

Alltags- und Umweltchemie

Vorlesung

Chemie der Atmosphäre

Prof. Dr. Thorsten Hoffmann

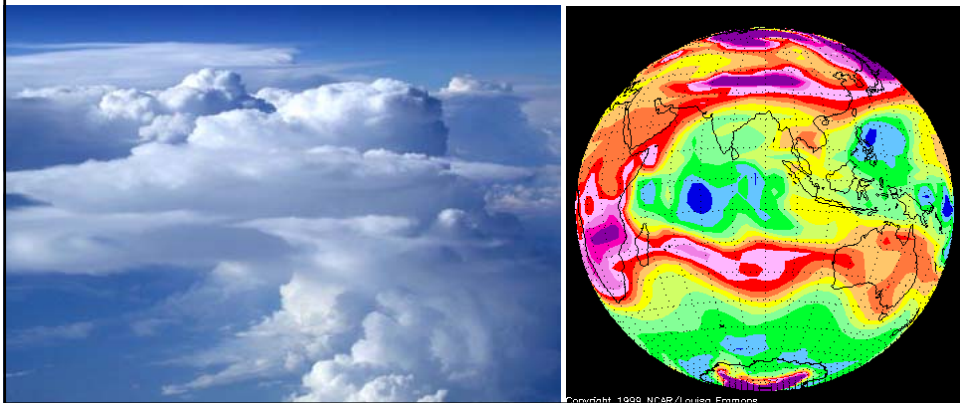
Institut für Analytische und Anorganische Chemie

Johannes Gutenberg Universität Mainz

Juni 2017

Teil I

Gasphasenprozesse



Einführung in die Chemie und Physik der Atmosphäre

Aufbau der Atmosphäre

U.S. Standard Atmosphäre 1976

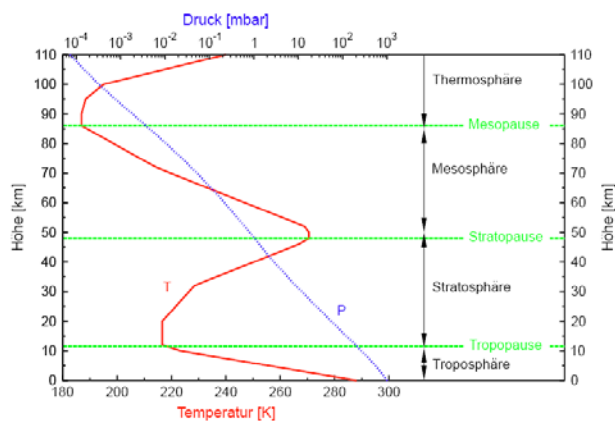


Abbildung 1-1: Aufbau der Atmosphäre. Auf der linken Seite ist der Verlauf von Temperatur (rot durchgezogene Linie) und Druck (blau gepunktete Linie) als Funktion der Höhe für die U.S. Standard Atmosphäre von 1976 aufgetragen. Letztere wird als einheitliche Referenz in vielen Atmosphärenmodellen eingesetzt. Auf der rechten Seite sind die einzelnen Stockwerke der Atmosphäre aufgetragen. Sie werden durch die sogenannten Pausen (grün gestrichelt) getrennt, die durch Minima bzw. Maxima im Temperaturverlauf definiert sind.

Tabelle 1.4: Die Stockwerke der Atmosphäre

Troposphäre	<ul style="list-style-type: none"> • von Erdoberfläche bis ~8–18 km (abhängig von Jahreszeit und Breitengrad: Pol ~8 km, Äquator ~18 km) • Temperaturabfall mit der Höhe (mit Abstand zur sonnengewärmten Erdoberfläche) • sehr gute vertikale Durchmischung • "Wetter" • Troposphäre wird noch unterteilt, siehe unten
Tropopause	<ul style="list-style-type: none"> • Temperaturminimum
Stratosphäre	<ul style="list-style-type: none"> • von Tropopause bis ~45–50 km • Temperaturanstieg mit der Höhe (durch Absorption von UV-Strahlung in der Ozonschicht) • geringe vertikale Durchmischung
Stratopause	<ul style="list-style-type: none"> • Temperaturmaximum
Mesosphäre	<ul style="list-style-type: none"> • von Stratopause bis ~80–90 km • Temperaturabfall mit der Höhe
Mesopause	<ul style="list-style-type: none"> • kältester Punkt in der Atmosphäre
Thermosphäre	<ul style="list-style-type: none"> • oberhalb der Mesopause • Temperaturanstieg mit der Höhe (durch Absorption kurzwelliger Strahlung durch N_2 und O_2)

Troposphäre und Stratosphäre stellen zusammen etwa 99,9 % der Gesamtmasse der Atmosphäre dar!

Tabelle 1.2: Zusammensetzung der Luft.

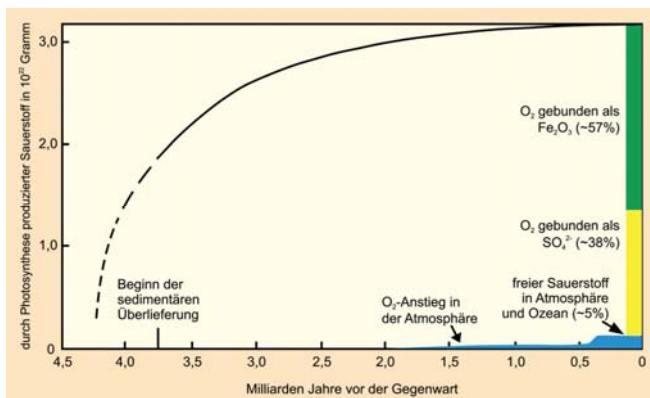
Gas	Molare Masse [g mol ⁻¹]	Mischungsverhältnis [†]		Partialdruck bei 288,15 K und 1013,25 mbar [mbar]	Anzahl Moleküle bei 288,15 K und 1013,25 mbar [cm ⁻³]	Hauptquellen und Anmerkungen [†]
		[g mol ⁻¹]	[mol mol ⁻¹] [*]			
Stickstoff	N ₂	28.013	0,78084 = 78,1 %	791,2	2,0 · 10 ¹⁹	Biologisch
Sauerstoff	O ₂	31.999	0,209476 = 20,9 %	212,3	5,3 · 10 ¹⁸	Biologisch
Argon	Ar	39.948	9,34 · 10 ⁻³ = 0,9 %	9,5	2,4 · 10 ¹⁷	Inert
Neon	Ne	20.179	1,818 · 10 ⁻⁵ = 18,2 ppm	1,8 · 10 ⁻²	4,6 · 10 ¹⁴	Inert
Krypton	Kr	83.800	1,1 · 10 ⁻⁶ = 1,1 ppm	1,1 · 10 ⁻³	2,8 · 10 ¹⁵	Inert
Xenon	Xe	131.300	9 · 10 ⁻⁸ = 90 ppb	9,1 · 10 ⁻⁵	2,3 · 10 ¹²	Inert
Helium	He	4.003	5,24 · 10 ⁻⁶ = 5,2 ppm	5,3 · 10 ⁻³	1,3 · 10 ¹⁴	Inert
Kohlendioxid	CO ₂	44.010	3,6 · 10 ⁻⁴ = 360 ppm	3,6 · 10 ⁻¹	9,2 · 10 ¹⁵	Anthropogen, Biogen
Methan	CH ₄	16.043	1,7 · 10 ⁻⁶ = 1,7 ppm	1,7 · 10 ⁻³	4,3 · 10 ¹³	Anthropogen, Biogen
Kohlenmonoxid	CO	28.010	5 · 10 ⁻⁸ – 2 · 10 ⁻⁷ = 50–200 ppb	5 · 10 ⁻⁵ – 2,0 · 10 ⁻⁴	1,3 · 10 ¹² – 5,1 · 10 ¹²	Anthropogen, Chemisch
Wasserstoff	H ₂	2.016	5,5 · 10 ⁻⁷ = 550 ppb	5,6 · 10 ⁻⁴	1,4 · 10 ¹³	Anthropogen, Biogen, Chemisch
Lachgas	N ₂ O	44.013	3,1 · 10 ⁻⁷ = 310 ppb	3,1 · 10 ⁻⁴	7,9 · 10 ¹²	Anthropogen, Biogen
Stickstoffmonoxid	NO	30.006	10 ⁻¹² – 10 ⁻⁸ = 1 ppt–10 ppb	10 ⁻⁹ – 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁷ – 2,6 · 10 ¹¹	Anthropogen, Biogen, Chemisch
Stickstoffdioxid	NO ₂	46.006	10 ⁻¹² – 10 ⁻⁸ = 1 ppt–10 ppb	10 ⁻⁹ – 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁷ – 2,6 · 10 ¹¹	Anthropogen, Biogen, Chemisch
Ozon (trop.)	O ₃	47.998	10 ⁻⁸ – 5 · 10 ⁻⁷ = 10–500 ppb	10 ⁻⁵ – 5,1 · 10 ⁻⁴	2,6 · 10 ¹¹ – 1,3 · 10 ¹³	Chemisch
(strat.)			5 · 10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁵ = 0,5–10 ppm	5,1 · 10 ⁻⁴ – 1 · 10 ⁻²	1,3 · 10 ¹³ – 2,6 · 10 ¹⁴	Chemisch
Ammoniak		17.031	10 ⁻¹¹ – 10 ⁻⁹ = 10 ppt–1ppb	10 ⁻⁸ – 10 ⁻⁶	2,6 · 10 ⁸ – 2,6 · 10 ¹⁰	Biogen
Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂	34.015	10 ⁻¹⁰ – 10 ⁻⁸ = 0,1–10 ppb	10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁹ – 2,6 · 10 ¹¹	Chemisch
Formaldehyd	CH ₂ O	30.026	10 ⁻¹⁰ – 10 ⁻⁹ = 0,1–1 ppb	10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁶	2,6 · 10 ⁹ – 2,6 · 10 ¹⁰	Chemisch
Schwefeldioxid	SO ₂	64.065	10 ⁻¹¹ – 10 ⁻⁹ = 10 ppt–1ppb	10 ⁻⁸ – 10 ⁻⁶	2,6 · 10 ⁸ – 2,6 · 10 ¹⁰	Anthropogen, Chemisch, Vulkanisch
Wasser	H ₂ O	18.015	stark variabel			Wasserkreislauf
Σ Gase = Luft	M _L = 28.964	1.0	= 100 %	1013.25	2,55 · 10 ¹⁹	

M_L ist die molare Masse von Luft.

* bedeutet mol Gas pro mol Luft = Moleküle Gas pro Luftmoleküle = Partialdruck Gas pro Gesamtdruck.

† Quellen: Seinfeld und Pandis [1997]; Brasseur, Orlando, und Tyndall [1999]

Entwicklung des irdischen Sauerstoffs seit der Entstehung der Erde vor 4,5 Milliarden Jahren



Ursache der Sauerstoffzunahme: biogen durch Photosynthese

Problem: höhere organische Moleküle sowie Biomoleküle wie Aminosäuren und Proteine, wurden in der frühen Atmosphäre durch die energiereiche Sonnenstrahlung (keine Ozonschicht) photolysiert. Daher entstanden erste Organismen wahrscheinlich im Wasser (photosynthetisierende Purpurbakterien – Schutz vor der kurzwelligen Sonnenstrahlung durch Wasser). Erst nachdem die Erdatmosphäre genügend Sauerstoff angesammelt hatte und das Ozon als UV-Schutzfilter aufgebaut war, konnten sich terrestrische Pflanzen ausbreiten.

