

Ammoniak und Ammoniumnitrat in der oberen Troposphäre: was macht Düngemittel in 18 km Höhe?

Michael Höpfner, Stephan Borrmann, Jörn Ungermann, Robert Wagner

Zusammenfassung

Ammoniak (NH_3) ist das wichtigste basische Spurengas in der Atmosphäre. Durch die enormen Steigerungen seiner Produktion in den letzten gut 100 Jahren greift es zunehmend in den Stickstoffkreislauf des Erdsystems ein. NH_3 bildet in der Atmosphäre Ammoniumnitrat (AN) und Ammoniumsulfat (AS) in Form von Aerosolpartikeln. Bisher waren diese nur als wichtige Komponente von Feinstaub in den unteren Atmosphärenschichten bekannt. Wir konnten hingegen durch Satelliten- und Flugzeugmessungen zeigen, dass NH_3 und AN-Partikel während des asiatischen Monsuns bis in Höhen von 18 km vom östlichen Mittelmeer bis zum westlichen Pazifik zu finden sind. Landwirtschaftliche Aktivitäten in Gebieten von Nordindien und Pakistan führen zu hohen bodennahen Konzentrationen von NH_3 , welches durch mächtige Gewitterwolken während des Monsuns bis in große Höhen verfrachtet wird und zur Bildung von AN beiträgt. Zusammen mit Labormessungen konnten wir nachweisen, dass entgegen bisheriger Annahmen die AN-Partikel als feste Salzkristalle statt als wässrige Lösungströpfchen vorliegen. Um diese Kristallisation hervorzurufen waren leichte Verunreinigungen mit AS notwendig. Im Vergleich zu flüssigen Tröpfchen sind feste AN Partikel viel bessere Nukleationskeime für Eisteilchen bei Temperaturen unterhalb von 230 K. Hierdurch können sie erheblichen Einfluss auf die Bildung von Zirruswolken und deren mikrophysikalische Eigenschaften haben und somit für den Strahlungshaushalt der Atmosphäre von großer Bedeutung sein.

Summary

Ammonia (NH_3) is the most important basic trace gas in the atmosphere. Due to its massively increasing anthropogenic production during the last 100 years, it strongly affects the global nitrogen budget. Its main source are emissions due to agricultural activity. In the atmosphere, NH_3 is a precursor for the formation of ammonium nitrate (AN) and ammonium sulfate (AS) aerosol particles, which are known as major constituents of fine particulate matter near the surface. By using data from the first high-altitude aircraft campaign in the Asian monsoon region as well as satellite observations, we could show that NH_3 and AN particles are present up to altitudes of 18 km from the Mediterranean to the Western Pacific. From the emission regions in Northern India and Pakistan, strong convection during thunderstorms transports NH_3 upwards where it contributes to the formation of AN particles. In contrast to previous assumptions, we could show with supporting laboratory experiments that the AN particles are present as solids instead of aqueous solution droplets. Crystallization can be induced by very small contaminations with AS. In contrast to aqueous droplets, solid AN particles are efficient ice nucleating particles at temperature below 230 K. As a consequence, these aerosols may considerably affect the formation and radiative properties of cirrus clouds, thus being of importance for the radiative budget of our atmosphere.

Vorspann:

Ammoniak und sich daraus bildende Aerosolpartikel sind bekanntermaßen ein wichtiger Bestandteil von Feinstaub in bodennahen Luftschichten. Vor kurzem konnten diese Substanzen jedoch erstmalig auch in Höhen von 12 bis 18 km während des asiatischen Monsuns nachgewiesen werden. In diesem Beitrag zeigen wir, wie sie dorthin gelangen, wie man sie nachweisen kann und welche Rolle sie in diesem Bereich der Atmosphäre spielen.

Einführung

Als es vor gut 100 Jahren durch die Haber-Bosch Synthese (Nobelpreise für Chemie 1919 und 1931) erstmals gelang in industriellem Maßstab Stickstoffmoleküle aus der Luft (N_2) in Ammoniak (NH_3) zu überführen, war der Grundstein für eine Revolutionierung der Landwirtschaft gelegt. Es wird geschätzt, dass aktuell die Hälfte der Weltbevölkerung ihr Leben der Anwendung von mineralischen Düngemitteln verdankt, die durch das Haber-Bosch Verfahren hergestellt werden [1]. Global wird heutzutage mehr molekularer Stickstoff synthetisch fixiert, d.h. in reaktive Stickstoffverbindungen überführt, als dies durch natürliche Prozesse erfolgt [2]. Unter dem Begriff reaktiver Stickstoff (N_r) fasst man alle Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre und Biosphäre zusammen, die photochemisch, chemisch oder biologisch reaktiv sind. N_r existiert dabei in der reduzierten Form NH_x (z.B. NH_3 , NH_4^+) und in oxidierten anorganischen und organischen Verbindungen wie beispielsweise NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 , $HONO$, HO_2NO_2 , und Peroxyacetylnitrat ($CH_3C(O)O_2NO_2$). Wesentliche Quellen der oxidierten Verbindungen in der Troposphäre sind die Verbrennung von fossilen Energieträgern, gefolgt von Biomassenverbrennung, Emissionen von Böden und Blitzaktivität in der mittleren und oberen Troposphäre [3].

Die vorherrschende Form von NH_x und das wichtigste alkalische Spurengas in der Atmosphäre ist Ammoniak. Mit ca. 60% der globalen Emissionen (65 TgN p.a.) stellt die Landwirtschaft bei weitem die größte Quelle dar. So ist beispielsweise der Agrarsektor in Frankreich für über 90% der NH_3 Emissionen verantwortlich. Die größte natürliche Quelle an Land ist die Verbrennung von Biomasse (15%) und die Ozeane sind mit 5-15% der globalen Emissionen beteiligt. Bedingt durch eine nur sehr kurze Verweilzeit von Stunden bis wenigen Tagen sind die Konzentrationen von Ammoniak in der Atmosphäre sehr variabel und dabei eng korreliert mit Gegenden hoher Emissionen. Typische Volumenmischungsverhältnisse über Land liegen im Bereich von $0.1-10 \times 10^{-9}$ mol/mol. Weltweit treten die größten Konzentrationen vor allem im Norden Indiens, im Südosten Chinas, aber auch in Mittel- und Osteuropa und in Südamerika auf [4]. Während die hohen Konzentrationen auf der Nordhalbkugel auf die intensive Landwirtschaft zurückzuführen sind, sind diejenigen im Süden im Wesentlichen durch Waldbrände bedingt.

Seit seiner industriellen Herstellung mittels des Haber-Bosch Verfahrens sind die anthropogenen Emissionen von Ammoniak stark angestiegen. So lagen sie um 1950 bei 17 TgN p.a., während 2008 ein Wert von 37 TgN p.a. erreicht wurde. Für die Zukunft wird damit gerechnet, dass sich die NH_3 -Emissionen auf 132 TgN p.a. (89-179 TgN p.a.) im Jahr 2100 erhöhen werden, wobei 56% des Anstiegs auf die Intensivierung der Landwirtschaft und 42% auf eine Steigerung der Emissionen aufgrund der globalen Temperaturzunahme erfolgt [5].

Aufgrund dieser enormen Steigerungen ist der globale Stickstoffkreislauf stark gestört. Zu den negativen Auswirkungen zählen beispielsweise die Hypertrophierung von terrestrischen und marinen Ökosystemen, die zum Verlust von Biodiversität und zu Fischsterben führen kann, die Versauerung von Böden und Frischwasser, die Bildung von N_2O als potentem und extrem langlebigem Treibhausgas, sowie die Verunreinigung von Grundwasser mit Nitraten [6].

Eine der wesentlichen direkten Konsequenzen von NH_3 in der Atmosphäre ist die Beeinträchtigung der Luftqualität durch Feinstaub. Die Frage danach, in welcher Jahreszeit man mit den stärksten Luftverunreinigungen in Großstädten wie London oder Paris zu rechnen hätte, würden viele mit Winter (Smog infolge von Verbrennungen) bzw. Sommer (erhöhte Ozonwerte durch Emissionen von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen) beantworten, was in früheren Zeiten auch richtig gewesen wäre. Heutzutage ist dies allerdings oft der Frühling, da es infolge des erfolgten Düngemiteleintrags in ländlichen Regionen und den daraus resultierenden Ammoniakemissionen zur Bildung von Aerosolteilchen mit Durchmessern von kleiner als $2.5 \mu m$ kommt. Diese stellen zumeist einen

Großteil der Partikel im Feinstaub dar, der durch seine Lungengängigkeit in hohem Maße als gesundheitsschädlich erachtet wird [7].

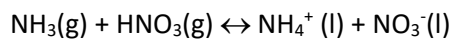
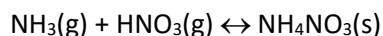
Die Bedeutung von Ammoniak für die Bildung von Aerosolen

Als Aerosole bezeichnet man in den Atmosphärenwissenschaften kleine feste oder flüssige Partikel in der Luft mit Größen von wenigen Nanometern bis einigen 10 Mikrometern. Aerosolpartikel können entweder direkt als Teilchen freigesetzt werden (primäre Aerosole) oder sich erst aus Vorläufergasen bilden (sekundäre Aerosole) [8].

Bei gasförmigem Ammoniak handelt es sich um ein solches Vorläufergas, das zur Bildung von Ammonium-haltigen Aerosolpartikeln führen kann. Als alkalisches Gas neutralisiert Ammoniak in der Partikelphase die sauren Komponenten wie H_2SO_4 und HNO_3 und es bilden sich beispielsweise Ammoniumsulfat (AS, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), Letovizit ($(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$), Ammoniumhydrogensulfat (NH_4HSO_4), oder Ammoniumnitrat (AN, NH_4NO_3).

