

AFO2000

Schlussbericht zum Forschungsvorhaben

**Upper Tropospheric Peroxy Radicals
(Teilprojekt von: Konvektiver
Spurengastransport in die obere
Troposphäre über Europa: Budget und
Wirkung auf Chemie (CONTRACE))**

Gefördert durch

Bundesministerium für Bildung und Forschung

Förderkennzeichen 07ATF20

Laufzeit: 01.01.2001 – 30.06.2004

**Max-Planck-Institut für Kernphysik
Bereich Atmosphärenphysik**

März 2005

Projektleiter:	Prof. Dr. F. Arnold
Wissenschaftliche Mitarbeiter:	Dr. H. Aufmhoff, Dr. S. Eichkorn, Dipl.-Phys. M. Speidel, Dr. S. Wilhelm
Technische Mitarbeiter:	B. Preissler, R. Zilly
Adresse:	Postfach 103980, 69029 Heidelberg Saupfercheckweg 1, 69117 Heidelberg
Telefon:	06221 516467
Fax:	06221 516324
Email:	frank.arnold@mpi-hd.mpg.de heinfried.aufmhoff @mpi-hd.mpg.de

I Einleitung

I.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen des Verbundprojekts CONTRACE sollte der Einfluss von hochreichender Konvektion auf die Spurengasverteilung und -bilanz in der oberen Troposphäre über Europa untersucht werden. Dies wurde durch eine Kombination von in situ Flugzeugmessungen im Bereich konvektiver Wolken im Winter und im Sommer, Analysen von Satellitendaten und Modellsimulationen zur Chemie und zum Spurengastransport angestrebt.

Die ursprünglichen Aufgaben des MPI für Kernphysik im Rahmen des Teilprojekts UTROPOX waren:

- Erste direkte Messungen von Peroxyradikalen (HO_2 und ΣRO_2) in der oberen Troposphäre über Europa mit dem neuen ROXMAS-Instrument sowie Analyse der Rolle von Peroxyradikalen als Katalysator bei der Ozonbildung.
- Quantifizierung des konvektiven Transports von als Ozon- oder Peroxyradikalvorläufer wirkenden Spurengasen über Europa unter Sommer- und Winterbedingungen.

Im Verlauf des Projekts wurde der erste Punkt durch Ionenmessungen ersetzt, s.u.

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Für die Flugzeugmessungen war das bewährte Forschungsflugzeug Falcon des DLR-Flugbetriebs Oberpfaffenhofen vorgesehen. Alle für die geplanten Messungen erforderlichen Instrumente des MPIK waren vor Projektbeginn vorhanden und bei anderen Messkampagnen erprobt. CIMS und LIOMAS waren bereits in Flugzeugracks eingebaut und für die Falcon zugelassen, während das weiterentwickelte ROXMAS vorher nur am Boden (Umweltforschungsstation Schneefernerhaus auf der Zugspitze, WMO-Station Monte Cimone, Italien [Hanke *et al.*, 2002]) eingesetzt worden war. Mit einem Vorläuferinstrument von ROXMAS waren aber bereits Flugzeugmessungen gelungen [Reiner *et al.*, 1998]. Das MPIK arbeitete vor Projektbeginn bereits viele Jahre erfolgreich mit den Partnerinstituten zusammen, insbesondere mit dem koordinierenden DLR-Institut für Physik der Atmosphäre.

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Ursprünglich war geplant, neben Spurengasen (HNO_3 , SO_2 , Aceton und Methanol) mit einem CIMS-Instrument auch Peroxyradikale (HO_2 und ΣRO_2) mit dem ROXMAS-Instrument zu messen. Dazu sollte das ROXMAS-Instrument flugfähig gemacht und in das Forschungsflugzeug Falcon des DLR integriert werden. Bis zur ersten Messkampagne im November 2001 war das nicht möglich. So wurden statt des ROXMAS-Instruments bei dieser Kampagne das LIOMAS-Instrument zur Messung der Massenverteilungen positiver und negativer massereicher natürlicher atmosphärischer Ionen und 2 elektrostatische Sonden (ESP) zur Messung der Gesamtionenkonzentration erfolgreich eingesetzt.

Im weiteren Verlauf der Arbeiten stellte sich heraus, dass das für eine optimale Peroxyradikalmessung erforderliche Panzerlufteinlasssystem wegen der aufwändigen Montage mit Zementverstärkungen in der verfügbaren Zeit nicht an der Falcon angebracht werden konnte. Die Verwendung eines einfachen Einlasses hätte eine hohe Unsicherheit der Messdaten zur Folge gehabt. Das ROXMAS-Instrument selbst wäre aber einsatzbereit gewesen. Außerdem ließen es die sehr interessanten Ergebnisse der ersten Messkampagne wünschenswert erscheinen, gleichartige Messungen auch zu einer anderen Jahreszeit durchzuführen. Da ein gleichzeitiger Einsatz aller Instrumente auf der Falcon aus Platzgründen sowieso nicht möglich gewesen wäre, wurde die entsprechende Änderung des Arbeitsplans beantragt und bewilligt.

