

Prozessstudien zur Bildung von salpetriger Säure in der Troposphäre mittels numerischer Simulationen

B. Vogel, H. Vogel, IMK

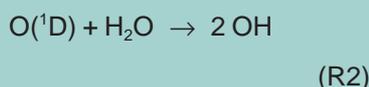
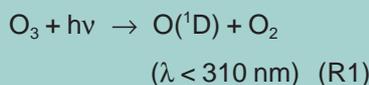
Die Bedeutung der salpetrigen Säure für die chemische Zusammensetzung der Troposphäre

Eine Vielzahl von gas- und partikelförmigen Spurenstoffen gelangt aus natürlichen und anthropogenen Quellen in die Atmosphäre. Dort werden sie dann mit der vorherrschenden Strömung verfrachtet, durch turbulente Diffusion verdünnt und mit anderen Luftbestandteilen vermischt. Gleichzeitig werden die Spurenstoffe durch chemische Reaktionen umgewandelt und abgebaut. Da die Quantifizierung der Wechselwirkung zwischen diesen physikalischen und chemischen Prozessen durch Feldmessungen na-

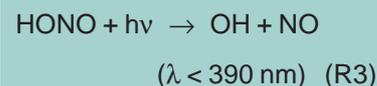
hezu unmöglich ist, kommt der numerischen Modellierung auf diesem Gebiet eine bedeutende Rolle zu. Auf der anderen Seite ist die Modellierung auf Messungen im Labor und auf Beobachtungsdaten in der Atmosphäre angewiesen.

Der chemische Abbau der gasförmigen Spurenstoffe in der Atmosphäre erfolgt fast ausschließlich durch das Hydroxylradikal (OH). Seine Konzentration ist zwar extrem niedrig (~0.01 ppt entsprechend ~1 OH auf 10^{14} Luftmoleküle), sie kontrolliert aber die Lebensdauer der meisten Spurenstoffe in der Atmosphäre. Folglich hat die OH-Konzentration auch einen entscheidenden Einfluss darauf, wie weit ein Stoff in der Atmosphäre transportiert wird. Folgeprodukte der Reaktionen sind z.B. Photooxidantien wie Ozon, aber auch wasserlösliche Stoffe wie beispielsweise HNO_3 und H_2SO_4 , die vom Regen aus der Atmosphäre ausgewaschen werden können. Aus diesem Grund ist es von großer Bedeutung, die Quellen des OH-Radikals zu kennen.

Die wichtigste Bildungsreaktion von OH in der reinen Atmosphäre ist die Photolyse von Ozon:



Eine weitere Reaktion, die in verunreinigter Luft zur Bildung des Hydroxylradikals führt, ist die Photolyse der salpetrigen Säure (HONO):



Um die OH-Produktion durch die Reaktion R3 modellieren zu können, muss man die Quellen der salpetrigen Säure kennen. Die einzige Gasphasenreaktion, die nennenswert zur HONO-Produktion beiträgt, ist die Reaktion von OH mit Stickstoffmonoxid (NO):



Bodennahe Messungen von HONO in der Atmosphäre zeigen, dass die maximalen Konzentrationen in den Nachtstunden auftreten, obwohl die OH-Konzentrationen in diesem Zeitraum nahe Null sind. Es muss daher in der Atmosphäre noch andere HONO-Quellen geben. Eine davon ist die direkte HONO-Emission durch den KFZ-Verkehr, die nach Messungen in einem Tunnel etwa 0,8 % der NO_x -Emission ausmacht [1]. In zahlreichen Laboruntersuchungen wurde ferner gefunden, dass NO_2 an Oberflächen (z.B. an Aerosolpartikeln, oder am Boden) langsam in HONO umgewandelt wird. Schließlich wird auch über eine heterogene photochemische Quelle von HONO diskutiert, die aber bisher nicht durch Messungen quantifiziert werden konnte. Bezüglich aller Quellen existieren noch erhebliche Wissenslücken, vor allem hinsichtlich der Übertragbarkeit auf reale Bedingungen. Daher wurden am meteorologischen Messmast des Forschungszentrums (Abb. 1) Vertikalprofile der HONO-Konzentration zwischen 10 und 190 m über Grund und weitere für die HONO



Abb. 1: Der 200 Meter hohe Messmast des Forschungszentrums. Das kleine Bild zeigt einen Mitarbeiter der Gesamthochschule Wuppertal mit einem Teil der Messgeräte, die auf dem Dach des Mast-Aufzugs installiert waren.

