

Olaf Hellmuth

Zur Modellierung von Gas-Aerosol-Wechselwirkungen in der planetarischen Grenzschicht

1. Zur Bedeutung atmosphärischer Aerosole für die Stabilisierung des Erdklimas

Ende der 60er Jahre postulierte James Lovelock einen negativen Rückkopplungsmechanismus zur Erklärung der Homöostase des Erdklimas über geologische Zeiträume, der unter dem Namen Gaia-Hypothese populär geworden ist (siehe z.B. Lovelock, 1993). Der Name „Gaia“ ist die Bezeichnung für die griechische Erdgottheit und wurde von dem Nobelpreisträger William Golding sowie von James Lovelock als Synonym für einen sich selbst regulierenden geo- und biophysikalischen Funktionsmechanismus auf globaler Skala verwendet. Vereinfacht besagt die Gaia-Hypothese, dass die Temperatur, der Oxidationszustand, der Säuregehalt sowie bestimmte Aspekte von Gesteinen und Gewässern zu jeder Zeit konstant bleiben, d.h. in einem homöostatischen Verhältnis zu einander stehen, das durch massive Rückkopplungsprozesse aufrechterhalten wird. Diese Rückkopplungsprozesse werden durch die belebte Welt selbst initiiert, wobei sich die Gleichgewichtsbedingungen dynamisch mit der Evolution des Lebens (nicht einzelner Lebewesen) verändern.

Die Gaia-Hypothese erfuhr Ende der 80er Jahre durch Charlson, Lovelock, Andrea und Warren (Charlson et al., 1987) eine wesentliche Erweiterung, die nach den Anfangsbuchstaben der Autoren als CLAW-Hypothese Eingang in die Literatur gefunden hat. In diesem postulierten negativen Rückkopplungsmechanismus spielen Sulfataerosole eine Schlüsselrolle bei der Stabilisierung des Erdklimas. Der Mechanismus geht von einer angenommenen globalen Erwärmung aus, im Zuge derer die Emission von Dimethylsulfid (DMS, CH_3SCH_3) durch Phytoplankton (Algen) aus dem Ozean in die Atmosphäre verstärkt wird. Durch Gasphasenoxidation von DMS entsteht Schwefeldioxid (SO_2), das wiederum mit dem Hydroxylradikal (OH) reagiert und

als Oxidationsprodukt gasförmige Schwefelsäure (H_2SO_4) ergibt. Nach dem gegenwärtigen Wissensstand bilden über den Ozeanen gasförmige Schwefelsäure und Wasserdampf die entscheidenden Vorläufersubstanzen für die homogene heteromolekulare (binäre) Nukleation von Sulfataerosolen mit einem Durchmesser der Größenordnung 1 nm. Durch Kondensations- und Koagulationsprozesse können diese Kleinstpartikel über bislang noch nicht vollständig verstandenen Zwischenstufen von thermodynamisch stabilen Clustern über ultrafeine Partikel (UCN, „ultrafine condensation nuclei“) zu Nicht-See-Salz-Sulfataerosolen (NSS – „non sea salt“) und schließlich zu Wolkenkondensationskeimen (CCN – „cloud condensation nuclei“) heranwachsen (siehe z. B. Nano-Köhler-Theorie nach Kulmala u. a., 2004). Eine Erhöhung der CCN-Konzentration bewirkt eine Zunahme der Anzahl von Wolkenröpfchen, die bei gegebenem Wolkenflüssigwassergehalt entsprechend einem nach Twomey (1974) benannten Effekt eine höhere Wolkenalbedo bedingt. Eine erhöhte Rückstrahlung solarer Energie führt wiederum zu einer Abkühlung, die der auslösenden Erwärmung entgegen wirkt. Auf diese Weise kommt eine thermische Stabilisierung des Erdklimas zustande. Dieser Effekt wird auch als „indirekter Klimaeffekt“ bezeichnet. Zur Illustration des Prinzips sei auf die Darstellung z. B. in Heintzenberg et al. (2003, S. 142–143, Abb. 4.10) verwiesen.

In den Folgejahren wurde die CLAW-Hypothese durch Annahme nachfolgend diskutierter zusätzlicher Prozesse modifiziert, wobei das Grundpostulat über die Schlüsselrolle von atmosphärischen Aerosolen zur Klimakontrolle weiterhin gültig ist (Heintzenberg et al., 2003, S. 142):

- a. Heterogene Oxidationsprozesse auf der Oberfläche von Seesalzpartikeln, Nassphasenoxidation in maritimen Wolken sowie trockene Deposition von Seesalzaerosolen im sogenannten Grobpartikelmode stellen effektive Senken für das aus der DMS-Konversion hervorgegangene Schwefeldioxid dar. Durch das reduzierte Schwefeldioxidangebot verringert sich effektiv die homogene heteromolekulare Nukleation von Sulfataerosolen aus Wasserdampf und Schwefelsäure.
- b. Das Einmischen („entrainment“) von Aerosolen aus der freien Troposphäre (FT) bedeutet eine effektive Quelle für die beobachtete Aerosolkonzentration in der maritimen planetaren Grenzschicht (MPGS).
- c. Eine angenommene Erhöhung der Meeresoberflächentemperatur aktiviert die hochreichende Konvektion, die wiederum zu einer stärkeren Partikelneubildung in der oberen Troposphäre (niedrige Temperatur, erhöhte relative Feuchte, Transport von Vorläufergasen) beiträgt. Durch makro-

skaliges Absinken und Entrainment können so neugebildete Sulfataerosole in die MPGS gelangen, wo sie ihrerseits als CCN zum o.g. Twomey-Effekt und damit zu einer weiteren wolkeninduzierten Abkühlung beitragen können.

Viele Details der mit der CLAW-Hypothese in Verbindung stehenden Aerosol- und Wolkenprozesse sind nach wie vor ungeklärt und Gegenstand intensiver Forschungen. Zur Klimawirksamkeit der Modifikation der Strahlungsbilanz sowie zu den dynamischen und chemischen Prozessen in marinem Stratocumulus sei z.B. auf die Arbeit von Stevens u. a. (2003) verwiesen.

Dem Verständnis von Phasenumwandlungen, darunter auch der Partikelneubildung, unter dem Einfluss von multiskaligen turbulenten Prozessen kommt aufgrund nichtlinearer Wechselwirkungen eine wichtige Rolle für die Abschätzung des Systemsverhaltens der Erdatmosphäre zu. Zur Bedeutung der Nichtlinearität für Strukturbildungs- und Selbstorganisationsprozesse sowie die Erdsystemanalyse und Koevolution sei an dieser Stelle z. B. auf Ebeling (2003) und Schellnhuber (2004) verwiesen.

2. Ertels Schlussfolgerungen zum Kondensationsprozess im Lichte heutiger Erkenntnisse

Unter Bezugnahme auf mikrophysikalische Befunde von Köhler aus den Jahren 1921 und 1926 zur Thermodynamik der Kondensation an hygroskopischen Kernen (Köhler 1921, 1926) verwies Ertel in seinem Lehrbuch „Methoden und Probleme der dynamischen Meteorologie“ von 1938 auf die Notwendigkeit, die bis zu diesem Zeitpunkt vorherrschende und im wesentlichen auf Hertz, v. Bezold und Neuhoff zurückgehende klassische Einteilung des Wasserdampfkondensationsverlaufes in die vier Stadien Trocken-, Regen-, Hagel-, Schneestadium zu revidieren (Ertel, 1938, S. 15):

„Seit den Untersuchungen von C. COULIER (1875), MASCART (1878), HELMHOLTZ (1887) und AITKEN (1888) wissen wir, dass Nebel beim Eintreten der Sättigung nur entsteht, wenn ‚Kondensationskerne‘ vorhanden sind, *es muss daher die Kondensation an einer bestimmten Anzahl im voraus gegebener Punkte stattfinden*. Die Kondensationskerne sind hygroskopisch; man hat zuerst an Stickstoffverbindungen wie Nitrate und Ammonium gedacht und erst später vermutet, dass auch die von den Ozeanen durch Verdunstung in die Atmosphäre übergegangenen Meeressalze, hauptsächlich Chloride, die Rolle der Kondensationskerne übernehmen können (MELANDER, LÜDELING, CONRAD). H. KÖHLER konnte nun durch zahlreiche Analysen von Nebel-

frostablagerungen nachweisen, dass der in diesen Niederschlägen gefundene Chlorgehalt seiner Menge nach hinreichend ist, um über 80 % aller atmosphärischen Kondensate zu erklären. Er konnte ferner zeigen, dass diese Salzkerne auch bei gewöhnlichen Feuchtigkeitsverhältnissen nicht austrocknen, sondern Wasser anziehen, so dass als Kondensationskerne mehr oder minder konzentrierte, sehr kleine Lösungströpfchen anzusehen sind. Da unter diesen Umständen auch in nicht gesättigter Luft Kondensation stattfinden muss, folgt somit: *Der Kondensationsverlauf ist kontinuierlich*, und die klassischen Voraussetzungen des Trocken- und Regenstadiums können daher nach H. KÖHLER nicht aufrechterhalten werden.“

Die Vorstellung vom quasi-kontinuierlichen Charakter des Kondensationsverlaufes durch eine vorausgehende Keimbildungs- bzw. Kondensationsphase war weitsichtig und wurde in den folgenden Jahrzehnten durch eine Vielzahl von mikrophysikalischen Befunden sowie theoretischen Überlegungen bestätigt. Sie hat sich heute als aerosol- und wolkenmikrophysikalische Lehrmeinung etabliert.

Nach Lenk und Gellert (1971) versteht man unter einem Aerosol ein disperses System aus einer festen oder flüssigen dispersen Phase in einem gasförmigen Medium. Die räumliche Skala atmosphärischer Aerosolgrößenverteilungen umfasst Partikeldurchmesser der Größenordnung $0.001 \mu\text{m}$ (neugebildete Partikel) bis ca. $10 \mu\text{m}$ (Wolkentröpfchen). Die Größenverteilung eines polydispersen Aerosols, dessen disperse Phase aus Teilchen mit unterschiedlichen Durchmessern besteht, hängt von seinen Entstehungs- bzw. Herstellungsbedingungen ab und verändert sich zeitlich infolge von Koagulations-, Sedimentations- und Diffusionsprozessen. In einem ‚gealterten‘ Aerosol stellt sich eine relativ stabile Gleichgewichtsverteilung ein. Bestandteil des atmosphärischen Aerosols sind Kondensationskerne, Dunst- und Wolkentröpfchen, Rauch- und Staubeilchen, Eiskristalle u.a..

Die grundlegenden mikrophysikalischen und chemischen Prozesse, die die Größenverteilung und chemische Zusammensetzung atmosphärischer Aerosolpartikel beeinflussen, sind in Heintzenberg et al. (2003, Abb. 4.1, Tab. 4.1, Abb. 4.7) illustriert. Die Entstehung und Evolution atmosphärischer Aerosole ist ein multiskaliges, durch eine Vielzahl von konkurrierenden Zugewinn- und Verlustprozessen (z. B. homogene und heterogene Gasphasenreaktionen, Nukleation, Koagulation und Kondensation, Wolkentropfenaktivierung, hygroskopisches Wachstum, Verdunstung, Koaleszenz) charakterisiertes Phänomen, dessen Details nach wie vor nur sehr unzureichend verstanden sind.

3. Bestehende Wissensdefizite bezüglich der Partikelneubildung durch Nukleation

Zu den bislang noch nicht vollständig verstandenen Aerosolprozessen in der Atmosphäre gehört die Partikelneubildung aus gasförmigen Vorläufersubstanzen. Die Partikelneubildung stellt einen wichtigen Quellprozess in der atmosphärischen Aerosolbilanz dar.

3.1 Mechanismen und atmosphärische Bedingungen der Partikelneubildung

Bei der Untersuchung der Nukleation ist zu unterscheiden zwischen den physikalischen Elementarmechanismen der Partikelneubildung auf molekularer, d.h. mikroskopischer Ebene und den makroskopischen Bedingungen, unter denen Nukleationsereignisse in der realen Atmosphäre beobachtbar bzw. zu erwarten sind.

