

MARGA im Dauereinsatz

Charakterisierung von Partikeln und Gasen im troposphärischen Aerosol – Ergebnisse und Vergleiche

B. Fahlbusch¹, T. Gnauk¹, A. Grüner¹, H. Herrmann¹, K. Müller¹, G. Spindler¹,
M. Wallasch²

1 Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V., (IfT), Leipzig
2 Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau (UBA)

1. Einleitung und Motivation

Die Partikelmassenkonzentration PM_{10} in der Atmosphäre über Europa nahm in den vergangenen drei Jahrzehnten viel weniger stark ab als die Summe der primären Partikelemissionen abnahm. Heute gehen die Konzentrationen kaum noch weiter zurück (Harrison et al., 2008). In Deutschland ging in der Zeit zwischen 1985 und 1995 die Massenkonzentration in der Atmosphäre für Stationen im Tiefland um etwa 50% zurück, während die Emissionen auf nur noch 15% sanken. Erwartungsgemäß ist der Effekt für Stationen im Bergland, die ohnehin geringere Immissionswerte registrierten, und sich zeitweise oberhalb der Mischungsschichthöhe befinden, geringer ausgeprägt.

Die Ursache für die im Verhältnis zur Emission höhere Partikelmassenkonzentration ist in Deutschland durch Importe über Langstreckentransport und sekundäre Partikelmassebildung zu erklären. Das Maximum der sekundären anorganischen Partikelmassebildung (SAA) wird durch die Hauptionen Sulfat, Nitrat, Chlorid und Ammonium dargestellt (30 bis 60%) (Khoder and Hassan, 2008; Lammel and Leip, 2005). Die sekundäre organische Partikelmassebildung (SOA) erklärt einen Teil des im PM_{10} enthaltenen Kohlenstoffs und macht im Mittel für Deutschland den kleineren Masseanteil verglichen mit SAA aus.

Zur Untersuchung der Dynamik der sekundären anorganischen Partikelmassebildung zwischen der Partikel- und der Gasphase in einer hohen Zeitauflösung wurde eine neue Messtechnik entwickelt (ten Brink et al., 2007). Eine solche zeitlich hochauflösende Messung kann den Einfluss wechselnder Umweltbedingungen auf die individuelle Zusammensetzung der Partikel besser abbilden als integrierende Sammeltechniken, wie zum Beispiel Filtersammler mit Zeitauflösungen von einem Tag bis eine Woche. Dafür werden die wichtigsten Gase (HNO_3 , HCl , NH_3 , SO_2) und partikulär gebundenen Ionen (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+) zeitlich synchron und quasikontinuierlich mit stündlicher Zeitauflösung online quantifiziert. Dies soll erstmals mit dem neuen MARGA-System (**M**onitor for **AeR**osols and **G**ases in ambient air) der Firma Applikon Analytical (Niederlande) erfolgen. Mit Hilfe dieses Systems ist es möglich, die Modellierung des Prozesses der SAA-Bildung (Renner and Wolke, 2010) auf Basis von Stundenmitteln zu validieren (Roelofs et al., 2010, Schaap et al., 2010).

Ein Prototyp eines modifizierten MARGA-Systems zur alternierenden größen aufgelösten Messung (vorgeschalteten Impaktoreinlässen unterhalb $1 \mu m$) wurde erfolgreich getestet (ten Brink et al., 2009).

Durch den Einsatz der MARGA kann auf eine kombinierte synchrone Anwendung verschiedener langzeit-integrierender (zum Beispiel Filterpacks oder Passivsammler; Seethapathy et al., 2008) und online-Verfahren für Gruppen von Spezies (Particle Into Liquid Sampler, PILS, Lee et al., 2008) oder Einzelspezies, wie beispielsweise unterschiedliche NH_3 -

Messverfahren (Kruit et al., 2007), kontinuierlicher Nitrat Monitor oder kontinuierlicher Sulfat Monitor (Solomon and Sioutas, 2008) verzichtet werden. Allerdings muss, wenn notwendig, die Bestimmung der Partikelmasse mit einem geeigneten Verfahren parallel erfolgen.

In einem gemeinsamen Forschungsvorhaben (35191970/2009) mit dem Umweltbundesamt (Dessau-Roßlau) wird die MARGA für mindestens zwei Jahre (September 2009 bis August 2011) an der Forschungsstation Melpitz des IfT ($12^{\circ} 56' \text{ O}$, $51^{\circ} 32' \text{ N}$, 86 m über NN) mit einem PM_{10} -Einlass betrieben. Die Melpitzer Station ist eine deutsche EMEP-Level3-Station und liegt im Sächsischen Tiefland nahe der Stadt Torgau an der Elbe (Spindler et al., 2010).

