

Einleitung

Das spektrale Luftpaketmodell SPACCIM (Spectral Aerosol Cloud Chemistry Interaction Model; Wolke et al., 2005) ist angewendet worden, um die troposphärische physiko-chemische Multiphasenprozessierung von deliqueszenten Aerosolpartikeln und Spurengasen zu untersuchen. Die Prozessstudien waren fokussiert auf die Wirkung der Multiphasenchemie auf das troposphärische Oxidationsbudget, sowie die daraus resultierenden Effekte auf die Konzentrationen organischer Gasphasensubstanzen, auf die Flüssigphasenoxidation organischer Verbindungen und auf die größenauflösende Prozessierung der Aerosolpartikelmasse. Das Modell SPACCIM beinhaltet neben einem komplexen Multiphasenchemiemodell ein detailliertes Mikrophysik-Modell (Simmel et al., 2005), was eine detaillierte Beschreibung der Multiphasenprozessierung erlaubt. Der verwendete Multiphasenchemiemechanismus mit mehr als 1100 Reaktionen besteht aus dem Gasphasenmechanismus RACM-MIM2ext (extended Regional Atmospheric Chemistry Model + Mainz Isoprene Mechanism2; Karl et al., 2006) und dem Flüssigphasenmechanismus CAPRAM3.0i (Herrmann et al., 2005). Der Phasentransfer löslicher Verbindungen in die Wolkentropfen und deliqueszenten Aerosolpartikel ist nach dem Ansatz von Schwartz (1986) im Modell implementiert. Die Simulationen wurden mit einem realistischeren meteorologischen Modellszenario mit nicht permanenten Wolkenpassagen durchgeführt. Die entsprechenden charakteristischen Wolken- und wolkenfreien Zeitperioden beruhen dabei auf globalen Berechnungen von Pruppacher und Jaenicke (1995). Zwischen den acht Wolkenperioden werden dabei die Aerosolpartikel als gut gelöst bei etwa 90 % relativer Luftfeuchtigkeit behandelt. Das Modell wurde basierend auf den Aerosoldaten von Poppe et al. (2001) für drei verschiedene atmosphärische Szenarien (urban; remote; marine) initialisiert. Über die gesamte Simulationszeit von 4.5 Tagen werden Emissionen und Depositionen im Modell berücksichtigt. Die Modellrechnungen wurden sowohl mit als auch ohne Flüssigphasenchemieinteraktionen (Akronym: woCloud) durchgeführt, um die Wirkung der Flüssigphasenchemie insbesondere auf das troposphärische Oxidationsbudget und dessen Folgen zu charakterisieren. Neben den Untersuchungen zur Oxidationskapazität standen auch Studien zu Oxidationswegen organischer Verbindungen im Fokus der Modellstudien. Hierzu wurden zeit- und größenauflösende Quellen und Senkenuntersuchungen wichtiger troposphärischer Oxidantien und organischer Spezies durchgeführt.