Leider musste bei der zweiten Messkampagne, die wegen anderweitiger Belegung des Flugzeugs von Sommer 2002 auf Juli 2003 verschoben worden war, auf das CIMS-Instrument zur Spurengasmessung verzichtet werden, weil auf Grund des Gutachtertutums beim AFO2000-Statusseminar im Herbst 2002 ein zusätzliches Rack mit umfangreicher Aerosolinstrumentierung des DLR eingebaut wurde und somit nicht genügend Platz zur Verfügung stand. Als Ersatz ermöglichte das DLR den Mitflug der weiterentwickelten CIMS-Sonde auf der Falcon im Rahmen der ITOP-Kampagne (intercontinental transport of ozone and precursors) im Frühsommer 2004. ITOP, eine groß angelegte internationale Messkampagne, hatte eine zu CONTRACE nahezu identische wissenschaftliche Zielsetzung und eignete sich daher, die im Jahr zuvor nicht möglichen Spurengasmessungen nachzuholen.

I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Isolierte konvektive Wolken, mesoskalige Konvektion in Verbindung mit Kaltfronten und die großräumige Hebung von Luftmassen können sehr rasch und effektiv Spurengase aus der Grenzschicht in die obere Troposphäre (OT) und sogar in die unterste Stratosphäre (US) transportieren. In der OT und US haben zahlreiche Spurengase, u.a. wegen der weitgehenden Abwesenheit von Wolken sowie der geringeren OH-Konzentrationen, eine wesentlich längere Lebensdauer als in der unteren Troposphäre. Das hat zur Folge, dass diese Gase über große Distanzen transportiert werden können. Ozon ist eines der wirksamsten Treibhausgase in der OT, das aus der Grenzschicht stammen oder aus Vorläufersubstanzen in der OT photochemisch gebildet werden kann. Die wichtigsten Ozon-Vorläufersubstanzen sind Peroxyradikale (insbesondere HO_2 und CH_3O_2) sowie Stickoxide ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$). Ozon kann die Oxidationskapazität und die Strahlungsbilanz der OT auf überregionalen Skalen beeinflussen. Die Gesamtwirkung dieser Prozesse auf die Verteilung und Bilanz der Spurengase in der OT über Europa war vor Beginn des Vorhabens noch unzureichend bekannt.

SO_2 , das bei der konvektiven Hebung verschmutzter Luftmassen in die OT und sogar in die US transportiert wird, reagiert dort mit OH und H_2O zu H_2SO_4 , die mit weiterem Wasserdampf binär oder ioneninduziert nukleieren oder an bereits existierende Aerosolpartikel ancondensieren und damit ultrafeine Partikel bilden kann. Diese Partikel können durch Kondensation und Koagulation eventuell bis zu Wolkenkondensationskeimen anwachsen. Im Rahmen des Vorhabens wurde untersucht, unter welchen Bedingungen welcher der genannten Prozesse stattfindet oder überwiegt.

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Vorhaben wurde im Rahmen des Verbundprojekts CONTRACE (Convective transport of trace gases into the upper troposphere over Europe: budget and impact on chemistry) durchgeführt. CONTRACE wurde vom DLR-Institut für Physik der Atmosphäre, Oberpfaffenhofen (Dr. H. Huntrieser und Dr. H. Schlager) koordiniert; weitere Partner waren der Lehrstuhl für Bioklimatologie und Immissionsforschung der TU München, Freising-Weihenstephan (Dr. A. Stohl) und das Fraunhofer-Institut für Atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Partenkirchen (jetzt Institut für Meteorologie und Klimaforschung des FZ Karlsruhe) (Dr. W. Junkermann). Außerdem bestand eine Zusammenarbeit mit einem anderen AFO2000-Projekt (SATEC4D) sowie weiteren Instituten (MPI für Chemie, Mainz, Deutscher Wetterdienst Hohenpeißenberg, Institut für Umweltphysik der Universität Bremen, MPI für Meteorologie, Hamburg und NOAA, Boulder, USA)

II Ergebnisse

II.1 Durchgeführte Arbeiten

II.1.1 Instrumente

LIOMAS (large ion mass spectrometer). Die Massenverteilung großer, positiver oder negativer, Ionen wurde bei beiden CONTRACE-Kampagnen 2001 und 2003 mit einem Quadrupolmassenspektrometer bestimmt, das im Hochpass- (Integral-) Modus (HPM) betrieben und von einer sehr leistungsfähigen Flüssigneon-Kryopumpe bepumpt wurde. Die so erhaltenen HPM-Spektren zeigen für jede Masse die Zählrate aller Ionen, die mindestens diese Masse haben. Dies hat eine hohe Empfindlichkeit über einen großen Massenbereich (bis 1600 amu) zur Folge und erlaubt die Detektion von vielen verschiedenen schweren Ionen jeweils geringer Anzahl. Durch einen in Flugrichtung zeigenden beheizten Einlass in der Decke des Flugzeugs strömt Umgebungsluft in eine Edelstahlleitung, die möglichst kurz gehalten werden muss, um Verluste an der Rohrwand zu minimieren. Durch eine Einlassöffnung gelangt ein kleiner Teil des Luftstroms in das Hochvakuum des Spektrometerraums, wo die natürlichen Ionen durch das Massenspektrometer gefiltert und mittels eines Channeltrons nachgewiesen werden. Der übrige Luftstrom wird zusammen mit dem Pumpenabgas am Boden des Flugzeugs ins Freie geleitet.