Ziel ist es an der Forschungsstation Melpitz die mit der MARGA gewonnenen Ergebnisse unter unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen einerseits wissenschaftlich zu interpretieren und andererseits die Zuverlässigkeit des Systems und seine Betriebskosten für einen später eventuell möglichen Einsatz im Messnetz des Umweltbundesamt zu ermitteln. Es werden u.a. für die Partikel die erhaltenen Partikelkonzentrationen der wasserlöslichen Ionen mit denen des High-Volume-Filtersammlers und für die Gase mit denen von Gasmonitoren (SO_2 und NH_3) verglichen.

2. Die Funktionsweise der MARGA

Die MARGA (Abbildung 1) ermöglicht eine stündliche synchrone Quantifizierung der wasserlöslichen Ionen in Partikeln (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) und korrespondierenden Spurengasen (HCl , SO_2 , NH_3 , HNO_3 , HNO_2). Durch eine Kombination aus Steam-Jet-Aerosol-Collector SJAC (Khlystov et al., 1995) und einem rotierenden Ringspalt-Denuder WRD (Wyers et al., 1993) erlaubt das Analysesystem (Slanina et al., 2001; ten Brink et al., 2007) eine nahezu simultane Probenahme von Partikeln und Gasen. Das Schema in Abbildung 2 verdeutlicht die prinzipielle Funktionsweise des Analysegerätes: Eine Pumpe transportiert die Luft (Fließgeschwindigkeit ca. 17 l/min) durch das System. Zuerst wird ein teflonisiertes PM_{10} -Einlasssystem passiert, danach gelangt die Luft mit den enthaltenen Partikeln in einen rotierenden Ringspalt-Denuder (WRD), in dem die wasserlöslichen Gase in deionisiertem Wasser (Absorptionsflüssigkeit) gesammelt und in ein Probenreservoir gepumpt werden. Nach dem WRD wird die von wasserlöslichen Spurengasen befreite Luft im SJAC mit hochreinem Wasserdampf vermischt. Durch die Übersättigung wachsen die enthaltenen Partikel zu Wassertröpfchen heran. Die Tröpfchen, die nun die wasserlöslichen Ionen der Partikel enthalten, werden gesammelt und in ein weiteres Probenreservoir überführt. Dieser Prozess wiederholt sich nach einer Stunde.

Die Quantifizierung der wasserlöslichen Ionen aus den beiden Reservoiren für wasserlösliche Gase (aus WRD) und wasserlösliche Ionen aus Partikeln (aus SJAC) erfolgt nacheinander mit zwei online Ionenchromatographen (jeweils für Kationen und Anionen) mit Leitfähigkeitsdetektoren, METROHM (Deutschland). Die Nachweisgrenze der Ionenchromatographen liegt unter $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Das Detektionssystem wird kontinuierlich durch Verwendung eines internen Standards (LiBr) kontrolliert.

