

Optische Eigenschaften von troposphärischem Aerosol als Unterscheidungsmerkmal und Messgröße

Andreas Petzold | Forschungszentrum Jülich, IEK-8: Troposphäre
a.petzold@fz-juelich.de

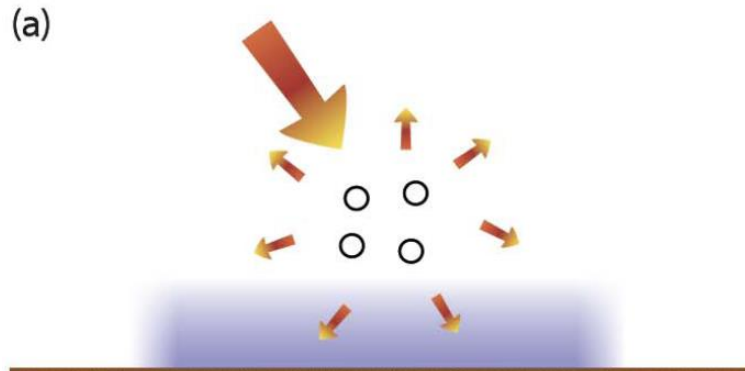
Inhalt

- **Aerosol & Klima**
- **Optische Eigenschaften von Kohlenstoff-Partikeln**
- **Messmethoden - Übersicht**
- **Identifizierung von Holzrauch-Partikeln**

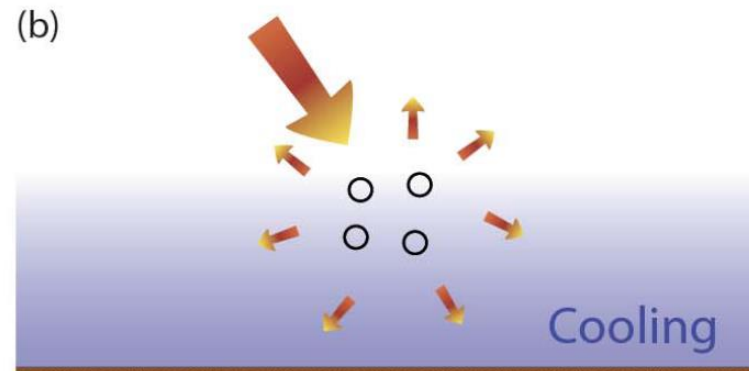
Aerosol-radiation interactions

Scattering aerosols

IPCC, 2013

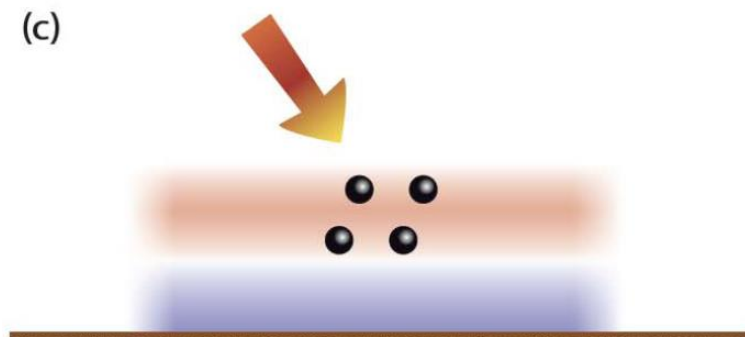


Aerosols scatter solar radiation. Less solar radiation reaches the surface, which leads to a localised cooling.

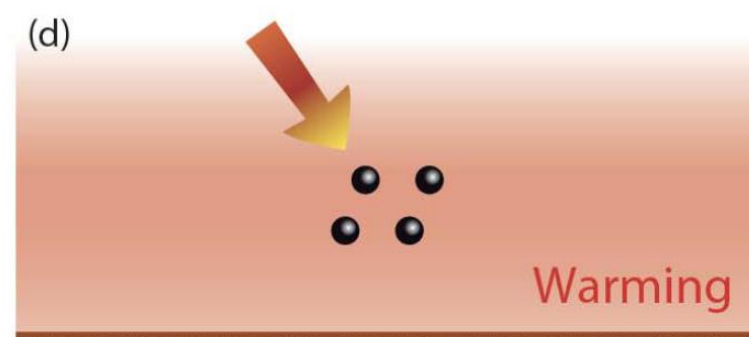


The atmospheric circulation and mixing processes spread the cooling regionally and in the vertical.

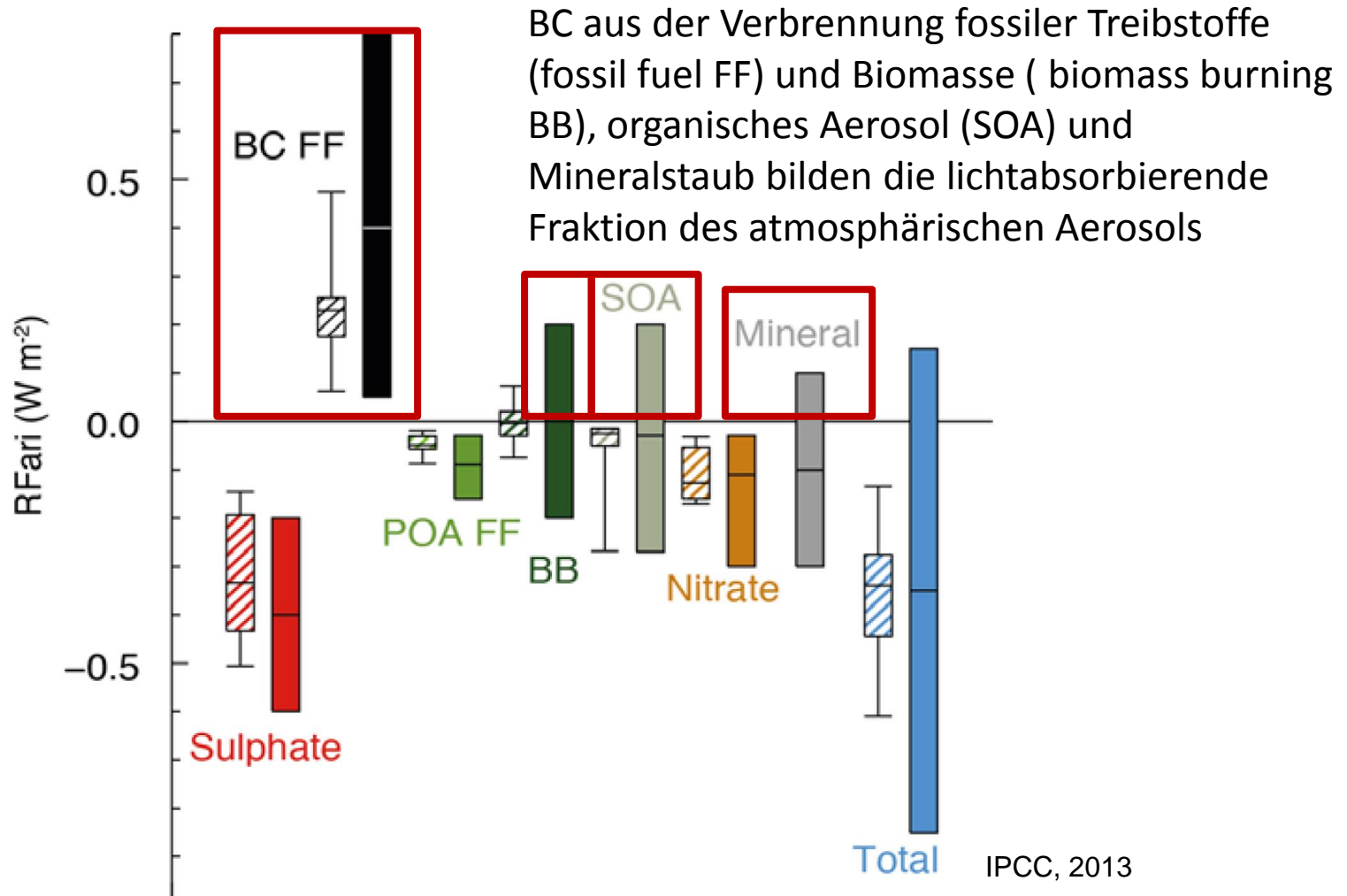
Absorbing aerosols



Aerosols absorb solar radiation. This heats the aerosol layer but the surface, which receives less solar radiation, can cool locally.