CIMS (chemical ionization mass spectrometer). Die Spurengase SO_2 , Aceton, Acetonitril und Methanol wurden mittels chemischer Ionisations-Massenspektrometrie gemessen. Eine Gasentladungsenquelle liefert entweder CO_3^- -Ionen, die mit SO_2 zu SO_5^- reagieren, oder H_3O^+ -Ionen, die die organischen Verbindungen protonieren. 2001 wurde ein Linear-Quadrupolmassenspektrometer (LQ-CIMS) verwendet. Für Messungen von Aceton, Acetonitril und Methanol wurden durch aktives Bepumpen der Strömungsrohrdruck von ~40 hPa auf ~20 hPa reduziert und so die Querempfindlichkeiten mit dem Wasserdampfpartialdruck möglichst gering gehalten. Eine ausführliche Diskussion dieser Querempfindlichkeiten findet sich in der Dissertation von H. Aufmhoff. Eine Permeationsquelle ermöglichte Eichungen während der Flüge für SO_2 , Aceton und Methanol. Nacheichungen im Labor ergaben Nachweisgrenzen von <0.5 ppb. Bei den zusätzlichen Messungen 2004 im Rahmen der ITOP-Kampagne wurde ein von unserer Gruppe umgebautes, hochempfindliches und schnelles Ionenfallen-Massenspektrometer (IT-CIMS) für Schwefeldioxid-Messungen verwendet. Der Einlass zum Strömungsrohrreaktor wurde mit einer kritischen Düse und einem Magnetventil ausgestattet, um Druck (70 hPa) und Gasfluss (8,84 slpm) durch aktives Pumpen stabil halten zu können. Für kontinuierliche Eichungen während der Flüge wurde isotopisch markiertes Schwefeldioxid ($^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$) in Gasflaschen verwendet, das in definierter Menge am Beginn des Strömungsrohrs eingelassen wurde. Außerdem konnte der Wasserdampfgehalt im Strömungsrohrreaktor nachgewiesen werden.

ESP (electrostatic probe). 2001 wurde die Gesamtionenkonzentration in der Atmosphäre mit elektrostatischen Sonden gemessen, von denen eine außen am Flugzeug angebracht und die zweite ins LIOMAS-Strömungsrohr hinter der Einlassöffnung zum Spektrometerraum eingebaut war.

II.1.2 Messungen in der freien Atmosphäre

Ionen. Die Ionenmessungen vom November 2001 wurden im Hinblick auf das Ionenwachstumsverhalten im Zusammenhang mit erhöhter Schadstoffbelastung (Indikator: CO) ausgewertet. Dabei wurde eine deutliche Korrelation zwischen Schadstoffbelastung und Häufigkeit großer Ionen entdeckt. Das Ionenwachstumsverhalten großer positiver und negativer Ionen konnte mit Hilfe kinetischer Wachstumsmodelle gut erklärt werden. Wachstumsfaktoren für verschiedene Ionenmassen wurden empirisch gewonnen und mit Daten verschiedener Messflüge verglichen. **Abbildung 1** zeigt Ionenmassenverteilungen, die mit Hilfe der empirisch gewonnen Wachstumsfaktoren berechnet wurden und vergleicht diese mit gemessenen Ionenmassenverteilungen.