Für die Aufklärung der primären Nukleationsmechanismen sind folgende Schritte notwendig:

- Entwicklung bzw. Evaluierung theoretischer Konzepte, wie der klassischen thermodynamischen Nukleationstheorie, der Nano-Köhler-Theorie, der kinetischen Theorie, und der Quantentheorie,
- Durchführung aufwändiger Laboruntersuchungen,
- Realisierung von Prozesssimulationen, wie z. B. „ab initio“ molekular-dynamische Simulationen, Monte-Carlo-Simulationen.

Die genaue Charakterisierung der physikochemischen Bedingungen, unter denen Partikelneubildung in der realen Atmosphäre zu erwarten ist, erfordert zeitlich und räumlich hochaufgelöste Feldmessungen des Aerosolspektrums und der relevanten Vorläufergaskonzentrationen sowie multiskalige Modellierungsansätze.

Zu den kinetischen bzw. thermodynamischen Primärprozessen der Partikelneubildung sei z. B. auf Ebeling und Feistel (1986, S. 186–191) sowie auf Seinfeld und Pandis (1998, S. 545–595) verwiesen. Je nach Anzahl der beteiligten Vorläufergase werden in der aktuellen Literatur vor allem folgende Mechanismen diskutiert:

- a. homogene unäre Nukleation: Bildung von langen, anorganischen Polymerketten aus Jodoxiden durch sukzessive Autonukleation von Joddioxid (OIO), das sich wiederum durch photolytische Oxidation aus phytoplanktonischen Alkyljodiden, speziell Dijodmethan (CH_2I_2 , z.B. Ausgasungen aus Makroalgen) bei Anwesenheit von Ozon bildet (z.B. O’Dowd u. a., 1998, 1999, 2002, Hoffmann u. a., 2001; Jimenez u. a., 2003, Burkholder

- u. a., 2004),
- b. homogene binäre Nukleation: Partikelneubildung aus H_2O - und H_2SO_4 -Dampf nach der klassischen Nukleationstheorie einschließlich Hydratbildung und / oder kinetisch-limitierte Nukleation durch Autokollision von Schwefelsäuremolekülen (z. B. Kreidenweis und Seinfeld, 1988; Jaeger-Voirol und Mirabel 1989, Shaw, 1989; Kulmala und Laaksonen, 1990; Laaksonen und Kulmala, 1991; Brock u. a., 1995; Kärcher u. a., 1995, Weber u. a., 1996, 1997; Viisanen u. a., 1997; Seinfeld und Pandis, 1998, S. 570-579; Kulmala u. a., 1998, Pirjola u. a., 1998, 1999; Vehkamäki u. a., 2000, 2002; Noppel u. a., 2002; Yu, 2003; Lucas und Prinn, 2003),
 - c. homogene ternäre Nukleation: Partikelneubildung in Systemen aus H_2O - H_2SO_4 - NH_3 ; H_2O - NH_3 - HNO_3 , H_2O - NH_3 - HCl , H_2O - H_2SO_4 - HNO_3 , H_2O - H_2SO_4 -MSS (MSS – Methansulfonsäure, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) nach der klassischen Nukleationstheorie sowie unter Beteiligung von „Prenukleations-Clusterreaktionen“ (z. B. Coffman und Hegg, 1995; Weber u. a., 1996; Arstila u. a., 1999; Korhonen u. a., 1999; Birmili u. a., 2000; Birmili und Wiedensohler, 2000; Coe u. a., 2000; Hanson und Eisele, 2002; Napari u. a., 2002 a und b, 2003; Irie u. a., 2004),
 - d. homogene quarternäre und höherkomponentige Nukleation unter Beteiligung von organischen Dämpfen,
 - e. ionen-induzierte Nukleation durch kosmische Strahlung, atmosphärische Entladungen usw. (z. B. Weber u. a., 1996; Hörrak u. a., 1998; Yu und Turco, 2000, 2001 a und b; Eichkorn u. a., 2002; Laakso u. a., 2002, 2003; Nadykto und Fu, 2003; Yu, 2003; Hermann, u. a., 2003; Lovejoy u. a., 2004; Wilhelm u. a., 2004).

In Analogie zur klassischen Köhler-Theorie der Bildung von Wolkentropfen aus Wasserdampf durch spontane Kondensation wurde von Kulmala u. a. (2004, Tab. 1, Fig. 1) eine thermodynamische Theorie des Wachstums thermodynamisch stabiler Cluster zu Aerosolen detektierbarer Größe entwickelt, die unter der Bezeichnung „Nano-Köhler-Theorie“ bekannt geworden ist.

Die Relevanz der o.g. Primärmechanismen der Partikelneubildung ist durch eine Vielzahl von Beobachtungen in der Atmosphäre belegt, die darauf hindeuten, dass in Abhängigkeit von Ort, Zeit sowie den meteorologischen, chemischen und Strahlungsbedingungen unterschiedliche Mechanismen der Partikelneubildung in der Atmosphäre wirksam sind.

3.2 Orte der atmosphärischen Partikelneubildung

Partikelneubildungsereignisse werden über verschiedenen Oberflächen und in verschiedenen Höhenbereichen fast überall auf der Erde beobachtet:

- a. in der maritimen Grenzschicht einschließlich Küstentregionen (z. B. Covert u.a., 1992; Hegg u.a., 1992; Coffman und Hegg, 1995; Kerminen und Wexler, 1995; Clarke u. a., 1998; Russell u. a., 1998; O'Dowd u.a., 1998, 1999 a und b, 2002; Katoshevski u. a., 1999; Coe et al., 2000; Pirjola u. a., 2000; Liu u.a., 2001, Hoffmann u. a., 2001, Jimenez u. a., 2003; Burkholder u. a., 2004),
- b. in der kontinentalen Grenzschicht in gering anthropogen vorbelasteten Gebieten, in Gebirgsregionen, über Waldgebieten (z. B. Koutsenogii und Jaenicke, 1994; Weber u.a., 1997, 1999; Kulmala u. a., 1998; Hörrak u. a., 1998; Birmili und Wiedensohler, 2000; Birmili u. a., 2000, 2003; Coe u. a., 2000; Nilsson u. a., 2000 b; Nilson und Kulmala, 2001; Clement u. a., 2001, Buzosius u. a., 2003, Uhrner u. a., 2003; Stratmann u. a., 2003; Siebert u. a., 2004),
- c. in der arktischen PGS und FT (z. B. Pirjola u. a., 1998; Weber u. a., 2003; Irie u. a., 2004),
- d. in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre (z. B. Wilson u. a., 1991; Laaksonen und Kulmala, 1991; Clarke, 1993; Brock u. a., 1995; Kärcher u. a., 1995; Schröder und Ström, 1997; de Reus u. a., 1998; Clarke u. a., 1999 a, de Reus u. a., 2000; Vehkamäki u. a., 2000, 2002; Liu u. a., 2001, Khosrawi und Konopka, 2003; Yu, 2003; Hermann u. a., 2003),
- e. in der Nähe stratiformer und konvektiver Wolken in der marinen und kontinentalen PGS, in frontaler Bewölkung, durch konvektiv-induzierte Tropopausenhebung sowie in der Detrainmentzone penetrierender Konvektion, z. B. Intertropische Konvergenzzone (Hegg u. a., 1990; Radke und Hobbs, 1991; Perry und Hobbs, 1994; Thornton u. a., 1997; Kütz und Dubois, 1997; DeFelice und Cheng, 1998; Talbot u. a., 1998; Clarke u. a., 1998 a und b, 1999 b; Leck und Bigg, 1999; Weber u. a., 1999; Ström u. a., 1999; de Reus u. a., 1999; Wang u. a., 2000; Liu u. a., 2001; Weber u. a., 2001; Kaneyasu u. a., 2001; Clement u. a., 2002; Twohy u.a., 2002),
- f. in urbanen Abluftfahnen (z. B. Kerminen und Wexler, 1996).

Die bislang umfassendste Zusammenschau vorliegender Beobachtungsbefunde zur Partikelneubildung, zu empirischen Nukleationsraten usw. auf globaler Skala, für den Zeitraum des letzten Jahrzehnts und auf verschiedenen Beobachtungsplattformen wurde von Kulmala u. a. (2004b) vorgelegt (insge-

samt 149 referierte Literaturnachweise, davon 124 Nachweise von beobachteten Nukleationsereignissen).

3.3 Zum Einfluss multiskaliger Transportprozesse, insbesondere der PGS-Turbulenz auf die Partikelneubildung

Atmosphärische Transportprozesse wie Horizontaladvektion, Konvektion, Wellen, PGS-Turbulenz usw. beeinflussen die Partikelneubildung im gesamten atmosphärischen Scale-Bereich. In Eulerschen Gittermodellen ist entsprechend der „cut off“-Wellenlänge der zu simulierenden Phänomene zwischen grid- und subgridskaligen Strukturen zu unterscheiden. Die extrem nichtlineare Abhängigkeit der Nukleationsrate von der Temperatur, der Feuchte und der Konzentration der chemischen Vorläufersubstanzen muss bei ihrer Parametrisierung in den raumzeitlich gefilterten chemischen und aerosoldynamischen Bilanzgleichungen unter Zugrundelegung des Reynoldsschen Dekompositions- und Mittelungsansatzes berücksichtigt werden. Die gemittelte Nukleationsrate kann u. U. stark von der Nukleationsrate bei mittleren Bedingungen abweichen (z. B. Easters und Peters, 1994; Lesniewski u. a., 1995; Janenisch u. a., 1998; Nilsson und Kulmala, 1998; Nilsson u. a., 2000; Hellmuth und Helmert, 2002; Khosrawi u. a., 2003; Shaw, 2004; Housiadas u. a., 2004). Betrachtet sei eine Phasenumwandlung (beschrieben z.B. durch die Kondensations- bzw. Nukleationsrate, Anzahl der gebildeter Tröpfchen der neuen Phase pro Volumen- und Zeiteinheit) in einem definierten Kontrollvolumen von der Größe einer Gitterzelle über ein Zeitintervall von der Länge des Integrationszeitschrittes. Durch numerische Integration der partiellen Differentialgleichungen sind die raumzeitlich über das Kontrollvolumen und Beobachtungsintervall gemittelten, d. h. gridskaligen, physikochemischen Variablen bekannt. Die daraus formal berechnete „Kondensationsrate bei mittleren Bedingungen“ weicht von der tatsächlichen, d. h. über das Raumzeitvolumen gemittelten („mittleren“) Kondensationsrate ab. Letztere hängt u. a. ab von der bedingten relativen Häufigkeit, mit der die determinierenden Parameterkombinationen innerhalb des Raumzeitintervalls auftreten. Je nach Anzahl der bestimmenden Variablen für die Phasenänderung erfolgt die Beschreibung der Auftrittswahrscheinlichkeit für die Kombinationen der entsprechenden physikochemischen Variablen durch eine mehrdimensionale Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion, deren Form und Parameter u. a. vom Turbulenzzustand abhängig ist. Das Verhältnis der „mittleren Nukleationsrate“ zur „Nukleationsrate bei mittleren Bedingungen“ ist ein Maß für die Nichtlinearität des Nu-

kleationsprozesses und soll hier als Verstärkungsfaktor bezeichnet werden. Es ist abhängig von den Mittelwerten der Temperatur, der Feuchte sowie der Gasphasenkonzentrationen der beteiligten Spezies (erste Momente im Sinne des Reynoldsschen Mittelungsformalismus) sowie den entsprechenden Varianzen und Kovarianzen dieser Größen (Momente zweiter Ordnung). Unter Berücksichtigung realistischer Temperatur- und Feuchtefluktuationen und unter Ausschluss von Fluktuationen chemischer Spezies in der PGS geben Easter und Peters (1994, Abb. 6) für homogene binäre Nukleation einen Verstärkungsfaktor von bis zu $\sim 10^2$ an. Unter zusätzlicher Berücksichtigung von Schwefelsäurefluktuationen kann das Verstärkungsverhältnis bis zu $\sim 10^5$ betragen (Hellmuth und Helmert, 2002, Abb. 3). Von Uhrner u. a. (2003, Abb. 5) wurde empirisch ein turbulenzabhängiger Korrekturfaktor für die Binärnukleationsrate von bis $\sim 10^{16}$ (für eine stark labile Prandtlschicht) zur Interpretation beobachteter Partikelneubildungsereignisse mittels eines Boxmodells abgeleitet. Dieser Korrekturfaktor wurde von den Autoren physikalisch im Sinne des vorstehend genannten Verstärkungsfaktors gedeutet.