Aus: *Chemie über den Wolken*. Reinhard Zellner · Copyright © 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim · ISBN: 978-3-527-32651-8

Atmosphärischer Transport

Temperaturinversion



Blick vom Lerchenberg (Mainz) in Richtung Frankfurt (20 Januar 2017; 12 Uhr)

Atmosphärischer Transport

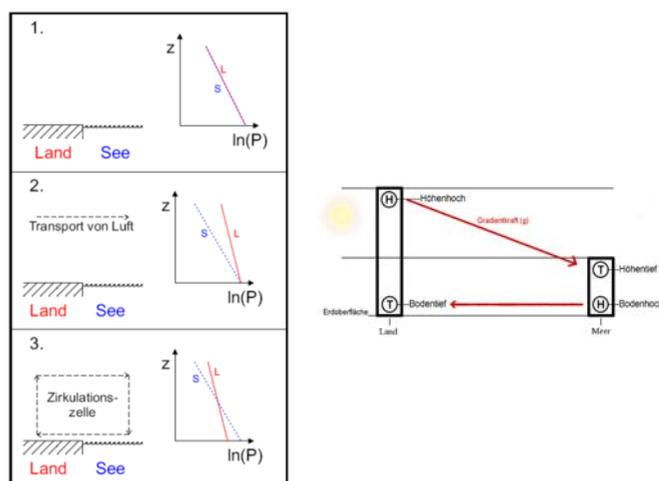


Abbildung 3-1: Entstehung einer lokalen Zirkulationszelle am Beispiel von Land- und Seewind.
 1. Über Land und See herrschen die gleichen Bedingungen.
 2. An einem sonnigen Tag heizt sich das Land schneller auf als das Meer.,

Atmosphärischer Transport

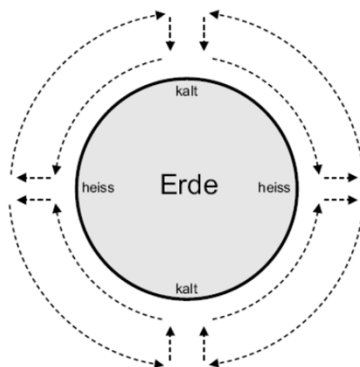


Abbildung 3-2: Modell der globalen Zirkulation nach Hadley. Nach diesem Modell bauen sich Zirkulationszellen wie im Falle des Land-/Seewinds aus, da die Pole kälter und die Tropen wärmer sind. Das Modell vermag das Aufsteigen von Luftmassen in den Tropen und damit das Auftreten der innertropischen Konvergenzzone zu erklären.

Atmosphärischer Transport

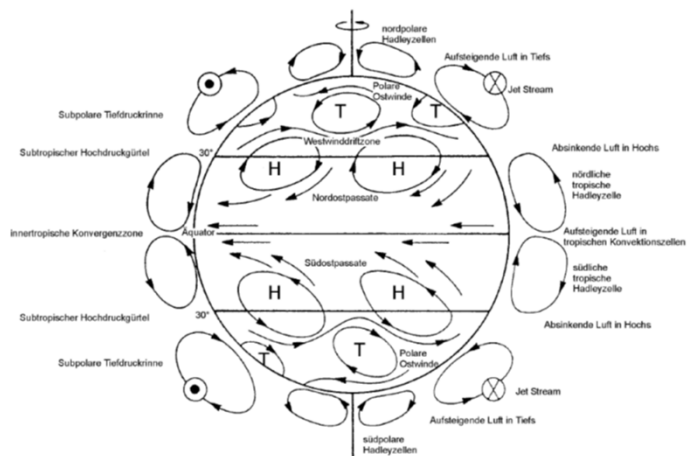


Abbildung 3-3: Tatsächlich beobachtete mittlere globale Zirkulation. Diese ist viel komplizierter als das einfache Modell von Hadley. Die tropische Zirkulationszelle reicht nicht bis zu den Polen sondern nur etwa bis jeweils zum 30. Breitengrad. Man erkennt den Aufbau mehrerer Zirkulationszellen sowie viele horizontale (nicht in Nord-Süd-Richtung verlaufende) Luftströmungen.

Atmosphärischer Transport und Chemie

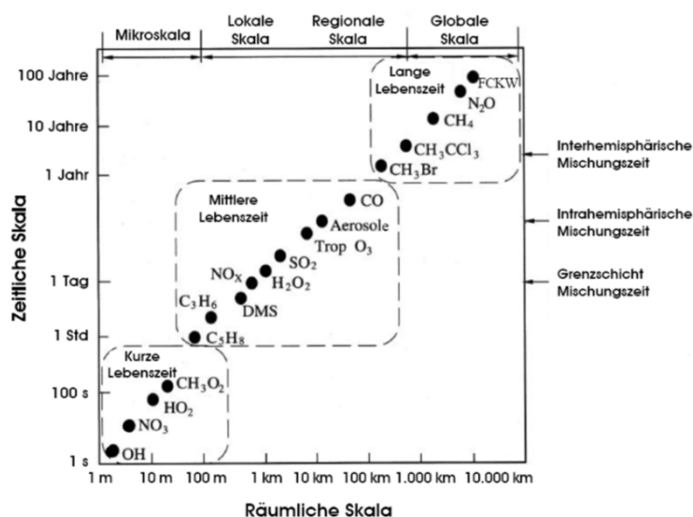
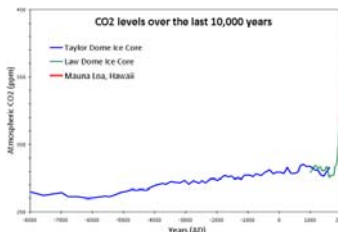
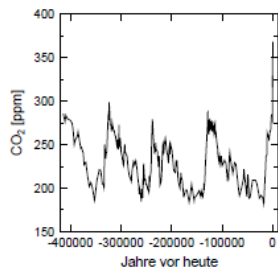


Abbildung 5-2: Skizze zur Verbreitung verschiedener Spurenstoffe in Abhängigkeit ihrer chemischen Lebenszeit in der Atmosphäre. Während sich kurzlebige Stoffe ($\tau \lesssim 1$ h) nur auf einer Skala von maximal wenigen hundert Metern verbreiten, können sich langlebige Stoffe ($\tau \gtrsim 1$ Jahr) global ausbreiten.

Motivation zur Atmosphärenforschung

- London smog
 - Primary pollutants
- Photochemical (“LA”) smog
- Global tropospheric pollution
- Particles
 - Health
 - Visibility
- Acid deposition
- Stratospheric ozone depletion
- Global climate change

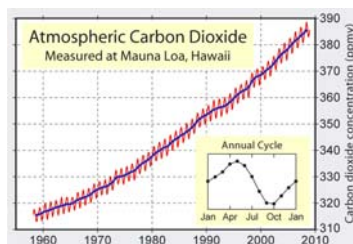
Klima und Treibhauseffekt



Zeitliche Entwicklung der atmosphärischen Konzentration von CO₂ auf verschiedenen Zeitskalen.

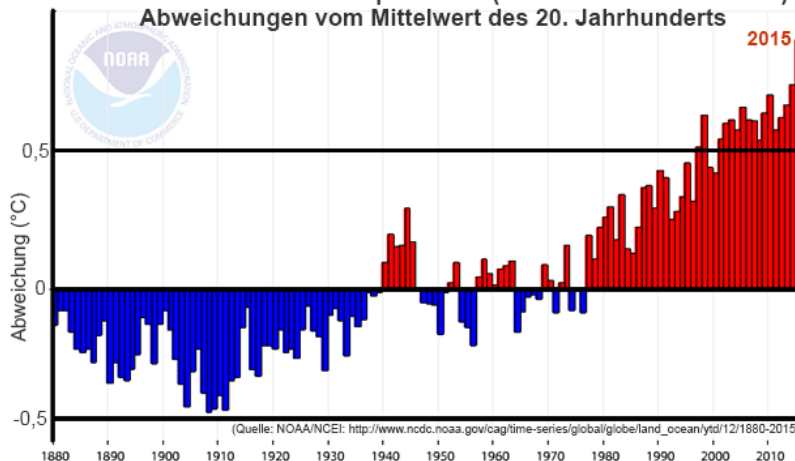
Die historischen Daten gehen auf Messungen von Eisbohrkernen zurück, die neueren Daten auf direkte Messungen.

Die periodischen jahreszeitlichen Schwankungen der CO₂-Konzentration in Mauna Loa spiegeln den Jahresgang der Vegetation wieder, d.h. die starke Aufnahme von CO₂ im Frühling und die Abgabe von CO₂ im Herbst.



Klima und Treibhauseffekt

Weltweite Jahresmitteltemperaturen (Landflächen und Ozeane)
Abweichungen vom Mittelwert des 20. Jahrhunderts



(Quelle: NOAA/NCEI: http://www.ncdc.noaa.gov/cag/time-series/global/globe/land_ocean/tyd/12/1880-2015)

Klima und Treibhauseffekt

Twelve Warmest Years (1880–2016)

The following table lists the global combined land and ocean annually-averaged temperature rank and anomaly for each of the 12 warmest years on record (2003, 2006, and 2007 tie as 10th warmest).

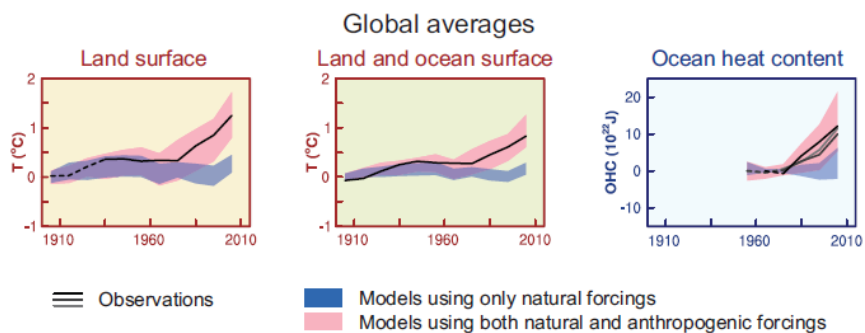
RANK 1 = WARMEST PERIOD OF RECORD: 1880–2016	YEAR	ANOMALY °C	ANOMALY °F
1	2016	0.94	1.69
2	2015	0.90	1.62
3	2014	0.74	1.33
4	2010	0.70	1.26
5	2013	0.67	1.21
6	2005	0.66	1.19
7	2009	0.64	1.15
8	1998	0.63	1.13
9	2012	0.62	1.12
10 (tie)	2003	0.61	1.10
10 (tie)	2006	0.61	1.10
10 (tie)	2007	0.61	1.10



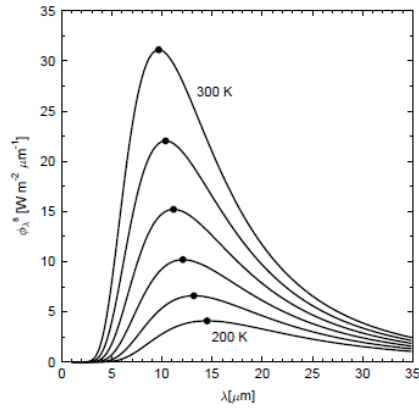
Quelle: NASA.gov

<https://svs.gsfc.nasa.gov/4435>

Klima und Treibhauseffekt

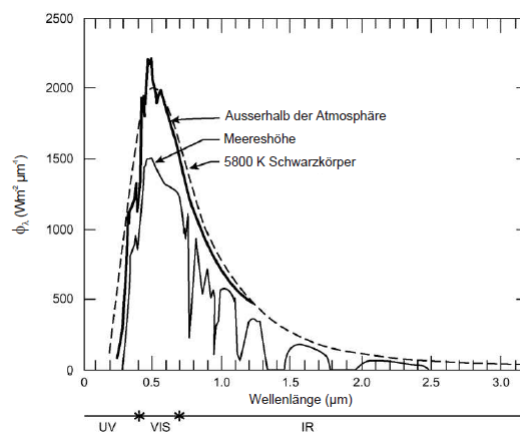


Klima und Treibhauseffekt



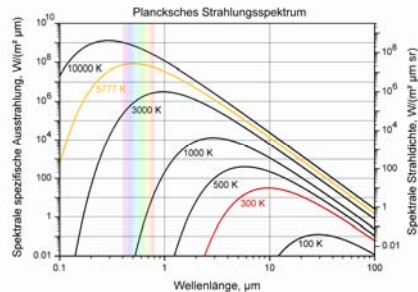
Emission von Strahlung durch einen schwarzen Körpers bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Wellenlänge. Aufgetragen ist der Strahlungsleistungsfluss pro Wellenlängen-interval [$\text{Wm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$] als Funktion der Wellenlänge [in μm].

