

Aerosole

Definition:

Der Begriff „Aerosol“ bedeutet wortwörtlich „Lösung in Luft“. Da eine Lösung sowohl das Lösungsmittel als auch den gelösten Stoff umfasst, bedeutet der Begriff „Aerosol“ genaugenommen das Gesamtsystem bestehend aus Partikeln und Trägergas. In der Literatur wird jedoch der Begriff „Aerosol“ meist gleichbedeutend mit den in der Luft vorhandenen Partikeln verwendet, ohne das Trägergas einzuschließen.

Warum ist man an Aerosolen interessiert?

Aerosole haben zahlreiche Auswirkungen auf die chemische Zusammensetzung und den Strahlungshaushalt der Atmosphäre:

- Aerosole streuen die solare Strahlung zurück ins Weltall und können dadurch zur Abkühlung der Atmosphäre führen (direkter Effekt)
- Aerosole führen zu verstärkter Lichtstreuung (Mie-Streuung) in der Atmosphäre (z.B. durch Nebel, Dunst, Smog)
- Aerosole dienen als Kondensationskerne für die Bildung von Wolken. Diese haben wiederum einen Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre (indirekter Effekt)
- An den Oberflächen von Aerosolen können chemische Reaktionen ablaufen. Z.B. sind in der Stratosphäre bei tiefen Temperaturen kondensierende Partikel (Polar Stratospheric Clouds) mitverantwortlich für die Entstehung des Ozonlochs durch Umwandlung von Halogen-Reservoirsubstanzen zu reaktiven Halogenverbindungen.

Bei der Untersuchung von Aerosolen ist man unter anderem an folgenden Eigenschaften interessiert:

- Aerosolkonzentration (in Partikeln/cm³)
- Massendichte (in µg/cm³)
- Größenverteilung
- Chemische Zusammensetzung
- Optische Eigenschaften (Streuung und Absorption)
- Aerodynamische Eigenschaften

Quellen von Aerosolen

Man unterscheidet *primäre* und *sekundäre* Aerosole. Primäre Aerosole entstehen durch direkten Eintrag von Partikeln vom Erdboden oder der Wasseroberfläche in die Atmosphäre. Man bezeichnet diese Partikel, die zumeist durch Wind von der Oberfläche aufgewirbelt werden, auch als *Dispersionaerosole*. Sekundäre Aerosole entstehen durch homogene Nukleation von Gasen mit geringem Dampfdruck (z.B. Schwefelsäure, Salpetersäure, organische Dämpfe).

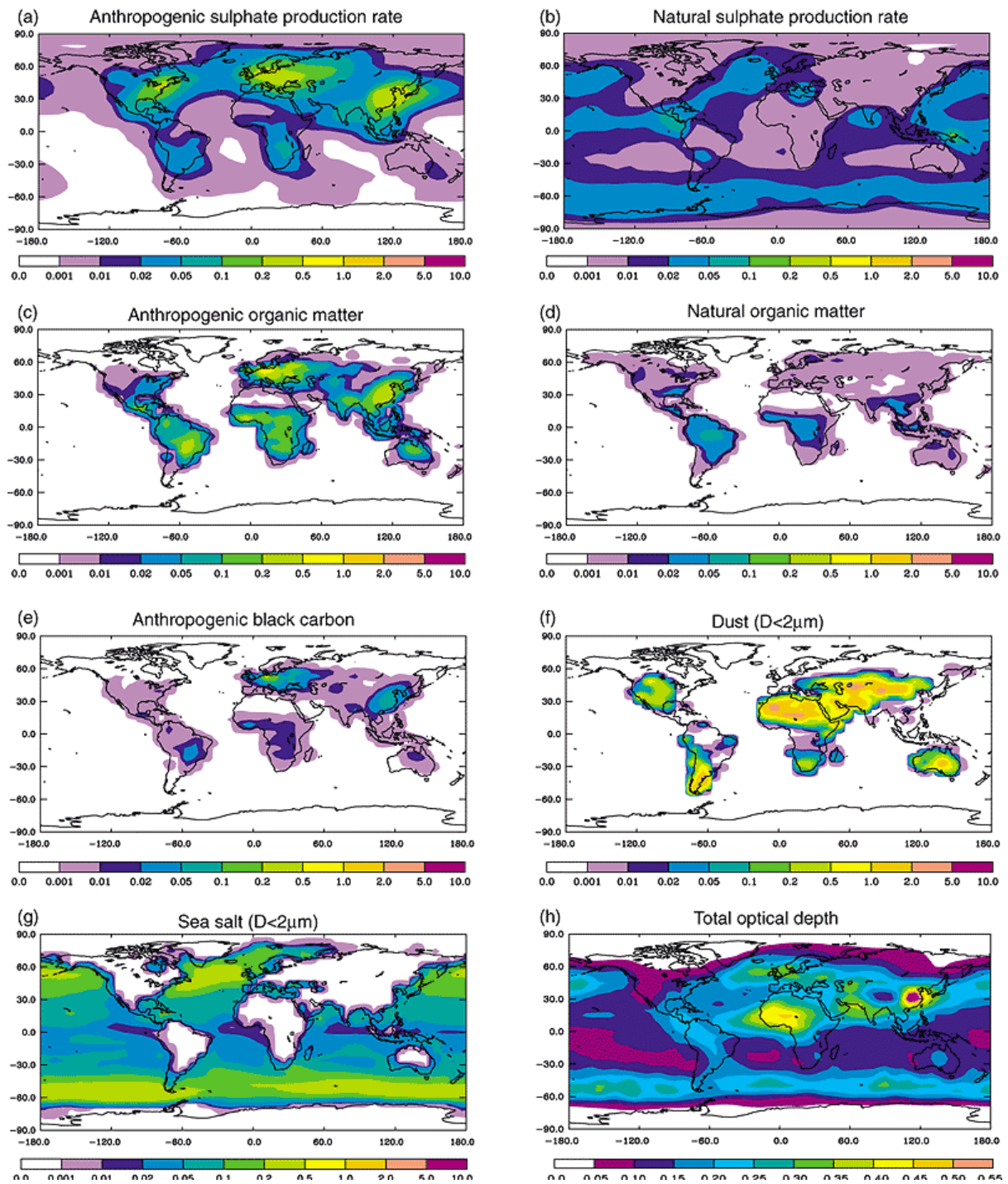


Abbildung 1: Quellstärken verschiedener Aerosoltypen (in $\text{kg pro m}^2 \text{ und Stunde}$) sowie gesamte optische Dichte von Aerosolen (unten rechts).

Data from P. Warneck, "Chemistry of the Natural Atmosphere", 2nd ed., Internatl. Geophys. Ser. 71 (1999)

Estimated global production rates of particulate matter (Tg year⁻¹)

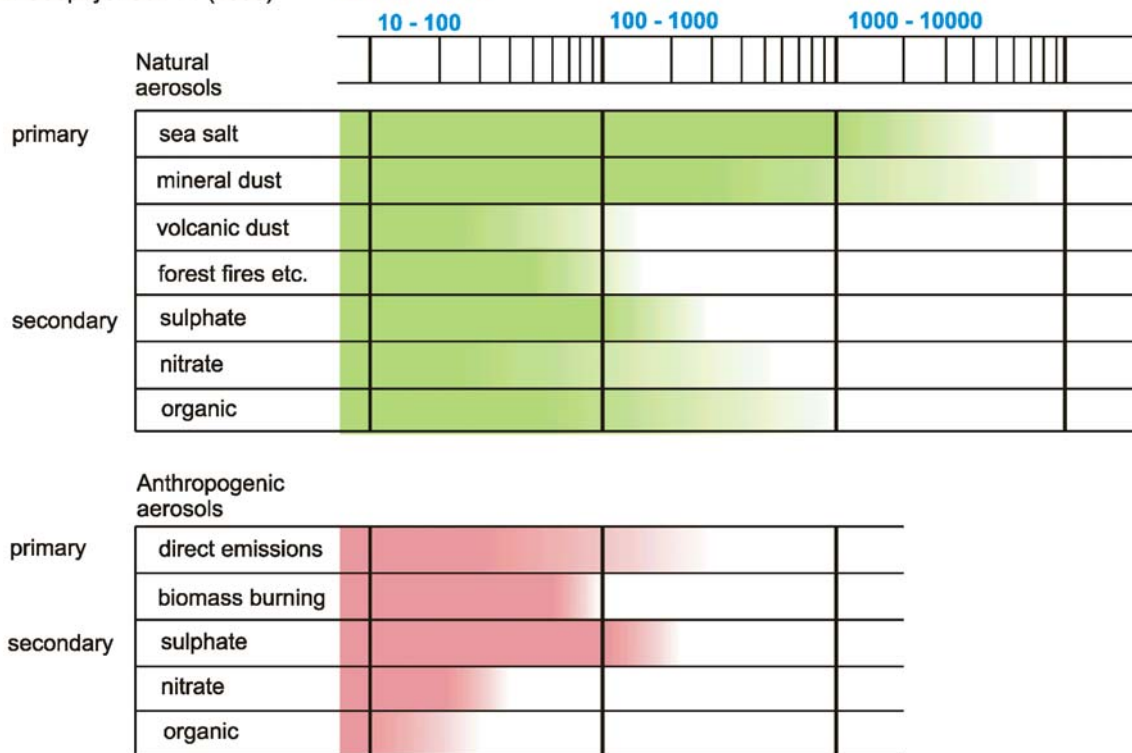


Abbildung 2: Übersicht über die globale Produktionsrate verschiedener Aerosoltypen.

Primäre Aerosole

Der Eintrag von Partikeln vom Erdboden in die Atmosphäre geschieht durch Aufwirbelung fester Teilchen durch Wind. Hierbei werden die Partikel durch die Windkräfte tangential zur Bodenoberfläche bewegt. Hierdurch wird die Kontaktfläche zum Untergrund reduziert und die Adhäsionskräfte am Untergrund werden geringer. Durch Stöße mit den Unebenheiten des Bodens erhalten die Partikel den nötigen Vertikalimpuls, um vom Boden weggetragen zu werden. Abhängig von der Windgeschwindigkeit überwiegen bei sehr kleinen Partikeln die Adhäsionskräfte. Kleine Partikel machen daher nur einen sehr geringen Bruchteil der Dispersionsaerosole aus, und das Maximum des Partikelradius befindet sich im Bereich zwischen 1 und 10 μm . Größere Teilchen sedimentieren sehr schnell zurück zum Erdboden (siehe unten). Ein wichtiger Prozess zum Eintrag von Aerosolen in die Atmosphäre ist die Produktion von Seesalzaerosolen. Dies geschieht beim Zerplatzen von Luftblasen im Meerwasser, die sich bei Windgeschwindigkeiten von mehr als ca. 3 m/s in den Wellenkämmen bilden. Die kleinsten Blasen haben Durchmesser von ca. 100 μm (kleinere Blasen werden rasch vom Meerwasser gelöst). Beim Zerplatzen der Blasen an der Wasseroberfläche tragen zwei Mechanismen zur Aerosolbildung bei, nämlich das Zerplatzen der Blasenhaut, bei dem in großer Anzahl kleine Tröpfchen gebildet werden (mehrere hundert im Mikrometerbereich), und die Bildung von großen Tropfen bei der Entstehung eines zentralen Jets, der aufgrund der Oberflächenspannung nach zerplatzen der Luftblase entsteht (siehe Grafik). Die gebildeten Seesalztröpfchen dampfen in der Luft auf etwa die Hälfte bis ein Drittel ihres ursprünglichen Durchmessers ein.