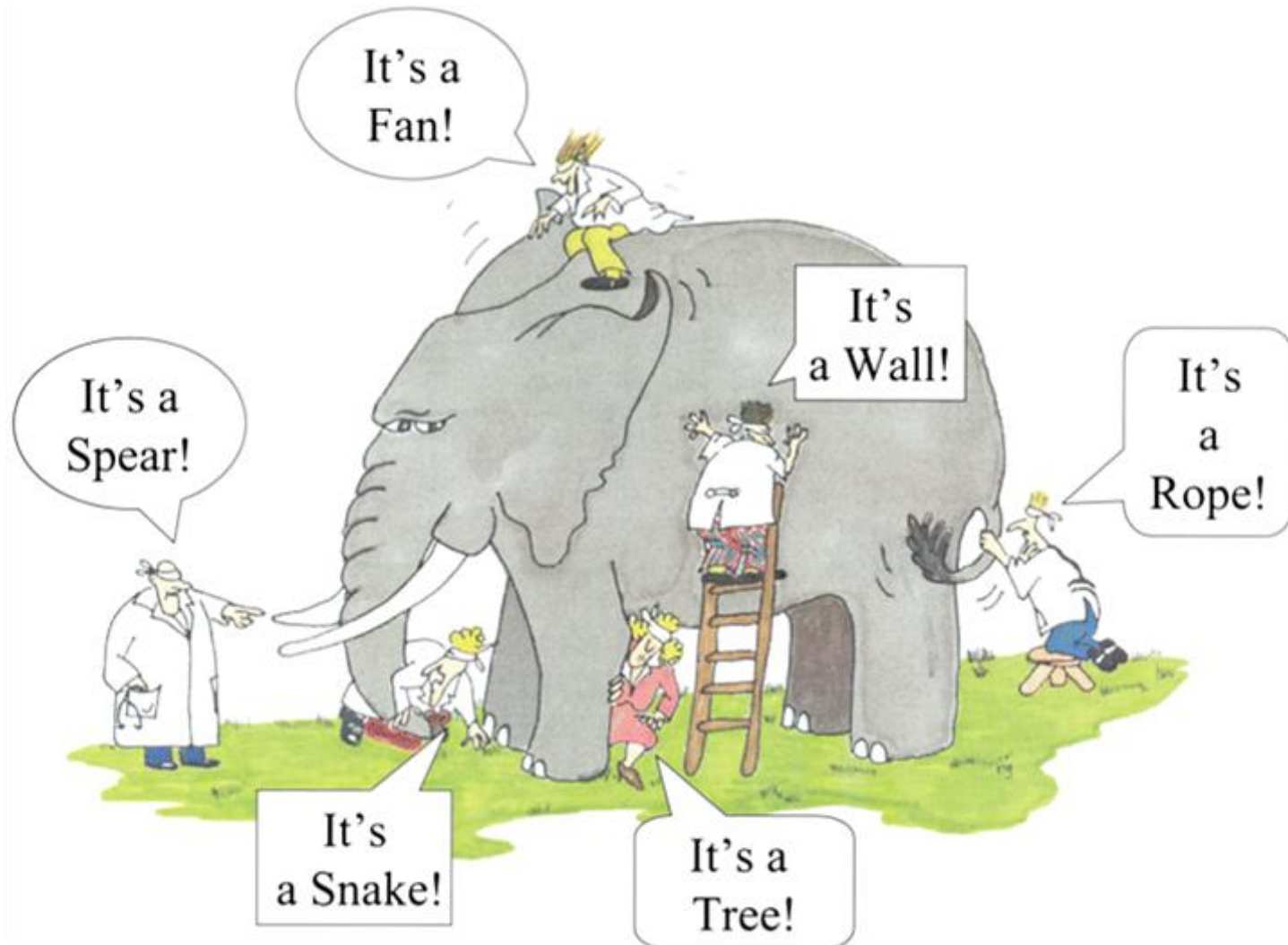


At the larger scale there is a net warming of the surface and atmosphere because the atmospheric circulation and mixing processes redistribute the thermal energy.

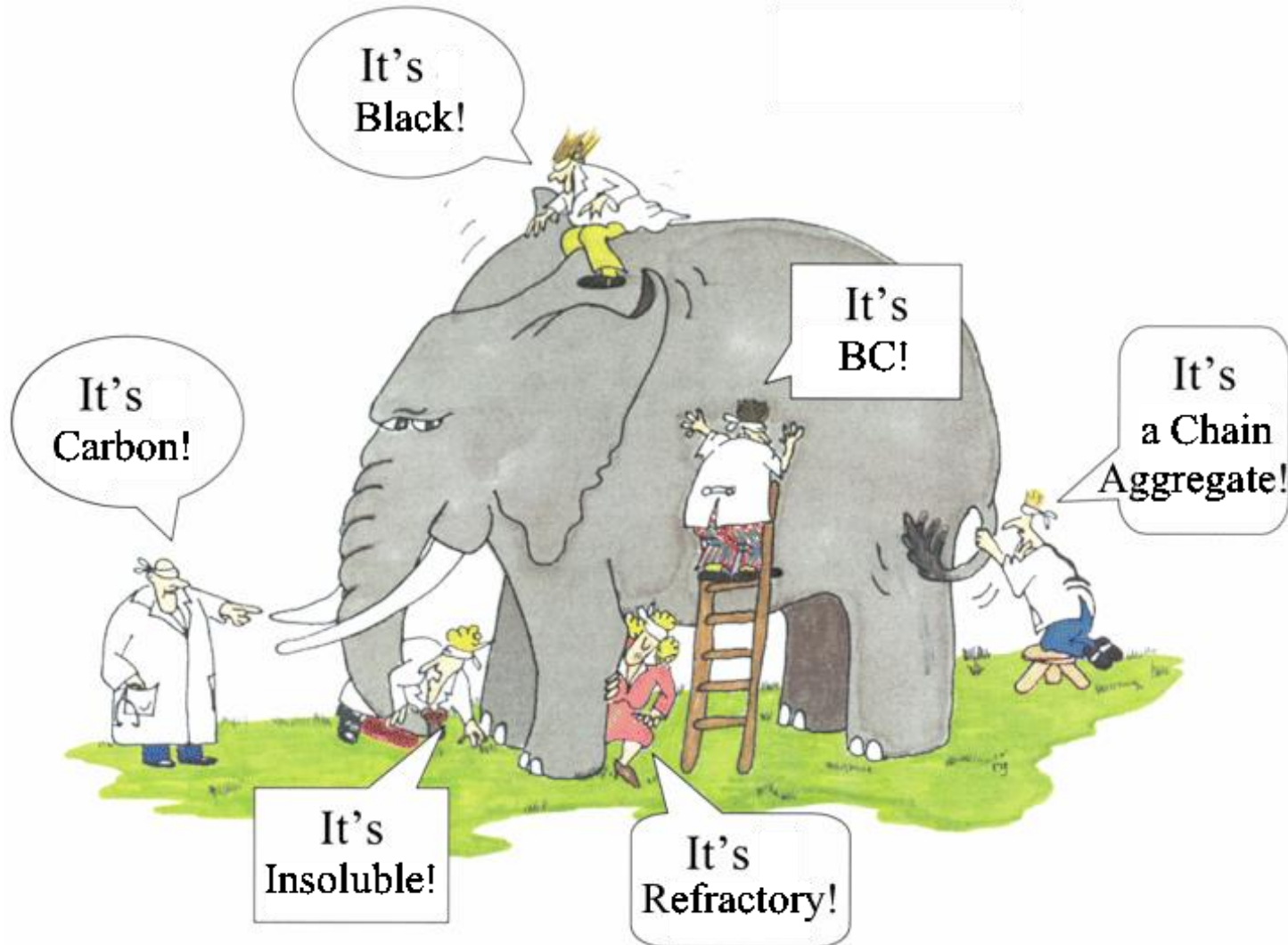


Mittlerer Strahlungsantrieb (Rfari in $W m^{-2}$) am Oberrand der Atmosphäre für verschiedene anthropogene Aerosoltypen für die Periode 1750 bis 2010.

Blind Men and the Elephant



Reporting “BC” Measurements



Black Carbon (BC) ist formal definiert als ein ideal lichtabsorbierendes Material, das aus Kohlenstoff besteht.

Der Entstehungsprozess ist aus dieser Definition ausgeschlossen

Mögliche Bildungsprozesse sind

- unvollständige Verbrennung
- Pyrolyse von kohlenstoffhaltigem Material
- Verkohlung von Holz in ein einer sauerstoff-freien Atmosphäre

Elementarer Kohlenstoff (EC) ist formal definiert als eine Substanz, die ausschließlich aus Kohlenstoff besteht.

- EC ist kein bestimmtes Material mit klar definierten Eigenschaften
- Definition trifft für mehrere Materialien mit völlig unterschiedlichen Eigenschaften zu
- “echter” EC: Diamant, C Nanotubes, Graphit, Fullerene

BC ist definiert durch fünf grundlegende Eigenschaften

- Mikrostruktur
- Morphologie
- Thermische Stabilität / Flüchtigkeit
- Löslichkeit
- Lichtabsorption

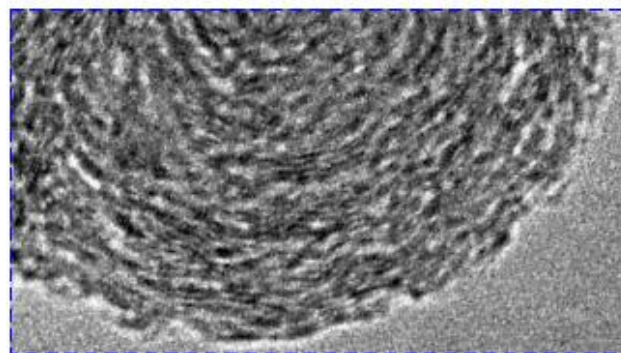
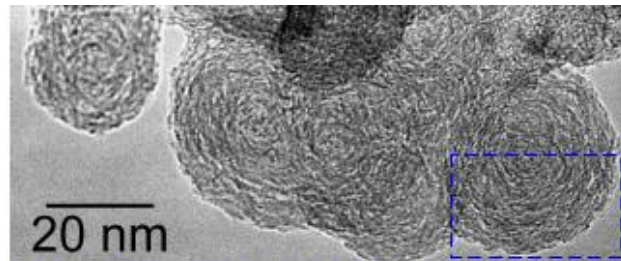
Thermochemical classification	Molecular Structure	Optical Classification
Elemental Carbon (EC)	Graphene Layers (graphitic or turbostratic)	Black Carbon (BC)
Refractory Organics	Polycyclic Aromatics, Humic-Like Substances, Biopolymers, etc.	Colored Organics
Non-Refractory Organics (OC)	Low-MW Hydrocarbons and Derivatives (carboxylic acids, etc.)	Colorless Organics (OC)

↑ Refractiveness ↑ Specific Absorption

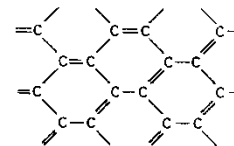
Lichtabsorbierende Aerosolbestandteile

VIS + IR	Schwarzer C Brauner C
----------	--------------------------

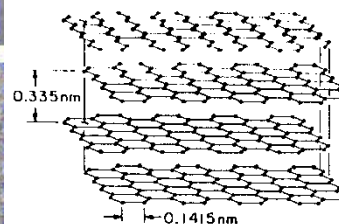
Klassifikation und molekulare Struktur kohlenstoffhaltiger Komponenten des atmosphärischen Aerosols (Pöschl, 2003)