Klima und Treibhauseffekt

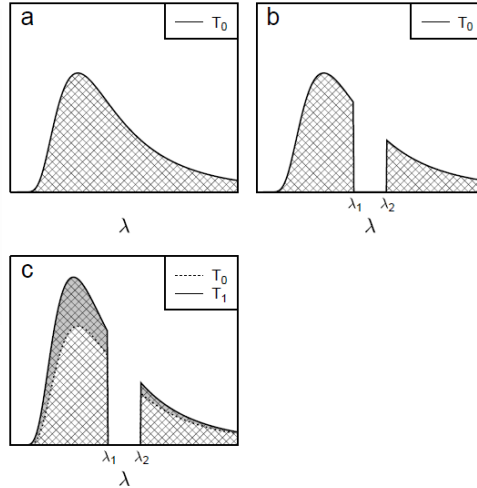


Das Spektrum der Sonne (aufgetragen als wellenlängenabhängiger Strahlungsleistungsfluss, wie man es am Erdboden und ausserhalb der Atmosphäre misst. Zum Vergleich ist das Spektrum eines schwarzen Körpers bei Sonnentemperatur (etwa 5800 K) gezeigt.

Klima und Treibhauseffekt

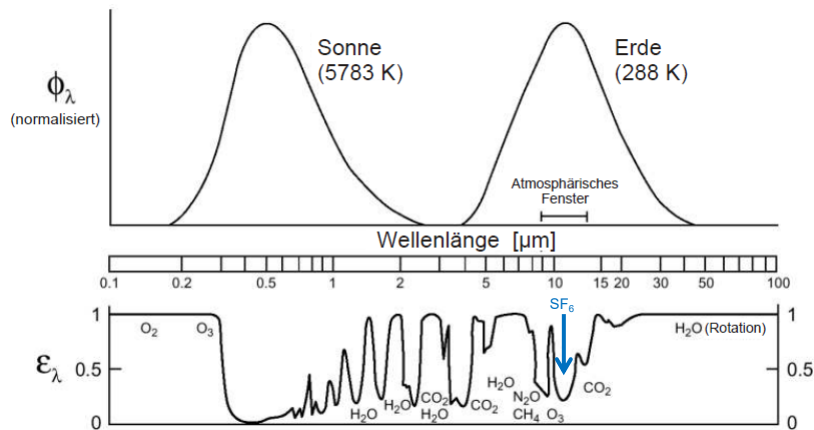


Eine vereinfachte schematische Erklärung des Treibhauseffekts. (a) Die Erde strahlt angenähert wie ein schwarzer Körper bei einer Temperatur T_0 eine bestimmte Leistung (schraffierte Fläche) aus. In (b) wird die Emission durch Absorption der Atmosphäre zwischen λ_1 und λ_2 vollständig verhindert. Die abgestrahlte Leistung



ist deshalb kleiner als in (a). Deshalb erwärmt sich die Erde so lange, bis sie die Temperatur T_1 in (c) erreicht hat. Nun strahlt sie die gleiche Leistung wie in (a) aus, indem sie in den Wellenlängenbereichen $< \lambda_1$ und $> \lambda_2$ mehr Leistung abstrahlt. Die atmosphärische Absorption hat also dazu geführt, dass sich die Erdoberfläche von T_0 auf T_1 erwärmt hat. Dies ist das physikalische Grundprinzip des Treibhauseffekts.

Klima und Treibhauseffekt



Absorptionseffizienz der Atmosphäre als Funktion der Wellenlänge (unten). Die für die einzelnen Absorptionsbanden hauptsächlich verantwortlichen Gase sind angegeben. Zum Vergleich sind die Schwarzkörperspektren von Sonne und Erde gezeigt (oben), wobei beide Spektren auf die gleiche Fläche normalisiert wurden (und damit die gleiche Strahlungsleistung besitzen). Man erkennt, dass die Atmosphäre beim Maximum der Sonnenstrahlung (ca. λ 0,5 μm) und im gesamten sichtbaren Bereich von λ 0,3–0,7 μm praktisch nicht absorbiert. UV-Strahlung $< 0,3 \mu m$ wird allerdings vollständig absorbiert. Im Wellenlängenbereich der Erde absorbieren verschiedene Gase sehr stark, nur im sogenannten "atmosphärischen Fenster" von etwa 8–13 μm kann ein Grossteil der Strahlung die Atmosphäre durchdringen.

Klima und Treibhauseffekt

Gas	Lebenszeit [Jahre]	Globales Erwärmungspotential über den Zeitraum		
		20 Jahre	100 Jahre	500 Jahre
CO ₂	50-200	1	1	1
CH ₄	12	62	23	7
N ₂ O	114	275	296	156
CCl ₃ F (F-11)	45	6300	4600	1600
CCl ₂ F ₂ (F-12)	100	10200	10600	5200
CHClF ₂ (HF-22)	12	4800	1700	540
CHF ₃ (HF-23)	260	9400	12000	10000
SF ₆	3200	15100	22200	32400
CF ₄	50000	3900	5700	8900

Atmosphärische Lebenszeit und globales Erwärmungspotential verschiedener Treibhausgase. Die Werte für CO₂ sind per definitionem auf 1 normiert. Jedes kg CH₄ ist also über einen Zeitraum von 20 Jahren betrachtet 62 mal effektiver als ein kg CO₂, jedes kg N₂O 275 mal effektiver usw.

London Smog

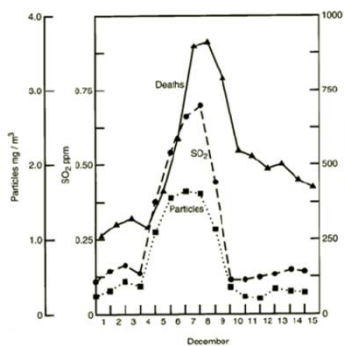


TABLE 1.1 Some Incidents of Excess Deaths Associated with Smog*

Year	Place	Number of excess deaths
1930	Meuse Valley, Belgium	63
1948	Donora, Pennsylvania	20
1952	London	4000
1962	London	700

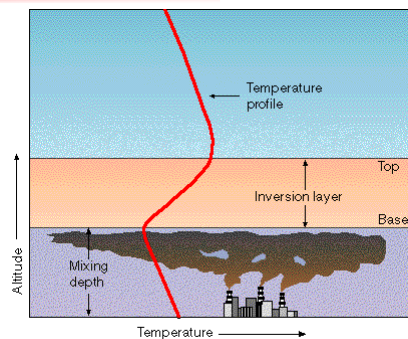
* From Firket (1930), Wilkins (1954), Roucché (1965), and Cochran *et al.* (1962).

- Cold days, strong inversions, foggy
- Smoke + Fog = "Smog"

FIGURE 1.2 Concentrations of SO₂ and "smoke" as well as the death rate during the 1952 smog episode (adapted from Wilkins, 1954).

From FP & P

London Smog



© 1998 Wadsworth Publishing Company/ITP

Primär freigesetzte Luftverunreinigungen

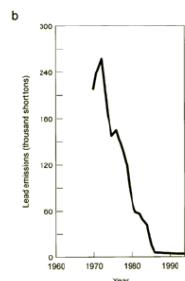
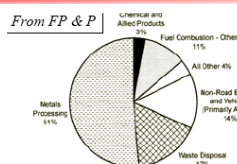


FIGURE 1.16 (a) Contribution of various sources to total anthropogenic Pb emissions in the United States in 1996 (b) Trend in lead emissions in the United States (from EPA, 1995, 1997).

- “Primary”: emitted directly, e.g. Pb
 - You reduce emission to reduce concentrations
- “Secondary”: formed in the atmosphere, e.g. O₃
- Pb was “easy”
 - Almost all from gasoline vehicles
 - Added to gasoline as anti-knock agent
 - Did without it after regulation required its removal
- Many countries still use leaded gasoline (~1/4 of gasoline in Spain, most in Africa)

Troposphärische Ozonbildung („LA Smog“)

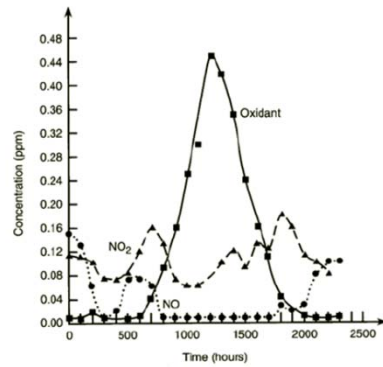


FIGURE 1.3 Diurnal variation of NO, NO₂, and total oxidant in Pasadena, California, on July 25, 1973 (adapted from Finlayson-Pitts and Pitts, 1977).

From FP & P

- Sharp contrast to London: sunny, hot days
- Eye irritation, plant damage
- 1950's: Haagen-Smit: Organics + NO_x + sunlight → O₃ + "other products"
- Now widespread problem throughout the world
- max. Ozonkonz. 1955 LA ca. 700 ppbv

Troposphärische Ozonbildung („LA Smog“)



First recorded photo of smog in Los Angeles, July 26, 1943

Troposphärische Ozonbildung

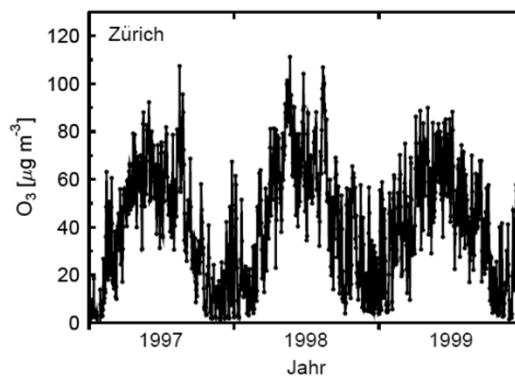
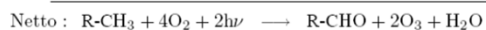
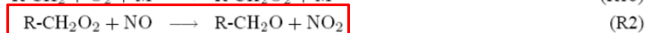
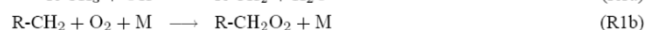


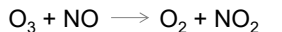
Abbildung 11-1: In Zürich gemessene Tagesmittelwerte für O₃.

