

Diss. ETH Nr. 11811

**Primäre und sekundäre Aerosolpartikel in der
planetaren Grenzschicht während Photosmog-
Episoden in der Schweiz**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

ALESSANDRO MICHELE HERING

Dipl. Phys. ETH

geboren am 8. April 1964

von Viganello (TI)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. A. Waldvogel, Referent

Dr. J. Staehelin, Korreferent

Dr. U. Baltensperger, Korreferent

Zürich, 1996

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die zeitlichen und räumlichen Variationen der primären und sekundären Aerosolpartikel nördlich und südlich der Alpen während sommerlicher Photosmog-Episoden durch Boden- und Flugzeugmessungen untersucht. Primäre Aerosolpartikel werden direkt emittiert, während sekundäre Partikel durch Prozesse in der Atmosphäre entstehen. Die verschiedenen Aerosolparameter werden mit den Konzentrationen der gleichzeitig gemessenen primären und sekundären gasförmigen Luftschadstoffe verglichen. Daraus kann der Einfluss von sekundären Bildungsprozessen (Gas-Partikel-Umwandlung) auf die Partikelkonzentration abgeschätzt werden.

Die Flugzeugmessungen wurden vom NCAR (National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado, USA) im Rahmen des interdisziplinären Forschungsprojektes POLLUMET (POLLution and METeorology) im Juli 1993 während drei Wochen durchgeführt. Dabei wurden die Anzahlkonzentration der Aerosolpartikel im Durchmesserbereich 0.01-3 μm (CN) und die Grössenverteilung im Durchmesserbereich 0.12-3.12 μm (OPC) gemessen sowie die Konzentrationen von mehreren Photooxidantien (O_3 , NO_y , ...), deren Vorläufersubstanzen (NO , NO_2 , CO , ...) und meteorologische Parameter erfasst. Die Flüge fanden meistens bei schönem Wetter jeweils am späten Vormittag und am Nachmittag statt. Von den insgesamt 20 Messflügen wurden 13 im Mittelland, 2 auf der Alpensüdseite und 5 über beiden Gebieten durchgeführt. Im Sommer führte unsere Gruppe während je 1-2 Monaten intensive Bodenmessungen im schweizerischen Mittelland (Mont Vully, Westschweiz, 1993) im Rahmen von POLLUMET und in der Südschweiz (Magadino und Chiasso, 1994) im Rahmen von OSOSS (Oxidant Study Over Southern Switzerland) durch. Dabei wurden verschiedene Aerosolparameter (Grössenverteilung der feinen Partikel, Anzahlkonzentration der Partikel mit Durchmesser d_p grösser als 0.014 μm , Partikeloberfläche, partikelgebundene polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und schwarzer Kohlenstoff (BC, black carbon)),

Spurengase (NO , NO_2 , O_3 und H_2O_2) und die wichtigsten meteorologischen Parameter gemessen.

Die Messflüge zeigen bei strahlungsreichem Wetter am Nachmittag eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen der räumlichen Konzentrationsverteilung von OPC-Aerosolpartikeln und den Photooxidantien O_3 bzw. NO_z ($= \text{NO}_y - \text{NO}_2 - \text{NO}$; NO_y ist definiert als die Summe aller reaktiven oxidierten Stickstoffverbindungen). Die Anzahlkonzentration der CN-Partikel ergibt eine dem primären Schadstoff NO_2 ähnliche Verteilung. An Tagen mit starker Sonneneinstrahlung und hohen Konzentrationen von OPC-Partikeln, O_3 und NO_y (d. h. starke photochemische Aktivität und grosse Emissionen) findet man am Nachmittag meist eine gute Korrelation zwischen diesen Partikeln und O_3 . Die Korrelation der OPC-Partikel mit den primären Schadstoffen NO_2 und CO ist weniger ausgeprägt. Die Anzahlkonzentration der CN-Partikel ist in belasteten Luftmassen hingegen hauptsächlich durch primäre Aerosolpartikel bestimmt. Diese Beobachtungen, sowie die Korrelationen der nach Grössenklassen getrennten OPC-Partikelkonzentrationen mit den gasförmigen Schadstoffen, zeigen folgenden Zusammenhang: bei hoher Luftbelastung (d. h. grossen Konzentrationen an kondensierbaren Gasen) und starker photochemischer Aktivität wachsen die Aerosolpartikel am Nachmittag durch sekundäre Prozesse (insbesondere heterogene Nukleation) bis zu Durchmessern im Bereich $0.12\text{-}1.5\ \mu\text{m}$.