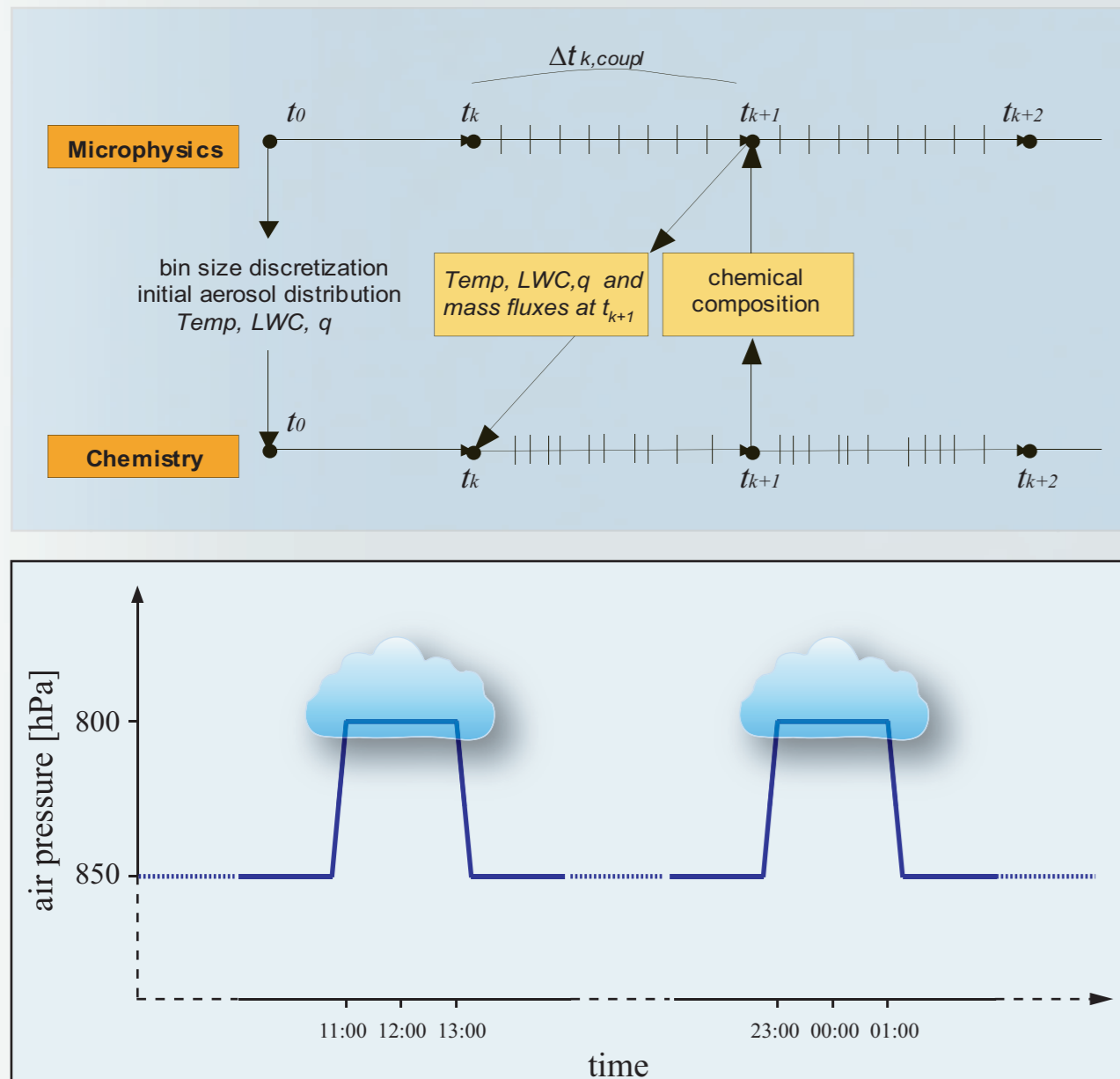


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Mikrophysik-Multiphasenchemie-Modellkopplung (oben) und des meteorologischen Modellszenarios (unten).