Troposphärische Ozonbildung

Aus O₃ entsteht durch Photolyse und Reaktion mit Wasser OH. Die zugehörige Produktionsrate sei P_{HO_x} . Das entstandene OH reagiert in einer schadstoffbelasteten Atmosphäre mit Kohlenwasserstoffen (R-CH₃) wie folgt:



aber:



$$[\text{O}_3] = \frac{j_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2]}{k_1[\text{NO}]}$$

j_{NO_2} Photolyserate des NO₂,
 k_1 Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (NO+O₃)

„photostationäres GG“

<http://www.youtube.com/watch?v=HVoiP-L8QuU>

Troposphärische Ozonbildung

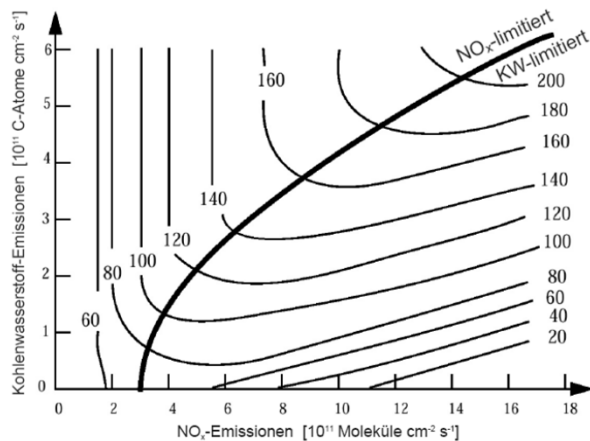
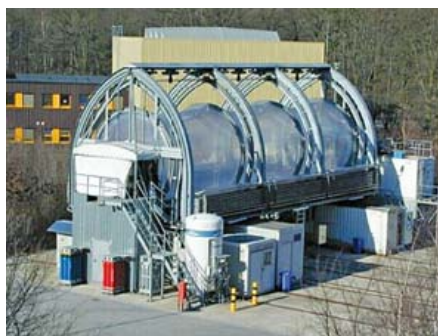


Abbildung 11-4: Mit einem photochemischen Modell berechnete Mischungsverhältnisse von Ozon in ppb (Linien) in Abhängigkeit von den Kohlenwasserstoff- und NO_x -Emissionen. Die fett gezeichnete Linie grenzt den NO_x -limitierten Bereich (oben links) und den Kohlenwasserstoff-limitierten Bereich (unten rechts) voneinander ab. Im NO_x -limitierten Bereich führt eine Verringerung der NO_x -Emissionen zu einer Erniedrigung der Ozonkonzentration, im Kohlenwasserstoff-limitierten Bereich allerdings im Gegenteil zu einer Erhöhung der Ozonkonzentration. Hier führt nur ein Reduktion der Kohlenwasserstoff-Emissionen zu einer Verringerung von Ozon.

Smogkammern zur Untersuchung der Ozonbildung



EUPHORE chamber facility / Valencia, Spain
(200 m³ Volumen)



SAPHIR Kammer / Jülich, Deutschland
(270 m³ Volumen)

Troposphärische Ozonbildung

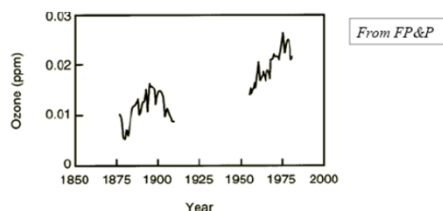


FIGURE 1.6 Typical tropospheric ozone concentrations in the 1800's and present values (adapted from Volz and Kley, 1988).

- Tropospheric O₃
 - “Bad ozone,” effects on humans, plants, materials
- Roughly same chemistry as LA smog
- Globally increasing trend
 - Thought to be due to shift in chemical regime as NO_x has increased

Ozon – Messmethoden (Impinger)

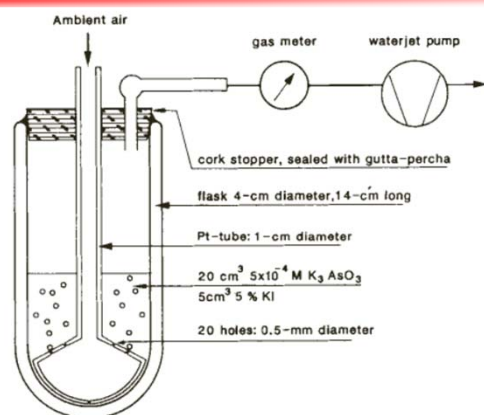
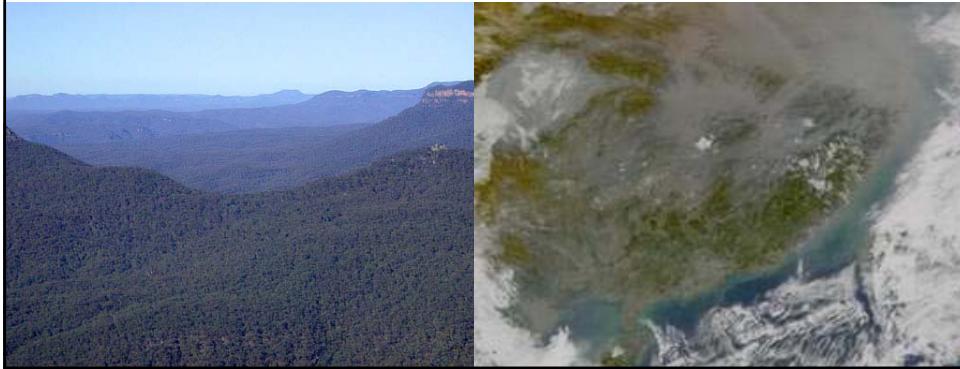


Fig. 1 Arrangement used at Montsouris for ozone measurements. The bubbler was mounted on a balcony ~5 m above the ground.

Die ersten systematischen Ozonmessungen wurden über einen Zeitraum von 30 Jahren (1877-1907) vom Chemiker Albert Levy im Parc Montsouris am Rande von Paris durchgeführt. Obgleich diese Messungen substanziiell von der atmosphärischen Feuchte beeinflusst wurden, liefern sie doch einen Wert für das Mischungsverhältnis von Ozon an der Erdoberfläche im Europa des späten 19. Jahrhunderts: es lag wahrscheinlich bei 10-15 „parts per billion“ (ppbv), und damit deutlich niedriger als die heute auf dem europäischen Kontinent typischerweise beobachteten 40-50 ppbv.

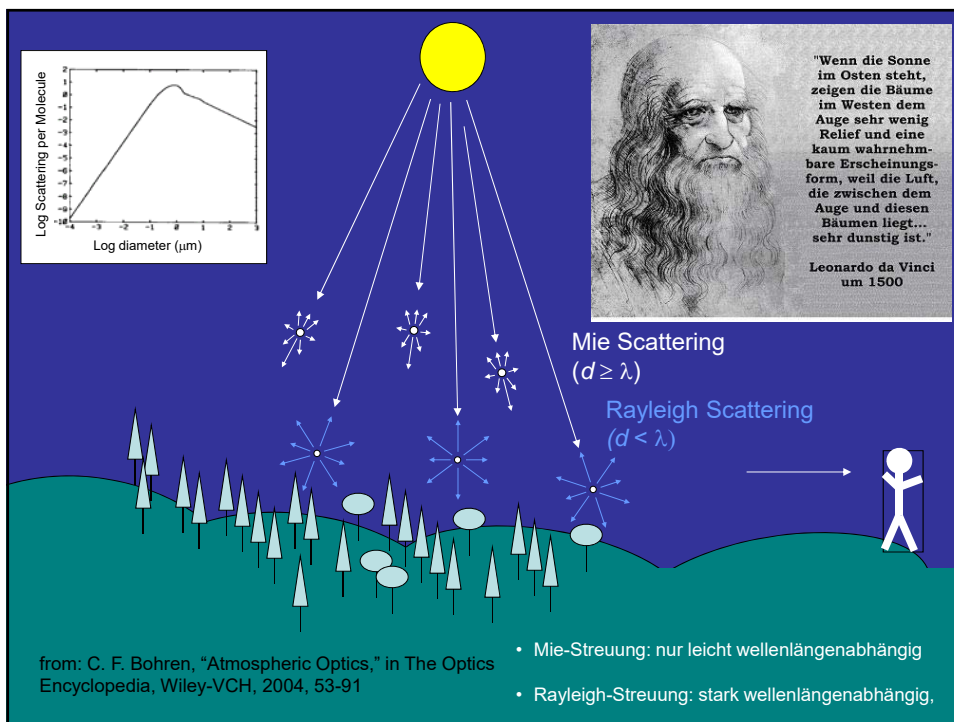
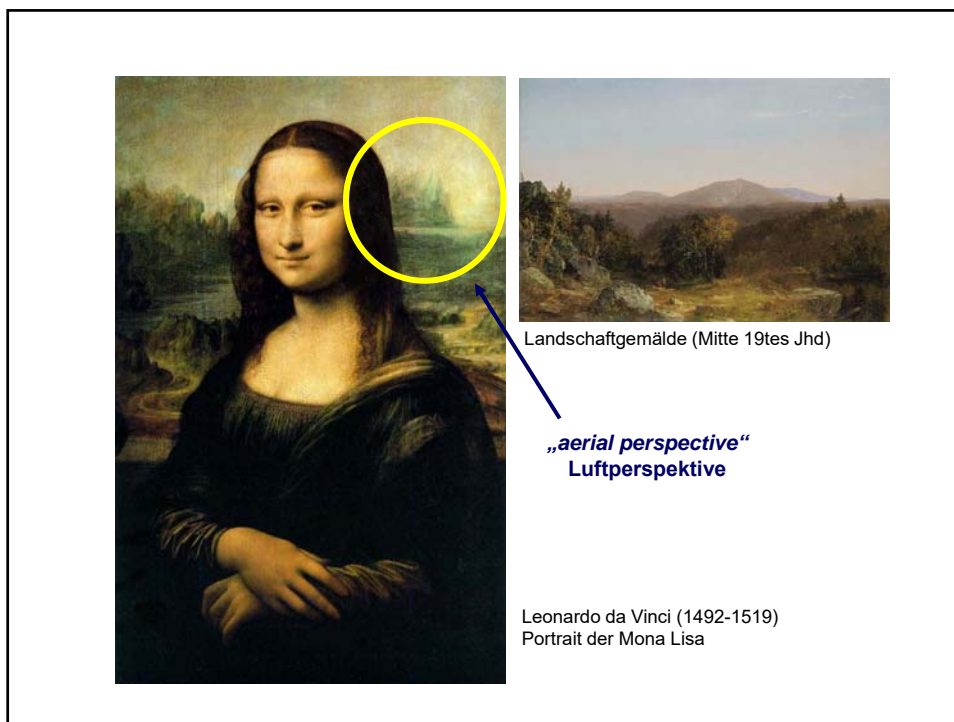
Teil II