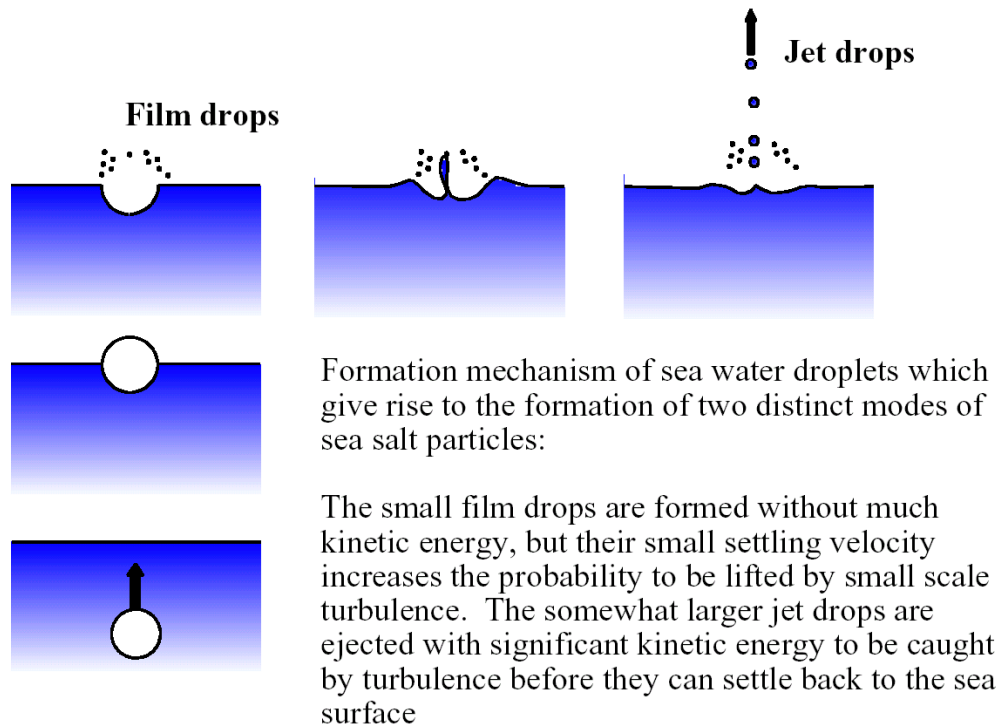


Abbildung 3: Tröpfchenbildung beim Zerplatzen von Meerwasserblasen

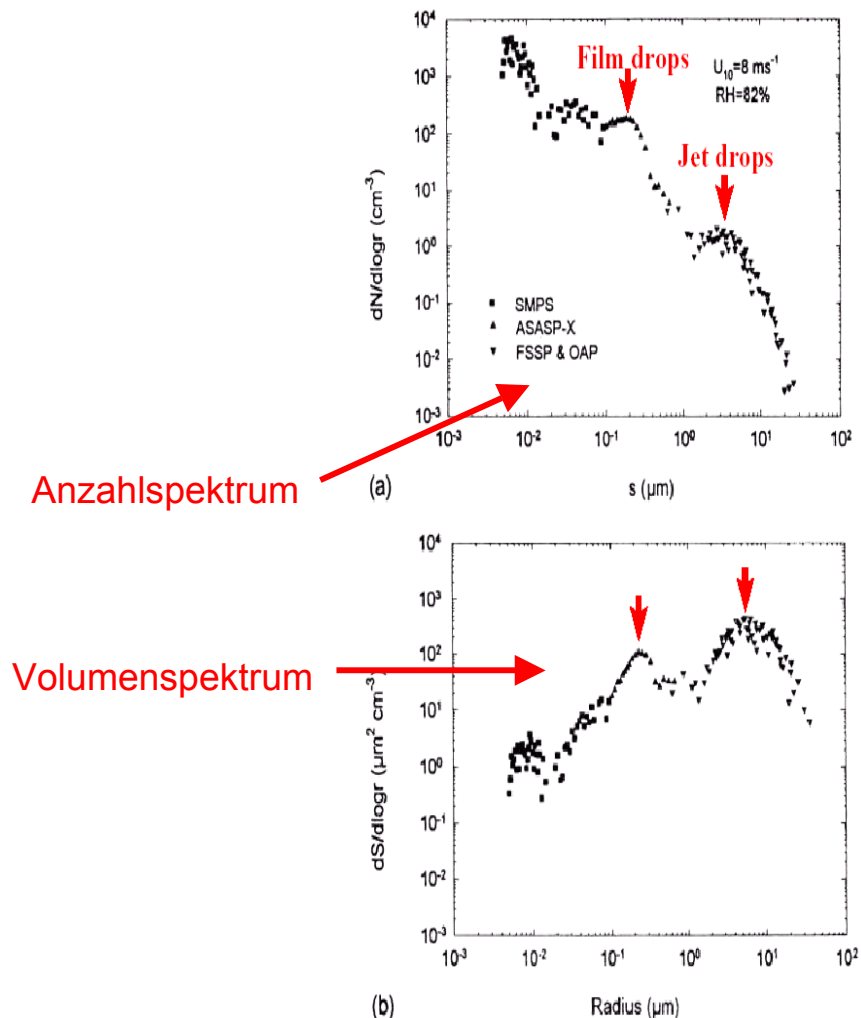


Abbildung 4: Größenverteilung von maritimem Aerosol (gemessen im Nordost-Atlantik)

Tabelle 1: Zusammensetzung von Meerwasser

Element or compound X,	Molecular weight M [g Mol ⁻¹]	Concentration in [mg/L]	Molar ratio relative to chlorine, n _X /n _{Cl}
Na	2299	1,08 × 10 ⁴	0,858
Cl	35,45	1,94 × 10 ⁴	1,000 (reference)
Br	79,9	67,3	1,54 × 10 ⁻³
I	126,9	0,006	8,64 × 10 ⁻⁷
SO ₄	96,06	2,72 × 10 ³	5,17 × 10 ⁻²
Mg	24,31	1,29 × 10 ³	9,7 × 10 ⁻²
Ca	40,08	4,12 × 10 ²	1,88 × 10 ⁻²

Die Zusammensetzung von Seesalzaerosolen entspricht im Wesentlichen der in Tabelle 1 aufgelisteten Zusammensetzung des Meerwassers. Neben Kochsalz (NaCl) ist CaSO₄ (Gips) ein Hauptbestandteil der Seesalzaerosole (siehe Abbildung 5).

Abbildung 5: Seesalzaerosole unter dem Polarisationsmikroskop. Die kleinen weißen Kristalle bestehen aus Gips (CaSO₄), die großen dunklen Kristalle aus Kochsalz (NaCl).



Sekundäre Aerosole:

Die Nukleation von Aerosolteilchen durch homogene Kondensation ist analog zur homogenen Kondensation von Wasserdampf, die bereits in dem ersten Teil der Vorlesung besprochen wurde. Homogene Kondensation setzt voraus, dass in der Gasphase Übersättigung herrscht, d.h. dass Verbindungen mit geringem Dampfdruck bevorzugt kondensieren. Hierzu gehören z.B. Schwefelsäure (H₂SO₄) bzw. Sulfat, die durch Oxidation von SO₂ entstehen, Salpetersäure (HNO₃), die z.B. aus Reaktion von NO₂ mit OH entsteht, sowie zahlreiche organische Verbindungen.

Kondensation kann spontan einsetzen, wenn sich die Gibbs'sche freie Enthalpie ΔG während der Kondensation verringert. ΔG berechnet sich hierbei aus einem Volumenterm, proportional zur Zahl der Moleküle im Tröpfchen, der das Freiwerden von Bildungsenthalpie widerspiegelt, und einem Term proportional zur Tröpfchenoberfläche, der die Oberflächenspannung berücksichtigt:

$$\Delta G_{\text{Kondensation}} = -n \cdot k \cdot T \cdot \ln S + \sigma \cdot A \quad (14)$$

n ist hierbei die Teilchenzahl in der kondensierten Phase, $S = p/p_0$ (p_0 : Dampfdruck) die Sättigung, σ die Oberflächenspannung und A die Oberfläche des Tröpfchens. Da $A \sim n^{2/3}$ ergibt sich ein kritischer Mindestradius, ab welchem Tröpfchenwachstum einsetzen kann. Unterhalb dieses Mindestradius überwiegt die Oberflächenspannung und die Tröpfchen verdampfen wieder. Für das Einsetzen von homogener Kondensation bei Anwesenheit nur einer Molekülspezies, der sogenannten *homomolekularen homogenen Kondensation*, sind daher sehr hohe Übersättigungen notwendig.

Dagegen können in einem System mit zwei oder mehreren beteiligten Komponenten, einem sogenannten heteromolekularen System, bei gegebener Konzentration einer Spezies wesentlich höhere Übersättigungen zustande kommen, wenn die Mischung der Komponenten exotherm ist. In einem solchen Fall kann der Sättigungsdampfdruck einer Komponente über dem Gemisch um Größenordnungen niedriger liegen als über der Einzelkomponente. Dies ist insbesondere bei der Bildung von Schwefelsäureaerosolen von Bedeutung.

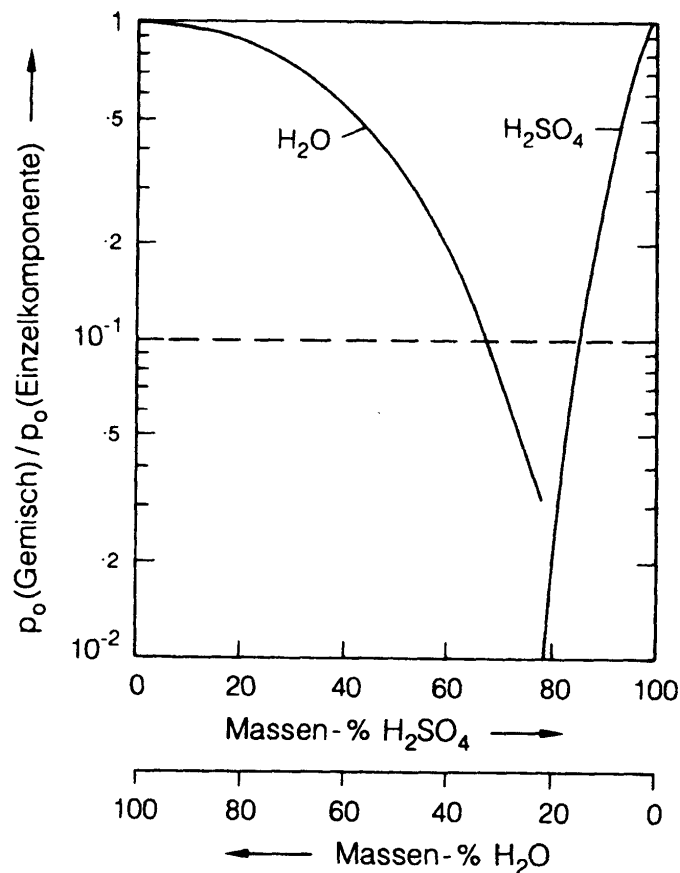


Abbildung 6: Verhältnis des Sättigungsdampfdrucks von Wasser und Schwefelsäure über einer Mischung der beiden Komponenten zu dem Sättigungsdampfdruck über den reinen Einzelkomponenten (Aus Rödel)

Für die heteromolekulare homogene Kondensation beträgt die Gibbs'sche freie Enthalpie als Funktion der Übersättigungen S_1 und S_2 (gegeben bezüglich der Sättigungsdampfdrucke über den reinen Komponenten):

$$\Delta G_{\text{Kondensation}} = n_1 \cdot (\mu_1 - k \cdot T \cdot \ln S_1) + n_2 \cdot (\mu_2 - k \cdot T \cdot \ln S_2) + \sigma \cdot A \quad (14)$$

μ_1 und μ_2 sind hierbei die auf die Einzelmoleküle bezogenen Mischungsenthalpien. Wie bei der homomolekularen Kondensation setzt dann Kondensation ein, wenn das der Gradient von ΔG negativ ist, d.h. kritische Enthalpie und Teilchenzahl, oberhalb dessen Kondensation einsetzen kann, ergeben sich durch die Bedingungen

$$\frac{\Delta G_{\text{Kondensation}}}{dn_1} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\Delta G_{\text{Kondensation}}}{dn_2} = 0 \quad (14)$$

Abb. 7 zeigt ΔG als Funktion der im Tropfen vorhandenen Teilchenzahlen n_1 und n_2 . Die Sättigungen S_1 und S_2 sind hierbei so gewählt, dass die Enthalpie für $n_1=0$ mit n_2 stetig ansteigt und umgekehrt, d.h. es herrscht bezüglich der Einzelkomponenten Untersättigung. Für gewisse Mischungsverhältnisse, d.h. für gewisse Bereiche der (n_1, n_2) Ebene fällt allerdings ΔG ab, der Dampf ist dort übersättigt und Kondensation kann einsetzen.