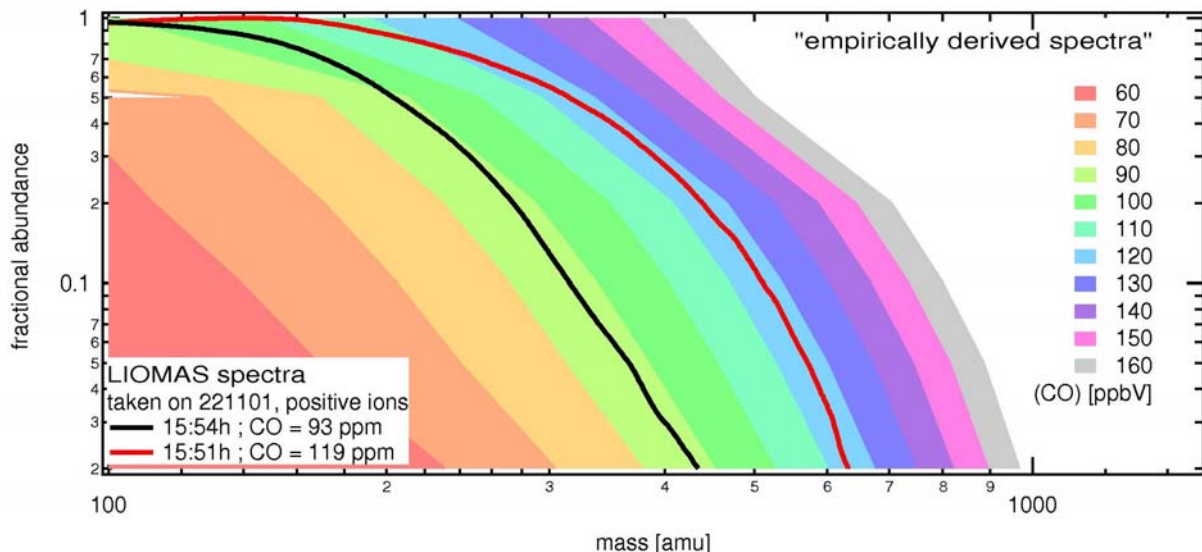


Abbildung 1: Ionenmassenverteilungen in Abhängigkeit der CO-Konzentration. Die farbigen Flächen zeigen Verteilungen, die mit Hilfe von Wachstumsfaktoren berechnet wurden. Die Linien zeigen gemessene Verteilungen vom 22.11.01.

Die im Juli 2003 gemessenen Massenverteilungen kleiner, mittlerer und schwerer Ionen zeigen eine ähnliche Charakteristik wie die im November 2001 gefundenen; **Abbildung 2** gibt ein Beispiel. Mit Hilfe eines verbesserten Modells wurde das Wachstum negativer und positiver Ionen durch Anlagerung kondensierbarer Gase wie H_2SO_4 , die in verschmutzten Luftmassen häufiger sein sollten, angenähert. Die so aus den Massenspektren gasförmiger negativer Ionen des Flugs am 09.07.03 abgeleitete Konzentration kondensierbarer Gase ist in **Abbildung 3** zu sehen. Die Bildung von H_2SO_4 erfolgt über einen Reaktionsmechanismus, dessen erster und geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Reaktion von SO_2 mit OH ist. Entstandene H_2SO_4 kann an bereits existierende Aerosolpartikel ankondensieren oder aber nukleieren. Bei der Nukleation bildet H_2SO_4 Cluster zusammen mit natürlichen gasförmigen Molekülonen und Wassermolekülen. Die Stabilität und Zusammensetzung derartiger Cluster wurden in Laborexperimenten untersucht, die auch H_2SO_4 aufgrund ihrer hohen Acidität als Hauptkomponente bei der Ioneninduzierten Nukleation identifizierten. Gemessene H_2SO_4 -Konzentrationen bei Tag liegen $<3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-3}$ [Möhler and Arnold 1992]. Diese relativ niedrige H_2SO_4 -Konzentration in der oberen Troposphäre wird von den vorliegenden Daten bestätigt. In Simulationsrechnungen wurde die Ioneninduzierte mit der homogenen Nukleation verglichen, **Abbildung 4**; die Ergebnisse zeigen, dass Ioneninduzierte Nukleation in der oberen Troposphäre stattfindet und in relativ sauberen Luftmassen überwiegt, während in stärker verschmutzten Luftmassen homogene Nukleation eine größere Rolle spielt. Ein Modell der kinetisch limitierten Nukleation wird in [Eichkorn et al., 2002] beschrieben. Die Bildung stabiler Wolkenkondensationskeime durch H_2SO_4 -Aufnahme wurde in [Laaksonen et al., 2000] untersucht.