Eine quantitative thermodynamische Beschreibung des NH_3 - HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O Systems erfolgt mit Hilfe von chemischen Potentialen, um die Gleichgewichtsbedingungen zwischen den unterschiedlichen Phasen zu berechnen. Die Zusammensetzung der Aerosolpartikel hängt dabei stark von den Konzentrationen der einzelnen Komponenten ab. Bedingt durch den niedrigen Dampfdruck von Schwefelsäure ist bei der Neutralisierung mit Ammoniak die Bildung von AS gegenüber AN bevorzugt. In Luft mit niedrigem Ammoniakgehalt findet sich somit kein oder nur sehr wenig AN. Erst bei höheren NH_3 -Konzentrationen kommt es auch zur Bildung von AN durch die Neutralisierung von HNO_3 mit überschüssigem, nicht mehr für die Reaktion mit H_2SO_4 benötigtem NH_3 .

Ammoniumnitrat kann prinzipiell in zwei verschiedenen Phasen existieren: in Form fester Partikel, $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$, oder als wässrige Lösungströpfchen von NH_4^+ (l) und NO_3^- (l):



Bei der Frage, in welcher Phase die Aerosole vorliegen, kommt dem atmosphärischen Gehalt an Wasserdampf eine entscheidende Rolle zu. Bei niedriger relativer Feuchte sind die meisten Aerosolpartikel, die aus anorganischen Salzen bestehen, fest. Mit ansteigendem Wasserdampfgehalt der Umgebungsluft absorbiert das Teilchen bei einer für seine Zusammensetzung spezifischen relativen Feuchte, der Deliqueszenzfeuchte (DRF), spontan Wasser und bildet eine gesättigte Lösung. Bei weiter ansteigender Feuchte verdünnt sich die Lösung. Im umgekehrten Verlauf erfolgt bei abnehmendem Wasserdampfgehalt der Luft die Kristallisation des Salzes meist nicht bei der DRF sondern es bildet sich eine übersättigte Lösung. Beim Erreichen einer kritischen Übersättigung tritt Kristallbildung bei deutlich niedrigeren relativen Feuchtwerten ein als die Deliqueszenz. Diesen Vorgang bezeichnet man als Effloreszenz. Im Gegensatz zur DRF kann der Wert der relativen Feuchte, bei der Effloreszenz auftritt, nicht berechnet werden. Stattdessen muss dieser durch Laborexperimente bestimmt werden. Die DRF von Ammoniumsulfat liegt bei 278 K beispielsweise bei 79.9%, während die Effloreszenz erst bei 35% eintritt. Ammoniumnitrat (DRF=61.8%) hingegen zeigt bis nahe 0% relativer Feuchte kein Zeichen von Effloreszenz – auch nicht bei tiefen Temperaturen von 238 K. Die Phase von Aerosolpartikeln, die hauptsächlich aus AN bestehen, wird daher im allgemeinen als flüssig angenommen [2].

Der Asiatische Monsun als Aufzug in die höhere Atmosphäre und chemischer Reaktor

Aerosole finden sich nicht nur in bodennahen Luftschichten, sondern auch in höheren Bereichen der Atmosphäre. Eine solche Schicht mit erhöhter Konzentration an Aerosolpartikeln wurde in den 1960-er Jahren in der Stratosphäre gefunden und ist nach ihrem Entdecker benannt: die Junge-Schicht. Hierbei handelt es sich um flüssige binäre Tröpfchen aus Schwefelsäure und Wasser in Höhen von 20 bis 30 km. Diese Partikel bilden sich in der Stratosphäre durch Oxidation der Spurgengase Carbonylsulfid (COS) und Schwefeldioxid (SO₂), wobei das in der Troposphäre langlebige COS durch die globale atmosphärische Zirkulation stetig in die Stratosphäre gelangt. Dies trifft auch für SO₂ zu, allerdings tragen heftige Vulkanausbrüche immer wieder sporadisch große Mengen zusätzlich ein, was zu einer starken Variabilität der Junge-Schicht führt [9].

Eine andere, zeitlich und lokal deutlich begrenztere Schicht an Aerosolpartikeln wurde vor zehn Jahren durch Satellitenmessungen entdeckt: die Asiatische Tropopausen-Aerosolschicht (Asian Tropopause Aerosol Layer, ATAL). Sie bildet sich jedes Jahr in den Monaten Juni bis August auf der Nordhemisphäre in Höhen von 13-18 Kilometern und erstreckt sich vom östlichen Mittelmeer über Indien hinweg bis zum westlichen Pazifik mit einer Ausdehnung im Breitenbereich von ca. 15-45°N [10].

Die räumliche Verteilung und das zeitliche Auftreten dieser Partikelschicht sind eng korreliert mit dem asiatischen Monsunsystem. Während des Monsuns bildet sich in der oberen Troposphäre, also in 13-18 km Höhe, eine antizyklonale, d.h. eine sich im Uhrzeigersinn drehende Strömung aus. Man bezeichnet dieses Gebiet als Asian Monsoon Anticyclone (AMA). Die Luftmassen innerhalb dieses Wirbels sind genügend gut isoliert von der Luft außerhalb, so dass sich dort die Aerosolpartikel der ATAL und Spurengase ansammeln können. Auch dies wurde durch Satellitenmessungen nachgewiesen. Diese Gase haben ihren Ursprung in den Gebieten mit hoher Luftverschmutzung am Boden in Nordindien und China. Von dort wird die Luft durch die intensive Konvektion bei Gewittern während der Monsunzeit schnell in große Höhen verfrachtet. Oben angekommen wird die Luft durch horizontale Strömungen innerhalb der AMA über große Gebiete verteilt und steigt dabei langsam weiter auf.

Über die Zusammensetzung der Partikel der ATAL wurde seit ihrer Entdeckung viel spekuliert. Am häufigsten wurden dabei Sulfat (Schwefelsäure) Aerosole, aber auch organische Aerosole und Wüstenstaub vermutet. Um diese offene Forschungsfrage zu klären, haben wir mit einer Kombination aus Satelliten- und Flugzeugmessungen, meteorologischen Modellrechnungen und dedizierten Labormessungen die Verteilung und Zusammensetzung der Aerosole in der ATAL untersucht [11]. Wir zeigen im Folgenden, dass die eingangs beschriebenen Verbindungen Ammoniak und Ammoniumnitrat eine zentrale Rolle spielen.

Satellitenbeobachtungen und Laborexperimente geben ersten Hinweis über die Zusammensetzung der ATAL

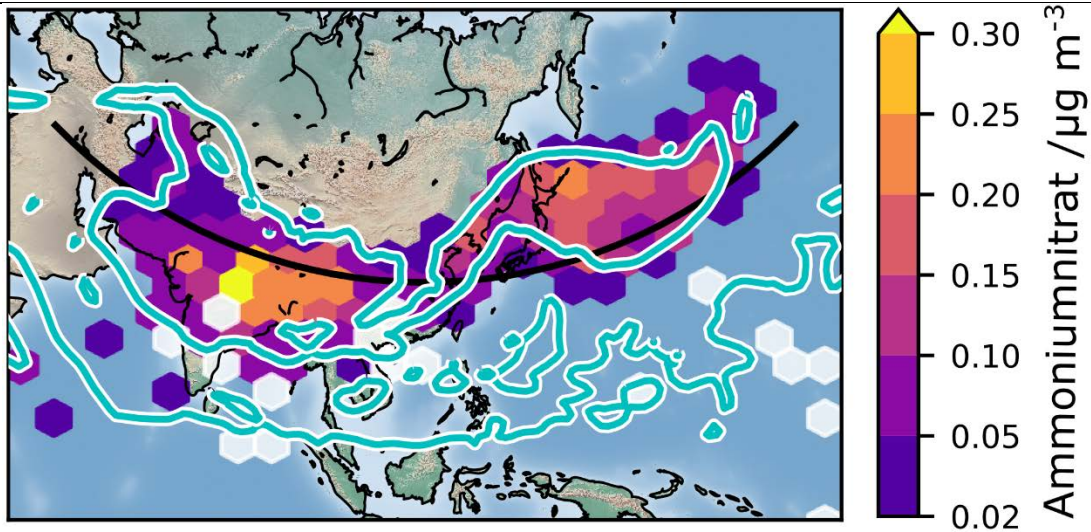
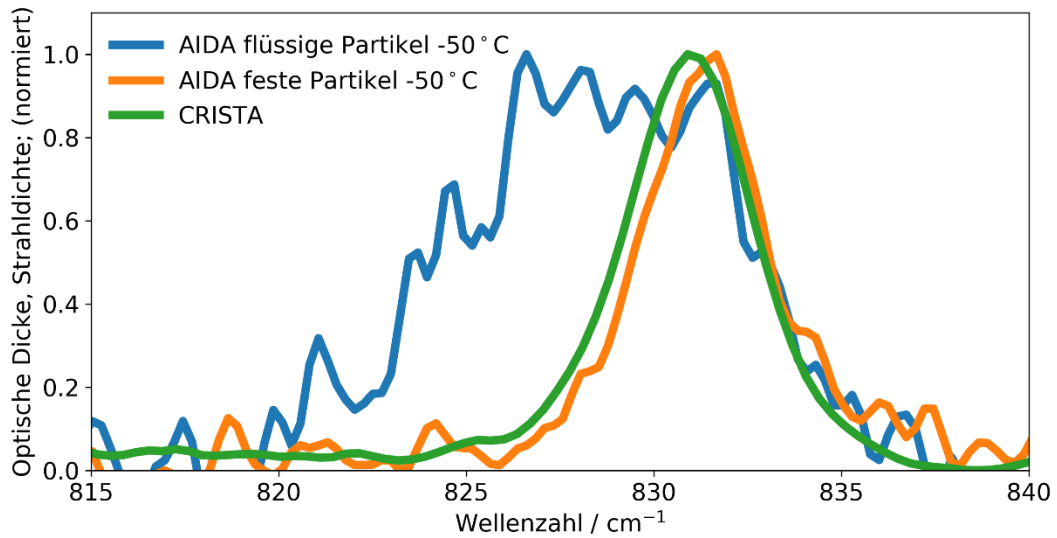
Wir widmeten uns zunächst einer detaillierten Reanalyse von Satellitenbeobachtungen aus dem Zeitraum August 1997 und den Jahren 2002-2012, um daraus Hinweise auf mögliche Bestandteile der ATAL zu erhalten. Hierbei entdeckten wir in Infrarotspektren der atmosphärischen Emission im Bereich der oberen Troposphäre während des Monsuns eine charakteristische spektrale Bande, die vorher noch nicht beobachtet worden war. Diese konnten wir durch keine Signatur von bekannten Spurengasen erklären. Allerdings passte sie recht gut zur Position einer ungewöhnlich scharfen Infrarotbande eines Feststoffes: der ν_2 Vibrationsbande von NO_3^- in Ammoniumnitrat. Leider gab es in der Literatur bislang noch keine hochaufgelösten spektralen Daten von Ammoniumnitrat (d.h. komplexe Brechungsindizes), die wir benötigten, um einen eindeutigen Nachweis zu führen und die Fernerkundungsmessungen quantitativ auszuwerten.