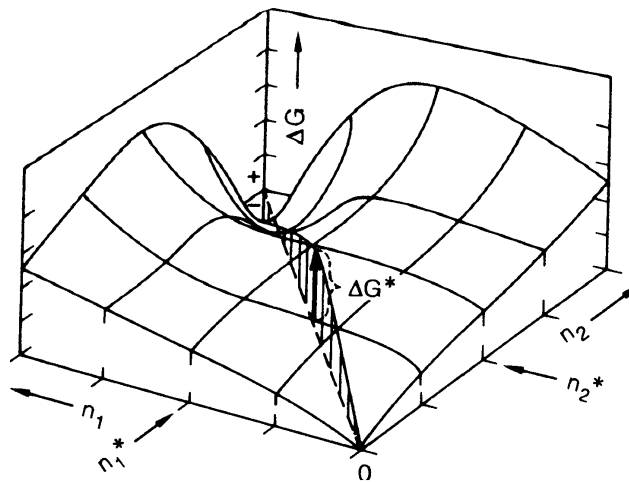


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Sattelpunktkonfiguration von ΔG als Funktion der Anzahlen n_1 und n_2 der in dem sich bildenden Tröpfchen enthaltenen Moleküle.

Im Fall von Schwefelsäure in der Atmosphäre gilt im Allgemeinen, dass dessen Konzentration in der Gasphase wesentlich geringer ist als der von Wasserdampf. Bei einer relativen Feuchte von 50 - 80% setzt die homogene heteromolekulare Kondensation von Schwefelsäure bereits ein, wenn der Schwefelsäuredampfdruck in der Größenordnung von ca. 10^{-7} hPa ist.

Abb. 8 zeigt schematisch die Bildungs- und Umwandlungsprozesse von Schwefelsäureaerosolen. Nach homogener oder heterogener Nukleation können die gebildeten Schwefelsäurepartikel durch Koagulation (d.h. Zusammentreffen mit weiteren Aerosolpartikeln) anwachsen. Wegen ihrer guten Löslichkeit werden Schwefelsäureaerosole leicht von Wolkentropfen aufgenommen und erhöhen deren Azidität. Innerhalb der Schwefelsäurepartikel und Wolkentropfen können zahlreiche chemische Reaktionen stattfinden. Unter Anderem kann Schwefelsäure z.B. durch Reaktion mit Ammoniak (NH_3) neutralisiert werden.

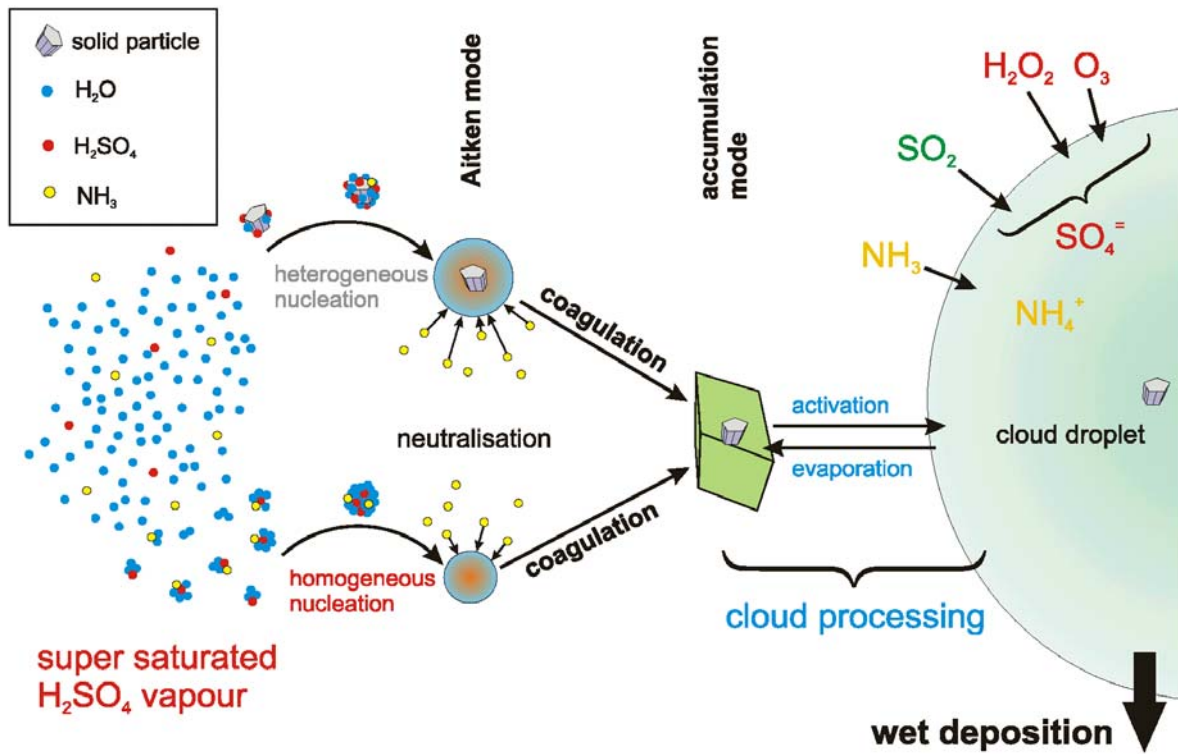


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Bildungs- und Umwandlungsprozesse von Schwefelsäureaerosolen in der Atmosphäre.

Lebenslauf und Größenverteilung von troposphärischen Aerosolen

Nach Produktion der sogenannten *Primäraerosole* durch Nukleation oder Dispergierung können diese zahlreichen physikalischen und chemischen Prozessen unterworfen werden:

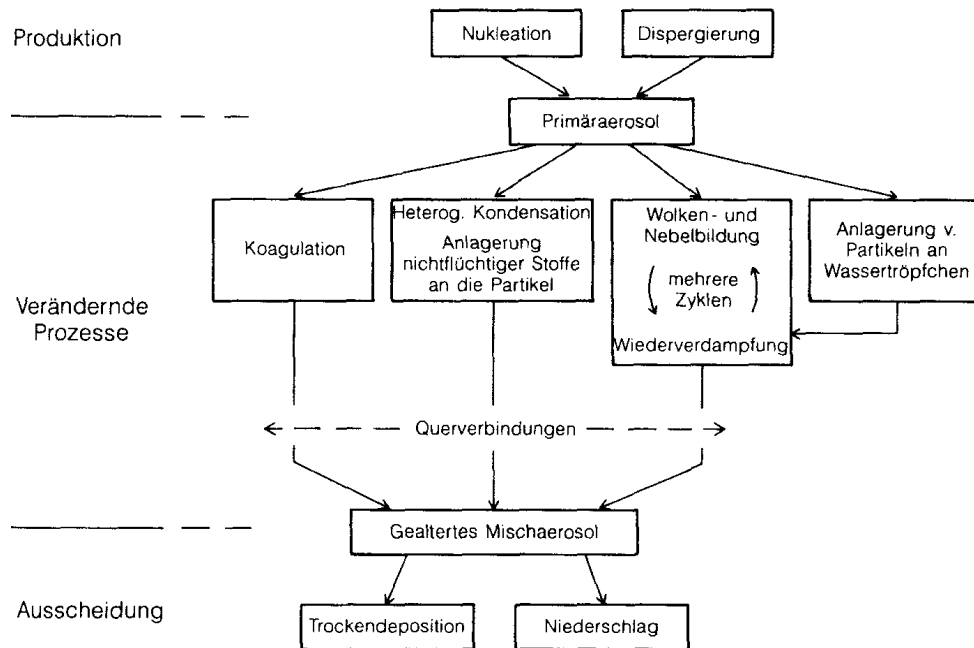


Abbildung 9: Umwandlungsprozesse von troposphärischen Aerosolen

- Die Bildung von größeren Partikeln durch Zusammentreffen von mehreren kleineren bezeichnet man als *Koagulation*
- Durch *heterogene Kondensation*, d.h. Anlagerung nichtflüchtiger Stoffe an das Aerosol, verändert dieses seine chemische Zusammensetzung
- Aerosole können als Kondensationskeime zur Bildung von Wolken und Nebel wirken. Hierbei verändern sich, eventuell in mehreren Zyklen von Tröpfchenbildung und Wiederverdampfung, die Eigenschaften des Aerosols

Aus der Atmosphäre entfernt werden Aerosolpartikel entweder durch trockene Deposition, d.h. durch Sedimentation im Gravitationsfeld, oder indem sie durch Niederschlag ausregnen (nasse Deposition).

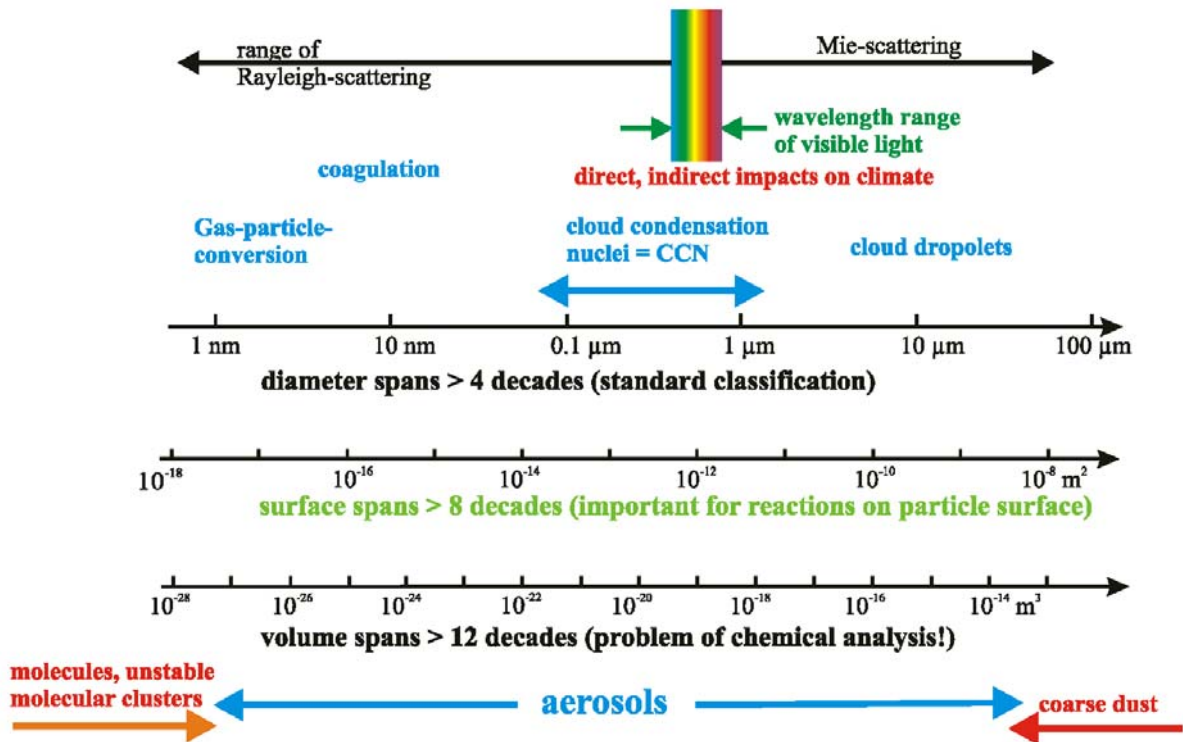


Abbildung 9: Größenverteilung und Effekte von atmosphärischen Aerosolen

Abbildung 10 zeigt eine typische Größenverteilung von urbanem Aerosol. Man trägt hierbei die Anzahldichteverteilung in der Form $dN(r)/d\log(r)$ gegen den Logarithmus des Partikelradius r auf. Analog verwendet man für die Oberflächen- bzw. Volumenverteilung die Größen $dS/d\log(r)$ und $dV/d\log(r)$. Oberhalb von ca. 0.1 nm folgt die Anzahldichteverteilung näherungsweise einem Potenzgesetz der Form:

$$\frac{dN}{d\log(r)} = r^{-s} \quad \text{mit} \quad 3 \leq s \leq 4$$

Eine solche Größenverteilung bezeichnet man als *Junge-Verteilung*.