Ergebnisse und Diskussion

Radikalische Oxidantien

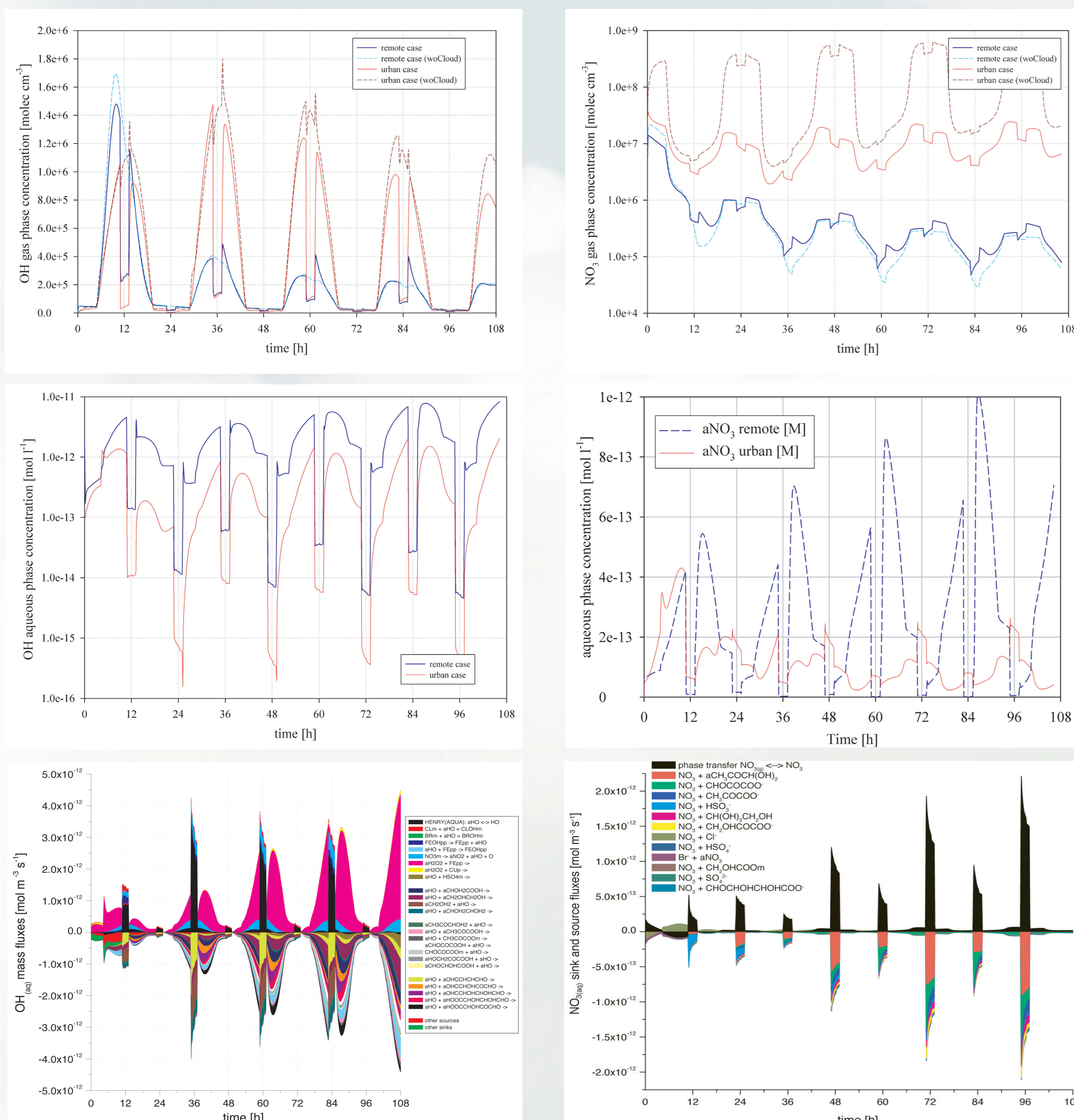


Abbildung 2: Konzentrationen in der Gasphase (oben) und Flüssigphase (mitte) unter urbanen sowie remote Bedingungen für das OH und NO₃-Radikal. Chemische Analyse der wichtigsten Quellen und Senkenprozesse in mol m⁻³ s⁻¹ in der Flüssigphase für die beiden radikalischen Oxidantien unter urbanen Bedingungen (unten).