So halfen uns Laborexperimente die benötigten Daten zu bestimmen. Am Institut für Meteorologie und Klimaforschung des Karlsruher Instituts für Technologie existiert eine der weltweit größten Aerosol- und Wolkenkammern, die AIDA (<https://www.imk-aaf.kit.edu>). In dieser Kammer wollten wir bei Temperatur- und Feuchtebedingungen, wie sie in der kalten oberen Troposphäre aufzufinden sind, feste Ammoniumnitrat-Aerosole herstellen und spektroskopisch untersuchen. Allerdings stießen wir hierbei anfangs auf ein Problem, das Aerosolforschern schon lange bekannt ist: die zunächst erzeugten wässrigen AN-Tröpfchen blieben auch bei sehr trockenen Umgebungsbedingungen flüssig, d.h. sie zeigten kein Anzeichen von Effloreszenz. Die aufgenommenen Infrarotspektren von wässrigem AN wiesen zwar eine Bande bei ähnlicher Wellenlänge auf, wie wir sie in der Atmosphäre beobachtet hatten, allerdings war ihre Signatur viel zu breit (Abbildung 1, oben). Hier half uns eine Erkenntnis von früheren Labormessungen: verwendete man, statt reiner wässriger AN-Lösung, eine Mischung von AN mit geringen Beimischungen von AS, so führte dies nach Eintritt in die Aerosolkammer zu der Kristallisation der Lösungströpfchen und damit zu festen Partikeln. Dabei kristallisiert zunächst AS aus und katalysiert als heterogener Keim die Kristallisation der übersättigten AN Lösungströpfchen. Das Infrarotspektrum der AN Salzkristalle passte nun von der Position und der Form her sehr gut zu unseren Satellitenmessungen (Abbildung 1, oben). Dies überzeugte uns davon, dass wir zum ersten Mal überhaupt feste Ammoniumnitratpartikel in der Atmosphäre beobachtet hatten, und es ermöglichte uns die Satellitendaten quantitativ auszuwerten, um die Verteilung von Ammoniumnitrat in der oberen Troposphäre zu bestimmen (Abbildung 1, unten).

Die Infrarotspektren der Satellitenmessungen erlaubten uns zudem gasförmiges NH_3 in der oberen Troposphäre nachzuweisen und mit dem Auftreten von Ammoniumnitrat zu korrelieren. Der Nachweis von Ammoniak in solcher Höhe war ein Novum in der Atmosphärenforschung [12]. Fernerkundungsmethoden haben bei der Messung von Ammoniak in der Atmosphäre den Vorteil, dass man das Spurengas berührungsfrei quantifizieren kann, was gerade bei NH_3 , das sehr leicht an Oberflächen anhaftet, einem Vorteil gegenüber Sammelmethode darstellt. Wir stellten fest, dass Ammoniak auch während der Monsunperiode in der AMA in erhöhten Konzentrationen vorkommt. Sein Maximum erreicht es dabei wenige Wochen bevor Ammoniumnitrat maximale Werte aufweist. Dies legt die Vermutung nahe, dass NH_3 als Vorläufer zur Bildung von AN in der AMA fungiert. Die Satellitenmessungen lieferten uns damit ein wertvolles Bild der globalen Verteilung und zeitlichen Entwicklung von NH_3 und AN – allerdings mit einer begrenzten horizontalen und vertikalen Auflösung, so dass beispielsweise eine Bestimmung der Quellen von Ammoniak und eine unabhängige Bestätigung der Aerosolzusammensetzung nicht möglich war. Die Messergebnisse einer

außergewöhnlichen Flugzeugmesskampagne, der ersten ihrer Art innerhalb der ATAL, halfen uns dabei unser Wissen über die Aerosolschicht zu vertiefen.

ABB. 1 Satellitenbeobachtungen von Ammoniumnitrat



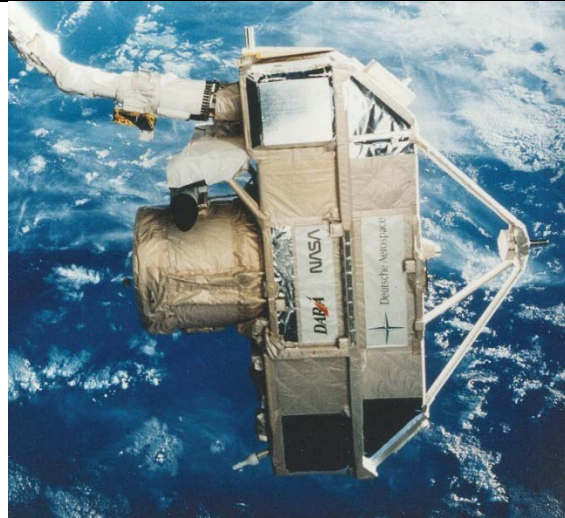
Oben: Experimentelle Spektren von flüssigen (blau) und festen (orange) AN Partikeln im Vergleich zur spektralen Signatur aus CRISTA Satellitenmessungen.

Unten: Mittlere Verteilung von Ammoniumnitrat auf 16-17 km Höhe wie sie von CRISTA zwischen dem 8. und 16. August 1997 beobachtet wurde. Die hellblaue Linie aus meteorologischen Analysen verdeutlicht die Ausdehnung der Monsun-Antizyklone (AMA) zu diesem Zeitpunkt.

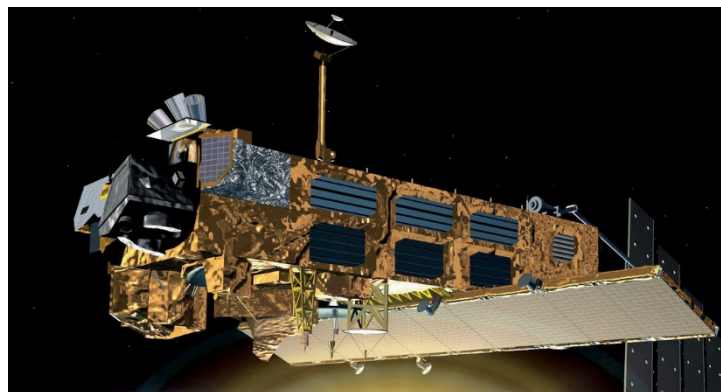
Abbildungen angepasst aus [11].

Info-Box: Fernerkundung von Spurengas- und Aerosolkonzentrationen in der Atmosphäre mittels Infrarotspektroskopie in Horizontsondierungsgeometrie

Im Spektralbereich bei Wellenlängen von ca. 4 - 15 μm , dem sogenannten thermischen Infrarot, ist die Erdatmosphäre durchlässig für elektromagnetische Strahlung. Hier liegt das Maximum der Planckfunktion für Temperaturen, wie sie am Boden und in der Atmosphäre herrschen. Die Erde strahlt bei diesen Wellenlängen die im Sichtbaren und nahen IR von der Sonne eingestrahlte Energie wieder ab. Aufgrund der im thermischen IR liegenden Rotations-Vibrationsbanden von Molekülen, wie CO_2 , Wasserdampf und vielen weiteren Spurengasen (und Aerosolen), absorbieren und emittieren diese Stoffe bei den für sie charakteristischen Wellenlängen. Dies macht man sich in der Infrarotfernerkundung zur Bestimmung der Zusammensetzung der Atmosphäre zu Nutze. Typische meteorologische Satelliten blicken dabei nach unten in Richtung Erdboden (Nadirsondierung) und gewinnen so Informationen über die Hauptabsorber im IR Spektrum, wie Wasserdampf – allerdings mit relativ geringer vertikaler Auflösung. Bei der Horizontsondierung blickt der Sensor von einem Satelliten, Ballon oder Flugzeug aus tangential durch die Atmosphäre gegen den kalten Weltraum im Hintergrund. Das Instrument, zum Beispiel ein Fourier-Transform-Infrarotspektrometer, analysiert die entlang des Sichtstrahls emittierte Strahlung und durch Einbeziehung von Blickwinkeln unterschiedlicher Höhe kann man daraus Vertikalprofile der Konzentrationen unterschiedlicher Spurengase und Aerosole ableiten.