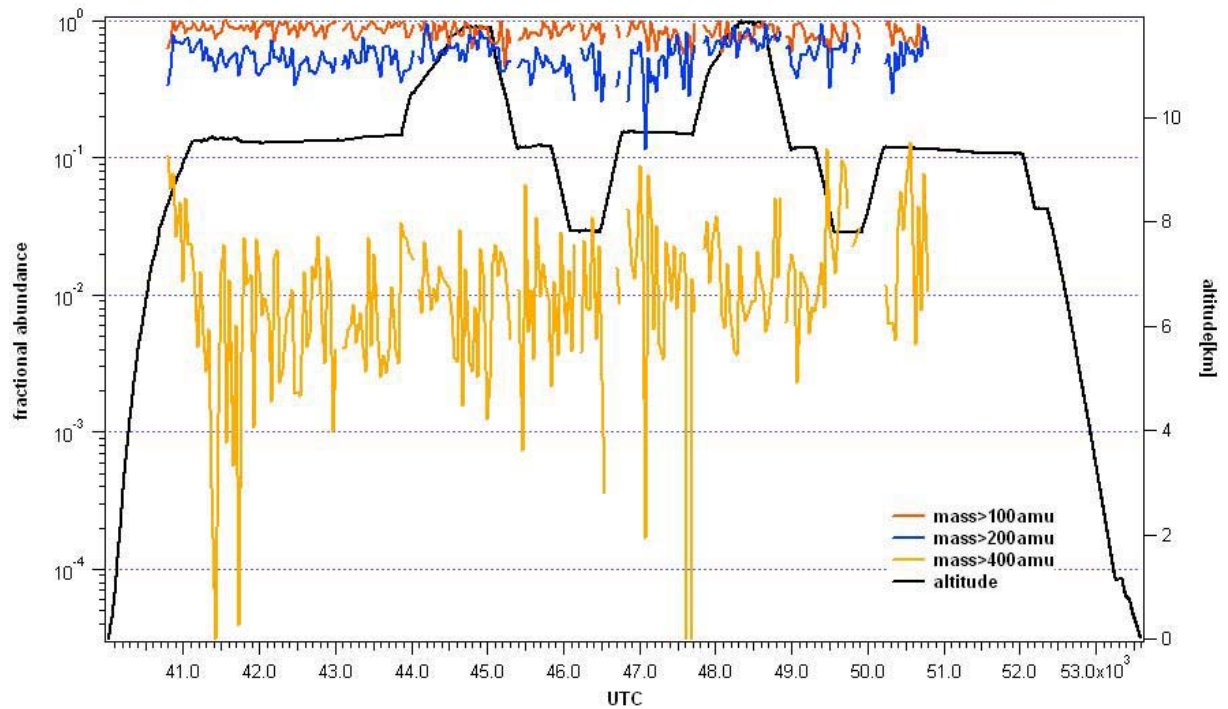


Abbildung 2: Massenverteilung von kleinen, mittleren und schweren Ionen (farbig) gegen die Zeit (UTC) zusammen mit dem Höhenprofil des Flugs vom 09.07.03.

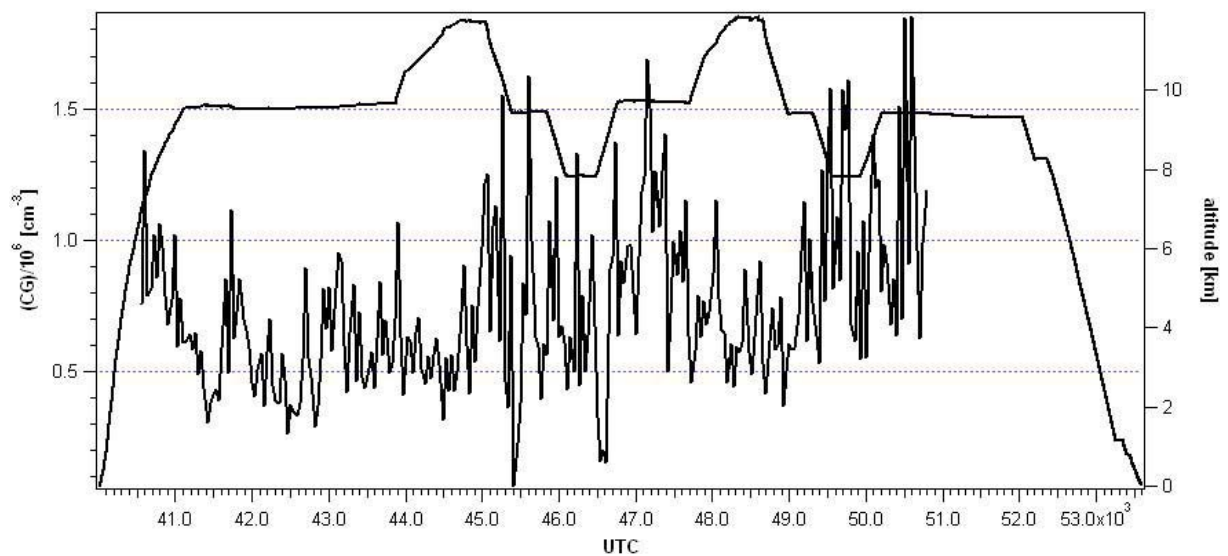


Abbildung 3: Konzentration kondensierbarer Gase, abgeleitet aus Massenspektren von negativen gasförmigen Ionen gegen die Zeit des Flugs vom 09.07.03.