Nicht-Radikalische Oxidantien

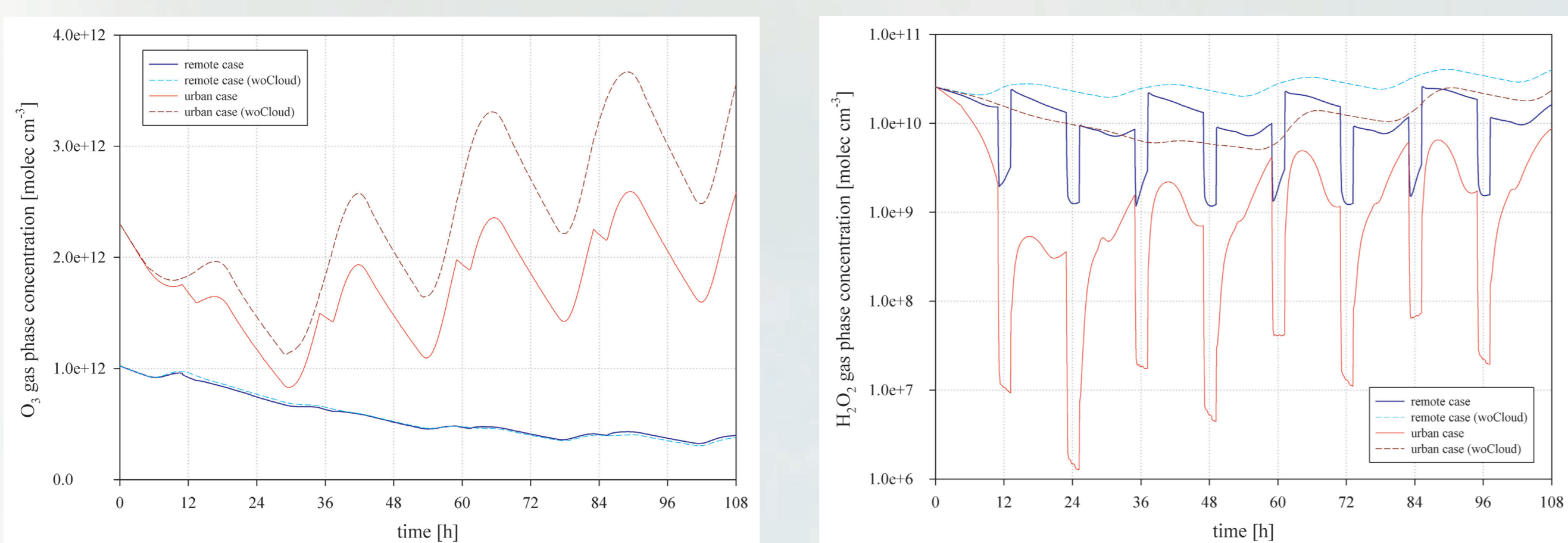


Abbildung 2: Modellierte Gasphasenkonzentrationen [molec. cm⁻³] von Ozon (links) und H₂O₂ (rechts) mit und ohne Flüssigphasenchemieinteraktion unter urbanen sowie remote Bedingungen.

Organische Multiphasenchemie

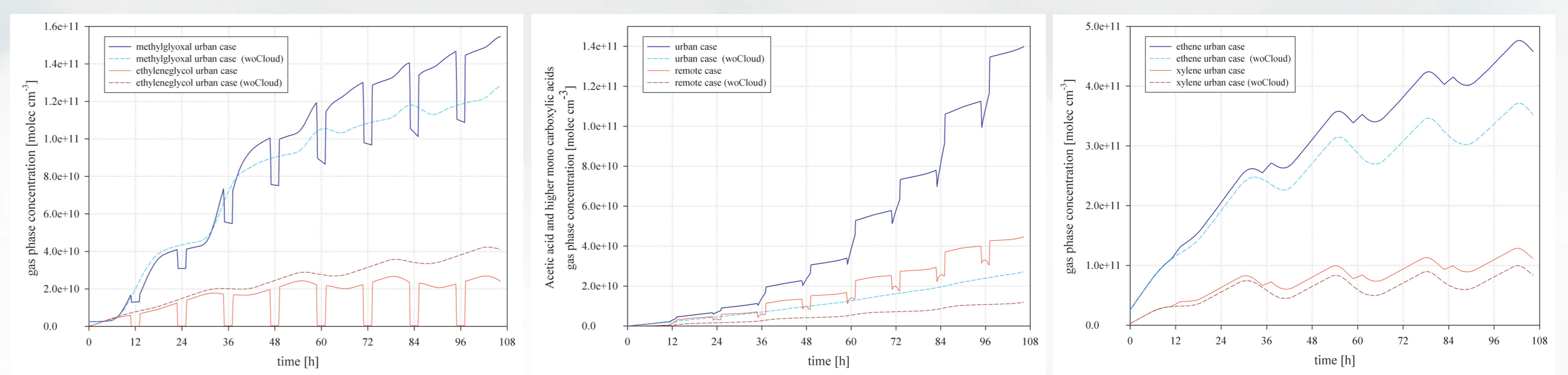


Abbildung 3: Modellierte Gasphasenkonzentrationen [molec. cm⁻³] mit und ohne Flüssigphasenchemieinteraktion von Methylglyoxal/Ethylen Glykol (links) sowie Xylen/Ethen (rechts) unter urbanen Bedingungen und der Essigsäure unter urbanen sowie remote Bedingungen (mitte).