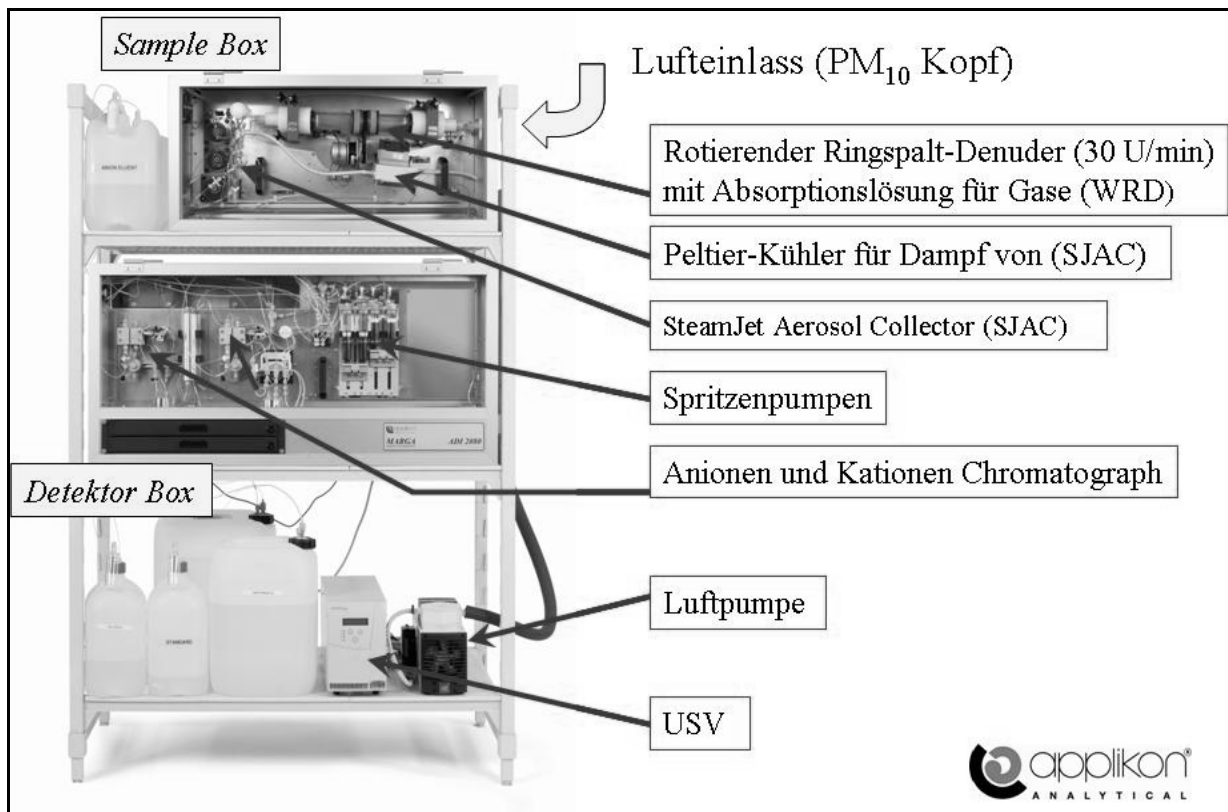


Abbildung 1: Das MARGA-System und seine Bestandteile

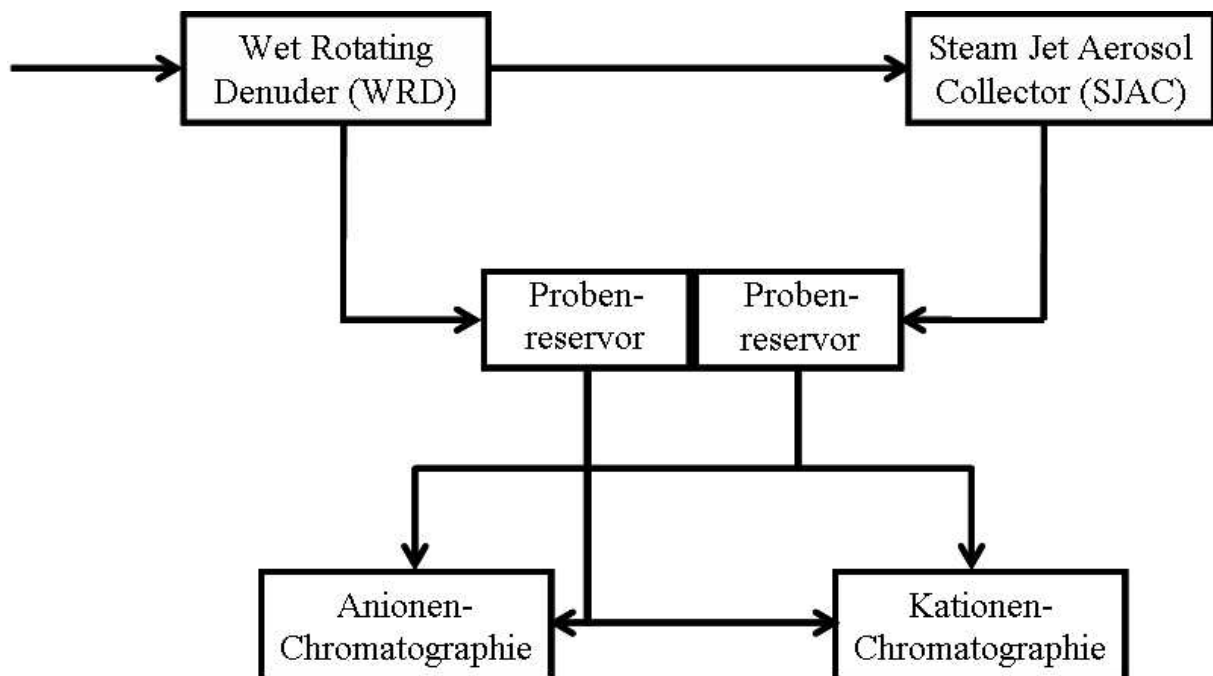


Abbildung 2: Vereinfachtes Funktionsschema der MARGA.

