki, E., Martinsson, B. (2000) Observations of the interaction of an urban plume with cloud. *J. Aerosol Science*, 31, S1, 66-67
- Cess, R. D. (1996) Cloud feedback in atmospheric general circulation models: an update. *J. Geophys. Res.*, 101, 12791-12794
- de Bont, G. (1987) *Wolkenatlas: Wolken und Wetter*. Verlag Eugen Ulmer GmbH & Co., Stuttgart
- Facchini, M. C., Fuzzi, S., Zappoli, S., Andracchio, A., Gelencser, A., Kiss, G., Krivacsy, Z., Mészáros, E., Hansson, H.-C., Ahlsber T., Zebuhr, Y. (1999) Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air. *J. Geophys. Res.* 104, 26821-26832

- Faccini, M.C., Decesari, S., Matta, E., Mircea, M., Fuzzi, S. (2001) Soluble Organic compounds in fog and cloud droplets: what have we learned over the last few years. *Proc. 2nd International Conference on Fog and Fog collection*, St. Jones, Canada, 9-12
- Fuzzi, S., Flossmann, A. (1999) A first experimental approach to some key questions in cloud chemistry. *Proc. of EUROTRAC-2 Symposium '98*, Vol.1: Transport and Chemical Transformation in the Troposphere (eds. P. M. Borrell, P. Borrell), WIT Press Comp. Mechan. Publ., Southampton, pp. 430-434
- Hallberg, A., Noone, K.J., Ogren, J.A. et al. (1994), The influence of aerosol particle composition on cloud droplet formation. *J. Atmos. Chem.*, 19, 153-171
- Hansson, H.-C., Zappoli, S., Rosman, K., Andracchio, A., Zebuhr, Y., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Gelencser, A., Kiss, G., Krivacsy, Z., Molnar, A., Mészáros, E. (1999) Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmos. Environ.* 33, 2733-2743
- Havers, N., Burba, P., Lambert, P., Klockow, D. (1998) Spectroscopic characterization of humic like substances in airborne particulate matter. *J. Atmospheric Chem.* 29, 45 – 54
- Herckes, P., Trenary, L., Hannigan, M.P., Taehyoung, L., Collet, J.L. Jr. (2001) Cloud and Fog Processing of Atmospheric Organic Compounds. *Proc. 2nd International Conference on Fog and Fog collection*, St. Jones, Canada, 13-16
- Hitzenberger, R., Berner, A., Giebl, H., Kromp, R., Larson, S.M., Rouc, A., Koch, A., Marischka, S., Puxbaum, H. (1999) Contribution of carbonaceous material to cloud condensation nuclei concentrations in European background (Mt. Sonnblick) and urban (Vienna) aerosols. *Atmos. Environ.*, 33, 2647-2659
- Krivacsy, Z., Hoffer, A., Molnar, A., Sarvadi, Zs., Temesi, D., Baltensperger, U., Nyeki, S., Weingartner, E., Kleefeld, S., Jennings, S.G., Eleftheriadis, K., Colbeck, I. (2000) Organic and black carbon in background atmospheric aerosols. *J. Aerosol. Sci.*, 31, S1, S178-S179
- Limbeck, A. (2001) Untersuchung des atmosphärischen Verhaltens von Dicarbonsäuren und anderen polaren organischen Aerosolbestandteilen. Dissertation an der TU Wien 2001
- Lüttke, J., Scheer, V., Levsen, K., Wunsch, G., Cape, J.N., Hargreaves, K.J., Storeton-West, R.L., Acker, K., Wieprecht, W., B. Jones (1997) Occurrence and formation of nitrated phenols in and out of cloud. *Atmos. Environ.* 31, 2637-2648
- Lüttke, J., Levsen, K., Acker, K., Wieprecht, W., Möller, D. (1999) Phenols and nitrated phenols in clouds at Mt. Brocken. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 74, 69-99
- Matthias-Maser, S., Reichert, K., Jaenicke, R. (2000) Primary biological aerosol particles at the high Alpine site of Jungfraujoch/Switzerland. *J. Aerosol Science* 31, S1, S955-S956
- McGovern, F. M. (1999) An analysis of condensation nuclei levels at Mace Head, Ireland. *Atmos. Environ.* 33, 1711-1723
- Mészáros, E. (1999) New results of the chemical composition of aerosol particles in the atmosphere. Are cloud condensation nuclei produced by the biosphere? *Időjaras* 103, 85-91
- Millet, M., Wortham, H., Sanusi, A., Mirabel, P. (1998) Pesticides in fogwater samples collected in a rural area. *Proc. 1st International Conference on Fog and Fog Collection*, Vancouver, Canada, 167-170
- Möller, D., Acker, K., Wieprecht, W. (1996) A relationship between liquid water content and chemical composition in clouds. *Atmos. Res.* 41, 321-335
- Molnar, Á., Mészáros, E., Hansson, H.-C., Karlson, H., Gelencser, A., Kiss, G.Y., Krivacsy, Z. (1999) The importance of organic and elemental carbon in the fine atmospheric aerosol particles. *Atmos. Environ.* 33, 2745-2750
- Neusüß, C., Brüggeman, E., Herrmann, H. (2000) Organic Acids in Atmospheric Particles: Results from different field campaigns in Europe. *J. Aerosol. Sci.*, 31, S1, 238-239

