

AEROSOL- UND SCHNEECHEMIE AM SONNBLICK

Anne Kasper, Bernhard Brantner, Helga Fierlinger, Michael Kalina,
Susanne Paleczek, Werner Tscherwenka, Wilfried Winiwarter, Hans Puxbaum

Zusammenfassung

Seit 1991 werden am Sonnblick Observatorium umfangreiche Untersuchungen zur Wolken- und Niederschlagschemie durchgeführt. Neben prozeßorientierten Studien der Gasphase, von Aerosolbestandteilen, Wolkenwasser und nasser Deposition wurden auch mikroskopische Untersuchungen an Eiskristallen durchgeführt und die chemische Klimatologie ausgewählter atmosphärischer Spurengase und Aerosolkomponenten bestimmt. Die Aerosolkomponenten Sulfat, Ammonium und Nitrat sowie die Gase Salpetersäure und Ammoniak zeigten deutliche Jahresgänge mit vergleichsweise hohen Konzentrationswerten im Sommer und geringeren Werten im Winter. Diese Saisonalitäten entsprechen qualitativ den Jahresgängen der Inhaltsstoffe des Wolkenwassers und der nassen Deposition. Sowohl der Verreifungsgrad als auch die Auswascheffizienz zeigten keine jahreszeitlichen Veränderungen. Vielmehr dürfte die starke Saisonalität der Inhaltsstoffe der nassen Deposition auf die jahreszeitlich unterschiedliche vertikale Durchmischung der Atmosphäre zurückzuführen sein.

1. Einleitung

Seit 1991 werden am Sonnblick Observatorium neben den routinemäßig vom Umweltbundesamt und der Wetterdienststelle Salzburg betreuten Meßprogrammen im Rahmen des Projektes ALPTRAC verstärkt luftchemische Messungen durchgeführt.

Das Konzept des EUROTRAC-Subprojektes ALPTRAC wurde 1988 vorgestellt (Puxbaum 1991). Zu diesem Zeitpunkt war unser Wissen über die Schnee- und Wolkenchemie im hochalpinen Raum überaus spärlich (siehe Diskussionen in Wagenbach 1989, Puxbaum et al. 1991). Das Phänomen des Langstreckentransportes von Luftschadstoffen war zwar lange bekannt, wurde jedoch als Transport innerhalb der Grenzschicht betrachtet und modelliert (Sandnes 1993). Wolkenprozesse über der Grenzschicht werden in diesen Modellen vernachlässigt, die Auswaschung von Gasen und Aerosolteilchen als Vorgang innerhalb der Grenzschicht parameterisiert. Wolkenchemische Untersuchungen wurden in der Regel in nicht regnenden Wolken (Nebel, Stratus, Cumulus) durchgeführt (Ten Brink et al. 1987, Fuzzi 1986, Hegg und Hobbs 1982, Hegg und Hobbs 1984, Hegg und Hobbs 1986, Jacob et al. 1986), die Vorgänge in Wolken mit Flüssigwasser- und Eisphase waren nur qualitativen Untersuchungen zugänglich (Borys et al. 1988, Mitchell und Lamb 1989), bzw. auf sehr wenige punktuelle Studien beschränkt (z.B. Isaac und Daum 1987).

Punktuelle Meßdaten der Schneechemie im Hochalpin ergaben Hinweise darauf, daß auch vertikale Austauschprozesse bei der Betrachtung luftchemischer bzw. niederschlagschemischer Vorgänge überaus wichtig sind. So fanden Psenner und Nickus (1986), daß die nassen Flüsse von Sulfat und Nitrat auf einem hochalpinen Schneefeld etwa jenen an niedriger, in "verschmutzter" Atmosphäre gelegenen, Stationen entsprachen. Wagenbach et al. (1988) fanden, daß die Ionengehalte von Schneeproben in 4000m Höhe seit den Fünfzigerjahren stark zugenommen haben. Es ergaben sich somit deutliche Hinweise, daß auch das hochalpine Ökosystem (über 2000 m) der anthropogenen Versauerung ausgesetzt ist. Der hochalpine Raum stellt somit ein Rezeptorgebiet dar, in welchem die natürlichen

Stoffkreisläufe durch anthropogene Einflüsse bereits nachhaltig verändert wurden. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde es zum Zeitpunkt der Planung von ALPTRAC klar, daß zum Verständnis der beobachteten Effekte ein prinzipieller Einblick in die komplexen Vorgänge in schneeliefernden Wolkensystemen ("Mixed Clouds", Wolken in welchen Flüssigwasser und Eisphase koexistiert) erforderlich war. Da Wolkenexperimente zum mechanistischen Verständnis der Vorgänge auf sehr kurze intensive Kampagnen beschränkt sind, die beobachteten Effekte jedoch ein Verständnis der Vorgänge im chemisch-klimatologischen Zeitmaßstab verlangten, wurde bei der Planung von ALPTRAC eine Hierarchie von Experimenten vorgesehen, welche Untersuchungen auf der Ebene von einzelnen Auswaschereignissen bis zu synoptischen und chemisch-klimatologischen Zeitskalen umfaßten.

Zum Erreichen des grundlegenden Zieles von ALPTRAC - ein grundlegendes Verständnis der wichtigsten chemischen und physikalischen Vorgänge, die für Transport, Umwandlung und Deposition von sauren Komponenten im hochalpinen Gebiet verantwortlich sind, zu erwerben - wurden vier verschiedene, aber eng vernetzte Projektteile definiert:

SNOSP	eine alpenweite Untersuchung der Schneechemie im Höhenbereich von 3000 m
ALASS	eine prozeßorientierte Feldstudie der Transfervorgänge im mehrphasigen System schneeliefernder Wolken ausgehend von Einzelereignissen bis zur chemisch-klimatologischen Zeitskala
CORE	eine retrospektive Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Verunreinigung von hochalpinem Schnee anhand von Eiskernen von "kalten" Gletschern
SNOWMET	eine meteorologische Begleitstudie

Am Sonnblick Observatorium wurden Messungen zu den Unterprojekten ALASS, SNOSP und SNOWMET durchgeführt. Ausführende Institute waren die Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik, das Institut für Meteorologie und Geophysik der Universität Wien, das Institut für Experimentalphysik der Universität Wien, das Forschungszentrum Seibersdorf und das Institut für Analytische Chemie der Technischen Universität Wien.

In diesem Bericht wird auf die vom Institut für Analytische Chemie im Rahmen des Projektes ALASS durchgeführten Arbeiten eingegangen.

2. Darstellung der Meßprogrammes

Kurzzeitige Gas- und Aerosol- Auswaschexperimente ("In-cloud scavenging"-Experimente) wurden in Feldmeßkampagnen durchgeführt. Diese Meßkampagnen wurden zu unterschiedlichen Jahreszeiten abgehalten, um die im Jahresverlauf wechselnden luftchemischen und meteorologischen Bedingungen zu erfassen.