Bigg (1997) diskutiert den Einfluss von Kelvin-Helmholtz-Instabilitäten auf die Partikelneubildung. Bei Nilsson und Kulmala (1998) ist eine ausführliche Übersicht über die Skalenabhängigkeit der turbulenzinduzierten Erhöhung der Partikelneubildung zu finden. Auf der Grundlage der klassischen Beschreibung der Luftmassenmischung (z.B. Entstehung von Mischungswolken) geben die Autoren einen einfachen „Ad hoc“-Ansatz zur Parametrisierung des Verstärkungsfaktors für Anwendungen in makroskaligen Modellen an. Im Rahmen einer theoretischen Studie wurde von Elperin u. a. (2000) der Einfluss kleinskaliger (~ 1 cm) und größerskaliger (> 100 - 200 m) räumlicher Inhomogenitäten auf die räumliche Verteilung von Aerosolen, Tröpfchen und Gasgemischen untersucht und entsprechende Parametrisierungen für atmosphärische Modelle angegeben. Von Nilsson u. a. (2000a) wurde der Einfluss der Dynamik atmosphärischer Wellen auf die Nukleationsrate untersucht. Der Einfluss der PGS-Entwicklung wie z. B. adiabatische Abkühlung, mikroskalige Fluktuationen, Entrainment sowie der Konvektion auf die Partikelneubildung war Gegenstand der Untersuchungen von Pirjola u. a. (2000) für die maritime PGS sowie Nilsson u. a. (2001a) für die kontinentale PGS. Buzorius u. a. (2003) untersuchten den Einfluss der mikrometeorologischen Bedingungen, darunter der Varianzen von Vertikalwind und Temperatur sowie des turbulenten Wärmeflusses auf die Partikelneubildung über einem kontinentalen Nadelforstbestand. Der Luftmasseneinfluss auf synoptischer Skala wurde von Nilsson u. a. (2001b) behandelt. Khosrawi und Konopka

(2003) haben die Verstärkung der Binärnukleation infolge der Mischung unterschiedlich temperierter und feuchter Luftpakete in der Tropopausenregion untersucht. Von Housiadas u. a. (2004) wurde der Einfluss von mikroskaligen turbulenten Fluktuationen auf die Binärnukleationsrate anhand von Grobstruktursimulationen (LES – „large eddy simulation“) der PGS betrachtet. Es wurden verschiedene Mittelungsverfahren zur Evaluierung der räumlichen Variabilität der Nukleationsrate über die LES-Domain angewendet und die zu erwartenden Effekte quantifiziert.

Der oben diskutierte Einfluss subgridskaliger Fluktuationen auf die Partikelneubildung ist vor allem relevant für die Parametrisierung der Nukleationsrate in multiskaligen Eulerschen Modellen (z.B. Clement und Ford, 1999 a und b).

3.4 Offene Fragen

Zur weiteren Aufklärung der atmosphärischen Partikelneubildung sind eine Reihe von messtechnischen und Modellierungsaufgaben zu lösen:

A) Messtechnische Anforderungen

Atmosphärische Messungen der Partikelneubildung sind gegenwärtig noch durch folgende Faktoren begrenzt:

- Aufgrund der gerätetechnisch bedingten unteren Nachweisgrenze der Aerosolgrößenverteilung können neugebildete Partikel unter atmosphärischen Bedingungen erst ab einer Größe von ca. 5 nm Durchmesser nachgewiesen werden. Somit können Aussagen über die Anfangsbedingungen der Bildung neuer Partikel mit einem Durchmesser in der Größenordnung von ~ 1 nm sowie über den Evolutionsprozess bis zum Erreichen einer detektierbaren Größe nur indirekt über entsprechende Modellannahmen getroffen werden.
- Die Nukleation ist hochgradig nichtlinear abhängig insbesondere von den Konzentrationen der chemischen Vorläufergase. Theoretische Betrachtungen zeigen eine hohe Nichtlinearität der Nukleationsrate in Konzentrationsbereichen, die z. T. deutlich unterhalb der Nachweisgrenze atmosphärischer Messgeräte liegen (z.B. für NH_3 siehe Korhonen u. a., 1999).
- Bedingt durch einen erheblichen apparativen Aufwand und die Probenahmetechnik sind aerosolphysikalische und chemische Messungen (z.B. H_2SO_4) fast ausschließlich auf die Prandtschicht begrenzt. Flugzeugmessungen stehen dagegen hauptsächlich für die obere Troposphäre in verschiedenen geographischen Breiten zur Verfügung. Zur umfassenden

Charakterisierung der Partikelneubildung, insbesondere zur Aufklärung der Rolle von mikroskaligen Transportprozessen, sind aber vor allem „in situ“-Messungen über die gesamte planetare Grenzschicht (PGS) einschließlich der Entrainmentzone erforderlich. Erste Ergebnisse zur direkten Sondierung meteorologischer und aerosolphysikalischer Größen in der PGS mittels Fesselballonsystemen liegen z.B. von Kütz und Dubois (1997) und Stratmann u. a. (2003) vor. Eine weitere Möglichkeit ist die indirekte Sondierung von Aerosolparametern in der kontinentalen PGS mittels Lidar (z. B. Wandinger u. a., 2004).

B) Modellierung

Aufgrund o. g. Messdefizite kommt multiskaligen Modellwerkzeugen eine besondere Bedeutung für die Dateninterpretation zu. Zu den unverstandenen Gas-Aerosol-Wechselwirkungen gehören die primären Entstehungsmechanismen, die anschließende Evolution neugebildeter Partikel bis zu detektierbarer Größe sowie der Einfluss von mikro- und mesoskaligen meteorologischen Prozessen auf die Partikelneubildung, wobei im Vergleich zur maritimen Grenzschicht die Charakterisierung der Verhältnisse in der kontinentalen Grenzschicht besonders schwierig ist und verstärkter Aufmerksamkeit bedarf (z.B. Nilsson und Kulmala, 2001; Birmili, 2001; Birmili u. a., 2003; Uhrner u. a., 2003; Stratmann u. a., 2003).

Im Einzelnen ist die Bearbeitung folgender Punkte von Interesse:

- Bestimmung von Zeitpunkt, Ort sowie Auftrittswahrscheinlichkeit der Partikelneubildung und Charakterisierung der meteorologischen, chemischen und quellbezogenen Bedingungen, die zur Partikelneubildung führen (z. B. Kerminen und Wexler, 1996; Boy u. a., 2003):
Wo kommt es in der PGS zur Neubildung von Aerosolpartikeln ? Gibt es partikelklassenabhängige Maxima in der Vertikalverteilung der Aerosole oder ist die Mischungsschicht bezüglich der Aerosolteilchenkonzentration homogen ? Welche Parameter steuern das Einsetzen von plötzlichen Partikelneubildungsereignissen („particle formation bursts“), d.h. plötzlich auftretenden hohen UCN-Teilchenkonzentrationen: photochemisch induzierte Produktion von Vorläufergasen vs. tageszeitliche Evolution der Mischungsschicht mit Mischung unterschiedlicher Luftmasseigenschaften aus der Residualschicht und der Prandtlschicht?
- Durchführung von Grobstruktursimulationen (LES) zur Aufklärung des Mechanismus, der zum bidirektionalen Luftmassenaustausch zwischen PGS und Freier Troposphäre (FT) führt (z. B. Untersuchung der Skalen-separation zwischen dem Entrainment von FT-Luftmassen in die PGS

durch raumzeitlich singular verteilte, episodische Ereignisse unter Beteiligung von mikroskaligen Wirbelprozessen und anschließender „top-down“-Diffusion der eingemischten Luft durch größerskalige Wirbel von der Größe der vertikalen Mächtigkeit der Mischungsschicht (Russell u. a., 1998);

- Evaluierung des Einflusses räumlicher, subgridskaliger Fluktuationen sowie der Produktionsrate singularer Nukleationsbursts auf gridskalige Aerosolparameter einschließlich der Durchführung multiskaliger Sensitivitätsstudien (Clement und Ford, 1999 a,b; Coe u. a., 2000);
- Entwicklung detaillierterer Prozessmodelle zum Verständnis wellen- und turbulenzinduzierter Partikelneubildung sowie Entwicklung entsprechender Verfahren zur Parametrisierung der Kopplung von Wellen- und Aerosoldynamik für Anwendungen in globalen Modellen (Nilsson u. a., 2000; Nilsson und Kulmala, 2001).

Die Kenntnis der raumzeitlichen Verteilung von Partikelneubildungseignissen sowie das Verständnis der bestimmenden physikochemischen und meteorologischen Faktoren sind u.a. von Bedeutung für eine adäquate Parametrisierung der Nukleation und damit der Aerosol- und Wolkendynamik in meso-, makroskaligen und Klimamodellen.

4. Charakteristik von Partikelneubildungsereignissen in der kontinentalen Grenzschicht

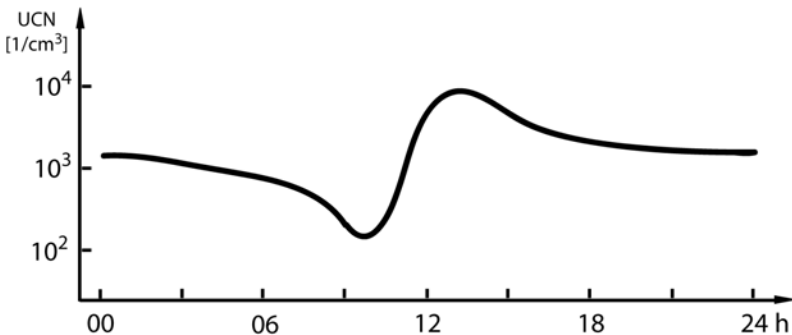


Abb. 1: Zeitliche Änderung der Konzentration ultrafeiner Partikel (UCN) in der bodennahen Luftschicht für ein typisches Partikelneubildungsereignis

Abb. 1 zeigt den generalisierten zeitlichen Verlauf der beobachteten Teilchenkonzentration ultrafeiner Partikel (UCN) in der Prandtlsschicht für ty-

pische Partikelneubildungsereignisse (siehe z. B. Coe u. a., 2000, Abb. 1; Birmili und Wiedensohler, 2000, Abb. 1; Birmili u. a., 2000, Abb. 1 und 2; Aalto u. a., 2001, Abb. 8 und 11; Clement und Ford, 1999a, Abb. 2, Clement u. a., 2001, Abb. 1; Buzorius u. a., 2001, Abb. 6; Boy und Kulmala, 2002, Abb. 1; Buzorius u. a., 2003, Abb. 6–8; Birmili u. a., 2003, Abb. 1; Stratmann u. a., 2003, Abb. 11; Siebert u. a. 2004, Abb. 3; O'Dowd u. a., 2004, Abb. 3; Kulmala u. a., 2004, Abb. 2). Partikelneubildungsereignisse sind i. a. gekennzeichnet durch eine vorwiegend an Strahlungstagen in den Vormittagsstunden plötzlich auftretende starke Erhöhung der UCN-Konzentration gegenüber der Hintergrundkonzentration um bis zu mehrere Größenordnungen, gefolgt von einer sich daran anschließenden Relaxationsphase, in der die Konzentration langsam wieder auf Hintergrundniveau zurück geht.