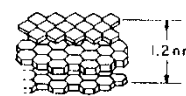
Delhaye, 2009



(a) Molecule



(b) Platelet

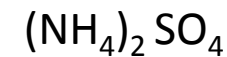


(c) Platelets

Ogren & Charlson 1983

"grün" Fe_2O_3 , Mineralstaub

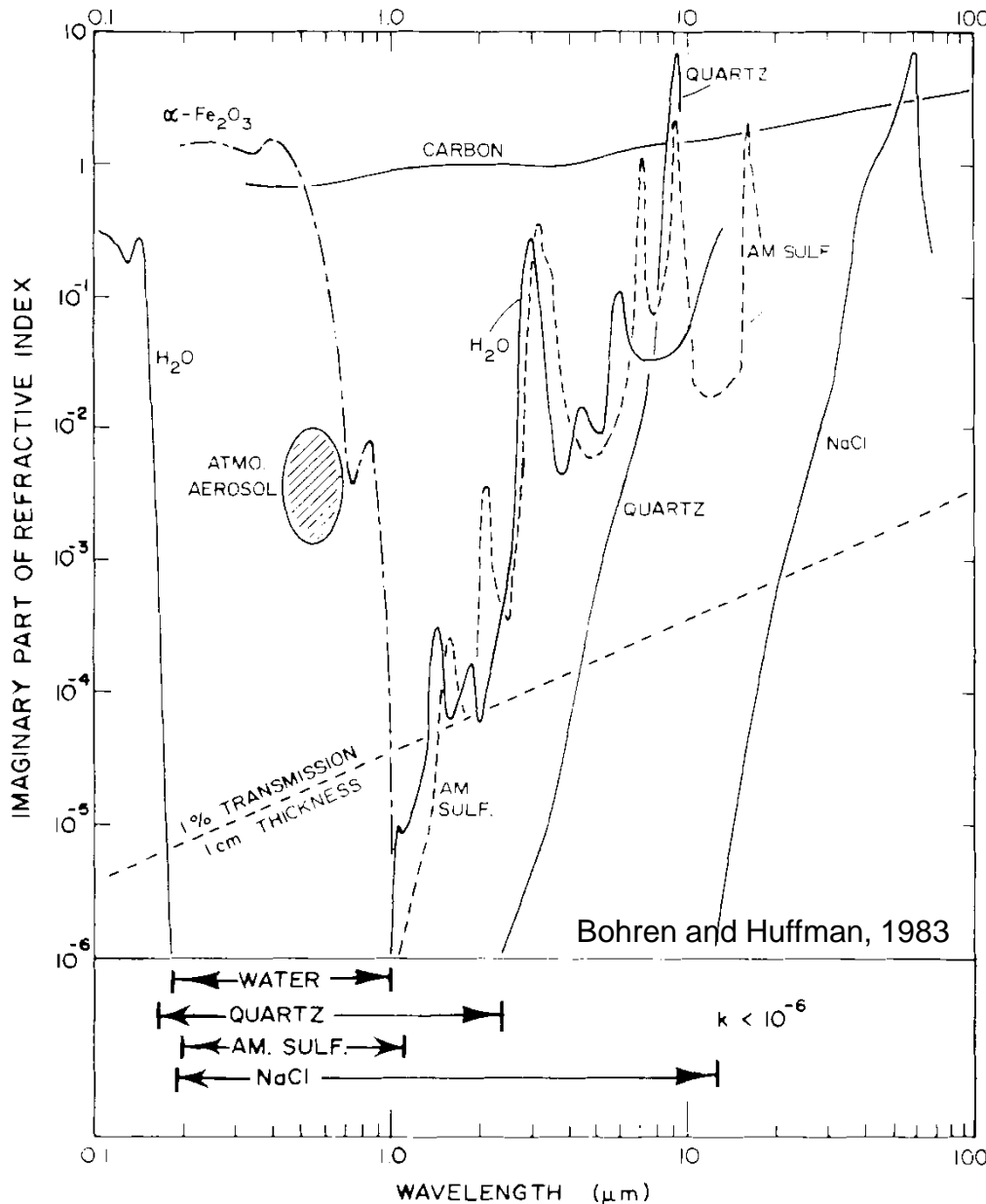
nahes IR H_2O



Im sichtbaren Spektralbereich absorbieren lediglich schwarzer und brauner Kohlenstoff sowie Mineralstaub die Solarstrahlung.

Die effiziente Lichtabsorption durch BC erfolgt durch das frei bewegliche „Elektronengas“ der sp^2 -Elektronen im 2D-Graphitgitter.

Lichtabsorbierende Aerosolbestandteile



VIS + IR	Schwarzer C
	Brauner C

"grün" Fe_2O_3 , Mineralstaub

nahes IR H_2O

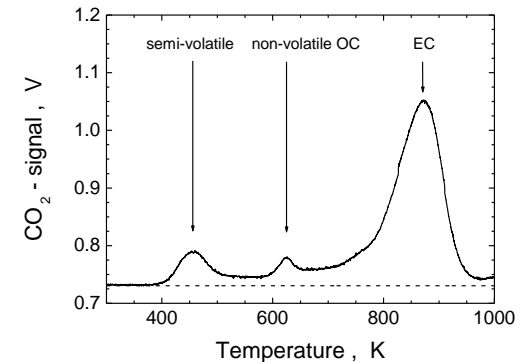
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Im sichtbaren Spektralbereich absorbieren lediglich schwarzer und brauner Kohlenstoff sowie Mineralstaub die Solarstrahlung.

Die effiziente Lichtabsorption durch BC erfolgt durch das frei bewegliche „Elektronengas“ der sp^2 -Elektronen im 2D-Graphitgitter.

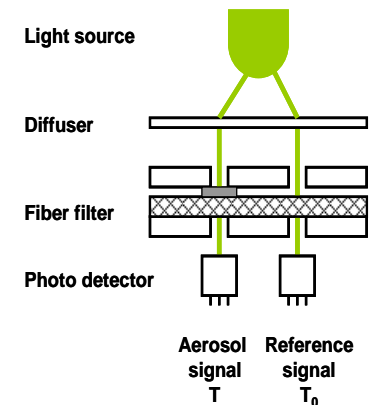
Thermographie (Evolved Carbon)

- Messung des zu CO_2 oder CH_4 reagierten C in thermischen oder thermo-optischen Methoden: IMPROVE / EUSAAR
- *Chem. Zusammensetzung, therm. Stabilität*



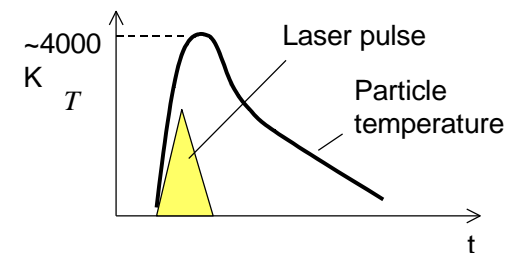
Lichtabsorption

- Filter-basierte Verfahren: Aethalometer, PSAP, MAAP, COSMOS
- In situ: Photoakustik, Differenzmethode
- *Lichtabsorption*



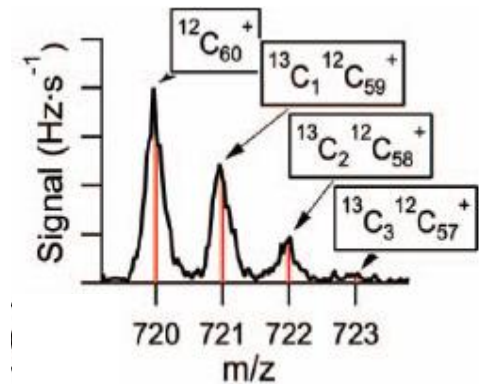
Laserinduzierte Inkandescenz (Glühemission)

- Erhitzung von Partikeln im Laserstrahl (SP2, LII)
- *Hitzebeständigkeit, chem. Zusammensetzung*



Aerosol - Massenspektrometrie

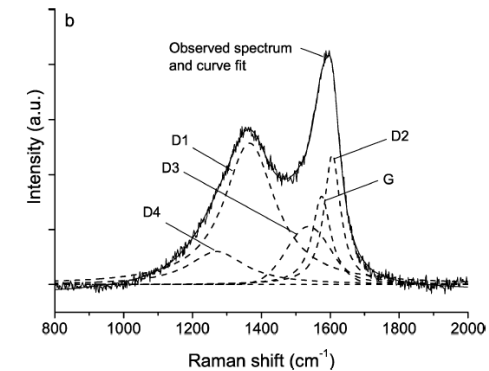
- Verdampfung des Partikels und Detektion geladener C-Cluster im Massenspektrum: ATOFMS, SP-AMS
- *Chemische Zusammensetzung*



Onasch et al., AS&T 2012

Raman - Spektrometrie

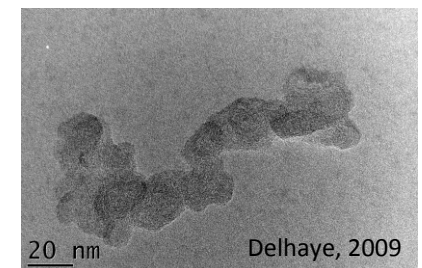
- Detektion graphitähnlich geordneter und amorpher Kohlenstoffstrukturen im Partikel
- *Graphitähnliche Mikrostruktur*



Ivleva et al., AS&T 2007

Elektronenmikroskopie

- Detektion der Mikrostruktur und Morphologie von Partikeln (REM, TEM)
- *Morphologie*