Die Probenahme ausgewählter gasförmiger und partikulärer Luftinhaltsstoffe erfolgte mit Denudersystemen, Filterpacks, Filter- und Impaktorprobenahme (Brantner 1994, Brantner et al. 1994, Paleczek 1993, Kasper 1994, Grasserbauer et al. 1994). Die Probenahme von Wolkenwasser erfolgte mit einem vom Institut für Experimentalphysik der Universität Wien entwickelten Wolkenwassersammler (Kruisz et al. 1993). Dieser Sammler diente auch der Bestimmung des Flüssigwassergehaltes der Wolke. In einzelnen Meßkampagnen wurde zu diesem Zweck zusätzlich auch ein PVM-100 eingesetzt. Schnee- proben wurden mittels eines WADOS (Wet And Dry Only Sampler, Winkler 1989)

genommen. Zusätzlich wurde Oberflächenschnee gesammelt. Der Verreifungsgrad von Eiskristallen wurde durch mikroskopische Untersuchungen bestimmt (Kalina und Puxbaum 1994). Zeitpunkt und Dauer der einzelnen Meßkampagnen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 2.1: Verzeichnis der Meßkampagnen

06.05.1991 - 13.05.1991	SBO
11.11.1991 - 18.11.1991	SBO
24.02.1992 - 05.03.1992	SBO, Kolm Saigum
16.06.1992 - 24.06.1992	SBO, Kolm Saigum
17.05.1993 - 15.06.1993	SBO, Kolm Saigum, Rauris

Zusätzlich zu den Kampagnenmessungen zielte ein Langzeitexperiment auf die Erfassung der chemischen Klimatologie der Spurenstoffe in der Atmosphäre und im Niederschlag. Die täglichen Filterpackmessungen zur Bestimmung ausgewählter atmosphärischer Spurengase und Aerosolkomponenten wurde von November 1991 bis November 1993 betrieben (Kasper und Puxbaum 1994, Kasper und Puxbaum 1996). Die Probenahme und Analytik der Nassen Deposition wird seit 1987 in Zusammenarbeit der Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik, der Salzburger Landesregierung und der Technischen Universität Wien durchgeführt. Für beide Systeme wurde die tägliche Probenahme von den Wetterbeobachtern durchgeführt.

Das Sonnblickobservatorium erwies sich als ideale Meßplattform zur Untersuchung von Wolkenprozessen von regnenden beziehungsweise schneeliefernden Wolken, da in diesem Höhenbereich der für die Zusammensetzung des Schneefalls bzw. des daraus resultierenden Regens maßgebliche Prozeß, der Verreifungsvorgang der Schneeflocke ("riming"), stattfindet. Aufgrund der niederen Temperaturen am Sonnblick war es möglich, den Verreifungsvorgang in verschiedenen Jahreszeiten zu verfolgen.

In einzelnen Meßkampagnen wurden zusätzlich zu den Messungen am Sonnblick Observatorium auch in Kolm-Saigum und in Rauris Untersuchungen durchgeführt.

3. Ergebnisse

3.1 Chemische Klimatologie

Zur Bestimmung der chemischen Klimatologie ausgewählter Gase und Aerosolkomponenten wurden Filterpackmessungen durchgeführt. Diese zeigten für die Aerosolbestandteile Sulfat, Ammonium und Nitrat sowie für die Gase Salpetersäure und Ammoniak ausgeprägte Jahresgänge mit geringen Konzentrationswerten in den Wintermonaten und maximalen Konzentrationen im Sommer (Abbildung 3.1.1). Zur Darstellung dieser saisonalen Änderungen wurden die Monate November, Dezember und Jänner als Wintermittel und die Monate Juni bis August als Sommermittel zusammengefaßt. Die Verhältniszahlen dieser Sommer- und Wintermittel lagen für die Aerosolkomponenten Sulfat, Ammonium und Nitrat bei 7, 10 und 11 und für die Gase Salpetersäure und Ammoniak bei 3 und 5. Der Jahresgang von Schwefeldioxid zeigte ein Frühjahrsmaximum, während im Sommer und Winter vergleichbare Monatsmittel bestimmt wurden. Im Frühjahr (Februar bis April) lagen die Monatsmittel um einen Faktor 3 über den Mittelwerten des restlichen Jahres (Kasper und Puxbaum 1994, Kasper und Puxbaum 1996).

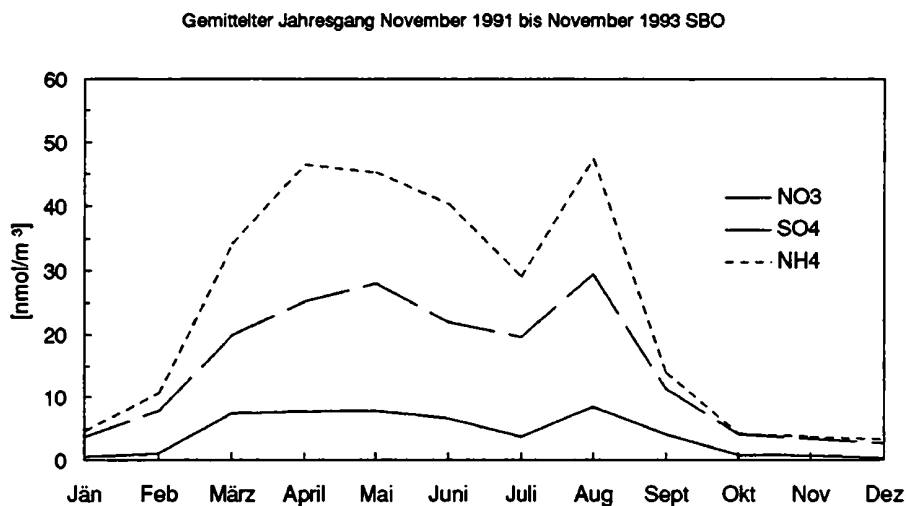
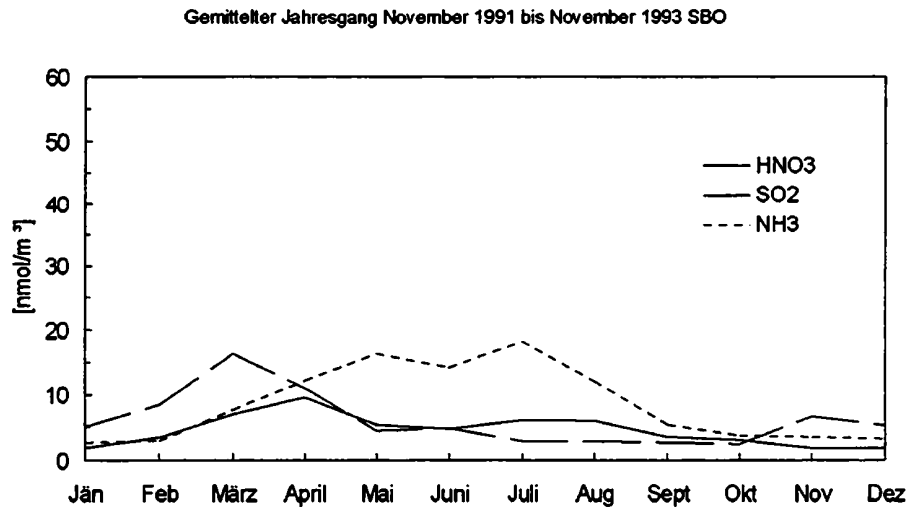


Abbildung 3.1.1: Gemittelter Jahresgang der Filtermessungen am Sonnblick

Der Vergleich der Filterpackmessungen mit in der Literatur angegebenen Meßwerten zeigt, daß besonders die im Winter bestimmten Konzentrationswerte mit Messungen in der freien Troposphäre oder in der Arktis vergleichbar sind (z.B. Huebert und Lazrus 1980, Galasyn et al. 1987, Talbot et al. 1992, Norton et al. 1992). Während der Sommermonate wurden auch höhere Konzentrationswerte bestimmt, die auf eine Beeinflussung des Meßpunktes durch Luftmassen der bodennahen Mischungsschichte hinweisen. Die maximalen Tagesmittelwerte liegen dabei in einem Konzentrationsbereich wie er auch bei Messungen in ländlichen Hintergrundgebieten bestimmt wurde (Puxbaum et al. 1993, Gregori 1991, Gomiscek 1993).