Im folgenden soll die Frage beantwortet werden, ob die Partikelneubildung in anthropogen vorbelasteten Gebieten der kontinentalen PGS lokal, d. h. im Messniveau unter dem Einfluss bodennaher anthropogener SO_2/NH_3 -Quellen und Photooxidation erfolgt, oder ob sie ein nichtlokaler Prozess ist, bei dem die Partikelneubildung in höheren Bereichen der PGS stattfindet und die neugebildeten Partikel anschließend durch turbulente Diffusion in die Prandtschichtl „herunter gemischt“ werden. Eine rigorose modellgestützte Interpretation von Partikelneubildungsereignissen steht bislang aus (z. B. Clement u. a., 2001; Stratmann u. a., 2003; Birmili u. a., 2003; Uhrner u. a., 2003, Boy u. a., 2003). Bisherige Modellstudien basieren im wesentlichen auf Lagrangeschen Simulationen unter Verwendung von Boxmodellen mit modaler oder sektionaler Technik zur Lösung der generalisierten aerosoldynamischen Bilanzgleichung (z. B. Pirjola u. a., 2000; Birmili u. a., 2000; Uhrner u. a., 2003; Korhonen, 2004; Korhonen u. a., 2004), auf konzeptionellen, semianalytischen Bulk-Modellen (z.B. Clement u. a., 2001) sowie auf Plausibilitätsbetrachtungen (z. B. Siebert u. a., 2004; „tank-and-tube model“). Aufgrund der Annahme vollständiger Durchmischung, d. h. der Vernachlässigung räumlicher Inhomogenitäten innerhalb des zugrundegelegten Kontrollvolumens sind Boxmodelle zur Simulation turbulenter Transportprozesse entweder nicht (mikroskalige Turbulenz) oder nur bedingt (meso- und makroskalige Turbulenz unter Vernachlässigung des Lateralentrainments) geeignet.

5. Zur Modellierung von anthropogen bedingten Partikelneubildungseignissen in der planetarischen Grenzschicht mit einem Turbulenzschließungsmodell dritter Ordnung

Für die Interpretation beobachteter UCN-Konzentrationen wurde ein instationäres, eindimensionales, gekoppeltes PGS-Chemie-Aerosol-Modell mit einer Turbulenzschließung dritter Ordnung entwickelt. Ein Argument für die Verwendung eines Säulenmodells ist die Tatsache, dass Partikelneubildungsereignisse oft gleichzeitig an weit entfernten Messorten (bis zu einigen Hundert Kilometern) beobachtet werden. Dies ist ein Indiz dafür, dass vertikale Austauschprozesse gegenüber horizontalen eine vorrangige Rolle spielen (z. B. Stratmann u. a., 2003; Wehner u. a., 2003; Boy u. a., 2003, Plaaskaite u. a., 2003).

Die Begründung der Notwendigkeit einer „höheren Ordnung“ der Turbulenzschließung, die Wahl der Prognosevariablen und physikalischen Ausgangsgleichungen, die verwendeten Approximationen (z.B. Rotta's „Return-to-isotropy“-Hypothese zur Parametrisierung der Druckkovarianzterme, Quasi-Normalapproximation zur Darstellung der Quadrupelkorrelationen, „Clipping“-Approximation als „Ad hoc“-Mechanismus zur Dämpfung exzessiv anwachsender Tripelkorrelationen), die Parametrisierung der subgridskaligen Kondensation und turbulenten Längenskala, das numerische Modell (Ortsdiskretisierung, Zeitintegrationsverfahren, Filterung spurenhafter Oszillationen), die Rand- und Anfangsbedingungen sowie eine Stabilitätsanalyse sind in folgenden Arbeiten zu finden:

- Turbulenzschließung dritter Ordnung für die Beschreibung der Evolution meteorologischer Felder in der wolkenlosen (André u.a., 1976a und b, 1978, 1981) und bewölkten PGS (Bougeault, 1981a und b; 1985; Moeng u. a., 1984; Bougeault und André, 1986; Bougeault und Lacarrère, 1989),
- Turbulenzschließung zweiter Ordnung zur Modellierung des diffusiven Transports reaktiver Tracer (für heteromolekulare Reaktionen) mit vorgeschriebenen meteorologischen Momenten erster Ordnung („off-line“-Konzept) (Verver u. a., 1997),
- monodisperses aerosoldynamisches Modell für die Simulation der Anzahl- und Massenkonzentration in drei verschiedenen Aerosolmoden (Nukleation-, Aitken- und Akkumulationsmode) (Pirjola u. a., 1998a und b, 1999).

Die Bedeutung von meteorologischen Momenten dritter Ordnung („fluxes of fluxes“) für die Modellierung semiorganisierter meteorologischer Struktu-

ren in der konvektiven Grenzschicht und deren Parametrisierung in Turbulenzschließungsmodellen zweiter Ordnung wurde in neuerer Zeit auch von Abdella und McFarlane (1997, 1999, 2001), Mironov u. a. (1999) sowie Zilitinkevich u. a. (1999) ausführlich diskutiert. Für chemisch reaktive Systeme in turbulenten Strömungen mit hoher Reynoldszahl zeigten z. B. Thuburn und Tan (1997), Galmarini u. a. (1997) und Verver u. a. (1997), dass der Einfluss von chemischen Momenten zweiter Ordnung (Kovarianzen) auf die Divergenz der turbulenten Flüsse, damit auf die Evolution von chemischen Momenten erster Ordnung u. U. sehr bedeutend ist und in parametrisierter Form berücksichtigt werden muss, z. B. durch Einführung effektiver chemischer Reaktionsraten.

Auf der Grundlage o. g. Arbeiten wurde hier eine rigorose, selbstkonsistente und generalisierte Darstellung für die Ratengleichungen der Momente erster, zweiter und dritter Ordnung meteorologischer, chemisch reaktiver und aerosoldynamischer Variablen gewählt. Der verwendete Formalismus gestattet eine beliebige Erweiterung des chemischen und aerosoldynamischen Gleichungssystems, wobei entsprechend der Schließungsordnung die Anzahl der Gleichungen mit jeder zusätzlichen Variablen nach einem Potenzgesetz zunimmt. Die Basisgleichungen entsprechen den Darstellungen in Bougeault (1981a, Glg. (1)-(17)) sowie Bougeault (1981b, Glg. (1)-(10)), wobei die Ratengleichungen der Momente erster Ordnung um das chemische und aerosoldynamische Gleichungssystem erweitert wurden. Die Platzhaltersymbole für die Skalare in den Ratengleichungen der Momente zweiter und dritter Ordnung stehen für die Horizontalkomponenten des Windes, die potentielle Flüssigwassertemperatur, den totalen Wassergehalt sowie die chemischen und aerosoldynamischen Prognosevariablen. In den Quellen- und Senkentermen der Ratengleichungen für die Momente erster, zweiter und dritter Ordnung sind ferner die aus chemischen Reaktionen und aerosoldynamischen Prozessen resultierenden Kovarianz- und Tripelsterme zu berücksichtigen. In verkürzter Darstellung nimmt das zu lösende System der Ratengleichungen folgende Form an (die runden Klammern enthalten jeweils die Liste der prognostischen Variablen; auf die Darstellung der Quellen- und Senkenterme wurde wegen der Übersichtlichkeit verzichtet):

$$\partial_t \left(\bar{u}, \bar{v}, \bar{\theta}_{liq}, \bar{q}_{tot}, \bar{\chi}_{k=1,N} \right) \text{ mit} \\ \left(\bar{\chi}_{k=1,N} \right) = \left([SO_2], [NH_3], [H_2SO_4], N_1, N_2, N_3, M_1, M_2, M_3 \right) \quad (1)$$

$$\partial_t \left(\overline{u'_i u'_j}, \overline{u'_i \alpha}, \overline{\alpha' \beta'} \right) \quad \text{mit } (i,j) = 1, \dots, 3 \text{ sowie}$$

$$(\alpha, \beta) = (\theta_{liq}, q_{tot}, \chi_{k=1,N}, \chi_{l=1,N}) \quad (2)$$

$$\partial_t \left(\overline{u'_i u'_j w'}, \overline{u'_i u'_j \alpha'}, \overline{u'_i \alpha' \beta'}, \overline{\alpha' \beta' \gamma'} \right) \quad \text{mit } (i,j) = 1, \dots, 3 \text{ sowie}$$

$$(\alpha, \beta, \gamma) = (\theta_{liq}, q_{tot}, \chi_{k=1,N}, \chi_{l=1,N}, \chi_{m=1,N}) \quad (3)$$

$$\overline{A'B'C'D'} = \overline{A'B'} \overline{C'D'} + \overline{A'C'} \overline{B'D'} + \overline{A'D'} \overline{B'C'} \quad (4)$$

$$\partial_t \chi_k \Big|_{\text{reac}} = \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N K_{lm}^k \chi_l \chi_m \quad (5)$$

Die Annotationen $\overline{(\quad)}$, $(\quad)'$ symbolisieren das raumzeitliche Mittel (gridskalige Größen) und die turbulente Fluktuation (subgridskalige Größen) der entsprechenden Variablen. Das Symbol $\partial_t = \partial(\quad)/\partial t$ bezeichnet den Differentialoperator nach der Zeit und steht für die entsprechenden Ratengleichungen. Die Symbole $u, v, \theta_{liq}, q_{tot}, \chi_{k=1,N}$ stellen die Horizontalkomponenten des Windes, die potentielle Flüssigwassertemperatur, den totalen Flüssigwassergehalt sowie N chemisch passive und/ oder reaktive Spezies bzw. Aerosoleigenschaften (Schwefeldioxid-, Ammoniak-, Schwefelsäurekonzentration, sowie die Anzahl- und Massenkonzentrationen (N_i, M_i) , $i = 1, \dots, 3$, des Nukleations-, Aitken- und Akkumulationsmodes) dar. Gleichung (4) ist die sogenannte Quasi-Normalapproximation zur Parametrisierung der Quadrupelkorrelationen, und Gleichung (5) beschreibt in generalisierter Form die Wechselwirkungen zwischen chemischen und aerosoldynamischen Variablen. Die Elemente der Matrix (K_{lm}^k) stellen die Kopplungskonstanten („Pseudoreaktionskonstanten“) zwischen den physikochemischen Eigenschaften χ_l und χ_m in der k -ten Ratengleichung dar und beschreiben die Gasphasenoxidation, Koagulation und Kondensation. Diese Kopplungskonstanten sind von verschiedenen prognostischen und diagnostischen bzw. meteorologischen und physikochemischen Parametern abhängig. Nach Anwendung des Reynoldsschen Mittelungsformalismus auf Gleichung (5) folgen weitere Doppel- und Tripelkorrelationen, die als zusätzliche Quellen- bzw. Senkenterme in den Ratengleichungen der Momente erster, zweiter und dritter Ordnung zu berücksichtigen sind.

Im vorliegenden Fall wurde ein vereinfachtes chemisches Reaktionssystem für SO_2 , H_2SO_4 und NH_3 verwendet. Es berücksichtigt Gasphasenoxida-

tion, Nukleation, Kondensation von Gasen auf neugebildete und bereits existierende Aerosole, Emission, trockene Deposition, turbulente Diffusion und makroskalige Absinkbewegungen. Die OH-Evolution wird gemäß einer empirischen Zeit-Höhen-Funktion vorgeschrieben. Das Aerosolmodell berücksichtigt Partikelneubildung durch homogene binäre ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$) und/oder ternäre Nukleation ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$) entsprechend der klassischen thermodynamischen Nukleationstheorie, intra- und intermodale Koagulation, Kondensation von Gasen auf neugebildete und vorhandene Partikeloberflächen, Feuchtwachstum trockener Aerosole, Emission von chemischen Spezies und Aerosolen, Deposition, turbulente Diffusion und makroskalige Absinkbewegungen. Für die Binärnukleationsrate wird eine Parametrisierung nach Kulmala u. a. (1998) verwendet. Die Parametrisierung der Ternärnukleationsrate erfolgt nach Napari u. a. (2002a und b). Die trockene Deposition wird entsprechend Zhang u. a. (2001) parametrisiert. Für eine detaillierte Modellbeschreibung sei auf Hellmuth (2004) verwiesen.