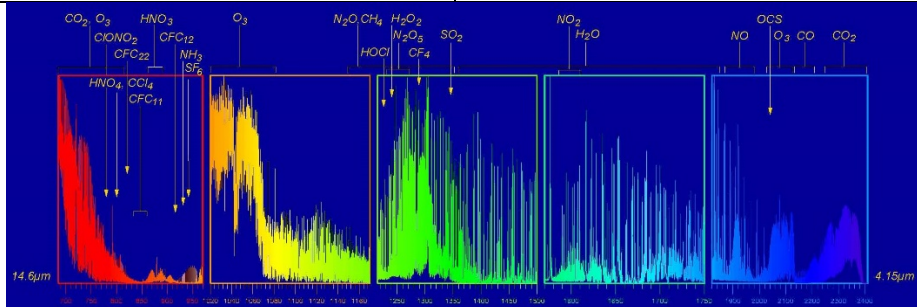
Das CRISTA-2 (Cryogenic Infrared Spectrometers and Telescopes for the Atmosphere) Experiment umrundete im August 1997 am Arm des Space-Shuttles (STS 85) für gut eine Woche die Erde.



Das Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS) wurde zwischen 2002 und 2012 zusammen mit 9 weiteren Instrumenten auf dem europäischen Umweltsatelliten Envisat betrieben.



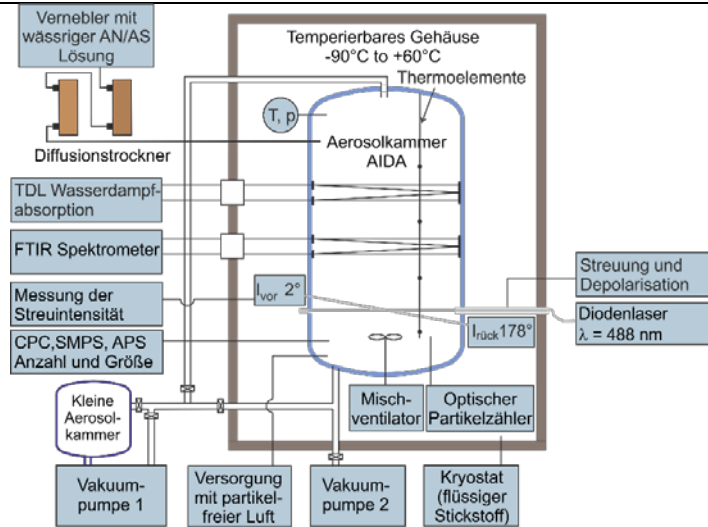
Das abbildende Fouriertransform-Infrarot Spektrometer GLORIA (Gimballed Limb Observer for Radiance Imaging of the Atmosphere) wird auf unterschiedlichen Flugzeugmesskampagnen zur Fernerkundung der atmosphärischen Zusammensetzung und der Temperatur eingesetzt.



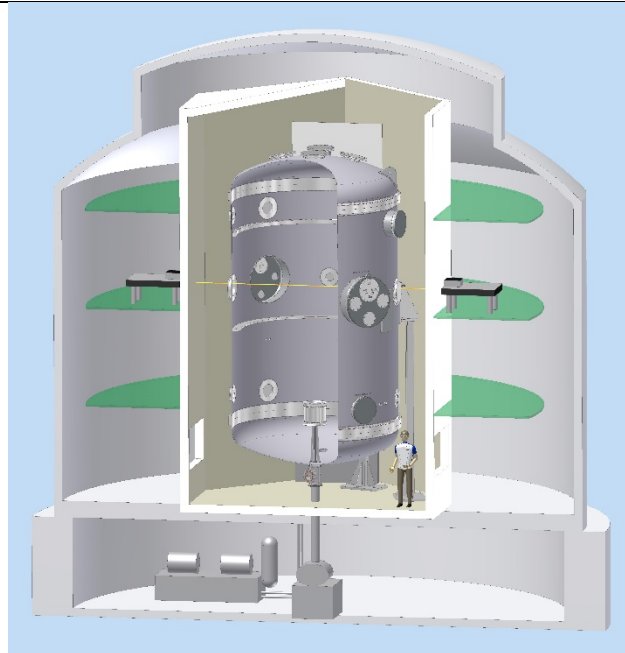
Gerechnetes Emissionsspektrum für eine Tangentenhöhe von 26 km mit Position der Banden verschiedener Spurengase.

Info-Box: Die Aerosol- und Wolkenkammer AIDA

Die Aerosol- und Wolkenkammer AIDA ist ein Aluminiumtank mit einem Volumen von 84.5 m^3 , der auf Temperaturen von bis zu -90°C gekühlt werden kann. Die Luftfeuchte wird durch Eindampfen von Wasser in die Kammer kontrolliert. Aerosolpartikel werden durch einen Vernebler der Kammer zugeführt. Zur Untersuchung der Eispartikelbildung wird die Lufttemperatur im Inneren der Kammer durch Druckminderung adiabatisch gekühlt. Gleichzeitig werden alle Aerosol- und Umgebungsparameter durch eine Vielzahl von Messgeräten erfasst, wie Kondensationspartikelzähler, einem aerodynamischen Partikelspektrometer, einem abstimmbaren Diodenlaser zur Messung der Wasserdampfkonzentration, einem FTIR-Absorptionsspektrometer zur Untersuchung der Infrarotbanden der Aerosole. Laser-Rückstreuungsmessungen liefern Informationen über die Partikelform durch Bestimmung des Grads der Depolarisation.



File: AIDA_Schema.png

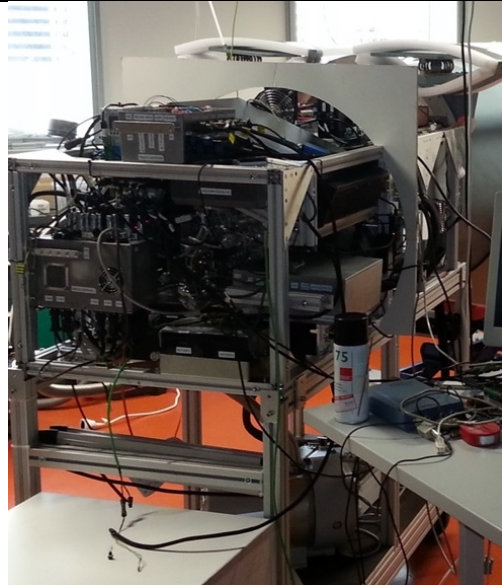


Info-Box: Verfahren zur flugzeuggetragenen Aerosolanalyse

Aerosol-Massenspektrometrie: ERICA

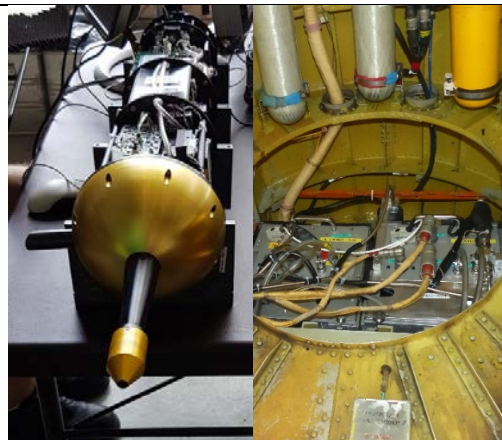
Das Massenspektrometer ERICA (ERc Instrument for the chemical Composition of Aerosols), eine Neuentwicklung speziell für das EU-Projekt StratoClim und weltweites Unikat, kombiniert ein Einzelteilchen-Laserablationsmassenspektrometer[13] mit einem flash vaporization–electron impact ionization mass spectrometer [14].

Aerosolpartikel werden in-situ aus der Umgebungsluft in das Hochvakuum des Geräts überführt und entweder durch Laserbeschuss oder durch schockartige Erhitzung verdampft. Das dabei freigesetzte gasförmige Material wird in positiv und negativ geladene Ionen zur Analyse in einem bipolaren Flugzeitmassenspektrometer umgewandelt. Dieses schnelle, vollautomatisierte und direkte Verfahren, das hier zum ersten Mal bis in 20 km Höhe eingesetzt wurde, kommt gänzlich ohne a-posteriori Laboranalysen aus. Es bietet die Möglichkeit die chemische Zusammensetzung einzelner Partikel mit Größen zwischen 150 nm und 3 μm zu untersuchen. Partikel, die sowohl AN, als auch AS als interne Mischung enthalten können so eindeutig identifiziert werden.