Die unterschiedlich starke Beeinflussung des Meßpunktes durch bodennahe Luftmassen wird auch aus einer Gegenüberstellung der Ergebnisse der Filtermessungen mit meteorologischen Parametern wie der relativen Feuchte deutlich. Bei verhältnismäßig hoher Luftfeuchtigkeit, wie sie etwa für bodennahe Luftschichten charakteristisch ist, konnten sowohl hohe als auch geringe Konzentrationswerte bestimmt werden. Hohe Luftfeuchtigkeiten am Meßpunkt Sonnblick Observatorium sind natürlich nicht nur auf

den Aufwärtstransport bodennaher Luftschichten, sondern auch auf Niederschlagsereignisse und Wolkenbildung zurückzuführen. Während der Einfluß bodennaher Luftmassen einen Anstieg der Konzentrationswerte bewirkt, kommt es durch Auswascheffekte zu einer Verringerung dieser Werte. War die relative Feuchte im Tagesmittel gering, so wurden ausschließlich sehr niedrige Konzentrationswerte bestimmt. Sowohl die Meßwerte der Luftfeuchtigkeit, als auch die Konzentrationswerte entsprachen in diesem Fall den Bedingungen der freien Troposphäre. Sehr geringe Tagesmittelwerte der relativen Feuchte (<40%) wurden ausschließlich in den Wintermonaten gemessen (Kasper und Puxbaum 1996).

Im Rahmen dieses Langzeitmeßprogrammes waren die Filterpacks auf der Meßplattform in unmittelbarer Nähe des Observatoriums exponiert. Da auch reaktive Gase wie Salpetersäure bestimmt werden sollten, bestand die Gefahr, daß es durch trockene Deposition zu einem Minderbefund dieser Komponenten kommen könnte. Da im Herbst 1994 ein neuer Windturm errichtet wurde, war es im Rahmen einer neuerlichen Intensivmeßkampagne im September 1995 möglich neben den Messungen auf der Plattform auch einen Meßpunkt zu wählen, der durch Depositionseffekte nicht beeinflusst ist. Die Vergleichsmessung umfaßten sowohl Schönwettertage als auch Messungen unter „ungünstigen“ Bedingungen wie Nebel, Schneefall und Wind.

Bei den Ergebnissen können drei Klassen unterschieden werden. Für Salpetersäure wurden am Turm tendentiell höhere Konzentrationswerte bestimmt als auf der Meßplattform. Dieser Effekt weist auf Depositionseffekte hin. Für Ammoniak trat der gegenteilige Fall ein. Die höheren Konzentrationswerte im Bereich der Meßplattform sind wohl auf lokale Verunreinigungen zurückzuführen. Für die weiteren Komponenten konnte trotz gewisser Abweichungen eine ausreichende Übereinstimmung der Messungen am Turm und auf der Plattform festgestellt werden (Tabelle 3.1.1).

Tabelle 3.1.1: Vergleich der Filterpackmessungen auf der Meßplattform und am Windturm
r: Korrelationskoeffizient, k: Anstieg der Ausgleichsgeraden,
d: Ordinatenabschnitt der Ausgleichsgeraden; die y-Achse entspricht den am Windturm gemessenen Konzentrationswerten

	r	k	d
NO ₃ ⁻	0,734	0,75 ± 0,42	0,57 ± 1,1
SO ₄ ²⁻	0,859	0,91 ± 0,32	1,2 ± 1,9
NH ₄ ⁺	0,764	0,94 ± 0,48	4,7 ± 6,0
Ca ²⁺	0,618	1,3 ± 1,01	0 ± 0,41
HNO ₃	0,841	1,0 ± 0,39	0,81 ± 1,1
SO ₂	0,659	1,2 ± 0,81	0,81 ± 1,9
NH ₃	0,777	0,35 ± 0,17	4,3 ± 2,7

3.2 Scavenging Ratios

Die für die Aerosolkomponenten, Salpetersäure und Ammoniak bestimmten Saisonalitäten entsprechen qualitativ den Jahrgängen der Inhaltsstoffe der nassen Deposition. Allerdings sind die Saisonalitäten für die Gase und Aerosolkomponenten noch stärker ausgeprägt. Zum Vergleich der beiden Datensätze wurden Scavenging Ratios (ω) berechnet (Kasper 1994).

$$\omega_i = C_{s,i} / C_{a,i} \quad (1)$$

ω_i Scavenging Ratio der Komponente i

$C_{s,i}$ Konzentration der Komponente i im Niederschlag (Schnee)

$C_{a,i}$ Konzentration der Komponente i in der Gasphase

Aufgrund der unterschiedlich stark ausgeprägten Saisonalitäten wurden im Winter im Monatsmittel höhere Scavenging Ratios bestimmt als in der warmen Jahreszeit. Der Vergleich mit für das Jungfraujoch berechneten Werten (Gäggeler et al. 1995) zeigte eine gute Übereinstimmung sowohl der Absolutwerte als auch der saisonalen Veränderungen (Abbildung 3.2.1). Stellt man die Ergebnisse hingegen Berechnungen aus Bodenmessungen gegenüber, so ergeben sich deutliche Abweichungen. Die für den Sonnblick berechneten Werte liegen bis zu einer Größenordnung über den in der Literatur angegebenen Werten. Dieser Effekt ergibt sich aus der unterschiedlichen Vertikalverteilung der Aerosol- bzw. Gaskomponenten und der Konzentration der Inhaltsstoffe der nassen Deposition. Dieser Effekt wurde in der Literatur bereits besprochen (z.B. Slinn 1984).

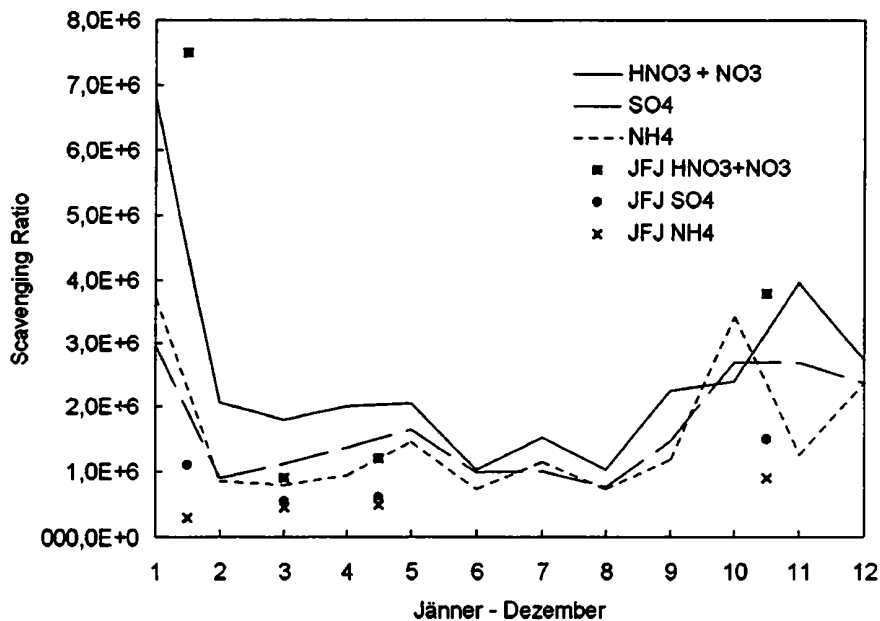


Abbildung 3.2.1: Gegenüberstellung des gemittelten Jahresganges der am Sonnblick-Observatorium gemessenen Scavenging Ratios (Kasper et al., 1995) mit Ergebnissen von Meßkampagnen am Jungfraujoch (Gäggeler et al., 1995)

Für Nitrat wurden höhere Scavenging Ratios bestimmt als für Sulfat oder Ammonium. Dies kann auf den Einfluß von Gasphasenscavenging (Salpetersäure) und das verstärkte Auftreten von Nitraten in größeren Aerosolteilchen zurückgeführt werden. Auch diese Ergebnis ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen von anderen Gruppen (z.B. Davidson et al. 1995, Baltensperger et al. 1993).