6. Ergebnisse

Simuliert wurde die zeitliche Entwicklung der Momente erster, zweiter und dritter Ordnung meteorologischer, chemischer und aerosoldynamischer Größen in einer typischen, anthropogen belasteten, kontinentalen PGS. Für die Initialisierung wurden realistische Vertikalprofile o. g. Größen verwendet. Der Modellantrieb erfolgte anhand charakteristischer Werte für den geostrophischen Wind, die turbulenten Flüsse von Impuls, Wärme und Feuchte in der Prandtschicht sowie für die makroskalige Absinkgeschwindigkeit. Die Spezifikation der Schwefeldioxid- und Ammoniakemissionen wurde auf der Grundlage entsprechender Emissionskataster vorgenommen. Im Folgenden sollen ausgewählte Ergebnisse zur Interpretation des Grundmusters der Partikelneubildung in Abb. 1 unter Berücksichtigung der Binärnukleation vorgestellt werden (eine ausführliche Vorstellung sämtlicher Modellergebnisse wird für die Zeitschrift „Geofizika“, Zagreb vorbereitet).

In den Vormittagsstunden kommt es plötzlich in einem räumlich eng begrenzten Bereich des oberen Drittels der sich entwickelnden kontinentalen Grenzschicht zu einer markanten Erhöhung der Nukleationsrate (nicht dargestellt). Ursache ist die niedrigere Temperatur, die höhere relative Feuchte und eine der OH-Erhöhung folgende tageszeitliche Zunahme der Oxidation von SO_2 zu H_2SO_4 im oberen Bereich der Mischungsschicht. Die Nukleation und rasche turbulente Diffusion der neugebildeten Partikel führt zu einer starken Zunahme der UCN-Konzentration um fast fünf Größenordnungen in der ge-

samten PGS-Säule bis zur Mischungsschichthöhe (Abb. 2). Durch das weitere turbulenzinduzierte Anwachsen der Mischungsschicht, die kondensationsbedingte Abnahme der H_2SO_4 -Konzentration sowie Intra-/Intermode-Koagulation nimmt die UCN-Konzentration in allen Schichten im weiteren Verlauf wieder ab. Zur Illustration dieses Zusammenhanges ist in Abb. 3 die zeitliche Entwicklung der H_2SO_4 -Konzentration dargestellt. Deutlich erkennbar ist die unmittelbar nach Sonnenaufgang einsetzende Zunahme der H_2SO_4 -Konzentration bis zum Erreichen einer für die Binärnukleation notwendigen kritischen Konzentration. Von da an stellen die Oberflächen der neugebildeten Aerosole zusätzlich zu den bereits vorhandenen Aitken- und Akkumulationsmodeaerosolen (nicht dargestellt) effektive Senken für die Kondensation von H_2SO_4 -Molekülen dar, was zu einer entsprechenden Abnahme der H_2SO_4 -Konzentration führt. Innerhalb der Mischungsschicht bewirkt die H_2SO_4 -Kondensation somit einen negativen Rückkopplungseffekt: die H_2SO_4 -Konzentration unterschreitet aufgrund der Kondensation den für die Nukleation erforderlichen kritischen Schwellenwert und unterbindet so die weitere Neubildung von Partikeln, so dass dieser Prozess sich selbst limitiert.

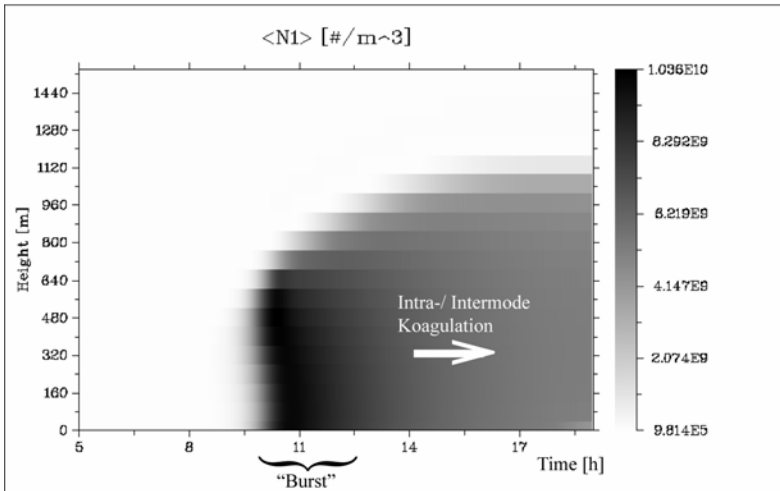


Abb. 2: Zeit-Höhenschnitt der UCN-Konzentration [m^{-3}]

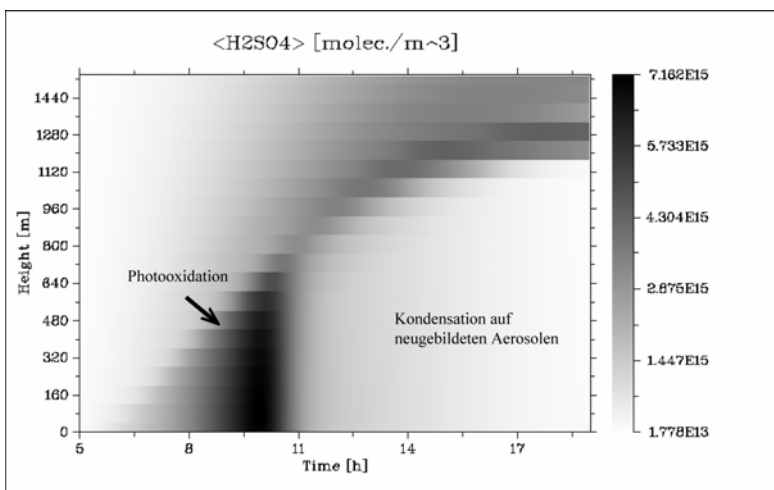


Abb. 3: Zeit-Höhenschnitt der Schwefelsäurekonzentration [Moleküle/m³]

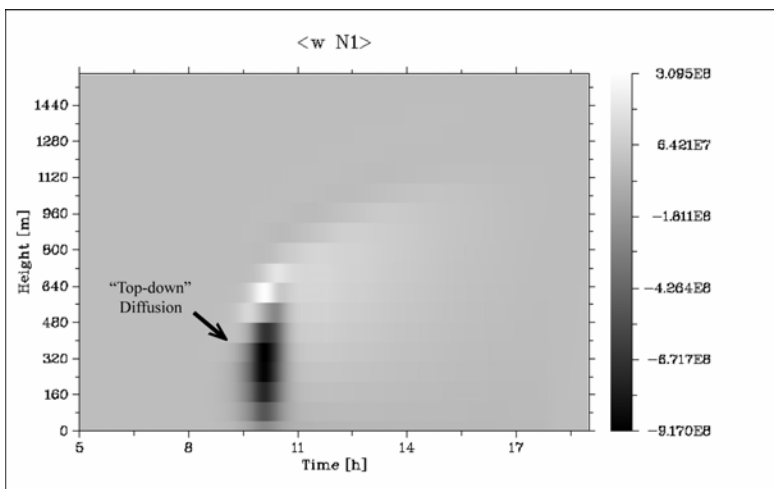


Abb. 4: Zeit-Höhenschnitt des turbulenten Vertikalflusses von Nukleationsmodeaerosolen [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

Abb. 4 zeigt einen mit dem Auftreten des Bursts in der oberen Mischungsschicht einsetzenden abwärts gerichteten turbulenten Vertikalfluss von UCN-Aerosolen (negative Werte von $\overline{w'N_1'}$). Es handelt es sich nicht um einen En-

trainmentfluss, bei dem oberhalb der Mischungsschicht gebildete bzw. vorhandene UCN in die PGS „herein gemischt“ werden, sondern um einen abwärts gerichteten turbulenten Fluss von innerhalb der Mischungsschicht neugebildeten Aerosolen.

Profilmessungen der turbulenten Vertikalflüsse von UCN-Aerosolen über die gesamte PGS sind nicht bekannt. Die von Buzorius u. a. (2001, Abb. 6) durchgeführten Aerosolflussmessungen ca. 10 m über einem borealen Kiefernbestand (23 m ü. Gr.) zeigen zumindest in der Prandtlschicht beträchtliche abwärtsgerichtete turbulente Flüsse von Nukleationsmodeaerosolen in Verbindung mit einer erhöhten Turbulenzintensität, einer intensiven vertikalen Durchmischung, hoher Nettostrahlung und hohem turbulenten Fluss fühlbarer Wärme während Partikelneubildungsereignissen. Diese Befunde unterstützen die Ergebnisse in Abb. 4. Der Zusammenhang zwischen einer Zunahme der Konzentration von Nukleationsmodeaerosolen und einer erhöhten Varianz des Vertikalwindes und der Temperatur sowie des turbulenten Flusses fühlbarer Wärme (unter ähnlichen Messbedingungen) wurde von Buzorius u. a. (2003, Abb. 9) demonstriert. Auch diese Befunde sind ein Indiz für die Plausibilität der vorliegenden Simulationsergebnisse. Die von Coe u. a. (2000) in der MPGS ca. 15 m ü. NN durchgeführten kombinierten Turbulenz- und UCN-Messungen zeigten zwar keine statistisch gesicherte Korrelation zwischen beobachtetem turbulenten kinematischen Impulsfluss und der Konzentration ultrafeiner Partikel (~5 nm Durchmesser), konnten aber die Existenz starker vertikaler Gradienten der Partikelneubildung in der gesamten MPGS nicht ausschließen. Da die charakteristische Zeit für das Wachstum kritischer Cluster bis zu einer detektierbaren Größe etwa der charakteristischen Zeitskala der PGS-Turbulenz („large eddy turnover time“) entspricht, können vorhandene Fluktuationen der UCN-Konzentration nämlich herausgemittelt werden. Starke Indizien für die Existenz abwärtsgerichteter Vertikalflüsse der UCN-Konzentration in Verbindung mit Partikelneubildungsereignissen im oberen Bereich der kontinentalen PGS zeigen die „In situ“-Vertikalsondierungen von Aerosolen und Turbulenzparametern von Stratmann u. a. (2003, Abb. 14 und 15) sowie Siebert u. a. (2004, Abb. 1–4).

Insgesamt bestätigt das Ergebnis in Abb. 4 die Hypothese vom nichtlokalen Charakter der Partikelneubildung in der kontinentalen PGS. Die in bodennahen Luftschichten beobachtbaren UCN-Erhöhungen kommen demnach dadurch zustande, dass im oberen Bereich der Mischungsschicht Partikel neugebildet, durch die im Tagesverlauf stärker werdende turbulente Diffusion „herunter gemischt“ und nicht durch Entrainment aus der FT in die PGS „herein gemischt“ werden.

7. Schlussfolgerungen und Ausblick

Mit dem vorgestellten Modellkonzept kann der zeitliche Verlauf typischer Partikelneubildungsereignisse in der anthropogen belasteten, kontinentalen PGS plausibel erklärt werden. Insbesondere konnte die im Rahmen von Messungen bislang offen gebliebene Frage nach Ort und Zeitpunkt der Partikelneubildung sowie nach dem Zusammenspiel von Photooxidation und turbulenten Transportprozessen beantwortet werden. Nächste Schritte sind die Simulation der Rückkopplung von Momenten höherer Ordnung auf die „mittlere Nukleationsrate“ unter Verwendung eines von Hellmuth und Hellmuth (2002) entwickelten Parametrisierungskonzeptes sowie die Evaluierung von modellierten Turbulenzparametern.

Danksagung

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Eberhard Renner, Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e. V., Leipzig, sowie meinem ehemaligen Lehrer Prof. Dr. Karl-Heinz Bernhardt, Leibniz-Sozietät e.V., Berlin, für ihr förderndes Interesse am Fortgang der Arbeit sowie für die Durchsicht und Hinweise zum Manuskript. Das betrifft ebenso die fachlichen Diskussionen mit Prof. Bernhardt und Prof. Dr. Eberhard Schaller, Brandenburgisch-Technische Universität Cottbus, einschließlich ihrer wertvollen Anregungen zur Verallgemeinerung des Modellierungsansatzes.