Bildung relevante Größen gemessen. Ergänzend dazu wurden Modellsimulationen durchgeführt.

Die Messungen

Die Messungen fanden vom 17. - 19. Oktober 2001 unter Beteiligung der Gesamthochschule Wuppertal [2] statt. Die Bestimmung von HONO-Konzentrationen in der Atmosphäre war bisher mit extremem Aufwand verbunden und nur mit sehr schlechtem zeitlichen Auflösungsvermögen möglich. Um Vertikalprofile am Messmast des Forschungszentrums zu erhalten, kam ein in Wuppertal neu entwickeltes HONO-Messgerät zum Einsatz [3,4], das eine zeitliche Auflösung von 5 min und eine Nachweisgrenze von 2 ppt entsprechend 2 Teilen HONO in 10¹² Teilen Luft hat. Zusätzlich wurden NO, NO₂ und die Aerosol-Größenverteilung gemessen. Außerdem werden am Messmast ständig Temperatur, Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Feuchte und Turbulenz in

verschiedenen Höhen erfasst. Die Geräte zur Messung der Spurengase HONO, NO, NO₂ und der Aerosol-Größenverteilung wurden auf dem Dach des Mast-Aufzugs installiert. Vertikalprofile wurden erhalten, indem der Aufzug in verschiedenen Höhen jeweils 15 Minuten angehalten wurde. Bisher existieren weltweit keine vergleichbaren Messungen,

Die Modellierung

Um die Bedeutung der verschiedenen Quellen für das HONO-Budget abzuschätzen, wurden die in Abb. 2 schematisch dargestellten Prozesse in die eindimensionale Version des Chemie-Transport-Modells KAMM/DRAIS [5, 6] integriert. Mit Hilfe von Modellsimulationen sollten folgende Fragen beantwortet werden:

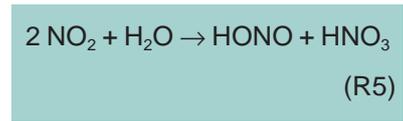
- Welchen Beitrag zur HONO-Bildung liefern die einzelnen Prozesse?

- Welchen Anteil hat die HONO-Photolyse an der OH-Produktion?

Die den Simulationen zu Grunde liegenden meteorologischen Bedingungen entsprechen dem Zeitraum 18 - 19. Oktober 2001, die zeitlich variierenden Emissionen der beteiligten Spurenstoffe entsprechen den Gegebenheiten der Umgebung des Forschungszentrums.

Die einzelnen HONO-Quellen werden im Modell wie folgt behandelt:

Direkte Emissionen durch den KFZ-Verkehr werden proportional zu den NO_x-Emissionen vorgegeben. Die heterogene Produktion von HONO,



wird als Reaktion erster Ordnung an Oberflächen parametrisiert. Dabei werden Ergebnisse aus der o.g. Tunnelstudie zugrunde gelegt