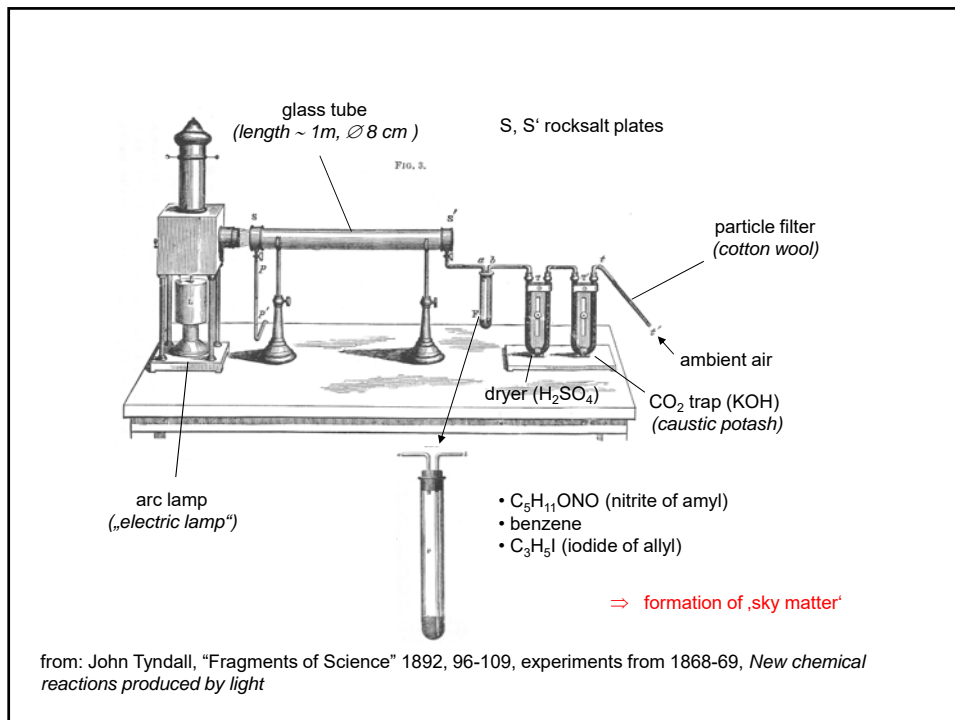
Aerosolpartikel



Introduction and Fundamentals

Historical and visual observations





Life cycle of atmospheric aerosols The birth of secondary biogenic aerosols

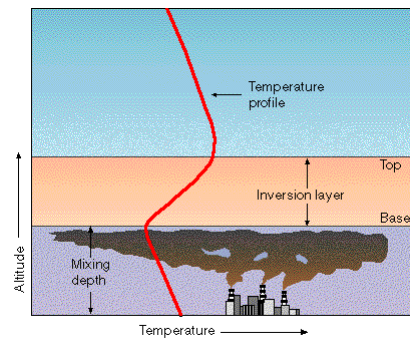


Los Angeles Smog



First recorded photo of smog in Los Angeles, July 26, 1943

London Smog



December 1952

Atmospheric Aerosols (biogenic blue haze)



Blue Mountains, Australia



Anthropogenic Aerosols

(organic and inorganic)
(Pasadena, CA)



Definition

Aerosol:

- Suspension of liquid or solid particles in a gas, usually in air.
→ 2-phase-system, consisting of gas and particles

Aerosol particles:

- The suspended particles (droplets, dust particles etc.)
- Aerosol particles are frequently (but incorrectly) called "aerosols"
- Liquid particles are also called droplets.

Analogous: Hydrosol

- Suspension of solid particles in a liquid
- Emulsion of liquid particles in a liquid

Frequently used terms for various aerosols:

Dust:	A solid-particle aerosol formed by mechanical processes (crushing of a parent material, wind erosion, etc.).
Mist, Fog:	Liquid-particle visible aerosol, formed by water vapour condensation.
Smoke:	Visible aerosol formed by (mostly incomplete) combustion, liquid or solid particles, agglomerates.
Smog:	Term derived from "smoke" und "fog": used for photochemically formed aerosol from anthropogenic precursor gases, as hydrocarbons and nitrogen oxides (NO _x).
Cloud:	Visible aerosol (mainly water, liquid or ice) with defined boundaries.
Bioaerosol:	Aerosol of primary biological origin: Viruses, bacteria, fungi, fungal spores, pollen...

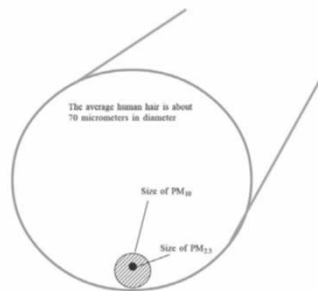
from Hinds, W.C., Aerosol Technology, 1999.

Definition

An aerosol is a relatively stable suspension of fine solid or liquid particles in a gas

Aerosol = Particles = Particulate Matter (PM)

PM_x: Particles with diameters smaller than x μm (e.g., PM_{2.5}, PM₁₀)



Particle Concentration

Particle number concentration (Partikelanzahlkonzentration)

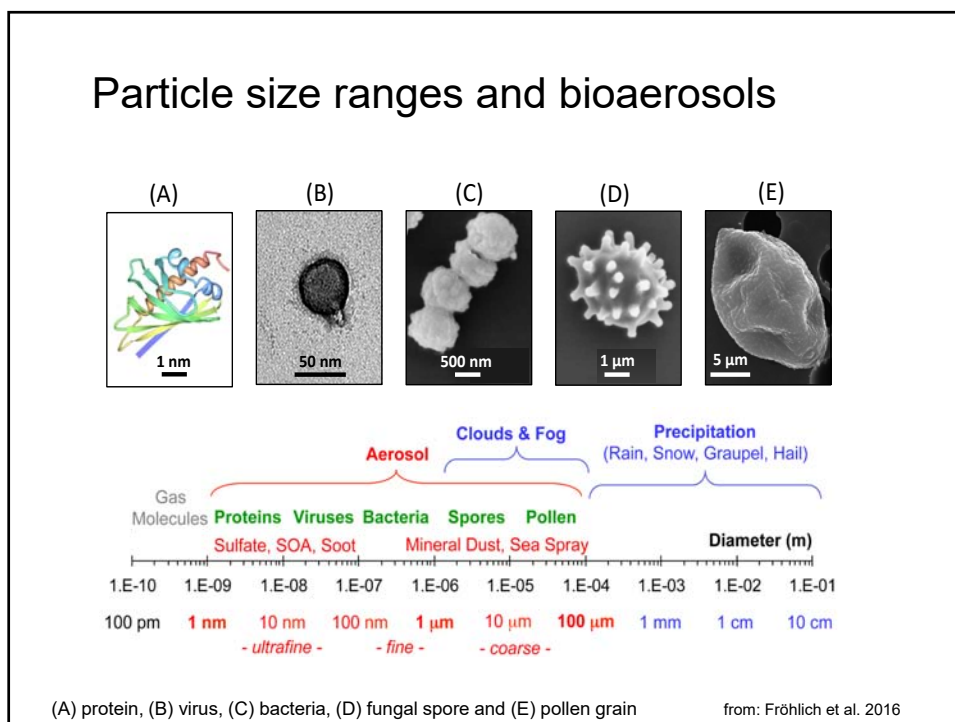
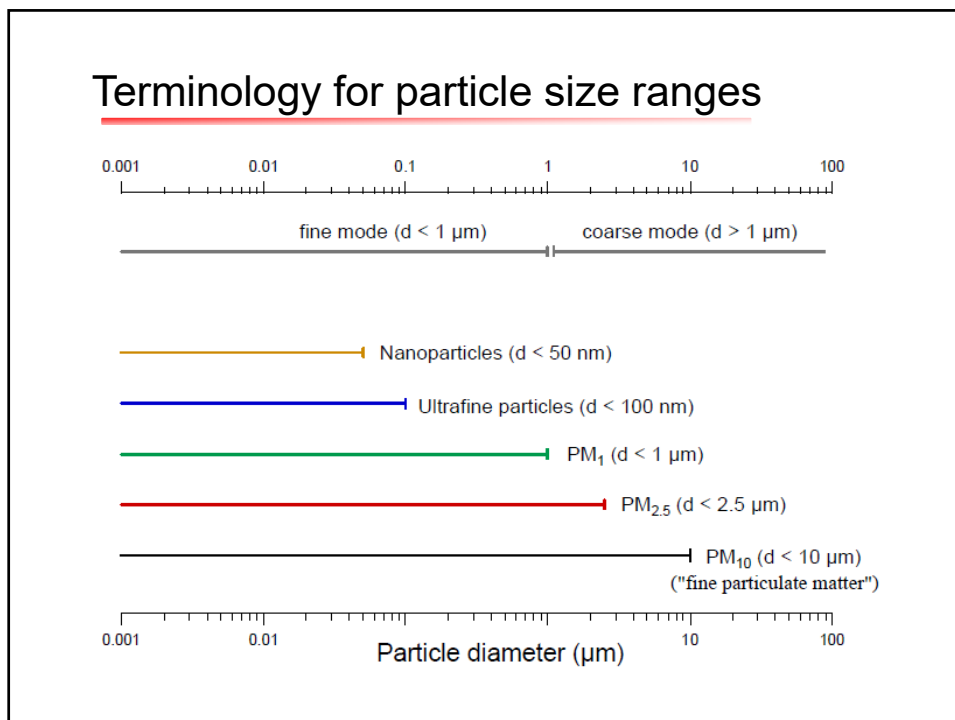
is defined analogous to gas density, that is, the number of particles per unit volume of gas – often denoted as particles/cm³.

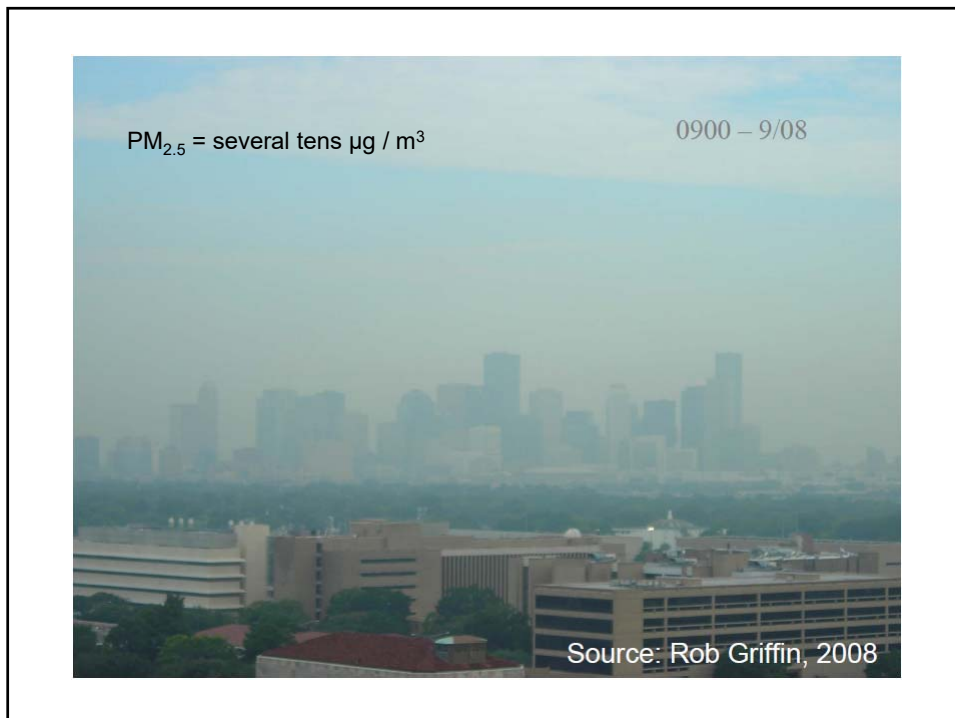
- ⇒ polluted urban atmosphere about 10⁵ cm⁻³ or higher
- ⇒ less polluted regions about 10⁴ cm⁻³

Particle mass concentration (Partikelmassenkonzentration)

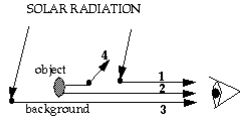
is usually determined by filtering a known volume of air and weighing the collected particles. The average mass concentration over the measurement time is obtained by dividing the measured particulate mass by the volume of gas filtered. The most common units for mass concentration are μg/m³.