Literatur

- Abdella, K. und N. McFarlane, 1997: A new second-order turbulence closure scheme for the planetary boundary layer. *J. Atmos. Sci.*, 54, 1850–1867.
- Abdella, K. und N. McFarlane, 1999: Reply. *J. Atmos. Sci.*, 56, 3482–3483.
- Abdella, K. und N. McFarlane, 2001: Modelling boundary-layer clouds with a statistical cloud scheme and a second-order turbulence closure. *Boundary-Layer Meteorol.*, 98, 387–410.
- André, J.-C., G. De Moor, P. Lacarrère und R. Du Vachat, 1976a: Turbulence approximation for inhomogeneous flows: Part I. The clipping approximation. *J. Atmos. Sci.*, 33, 476–481.
- André, J.-C., G. De Moor, P. Lacarrère und R. Du Vachat, 1976b: Turbulence approximation for inhomogeneous flows: Part II. The numerical simulation of a penetrative convection experiment. *J. Atmos. Sci.*, 33, 482–491.
- André, J.-C., G. De Moor, P. Lacarrère, G. Therry und R. Du Vachat, 1978: Modeling the 24-hour evolution of the mean and turbulent structures of the planetary boundary layer. *J. Atmos. Sci.*, 35, 1861–1883.

- André, J.-C., P. Lacarrère und K. Traoré, 1981: Pressure effects on triple correlations in turbulent convective flows. *Turbulent Shear Flows*, Vol. 3, Springer Verlag, 243–252.
- Arstila, H., P. Korhonen und M. Kulmala, 1999: Ternary nucleation: Kinetics and application to water - ammonia - hydrochloric acid system. *J. Aerosol Sci.*, 30, 131–138.
- Birmili, W. und A. Wiedensohler, 2000: New particle formation in the continental boundary layer: Meteorological and gas phase parameter influence. *Geophys. Res. Letters*, 27, 3325–3328.
- Birmili, W., A. Wiedensohler, C. Plass-Dülmer und H. Berresheim, 2000: Evolution of newly formed aerosol particles in the continental boundary layer: A case study including OH and H₂SO₄ measurements. *Geophys. Res. Letters*, 27, 2205–2208.
- Birmili, W., H. Berresheim, C. Plass-Dülmer, T. Elste, S. Gilge, A. Wiedensohler und U. Uhrner, 2003: The Hohenpeissenberg aerosol formation experiment (HAFEX): A long-term study including size-resolved aerosol, H₂SO₄, OH, and monoterpenes measurements. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 361–376.
- Bougeault, Ph., 1981a: Modeling the trade-wind cumulus boundary layer. Part I: Testing the ensemble cloud relations against numerical data. *J. Atmos. Sci.*, 38, 2414–2428.
- Bougeault, Ph., 1981b: Modeling the trade-wind cumulus boundary layer. Part II: A high-order one-dimensional model. *J. Atmos. Sci.*, 38, 2428–2439.
- Bougeault, Ph., 1985: The diurnal cycle of the marine stratocumulus layer: A higher-order model study. *J. Atmos. Sci.*, 42, 2826–2843.
- Bougeault, Ph. und J.-C. André, 1986: On the stability of the third-order closure for the modelling of the stratocumulus-topped boundary layer. *J. Atmos. Sci.*, 43, 1574–1581.
- Bougeault, Ph. und P. Lacarrère, 1989: Parameterization of orography-induced turbulence in a mesobeta-scale model. *Mon. Wea. Rev.*, 117, 1872–1890.
- Boy, M., D. Nilsson und M. Kulmala, 2003: BLMARC- A 1-dimensional model for the prediction of the aerosol evolution in the convective boundary layer. *J. Aerosol Sci.*, Abstracts of EAC 2003, S821–S822.
- Boy, M. und M. Kulmala, 2002: Nucleation events in the continental boundary layer: Influence of physical and meteorological parameters. *Atmos. Chem. Phys.*, 2, 1–16.
- Brock, C. A., P. Hamill, J. C. Wilson, H. H. Jonsson und K. R. Chan, 1995: Particle formation in the upper tropical troposphere: A source of nuclei for stratospheric aerosol. *Science*, 270, 1650–1653.
- Burkholder, J.B., J. Curtius, A. R. Ravishankara und E. R. Lovejoy, 2004: Laboratory study of the homogeneous nucleation of iodine oxides. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 19–34.
- Buzorius, G., Ü. Rannik, D. Nilsson und M. Kulmala, 2001: Vertical fluxes and micrometeorology during aerosol particle formation events. *Tellus*, 53 B, 394–405.

- Buzorius, G., Ü. Rannik, P. Aalto, M. dal Maso, E. D. Nilsson, K. E. J. Lehtinen und M. Kulmala, 2003: On particle formation prediction in continental boreal forest using micrometeorological parameters. *J. Geophys. Res.*, 108, AAC, 2–1/2–10.
- Clarke, A. D., 1993: Atmospheric nuclei in the Pacific mid-troposphere: Their nature, concentration and evolution. *J. Geophys. Res.*, 98, 20,633–20,647.
- Clarke, A. D., D. Davis, V. N. Kapustin, F. L. Eisele, G. Chen, I. Paluch, D. Lenschow, A. R. Bandy, D. Thornton, K. Moore, L. Mauldin, D. Tanner, M. Litchy, M. A. Carroll, J. Collins und G. Albercook, 1998a: Particle nucleation in the tropical boundary layer and its coupling to marine sulfur sources. *Science*, 282, 89–92.
- Clarke, A. D., J. L. Varner, F. Eisele, R. L. Mauldin und D. Tanner, 1998b: Particle production in the remote marine atmosphere: Cloud outflow and subsidence during ACE 1. *J. Geophys. Res.*, 103, 16397–16409.
- Clarke, A. D., F. L. Eisele, V. N. Kapustin, K. Moore, D. Tanner, L. Mauldin, M. Litchy, B. Linert, M. A. Carroll und G. Albercook, 1999a: Nucleation in the equatorial free troposphere: Favorable environments during PEM-Tropics. *J. Geophys. Res.*, 104, 5735–5744.
- Clarke, A. D., V. N. Kapustin, F. L. Eisele, R. J. Weber und P. H. McMurry, 1999b: Particle production near marine clouds: Sulfuric acid and predictions from classical binary nucleation. *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2425–2428.
- Clement, F. C. und I. J. Ford, 1999a: Gas-to-particle conversion in the atmosphere: I. Evidence from empirical atmospheric aerosols. *Atmos. Env.*, 33, 475–487.
- Clement, F. C. und I. J. Ford, 1999b: Gas-to-particle conversion in the atmosphere: II. Analytical models of nucleation bursts. *Atmos. Env.*, 33, 489–499.
- Clement, C. F., L. Pirjola, M. dal Maso, J. M. Mäkelä und M. Kulmala, 2001: Analysis of particle formation bursts observed in Finland. *J. Aerosol Sci.*, 32, 217–236.
- Clement, C. F., I. J. Ford, C. H. Twohy, A. Weinheimer und T. Campos, 2002: Particle production in the outflow of a midlatitude storm. *J. Geophys. Res.*, 107, 4559, AAC, 5–1/5–9.
- Coe, H., P. I. Williams, G. McFiggans, M. W. Gallagher, K. M. Beswick, K. N. Bower und T. W. Choularton, 2000: Behavior of ultrafine particles in continental and marine air masses at a rural site in the United Kingdom. *J. Geophys. Res.*, 105, 26861–26905.
- Coffman, D. J. und D. A. Hegg, 1995: A preliminary study of the effect of ammonia on particle nucleation in the marine boundary layer. *J. Geophys. Res.*, 100, 7147–7160.
- Covert, D. S., V. N. Kapustin, P. K. Quinn und T. S. Bates, 1992: New particle formation in the marine boundary layer. *J. Geophys. Res.*, 97, 20581–20589.
- DeFelice, T. P. und R. J. Cheng, 1998: On the phenomenon of nuclei enhancement during the evaporative stage of a cloud. *Atmos. Res.*, 104, 5765–5784.
- de Reus, M., J. Ström, M. Kulmala, L. Pirjola, J. Lelieveld, C. Schiller und M. Zöger, 1998: Airborne aerosol measurements in the tropopause region and the dependence of new particle formation on preexisting particle number concentration. *J.*

- Geophys. Res., 103, 31255–31263.
- de Reus, M., J. Ström, P. Hoor, J. Lelieveld und C. Schiller, 1999: Particle production in the lowermost stratosphere by convective lifting of the tropopause. *J. Geophys. Res.*, 104, 23935–23940.
- de Reus, M., J. Ström, J. Curtius, L. Pirjola, E. Vignati, F. Arnold, H. C. Hansson, M. Kulmala, J. Lelieveld und F. J. Raes, 2000: Aerosol production and growth in the upper free troposphere. *J. Geophys. Res.*, 105, 24751–24762.
- Easters. R. C. und L. K. Peters, 1994: Binary homogeneous nucleation: Temperature and relative humidity fluctuations, nonlinearity, and aspects of new particle production in the atmosphere. *J. Appl. Meteor.*, 33, 775–784.
- Ebeling, W. und R. Feistel, 1986: Physik der Selbstorganisation und Evolution. Akademie-Verlag Berlin, 451 S.
- Ebeling, W., 2003: Selbstorganisation – Entwicklung des Konzeptes und neue Anwendungen. Festvortrag auf dem Leibniztag 2003. Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät, Bd. 60, Heft 4, 37–47.
- Eichkorn, S., S. Wilhelm, H. Aufmhoff, K. H. Wohlfrom und F. Arnold, 2002: Cosmic ray-induced aerosol-formation: First observational evidence from aircraft-based ion mass spectrometer measurements in the upper troposphere. *Geophys. Res. Letters*, 29, 10.1029, 43–1/43–4
- Elperin, T., N. Kleeroin und I. Rogachevskii, 2000: Mechanism of formation of aerosol and gaseous inhomogeneities in the turbulent atmosphere. *Atmos. Res.*, 53, 117–129.
- Ertel, H., 1938: Methoden und Probleme der dynamischen Meteorologie. Springer Verlag Berlin, Reprint 1972.
- Galmarini, S., J. Vilà-Guerau de Arellano und P. G. Duynkerke, 1997: Scaling the turbulent transport of chemical compounds in the surface layer under neutral and stratified conditions. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 123, 223–242.
- Hanson, D. R. und F. L. Eisele, 2002: Measurements of prenucleation molecular clusters in the NH_3 , H_2SO_4 , H_2O system. *J. Geophys. Res.*, 107, AAC, 10–1/10–18.
- Hegg, D. A., L. F. Radke und P. V. Hobbs, 1990: Particle production associated with marine clouds. *J. Geophys. Res.*, 95, 13917–13926.
- Hegg, D. A., D. S. Covert und V. N. Kapustin, 1992: Modelling a case of particle nucleation in the marine boundary layer. *J. Geophys. Res.*, 97, 9851–9857.
- Heintzenberg, J., F. Raes und S. E. Schwarz, 2003: Tropospheric Aerosols. In: Bras-seur, G. P., Prinn, R. G., and A. P. Pszenny (Editors), *Atmospheric Chemistry in a Changing World*, Springer Berlin, 2003, 125–156.
- Hellmuth, O. und J. Helmert, 2002: Parameterization of turbulence-enhanced nucleation in large scale models: Conceptual study. In: C. Borrego and G. Schayes (Ed.), *Air Pollution Modeling and Its Application XV*, 295-304, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York.
- Hellmuth, O., 2004: A Description of the Third-Order Planetary Boundary Layer - Chemistry - Aerosol Model TOPCAM_V1.0. Leibniz Institute for Tropospheric