Die in Abb. 10 und 11 gezeigten Volumenspektren troposphärischer Aerosole weisen mehrere Maxima, sog. *Moden* auf. Diese werden durch die bereits oben erwähnten Entstehungs- und Umwandlungsprozesse hervorgerufen:

- Der *Nukleationsmode* im Größenbereich von einigen 10 nm sind die durch homogene Kondensation produzierten Aerosolpartikel angesiedelt.
- Große Partikel (zwischen 1 und ca. 10 μm), entstanden durch Dispergierung von Aerosolen vom Boden oder der Wasseroberfläche, bilden den *Dispersionmode*.
- Im mittleren Größenbereich um ca. 0.1 μm befindet sich der *Akkumulationsmode*. Dieser entsteht durch Koagulation, d.h. dem Zusammentreffen kleinerer Aerosolpartikel.

Abbildung 10: Typische Größenverteilung von urbanem Aerosol.
 (a): Anzahlspektrum;
 (b): Oberflächenspektrum;
 (c): Volumenspektrum.

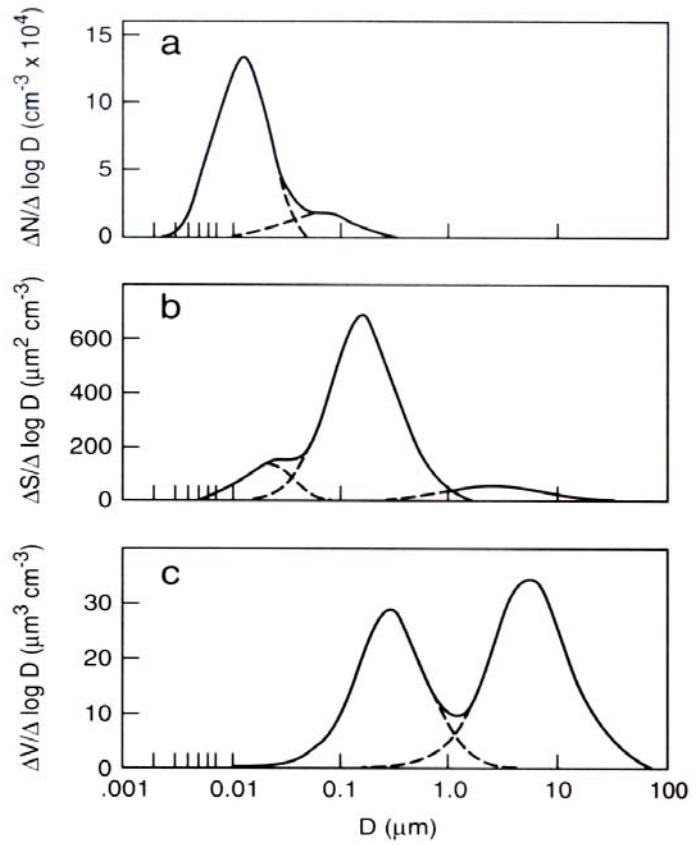


Abbildung 11: Typisches Volumen- und Anzahlpektrum von troposphärischem Aerosol

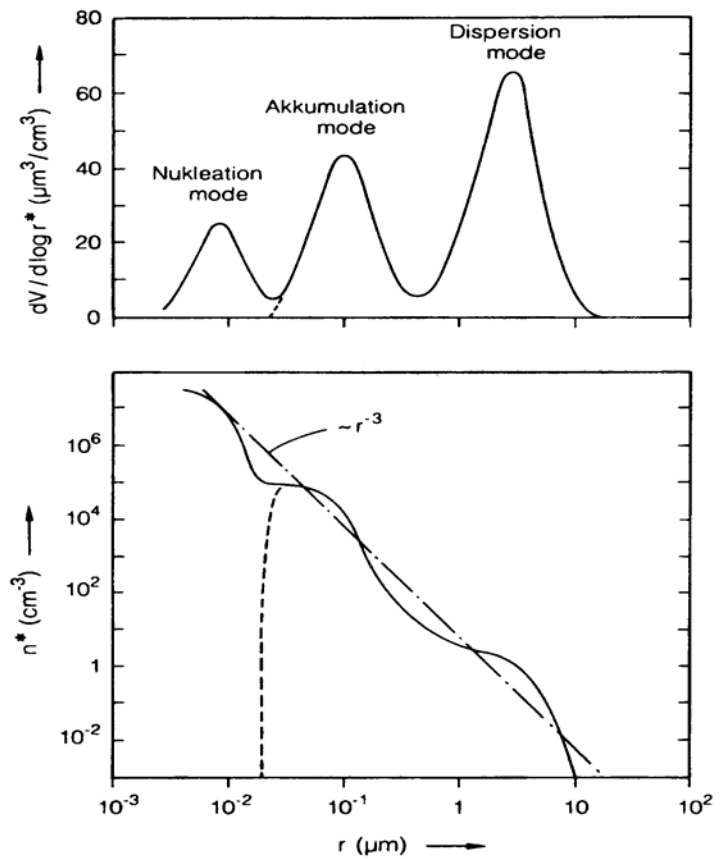


Tabelle 2: Einige Eigenschaften von Aerosolen aus verschiedenen Quellen

TABLE 9.2 Some Typical Tropospheric Aerosols and Their Associated Properties^a

Type	Typical number concentration (cm ⁻³)	Typical characteristics
Marine	100–400	Three modes: $D_p < 0.1$, 0.1–0.6, and $> 0.6 \mu\text{m}$; most (>95%) of particle mass but only 5–10% of total number in largest mode; large particles mainly sea salt aerosol, smallest are products (e.g., SO_4^{2-}) of gas (e.g., DMS) to particle conversion
Remote continental	$\sim 10^4$	Three modes centered at $D_p \sim 0.02$, 0.12, and $1.8 \mu\text{m}$; includes products of gas-to-particle conversion and biological sources, e.g., pollens
Urban aerosol	$\geq 10^5$	Three modes: nuclei, accumulation, and coarse; larger particles contain crustal elements (Fe, Si, etc.), smaller contain nitrate, sulfate, ammonium, and elemental and organic carbon and are formed by combustion processes and gas-to-particle conversion
Nonurban continental	$\sim 10^3$	Three modes similar to urban aerosol
Desert	Variable depending on location	Most are large, $D_p > 1 \mu\text{m}$; contain desert soil elements such as Fe, Si, Al, and Ca
Polar	~ 15 –150	Typical $D_p \sim 0.15 \mu\text{m}$; contain gas-to-particle conversion products such as sulfate and ammonium
Free troposphere	~ 30	Monodisperse with $D_p \sim 0.2$ – $0.5 \mu\text{m}$; nucleation major source; sulfate is major component
Biomass burning	$\sim 10^4$ close to source; $\leq 10^3$ downwind	Two modes often seen: $D_p \sim 0.1$ – 0.4 and $D_p > 2 \mu\text{m}$; smaller mode contains gas-to-particle conversion products (sulfate, nitrate, ammonium, organics) while larger mode has soil and ash particles

^a From Pandis *et al.* (1995), Whitby and Sverdrup (1979), and Fitzgerald (1991).

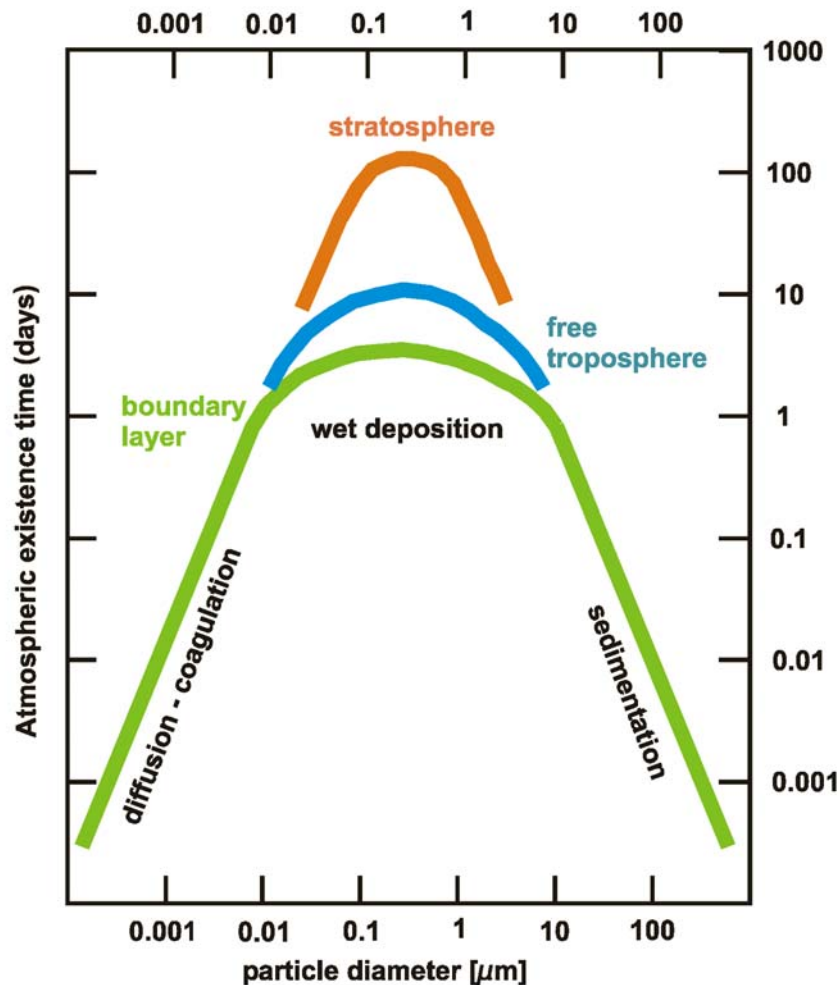


Abbildung 12: Lebensdauer von Aerosolen als Funktion des Partikelradius

Abbildung 12 zeigt die Lebensdauer von atmosphärischen Aerosolen als Funktion des Partikelradius. Abhängig von der Partikelgröße wird die Lebensdauer begrenzt durch:

- Die hohe Diffusionsrate bei kleinen Partikeln, die zu rascher Koagulation führt
- Die feuchte Deposition bei mittelgroßen Partikeln
- Sedimentation im Schwerfeld bei großen Partikeln

Für mittelgroße Partikel (mit Radien von ca. $0.01 - 10 \mu\text{m}$) nimmt die Lebensdauer mit der Höhe zu. Insbesondere in der Stratosphäre ist die Lebensdauer dieser Aerosole mit ca. 100 Tagen extrem lang, da als Ausscheidungsprozess nur die sehr langsame Sedimentation in Frage kommt.