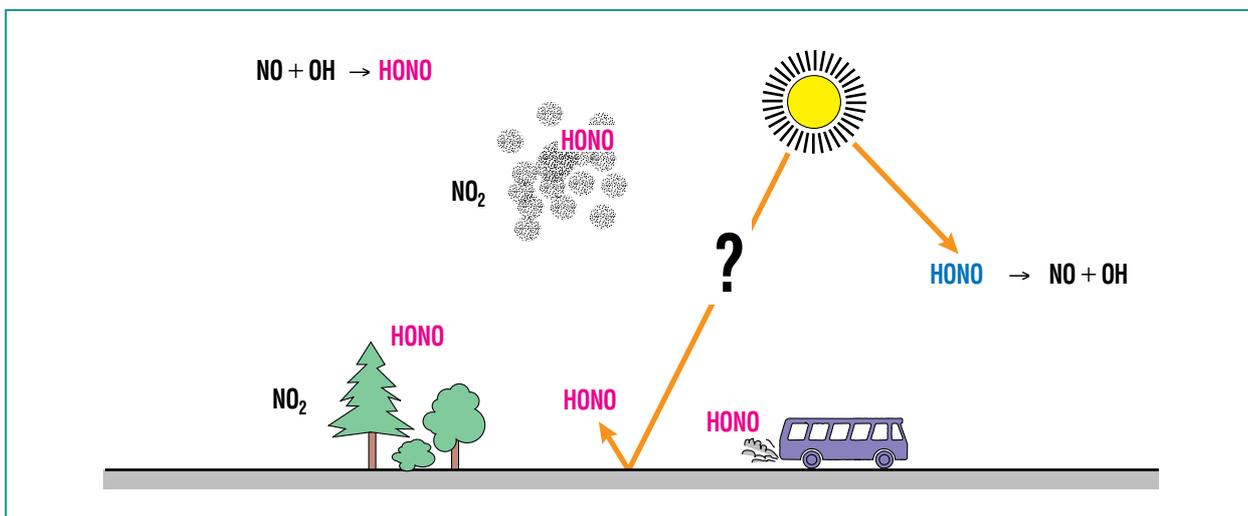


Abb. 2: Die wichtigsten in der Atmosphäre ablaufenden Prozesse, die an der Bildung von HONO beteiligt sind. Das Fragezeichen kennzeichnet die postulierte heterogene photochemische Reaktion.

[6]. Reaktion R5 kann an den im Modell simulierten Aerosolpartikeln in der Atmosphäre und an der Erdoberfläche selbst ablaufen.

Die Abb. 3 zeigt den simulierten zeitlichen Verlauf der HONO-Konzentration in Bodennähe im Vergleich zu den Beobachtungen, wenn nur die HONO-Reaktionen R3 und R4 berücksichtigt werden. Es zeigt sich, dass während des gesamten Tages das Berechnete deutlich unter dem Beobachteten liegt. Wie bereits vermutet, stellen sich in den Nachtstunden im Vergleich zu den Beobachtungen viel zu geringe HONO-Konzentrationen ein.

Bei Wiederholung der Simulation unter zusätzlicher Berücksichtigung der direkten HONO-Emissionen aus dem Kraftfahrzeugverkehr und der heterogenen Reaktionen an Oberflächen erhält man den in Abb. 4 dargestellten zeitlichen Verlauf. Die nächtlichen Verhältnisse werden vom Modell jetzt deutlich besser wiedergegeben, wenn man berücksichtigt, dass dem gemessenen Konzentrationsverlauf starke Schwankungen durch Turbulenz überlagert sind, die das Modell nicht im Detail beschreibt. Tagsüber dagegen sind die Unterschiede zwischen Messung und Rechnung unverändert. Zusätzliche Simulationen, deren Ergebnisse hier nicht dokumentiert sind, zeigen, dass der Beitrag der heterogenen Reaktion R5 an Aerosolpartikeln zur HONO-Bildung vernachlässigbar klein ist, und dass die direkten Emissionen von HONO durch den KFZ-Verkehr und die heterogene Reaktion R5 am unteren Rand der Atmosphäre zu etwa

gleichen Anteilen an der HONO-Bildung beteiligt sind.

Ein Vergleich von Messung und Rechnung für die Tagesstunden

zeigt, dass das Modell die HONO-Konzentrationen noch immer um etwa 30 % unterschätzt. Es wurde daher eine „photochemische“ HONO-Quelle berücksichtigt.