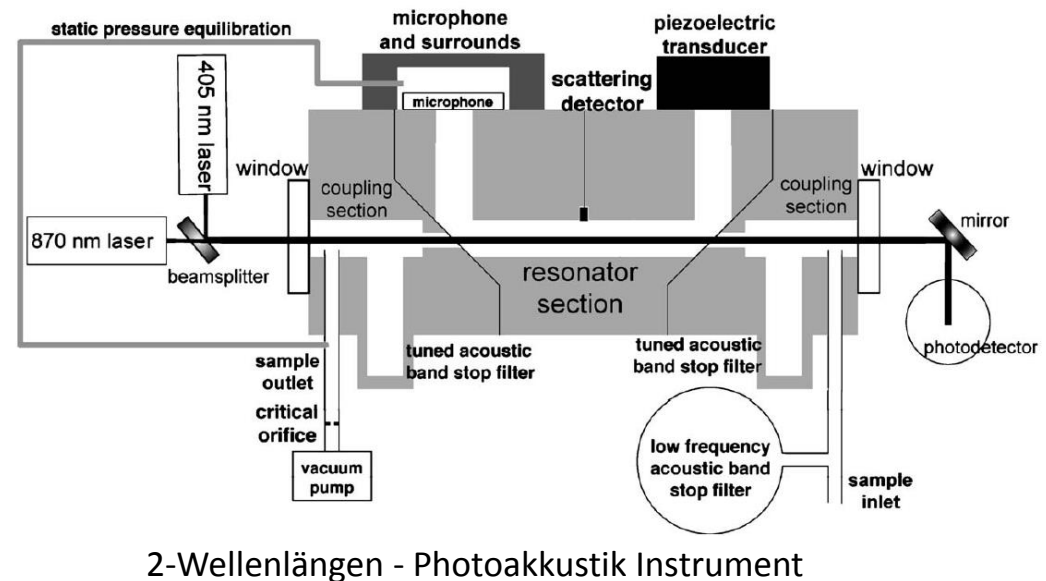
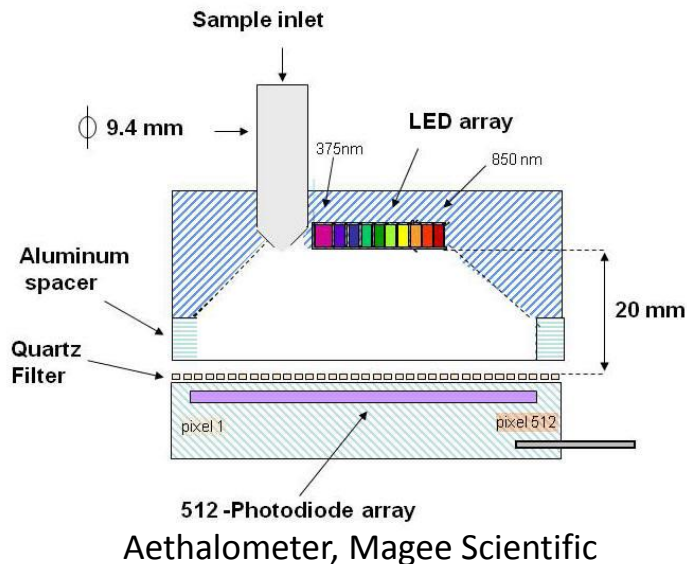


Filtermethode - Multispektral

- Sammlung des Aerosols auf einer Filtermatrix
- Bestimmung des Aerosol-Absorptionskoeffizienten aus der Filterfärbung nach Korrektur der Filterstreuung.

In-situ Methode - Multispektral

- Direkte Messung der Lichtabsorption durch Umwandlung in Schall



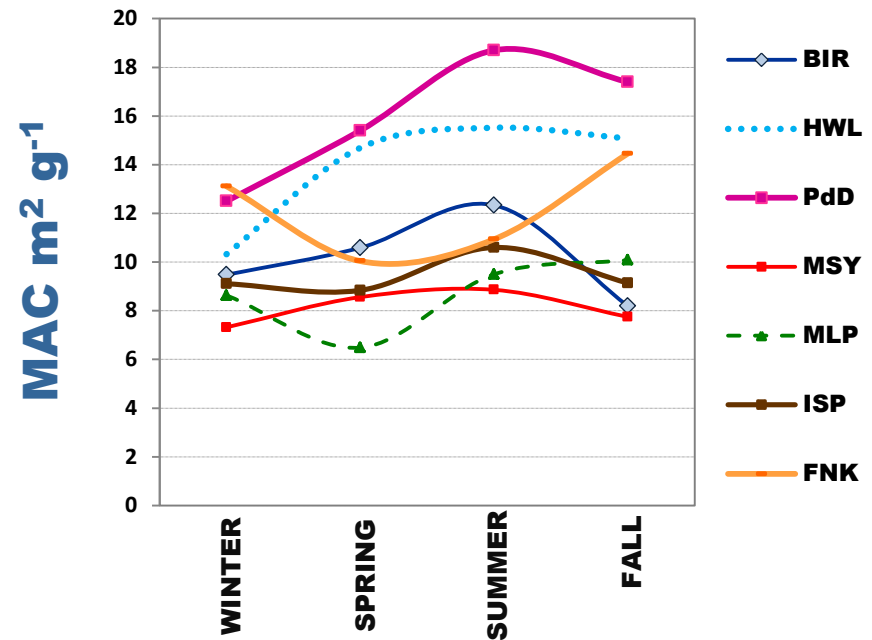
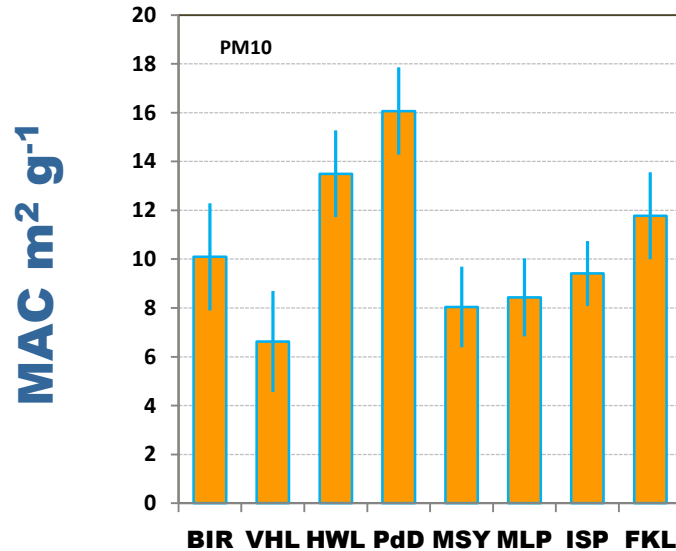
BC – Messungen hängen von der Methode ab

- Aktuelle Verfahren nutzen verschiedene Eigenschaften des BC.
- Die Korrelation zwischen den Methoden ist meistens hoch, aber die Proportionalität variiert zwischen Messorten und in Abhängigkeit von Jahreszeiten und Aerosoltypen.

Die Verknüpfung des Lichtabsorptionskoeffizienten σ_{abs} mit der BC Massenkonzentration [BC] ist nicht eindeutig:

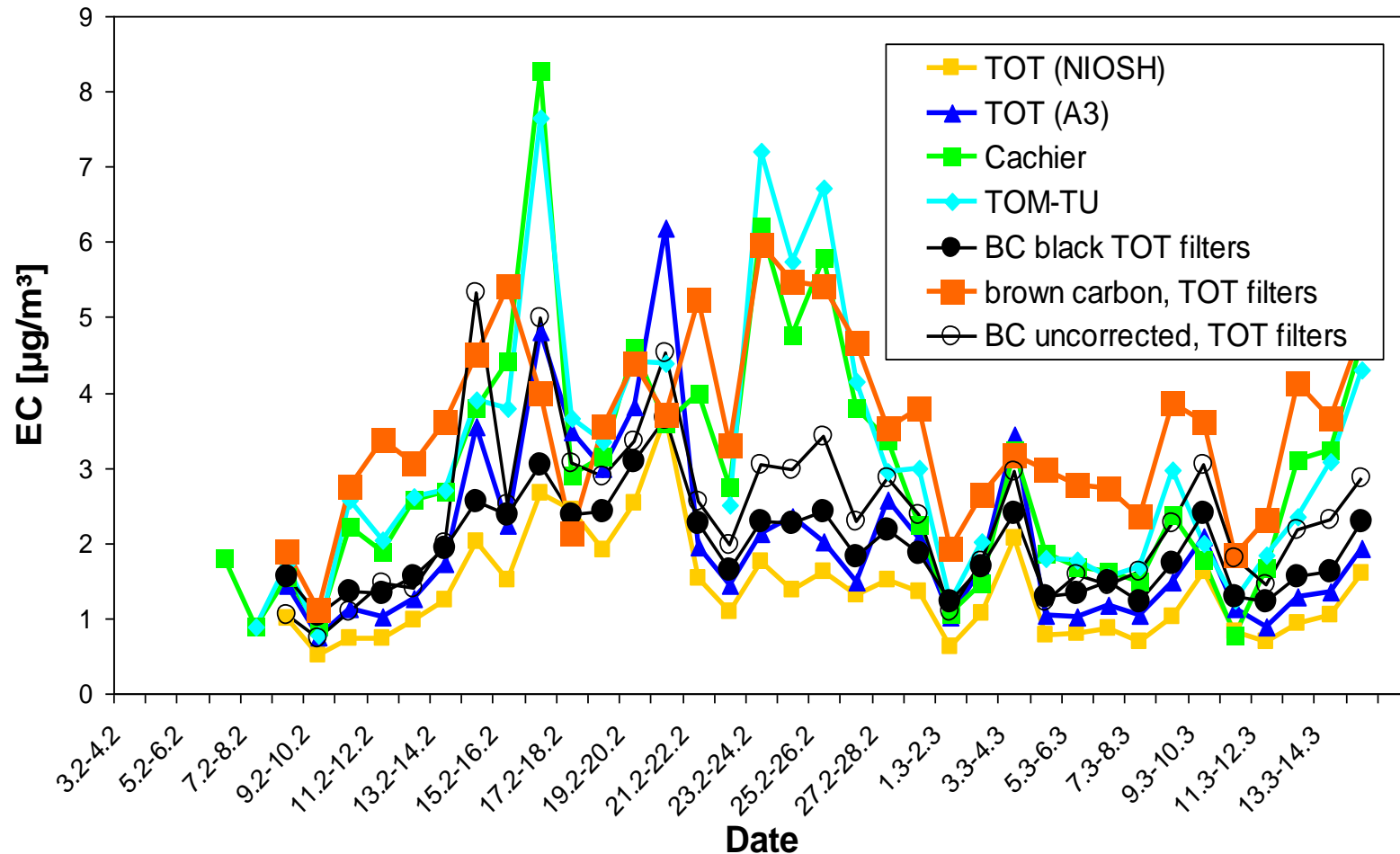
$$\sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \text{MAC}_{\text{BC}}(\lambda) \times [\text{BC}] + \sum \text{MAC}_x(\lambda) \times [X]$$

Massenspezifische Absorptionsquerschnitte (MAC in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) hängen von Partikeleigenschaften wie chemische Zusammensetzung, Größenverteilung,, Mischungszustand und Feuchtwachstum ab.