Grundlagen der Aerosolmechanik

Bewegt sich ein Aerosolpartikel relativ zu seinem Trägergas, so wird auf ihn eine Reibungskraft ausgeübt. Diese ist der Richtung der Relativgeschwindigkeit zwischen Teilchen und Gas entgegengesetzt. Die Beschreibung dieser Reibungskraft hängt von der Größe des betrachteten Aerosolpartikels ab. Um diese Größenordnung zu parametrisieren, führt man die Knudsen-Zahl Kn ein. Sie ist definiert als das Verhältnis zwischen mittlerer freier Weglänge der Gasmoleküle λ und dem Teilchenradius r :

$$Kn = \frac{\lambda}{r} \quad (1)$$

Bei Zimmertemperatur beträgt die mittlere freie Weglänge ca. 60nm. Für sehr kleine Knudsen-Zahlen, d.h. große Teilchenradien im Vergleich zur mittleren freien Weglänge, kann man die Reibungskraft mit Hilfe der Kontinuums-Hydrodynamik beschreiben. Aus der Navier-Stokes-Gleichung kann man für die Reibungskraft auf einen kugelförmiges Teilchen die *Formel von Stokes* herleiten:

$$F_W = -6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \quad (2)$$

Hierbei ist η die dynamische Zähigkeit des Trägergases, r der Partikelradius und v die Geschwindigkeit des Partikels. Diese makroskopische Näherung gilt allerdings nur für sehr kleine Knudsen-Zahlen. Falls nicht $Kn \ll 1$, kann man die Reibungskraft annähern über

$$F_W = -6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \cdot (1 - Kn) \quad (3)$$

Eine bessere Näherung liefert die Stokes-Cunningham-Formel:

$$F_W = -\frac{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v}{1 + A \cdot Kn} \quad (4)$$

mit $A \approx 1$ (Millikan verwendete 1923 in seinem berühmten Öltröpfchenversuch zur Bestimmung der Elementarladung die Stokes-Cunningham-Formel mit $A = 0.864$). Diese Gleichung ist für Knudsen-Zahlen kleiner als etwa 0.25 brauchbar.

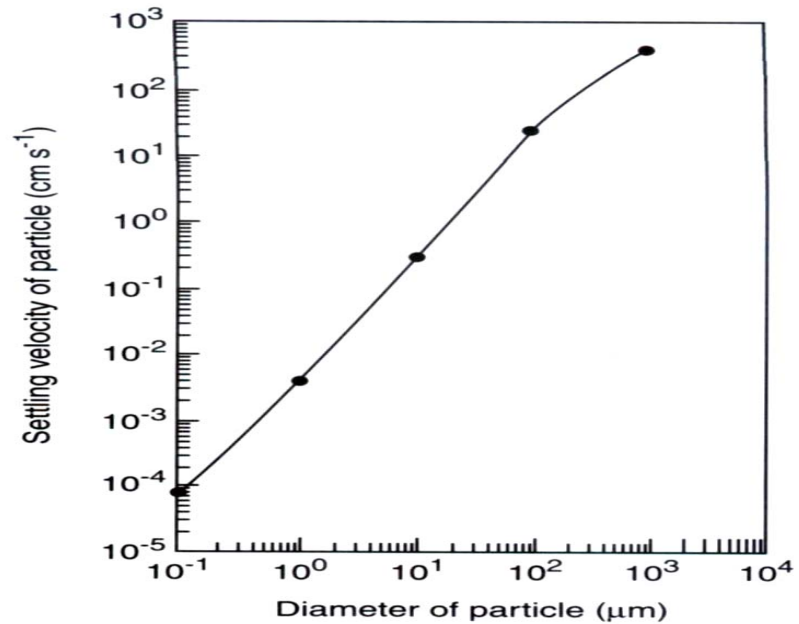
Die sich im Schwerfeld einstellende Sedimentationsgeschwindigkeit eines Partikels ergibt sich aus dem Gleichgewicht zwischen Reibungskraft (Gleichung 2) und Gravitationskraft:

$$F_G = M \cdot g = \rho_{aer} \cdot V \cdot g = \rho_{aer} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot r^3 \cdot g \quad (5)$$

mit der Dichte der Aerosole ρ_{aer} . Durch Gleichsetzen von Gleichung (5) und (2) erhält man die Sedimentationsgeschwindigkeit:

$$v = \frac{\frac{4\pi}{3} \cdot r^3 \cdot \rho_{aer} \cdot g}{6\pi \cdot r \cdot \eta} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 \cdot \rho_{aer} \cdot g}{\eta} \quad (6)$$

Abbildung 14: Sedimentationsgeschwindigkeit von Aerosolen in ruhiger Luft bei 0°C und 1000 mBar.



Für Teilchen mit $r = 1\mu\text{m}$ erhält man z.B. eine Sedimentationsgeschwindigkeit von $v = 10^{-4}$ m/s, bzw. 10 m/Tag.

Für ein sich relativ zum Trägergas bewegendes Teilchen, auf das nur zur Geschwindigkeit proportionale Reibungskräfte wirken, ergibt sich für die Änderung der Geschwindigkeit des Partikels:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{F_w}{M} = -K_{Br} \cdot v \quad (7)$$

Die Konstante K_{Br} muss die Dimension einer inversen Zeit haben, daher kann man auch schreiben:

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{v}{\tau} \quad (8)$$

Die Konstante τ wird als *Bremsrelaxationszeit* bezeichnet. Es ist die Zeit, in der sich die Geschwindigkeit eines Teilchens relativ zum Trägergas um $1/e$ verringert hat. Die Bremsrelaxationszeit ist von der Geschwindigkeit unabhängig und damit eine Kenngröße des Aerosols.

Für ein Teilchen mit der Anfangsgeschwindigkeit v_0 kann Gleichung (8) integriert werden:

$$v(t) = v_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (9)$$

Die Strecke, die ein Teilchen mit Anfangsgeschwindigkeit v_0 im Trägergas zurücklegt, bis seine Geschwindigkeit Null wird, wird als *Bremslänge* bezeichnet. Diese ergibt sich durch Integration von Gleichung (9) zu:

$$\Lambda = \int_0^{\infty} v(t) \cdot dt = v_0 \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot dt = v_0 \cdot \tau \quad (10)$$

Eine weitere Kenngröße des Aerosols ist die *Beweglichkeit*. Sie ist definiert als der Quotient aus der sich einstellenden Geschwindigkeit und der antreibenden Kraft:

$$B = -\frac{v}{F} \quad (11)$$

Nach Gleichung (8) gilt:

$$F = M \cdot \frac{dv}{dt} = -M \cdot \frac{v}{\tau} \quad (12)$$

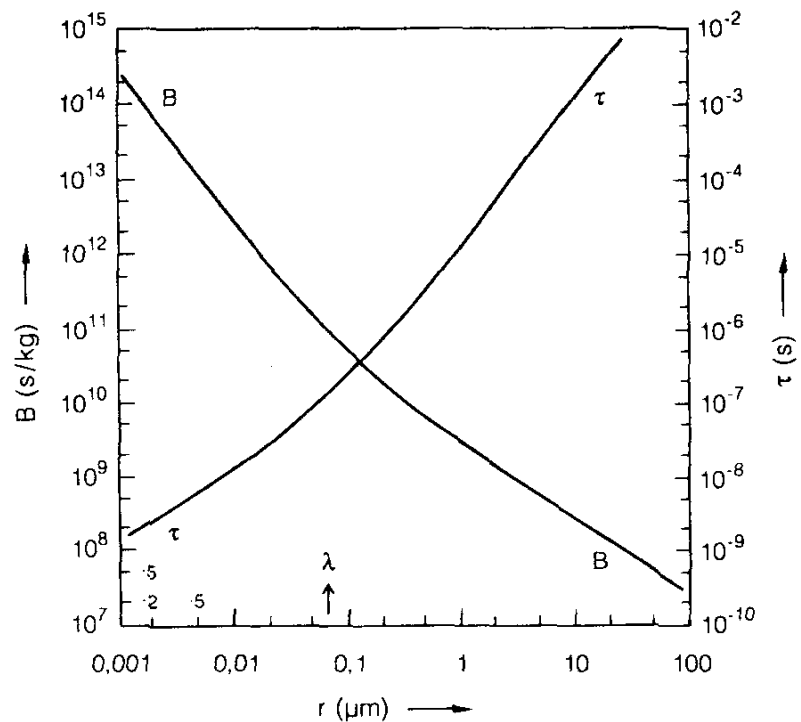
und daher:

$$B = \frac{\tau}{M} \quad (13)$$

Umgekehrt kann man bei gegebener Kraft und Kenntnis der Beweglichkeit des Teilchens die Geschwindigkeit bestimmen:

$$v = -B \cdot F \quad (14)$$

Abbildung 15: Bremsrelaxationszeit und Beweglichkeit als Funktion des Partikelradius



Diffusion und Koagulation von Aerosolen

Die Bildung größerer Aerosolpartikel durch Zusammentreffen von kleineren wird als *Koagulation* bezeichnet. Im Volumenspektrum der Aerosole findet man daher neben der Nukleationsmode mit sehr kleinen Teilchen (in der Größenordnung einiger Nanometer) sowie dem Dispersionsmode mit sehr großen Teilchen den sog. *Akkumulationsmode*, der durch Koagulation kleinerer Aerosolpartikel entsteht. Da kleine Partikel bevorzugt mit großen zusammentreffen (Erklärung später), schließt sich die Lücke zwischen Nukleations- und Dispersionsmode nur sehr langsam.

Im folgenden soll quantifiziert werden, wie es durch thermische Diffusion von Aerosolteilchen zur Koagulation kommt. Hierzu benötigt man zunächst die thermische Diffusionskonstante für Aerosolteilchen. Die thermische Diffusion von Aerosolpartikeln hat ebenso wie die von Molekülen die Tendenz, Konzentrationsunterschiede auszugleichen. Sie führt zu einem Nettodiffusionsstrom, der der Richtung des Gradienten der Teilchendichte ρ_{aer} entgegengesetzt ist. In Analogie zur molekularen Diffusion kann man daher ein Ficksches Gesetz für die Teilchenstromdichte j aufstellen:

$$\vec{j} = -D \cdot \nabla \rho \quad (15)$$

Nun gilt die barometrische Höhenformel

$$d\rho(z) = -\frac{m \cdot g}{k \cdot T} \cdot \rho(z) \cdot dz \quad (16)$$

für Aerosole ebenso wie für Gase (m : Partikelmasse, g : Schwerebeschleunigung).

Diese Höhenverteilung kann man als Ergebnis zweier konkurrierender Mechanismen auffassen, nämlich der Sedimentation (gleichförmige Abwärtsdrift) und der Diffusion entgegen dem Konzentrationsgradienten (d.h. nach oben).

Nach der Definition der Beweglichkeit kann man die Sedimentationsstromdichte j_s als Produkt aus Teilchendichte, Beweglichkeit und antreibender Schwerkraft schreiben:

$$j_s = -\rho(z) \cdot B \cdot m \cdot g \quad (17)$$

Der nach oben gerichtete Diffusionsstrom ist hingegen wegen Gleichungen (1) und (2):

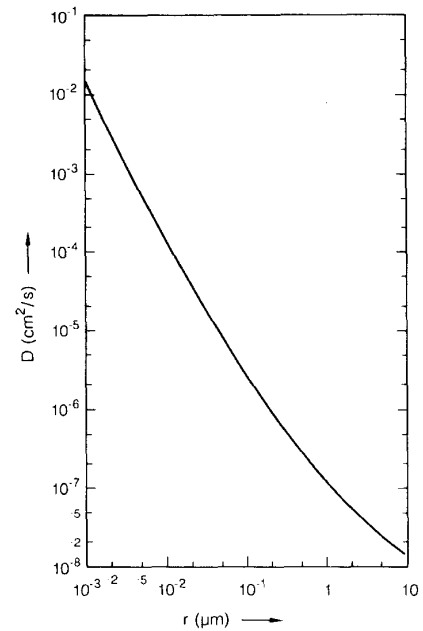
$$j_d = -D \cdot \frac{d\rho(z)}{dz} = D \cdot \frac{m \cdot g}{k \cdot T} \cdot \rho(z) \quad (18)$$

Im stationären Gleichgewicht gilt $j_d = j_s$ und somit:

$$D = k \cdot T \cdot B \quad (19)$$

Diese Beziehung zwischen Diffusionskonstanten, Temperatur und Beweglichkeit wurde zuerst von Einstein aufgestellt.