- Atmospheric aerosol mass concentrations range from about
- ⇒ 10 μg m⁻³ for unpolluted air to
- ⇒ 200 μg m⁻³ for polluted air






SOLAR RADIATION



object
background



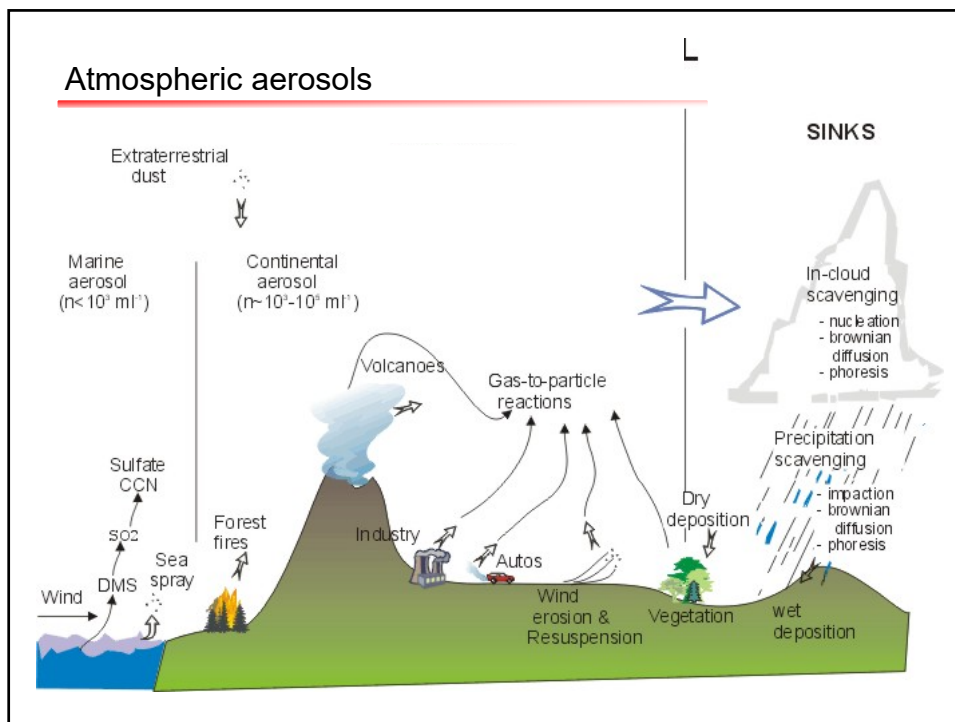
$PM_{2.5} = \text{several hundred } \mu\text{g} / \text{m}^3$

Beijing, December 2015

The diagram shows solar radiation (represented by arrows) hitting an object and a background. The object is labeled 'object' and the background is labeled 'background'. The radiation is labeled 'SOLAR RADIATION'. The diagram illustrates the interaction of solar radiation with an object and a background, showing the object and background, and the radiation hitting them. The photograph shows a street in Beijing, December 2015, with a heavy smog. The text indicates that the $PM_{2.5}$ concentration is several hundred $\mu\text{g} / \text{m}^3$. The photograph shows several people on bicycles in the smog.

Introduction and Fundamentals

Sources



Sources and estimates of global emissions of atmospheric aerosols

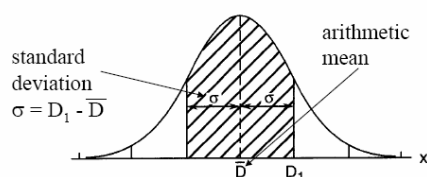
Source	Amount, Tg/yr [10^6 metric tons/yr]	
	Range	Best Estimate
<i>Natural</i>		
Soil dust	1000–3000	1500
Sea salt	1000–10000	1300
Botanical debris	26–80	50
Volcanic dust	4–10000	30
Forest fires	3–150	20
Gas-to-particle conversion ^b	100–260	180
Photochemical ^c	40–200	60
Total for natural sources	2200–24000	3100
<i>Anthropogenic</i>		
Direct emissions	50–160	120
Gas-to-particle conversion ^d	260–460	330
Photochemical ^e	5–25	10
Total for anthropogenic sources	320–640	460

Introduction and Fundamentals

Size distribution

Mathematical description of size distributions

Normal distribution (bell shaped)



- A normal distribution is fully characterized by the \bar{D} and the σ
- 68% of the particles have sizes in the range of $\bar{D} \pm \sigma$

FIGURE 9.12 Meaning of standard deviation for a normal distribution. The hatched area represents 68% of total area under curve.

Finlayson-Pitts & Pitts

The size distributions of atmospheric aerosols are best described by lognormal distributions (i.e., the logarithm of particle sizes is normally distributed).

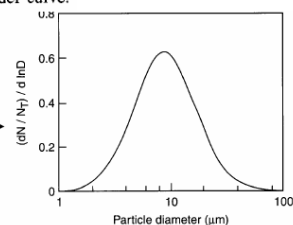
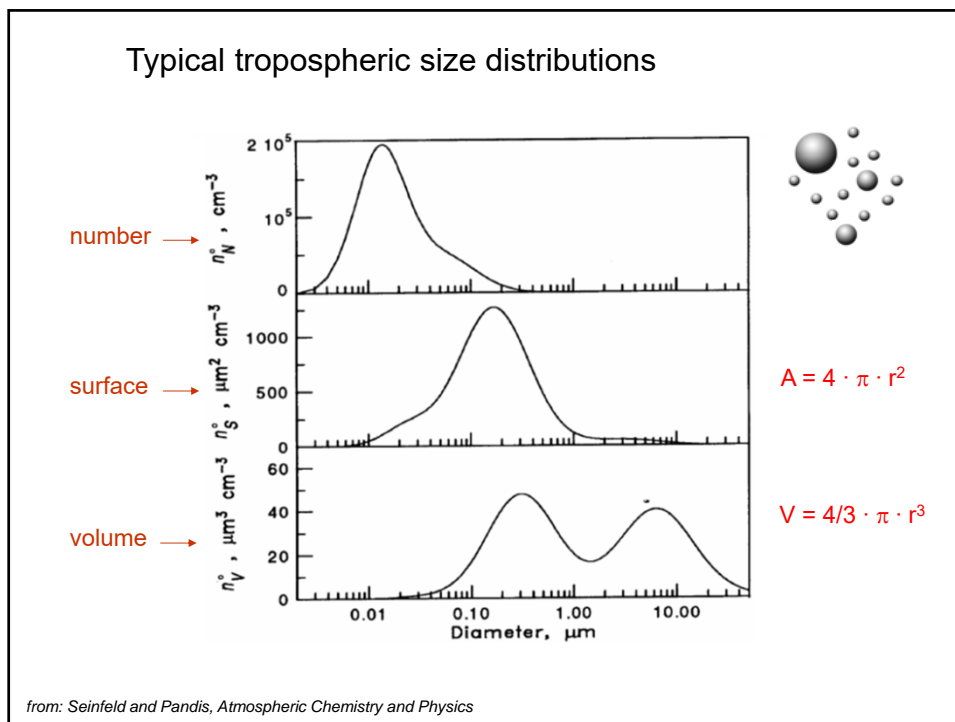


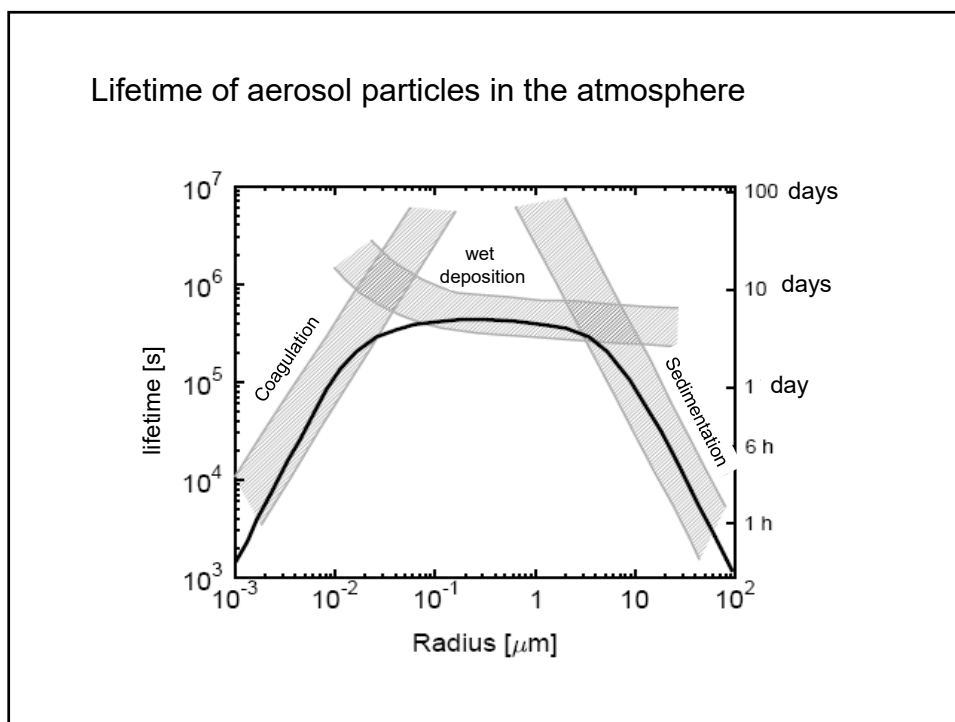
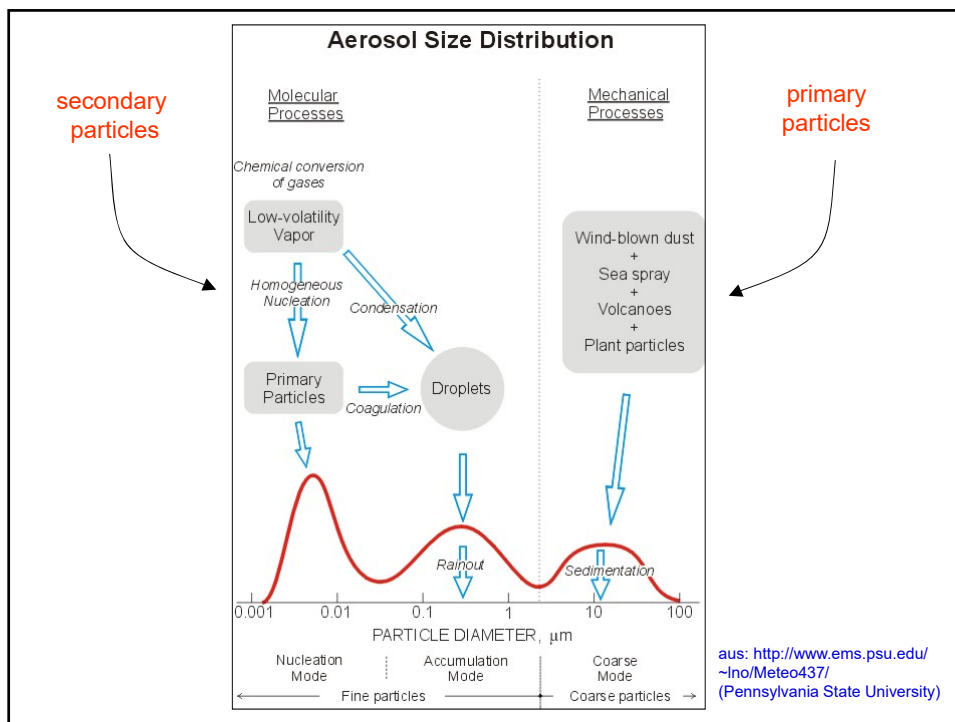
FIGURE 9.13 Frequency distribution curve (logarithmic size scale) (adapted from Hinds, 1982). *Finlayson-Pitts & Pitts*