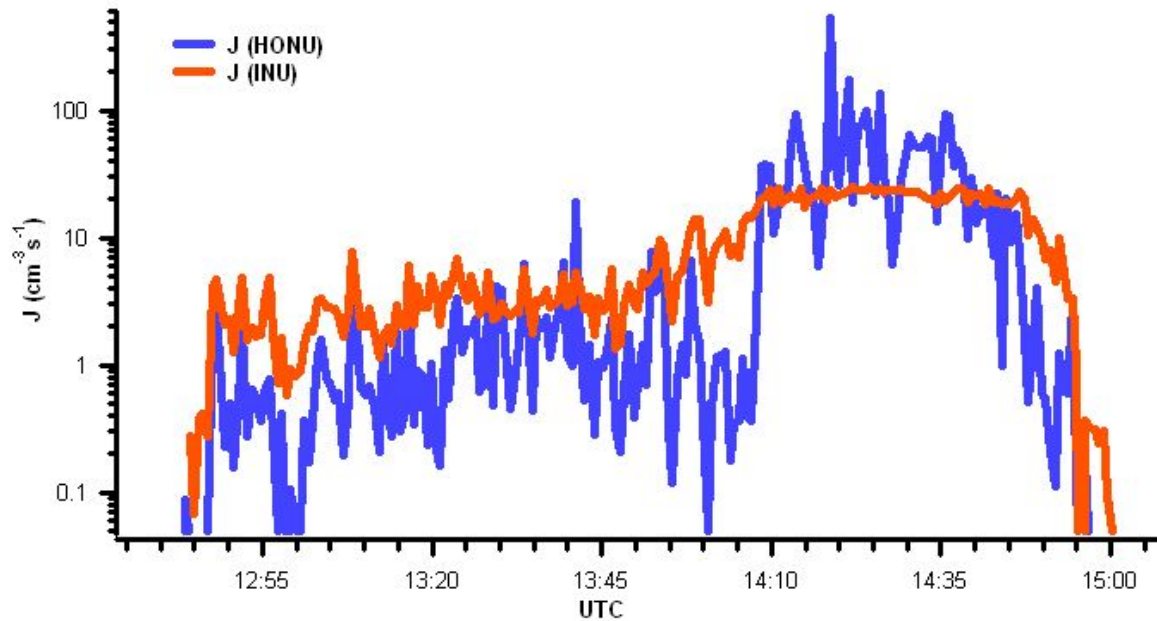


Abbildung 4: Berechnete Nukleationsraten für homogene (HONU) und ioneninduzierte (INU) Nukleation in der oberen Troposphäre für einen Flug im November 2001; zwischen 12:45 und 14:00 wurden relativ saubere und zwischen 14:00 und 14:50 stärker verschmutzte Luftmassen durchflogen.

Spurengase. Im November 2001 wurden einige verschmutzte Luftmassen aus Nordamerika in der freien Troposphäre über Europa untersucht. Dies wurde ermöglicht durch das Partikel-Dispersionsmodell FLEXPART (TU München, Freising-Weihenstephan), das die Verschmutzungsereignisse vorhersagte, so dass erstmals ein Forschungsflugzeug sehr präzise in eine verschmutzte Luftschicht, die von einem anderen Kontinent stammte, geführt werden konnte. Aufgrund einer Kaltfront und einem damit verbundenem Warm-Conveyor-Belt wurde am 19.11.01 verschmutzte Luft von der Ostküste der USA über den Atlantik transportiert. Sie erreichte Europa am 22.11.01 und bewegte sich schnell von Westen (Britische Inseln) nach Osten (Polen), entsprechend der FLEXPART CO-Vorhersagen (CO wurde dabei als Tracer für verschmutzte Luftmassen verwendet). Zwischen ca. 15 und 17 Uhr wurde diese Luftmasse in ca. 6 km Höhe durchflogen, s. **Abbildung 5**. Die Acetonkonzentration erreichte dabei Spitzenwerte von 6 ppb; parallel dazu stieg auch die Schwefeldioxidkonzentration. Insgesamt korrelierten SO_2 und CO aber nicht während aller Episoden mit erhöhter CO-Konzentration. Aus den Massenspektren geht außerdem eindeutig die Anwesenheit von Methanol und Acetonitril hervor.

Die gefundenen hohen Acetonkonzentrationen lassen eine beträchtliche photochemische Bildung von Peroxyradikalen (primär CH_3O_2 , CH_3COO_2 , sekundär HO_2) in konvektiv gehobenen verschmutzten Luftmassen in der OT erwarten. Peroxyradikale reagieren mit NO zu NO_2 , dessen Photolyse O-Atome für die Ozonproduktion liefert.