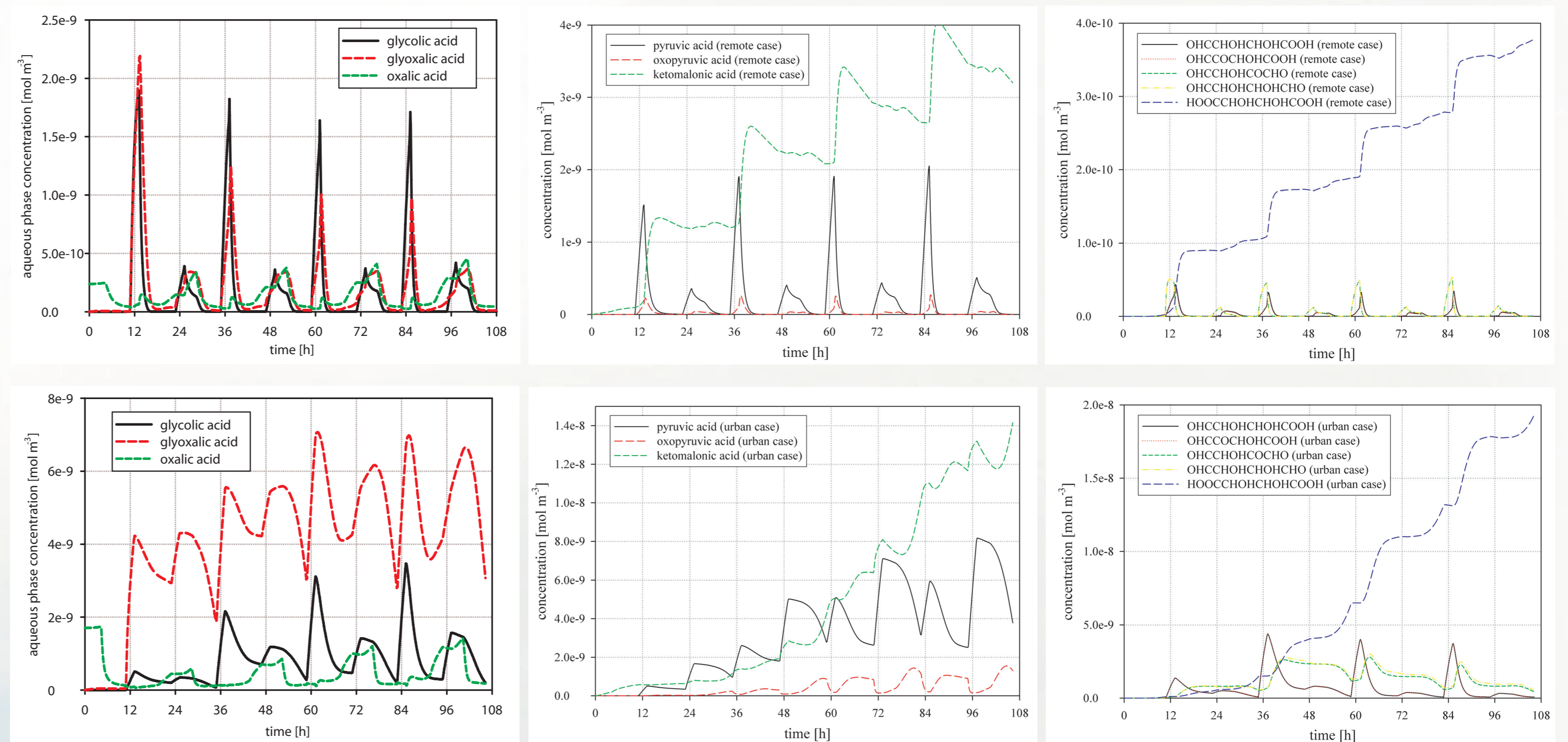


Abbildung 4: Modellierte Flüssigphasenkonzentrationen [mol m⁻³] der wichtigsten C₂ (links), C₃ (mitte) und C₄ (rechts) Oxidationsprodukte unter urbanen (unten) sowie remote (oben) Bedingungen.