3.3 Wolkenwasser

Auch für die Inhaltsstoffe des Wolkenwassers konnten starke Saisonalitäten mit höheren Konzentrationswerten in der warmen Jahreszeit und geringeren Werten im Winter gemessen werden (Brantner et al. 1994).

Aus den Verhältnissen der Konzentrationswerte im Wolkenwasser und im Niederschlag (Schnee) wurde auf die Zusammensetzung der Eiskristalle aus durch Sublimation gewachsene reine Eisphase und Wolkenwasser rückgeschlossen. In erster Näherung kann folgende Mischungsformel verwendet werden (Brantner et al. 1994):

$$a * C_{i,j} + b * C_{c,i} = C_{s,i} \quad (2)$$

$$a + b = 1 \quad (3)$$

a Massenbruch der Eisphase

b Massenbruch des Wolkenwassers

$C_{i,j}$ Konzentration der Komponente i in der Eisphase

$C_{c,i}$ Konzentration der Komponente i im Wolkenwasser

$C_{s,i}$ Konzentration der Komponente i im Niederschlag (Schnee)

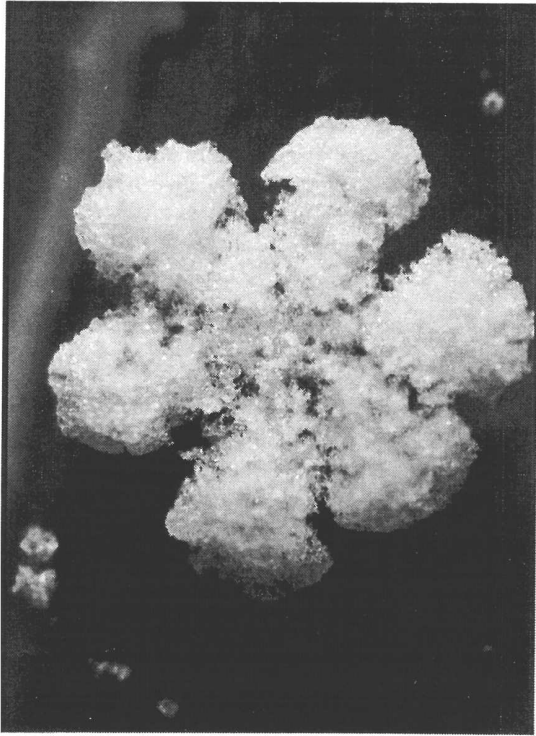
Da die Konzentration von Sulfat in der reinen Eisphase als vernachlässigbar gering angenommen werden kann, ist es möglich aus den Konzentrationswerten im Wolkenwasser und im Schnee auf das Mischungsverhältnis dieser beider Phasen zurückzurechnen.

Die mittleren Mischungsverhältnisse (a/b) betragen in den einzelnen Jahreszeiten 1.4 (Mai), 2.5 (November) und 3.1 (Juni). Dies bedeutet, daß Wolkenwasser in der Menge von 70, 40 bzw. 30 % der Masse der reinen Eisphase an den Eiskristall angelagert werden muß, um die Konzentrationswerte von Sulfat im Schnee zu erklären. Diese berechneten Werte werden im nachfolgenden Abschnitt weiter diskutiert.

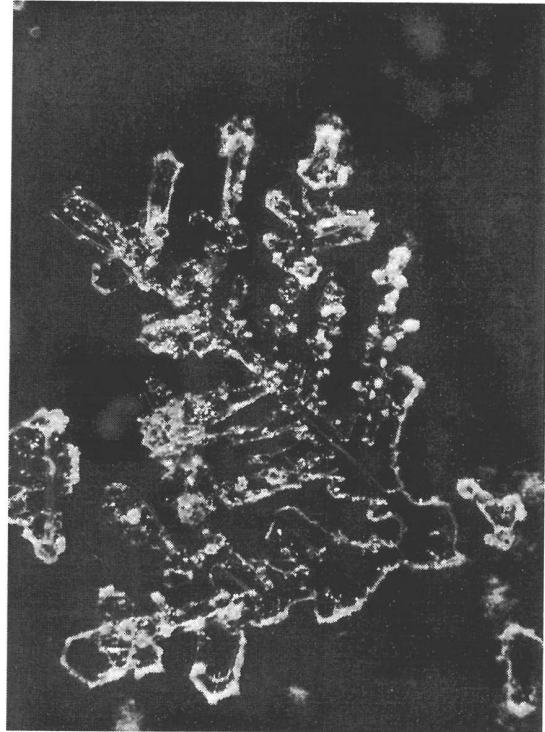
3.4 Bestimmung des Verreifungsgrades von Eiskristallen

Die Eiskristalle wurden auf Basis der Methode nach Schäfer (1956) gesammelt und der Verreifungsgrad auf einer Skala von 0 (unverreift) bis 5 (Graupel) bestimmt (Mosimann et al. 1993). Eine Auswahl der mit dieser Methode erfaßten Eiskristallrepliken ist in Abbildung 3.4.1 gegeben (Kalina und Puxbaum 1994, Kalina 1992).

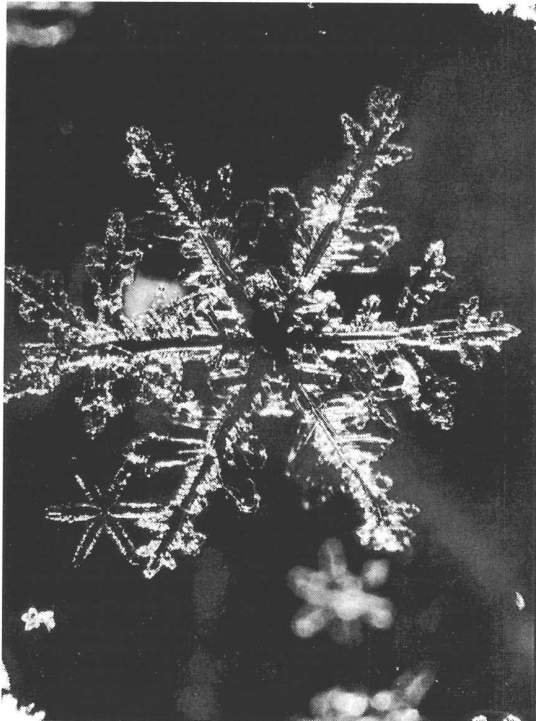
Der mittlere Verreifungsgrad wurde oberflächengewichtet gemittelt (Kalina und Puxbaum 1994). Dies war notwendig, da durch die Messungen in schneebildenden Wolken oftmals kleine noch unverreifte Eiskristalle neben größeren bereits verreiften Kristallen vorlagen. Allgemein konnten drei unterschiedliche Größenverteilungen der Eiskristalle beobachtet werden. Die erste Verteilung zeigte viele kleine unverreifte Kristalle ($<0,2 \text{ mm}^2$) neben einer geringen Zahl großer stark verreifter Kristalle (etwa $6,4 \text{ mm}^2$). Diese Verteilung charakterisiert die Verhältnisse in einer schneebildenden Wolke. In der zweiten Verteilung fehlt der Anteil der kleinen, unverreiften Kristalle - am Meßplatz werden keine Eiskristalle gebildet. Die dritte Verteilung ist eine Kombination der beiden Verhältnisse. Diese unterschiedlichen Größenverteilungen konnten auch bei einem Vergleich der Messungen am Sonnblick und in Kolm Saigurn beobachtet werden (Abbildung 3.4.2). Bei gleichzeitig durchgeführten Messungen konnte am Sonnblick die erste Verteilung beobachtet werden, während in Kolm Saigurn der Anteil an kleinen Eiskristallen vernachlässigbar gering ist. Dies zeigt anschaulich die Alterung des Niederschlags zwischen den beiden Meßplätzen (Kalina und Puxbaum 1994).