- Research Leipzig, IFT-MOD/ TN-2004.01.
- Hermann, M., J. Heintzenberg, A. Wiedensohler, A. Zahn, G. Heinrich und C. A. M. Brenninkmeijer, 2003: Meridional distributions of aerosol particle number concentrations in the upper troposphere and lower stratosphere obtained by Civil Aircraft for Regular Investigation of the Atmosphere Based on an Instrument Container (CARIBIC) flights. *J. Geophys. Res.*, 108, 4114, AAC, 10–1/10–17.
- Hoffmann, T., C. D. O'Dowd und J. H. Seinfeld, 2001: Iodine oxide homogeneous nucleation: An explanation for coastal new particle production. *Geophys. Res. Letters*, 28, 1949–1952.
- Hörrak, U., J. Salm und H. Tammet, 1998: Bursts of intermediate ions in atmospheric air. *J. Geophys. Res.*, 103, 13909–13915.
- Housiadas, C., Y. Drossionos und M. L. Lazaridis, 2004: Effect of small-scale turbulent fluctuations on rates of particle formation. *J. Aerosol Sci.*, 35, 545–559.
- Irie, H., Y. Kondo, M. Koike, N. Takegawa, A. Tabazadeh, J. M. Reeves, G. W. Sachtse, S. A. Vay, B. E. Anderson und M. J. Mahoney, 2004: Liquid ternary aerosols of $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ in the Arctic tropopause region. *Geophys. Res. Letters*, 31, L01105, 1–5.
- Jaeger-Voirol, A. und P. Mirabel, 1989: Heteromolecular nucleation in the sulfuric acid - water system. *Atmos. Environ.*, 23, 2053–2057.
- Jaenisch, V., F. Stratmann, D. Nilsson und P. H. Austin, 1998: Influence of turbulent mixing processes on new particle formation. *J. Aerosol Sci.*, 29, S1063–S1064.
- Jimenez, J. L., R. Bahreini, D. R. Cocker III, H. Zhuang, V. Varutbangkul, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, C. D. O'Dowd und T. Hoffmann, 2003: New particle formation from photooxidation of diiodomethane (CH_2I_2). *J. Geophys. Res.*, 108, 4318, AAC, 5–1/5–25.
- Kaneyasu, N., P. V. Hobbs, Y. Ishizaka und G.-W. Quian, 2001: Aerosol properties around marine tropical cumulus clouds. *J. Geophys. Res.*, 106, 14435–1445.
- Katoshevski, D., A. Nenes und J. H. Seinfeld, 1999: A study of processes that govern the maintenance of aerosols in the marine boundary layer. *J. Aerosol Sci.*, 30, 503–532.
- Kärcher, B., T. Peter und R. Ottmann, 1995: Contrail formation: Homogeneous nucleation of $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ droplets. *Geophys. Res. Letters*, 22, 1501–1504.
- Kerminen, V.-M. und A. S. Wexler, 1995: Enhanced formation and development of sulfate particles due to marine boundary layer circulation. *J. Geophys. Res.*, 100, 23051–23062.
- Kerminen, V.-M. und A. S. Wexler, 1996: The occurrence of sulphuric acid - water nucleation in plumes: Urban environment. *Tellus*, 48 B, 65–82.
- Khosrawi, F. und P. Konopka, 2003: Enhanced particle formation and growth due to mixing processes in the tropopause region. *Atmos. Environ.*, 37, 903–910.
- Köhler, H., 1921: Zur Kondensation des Wasserdampfes in der Atmosphäre. *Geophys. Publ. Oslo*, Bd. 2, Nr. 1 und 6.
- Köhler, H., 1926: Zur Thermodynamik der Kondensation an hygroskopischen Kernen

- und Bemerkungen über das Zusammenfließen der Tropfen. Stat. Met.-hydr. Anst. Stockh. Medd., Bd. 3, Nr. 6.
- Korhonen, P., M. Kulmala, A. Laaksonen, Y. Viisanen, R. McGraw und J. H. Seinfeld, 1999: Ternary nucleation of H_2SO_4 , NH_3 , and H_2O in the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 104, 26349–26353.
- Korhonen, H., 2004: Model studies on the size distribution dynamics of atmospheric aerosols. Report Series in Aerosol Science, No. 65. Division of Atmospheric Sciences, Department of Physical Sciences, Faculty of Science, University of Helsinki.
- Korhonen, H., K. E. J. Lehtinen und M. Kulmala, 2004: Multicomponent aerosol dynamics model UHMA: model development and validation. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 471–506.
- Koutsenogii, P. K. und R. Jaenicke, 1994: Number concentration and size distribution of atmospheric aerosol in Siberia. *J. Aerosol Sci.*, 25, 377–383.
- Kreidenweis, S. M. und J. H. Seinfeld, 1988: Nucleation of sulfuric acid – water and methanesulfonic acid – water solution particles: Implications for the atmospheric chemistry of organosulfur species. *Atmos. Env.*, 22, 283–296.
- Kulmala, M. und A. Laaksonen, 1990: Binary nucleation of water - sulfuric acid system: Comparison of classical theories with different H_2SO_4 saturation vapor pressure. *J. Chem. Phys.*, 93, 696–701
- Kulmala, M., A. Laaksonen und L. Pirjola, 1998: Parameterizations for sulfuric acid/water nucleation rates. *J. Geophys. Res.*, 103, 8301–8307.
- Kulmala, M., V.-M. Kerminen, T. Anttila, A. Laaksonen und C. D. O’Dowd, 2004a: Organic aerosol formation via sulphate cluster activation. *J. Geophys. Res.*, 109, D04205, 1–7.
- Kulmala, M., H. Vehkamäki, T. Petäjä, M. Dal Maso, A. Lauri, V.-M. Kerminen, W. Birmili und P. H. McMurry, 2004b: Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *J. Aerosol Science*, 35, 143–176.
- Kütz, S., und R. Dubois, 1997: Balloon-borne aerosol measurements in the planetary boundary layer: Particle production associated with a continental stratiform cloud. *Beitr. Phys. Atmosph.*, 70, 109–116.
- Laakso, L., J. M. Mäkelä, L. Pirjola und M. Kulmala, 2002: Model studies on ion-induced nucleation in the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 107, 4427, AAC, 5–1/5–19.
- Laakso, L., M. Kulmala und K. E. J. Lehtinen, 2003: Effect of condensation rate enhancement factor on 3-nm (diameter) particle formation in binary ion-induced and homogeneous nucleation. *J. Geophys. Res.*, 108, 4574, ACH, 2–1/2–6
- Laaksonen, A. und M. Kulmala, 1991: Homogeneous heteromolecular nucleation of sulphuric acid and water vapours in stratospheric conditions: A theoretical study of the effect of hydrate interaction. *J. Aerosol Sci.*, 22, 779–787.
- Laaksonen, A., J. Hienola, M. Kulmala und F. Arnold, 1997: Supercooled cirrus cloud formation modified by nitric acid pollution of the upper troposphere. *Geophys. Res. Lett.*, 24, 3009–3012.
- Leck, C. und E. K. Bigg, 1999: Aerosol production over remote marine areas: A new

- route. *Geophys. Res. Lett.*, 23, 3577–3581.
- Lenk, R. und W. Gellert (Hrsg.), 1971: Brockhaus abc Physik. VEB F.A. Brockhaus Verlag, Leipzig.
- Lesniewski, T. und S. K. Friedlander, 1995: The effect of turbulence on rates of particle formation by homogeneous nucleation. *Aerosol Sci. Tech.*, 23, 174–182.
- Liu, X., D. A. Hegg and M. T. Stoelinga, 2001: Numerical simulation of new particle formation over northwest Atlantic using MM5 mesoscale model coupled with sulfur chemistry. *J. Geophys. Res.*, 106, 9697–9715.
- Lovejoy, E. R., J. Curtius und K. D. Froyd, 2004: Atmospheric ion-induced nucleation of sulphuric acid and water. *J. Geophys. Res.*, 109, D08204, 1–11.
- Lovelock, J., 1993: *Das Gaia-Prinzip. Die Biographie unseres Planeten.* Insel Verlag Frankfurt a.M.
- Lucas, D. D. und R. G. Prinn, 2003: Tropospheric distributions of sulfuric acid - water vapor aerosol nucleation rates from dimethylsulfide oxidation. *Geophys. Res. Letters*, 30, 3136, ASC, 1–1/1–4.
- Meilinger, S. K., T. Koop, B. P. Luo, T. Huthwelker, K. S. Carslaw, U. Krieger, P. J. Crutzen und T. Peter, 1995: Size-dependent stratospheric droplet composition in the lee wave temperature fluctuations and their potential role in PSC freezing. *Geophys. Res. Lett.*, 22, 3031–3034.
- Mironov, D. V., V. M. Gryanik, V. N. Lykossov und S. S. Zilitinkevich, 1999: Comments on “A new second-order turbulence closure scheme for the planetary boundary layer”. *J. Atmos. Sci.*, 56, 3478–3481.
- Moeng, C.-H. und D. A. Randall, 1984: Problems in simulating the stratocumulus-topped boundary layer with a third-order closure model. *J. Atmos. Sci.*, 41, 1588–1600.
- Nadykto, A. und F. Yu, 2003: Uptake of neutral polar vapour molecules by charged clusters/ particles: Enhancement due to dipole-charge interaction. *J. Geophys. Res.*, 108, 4717, AAC, 2–1/2–7.
- Napari, I., M. Noppel, H. Vehkamäki und M. Kulmala, 2002a: An improved model for ternary nucleation of sulfuric acid - ammonia - water. *J. Chem. Phys.*, 116, 4221–4227.
- Napari, I., M. Noppel, H. Vehkamäki und M. Kulmala, 2002b: Parametrization of ternary nucleation rates for H_2SO_4 - NH_3 - H_2O vapors. *J. Geophys. Res.*, 107, 4381, AAC, 6/1–6/6.
- Napari, I., M. Kulmala und H. Vehkamäki, 2003: Ternary nucleation of inorganic acids, ammonia, and water. *J. Aerosol Sci.*, Abstracts of EAC 2003, S727–S728.
- Nilsson, E. D. und M. Kulmala, 1998: The potential for atmospheric mixing processes to enhance the binary nucleation rate. *J. Geophys. Res.*, 103, 1381–1389.
- Nilsson, E. D., L. Pirjola und M. Kulmala, 2000a: The effect of atmospheric waves on aerosol nucleation and size distribution. *J. Geophys. Res.*, 105, 19917–19926.
- Nilsson, E. D., Ü. Rannik, J. Paatero, M. Boy, C. D. O’Dowd, G. Buzorius, L. Laakso und M. Kulmala, 2000b: Effects of synoptic weather and boundary layer dynamics

- on aerosol formation in the continental boundary layer. *J. Aerosol Sci.*, 31, Suppl. 1, S600–S602.
- Nilsson, E. D., Ü. Rannik, M. Kulmala, G. Buzorius und C. D. O'Dowd, 2001: Effects of continental boundary layer evolution, convection, turbulence and entrainment, on aerosol formation. *Tellus*, 53 B, 441–461.
- Nilsson, E. D., J. Paatero und M. Boy, 2001b: Effects of air masses and synoptic weather on aerosol formation in the continental boundary layer. *Tellus*, 53 B, 462–478.
- Nilsson, E. D. und M. Kulmala, 2001: Aerosol formation and meteorology. *J. Atmos. Sci.*, 32, Suppl. 1, S325–S326.
- Noppel, M., H. Vehkamäki und M. Kulmala, 2002: An improved model for hydrate formation in sulfuric acid - water nucleation. *J. Chem. Phys.*, 116, 218–228.
- O'Dowd, C. D., M. Geever, M. K. Hill, M. H. Smith und S. G. Jennings, 1998: New particle formation: Nucleation rates and spatial scales in the clean marine coastal environment. *Geophys. Res. Letters*, 25, 1661–1664.
- O'Dowd, C. D., J. Lowe, M. H. Smith und A. D. Kaye, 1999a: The relative importance of sea-salt and nss-sulphate aerosol to marine CCN population: An improved multi-component aerosol-droplet-parameterisation. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 125, 1295–1313.
- O'Dowd, C. D., G. McFiggans, D. J. Creasy, L. Pirjola, C. Hoell, M. H. Smith, B. J. Allan, J. M. C. Plane, D. E. Heard, J. D. Lee, M. J. Pilling und M. Kulmala, 1999b: On the photochemical production of new particles in the coastal boundary layer. *Geophys. Res. Letters*, 26, 1707–1710.
- O'Dowd, C. D., K. Hämeri, J. M. Mäkelä, L. Pirjola, M. Kulmala, S. G. Jennings, H. Berresheim, H.-Ch. Hansson, G. de Leeuw, G. J. Kunz, A. G. Allen, C. N. Hewitt, A. Jackson, Y. Viisanen und T. Hoffmann, 2002: A dedicated study of new particle formation and fate in the coastal environment (PARFORCE): Overview of objectives and achievements. *J. Geophys. Res.*, 107, 8108, PAR, 1/1–1/16.
- O'Dowd, C. D., P. P. Aalto, Y. J. Yoon und K. Hämeri, 2004: The use of the pulse height analyser ultrafine condensation particle counter (PHA-UCPC) technique applied to sizing of nucleation mode particles of differing chemical composition. *J. Aerosol Sci.*, 35, 205–216.
- Perry, K. D. und P. V. Hobbs, 1994: Further evidence for particle nucleation in clear air adjacent to marine cumulus clouds. *J. Geophys. Res.*, 99, 22803–22813.
- Pirjola, L. und M. Kulmala, 1998a: Modelling the formation of H₂SO₄-H₂O particles in rural, urban and marine conditions. *Atmos. Res.*, 46, 321–347.
- Pirjola, L., A. Laaksonen, P. Aalto und M. Kulmala, 1998b: Sulfate aerosol formation in the Arctic boundary layer. *J. Geophys. Res.*, 103, 8309–8321.
- Pirjola, L., M. Kulmala, M. Wilck, A. Bischoff, F. Stratmann und E. Otto, 1999: Formation of sulphuric acid aerosols and cloud condensation nuclei: An expression for significant nucleation and model comparison. *J. Aerosol Sci.*, 30, 1079–1094.
- Pirjola, L., C. D. O'Dowd, I. M. Brooks und M. Kulmala, 2000: Can new particle for-