3. Ergebnisse und Vergleiche mit anderen Messungen an der Station Melpitz

Seit dem Start der MARGA an der Forschungsstation des IfT in Melpitz im Oktober 2009 bis Februar 2011 sind stündlich aufgelöste Konzentrationsverläufe für die anorganischen Ionen in der Partikelphase und deren korrespondierenden Spurengasen mit einer Datenerfassung von über 90% vorhanden. In dem Zeitraum von September bis Oktober 2010 wurde die MARGA an einem anderen Standort eingesetzt. Das Messsystem wurde bei der Messkampagne HCCT 2010 (Hill Cap Cloud Thuringia) in Thüringen verwendet.

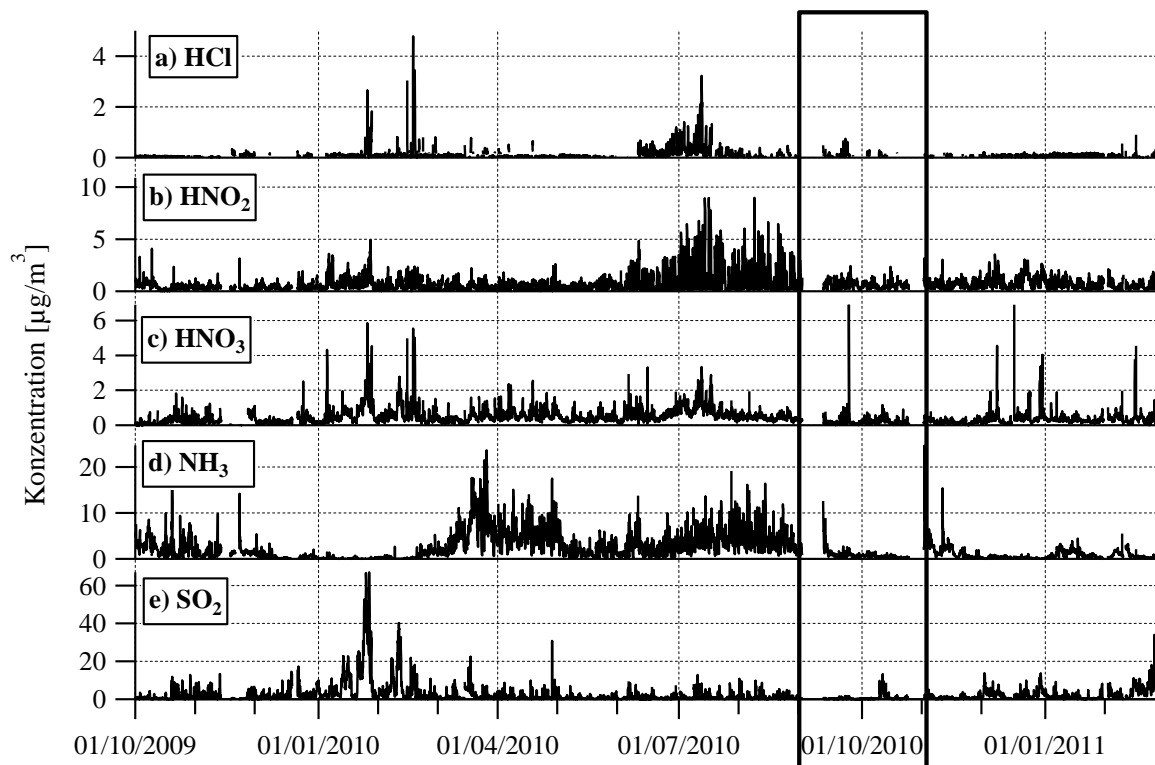


Abbildung 3: Konzentrationsverläufe der Spurengase HCl, HNO₂, HNO₃, NH₃ und SO₂ in Melpitz von Oktober 2009 bis Februar 2011. Der eingerahmte Verlauf stellt den Messzeitraum der Messkampagne HCCT dar.