Partikelgrößen und -anzahl: UHSAS/COPAS

Um die Größenverteilung der Aerosolpartikel zu messen, wurde ein unter dem Flügel montierter, optischer Partikelzähler (UHSAS, Ultra-High Sensitivity Aerosol Spectrometer) so modifiziert, dass er bis in die Stratosphäre arbeiten kann. Für die kleinsten Aerosolpartikel (ab 6 nm Größe) wurde ein höhentauglicher Kondensationpartikelzähler (COPAS, COndensation PArTicle counting System) verwendet. Der UHSAS erfasst Aerosolteilchen mit Durchmessern von 0.065 μm bis 1 μm durch Messung des Lichts, das einzelne Partikel aus einem fokussierten Laserstrahl heraus streuen. Mittels COPAS werden kleinere Partikel bis zu einem Durchmesser von 0.01 μm gezählt. Dafür wird in dem Instrument ein übersättigter Dampf erzeugt, so dass die Partikel durch heterogene Kondensation des Gases schnell wachsen. Sie erreichen dabei Größen, die eine optische Detektion und Zählung erlauben.



Erste hochreichende Flugzeugmesskampagne bestätigt AN als wichtigen Bestandteil der ATAL

Im Rahmen des EU-Projekts StratoClim (<http://www.stratoclim.org/>) sollte von einem Flugzeug aus die ATAL direkt vermessen werden. Da sich diese jedoch in Höhen befindet, die bei weitem nicht von Verkehrsflugzeugen oder zivilen Forschungsflugzeugen erreicht werden können, entschied man sich dafür, ein spezielles Höhenforschungsflugzeug, die bis in 20 km Höhe operierende, russische Geophysica zu chartern und mit verschiedensten in-situ und Fernerkundungsmessgeräten auszustatten. Die Geophysica wird von europäischen Atmosphärenforschern schon seit ca. 25 Jahren als Forschungsflugzeug genutzt und stellt ein Äquivalent zu den amerikanischen ER-2 Flugzeugen der NASA dar.

Abb. 2: Die Geophysica beim Start in Kathmandu

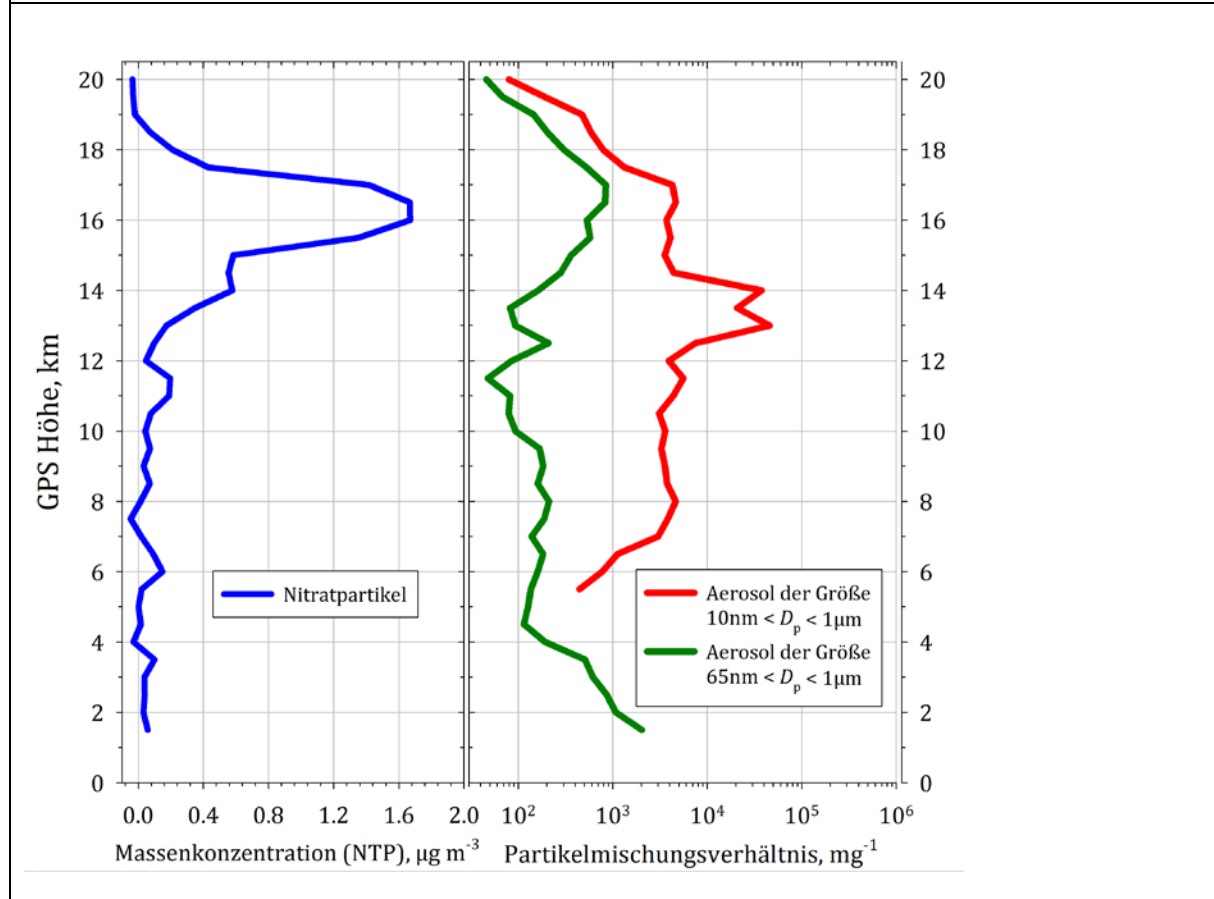


Das Forschungsflugzeug Geophysica beim Start in Kathmandu.

Basis der im Juli und August 2017 stattgefundenen Messkampagne war Kathmandu in Nepal. Von dort aus startete die Geophysica zu Messflügen, die bis in ca. 20 km Höhe reichten und über Nepal, Indien, Bangladesch und den Golf von Bengalen führten (Abbildung 2). Bei einem Messflug von Kathmandu aus in Richtung Südwesten bis weit über indisches Gebiet konnten die in-situ-Messungen wie auch die infrarotspektroskopischen Fernerkundungsbeobachtungen gleichzeitig betrieben werden. Während des Aufstiegs und beim Abstieg zur Landung der Geophysica konnten das Partikelmassenspektrometer ERICA und die Geräte zur Messung der Größenverteilung der Aerosolteilchen gleichzeitig Höhenprofile beobachten (Abbildung 3 zeigt ein Beispiel aus einem weiteren Flug). Aus den in-situ Messungen der Partikelzusammensetzung ergab sich, dass Nitrat und Ammonium Hauptbestandteile der beobachteten Aerosolschicht waren. Daneben wurden in

Flughöhen bis 20 km auch metallhaltiger Meteoritenstaub, sowie die sulfat- und schwefelsäurehaltige Aerosolpartikel der Stratosphäre nachgewiesen. Ein Instrument, das wie ERICA beide Partikel-massenspektrometrischen verfahren gleichzeitig einsetzt, wurde zuvor noch nie zu Messungen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre eingesetzt.