a: Verreifungsstufe 4 „graupelähnlich“



b: Verreifungsstufe 1 „leicht verreift“



c: Verreifungsstufe = „unverreift“

Abbildung 3.4.1:
Photos von Eiskristallrepliken

Abbildung 3a-c : Photos der Eiskristallrepliken
a: Verreifungsstufe 4 „graupelähnlich“, b: Verreifungsstufe 1 „leicht verreift“, c: Verreifungsstufe 0 „unverreift“

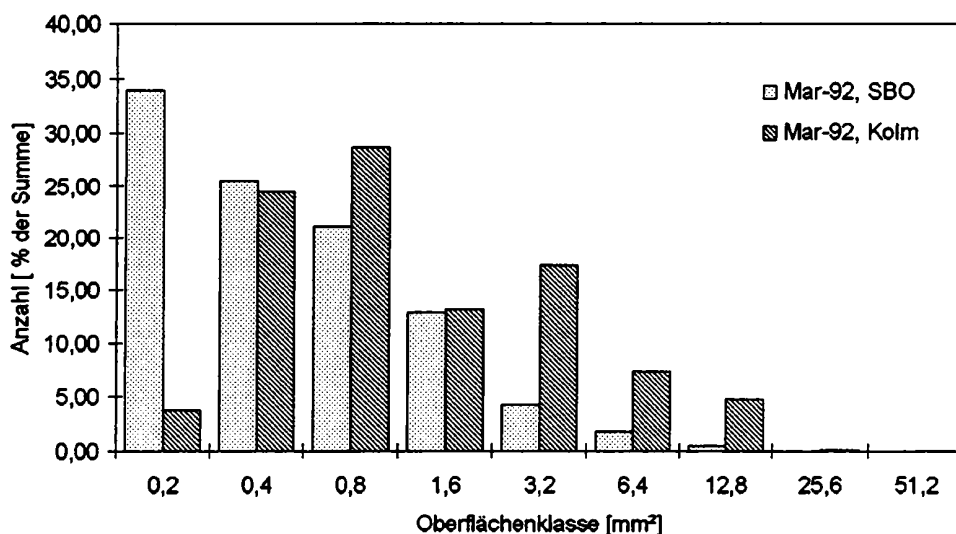


Abbildung 3.4.2: Vergleich der am Sonnblick-Observatorium (3106 m a.s.l.) und in Kolm-Saigurn (1600 m a.s.l.) bestimmten Größenverteilungen der Eiskristalle

Innerhalb der einzelnen Meßkampagnen wurden sehr unterschiedliche Verreifungsgrade bestimmt, was auf Inhomogenitäten in der Wolke hinweist. Die Werte schwankten zwischen 0.5 und 4.5. Dabei wurden zu Beginn eines Niederschlagsereignisses tendentiell höhere Werte bestimmt, die dann während des Ereignisses abnahmen. Die Mittelwerte über die einzelnen Kampagnen bzw. Ereignisse waren hingegen sehr ähnlich und lagen bei 2.0 (November 1991), 2.1 (Juni 1992) und 2.3 (Juni 1993). Diese gute Übereinstimmung zwischen Sommer und Winterwerten ist kein Gegensatz zu dem saisonalen Verlauf wie er von Davidson et al. (1989) für die Arktis bestimmt wurde, da am Sonnblick die Lufttemperaturen in jedem Fall mit der warmen Jahreszeit in der Arktis vergleichbar waren (Kalina und Puxbaum 1994).

Es konnte eine deutliche Abhängigkeit des Verreifungsgrades vom Flüssigwassergehalt der Wolke gezeigt werden (Kalina und Puxbaum 1994). Auch die Zusammensetzung der Niederschlagsproben zeigte eine deutliche Abhängigkeit vom Verreifungsgrad, was auf die grundlegende Bedeutung des Verreifungsprozesses für die Konzentration der Inhaltsstoffe nassen Deposition hinweist. Obwohl die Konzentrationswerte im Wolkenwasser gewisse Schwankungen aufwiesen (rsd 24 bis 47%), lagen die Korrelationskoeffizienten zwischen Verreifungsgrad und Nitrat-, Sulfat-, Ammoniumkonzentration und dem pH-Wert der Schneeproben zwischen 0.64 und 0.92 (Kalina und Puxbaum 1994).

In erster Näherung entsprechen die Verreifungsstufen 1 bis 3 einer Anlagerung von Wolkenwasser an den Eiskristall im Ausmaß von 10, 30 und 80% der ursprünglichen, reinen Eisphase. Bei höheren Verreifungsstufen ist aus den mikroskopischen Untersuchungen eine entsprechende Abschätzung nicht mehr möglich. Auf Basis dieser Annahme kann der aus den Einzelmessungen bestimmte Verreifungsgrad mit den im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Verhältniszahlen zwischen der Konzentration im Wolkenwasser und in den Schneeproben verglichen werden. Diese Verhältniszahlen ergaben, daß im November die Anlagerung von 40% und im Juni die Anlagerung von 30% Wolkenwasser an den Eiskristall nötig sind um die Konzentrationsunterschiede zwischen Wolkenwasser und Niederschlag zu erklären. Dies entspricht mit zufriedenstellender Genauigkeit dem aus dem Verreifungsgrad (im Mittel über die einzelnen Kampagnen lag der Verreifungsgrad bei 2) bestimmten Wert von 30%.

3.5 Auswascheffizienz - Scavenging Efficiency

Die Scavenging Efficiency (ϵ) für Aerosolkomponenten berechnet sich aus der Konzentration der Komponente im Wolkenwasser und der Aerosolkonzentration vor der Bildung der Wolke. Da dieser Wert im Rahmen der beschriebenen Messungen nicht bestimmt werden konnte, wurde er mit der Summe aus interstitiellem Aerosol und der Konzentration im Wolkenwasser ersetzt (Brantner 1994).

$$\epsilon_i = C_{c,i} * LWC / C_{a,i} \quad (4)$$

$$C_{a,i} = C_{c,i} * LWC + C_{i,i} \quad (5)$$

ϵ_i	Scavenging Efficiency für die Komponente i
$C_{c,i}$	Konzentration der Komponente i im Wolkenwasser
LWC	Flüssigwassergehalt der Wolke
$C_{a,i}$	Aerosolkonzentration der Komponente i vor der Bildung der Wolke
$C_{i,i}$	Konzentration des interstitiellen Aerosols der Komponente i

Da die Konzentration von Sulfat, Nitrat und Ammonium im Wolkenwasser sowohl das Ergebnis aus Gas- als auch aus Aerosolscavenging sein können, mußten konservative Tracer verwendet werden um auf den Anteil des Aerosolscavengings zurückzurechnen. Auf Basis von Impaktormessungen, die am Sonnblick durchgeführt wurden (Palezcek 1993) wurde Blei als Tracer für feine Aerosolpartikel (Sulfat und Ammonium) und Calcium als Tracer für gröbere Partikel (Nitrat) verwendet.