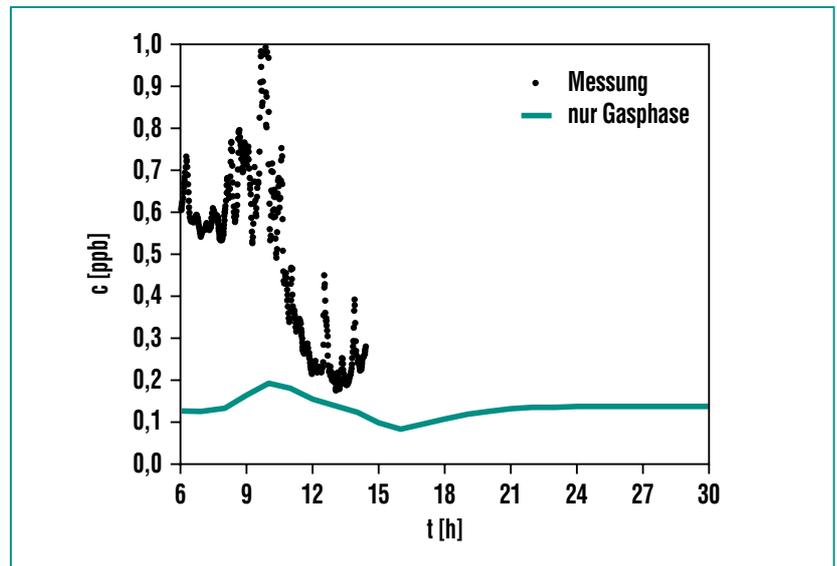


Abb. 3: Tagesgang der HONO-Konzentration. Die Punkte zeigen die Messungen, die grüne Kurve kennzeichnet den simulierten Verlauf, bei dem nur Gasphasenreaktionen berücksichtigt wurden.

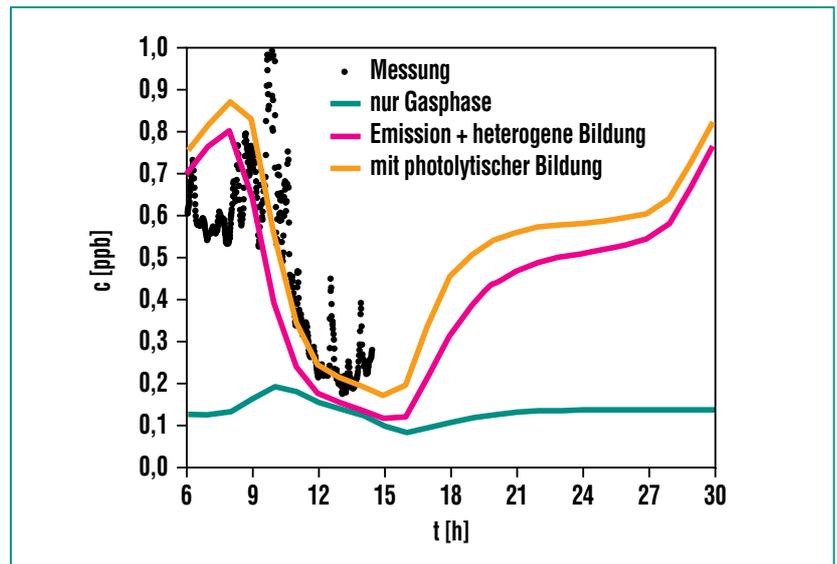


Abb. 4: Wie Abb. 3 – Die rote Kurve zeigt die Ergebnisse bei Berücksichtigung der direkten Emissionen von HONO durch den KFZ-Verkehr und der heterogenen Reaktionen an der Erdoberfläche sowie am Aerosol. Die orangefarbene Kurve zeigt das Ergebnis für den Fall, dass zusätzlich eine photochemische Quelle vorgegeben wird.

Dies geschieht im numerischen Modell durch die Vorgabe einer HONO-Emission am Erdboden, die proportional zur Sonneneinstrahlung ist. Erst bei Berücksichtigung dieser hypothetischen Quelle erreichen die simulierten HONO-Konzentrationen am Tage die Werte der Beobachtungen. Stellt man die fiktive photochemische Bildung den direkten Emissionen durch den KFZ-Verkehr gegenüber, ergibt sich, dass die photochemische Quelle 25mal stärker sein muss.

Diese Aussagen werden zusätzlich untermauert, wenn man den vertikalen Verlauf der HONO-Konzentration am Messmast des Forschungszentrums betrachtet. In Abb. 5 sind die gemessenen und simulierten HONO-Konzentrationen für einen Zeitraum zwischen 19 und 24 Uhr am 18. Oktober

2001 aufgetragen. Die Tatsache, dass die gemessenen HONO-Maximalwerte direkt am Boden auftreten und die Konzentrationen mit der Höhe deutlich abnehmen, untermauert die Aussage, dass HONO an der Erdoberfläche gebildet wird. Man könnte vermuten, dass die raschere Konzentrationsabnahme im Modell durch eine Unterschätzung der HONO-Bildung am Aerosol verursacht wird. Das lässt sich aber ausschließen, da dies eine um Zehnerpotenzen größere Oberfläche des Aerosols voraussetzen würde als tatsächlich gemessen und simuliert wurde. Es gibt vielmehr Hinweise darauf, dass vertikale Austauschprozesse von der verwendeten eindimensionalen Modellversion nicht hinreichend erfasst wurden.