- Variabilität der MAC - Werte: $6.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (VHL) - $16.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (PdD)
- “Europäischer Hintergrundwert” MAC = 10.8 ± 3.00 Fabrizia Cavalli, 2013
- MAC – Werte sind ein kritischer Punkt in der Konversion von optischen Messungen in BC – Massenkonzentrationen, da jede Gruppe eine andere Methode zur Bestimmung der MAC – Werte verwendet; \Rightarrow Konventionsverfahren erforderlich Roberta Vecchi, 2013

Thermal methods and brown carbon

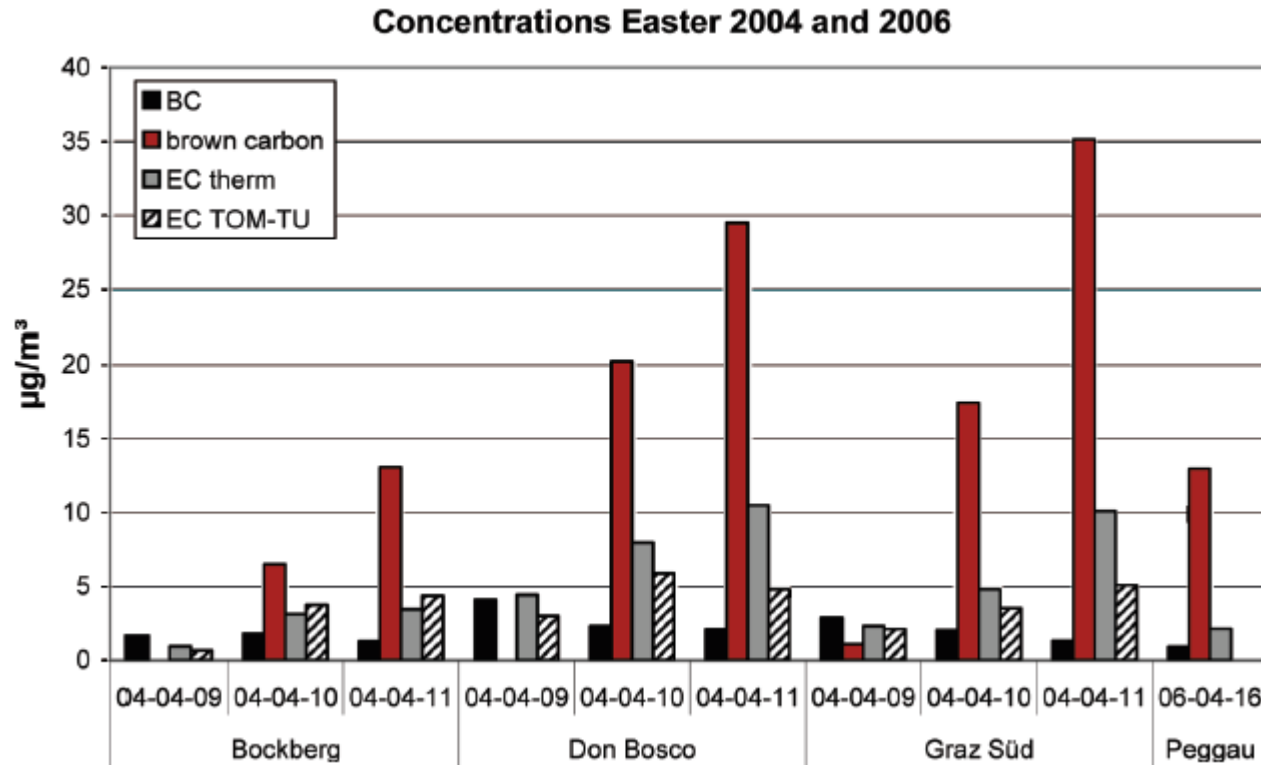


Elementarer (EC), schwarzer (BC) und brauner Kohlenstoff aus optischen und thermischen Verfahren an Filterproben aus Wien.

Reisinger et al., 2008.

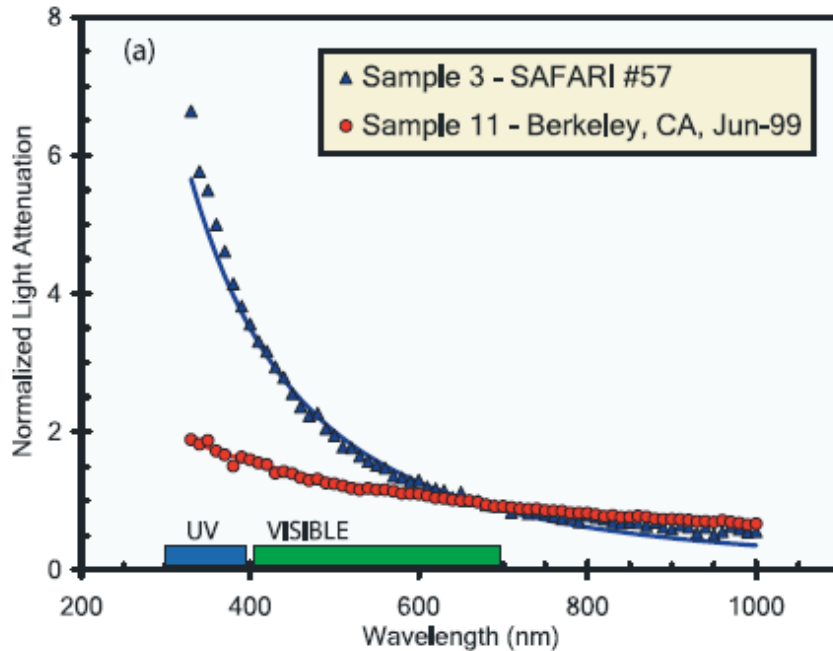
Trennung von BC und Holzrauch

Wellenlängen - Abhängigkeit von σ_{abs}



Schwarzer (BC) und brauner Kohlenstoff (modifizierte Integrating Sphere Methode) verglichen mit EC (EC therm) und der thermo-optischen Methode (EC TOM-TU) während Ostern 2004 in Graz und 2006 in Peggau).

Wonaschütz et al., 2009.

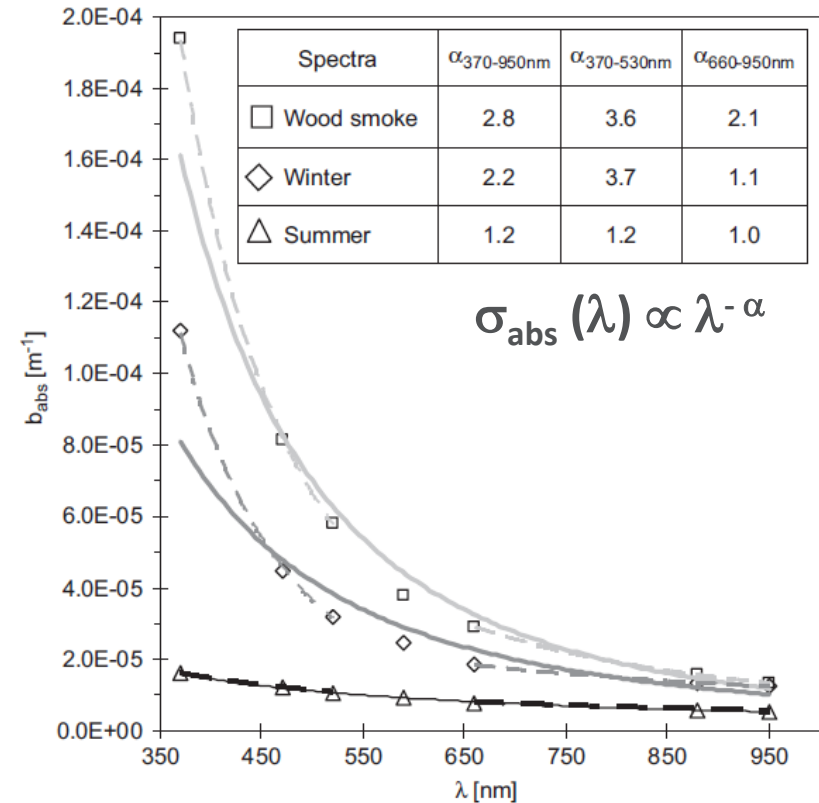


Lichtabschwächung an Filterproben aus Berkeley und für Biomasse-Verbrennung (SAFARI). Kirchstetter et al., 2004

Organisches Aerosol zeigt stärkere λ -Abhängigkeit von σ_{abs} als BC ($\alpha > 2$).