- mation occur in the clean marine boundary layer ? *J. Geophys. Res.*, 105, 26531–26546.
- Plauskaite, K., A. I. Gaman, P. Aalto, G. Mordas, V. Ulevicius, K. E. J. Lehtinen und M. Kulmala, 2003: Characterisation of nucleation events at Preila and Hyytiälä stations. *J. Aerosol Sci.*, Abstracts of EAC 2003, S731–S732.
- Radke, L. F. und P. V. Hobbs, 1991: Humidity and particle fields around some small cumulus clouds. *J. Atmos. Sci.*, 48, 1190–1193.
- Russell, L. M., D. H. Lenschow, K. K. Laursen, P. B. Krummel, S. T. Siems, A. R. Bandy, D. C. Thornton und T. S. Bates, 1998: Bidirectional mixing in an ACE 1 marine boundary layer overlain by a second turbulent layer. *J. Geophys. Res.*, 103, 16411–16432.
- Schröder, F. und J. Ström, 1997: Aircraft measurements of submicrometer aerosol particles (>7 nm) in the midlatitude free troposphere and tropopause region. *Atmos. Res.*, 44, 333–356.
- Seinfeld, J. H. und S. N. Pandis, 1998: *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1326 S.
- Shaw, G. E., 1989: Production of condensation nuclei in clean air by nucleation of H_2SO_4 . *Atmos. Env.*, 23, 2841–2846.
- Shaw, B. D., 2004: Asymptotic evaluation of probability density functions for mean aerosol particle formation rates by homogeneous nucleation in turbulent gas jets. *J. Aerosol Sci.*, 35, 177–184.
- Siebert, H., F. Stratmann und B. Wehner, 2004: First observations of increased ultrafine particle number concentrations near the inversion of a continental planetary boundary layer and its relation to ground-based measurements. *Geophys. Res. Lett.*, 31, L09102, 1–4.
- Schellnhuber, H.-J., 2004: Erdsystemanalyse und Koevolution. Festvortrag auf dem Leibniztag 2004. (Erscheint in den Sitzungsberichten der Leibniz-Sozietät.)
- Stevens, B., D. H. Lenschow, G. Vali, H. Gerber, A. Bandy, B. Blomquist, J.-L. Brenguier, C. S. Bretherton, F. Burnet, T. Campos, S. Chai, I. Faloon, D. Friesen, S. Haimov, K. Laursen, D. K. Lilly, S. M. Loehrer, S. P. Malinowski, B. Morley, M. D. Petters, D. C. Rogers, L. Russell, V. Savic-Jovicic, J. R. Snider, D. Straub, M. J. Szumowski, H. Takagi, D. C. Thornton, M. Tschudi, C. Twohy, M. Wetzel und M. C. van Zanten, 2003: Dynamics and chemistry of marine stratocumulus - DYCOMS II. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, May, 579–593.
- Stratmann, F., H. Siebert, G. Spindler, B. Wehner, D. Althausen, J. Heintzenberg, O. Hellmuth, R. Rinke, U. Schmieder, C. Seidel, T. Tuch, U. Uhrner, A. Wiedensohler, U. Wandinger, M. Wendisch, D. Schell und A. Stohl, 2003: New-particle formation events in a continental boundary layer: First results from the SATURN experiment. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1445–1459.
- Ström, J., H. Fischer, J. Lelieveld und F. Schröder, 1999: In situ measurements of microphysical properties and trace gases in two cumulonimbus anvils over western Europe. *J. Geophys. Res.*, 104, 12221–12226.

- Talbot, R. W., J. E. Dibb und M. B. Loomis, 1998: Influence of vertical transport on free tropospheric aerosols over the central USA in springtime. *Geophys. Res. Letters*, 25, 1367–1370.
- Thornton, D. C., A. R. Bandy und B. W. Blomquist, 1997: Vertical transport of sulfur dioxide and dimethyl sulfide in deep convection and its role in new particle formation. *J. Geophys. Res.*, 102, 28501–28509.
- Thuburn, J., und D. G. H. Tan, 1997: A parameterization of mixdown time for atmospheric chemicals. *J. Geophys. Res.*, 102, 13037–13049.
- Twohy, C. H., C. F. Clement, B. W. Gandrud, A. J. Weinheimer, T. L. Campos, D. Baumgardner, W. H. Brune, I. Faloona, G. W. Sachse, S. A. Vay und D. Tan, 2002: Deep convection as a source of new particles in the midlatitude upper troposphere. *J. Geophys. Res.*, 107, 4560, AAC, 6-1 / 6–10.
- Twomey, S., 1974: Pollution and the planetary albedo. *Atmos. Env.*, 8, 1251–1256.
- Uhrner, U., W. Birmili, F. Stratmann, M. Wilck, I. J. Ackermann und H. Berresheim, 2003: Particle formation at a continental background site: Comparison of model results with observations. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 347–359.
- Vehkamäki, H., M. Kulmala, C. Timmreck und A. Laaksonen, 2000: Parametrisation of sulphuric acid - water nucleation rates for upper tropospheric and stratospheric conditions. *J. Aerosol Sci.*, 31, Suppl. 1, S448–S449.
- Vehkamäki, H., M. Kulmala, I. Napari, K. E. J. Lehtinen, C. Timmreck, M. Noppel und A. Laaksonen, 2002: An improved parameterization for sulfuric acid – water nucleation rates for tropospheric and stratospheric conditions. *J. Geophys. Res.*, 107, 4622, AAC, 3/1–3/10.
- Verver, G. H. L., H. van Dop und A. A. M. Holtslag, 1997: Turbulent mixing of reactive gases in the convective boundary layer. *Boundary-Layer Meteorol.*, 85, 197–222.
- Viisanen, Y., M. Kulmala und A. Laaksonen, 1997: Experiments on gas-liquid nucleation of sulfuric acid and water. *J. Chem. Phys.*, 107, 920–926.
- Wandinger, U., H. Linné, J. Bösenberg, E. _eromski, D. Althausen und D. Müller, 2004: Turbulent aerosol fluxes determined from combined observations with Doppler wind and Raman aerosol lidar. In: *Proceedings of the 22nd International Laser Radar Conference*, Matera, Italy, 12-16 July 2004.
- Wang, Y., S. C. Liu, B. E. Anderson, Y. Kondo, G. L. Gregory, G. W. Sachse, S. A. Vay, D. R. Blake, H. B. Singh und A. M. Thompson, 2000: Evidence of convection as a major source of condensation nuclei in the northern midlatitude upper troposphere. *Geophys. Res. Lett.*, 27, 369–372.
- Weber, R. J., J. J. Marti, P. H. McMurry, F. L. Eisele, D. J. Tanner und A. Jefferson, 1996: Measured atmospheric new particle formation rates: Implications for nucleation mechanisms. *Chem. Eng. Comm.*, 151, 53–64.
- Weber, R. J., J. J. Marti, P. H. McMurry, F. L. Eisele, D. J. Tanner und A. Jefferson, 1997: Measurements of new particle formation and ultrafine particle growth rates at a clean continental site. *J. Geophys. Res.*, 102, 4375–4385.

- Weber, R. J., P. H. McMurry, R. L. Mauldin, D. J. Tanner, F. L. Eisele, A. D. Clarke und V. N. Kapustin, 1999: New particle formation in the remote troposphere: A comparison of observations at various sites. *Geophys. Res. Lett.*, 26, 307–310.
- Weber, R. J., G. Chen, D. D. Davis, R. L. Mauldin III, D. J. Tanner, F. L. Eisele, A. D. Clarke, D. C. Thornton und A. R. Bandy, 2001: Measurements of enhanced H_2SO_4 and 3–4 nm particles near a frontal cloud during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1). *J. Geophys. Res.*, 106, 24107–24117.
- Weber, R. J., D. Orsini, B. Wang, E. Scheuer, R. W. Talbot, J. E. Dibb, G. K. Seid, L. DeBell, R. L. Mauldin, E. Kosciuch, C. Cantrell und F. Eisele, 2003: Investigations into the free tropospheric new particle formation in the central Canadian arctic during the winter/ spring transition as part of TOPSE. *J. Geophys. Res.*, 108, 8357, TOP, 5-1 / 5–12.
- Wehner, B., U. Schmieder, H. Siebert, F. Stratmann, G. Spindler, T. Tuch und A. Wiedensohler, 2003: Horizontal variability of new particle formation during SA-TURN. *J. Aerosol Sci.*, Abstracts of EAC 2003, S725–S726.
- Wilhelm, S., S. Eichkorn, D. Wiedner, L. Pirjola und F. Arnold, 2004: Ion-induced aerosol formation: New insights from laboratory measurements of mixed cluster ions $\text{H}_2\text{SO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_a(\text{H}_2\text{O})_w$ and $\text{H}^+(\text{H}_2\text{SO}_4)_a(\text{H}_2\text{O})_w$. *Atmos. Env.*, 38, 1735–1744.
- Wilson, J. C., W. T. Lai und S. D. Smith, 1991: Measurements of condensation nuclei above the jet stream: Evidence for cross jet transport by waves and new particle formation at high altitudes. *J. Geophys. Res.*, 96, 17415–17423.
- Yu, F. und R. P. Turco, 2000: Ultrafine aerosol formation via ion-mediated nucleation. *Geophys. Res. Letters*, 27, 883–886.
- Yu, F. und R. P. Turco, 2001 (a): On the contribution of lightning to ultrafine aerosol formation. *Geophys. Res. Letters*, 28, 155–158.
- Yu, F. und R. P. Turco, 2001 (b): From molecular clusters to nanoparticles: Role of ambient ionization in tropospheric aerosol formation. *J. Geophys. Res.*, 106, 4797–4814.
- Yu, F., 2003: Nucleation rate of particles in the lower stratosphere: Estimated time needed to reach pseudo-steady state and sensitivity to H_2SO_4 gas concentration. *Geophys. Res. Letters*, 30, 1526, 33/1–33/4.
- Zhang, L., S. Gong, J. Padro und L. Barrie, 2001: A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. *Atmos. Env.*, 35, 549–560.
- Zilitinkevich, S., V. M. Gryanik, V. N. Lykossov und D. V. Mironov, 1999: Third-order transport and nonlocal turbulence closures for convective boundary layers. *J. Atmos. Sci.*, 56, 3463–3477.