Nun wurde der Frage nachgegangen, welchen Anteil die Photolyse von Ozon beziehungsweise die Photolyse von HONO an der OH-Bildung haben. Es zeigt sich, dass für die Bedingungen wie sie während der Messkampagne vorlagen, d.h. sehr niedrige Ozonkonzentrationen und niedrige Feuchte, die Photolyse von HONO in Bodennähe die dominierende OH-Quelle ist. Zusätzlich durchgeführte Rechnungen für sommerliche Bedingungen mit hohen Ozonkonzentrationen und hoher Feuchte zeigen ein anderes Bild (Abb. 6). Hier findet man zwar immer noch einen hohen Anteil der HONO-Photolyse R3 an der

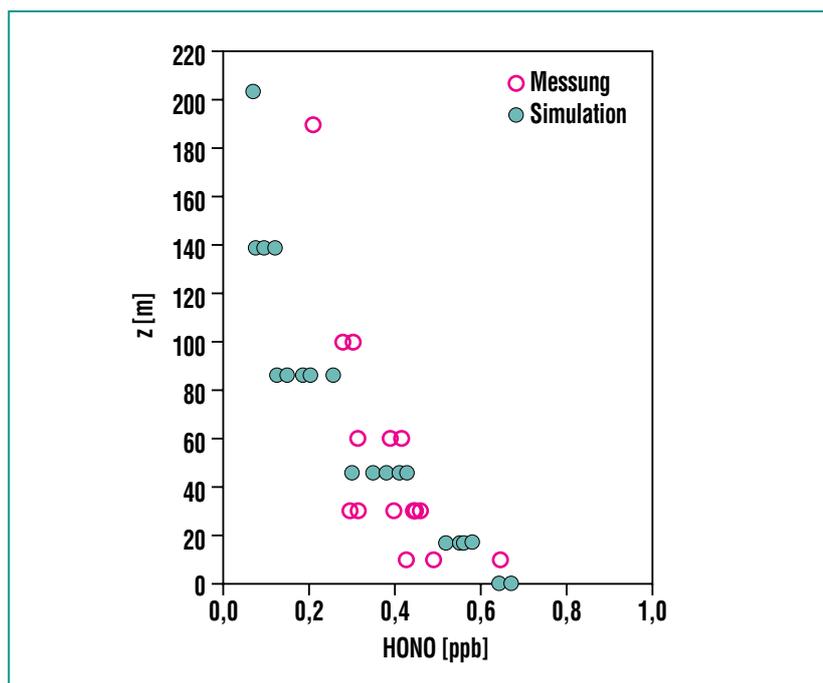


Abb. 5: Gemessene und mit dem vollständigen HONO-Bildungs- und Verlustmechanismus simulierte Vertikalprofile der HONO-Konzentration am 18. Oktober 2001 zwischen 19 und 24 Uhr.