Typical tropospheric size distributions

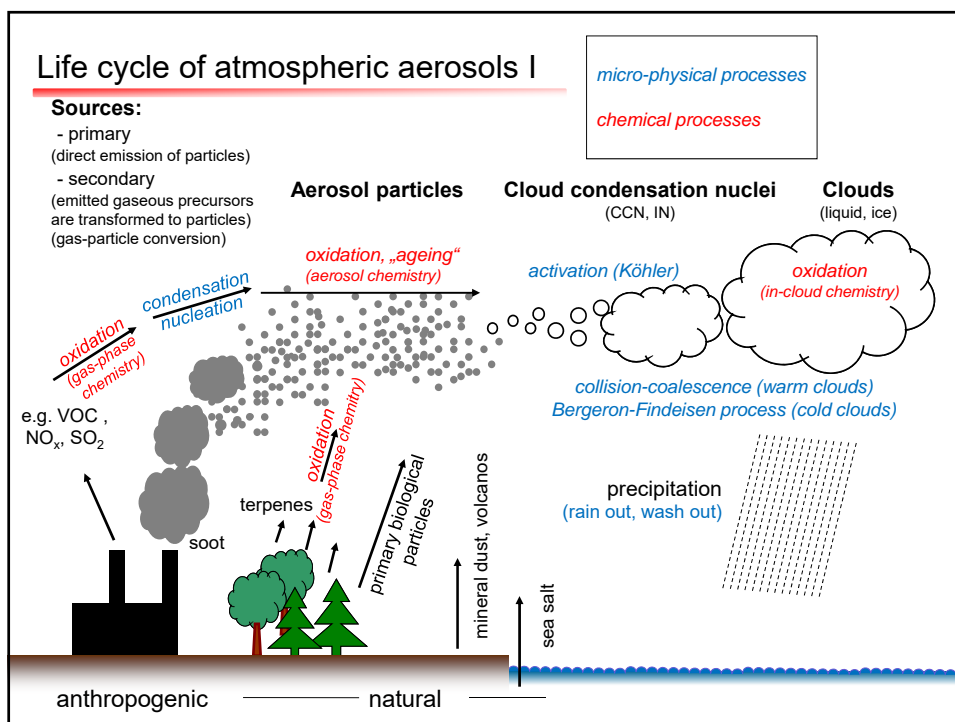
Mechanisms for altering the size distribution

Nucleation	Condensation	Coagulation	Sedimentation
formation of new particles from self-nucleation of gas phase molecules (e.g. H_2SO_4) ⇒ affects especially number concentration of aerosol particles	gas phase molecules condense on existing aerosol surfaces ⇒ affects size distribution (growth of particles)	collision of particles – forming larger particles (diffusion of particles) ⇒ affects size distribution (growth of particles) and number concentration (decrease)	gravitational setting ⇒ affects especially concentration of larger aerosol particles



Introduction and Fundamentals

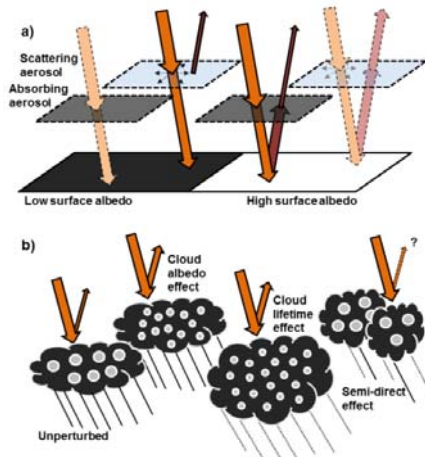
Life cycle of atmospheric aerosols



Introduction and Fundamentals

Effects

The direct aerosol effect and the cloud albedo effect (indirect effect)



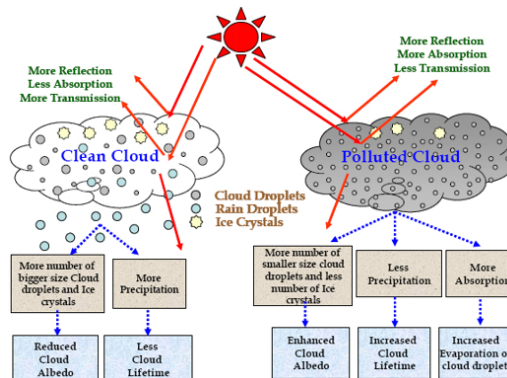
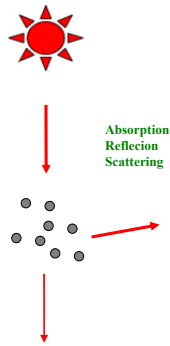
(a) The direct aerosol effect for low and high surface albedo, for scattering and absorbing aerosols. A dark surface (low albedo) will already absorb a large portion of the solar radiation, and absorbing aerosols will thus have a small effect. Scattering aerosols will instead amplify the total reflectance of solar radiation, since the solar radiation would otherwise be absorbed at the surface. Over a bright surface (high albedo) scattering aerosols have a reduced effect. Absorbing aerosols may, however, substantially reduce the outgoing radiation and thus have a warming effect.

(b) The cloud albedo effect (first indirect aerosol effect), cloud lifetime effect (second indirect aerosol effect), and semi-direct effect.

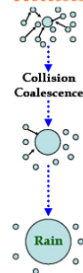


Direct and Indirect (Cloud Albedo)

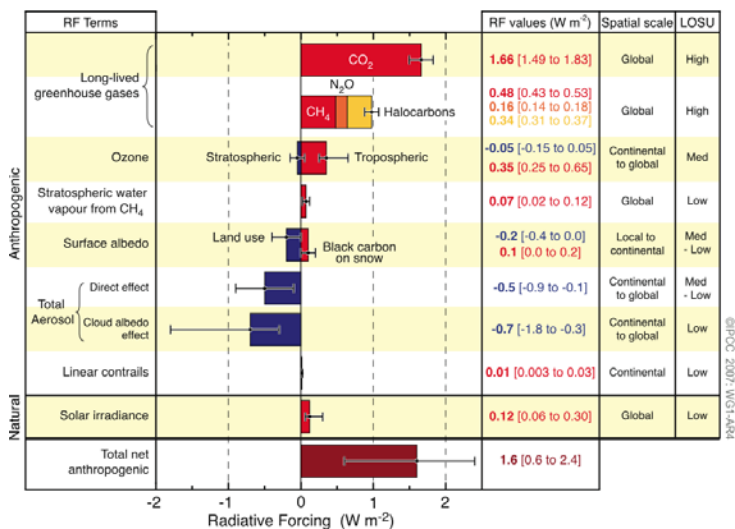
effect of atmospheric aerosol particles



Cloud Microphysical Processes



Estimation of the global, average climate forcing (Wm^{-2}) of different atmospheric components



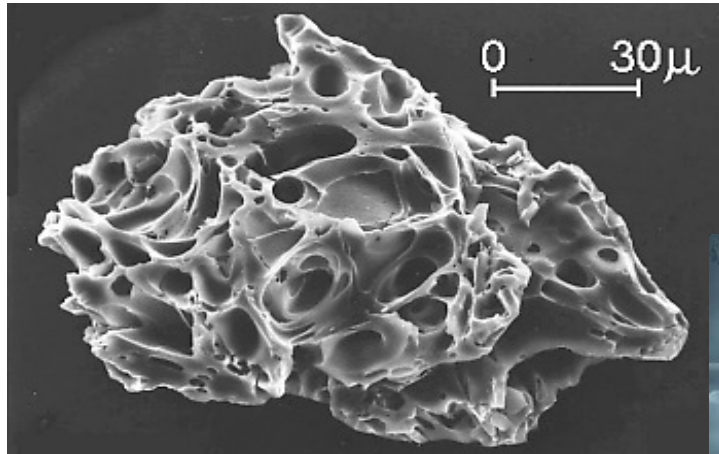
Quantification natural / anthropogenic contributions

Intergovernmental Panel on Climate Change (2007)

Introduction and Fundamentals

Morphology and shape

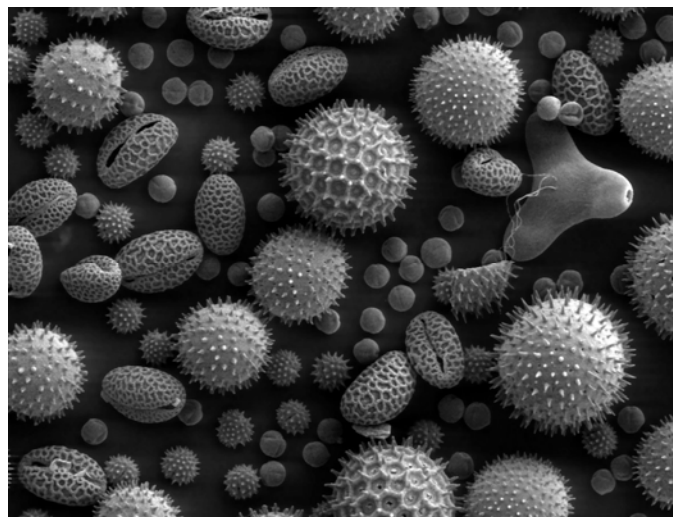
Volcanic ash Mt. St. Helens



<http://volcanoes.usgs.gov/Products/Pglossary/ash.html>



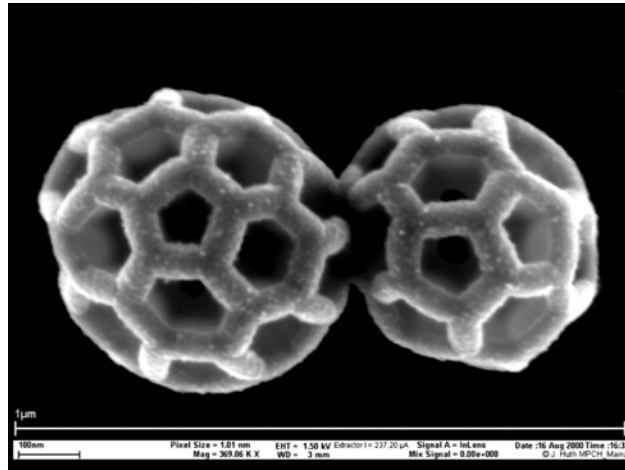
Pollen – airborne biological particles I