ABB. 3 Flugzeuggetragene in-situ Partikelmessungen

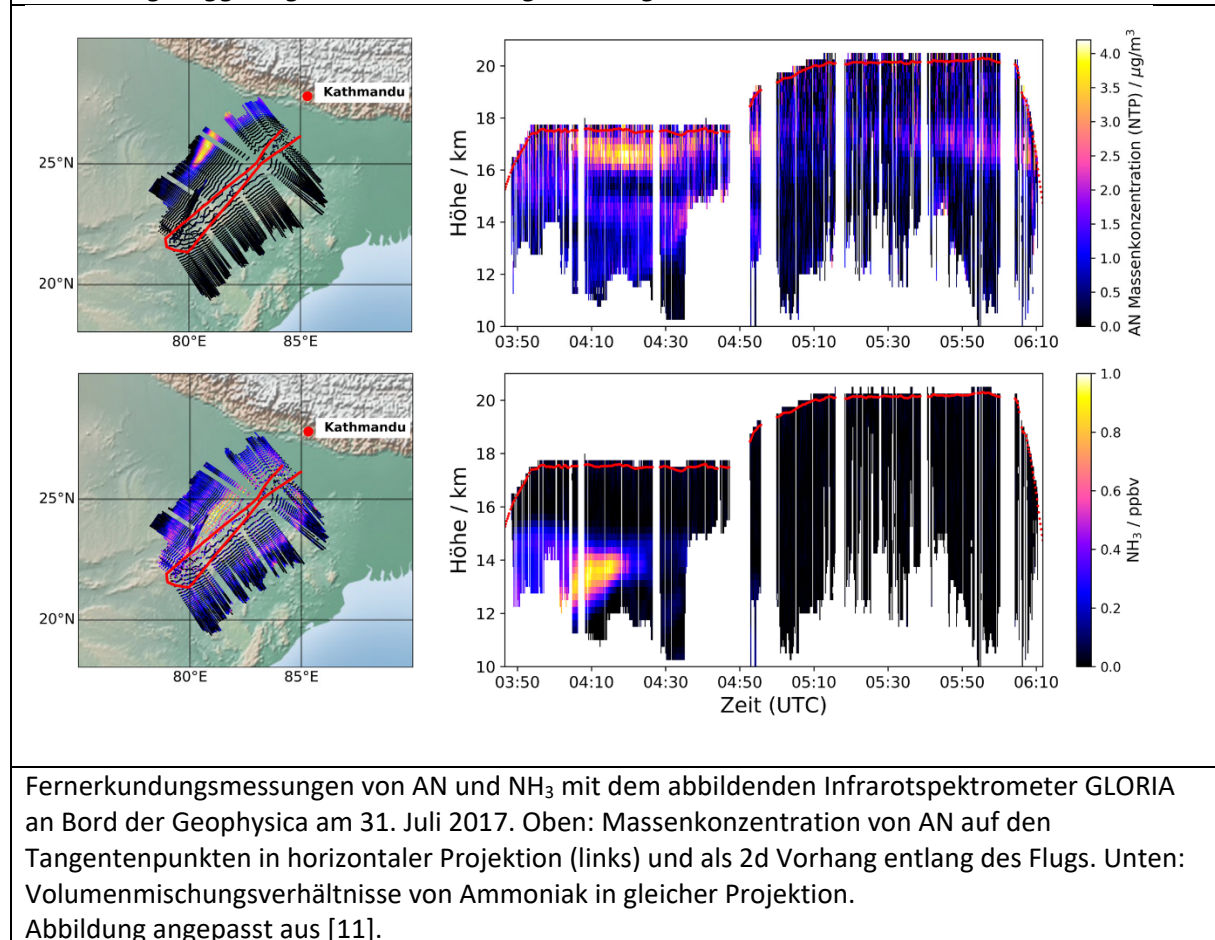


Links: In-situ Messungen der Nitrat-Massenkonzentration mit dem Massenspektrometer ERICA während des Messflugs vom 4.8.2017 mit der Geophysica. („NTP“ bezieht sich hierbei auf Normal-Druck und –Temperatur.) Die Nitratschicht des ATAL ist zwischen 12 km und 18 km deutlich zu erkennen. Rechts: Messungen der Partikelanzahldichte mit der UHSAS-Flügelsonde und dem Kondensationspartikelzähler (COPAS), die ebenfalls eine größere Aerosolschicht andeuten.

Aus den Messungen des GLORIA Infrarotspektrometers an Bord der Geophysica konnten wir Höhenprofile der Konzentrationen von AN und von NH_3 entlang des Flugpfads bestimmen (Abbildung 4). Dabei sahen wir Aerosolkonzentrationen, die im Rahmen der Messgenauigkeit und –position sehr gut mit den in-situ Beobachtungen übereinstimmten. Die Messwerte der Konzentrationen von NH_3 waren beachtenswert, da sie nur in der Blickrichtung nach Nordwesten während des Hinflugs auftraten, jedoch nicht auf dem Rückflug. Auf dem Hinflug reichte die NH_3 „Fahne“ bis in Höhen von 14 km. Dabei war sie eng mit erhöhten Konzentrationen von AN korreliert, die sie quasi umgaben. Die Volumenmischungsverhältnisse von NH_3 nahmen dabei Werte von bis zu 10^{-9} mol/mol an – die höchsten bisher in diesen Höhen überhaupt gemessenen. Um die Herkunft dieses eng begrenzten Bereichs von NH_3 näher zu untersuchen, wurden meteorologische Trajektorien ausgehend von den Messorten rückwärts gerechnet und mit Satellitenbildern von hochreichender Konvektion korreliert. Dabei zeigte sich, dass die Luft mit hohen NH_3 Konzentrationen ihren wahrscheinlichen Ursprung

über dem Nordwesten Indiens und Norden Pakistans hatte. Wenige Tage zuvor fanden sich dort hochreichende Gewitterzellen. Die Analyse von Fernerkundungsdaten des Instruments IASI auf den europäischen Wettersatelliten MetOp ergab zudem, dass in dieser Gegend in Bodennähe hohe Konzentrationen von NH_3 vorkamen. So lag die Schlussfolgerung nahe, dass Ammoniakgas, das in diesen Gebieten durch intensive Landwirtschaft freigesetzt wird, durch starke Konvektion sehr schnell in große Höhen verfrachtet wurde. Dort breitete sich das Gas quasi horizontal unter Bildung von AN Aerosolen weiter aus und erreichte wenige Tage später unseren Messort.

ABB. 4 Flugzeuggetragene Fernerkundungsmessungen



Warum NH_3 trotz seiner guten Löslichkeit in Wasser durch den starken Gewitterniederschlag nicht vollständig aus der Atmosphäre ausgewaschen wird, ist bislang eine offene Frage. In einer älteren Publikation erklären die Autoren hohe NH_3 Konzentrationen, die sie mit einem Atmosphärenmodell nahe der Tropopause berechnet hatten, durch die vom pH-Wert abhängige Löslichkeit von NH_3 in Wassertröpfchen [15]. Ein anderer Erklärungsversuch besagt, dass das in Wolkenröpfchen gelöste NH_3 bei deren Gefrieren in größeren Höhen wieder freigesetzt werden kann [16]. Klarheit könnte hier in Zukunft durch möglichst realistische Experimente in Wolkensimulationskammern geschaffen werden.

Bedeutung der AN Aerosolpartikel im Strahlungshaushalt der Erdatmosphäre

Nachdem das Rätsel um die Zusammensetzung der Aerosolpartikel in der oberen Troposphäre im Einflussbereich des asiatischen Monsuns weitgehend gelöst ist, stellt sich die Frage nach ihrer möglichen Bedeutung. Die in der Einführung genannten negativen Folgen des Feinstaubes auf die menschliche Gesundheit sind in diesen Höhen offensichtlich nicht relevant.

Jedoch spielen Aerosolpartikel eine kaum zu überschätzende Rolle bei atmosphärischen Prozessen [8]. Neben ihrem Einfluss auf die Zusammensetzung der Atmosphäre infolge von heterogenen chemischen Reaktionen [17] sind Aerosole im Strahlungshaushalt der Erde und damit auch bei Fragen des Klimawandels von großer Bedeutung. Sie stellen einen der größten Unsicherheitsfaktoren in den Klimawissenschaften dar [18]. Einer der deutlichsten Aerosoleffekte in der unteren Atmosphäre ist das globale ‚dimming‘, das heißt die Abschwächung der solaren Strahlung am Boden in den Jahren 1950-1980 durch die Luftverschmutzung und das darauffolgende ‚brightening‘ durch die vermehrten Luftreinhaltemaßnahmen.

Bei den Einflüssen von Aerosolpartikeln auf die Strahlungsbilanz der Atmosphäre unterscheidet man zwischen den direkten und den indirekten Effekten. Bei dem direkten Einfluss sind es die Aerosolpartikel selbst, die mit dem Strahlungsfeld wechselwirken. So streuen sie Sonnenstrahlung im sichtbaren Spektralbereich in den Weltraum zurück und erhöhen damit die Albedo der Erde was zu einer Abkühlung führt. Beispiele dafür sind globale Temperaturerniedrigungen infolge von starken Vulkanausbrüchen, zum Beispiel das ‚Jahr ohne Sommer‘ nach dem Ausbruch des Tambora 1815 oder der Ausbruch des Pinatubo 1991, der zu einer weltweiten Abkühlung von 0.5-1°C geführt hat. Hierbei ist es die erhöhte Konzentration von Schwefelsäuretröpfchen in der Stratosphäre, die für die Rückstreuung verantwortlich ist.

Bei den indirekten Effekten von Aerosolpartikeln auf den Strahlungshaushalt dreht es sich um deren Einfluss auf die Bildung und die Strahlungseigenschaften von Wolken. Aerosole sind die Nukleationskeime für die Entstehung von Wolken in der Atmosphäre und beeinflussen daher indirekt über ihre Anzahl, Größe und chemische Zusammensetzung deren mikrophysikalische Eigenschaften. Bei Wolken, die aus flüssigen Tröpfchen bestehen (sogenannten Flüssigwasserwolken), spielen flüssige Aerosolpartikel, die ‚cloud condensation nuclei (CCN)‘, auf denen bei Abkühlung der Wasserdampf aus der Luft kondensiert, die wesentliche Rolle. Sind beispielsweise mehr Kondensationskeime vorhanden, so kann dies zu kleineren Wolkentröpfchen und dadurch zu einer größeren Reflektivität der Wolke führen.