Abbildung 16: Thermische Diffusionskonstante als Funktion des Partikelradius. Aus Roedel, S. 422



Nimmt man an, dass zwei Sorten Aerosolpartikel mit Radien $R_{1,2}$, Teilchenzahlkonzentrationen $\rho_{1,2}$ und entsprechenden thermischen Diffusionskoeffizienten $D_{1,2}$ vorliegen, dann ist der Diffusionsstrom der Aerosolpartikel der Sorte 1 zu denen der Sorte zwei proportional zur Gesamtoberfläche beider Partikel und zur Diffusionsstromdichte am Punkt $r = R_1 + R_2$:

$$I_{1 \rightarrow 2} = -4\pi \cdot (R_1 + R_2)^2 \cdot (D_1 + D_2) \cdot \left. \frac{d\rho_1}{dr} \right|_{r=R_1+R_2} \quad (20)$$

Hierbei wurde berücksichtigt, dass bei Zusammentreffen zweier Aerosolpartikel der Diffusionskoeffizient für die Relativbewegung beider Partikel gleich der Summe der einzelnen Diffusionskoeffizienten $D_{1,2}$ ist.

Der Wert des Konzentrationsgradienten an der Kugeloberfläche ist (Herleitung siehe Rödel, s. 427):

$$\left. \frac{d\rho_1}{dr} \right|_{r=R_1+R_2} = \frac{\rho_1(\infty)}{R_1 + R_2} \quad (21)$$

wobei $\rho_1(\infty)$ die Konzentration im ungestörten, von dem Aerosol nicht beeinflussten Trägergas ist.

Weiterhin ist die Zahl der Koagulationsereignisse proportional zur Konzentration der Teilchen der Sorte 2.

Die *Koagulationsrate* J (Anzahl der Koagulationsereignisse pro Zeit- und Volumeneinheit) ist dann nach Gleichungen (6) und (7):

$$J = I_{1 \rightarrow 2} \cdot \rho_2 = 4\pi \cdot (R_1 + R_2) \cdot (D_1 + D_2) \cdot \rho_1(\infty) \cdot \rho_2(\infty) \quad (22)$$

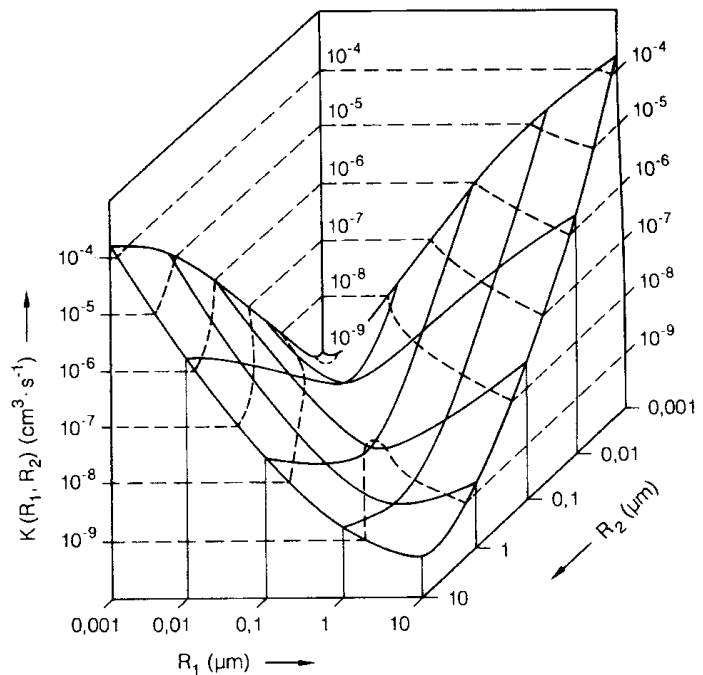
Die nur von den Teilcheneigenschaften und nicht von der Teilchenzahl abhängigen Anteile kann man in einer Koagulationsfunktion K zusammenfassen:

$$K(R_1, R_2) = 4\pi \cdot (R_1 + R_2) \cdot (D_1 + D_2) \quad (23)$$

Damit ergibt sich die Koagulationsrate zu

$$J = K(R_1, R_2) \cdot \rho_1(\infty) \cdot \rho_2(\infty) \quad (24)$$

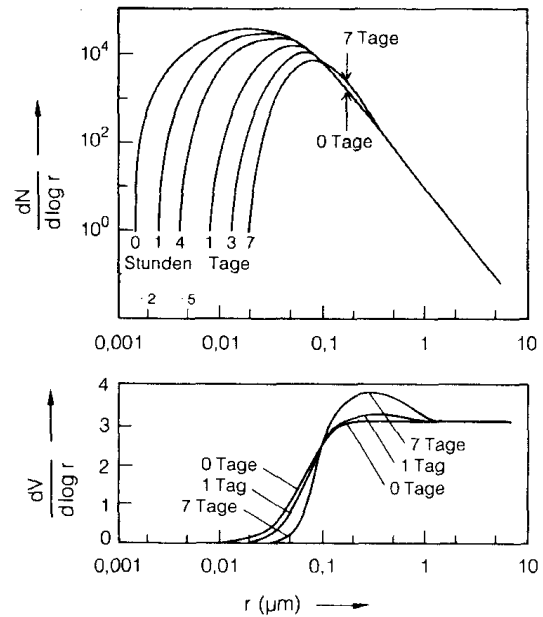
Abbildung 17:
Koagulationsfunktion K
als Funktion der Radien
der beteiligten Partikel



Wie aus Abb. 17 ersichtlich ist, ist bei der Koagulation das Zusammentreffen von kleinen mit großen Partikeln bevorzugt. Der Grund hierfür ist, dass der Diffusionskoeffizient der Partikel mit zunehmendem Radius rasch abnimmt (siehe Abb. 16):

1. Für zwei Partikel gleicher Größe sind entweder beide Diffusionskoeffizienten D_1 und D_2 groß und die beiden Radien R_1 und R_2 klein oder umgekehrt, oder Diffusionskoeffizienten und Radien sind von mittlerer Größe. Das Produkt $(R_1 + R_2) \cdot (D_1 + D_2)$ in der Koagulationsfunktion bleibt klein. Anschaulich gesprochen: Bei kleinen Partikeln ist ein Zusammentreffen unwahrscheinlich, bei großen Partikeln sind die Diffusionskoeffizienten sehr klein.
2. Für Partikel mit unterschiedlicher Größe ($R_1 \gg R_2$) ist $D_1 \ll D_2$. Daher geht in die Koagulationsfunktion im Wesentlichen das Produkt aus R_1 und D_2 ein, es ergibt sich eine hohe Koagulationsrate.

Abbildung 18: Zeitliche Änderung der Größenverteilung einer Aerosolverteilung durch Koagulation, aus Modellrechnungen.



Der Einfluss von Aerosolen auf das Klima

Aerosole spielen eine wichtige Rolle im globalen Klima. Hierbei unterscheidet man:

Direkte Effekte von Aerosolen:

- Rückstreuung von solarer Strahlung in das Weltall
- Absorption von solarer und terrestrischer Strahlung

Indirekte Effekte von Aerosolen, z.B.:

- Einfluss auf die Bildung und Eigenschaften von Wolken (Aerosole als Kondensationskeime)
- Einfluss auf klimarelevante Spurengase durch chemische Reaktionen an Aerosoloberflächen

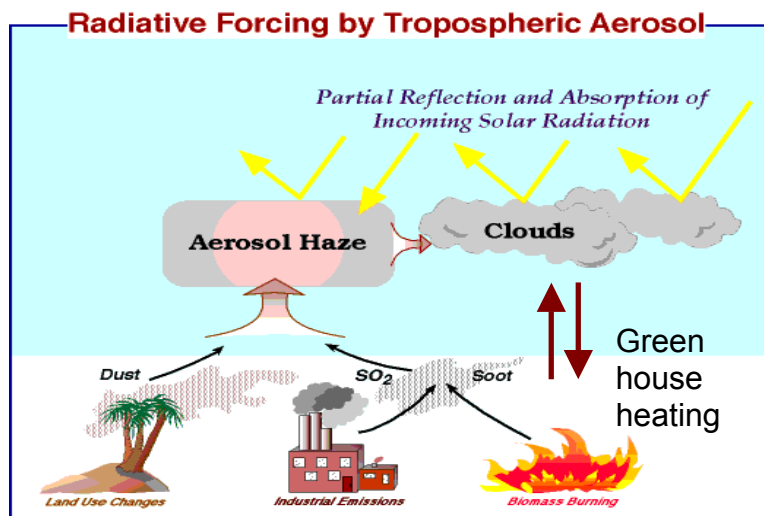


Abbildung 19: Der Einfluss von Aerosolen auf das Klima

Abb. 20 zeigt die erwartete Veränderung der globalen Strahlungsbilanz durch anthropogene Einflüsse. Während FCKWs und Halone mit großer Sicherheit zu einer globalen Erwärmung führt, verursachen Aerosole durch Rückstreuung solarer Strahlung ins Weltall netto einen Kühlungseffekt, mit Ausnahme von Rußpartikeln, da im solaren Spektralbereich Strahlung absorbieren und somit zu einer Erwärmung der Atmosphäre führen können. Im Allgemeinen herrscht bezüglich des Einflusses von Aerosolen auf das globale Klima relativ große Unsicherheit, insbesondere bezüglich der indirekten Effekte von Aerosolen.

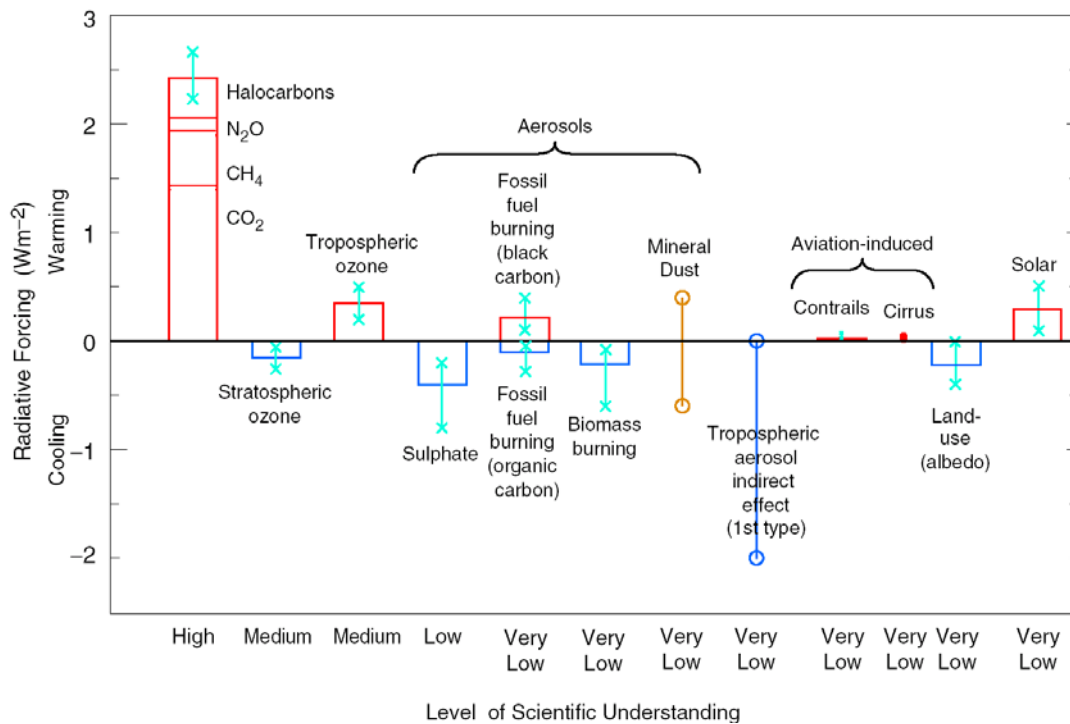


Abbildung 20: Radiative Forcing durch Spurengase und Aerosole. Die Fehlerbalken geben die Unsicherheiten an. Aus IPCC-Report, 2001.