Pollen from a variety of common plants: sunflower (*Helianthus annuus*), morning glory (*Ipomea purpurea*), hollyhock (*Sidalcea malviflora*), lily (*Lilium auratum*), primrose (*Oenothera fruticosa*) and castor bean (*Ricinus communis*).
http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Misc_pollen.jpg

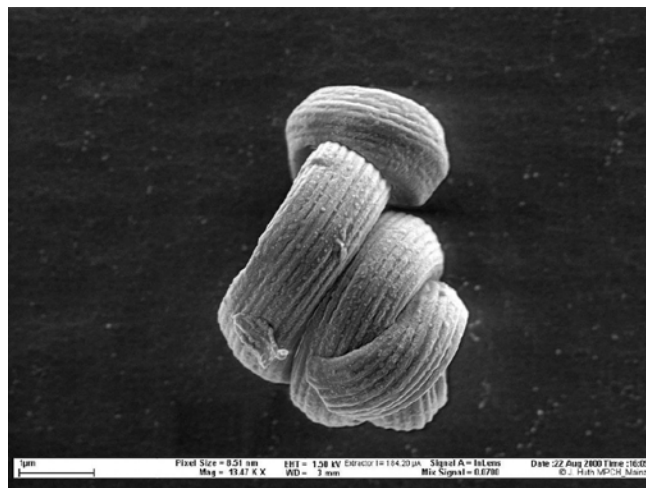
Brochosomes – airborne biological particles II

Leafhoppers secrete intricately structured microscopic granules, which probably function as a water repellent



<http://www.mpch-mainz.mpg.de/~kosmo/remgallery/medsea/medsea.htm>

Plant fiber ? - airborne biological particles III (mechanical erosion (wind driven) of plant material)



<http://www.mpch-mainz.mpg.de/~kosmo/remgallery/medsea/medsea.htm>

Ammoniumsulfate and soot

Buseck and Posfai, 1999, PNAS

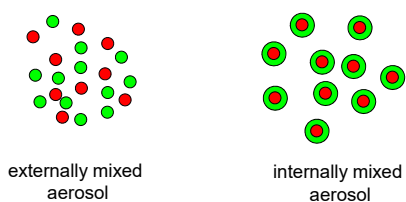
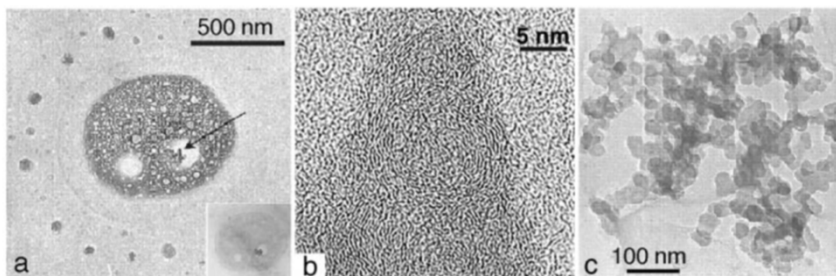
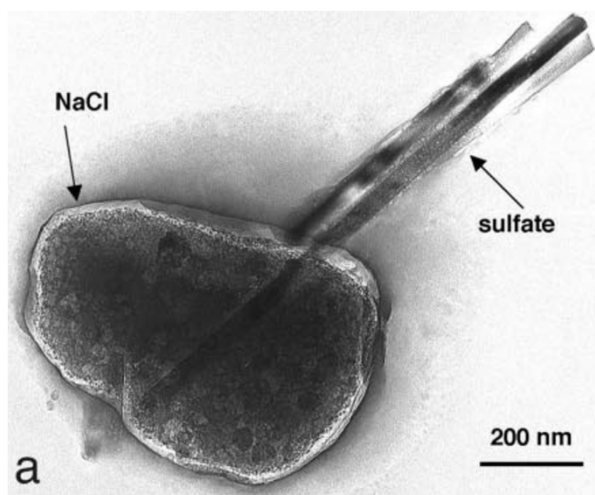
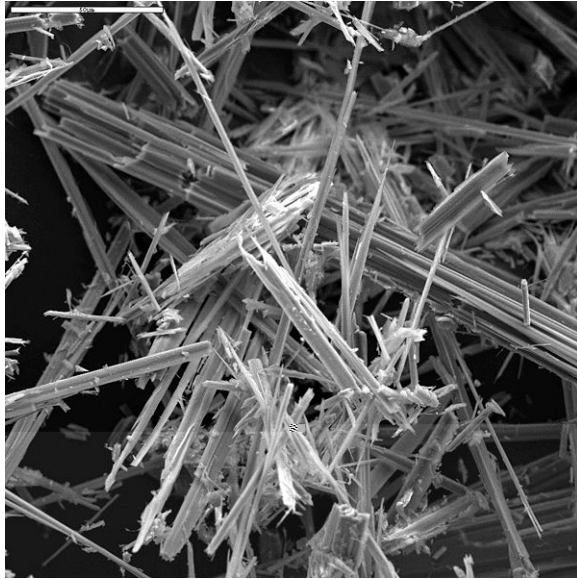


FIG. 2. TEM images of an internal mixture of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and soot. (a) The halo is similar to those in Fig. 1. The arrow points to a soot aggregate. (Southern Ocean, ACE-1); (b) High-resolution image of the arrowed tip of the soot aggregate in a. A degree of ordering is evident in the onion-like graphitic layers, seen edge on. (c) A large branching soot aggregate; such aggregates are typical of combustion processes (95). (Southern Ocean, ACE-1.)

Sea salt particle internally mixed with sulfate

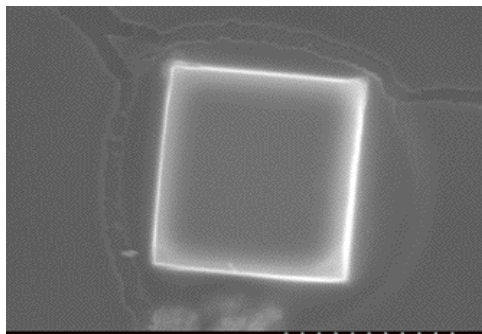


Buseck and Posfai, 1999, PNAS



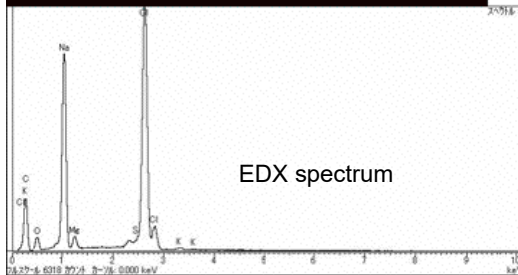
Mineral dust particles

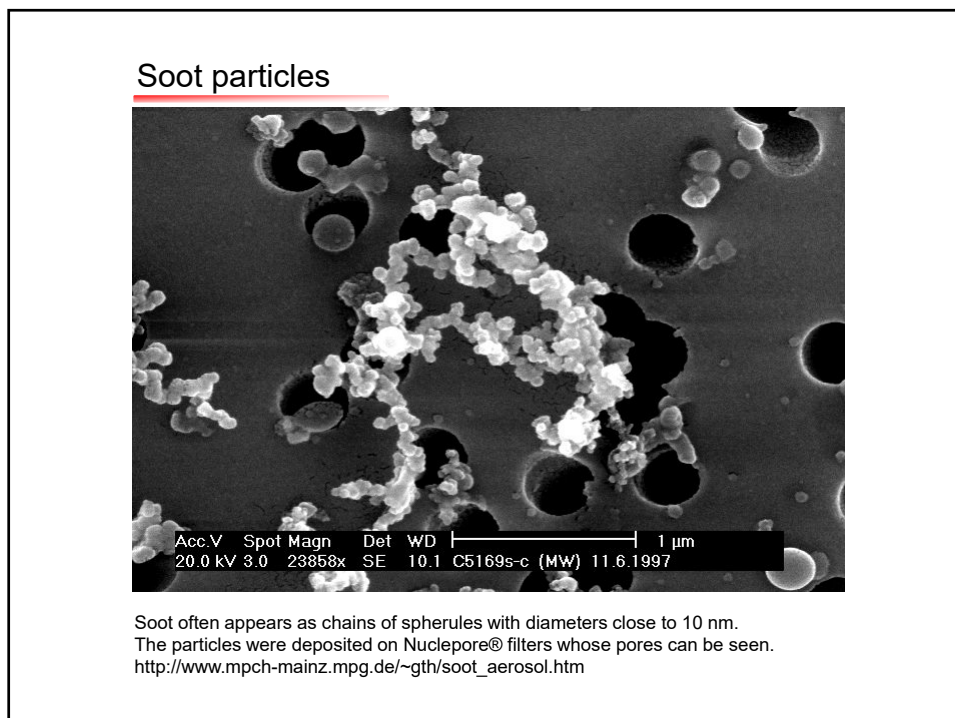
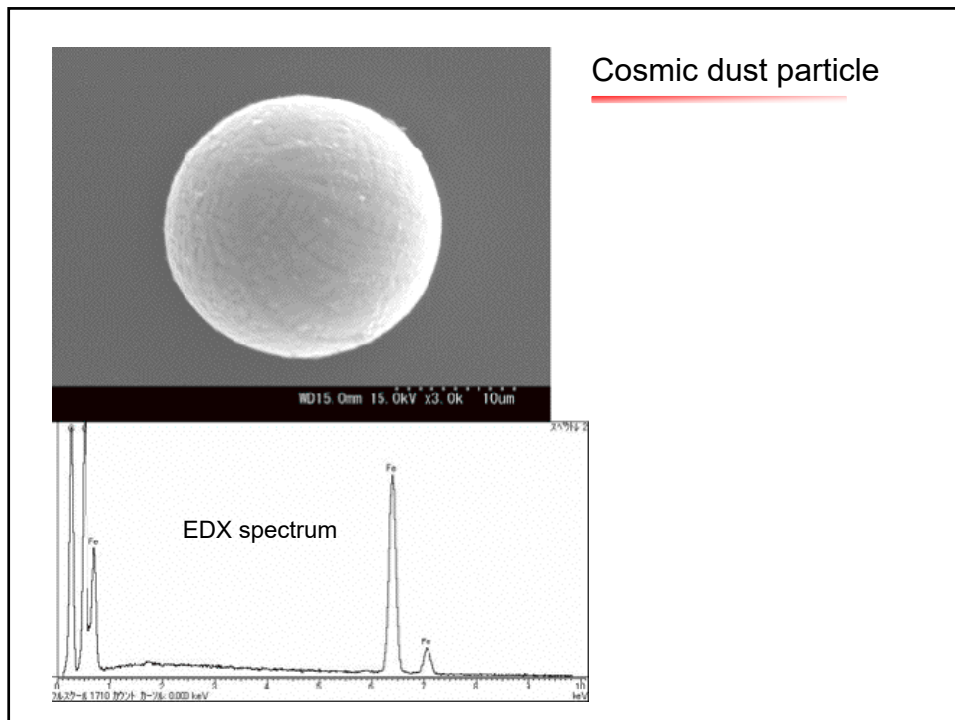
(asbestos)



Sea salt particle

cubic shape





Release into the atmosphere The birth of primary biogenic aerosols I



Release into the atmosphere The birth of primary biogenic aerosols II