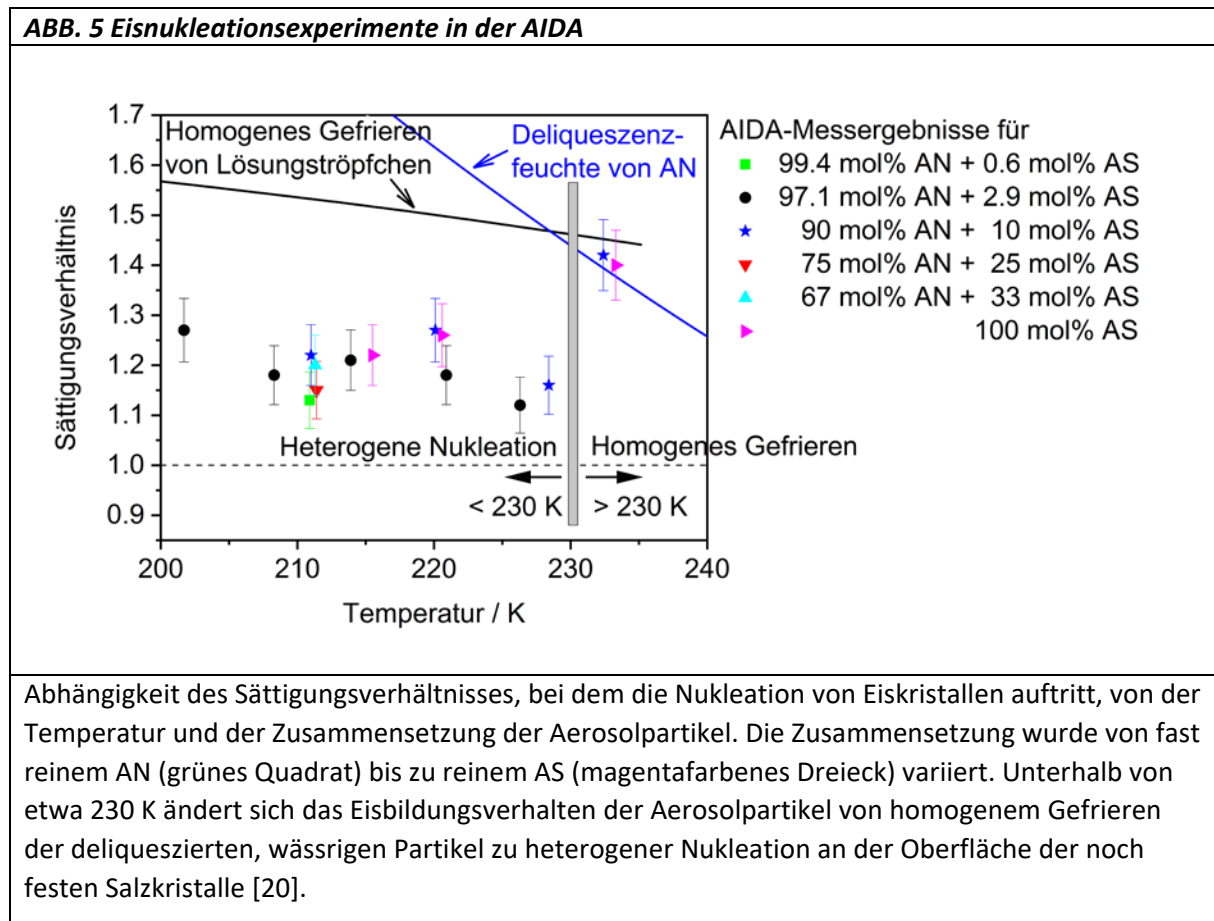
In der oberen Troposphäre bestehen die Wolken aufgrund der niedrigen Temperaturen im Wesentlichen aus Eiskristallen. Diese Art der Wolken wird als Zirren bezeichnet. Im Gegensatz zu Flüssigwasserwolken, die global eine Abkühlung bewirken, können Zirren auch erwärmend wirken. Dies erklärt sich dadurch, dass sie wegen ihrer oft kleinen optischen Dicke immer noch Sonnenstrahlung hindurchlassen, die die Erdoberfläche erwärmt. Gleichzeitig absorbieren sie die von der Erde abgestrahlte infrarote Wärmestrahlung. Durch ihr Vorkommen in großer Höhe und den dort herrschenden niedrigen Temperaturen, strahlen Zirren aber selbst deutlich weniger Energie in Form von Infrarotstrahlung in den Weltraum ab, was netto zu einer Erwärmung der Atmosphäre führt.

Trotz jahrzehntelanger Forschung ist der Einfluss von Aerosolpartikel auf die Eiskristallbildung immer noch einer der am wenigsten verstandenen Prozesse der Atmosphärenwissenschaften und somit eine der größten Fehlerquellen bei Klimarechnungen [18]. Bei der Bildung von Eispartikeln unterscheidet man zwischen homogenem Gefrieren und heterogener Nukleation. Bei der homogenen Eiskristallbildung gefrieren wässrige Lösungströpfchen, wie z.B. Schwefelsäurepartikel direkt. Dies geschieht allerdings erst bei hinreichend hoher Verdünnung der H₂SO₄-Tröpfchen und erfordert so sehr hohe Luftfeuchten mit Sättigungswerten von über 140%, d.h. bei

Wasserdampfpartialdrücken, die um mindestens einen Faktor 1.4 (dem Sättigungsverhältnis) über dem Sättigungsdampfdruck von Eis liegen. Bei niedrigeren Sättigungsverhältnissen, also höheren Temperaturen oder niedrigeren Wasserdampfkonzentrationen, bilden sich Eisteilchen durch heterogene Nukleation an der Oberfläche von festen Aerosolteilchen, sogenannten Eisnukleationskeimen. Typische Eisnukleationskeime sind etwa Mineralstaubkörner, aber auch Ruß, organische und biogene Partikel können die heterogene Nukleation von Eis bewirken.

Auch anorganische Salze wie Ammoniumsulfat und Natriumchlorid wurden in Laboruntersuchungen schon als sehr effektive Eiskeime nachgewiesen [19]. Allerdings hat man diese Partikel bisher noch nicht in größerem Ausmaß in der oberen Troposphäre gefunden. Wie steht es nun hinsichtlich der Nukleationsfähigkeit der Ammoniumnitratteilchen, die wir in diesen Höhen nachgewiesen haben und die sich während des Monsuns in einem großen Gebiet der Nordhemisphäre zu finden sind? Da man bisher davon ausgegangen ist, dass AN-Partikel in der Atmosphäre nicht in fester Form vorkommen, wurden sie auch nicht als mögliche Eisnukleationskeime in Erwägung gezogen. Diese Annahme musste mit dem Fund von festen AN Partikeln revidiert werden. Infolge dessen führten wir Laborexperimente in der AIDA-Kammer zu deren Eiskeimfähigkeit durch [20].

ABB. 5 Eisnukleationsexperimente in der AIDA



Wie oben schon erwähnt, konnten wir in der Aerosolkammer unter Zugabe von teils kleinsten Mengen Ammoniumsulfat (0.6 mol%) die AN-Tröpfchen zur Kristallisation bringen. Bei Temperaturen von über 230 K führte eine Erhöhung der relativen Feuchte zunächst zur Deliquescenz der Teilchen und Eiskristalle bildeten sich erst bei einem Sättigungsverhältnis von 1.45 durch das homogene

Gefrieren der wässrigen AN-Tröpfchen (Abbildung 5). Bei Temperaturen unterhalb von 230 K, wie sie für die obere Troposphäre typisch sind, beobachteten wir hingegen die heterogene Bildung von Eiskristallen an der Oberfläche der festen AN-Partikel bevor deren Deliqueszenzpunkt erreicht wurde. Die Eisnukleation trat schon bei Sättigungsverhältnissen von 1.13 ein, erforderte also deutlich geringere Umgebungsfeuchten als etwa das homogene Gefrieren von H₂SO₄-Tröpfchen. Die quantitative Auswertung der Labormessungen ergab, dass die Eiskeimfähigkeit der AN Partikel vergleichbar ist mit derjenigen von Mineralstaub, einem der effektivsten Eisnukleationskeime, die in der Atmosphäre vorhanden sind.

Im Höhenbereich der Zirren können sich solche Eisnukleationskeime unterschiedlich auswirken, da sie mit dem homogenen Gefrieren um den vorhandenen Wasserdampf konkurrieren. In einem aufsteigenden und damit sich abkühlenden Luftpaket kann es bei Anwesenheit von Eisnukleationskeimen zur Zirrenbildung und damit dem Aufbrauchen des Wasserdampfs kommen, bevor homogene Nukleation überhaupt möglich ist. Dies führt zu einer niedrigeren Eisteilchenkonzentration und Zirrenbildung in tieferen Höhen und damit zu einer Abschwächung der wärmenden Wirkung der Eiswolken. Auf der anderen Seite kann es durch die Zunahme von Eiskeimen in Gebieten, in denen schon heterogene Eisnukleation auftritt, zu einer Erhöhung der Teilchenzahldichten kommen. Dies sind Beispiele von Prozessen, die zudem stark von der aktuellen meteorologischen und mikrophysikalischen Situation bestimmt werden. Hierzu zählen die vertikale Windgeschwindigkeit, die Temperatur und Feuchte, und natürlich die Konzentration und Effektivität der Eisnukleationskeime.

Um die komplexen Zusammenhänge dieser Aerosole im Wetter- und Klimasystem zu verstehen, ist es nötig, sie in aufwändige atmosphärische Simulationsmodelle zu integrieren. Gerade die absehbare weitere Zunahme der Anwendung von Düngemitteln zur Ernährung der wachsenden Bevölkerung wird zusammen mit dem Anstieg der Temperaturen zu erhöhten Ammoniakemissionen führen. Unsere Messungen von Satelliten, von Flugzeugen und in Simulationskammern bilden eine Grundlage zur Vorhersage der Auswirkungen dieser Veränderungen in der oberen Troposphäre – einem Höhenbereich der besonders wichtig für den Strahlungshaushalt unserer Atmosphäre ist.

Was man wissen muss

- Jedes Jahr bildet sich während der Zeit des asiatischen Monsuns eine Aerosolschicht in der oberen Troposphäre in 13-18 km Höhe, die von Ostasien bis über das östliche Mittelmeer reicht, die ATAL (Asian Tropopause Aerosol Layer).
- Die Partikel der ATAL bestehen zu einem wesentlichen Anteil aus Ammoniumnitrat in fester Phase.
- Der Ursprung dieser Partikel liegt in Emissionen von Ammoniakgas durch landwirtschaftliche Tätigkeit in Nordindien und Pakistan. NH_3 wird durch Konvektion während starker Gewitter in die oberen Luftschichten verbracht und neutralisiert vorhandene HNO_3 unter Bildung von Ammoniumnitrat
- Aufgrund ihrer guten Eiskeimfähigkeit können feste Ammoniumnitratpartikel die Bildung und mikrophysikalische Beschaffenheit von Zirren und somit das Klima beeinflussen.