Der Einfluss der meteorologischen Prozesse auf die Konzentration der Aerosolpartikel und der gasförmigen Luftschadstoffe wird mit den Messungen von den 3 Bodenstationen untersucht. Während den morgendlichen Hangaufwindphasen wird der Transport der mit gasförmigen (hauptsächlich NO_2) und partikelförmigen (hauptsächlich Partikel mit $d_p < 0.3\ \mu\text{m}$, partikelgebundene PAK und BC) Verkehrsemissionen belasteten Luft aus der Ebene zu den Messstationen auf den Hügeln beobachtet. Während dieser Zeit sind die Korrelationen dieser Partikel mit den primären gasförmigen Luftschadstoffen gut. Am Nachmittag ist der Zusammenhang zwischen den primär emittierten Stoffen und den verschiedenen Aerosolparametern weniger ausgeprägt, weil photochemische Prozesse den Anteil an sekundären Partikeln erhöhen. Weiter zeigt sich, dass die Partikeloberfläche mit ansteigenden O_3 -Konzentrationen durch sekundäre Prozesse (mehrheitlich heterogene

Nukleation) zunimmt. An einzelnen Tagen liegen auch Indizien für Gas-Partikel-Umwandlung durch homogene Nukleation vor.

Im Sommer beobachtet man bei windschwachen Lagen auf der Alpensüdseite oft länger andauernde Perioden mit starkem Dunst. Aus den Korrelationen zwischen den am Boden gemessenen Aerosolparametern und den Sichtweitenbeobachtungen der Schweizerischen Meteorologischen Anstalt geht hervor, dass die Reduktion der Sichtweite hauptsächlich durch die (mehrheitlich anthropogenen und sekundär gebildeten) Aerosolpartikel im Akkumulationsbereich ($0.1 \leq d_p \leq 1 \mu\text{m}$) verursacht wird.

Abstract

In this work, the temporal and spatial variations of primary and secondary aerosol particles during photo-smog episodes north and south of the Alps are investigated. Airborne and ground based measurements are analysed. Primary aerosol particles are directly emitted into the atmosphere whereas secondary particles are formed in the atmosphere. Different aerosol parameters are compared with the concentrations of primary and secondary gaseous air pollutants. This allows an estimation of the influence of secondary formation processes (gas-to-particle conversion) on the particle concentration.

The aircraft measurements were performed by NCAR (National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado, USA) during 3 weeks in July 1993, as part of the Swiss photooxidant study POLLUMET (POLLution and METeorology). The research aircraft was equipped with two aerosol sensors for the total particle concentration in the size range 0.01 to 3 μm (CN) and the size distribution of particles from 0.12 to 3.12 μm (OPC), as well as many meteorological instruments. A large number of chemical sensors measured the concentrations of photooxidants (O_3 , NO_y ,...) and their precursors (NO , NO_2 , CO ,...). The flights generally took place in the morning and afternoon on days with high solar radiation. Twenty flights were performed: 13 north and 2 south of the Alps as well as 5 over both regions. Furthermore our group performed intensive ground based measurements for 1-2 months in the summer. In 1993 the measuring station during POLLUMET was located in the Swiss Plateau (Mont Vully in the western part of Switzerland) and in 1994 in the southern part of Switzerland (Magadino and Chiasso) as part of the OSOSS study (Oxidant Study Over Southern Switzerland). The measurements include different aerosol parameters (size distribution of fine particles, total concentration of particles with diameter d_p larger than 0.014 μm , particle surface, particle bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and aerosol black carbon (BC)), trace gases (NO , NO_2 , O_3 , and H_2O_2) and the most important meteorological parameters.