- Novakov, T., Penner, J.E. (1993) Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature*, 365, 823-826
- Nyeki, S., Li, F., Weingartner, E., Streit, N., Colbeck, I., Gäggeler, H.W., Baltensberger, U. (1998) The background aerosol size distribution in the free troposphere: An analysis of the annual cycle at a high-alpine site. *J. Geophys. Res.* 103, 31.749-31.761
- Oestreich, A. (1995) Klimatologie der tiefen Wolken am Brocken 1967-1993. Final report, Techn. Univ. Cottbus, 1-47
- Puxbaum, H., Wagenbach, D. (eds.) (1998) ALPTRAC, High Alpine Aerosol and Snow Chemistry. *Atmos. Environ.*, 32, number 23 (special issue)
- 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
- Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H., Seinfeld, J.H. (1995) Organics alter hygroscopic behaviour of atmospheric particles. *J. Geophys. Res.*, 100, 18755-18770
- Schell D., Maser R., Wobrock W., Jaeschke W., Georgii H.-W., Kos G. P. A., Arends B. G., Beswick K. M., Bower, K. N., Gallagher, M. W. (1997) A two-stage impactor for fog droplet collection: design and performance. *Atmos. Environ.* 31, 2671-2679
- Schwarzenböck, A., Heintzenberg, J., Mertes, S. (2000) Incorporation of aerosol particles between 25 and 850 nanometers into cloud elements: Measurement with a new complementary sampling system. *Atmos. Res.*, 52(4), 241-260
- Schwikowski, M., Baltensperger, U., Gäggeler, H. W., Poulidis, O. (1998) Scavenging of atmospheric constituents in mixed phase clouds at the high-alpine site Jungfraujoch. *Atmos. Environ.*, 32, 4001-4010
- Shulman, M.L., Jacobson, M.C., Charlson, R.J., Synovec, R.E., Young, T.E. (1996) Dissolution behavior and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 277-280
- Spanke, J., Warscheid, B., Hoffmann, T. (2000) Field and laboratory studies on secondary organic Aerosol composition. *J. Aerosol Sci.* 31,S1, S236-S237
- Twohy, C.H., Clarke, A.D., Warren, S.G., Radke, L.F. and Charlson, R.J. (1989) Light-absorbing material extracted from cloud droplets and its effect on cloud albedo. *J. Geophysical Research*, 94(D6): 8623-8631
- 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
- Winkler, P., 1992. Design and calibration of a fog water collector. Instruments and observing methods. WMO/TD-No 462, 17-21

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.