Die Scavenging Efficiency zeigte eine starke Abhängigkeit vom Flüssigwassergehalt der Wolke, wobei ein hoher Flüssigwassergehalt zu hohen Auswascheffizienzen führte. Ab einem Flüssigwassergehalt von 0.2 g/m^3 bleiben die Scavenging Effizienzen weitestgehend konstant und streuen um 0.85 (Sulfat und Blei) und 0.9 (Calcium). Da der Flüssigwassergehalt im Sommer im Mittel höher war als im Winter waren auch die mittleren Scavenging Effizienzen im Sommer höher als im Winter. Allerdings stimmen die Werte mit geringem LWC im Sommer ausreichend gut mit den Winterwerten überein (Brantner 1994, Puxbaum et al. 1996).

3.6 Inhomogenitäten der Wolke

Mit einem PVM-100 wurde der Flüssigwassergehalt der Wolke mit hoher Zeitauflösung bestimmt. Im Verlauf eines einzelnen Ereignisses wurden starke Schwankungen dieser Größe festgestellt (Brantner et al. 1993). Bereiche mit hohem Flüssigwassergehalt wechseln mit wolkenfreien Luftpaketen ab. Da die Probenahme von Wolkenwasser aber Sammelzeiten von mehreren Minuten bis zu wenigen Stunden erfordert, muß über diese unterschiedlichen Bedingungen gemittelt werden (Abbildung 3.6.1). Dies kann bei der Bestimmung des Gleichgewichtes zwischen Gasphase und in der flüssigen Phase gelösten Komponenten zu großen Fehlern führen. So erscheinen bei Probenahmezeiten von 30 bis 180 Minuten die flüssigen Proben (Wolkenwasser) zu verdünnt. Die Abweichungen zu den theoretisch zu erwartenden Gleichgewichtsbedingungen betragen bis zu einem Faktor 20 (Winiwarter et al. 1992).

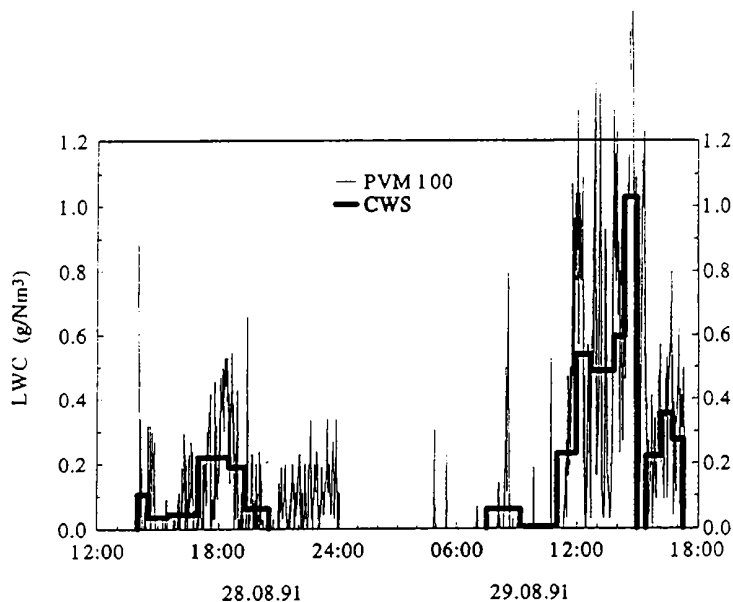


Abbildung 3.6.1:
Vergleich der Bestimmung des Flüssigwassergehaltes der Woke aus der Messung mit dem Wolkenwassersammler (CWS) und einem PVM-100

3.7 Vergleich des Langzeitexperimentes und prozessorientierter Studien

Scavenging Ratios stellen Summenwerte über den gesamten, sehr komplexen Prozeß des Auswaschens partikulärer und gasförmiger Luftinhaltsstoffe aus der Atmosphäre dar. Im Rahmen der Messungen am Sonnblick konnten diese Summenparameter mit den prozessorientierten Studien verglichen werden. Der Vorgang wurde dafür in zwei Teilschritte zerlegt:

Langzeitexperiment:	ω	
Aerosol	\Rightarrow	Schnee
Feldmessungen:	ϵ	Riming
Aerosol	\Rightarrow	Wolkenwasser \Rightarrow Schnee

Die Scavenging Efficiency (ϵ) erlaubt das Auswaschen des Aerosols in das Wolkenwasser zu quantifizieren, während der Verreifungsgrad (Riming) den Austrag des Wolkenwassers in den Niederschlag angibt. Die aus der Scavenging Efficiency und dem Verreifungsgrad berechnete Scavenging Ratio wird in der Folge mit ω' angegeben.

Für diesen Vergleich mußte die Vereinfachung getroffen werden, daß die Konzentration der betrachteten Komponente in der reinen Eisphase vernachlässigbar gering ist. Dies kann nur für Sulfat angenommen werden.

Aus Tabelle 3.7.1 ist eine gute Übereinstimmung der im Langzeitexperiment und in den prozessorientierten Studien bestimmten Scavenging Ratios zu erkennen.

Tabelle 3.7.1: Vergleich der aus dem Langzeitexperiment und den Feldmessungen bestimmten Scavenging Ratios

	ω	ω'	ϵ	b	LWC
November 1991	$2,8 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^6$	0,31	0,35	0,047
Juni 1992	$1,1 \cdot 10^6$	$0,5 \cdot 10^6$	0,66	0,25	0,351
Mai / Juni 1993	$0,5 \cdot 10^6$	$0,8 \cdot 10^6$	0,5	0,5	0,297

ω , ω' : Scavenging Ratios, ϵ : Scavenging Efficiency, b: Mischungsverhältnis zwischen Wolkenwasser und Eisphase, LWC: Flüssigwassergehalt der Wolke

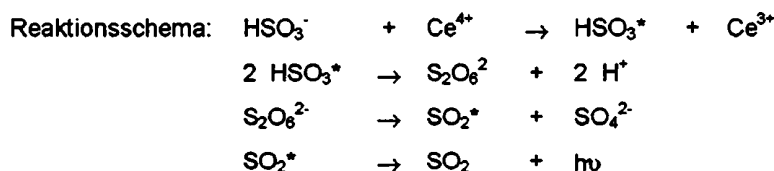
4. Weiterführende Messungen

Zur Zeit werden die im Rahmen von ALPTRAC begonnenen luftchemische Messungen am Sonnblick Observatorium weitergeführt. Dabei werden zwei Schwerpunkte gesetzt. Einerseits werden neue Methoden eingesetzt, die eine Messung mit höherer Zeitauflösung ermöglichen, weiters wird das Meßprogramm auf die Erfassung organischer Komponenten ausgeweitet.

4.1 Schwefeldioxidmessungen mit hoher Zeitauflösung

Die bislang bei den luftchemischen Messungen eingesetzten Meßmethoden haben eine zeitliche Auflösung von 12 bis 24 Stunden. Diese Methoden sind für das Erfassen langfristiger Trends gut geeignet. Kurzfristige Konzentrationsänderungen sind nur mit kontinuierlich arbeitenden Monitoren bestimmbar.

In den Monaten Juni und Juli 1995 kam erstmals ein SO₂-Monitor am Sonnblick zum Einsatz. Das Gerät (UD 8802, Fa. Umwelt Data) arbeitet nach dem Prinzip der „continuous-flow“-Analyse. Das im Meßgas enthaltene Schwefeldioxid wird als S(IV) in eine Trägerlösung ausgewaschen. Der Nachweis beruht auf einer Chemolumineszenzreaktion die bei der Reaktion von Schwefel der Oxidationsstufe +IV mit geeigneten Oxidationsmitteln wie zum Beispiel Ce(SO₄)₂ auftritt.