Abbildung 3 zeigt die Konzentrationsverläufe der 5 Spurengase HCl, HNO₂, HNO₃, NH₃ und SO₂. Durch den langen Messzeitraum von über einem Jahr sind saisonalen Schwankungen der Gaskonzentrationen zu beobachten. In den Wintermonaten sind erhöhte Konzentrationen von HCl, HNO₃ und insbesondere von SO₂ aufgrund verstärkter Emissionen bei niedrigen Temperaturen und durch den Langstreckentransport von anthropogen verschmutzten kontinentalen Luftmassen zu erkennen. Ammoniak hingegen wird im Winter in nur sehr niedrigen Konzentrationen detektiert. Im Frühling steigen die Emissionen von Ammoniak aber durch den Beginn der landwirtschaftlichen Aktivität und durch die Evaporation von NH₃ aus partikulären Ammoniumnitrat (NH₄NO₃) bei hohen Temperaturen stark an und bleiben über dem Sommer hinweg auf hohem Niveau. Die erhöhten Konzentrationen von HCl und HNO₃ im Sommer lassen sich neben einer Bildung in der Gasphase auch durch das Verdampfen aus der Partikelphase bei hohen Temperaturen erklären. Die jährliche und tägliche Variabilität der HONO-Konzentration werden vor allem durch die Intensität der Globalstrahlung verursacht. Maximale Konzentrationen werden nachts gemessen - salpetrige Säure wird nach Sonnenaufgang zu NO und OH photolytisiert.

Abbildung 4 zeigt die Konzentrationsverläufe der Hauptionen NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} und Cl^- in der Partikelphase. Hier sind ebenfalls erhöhte Konzentrationen aufgrund des Langstreckentransports von kontinentalen Luftmassen im Winter festzustellen. Im Sommer begünstigen hohe Temperaturen die Evaporation von NH_3 und HNO_3 aus der Partikelphase, so dass geringere Konzentrationen von Ammonium und Nitrat im Sommer detektiert werden. Chlorid zeigt nur geringe saisonale Schwankungen. Höhere Cl^- -Konzentrationen treten vor allem durch den Ferntransport maritimer Luftmassen auf.

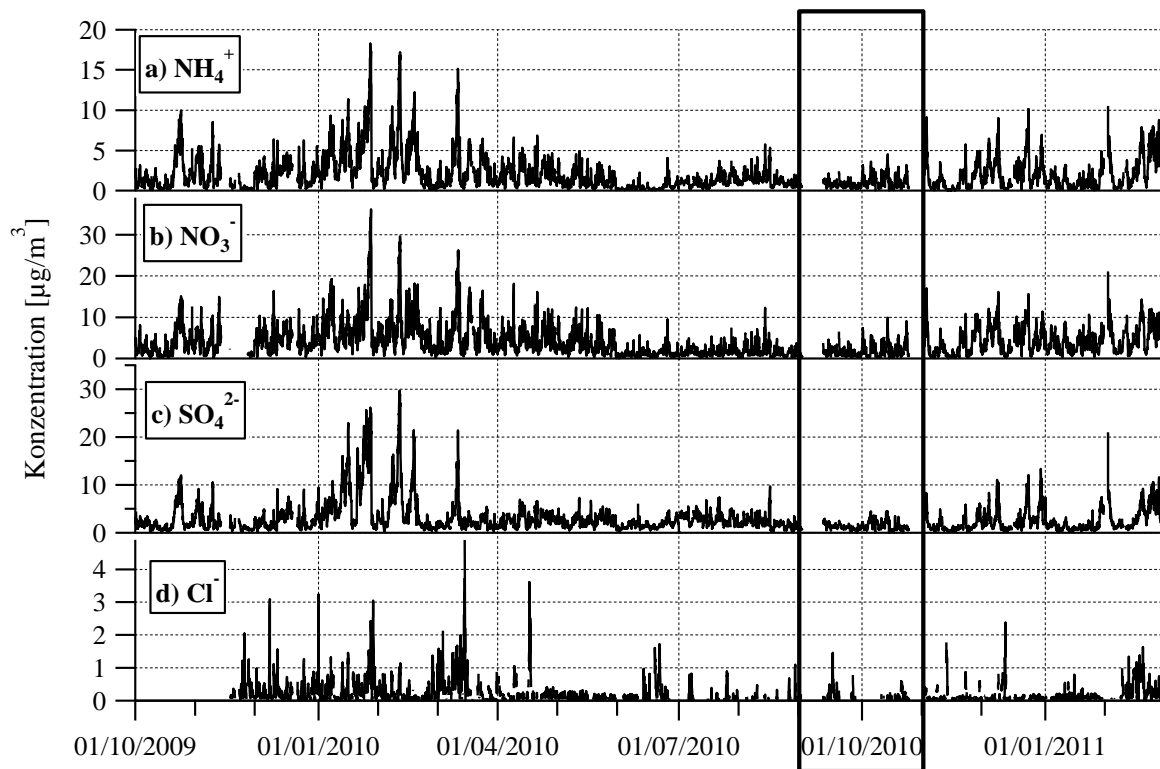


Abbildung 4: Konzentrationsverläufe der Ionen NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} und Cl^- in Melpitz von Oktober 2009 bis Februar 2011. Der eingerahmte Verlauf stellt den Messzeitraum der Messkampagne HCCT dar.