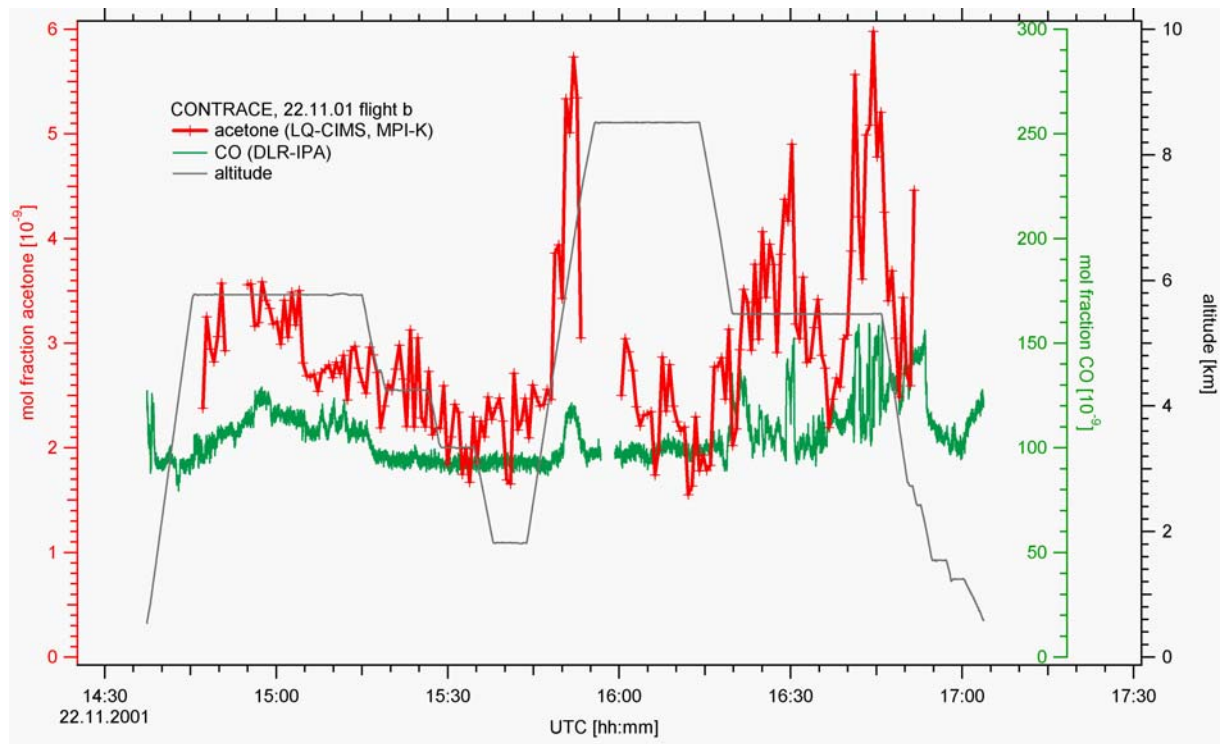


Abbildung 5: Zeitlicher Verlauf der gemessenen Konzentrationen von Aceton und CO (DLR-IPA) und Flughöhe am 22.11.01. Auf ca. 6 km Höhe wurde verschmutzte Luft aus Nordamerika vermessen.

Die während der 7 Flüge der ITOP-Kampagne registrierten Vertikalprofile von SO_2 zeigen in der planetaren Grenzschicht mit 20 bis 1400 ppt eine sehr große Variabilität. Außerhalb von aufgestiegenen verschmutzten Luftmassen folgten im Mittel etwa 60 ppt in der freien Troposphäre und ein Rückgang auf etwa 40 ppt in der Tropopause und unteren Stratosphäre.

Während dieser Kampagne gelang es, in der untersten Stratosphäre eine verschmutzte Luftmasse zu messen, die über dem Osten der USA aus der planetaren Grenzschicht konvektiv aufgestiegen und binnen 9 Tagen nach Europa gewandert war. Nach dem schnellen Aufstieg in die Stratosphäre wurde trockene und ozonreiche Stratosphärenluft in die SO_2 - und H_2O -reiche Luftmasse eingemischt, während das Luftpaket in ca. 11 km Höhe nach Europa wanderte. Am Tag 1 zeigen Satellitenaufnahmen noch dichte Wolken; an den Tagen 5 bis 8 wanderte die Luftmasse auf hohen geographischen Breiten, wo nur wenig OH gebildet wird, sodass an allen diesen Tagen nur wenig SO_2 in H_2SO_4 umgewandelt wurde. Wie in **Abbildung 6** zu sehen, stiegen die SO_2 -, NO_y - und O_3 -Konzentrationen (auf bis zu 240 ppt, 3400 ppt bzw. 400 ppb), wie auch das Verhältnis der Partikelzahlen N_4/N_{13} (auf bis zu 4) beim Durchfliegen (Flughöhe >10,5 km) der Luftmasse deutlich an, während die H_2O -Konzentration von ~120 ppm auf Werte zwischen 6 und 50 ppm abnahm. Der Anstieg der SO_2 -Werte über der hier bei etwa 10,5 km Höhe liegenden Tropopause steht im Gegensatz zu der in sauberer Luft beobachteten Abnahme, die durch verlangsamten Vertikaltransport und verstärkten Abbau durch Reaktion mit OH zustande kommt [Möhler and Arnold 1992]. Die über der Tropopause gemessenen H_2O -Konzentrationen sind für die unterste Stratosphäre relativ hoch (normale Werte bei 4 ppm). Auch die vom DLR-IPA gemessenen CO-Konzentrationen von bis zu 93 ppb sind deutlich höher als die für die unterste Stratosphäre typischen ca. 60 ppb. Die gute Korrelation zwischen SO_2 und NO_y sowie die nur mäßig erhöhte CO-Konzentration weisen auf Kraftwerke und Straßenverkehr als Verschmutzungsquellen hin und bestätigen so den aus den Trajektorienrechnungen bestimmten Ort der konvektiven Hebung.