Obwohl diese Methode mit einer Nachweisgrenze von 0.1 µg SO₂/m³ zu den nachweisstärksten Meßmethoden zählt, lagen in Verlauf des Testeinsatzes nur 40% der Meßwerte über der Nachweisgrenze. An diesen Meßtagen wird jedoch deutlich, welche großen Schwankungen die Schwefeldioxidkonzentration zeitweise unterliegt (Abbildung 4.1.1).

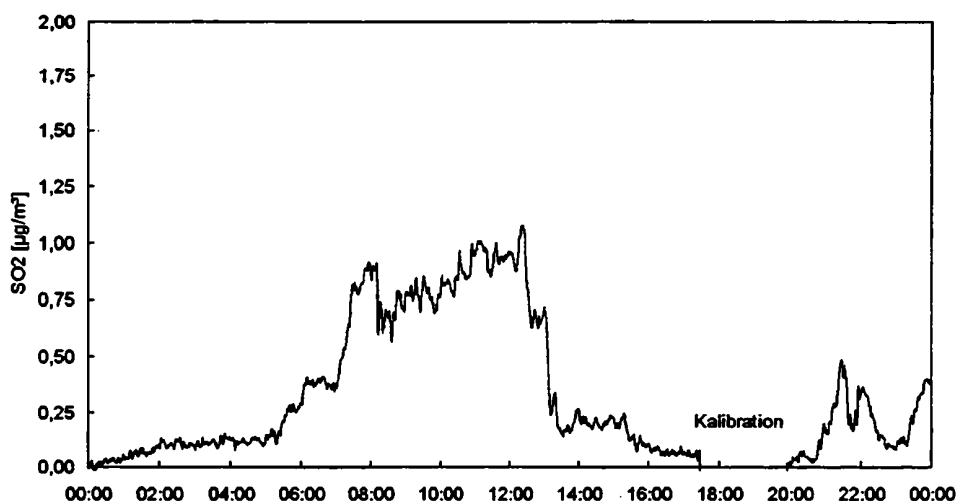


Abbildung 4.1.1: Tagesgang der Schwefeloxidkonzentration am Sonnblick vom 24. Juni 1995

Aufgrund des erfolgreichen Testeinsatzes wurden die kontinuierlichen SO₂-Messungen am Sonnblick Observatoriums fortgesetzt.

In Tabelle 4.1.1 sind die bislang verfügbaren SO₂-Daten als Monatsmittelwerte den Monatsmittelwerten der Filtermessungen der Jahre 1992 und 1993 und der Meßkampagne im September 1995 gegenübergestellt. Die Daten stimmen gut überein, was die Vergleichbarkeit der beiden Meßmethoden bestätigt.

Tabelle 4.1.1: Monatsmittelwerte Schwefeldioxid in µg/m³

	Filter				
	Filter 1992	Filter 1993	Mittelwert 1992-1993	Filter 1995	Monitor 1995
Juni	0,51	0,13	0,32	—	<0,10
Juli	0,26	0,06	0,19	—	0,13
September	0,26	0,13	0,19	0,11	<0,10
Oktober	0,26	0,06	0,13	—	0,18
November	0,13	0,32	0,23	—	0,25

Danksagung

Besten Dank an Monika Brunda, Michaela Gaberscik, Heinrich Giebl, Bostjan Gomiscek, Christina Gröllert, Sandra Haudek, Robert Knienider, Andreas Kovar, Sabine Krenn, Sabina Marischka, Rupert Schindler, Jutta Schmidbauer und Patricia Schubert, die in den vergangenen Jahren bei Feldmessungen und im Labor mitgearbeitet haben.

Unser besonderer Dank gilt auch Friedl Wallner, Hans Lindler, Lug Rasser und Toni Lackner, den Wetterbeobachtern am Sonnblick sowie Toni Wallner in Kolm Saigurn. Ihre kontinuierliche Arbeit am Observatorium und die tatkräftige Unterstützung während der Meßkampagnen stellen eine wesentliche Voraussetzung für den Umfang und die Qualität der Messungen dar.

Sowohl die praktischen Arbeiten an einer Meßstelle wie dem Sonnblick Observatorium als auch die Auswertung und Interpretation der Meßergebnisse erfordern die Kooperation mit einer Reihe von Institutionen. Wir danken den Mitarbeitern des Forschungszentrums Seibersdorf, des Instituts für Experimentalphysik der Universität Wien, des Institut für Meteorologie und Geophysik der Universität Wien, des Referats für Immissionsschutz des Amtes der Salzburger Landesregierung, des Umweltbundesamtes, der Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik für die Zusammenarbeit. Unser besonderer Dank geht dabei an den Sonnblickverein für die Möglichkeit die Materialseilbahn und die am Observatorium befindliche Grundausstattung zu benutzen.

Die beschriebenen Arbeiten wurden vom österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (FWF-Projekt P7806-Geo, FWF-Projekt P 10328-Che).

Literatur

- BALTENSPERGER U., SCHWIKOWSKI M., GÄGGELER H.W., JOST D.T., BEER J., SIEGENTHALER U., WAGENBACH D., HOFMANN H.J., SYNAL H.A.: Atmos. Environ. 27 (1993) 1881-1890
- BORYS R.D., HINDMAN E.E., DEMOTT P.J. (1988): The chemical fractionation of atmospheric aerosol as a result of snow crystal formation and growth, J. Atmos. Chem. 7, 213-239.
- BRANTNER B. (1994): Multiphase Chemistry in the Subcooled Droplet Regime at Mount Sonnblick (3106 m a.s.l., Salzburg, Austria), Dissertation an der Technischen Universität Wien
- BRANTNER B., FIERLINGER H., KALINA M., KASPER A., PALECZEK S., PUXBAUM H. and WINIWARTER W. (1992): Phase distribution of sulfur and nitrogen compounds in frontal cloud systems at the Sonnblick Observatory. Proceed. EUROTRAC Symposium '92, ed. by P.M. Borell, P. Borell, T. Cvitas and W. Seiler, SPB Academic Publ., The Hague, 543-546
- BRANTNER B., FIERLINGER H., BERNER A., PUXBAUM H. (1994): Cloudwater chemistry in the subcooled droplet regime at Mount Sonnblick (Austrian Alps), Water, Air and Soil Pollution 74, 363-384.
- DAVIDSON C.I., SANTHANAM S., FORTMANN R.C., OLSON M.P. (1985): Atmospheric transport and deposition of trace elements onto the Greenland Ice Sheet. Atmos. Environ. 19, 2065-2081
- FUZZI S. (1986): Radiation Fog Chemistry and Microphysics. in Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems, NATO ASI Series, Vol. C252, Kluwer, Dordrecht, pp. 231-257
- GALASYN J.F., TSCHUDY K.L. and HUEBERT B.J. (1987): Seasonal and diurnal variability of nitric acid vapor and ionic aerosol species in the remote free troposphere at Mauna Loa, Hawaii. J. Geophys. Res. 92, 3105-3113
- GÄGGELER H.W., SCHWIKOWSKI M., BALTENSPERGER U. AND JOST D.T. (1995): Eurotrac Final Report, in press
- GOMISCEK B. (1993): Atmospheric behaviour of ozone in alpine valleys. Ph.D. Thesis, Institute of Analytical Chemistry, Vienna University of Technology
- GRASSERBAUER M., PALECZEK S., RENDL J., KASPER A. und PUXBAUM H. (1994): Inorganic Constituents in Aerosol, Cloud Water and Precipitation Collected at the High Alpine Measurement Station Sonnblick: Sampling, Analysis and Exemplary Results. Fresenius J. Anal. Chem. 350, 431-439
- GREGORI M. (1992): Höhenabhängigkeit der trockenen Deposition von Stickstoff- und Schwefelverbindungen sowie Ozon in einem Alpental. Dissertation, Institut für Analytische Chemie, Technische Universität Wien
- HEGG D.A. and HOBBS P.V. (1982): Measurements of Sulfate Production in Natural Clouds. Atmos. Environ. 16, 2663-2668
- HEGG D.A., HOBBS P.V. and RADKE L.F. (1984): Measurements of the Scavenging of Sulfate and Nitrate in Clouds. J. Atmos. Chem. 18, 1939-1984
- HEGG D.A. and HOBBS P.V. (1986): Sulfate and Nitrate Chemistry in Cumuliform Clouds. J. Atmos. Chem. 20, 901-909
- HUEBERT B.J. and LAZRUS A.L. (1980): Bulk composition of aerosols in the remote troposphere. J. Geophys. Res. 85, 7337-7344
- ISAAC G.A., DAUM P.H. (1987) A winter study of air, cloud and precipitation chemistry, Atmos. Environ. 21, 1587-1600.
- JACOB D.J., MUNGER J.W., WALDMAN J.M. and HOFFMANN M.R. (1986): The H₂SO₄-HNO₃-NH₃ system at high humidities and in fogs. Spatial and temporal patterns in the San Joaquin Valley of California. J. Geophys. Res. 91, 1073-1088