On sunny afternoons, the aircraft measurements show a good qualitative agreement between the spatial distribution of OPC particle concentration and the photooxidants O_3 and NO_z ($= NO_y - NO_2 - NO$; NO_y is defined as the sum of all higher oxidized nitrogen compounds). The CN particle concentrations are similar to the distribution of the primary pollutant NO_2 . In the afternoon on days with high solar radiation and large concentrations of O_3 , NO_y and OPC particles (i. e. strong photochemical activity and high emissions), the correlation between these particles and O_3 is good. The correlation of OPC particles with the primary pollutants NO_2 and CO is poor. On the other hand, in strongly polluted airmasses the total CN particle concentration is determined mainly by primary particles. These observations and the correlations between gaseous pollutants and the particle concentrations as a function of the mean diameter show that under conditions of high air pollution (i. e. large concentrations of condensable gases) and strong photochemical activity the aerosol particles grow by means of secondary processes (mainly heterogeneous nucleation) to the diameter range 0.12-1.5 μm .

The influence of the meteorological processes on the concentration of aerosol particles and gaseous pollutants are studied by ground based measurements. In the morning, when upslope winds dominate, the transport of air polluted by gaseous (mainly NO_2) and particular (mainly particles with $d_p < 0.3 \mu m$, PAH and BC) traffic emissions from the plain to the hill stations can be observed. During this time the concentration of these particles correlates well with the primary gaseous pollutants. In the afternoon the relationship between primary emitted substances and aerosol parameters is less pronounced because photochemical processes enhance the fraction of secondary particles. Furthermore it can be seen that with rising O_3 concentrations the particle surface increase due to secondary processes (mainly heterogeneous nucleation). On individual days indications for gas-to-particle conversion through homogeneous nucleation are obtained.

In summer, during calm conditions, longer haze periods are observed south of the Alps. The correlations between the visibility observations of the Swiss Meteorological Institute and the aerosol parameters measured at the ground stations show that visibility reduction is caused essentially by aerosol particles in the accumulation range ($0.1 \leq d_p \leq 1 \mu m$). These particles are mainly anthropogenic and of secondary origin.

Riassunto

In questo lavoro sono state esaminate le variazioni nel tempo e nello spazio delle concentrazioni di particolato atmosferico, durante periodi di smog fotochimico, al nord e al sud delle Alpi. Il particolato atmosferico è composto da particelle primarie (emesse cioè da una sorgente) e secondarie (formatesi cioè nell'atmosfera). I parametri che descrivono il particolato sono stati confrontati con le concentrazioni degli inquinanti gassosi primari e secondari, allo scopo di stimare l'apporto dei processi di formazione secondari (trasformazioni gas-particella) alle concentrazioni di particolato.

I dati necessari sono stati raccolti con misurazioni effettuate in volo e al suolo. Nell'ambito del progetto interdisciplinare POLLUMET (POLLution and METeorology), l'NCAR (National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado, USA) ha eseguito misurazioni per tre settimane nel luglio 1993, utilizzando un aereo equipaggiato con due apparecchi per il rilevamento delle concentrazioni di particelle: uno per diametri compresi fra 0.01 e 3 μm (CN) ed uno per l'intervallo da 0.12 a 3.12 μm (OPC). Sono state misurate anche le concentrazioni di vari fotoossidanti (O_3 , NO_y ,...) e dei loro precursori (NO , NO_2 , CO ,...) nonché alcuni parametri meteorologici. I venti voli effettuati (tredici sull'Altipiano svizzero, due al sud delle Alpi e cinque su entrambe queste regioni) sono avvenuti per lo più con tempo soleggiato, in tarda mattinata e al pomeriggio. D'estate il nostro gruppo ha inoltre eseguito durante 1-2 mesi alcune vaste campagne di misurazione al suolo: nel 1993 nella Svizzera occidentale sul Mont Vully (Altopiano svizzero) per POLLUMET e nel 1994 nella Svizzera meridionale a Magadino e a Chiasso, nell'ambito del progetto OSOSS (Oxidant Study Over Southern Switzerland). Sono stati rilevati diversi parametri del particolato (concentrazione delle particelle fini nei vari intervalli di grandezza, concentrazione totale del particolato con diametro d_p maggiore di 0.014 μm , superficie del particolato, idrocarburi policiclici aromatici (PAH) adsorbiti sulle particelle e particelle di carbonio (BC)), le concentrazioni di gas in traccia (NO , NO_2 , O_3 e H_2O_2) ed i principali parametri meteorologici.