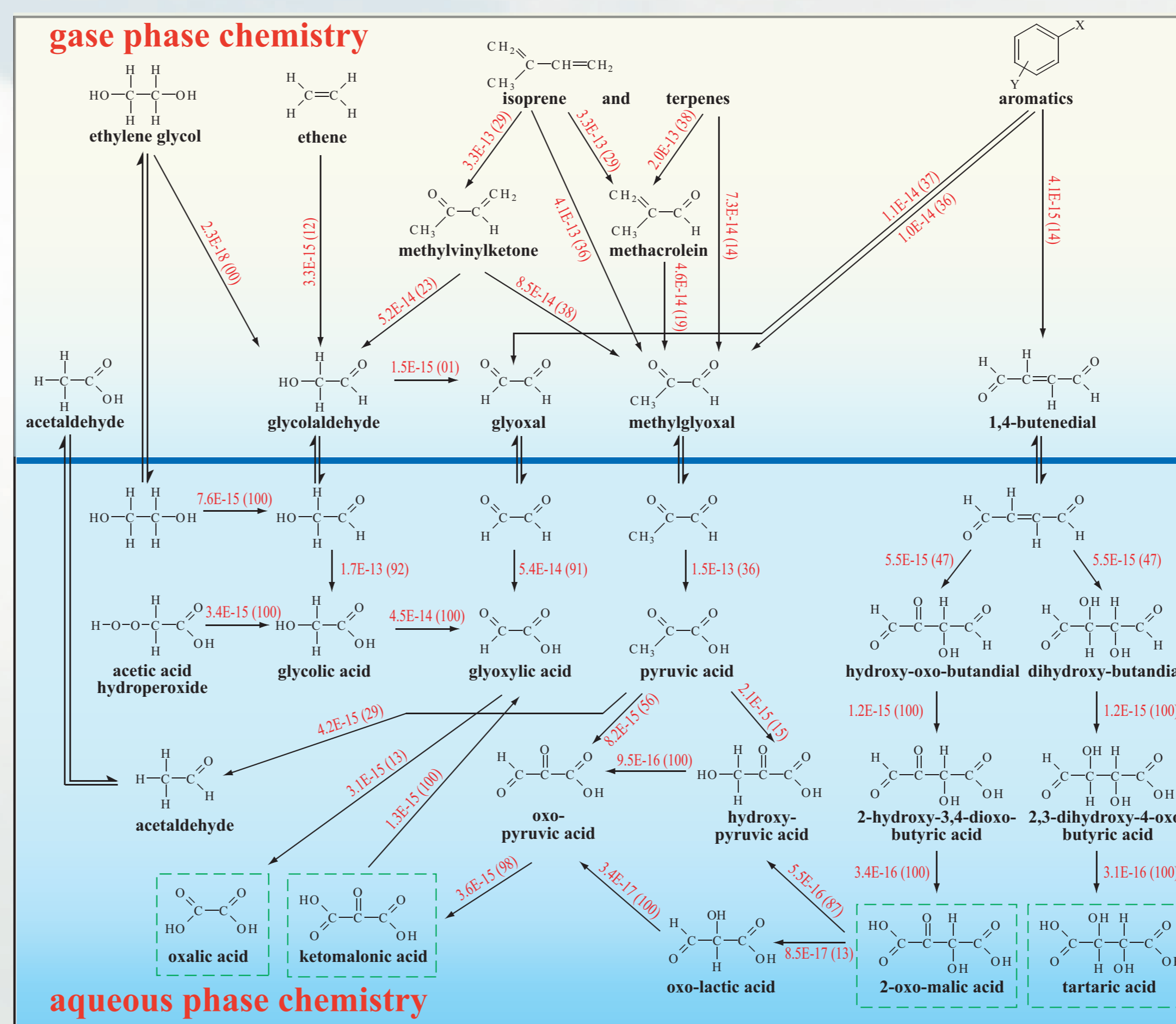


Abbildung 5: Schematische Darstellung der wichtigsten Multiphasenoxidationspfade zur organischen Partikelmassebildung in Wolken (Flüsse in mol m⁻³ s⁻¹ sowie prozentualer Abbau) unter remote Bedingungen.