- KALINA M.F. und PUXBAUM H. (1994): A Study of the Influence of Riming of Ice Crystals on Snow Chemistry during Different Seasons in Precipitating Continental Clouds, *Atmospheric Environment* 28, 3311-3328
- KALINA M. (1992): Untersuchung des Verreifungsgrades von Eiskristallen in Wolken, Diplomarbeit an der Technischen Universität Wien
- KASPER A. (1994): Saisonale Trends atmosphärischer Spurenstoffe sowie deren Auswaschverhalten an der Hintergrundmeßstelle Hoher Sonnblick, Dissertation an der Technischen Universität Wien
- KASPER A. und PUXBAUM H. (1994): Determination of SO₂, HNO₃, NH₃ and Aerosol Components at a High Alpine Background Site with a Filter Pack Method, *Analytica Chimica Acta* 291, 297-304
- KASPER A. and PUXBAUM H. (1996): Seasonal variation of SO₂, HNO₃, NH₃ and selected aerosol components at Sonnblick (3106 m a.s.l.), submitted to *Atmos. Environ.*
- KASPER A., PUXBAUM H., BRANTNER B. and PALECZEK S. (1996): Determination of the scavenging efficiency of lead, sulfate and SO₂ in supercooled continental clouds at the 3 km level., in preparation
- KRUISZ C., BERNER A. and BRANTNER B. (1993): A Cloud Water Sampler for High Wind Speeds, *Proceed. EUROTRAC Symposium '92*, ed. by P.M. Borell, P. Borell, T. Cvitas and W. Seiler, SPB Academic Publ., The Hague, 523-525
- MITCHELL D.L., LAMB D. (1989): Influence of riming on the chemical composition of snow in winter orographic storms, *J. Geophys. Res.* 94, 14831-14840.
- MOSIMANN L., STEINER M., COLLETT J.L., HENRICH W., SCHMID W. and WALDVOGEL A. (1993): Ice crystal observations and the degree of riming in winter precipitation. *Water Air Soil Pollut.* 68, 29-42
- NORTON R.B., CARROLL M.A., MONTZKA D.D., HÜBLER G. HUEBERT B.J., LEE G., WARREN W.W., RIDLEY B.A. and WALEGA J.G. (1992): Measurements of nitric acid and aerosol nitrate at the Mauna Loa Observatory during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 1988. *J. Geophys. Res.* 97, 10415
- PALECZEK S. (1993): Analytische Charakterisierung von Aerosol-, Wolkenwasser- und Niederschlagsproben an der hochalpinen Hintergrundmeßstelle Sonnblick (3106 m), Dissertation an der Technischen Universität Wien
- PSENNER R. und NICKUS U. (1986): Snow Chemistry of a Glacier in the Central Eastern Alps (Hintereisferner, Tyrol, Austria). *Zeitschr. Gletscherkunde und Glazialgeol.* 22, 1-18
- PUXBAUM H. (1991): ALPTRAC - The High Alpine Aerosol and Snow Chemistry Study, *Proceed. EUROTRAC Symposium '90*, ed. by P. Borell, P.M. Borell and W. Seiler, SPB Academic Publ., The Hague, 53-54
- PUXBAUM H., KOVAR A., KALINA M. (1991): Chemical composition and fluxes of wet deposition at elevated sites (700-3105 m a.s.l.) in the Eastern Alps (Austria), *NATO ASI Series, Vol.G28, Seasonal Snowpacks*, ed. by T.D.Davies et al., Verlag Springer Berlin Heidelberg, pp. 273-297.
- PUXBAUM H., HAUMER G., MOSER K. and ELLINGER R. (1993): Seasonal variation of HNO₃, HCl, SO₂, NH₃ and particulate matter at a rural site in northeastern Austria (Wolkersdorf, 240 m a.s.l.) *Atmos. Environ.* 27A, 2445-2447
- PUXBAUM H. und WAGENBACH D. (1994): High Alpine Precipitation Chemistry, *Proceed. EUROTRAC Symposium '94*, ed. by P.M. Borell, P. Borell, T. Cvitas and W. Seiler, SPB Academic Publ., The Hague, 597-605
- SANDNES H. (1993): Calculated budgets for airborne acidifying components in Europe, 1985, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991, and 1992, *EMEP Report 1/93, MSC-W, Norway.*
- SCHÄFER V.J. (1956): The preparation of snow crystal replicas - VI. *Weatherwise* 9, 132-135

- SCOTT B.C. (1981): Sulfate Washout Ratios in Winter Storms. *J.App.Met.* 20, 619-625
- SLINN W.G.N. (1984): Precipitation Scavenging. in *Atmospheric Sciences and Power Production*. ed: D.Randerson, Technical Information Center U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee
- TALBOT R.W., VIJGEN A.S. and HARRISS R.C. (1992): Soluble species in the Arctic Summer Troposphere: Acidic Gases, Aerosols and Precipitation. *J.Geophys.Res.* 97, 16531-16543
- TEN BRINK H.M., SCHWARTZ S.E. and DAUM P.H. (1987): Efficient Scavenging of Aerosol Sulfate by Liquid-Water Clouds. *Atmos.Environ.* 21, 2035-2052
- WAGENBACH D. (1989): Environmental records in alpineglaciers. In: Oeschger H., Langway C.C. (Eds.) *The environmental records in glaciers and ice sheets*. Wiley-Interscience (Dahlem Workshop Reports)
- WAGENBACH D., MÜNNICH K.O., SCHOTTERER U., OESCHGER H. (1988): The anthropogenic impact on snow chemistry at Colle Gnifetti, Swiss Alps. *Ann. Glaciol.* 10, 183-187.
- WINIWARTER W., BRANTNER B. and PUXBAUM H. (1992): Comment on: Should Bulk Cloudwater Samples Obey Henry's Law? *J. Geophys. Res.* 97, 6075-6078
- WINKLER P., JOBST S. and HARDER C. (1989): 'Meteorologische Prüfung und Beurteilung von Sammelgeräten für die nasse Deposition', BPT-Bericht 1/89, GSF München, Deutschland

Anschrift der Verfasser:

c/o Institut für Analytische Chemie der TU-Wien
Getreidemarkt 9/151
A-1060 Wien