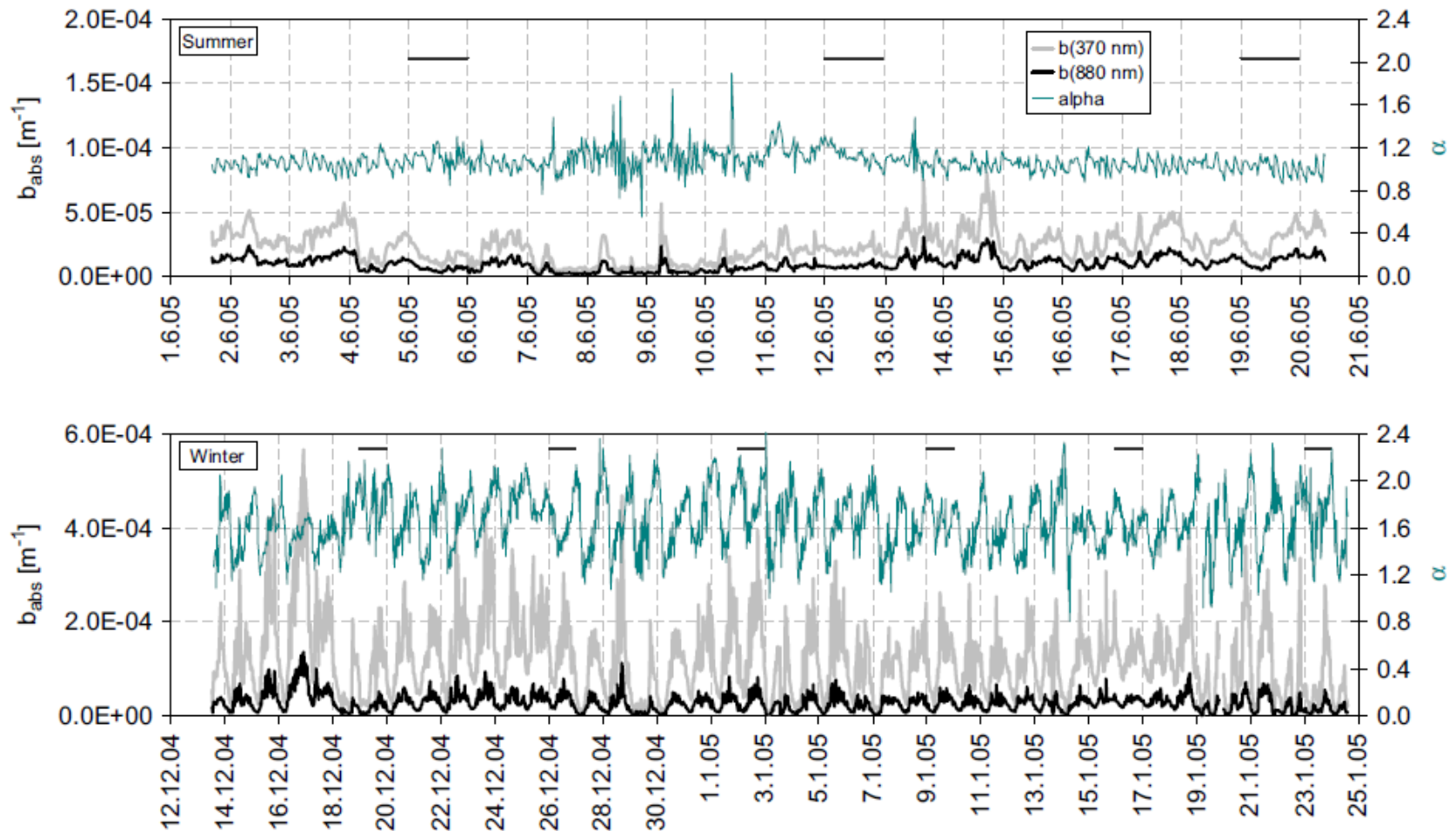
$$\Delta C = UV\ BC_{370nm} - BC_{880nm}$$

Wang et al., 2011



λ -Abhängigkeit der Lichtabsorption für Holzrauch und Proben aus dem Roveredo-Tal (CH) im Sommer und im Winter. Sandradewi et al., 2008

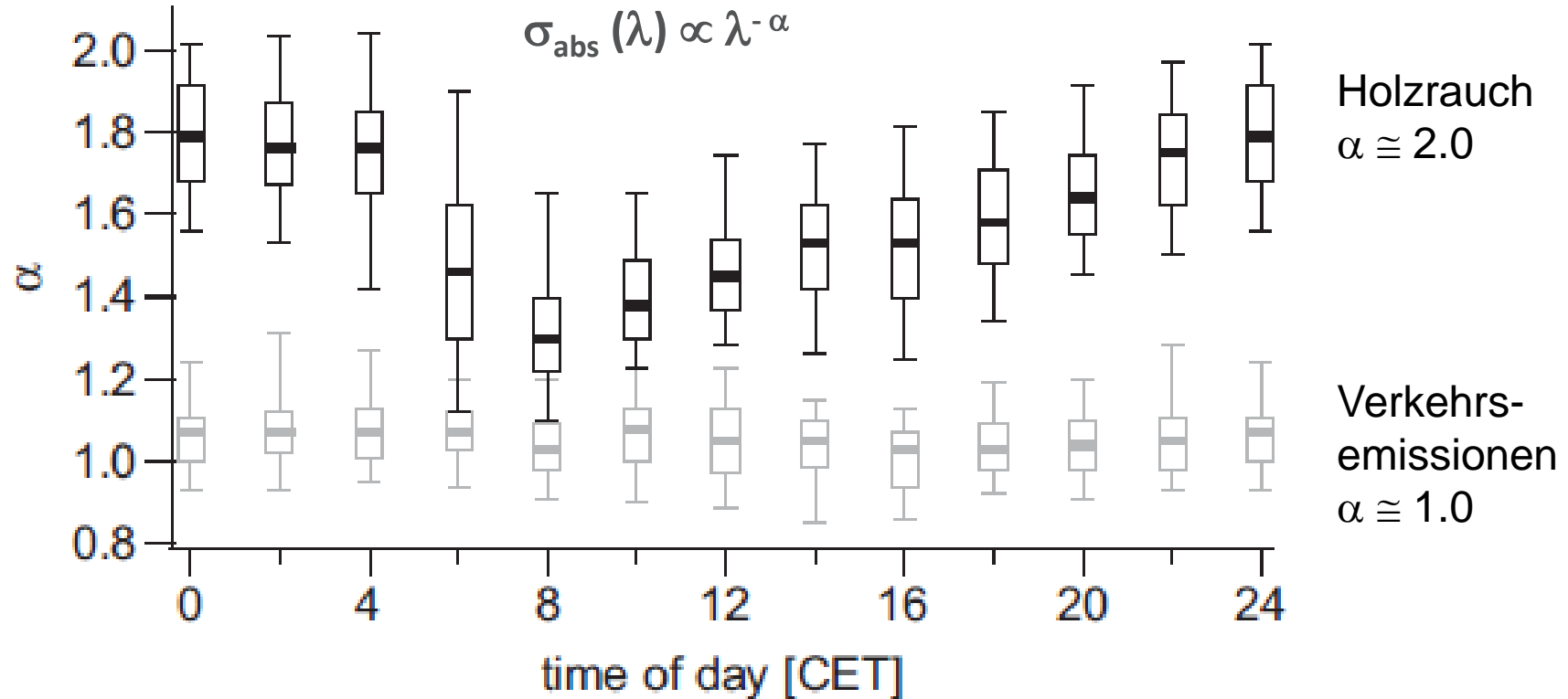
Wellenlängen - Abhängigkeit von σ_{abs}



Zeitreihen von Lichtabsorption im UV und NIR und Exponent α im Roveredo-Tal (CH) im Sommer und im Winter. Sandradewi et al., 2008

Trennung von BC und Holzrauch

Exponent der Absorption α

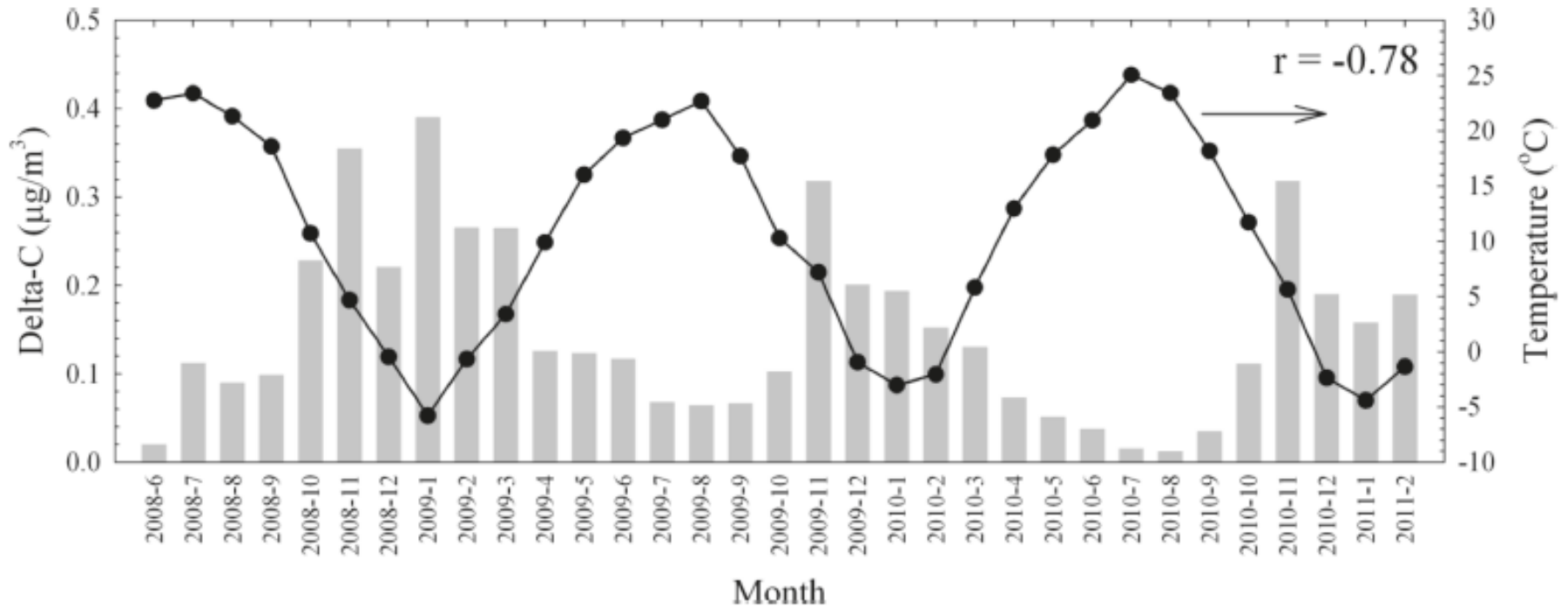


Boxplots des Absorptions-Exponenten α für Winter (schwarz) und Sommer (grau) im Roveredo-Tal (CH). Sandradewi et al., 2008.