Take-Home Message

- The ATAL (Asian Tropopause Aerosol Layer), a layer of aerosol particles at 13-18 km altitude, reaches from East Asia to the Eastern Mediterranean and is formed each year during the period of the Asian Monsoon.
- A large amount of the ATAL particles consists of solid ammonium nitrate.
- These particles have their origin in agricultural emissions of ammonia in Northern India and Pakistan. NH_3 is transported to high altitudes by strong convection during thunderstorms and neutralizes available HNO_3 to form ammonium nitrate.
- Due to their effective heterogeneous ice nucleation potential, the solid ammonium nitrate particles can affect the formation and radiative properties of cirrus clouds and, thus, have influence on climate.

Die Autoren

	<p>Michael Höpfner, Jahrgang 1964, studierte von 1985 bis 1991 Physik an der Universität Karlsruhe. Nach seiner Promotion 1994 und einem Forschungsaufenthalt am Istituto di Ricerca sulle Onde Elettromagnetiche in Florenz beschäftigte er sich mit der Auswertung und wissenschaftlichen Interpretation von Infrarot-Fernerkundungsbeobachtungen. Er habilitierte sich 2008 und ist jetzt Privatdozent und Leiter der Arbeitsgruppe Fernerkundung mit Flugzeugen und Ballons am Institut für Meteorologie und Klimaforschung des Karlsruher Instituts für Technologie.</p>
	<p>Stephan Borrmann, Jahrgang 1959, studierte 1977 bis 1984 Physik in Mainz. Nach seinem Diplom war er zwei Jahre in den USA zu experimentellen Forschungsarbeiten über die Turbulenz der marin-atmosphärischen Grenzschicht. Nach seiner Promotion 1991 in Mainz über holografische Messungen in Wolken war er erneut für zwei Jahre in den USA, um mit dem Höhenforschungsflugzeug ER-2 der NASA an der Erforschung der Ursachen des Ozonlochs mitzuarbeiten. Danach übernahm er die Leitung der Aerosolforschungsgruppe am Forschungszentrum Jülich, habilitierte sich 1999 in experimenteller Meteorologie, und wurde 2000 an die Johannes Gutenberg Universität als Professor für experimentelle und beobachtende Meteorologie, sowie als nebenamtlicher Direktor am Max Planck Institut für Chemie in Mainz berufen.</p>
	<p>Jörn Ungermann, Jahrgang 1976, studierte von 1996 bis 2001 Mathematik an der RWTH Aachen. Danach arbeitete er bis 2007 in den Philips Forschungslaboratorien an sicherheitsrelevanten Netzwerken in Automobilen. Er wechselte 2008 zum Forschungszentrum Jülich und promovierte 2011 an der Universität Wuppertal über tomographische Fernerkundungsmethoden. Seitdem beschäftigt er sich mit der Methodik und praktischen Auswertung von Infrarot-Fernerkundungsbeobachtungen.</p>
	<p>Robert Wagner, Jahrgang 1972, studierte von 1991 – 1997 Chemie an der Universität zu Köln. Nach seiner Promotion auf dem Gebiet der optischen Spektroskopie an matrixisolierten Molekülen arbeitet er seit 2001 als Wissenschaftler an der AIDA-Kammer am Institut für Meteorologie und Klimaforschung des Karlsruher Instituts für Technologie. Er ist der Autor von über 20 Publikationen auf dem Gebiet der Infrarotspektroskopie von Aerosolpartikeln und deren Eisnukleationseigenschaften.</p>

- [1] P. J. Fischer und F. E. Kühn, *Chem. Unserer Zeit* **2019**, *53*, 112–124, DOI: 10.1002/ciuz.201800848.
- [2] J. H. Seinfeld und S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3. Aufl., Wiley, s.l., **2016**.
- [3] J. N. Galloway, F. J. Dentener, D. G. Capone, E. W. Boyer, R. W. Howarth, S. P. Seitzinger, G. P. Asner, C. C. Cleveland, P. A. Green, E. A. Holland, D. M. Karl, A. F. Michaels, J. H. Porter, A. R. Townsend und C. J. Vosmarty, *Biogeochemistry* **2004**, *70*, 153–226, DOI: 10.1007/s10533-004-0370-0.
- [4] J. X. Warner, Z. Wei, L. L. Strow, R. R. Dickerson und J. B. Nowak, *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, *16*, 5467–5479, DOI: 10.5194/acp-16-5467-2016.
- [5] M. A. Sutton, S. Reis, S. N. Riddick, U. Dragosits, E. Nemitz, M. R. Theobald, Y. S. Tang, C. F. Braban, M. Vieno, A. J. Dore, R. F. Mitchell, S. Wanless, F. Daunt, D. Fowler, T. D. Blackall, C. Milford, C. R. Flechard, B. Loubet, R. Massad, P. Cellier, E. Personne, P. F. Coheur, L. Clarisse, M. van Damme, Y. Ngadi, C. Clerbaux, C. A. Skjøth, C. Geels, O. Hertel, R. J. Wichink Kruit, R. W. Pinder, J. O. Bash, J. T. Walker, D. Simpson, L. Horváth, T. H. Misselbrook, A. Bleeker, F. Dentener und W. de Vries, *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences* **2013**, *368*, 20130166, DOI: 10.1098/rstb.2013.0166.
- [6] W. de Vries, J. Kros, C. Kroeze und S. P. SEITZINGER, *Current Opinion in Environmental Sustainability* **2013**, *5*, 392–402, DOI: 10.1016/j.cosust.2013.07.004.
- [7] P. Bruckmann und T. Eikmann, *Chem. Unserer Zeit* **2007**, *41*, 248–253, DOI: 10.1002/ciuz.200700419.
- [8] J. Schnelle-Kreis, M. Sklorz, H. Herrmann und R. Zimmermann, *Chem. Unserer Zeit* **2007**, *41*, 220–230, DOI: 10.1002/ciuz.200700414.
- [9] S. Kremser, L. W. Thomason, M. von Hobe, M. Hermann, T. Deshler, C. Timmreck, M. Toohey, A. Stenke, J. P. Schwarz, R. Weigel, S. Fueglistaler, F. J. Prata, J.-P. Vernier, H. Schlager, J. E. Barnes, J.-C. Antuña-Marrero, D. Fairlie, M. Palm, E. Mahieu, J. Notholt, M. Rex, C. Bingen, F. Vanhellemont, A. Bourassa, J. M. C. Plane, D. Klocke, S. A. Carn, L. Clarisse, T. Trickl, R. Neely, A. D. James, L. Rieger, J. C. Wilson und B. Meland, *Rev. Geophys.* **2016**, *54*, 278–335, DOI: 10.1002/2015RG000511.
- [10] J.-P. Vernier, L. W. Thomason und J. Kar, *Geophys. Res. Lett.* **2011**, *38*, n/a-n/a, DOI: 10.1029/2010GL046614.
- [11] M. Höpfner, J. Ungermann, S. Borrmann, R. Wagner, R. Spang, M. Riese, G. Stiller, O. Appel, A. M. Batenburg, S. Bucci, F. Cairo, A. Dragoneas, F. Friedl-Vallon, A. Hünig, S. Johansson, L. Krasauskas, B. Legras, T. Leisner, C. Mahnke, O. Möhler, S. Molleker, R. Müller, T. Neubert, J. Orphal, P. Preusse, M. Rex, H. Saathoff, F. Stroh, R. Weigel und I. Wohltmann, *Nature Geosci* **2019**, *12*, 608–612, DOI: 10.1038/s41561-019-0385-8.
- [12] M. Höpfner, R. Volkamer, U. Grabowski, M. Grutter, J. Orphal, G. Stiller, T. von Clarmann und G. Wetzell, *Atmos. Chem. Phys.* **2016**, *16*, 14357–14369, DOI: 10.5194/acp-16-14357-2016.
- [13] M. Brands, M. Kamphus, T. Böttger, J. Schneider, F. Drewnick, A. Roth, J. Curtius, C. Voigt, A. Borbon, M. Beekmann, A. Bourdon, T. Perrin und S. Borrmann, *Aerosol Science and Technology* **2011**, *45*, 46–64, DOI: 10.1080/02786826.2010.517813.
- [14] F. Drewnick, S. S. Hings, P. DeCarlo, J. T. Jayne, M. Gonin, K. Fuhrer, S. Weimer, J. L. Jimenez, K. L. Demerjian, S. Borrmann und D. R. Worsnop, *Aerosol Science and Technology* **2005**, *39*, 637–658, DOI: 10.1080/02786820500182040.
- [15] S. Metzger, *J. Geophys. Res.* **2002**, *107*, 13,791, DOI: 10.1029/2001JD001103.
- [16] C. Ge, C. Zhu, J. S. Francisco, X. C. Zeng und J. Wang, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2018**, DOI: 10.1073/pnas.1719949115.
- [17] T. Hoffmann, C. Zetzsch und M. J. Rossi, *Chem. Unserer Zeit* **2007**, *41*, 232–246, DOI: 10.1002/ciuz.200700417.

- [18] O. Boucher, D. Randall, P. Artaxo, C. Bretherton und G. Feingold, in: *Climate change 2013* (Hrsg.: T. Stocker), Cambridge University Press, Cambridge, **2014**, 571–658.
- [19] J. P. D. Abbatt, S. Benz, D. J. Cziczo, Z. Kanji, U. Lohmann und O. Möhler, *Science (New York, N.Y.)* **2006**, 313, 1770–1773, DOI: 10.1126/science.1129726.
- [20] R. Wagner, B. Bertozzi, M. Höpfner, K. Höhler, O. Möhler, H. Saathoff und T. Leisner, *J. Geophys. Res.* **2020**, 125, e2019JD032248, DOI: 10.1029/2019JD032248.