Der Anteil β des durch Aerosole aufwärts (also wieder zurück ins Weltall) gestreuten Sonnenlichtes relativ zum gesamten Streulicht durch Aerosole hängt im Wesentlichen von den Eigenschaften des Aerosols (Größenverteilung, Brechungsindex, Reflektivität) ab. Zudem dominiert bei Aerosolen (Mie-Streuung) die Streuung in die Vorwärtsrichtung. Daher ist, wie in Abb. 21 gezeigt, die Rückstreuung von Sonnenstrahlung ins Weltall durch Aerosole bei hohem Sonnenzenitwinkel (niedrigem Sonnenstand) mit ca. 50% am größten. Zudem nimmt die Rückstreuung mit abnehmendem Partikelradius zu.

Abbildung 21: Anteil des Streulichtes durch Aerosole bei einer Wellenlänge von 550 nm aufwärts gestreut wird, als Funktion des Sonnenzenitwinkels für verschiedene Partikelradien (Angaben in μm). Modellrechnungen von Nemessure et al., 1995.

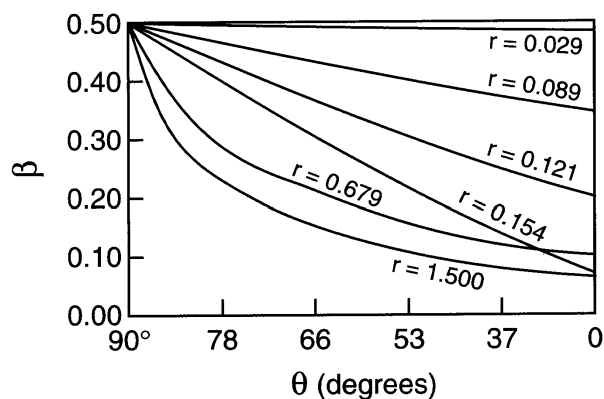


Abb. 22 zeigt die modellierte Änderung der Strahlungsbilanz durch anthropogenen Eintrag von Aerosolen in die Atmosphäre als Funktion der Jahreszeit:

- Aufgrund ihrer Eigenschaft, solare Strahlung zu absorbieren, führen Rußpartikel und aus Kohlenwasserstoffen bestehende Aerosole vor allem in der Nordhemisphäre zu einem geringen positiven Treibhauseffekt.
- Sulfataerosole sind vor allem in der sommerlichen Nordhemisphäre von Bedeutung, wo sie aufgrund ihrer Rückstreuungseigenschaften zu einem negativen Treibhauseffekt führen.
- Eintrag von Aerosolen in die Atmosphäre durch Verbrennung von Biomasse ist vor allem in der Südhemisphäre von Bedeutung.

In Abb. 23 sind die Sulfatkonzentrationen in Eisbohrkernen aus Grönland gezeigt. Seit Beginn der Industrialisierung hat sich die atmosphärische Sulfatkonzentration aufgrund von anthropogenen Emissionen von SO_2 ungefähr vervierfacht.

Die Modellierung anthropogen bedingter Klimaveränderungen durch Sulfataerosole ist mit relativ großen Unsicherheiten verbunden. Ursache hierfür ist unter anderem, dass sowohl Partikelgröße als auch der Brechungsindex stark von dem Wassergehalt – und somit von der relativen Feuchte der Umgebungsluft – abhängt. Der direkte Effekt von Sulfataerosolen führt zu einer Abkühlung der Atmosphäre in Bodennähe (siehe Abb. 24). Am stärksten ist dieser Effekt mit ca. -5 W/m^2 in industrialisierten Regionen (Nordamerika und Europa). Emissionen durch Waldbrände in Südamerika und dem Süden von Afrika führen zu einer Verringerung der Strahlungsbilanz um ca. 0.5 W/m^2 .

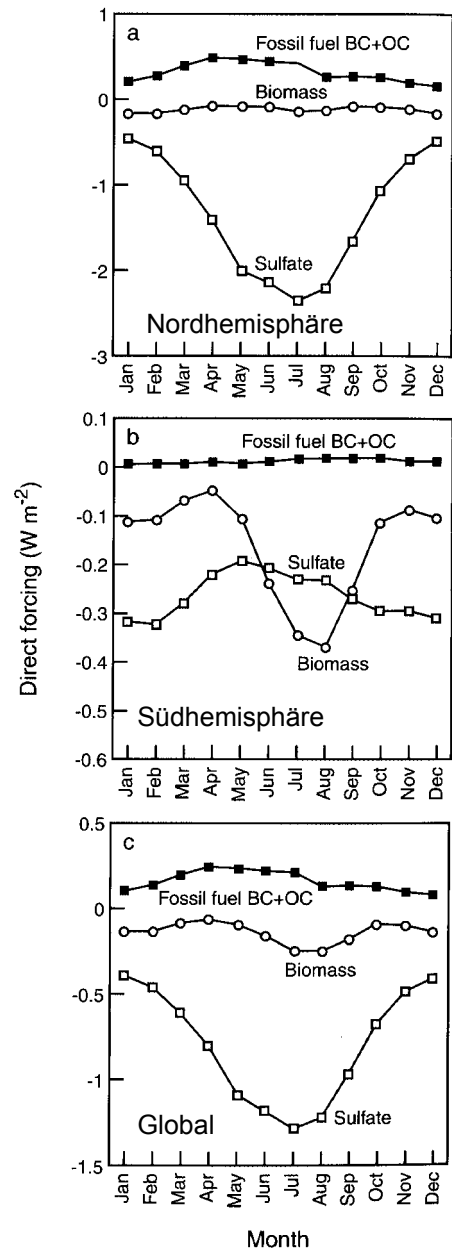


Abbildung 22: Änderung der Strahlungsbilanz durch verschiedene Typen von Aerosolen. Oben: Nordhemisphäre; Mitte: Südhemisphäre; Unten: Global. BC=Black Carbon (Ruß); OC: Organische Kohlenstoffverbindungen

Abbildung 23: Konzentration von Sulfat in Grönländischen Eisbohrkernen (durchgezogene Linien) und SO_2 -Emissionen in Europa und USA (Kreuze)

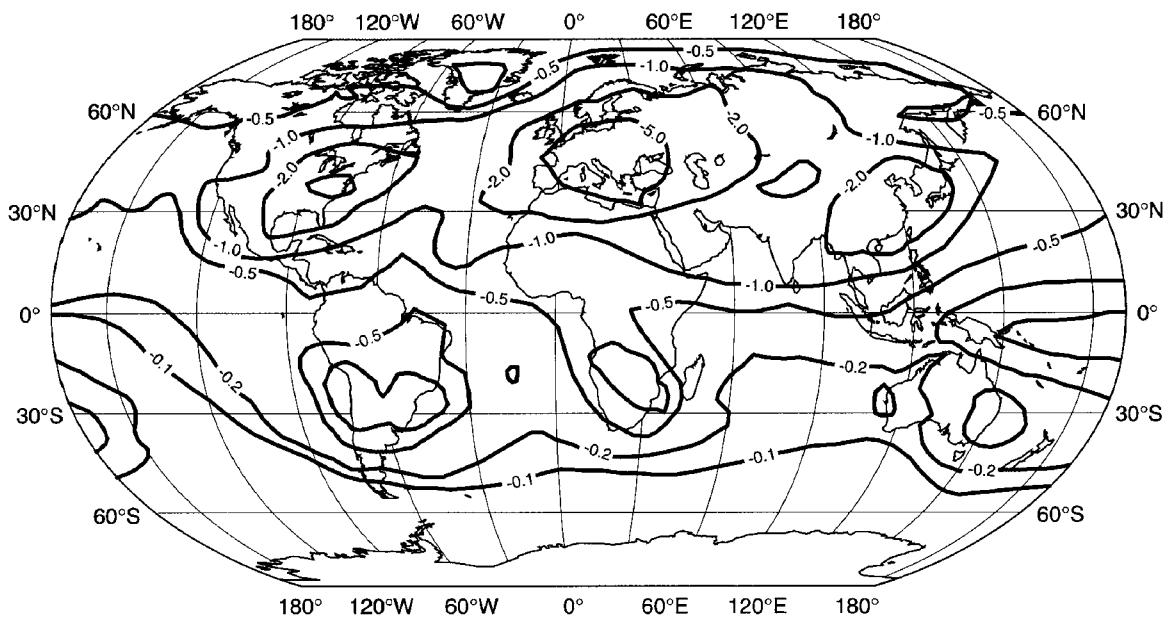
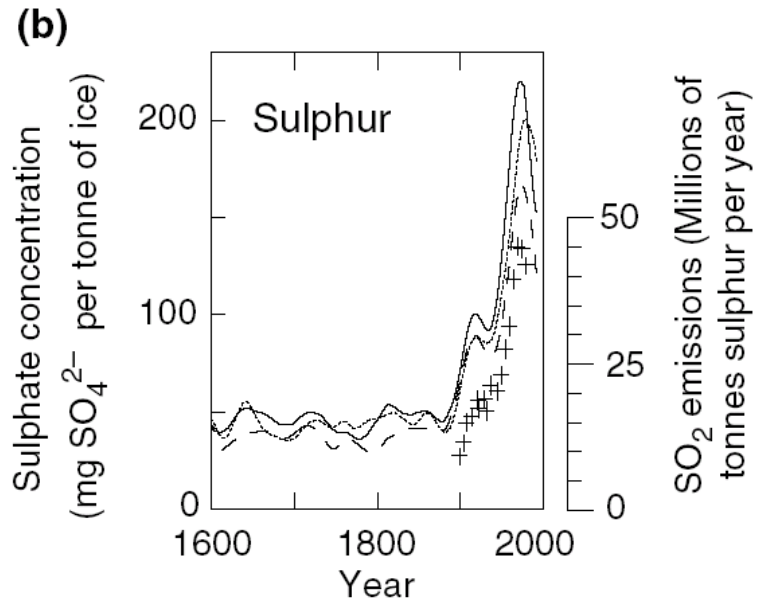


Abbildung 24: Modellierter Änderung der Strahlungsbilanz durch Sulfataerosole (in W/m^2). Nur der direkte Effekt der Sulfataerosole auf den Strahlungshaushalt ist berücksichtigt.