An der Forschungsstation Melpitz ist ein Vergleich der Ergebnisse des MARGA-Systems mit parallel messenden etablierten Verfahren möglich. Abbildung 5 zeigt einen Vergleich zwischen der physikalischen kontinuierlichen SO_2 -Spurengasmessung (UV-Fluoreszenz) und der MARGA auf Basis von Stundenmitteln von Oktober 2009 bis Februar 2011. Die SO_2 -Konzentrationen werden durch die MARGA sehr gut reproduziert.

In Abbildung 5 ist außerdem der Vergleich zwischen einem NH_3 -Messgerät (Picarro-Messsystem G1103) und der MARGA auf Basis von Stundenmitteln von Oktober 2009 bis Februar 2011 dargestellt. Bei geringen Ammoniak-Konzentrationen ist eine Abweichung zwischen den beiden Messsystemen zu beobachten. Diese Abweichung ist mit dem notwendigen Partikelfilter im Picarro-Messsystem zu erklären. Das Gerät nutzt die Cavity-Ring-Down-Spektroskopie, um Ammoniak zu quantifizieren. Die empfindliche Messzelle muss vor dem Eindringen von Partikeln mit einem Filter geschützt werden, auf dem sich u.a. NH_4NO_3 abscheiden kann. Durch die Volatilität von Ammoniumnitrat ist es möglich, dass Ammoniak aus den gesammelten Aerosolpartikeln wieder entweicht. Dieses positive Artefakt fällt besonders bei geringen NH_3 -Konzentrationen auf.

In der Abbildung 6 ist der Vergleich von Ammonium und Nitrat auf der Basis von Tagesmittelwerten über den Messzeitraum von Oktober 2009 bis Januar 2011 mit den High-Volume-DIGITEL-Filtermessungen (Filtersammler DHA-80, Rieme Messtechnik, Deutschland) für PM₁₀ gezeigt. Es ist eine gute Übereinstimmung beider Messverfahren festzustellen. Für Nitrat kann allerdings ein negatives Artefakt bei der filterbasierten Sammeltechnik beobachtet werden (Abbildung 7). Durch die hohen Temperaturen im Sommer 2010 verdampfte das auf den Filtern gesammelte Nitrat und konnte daher nicht korrekt quantifiziert werden.

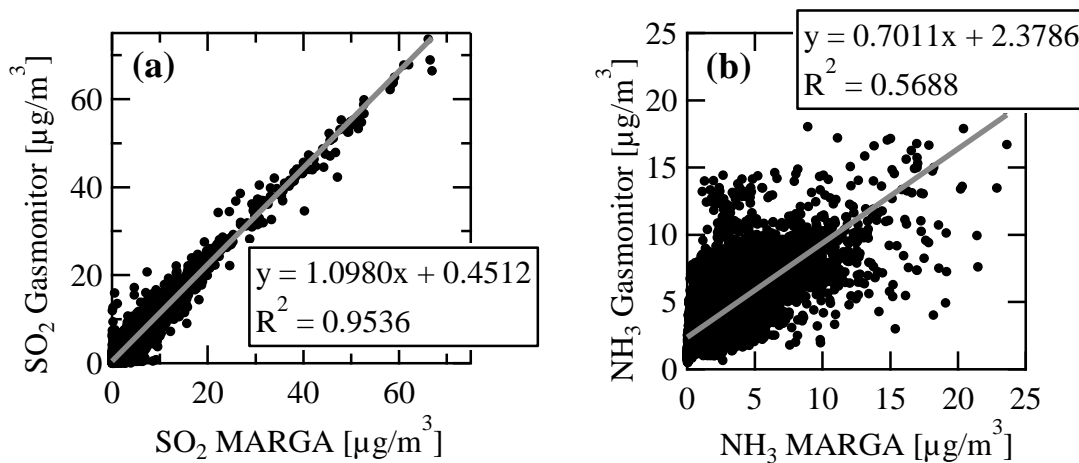


Abbildung 5: Vergleich der gemessenen Spurengaskonzentrationen zwischen MARGA und Gasmonitoren an der Forschungsstation Melpitz von Oktober 2009 bis Februar 2011. (a) Vergleich der SO₂-Konzentration; (b) Vergleich der NH₃-Konzentration.