In Abbildung 5 sind die modellierten mittleren Quellen bzw. Senkenflüsse der wichtigsten Multiphasenoxidationsprozesse, welche zur organischen Partikelmassebildung beitragen können, sowie deren Vorläufersubstanzen in der Gasphase unter Wolkenbedingungen für das remote Szenario dargestellt. Abbildung 5 zeigt dabei Bildung von substituierten Mono- und Dicarbonsäuren in der Flüssigphase. Vor allem Glykolaldehyd, Ethylen Glykol, Glyoxal, Methylglyoxal und 1,4-Butendial als Vorläufer zur organischen Masseproduktion bestimmt werden sowie als wichtige Senken für das OH_(aq)-Radikal in der Wolke (Abbildung 2) agieren. Unter kontinentalen Hintergrundbedingungen (remote) kann vor allem die Oxidation von Glykolaldehyd zur C₃-Partikelmassebildung in der Wolke beitragen. Die wichtigste Quelle für Glykolaldehyd in der Gasphase stellt dabei die Oxidation des Isopren Oxidationsproduktes Methylvinylketon dar. Für die Flüssigphasenoxidation des Glykolaldehyd ist insbesondere die Reaktion mit OH in der bedeutsam, was sich auch in charakteristischen Unterschieden zwischen Tag- und Nachtwolken widerspiegelt. Ein etwas anderes Bild zeigt sich im Fall von Glyoxal, was ebenfalls zu etwa 90 % in der Flüssigphase unter Wolkenbedingungen oxidiert wird. Für Glyoxal stellt neben der Oxidation durch OH mit einem Anteil von etwa 60 % auch die Reaktion mit dem SO₂ mit rund 40 % eine wichtige Senkenreaktion dar. Die bedeutsamste Oxidation der C₃-Chemie stellt die Bildung Brenztraubensäure aus Methylglyoxal dar. Brenztraubensäure wird in Wolken besonders unter Tagbedingungen effektiv gebildet. Abbildung 4 zeigt dabei, dass bis zu 130 ng m⁻³ in Tagwolken und bis zu 65 ng m⁻³ in Nachtwolken unter remote Bedingungen produziert werden können. Dabei zeigen die Modellergebnisse, dass unter Wolkenbedingungen etwa 36 % der Methylglyoxal Oxidation in der Wolke stattfindet. Ferner zeigen die Modellresultate die Bedeutsamkeit der Oxidation von Methylglyoxal und deren volatiler Oxidationsprodukte als wichtige Senke für das NO₃-Radikalbudget (Abbildung 2) in der aquatischen Phase zu agieren und dieses zu beeinflussen.