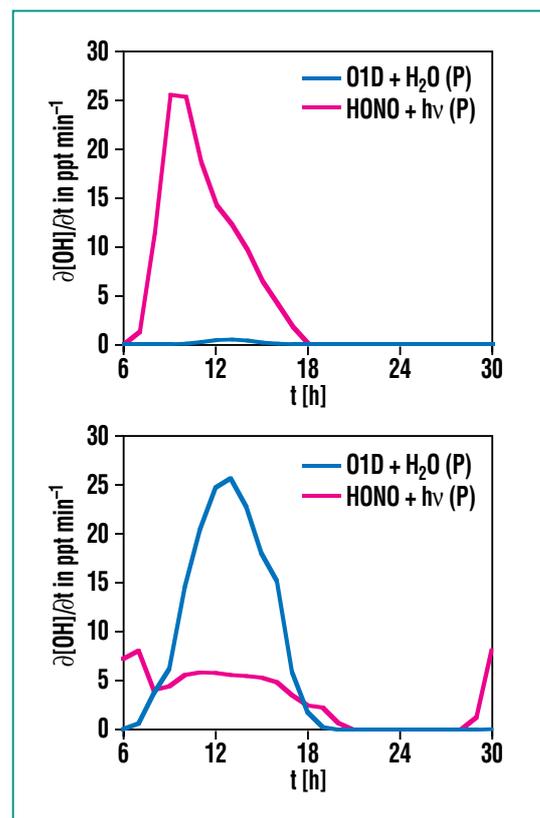


Abb. 6: Simulierter Tagesgang der OH-Produktionsrate $\partial[\text{OH}]/\partial t$ für die Reaktionen R2 und R3 für den 18. Oktober 2001 (oben) und einen typischen Sommertag (unten).

OH-Produktion in den Morgenstunden, jedoch einen deutlich geringeren Beitrag während des Tages. Trotz höherer Einstrahlung ist die Produktion durch die HONO-Photolyse geringer als am Oktobertag. Das liegt daran, dass auch die Entwicklung der Grenzschicht bei der sommerlichen Lage anders verläuft, mit deutlich größeren Grenzschichthöhen und damit verbunden verstärktem vertikalen Austausch und somit niedrigeren Konzentrationen in der bodennächsten Modellschicht.

Zusammenfassung

Das OH-Radikal sorgt wegen seiner extrem hohen Reaktivität für die Selbstreinigung der Atmosphäre von natürlichen und anthropogenen Spurengasen. Daher ist es von großer Wichtigkeit, die Produktionsprozesse des OH-Radikals in numerischen Modellen der Atmosphäre richtig zu beschreiben. Eine der möglichen OH-Quellen ist die Photolyse von gasförmiger salpetriger Säure

(HONO). Am meteorologischen Mast im Forschungszentrum Karlsruhe wurden erstmalig Vertikalprofile von HONO gemessen und dazu begleitend Modellsimulationen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass während der Nacht heterogene Bildungsprozesse am Boden sowie direkte HONO-Emissionen durch den KFZ-Verkehr den Hauptbeitrag zur HONO-Konzentration liefern, während heterogene Reaktionen an Aerosolen eine untergeordnete Rolle spielen. Die am Tage beobachteten HONO-Konzentrationen können mit dem Modell nur simuliert werden, wenn zusätzlich eine fiktive photochemische HONO-Quelle berücksichtigt wird. Der Anteil der HONO-Photolyse an der OH-Produktion ist für den Oktobertag dominierend, dagegen bei sommerlichen Situationen nur in den Morgenstunden bedeutend. Zu klären bleibt, ob eine photochemische Quelle für HONO tatsächlich existiert und ob Abweichungen zwischen Messung und Simulation in größerer Höhe wie

vermutet auf Transportvorgänge zurückzuführen sind. Die hier vorgestellte Untersuchung zeigt, wie in der Atmosphärenforschung das Zusammenspiel zwischen Feldmessungen und numerischen Simulationen zur Klärung wissenschaftlicher Fragestellungen beitragen kann.

Literatur

- [1] R. Kurtenbach, K.H. Becker, J. A. G. Gomes, J. Kleffmann, J.C. Lörzer, M. Spittler, P. Wiesen, R. Ackermann, A. Geyer, U. Platt, *Atmos. Environ.*, 35, 3385-3394, 2001.
- [2] J. Kleffmann, R. Kurtenbach, J. Lörzer, P. Wiesen, N. Kalthoff, B. Vogel, H. Vogel, *submitted to Atmos. Environ.*, 2002.
- [3] J. Heland, J. Kleffmann, R. Kurtenbach, P. Wiesen, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3207-3212, 2001.
- [4] J. Kleffmann, J. Heland, R. Kurtenbach, J. Lörzer, P. Wiesen, *submitted to Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2002.
- [5] B. Vogel, H. Vogel, J. Kleffmann, R. Kurtenbach, *submitted to Atmos. Environ.*, 2002.
- [6] N. Riemer, *Wiss. Ber. Inst. Meteorol. Klimaforsch. der Univ. Karlsruhe*, 29, (2002).