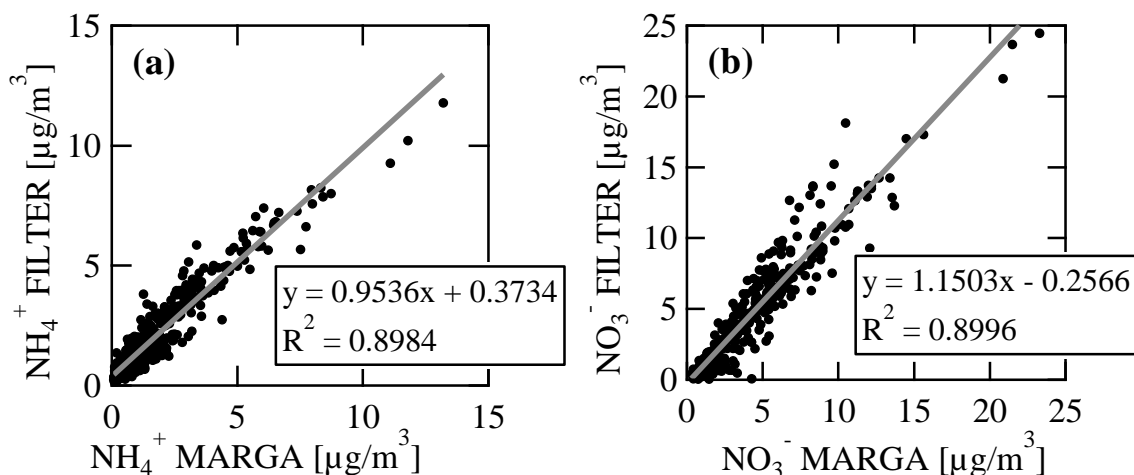


Abbildung 6: Vergleich der gemessenen Ionenkonzentration PM₁₀ zwischen High-Volume Filtersammler und MARGA auf Basis von Tagesmitteln an der Forschungsstation Melpitz von Oktober 2009 bis Februar 2011. (a) Vergleich der NH₄⁺-Konzentration; (b) Vergleich der NO₃⁻-Konzentration.

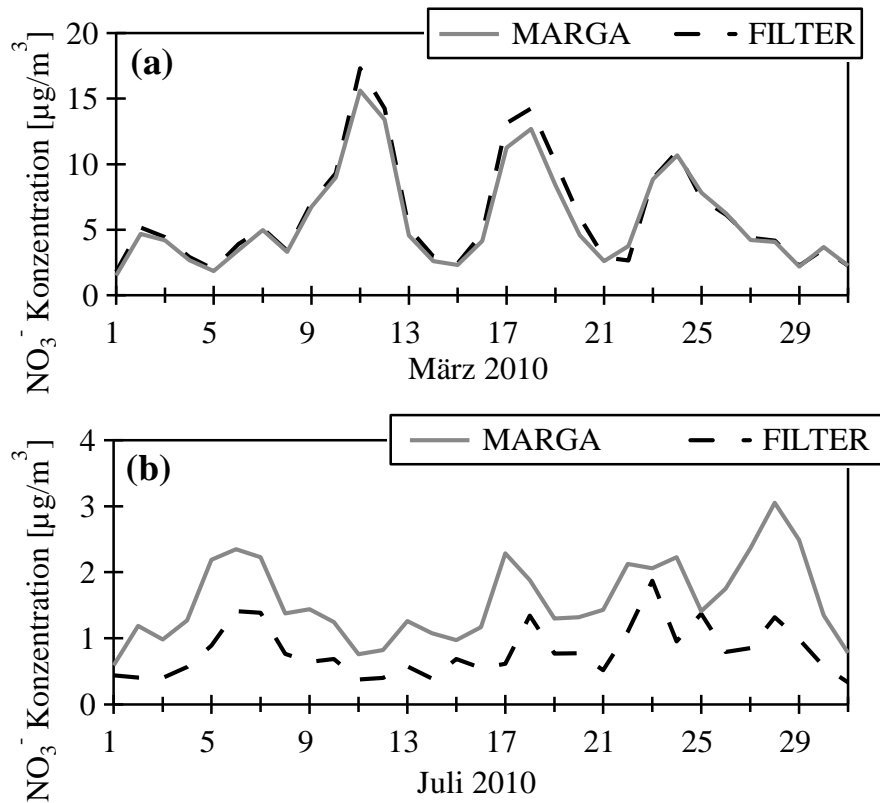


Abbildung 7: Vergleich der gemessenen Nitrat-Konzentration zwischen High-Volume Filtersammler und MARGA auf Basis von Tagesmitteln an der Forschungsstation Melpitz im (a) März 2010 und (b) Juli 2010.