Le misurazioni aeree eseguite nel pomeriggio dei giorni caratterizzati da un forte irraggiamento solare, hanno evidenziato una marcata analogia tra le distribuzioni spaziali delle concentrazioni di particelle OPC e quelle dei fotoossidanti O_3 e NO_2 ($= NO_y - NO_2 - NO$; dove NO_y è definito come la somma di tutti i composti d'azoto ossidati e reattivi). Le concentrazioni di particelle CN hanno una distribuzione simile all'inquinante primario NO_2 . In presenza di elevate concentrazioni di particelle OPC, O_3 e NO_y (che sono indicatori di una intensa attività fotochimica e di importanti emissioni) le correlazioni tra le concentrazioni pomeridiane di queste particelle e O_3 risultano in genere buone. Le correlazioni tra le particelle OPC e gli inquinanti primari NO_2 e CO sono meno marcate. Nelle masse d'aria inquinate le concentrazioni del particolato CN sono determinate principalmente da particelle primarie. Queste osservazioni e le correlazioni tra gli inquinanti gassosi e le concentrazioni di particelle nei vari intervalli di grandezza, mostrano che al pomeriggio, in presenza di un'alta concentrazione di inquinanti nell'aria (cioè di elevate concentrazioni di gas che possono condensare) e di un'intensa attività fotochimica, le particelle crescono per effetto di processi secondari (soprattutto per nucleazione eterogenea) fino a raggiungere diametri dell'ordine di 0.12-1.5 μm .

L'influsso dei processi meteorologici sulla concentrazione del particolato e degli inquinanti gassosi è stato studiato utilizzando i dati forniti da tre stazioni di misura al suolo. Al mattino, quando predominano le termiche di pendio ascendenti, le masse d'aria provenienti dalla pianura, cariche delle emissioni gassose (soprattutto NO_2) e particolato (principalmente particelle con $d_p < 0.3 \mu m$, PAH e BC) del traffico motorizzato, raggiungono le stazioni di misurazione situate in collina. In questa fase le concentrazioni di queste particelle mostrano una buona correlazione con gli inquinanti gassosi primari. Al pomeriggio invece le correlazioni tra le sostanze primarie e i diversi parametri del particolato sono più deboli, perchè la proporzione di particelle secondarie aumenta a causa dei processi fotochimici. Possiamo inoltre osservare che con l'incremento delle concentrazioni di O_3 aumenta pure la superficie del particolato per effetto di processi secondari (soprattutto nucleazione eterogenea). In singoli giorni vi sono stati anche indizi di trasformazioni gas-particella avvenute per nucleazione omogenea.

Al sud delle Alpi, d'estate, in periodi con poco vento, si osserva spesso un'intensa foschia. Dalle correlazioni tra i diversi parametri del particolato misurati al suolo e la visibilità rilevata dall'Istituto Svizzero di Meteorologia si può concludere che la riduzione della visibilità è causata soprattutto da particelle fini, con diametro compreso fra 0.1 e 1 μm . Queste particelle si sono in gran parte formate nel corso di processi secondari, a partire da precursori di origine antropogena.