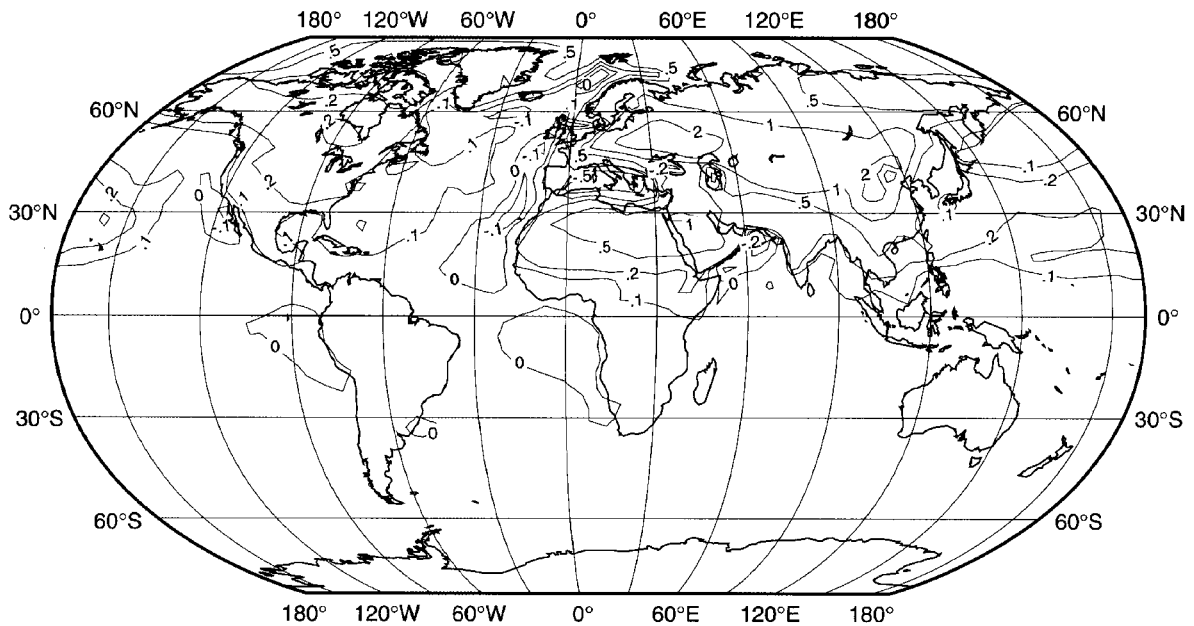


Abbildung 25: Modellierter Änderung der Strahlungsbilanz durch aus Ruß und organischen Kohlenwasserstoffe bestehende Aerosole (in W/m^2). Nur der direkte Effekt der Aerosole auf den Strahlungshaushalt ist berücksichtigt.

Der Effekt von Rußpartikeln auf den globalen Strahlungshaushalt ist in Abb. 25 illustriert. Während der anthropogene Treibhauseffekt durch Ruß in der Südhemisphäre äußerst gering ist, führen Emissionen von Ruß, im wesentlichen durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen, zu einer Erhöhung der Strahlungsbilanz von bis zu $2 W/m^2$ in den industrialisierten Gebieten der Nordhemisphäre.

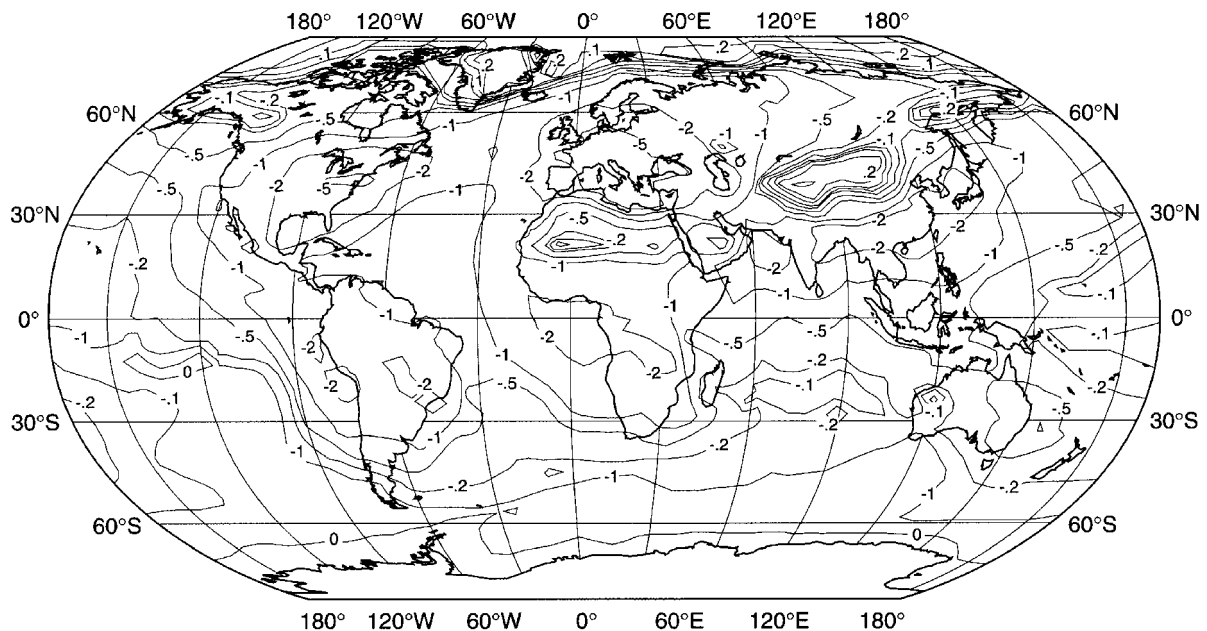


Abbildung 26: Modellierter Änderung der Strahlungsbilanz durch Sulfataerosole und Rußpartikel (in W/m^2). Nur der direkte Effekt der Aerosole auf den Strahlungshaushalt ist berücksichtigt.

Abb. 26 zeigt die Änderung der Strahlungsbilanz durch den gemeinsamen Effekt der Sulfataerosole und Rußpartikel. Der negative Treibhauseffekt durch Sulfataerosole dominiert bei weitem, mit dem stärksten Einfluss in den industrialisierten Regionen der Nordhemisphäre.

Neben der Rückstreuung von kurzwelliger Strahlung können Aerosole auch den Strahlungshaushalt im thermischen Spektralbereich beeinflussen. Auf lokaler und regionaler Skala können daher Aerosole durch Absorption und Emission von langwelliger Strahlung zu einem positiven Treibhauseffekt führen. Dies ist in Abb. 27 beispielhaft für atmosphärische Staubproben gezeigt. Der Imaginärteil (also das Absorptions- bzw. Emissionsvermögen) des Mineralstaubs zeigt zahlreiche Maxima, insbesondere im Bereich um $10\ \mu\text{m}$, d.h. gerade im Bereich des ‚atmosphärischen Fensters‘, in dem die Atmosphäre sonst weitestgehend transparent ist.

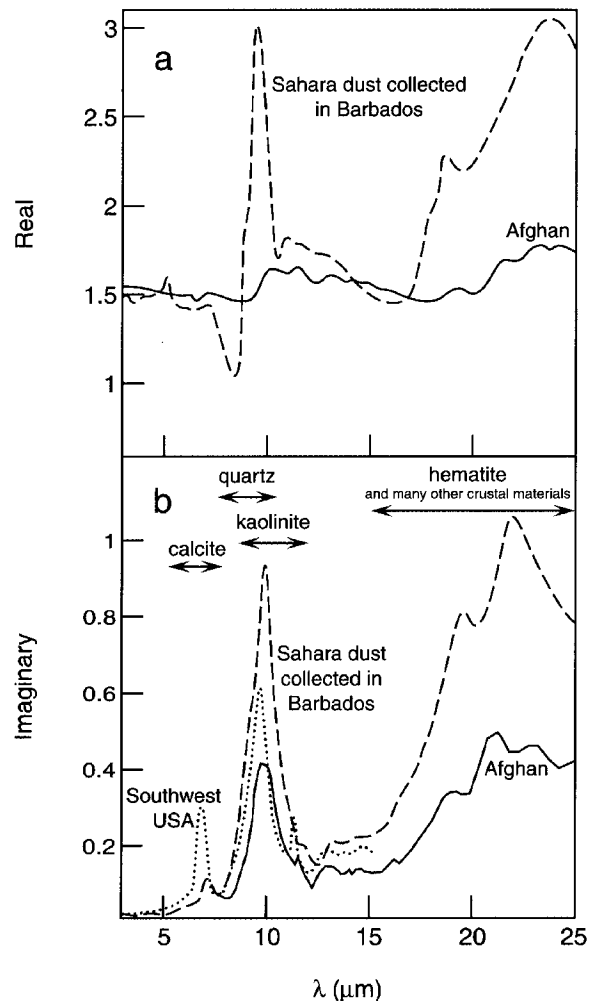


Abbildung 27: Real- und Imaginärteil des Brechungsindex von atmosphärischen Staubproben.

Eine Möglichkeit, die Auswirkungen eines veränderten atmosphärischen Aerosolgehalts auf die Wolkenbildung zu untersuchen, ist die Messung der Folgen lokaler anthropogener Einträge von Aerosolen innerhalb von Reinluftgebieten. Hierzu bieten sich z.B. Abgasfahnen von Schiffen an. Abb. 28 zeigt Ergebnisse solcher Messungen. Innerhalb der Schiffsrouten erhöht sich die Zahl der Wolkentröpfchen, während sich der effektive Tröpfchenradius verringert, wodurch sich die Albedo der Wolke erhöht. Der Einfluss der Streuung durch Wolkenpartikel auf den Strahlungshaushalt macht sich in einer verringerten Intensität des nach unten gerichteten Strahlungsflusses bemerkbar, während der aufwärts gerichtete Strahlungsfluss durch Rückstreuung signifikant erhöht wird. Absorption von Infrarotstrahlung durch Wolkentröpfchen verringert die Intensität sowohl für den nach oben als auch den nach unten gerichteten Strahlungsfluss im Infraroten.

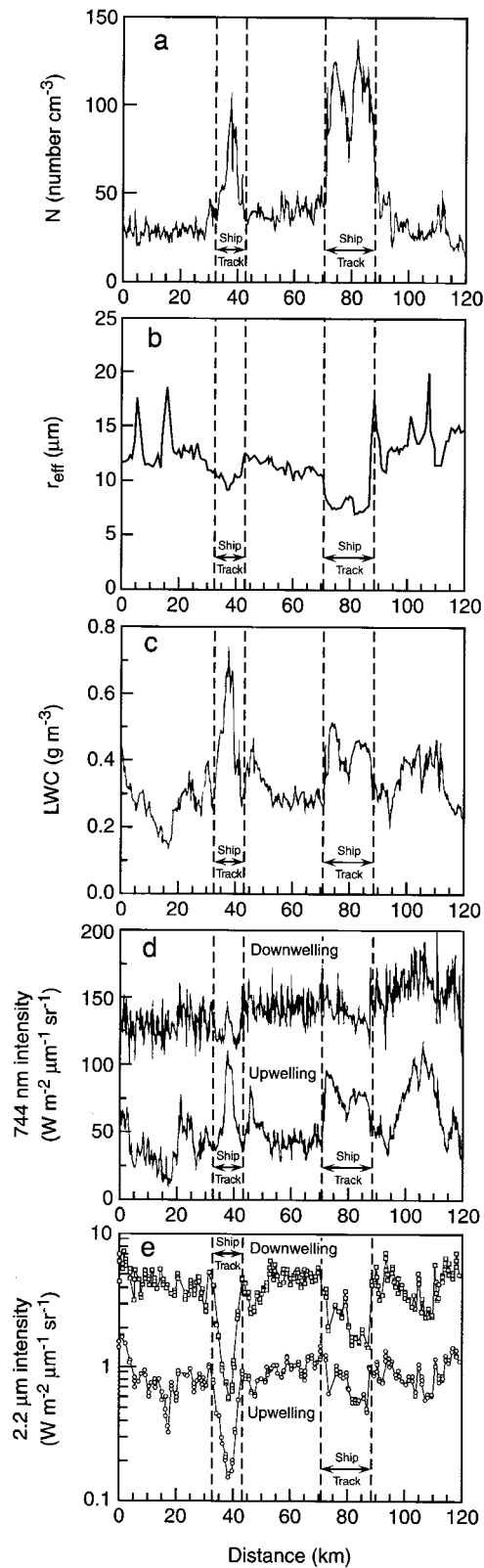


Abbildung 28: Der Einfluss von Schiffsemissionen auf (a) Konzentration von Wolkentröpfchen, (b) effektiven Radius der Wolkentröpfchen, (c) Flüssigwassergehalt der Wolken, (d,e) auf- und abwärts gerichteter Strahlungsfluss bei (d) 744nm und (e) 2,2 μm .