Trennung von BC und Holzrauch

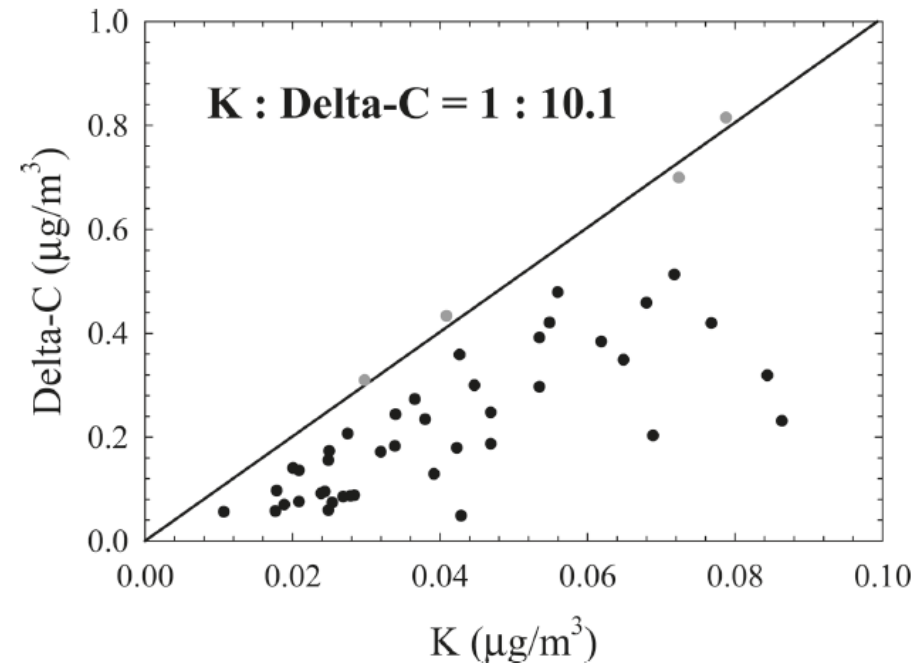
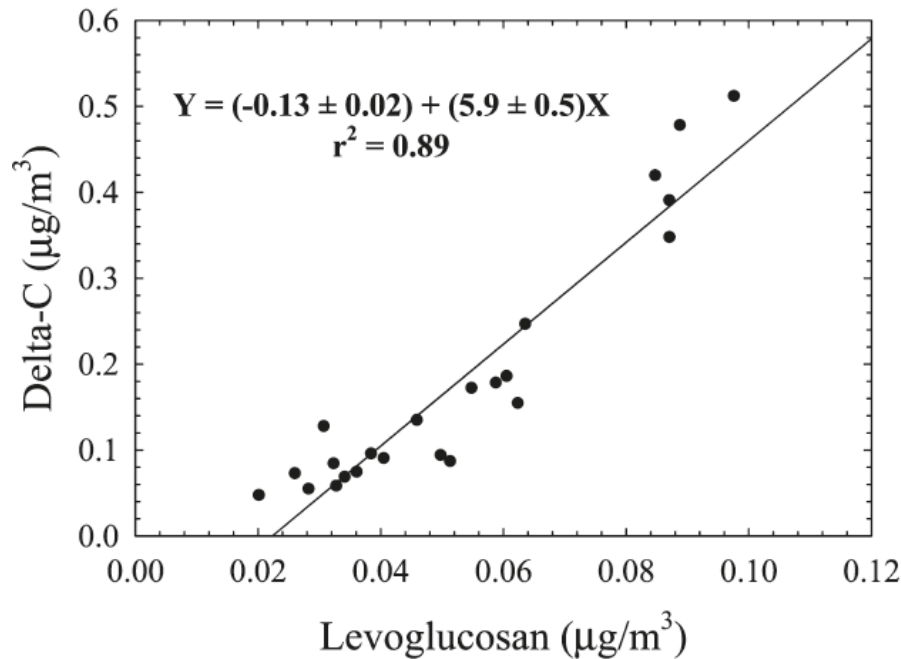
Delta-C

$$\text{Delta-C} = \text{UV BC}_{370\text{nm}} - \text{BC}_{880\text{nm}}$$



Zeitreihen der Monatsmittel von Delta-C Werten (graue Balken) und Lufttemperatur (schwarze Symbole) in Rochester, NY. Wang et al., 2011

Delta-C

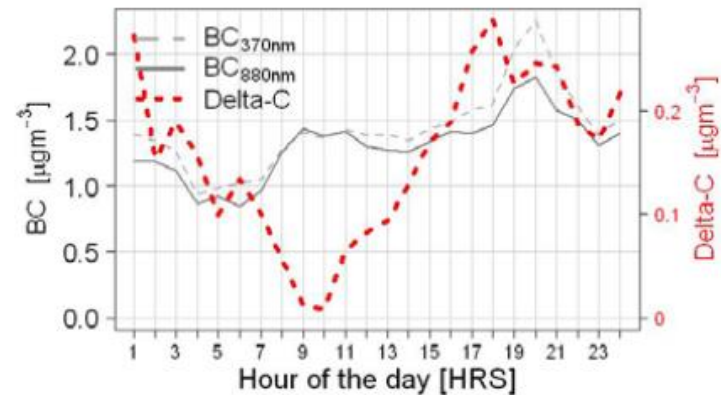
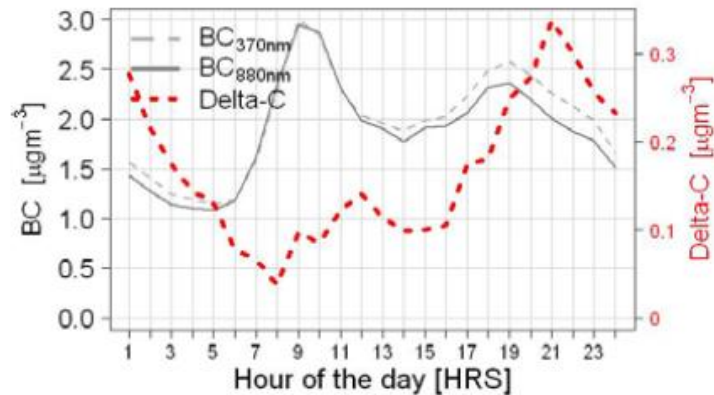
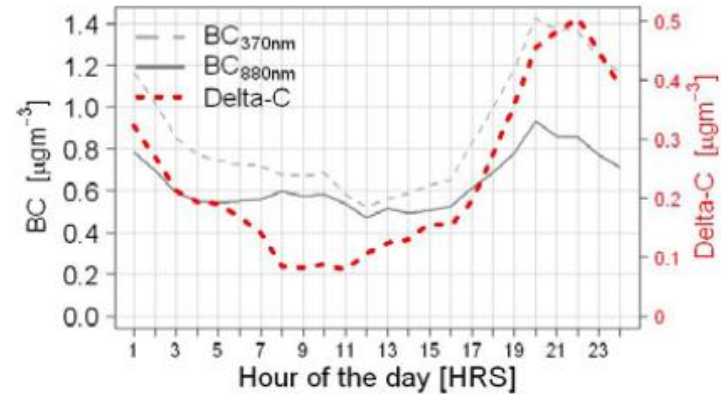
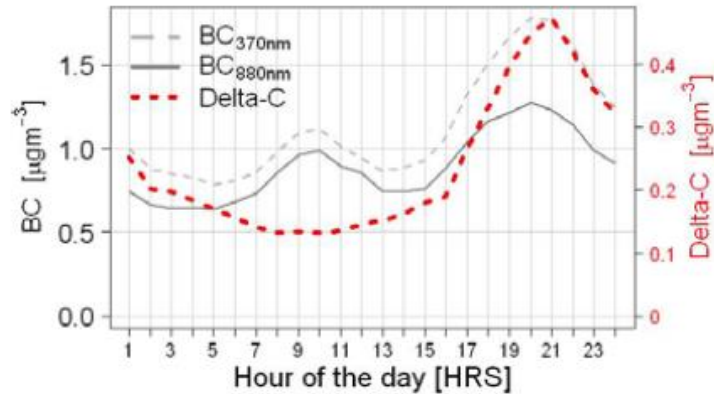


Streuplot der 24-h Mittelwerte von Delta-C gegen Levoglucosan Konzentrationen und elementare Kalium – Konzentrationen im Winter in Rochdale, NY.

Levoglucosan und elementares Kalium sind Marker für Holzverbrennung.

Wang et al., 2011

Delta-C



Mittlere Tagesgänge für BC gemessen bei 370 and 880 nm mit einem Aethalometer und für Delta-C in Budbrooke (oben) und North Kensington (unten) im Winter.

Links: Wochentag, rechts: Wochenende.

Harrison et al., 2012

Der rote Spektralbereich ist der bevorzugte Wellenlängenbereich für BC – Messungen mit optischen Verfahren

- BC absorbiert Strahlung effizient im gesamten VIS – NIR Spektrum
- Mineralstaub und Brown Carbon absorbieren stärker im Grün bis UV

Multi-spektrale Methoden zur Messung der Lichtabsorption sind gut geeignet zur Trennung der absorbierende Aerosolanteile

- Ångström Exponent der Absorption erlaubt die Zuordnung des dominierenden Aerosolbestandteils an der Lichtabsorption
- Umrechnung der Werte von σ_{abs} in BC - Massenkonzentrationen erfordert eine vereinheitlichte Bestimmung der MAC - Werte

Filter-basierte Methoden sind querempfindlich auf die Kondensation organischer Dämpfe

- Kondensation gasförmiger Komponenten auf die Filter kann zu einer Fehlbestimmung der Absorption führen; Entfernung durch Denuder

quantitativ messen?