4. Literatuur

- Harrison, R.M., Stedman, J., Derwent, D. (2008) New directions: Why are PM₁₀ concentrations in Europe not falling?, *Atmospheric Environment* **42**, 603-606.
- Khlystov, A., Wyers, G.P., Slanina, J. (1995) The Steam-Jet Aerosol Collector. *Atmospheric Environment* **29**, 2229-2234.
- Khoder, M.I., Hassan, S.K. (2008) Weekday/weekend differences in ambient aerosol level and chemical characteristics of water-soluble components in the city centre. *Atmospheric Environment* **42**, 7483-7493.
- Lammel, G., Leip, A. (2005) Formation of Nitrate and Sulfate in the Plume of Berlin. *ESPR – Environ Sci & pollut. Res.* **12**, 213-220.
- Lee, T., Yu, X.-Y., Kreidenweis, S.M., Malm, W.C., Collett, J.L. (2008) Semi-continuous measurement of PM_{2.5} ionic composition at several rural locations in the United States., *Atmospheric Environment*, **42**, 6655-6669.
- Renner, E., Wolke, R. (2010) Modelling the formation and atmospheric transport of secondary inorganic aerosols with special attention to regions with high ammonia emissions. *Atmospheric Environment* **44**, 1904-1912.
- Roelofs, G.-J., ten Brink, H., Kiendler-Scharr, A., de Leeuw, G., Mensah, A., Minikin, A., Otjes, R. (2010) Evaluation of simulated aerosol properties with the aerosol-climate model ECHAM5-HAM using observations from the IMPACT field campaign. *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 7709-7722.
- Schaap, M., Otjes, R.P., Weijers, E.P. (2010) Illustrating the benefit of using hourly monitoring data on secondary inorganic aerosol and its precursors for model evaluation. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **10**, 12341-12370.
- Seethapathy, S., Górecki, T., Li, X. (2008) Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, **1184**, 234-253.
- Slanina, J., ten Brink, H.M., Otjes, R.P., Even, A., Jongejan, P., Khlystov, A., Waijers-Ijpelann, A., Hu, M., Lu, Y. (2001) The continuous analysis of nitrate and ammonium in aerosols by the steam jet aerosol collector (SJAC): extension and validation of the methodology, *Atmospheric Environment* **35**, 2319-2330.
- Solomon, P.A., Sioutas, C. (2008) Continuous and Semicontinuous Monitoring Techniques for Particulate Matter Mass and Chemical Components: A Synthesis of Findings from EPA's Particulate Matter Supersites Program and Related Studies. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **58**, 164-195.
- Spindler, G., Brüggemann, E., Gnauk, T., Grüner, A., Müller, K., Herrmann, H. (2010). A four-year size-segregated characterization study of particles PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ depending on air mass origin at Melpitz.. *Atmospheric Environment*, **44**, 164-173.
- ten Brink, H., Otjes, R., Jongejan, P., Slanina, Sjaak (2007) An instrument for semi-continuous monitoring of the size-distribution of nitrate, ammonium, sulphate and chloride in aerosol. *Atmospheric Environment* **41**, 2768-2779.
- ten Brink, H., Otjes, T., Jongejan, P., Kos, G. (2009) Monitoring of the ratio of nitrate to sulphate in size-segregated submicron aerosol in the Netherlands, *Atmos. Res.* **92**, 270-276.
- Wichinik Kruit, R.J. (Roy), van Pul, W.A.J., Otjes, R.P., Hofschreuder, P., Jacobs, A.F.G., Holtslag, A.A.M. (2007) Ammonia fluxes and derived canopy compensation points over non-fertilized agricultural grassland in The Netherlands using the new gradient ammonia - high accuracy - monitor (GRAHAM), *Atmospheric Environment* **41**, 1275-1287.
- Wyers, G.P., Otjes, R.P., Slanina, J. (1993) A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange fluxes of ammonia. *Atmospheric Environment* **27**, 2085-2090.