Aerosolmassenprozessierung

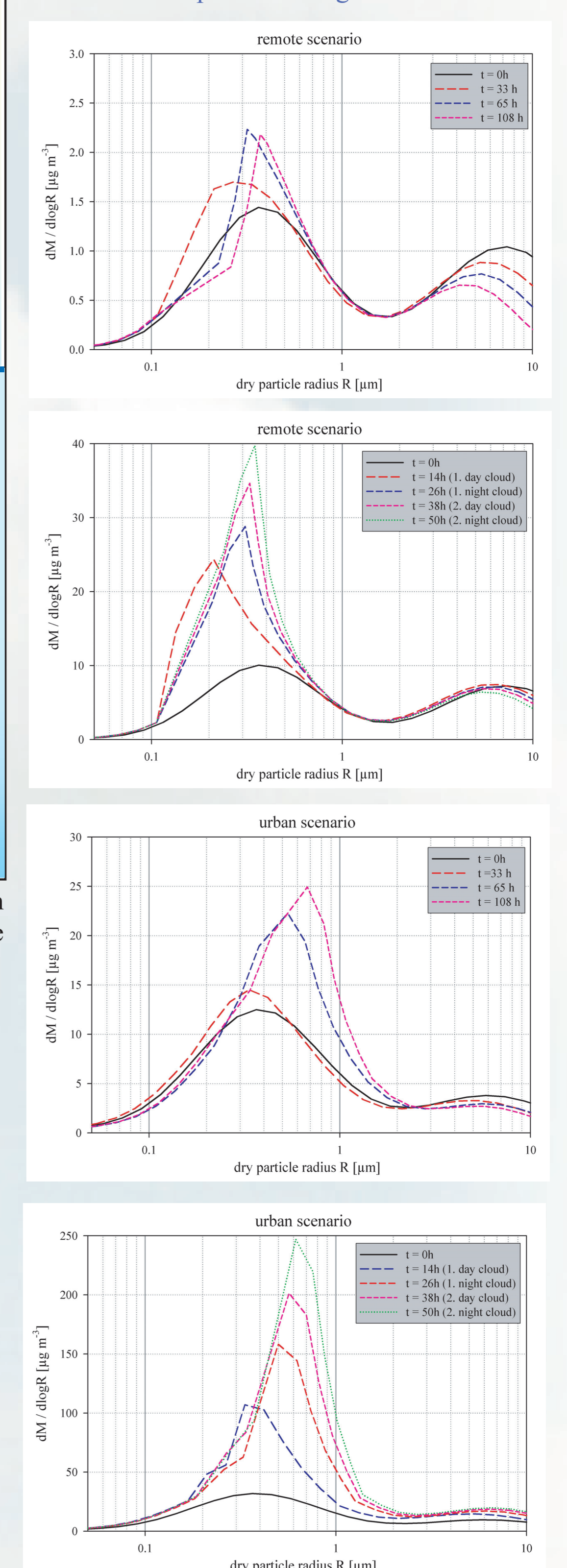


Abbildung 6: Modellierte spektrale Verteilungen der organischen Partikelmasse sowie der Gesamtpartikelmasse als Funktion der Zeit unter urbanen (unten) und remote (oben) troposphärischen Umweltbedingungen.

Zusammenfassung

Das gekoppelte Multiphasenchemie-Mikrophysik-Modell SPACCIM ist angewendet worden, um die troposphärische Multiphasenprozessierung wichtiger Oxidantien und insbesondere organischer Verbindungen eingehender zu untersuchen. Die Modellrechnungen zeigen u.a., dass die Flüssigphasenchemie ausgeprägte Effekte auf das troposphärische Oxidationsbudget sowohl unter in schwach verschmutzten als auch in stark anthropogen verschmutzten atmosphärischen Bedingungen haben kann. Folglich konnten aufgrund des veränderten Oxidationsbudgets zumeist unter Wolkenbedingungen beeinflusste Oxidationsprozesse in beiden Phasen beobachtet werden. Ferner zeigen die Modellergebnisse ausgeprägte Unterschiede in den Flüssigphasenoxidationsprozessen von Wolkentropfen und deliqueszenten Aerosolpartikeln. Weiterhin weisen die Modellanalysen daraufhin, dass die Flüssigphase selbst insbesondere innerhalb von feuchten Aerosolpartikeln in-situ OH-Radikale produzieren kann. Dieses Ergebnis impliziert die potenzielle Bedeutung von deliqueszenten Partikeln als reaktives Medium innerhalb des troposphärischen Multiphasensystems zu agieren. In guter Übereinstimmung zu den vorher durchgeführten Wolkenchemiestudien (Herrmann et al., 2005) konnte gezeigt werden, dass die Oxidationen in der Flüssigphase zur Bildung von substituierten Mono- und Dicarbonsäuren führt, die zur organischen Masseproduktion beitragen können. Dabei wurde u.a. die Oxidation von Methylglyoxal und Butendial unter urbanen Umweltbedingungen als neue wichtige OH Senke detektiert. Ferner weisen die Modellstudien auf die Bedeutung der Flüssigphasenchemie von Dialkoholen wie Ethylenglykol als wichtige Ausgangsprodukte für organische Masseproduktion hin, so dass in zukünftigen Mechanismen auch die Oxidation höherer Dirole wie Propylenglykol Berücksichtigung finden muss. Abschließend lässt sich sagen, dass alle bisher gewonnenen Ergebnisse die potentielle Relevanz der Flüssigphase als reaktives Medium innerhalb der Troposphäre widerspiegeln und deren Berücksichtigung sowie Implementierung in zukünftigen höherskaligen Chemie-Transport-Modellen erfordern. Die Entwicklung eines verwendbaren reduzierten Multiphasenmechanismus, welcher die Effekte von Wolken auf das Oxidationsbudget der Gasphase als auch wichtige Flüssigphasenoxidationsprozesse ausreichend beschreibt sowie dessen Anwendung innerhalb eines höherskaligen Modells soll deshalb Ziel zukünftiger Arbeiten sein.

Referenzen