Können realistische Ångström - Exponenten definiert werden, um Holzrauch und Verkehrsemissionen quantitativ zu trennen?

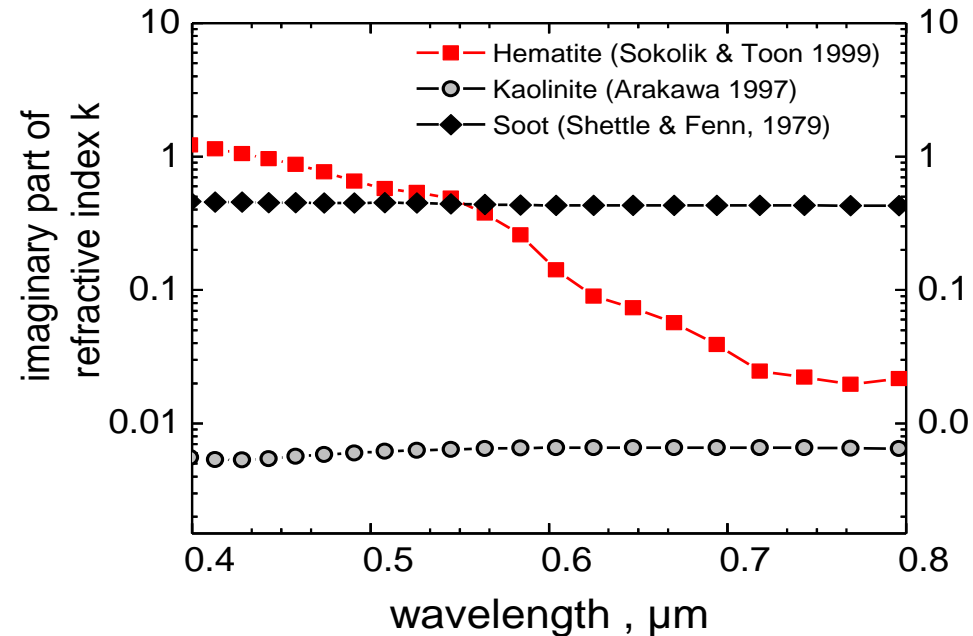
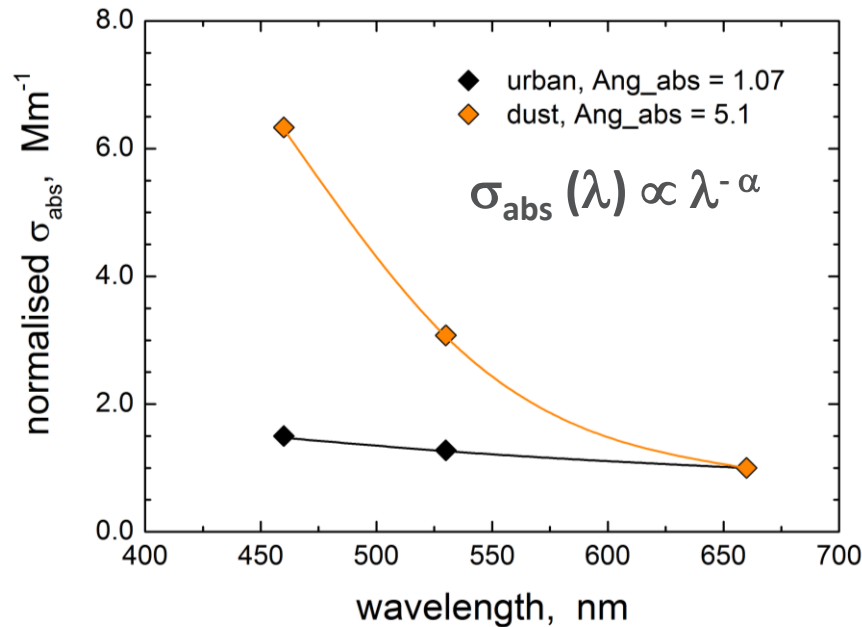
- Ja, für quellnahe Messungen
- Nein für Messungen des gealterten Aerosols an Hintergrundstationen

Ist die Annahme eines Zweikomponenten-Modells der Absorption zur quantitativen Messungen von Holzrauch geeignet?

- Nein, realistischerweise muss ein 4-Komponenten-Modell angesetzt werden: BC, Holzrauch, Mineralstaub, SOA

Wie kann ein erfolgversprechender Ansatz zur quantitativen Messungen von Holzrauch aussehen?

- Qualitative Identifizierung des Holzrauchs durch spektrale Absorption
- Chemische und/oder meteorologische Zusatzinformationen

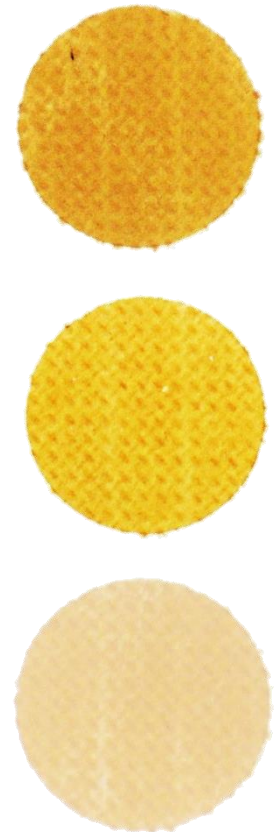
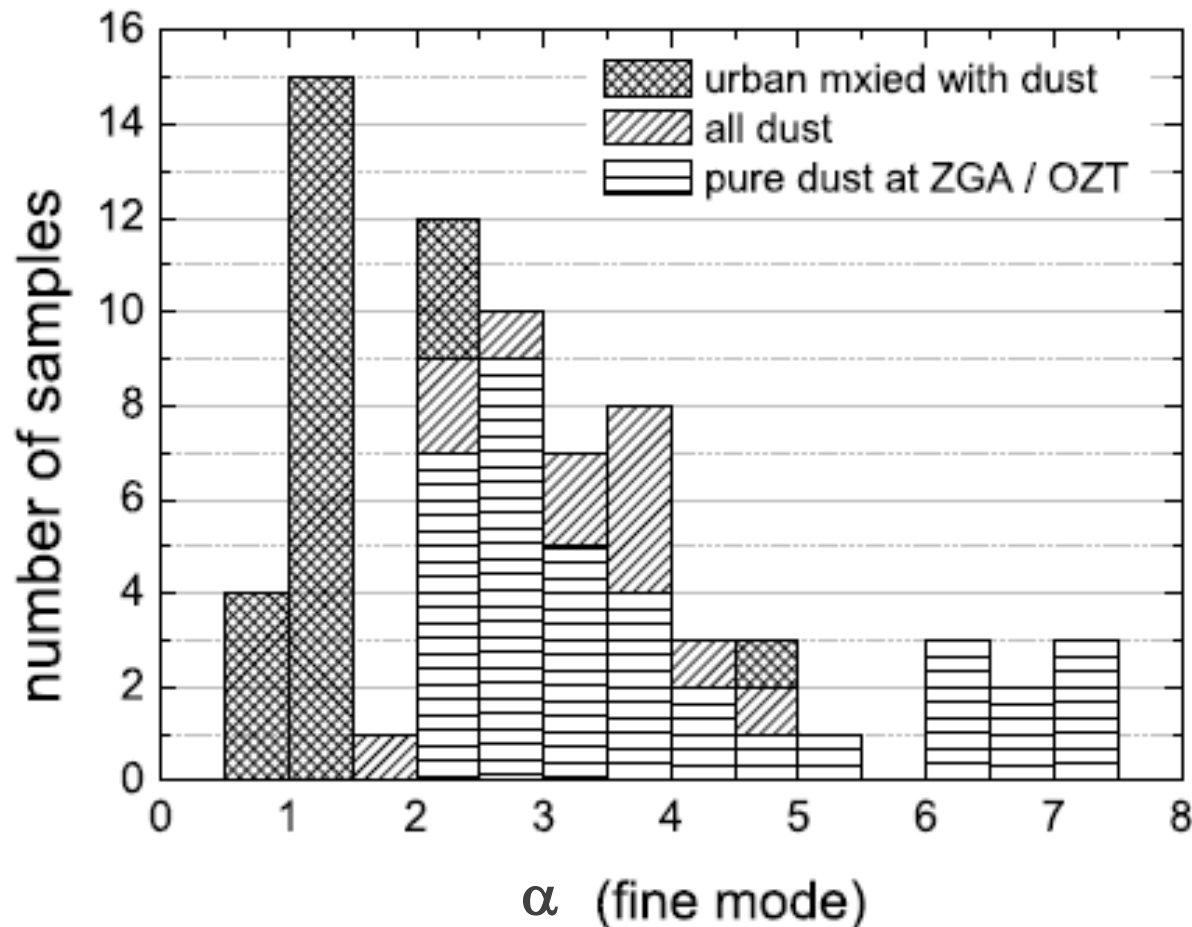


λ -Abhängigkeit von σ_{abs} für urbanes Aerosol und Mineralstaub aus der West-Sahara. Petzold et al., 2009

Für kleine BC-Partikel ist $\alpha \cong 1.0$;
Mineralstaub absorbiert stärker im grünen/ blauen Spektralbereich ($\alpha = 3-7$).

Lichtabsorbierende Eigenschaften des Mineralstaubs werden durch den Eisengehalt bestimmt.

BC gemischt mit Mineralstaub „schließt“ das transparente Fenster im roten /NIR – Spektrum.



Verteilung des Absorptions-Exponenten α für Mineralstäube, Ruß und Mischungen, gemessen in Marokko. Petzold et al., 2008