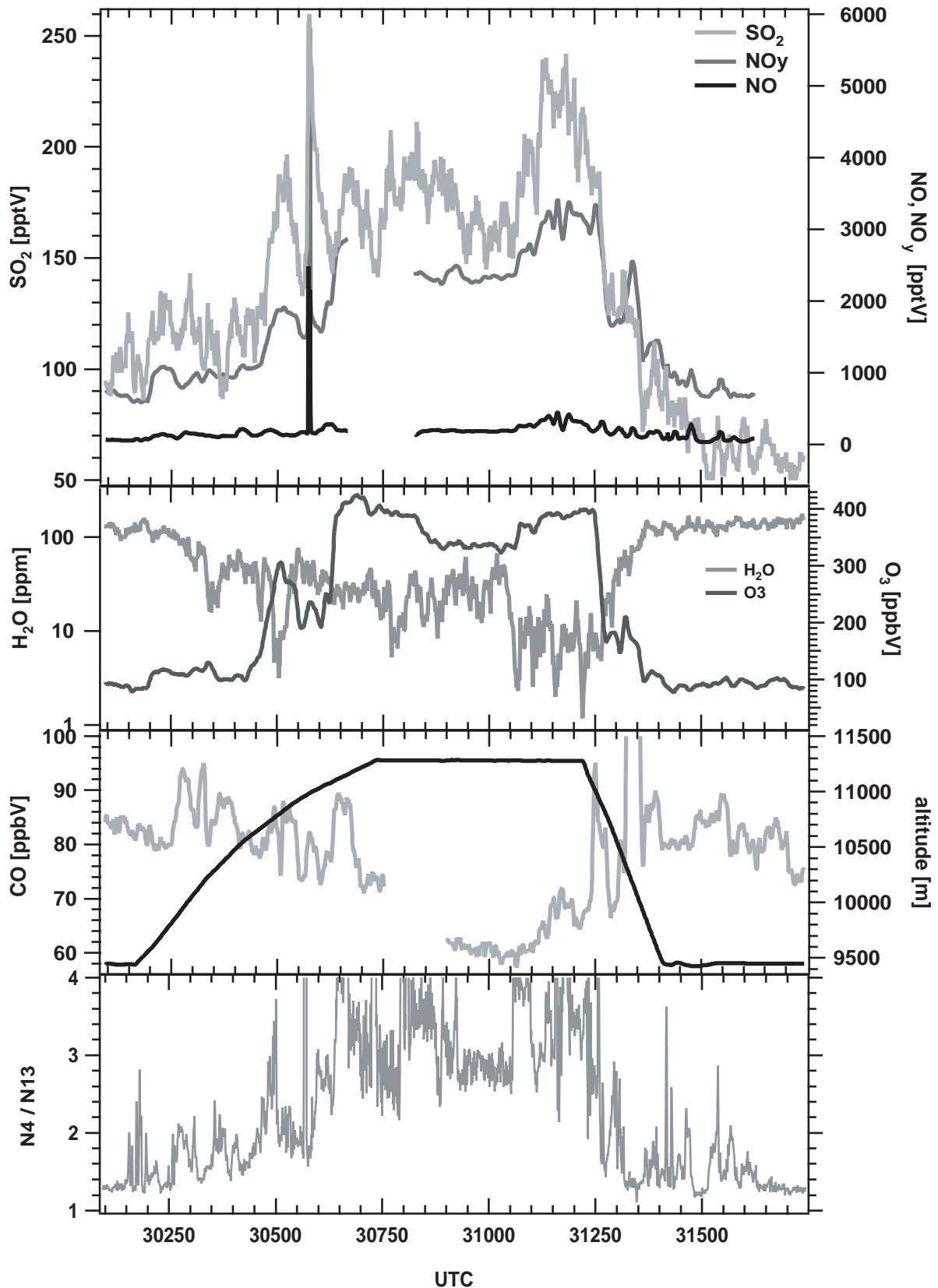


Abbildung 6: Zeitlicher Verlauf a) der SO₂-, NO_y- und NO-Konzentrationen (die scharfen Spitzen bei ~30580 s UTC stammen von der Abgasfahne eines Flugzeugs), b) der H₂O- und O₃-Konzentrationen c) der CO-Konzentration und der Flughöhe und d) des Partikelzahlverhältnisses N₄/N₁₃ von Teilchen mit Durchmessern ≥ 4 bzw. ≥ 13 nm am 13.07.04. NO_y, NO, CO, und N₄/N₁₃ wurden vom DLR-IPA gemessen.

Der relativ hohe Anteil an Partikeln mit Durchmessern zwischen 4 und 13 nm, die auf Grund ihrer geringen Größe eher kurzlebig sind, zeigt Partikelneubildung in dieser Luftmasse während ihres Aufenthalts in der untersten Stratosphäre. Der beobachtete Anstieg des Partikelzahlverhältnisses N_4/N_{13} mit der SO_2 -Konzentration (ab ~ 120 ppt) legt es nahe, dass die Partikelneubildung über Nukleation und Kondensation von aus SO_2 gebildeter gasförmiger Schwefelsäure und Wasser sowie anschließender Koagulation erfolgt. Dies wurde mittels eines Modells der binären Nukleation näher betrachtet, das, ausgehend von den Messwerten für Temperatur, SO_2 - und H_2O -Konzentration, die OH-induzierte (photochemische) Bildung von H_2SO_4 aus SO_2 , die binäre homogene Nukleation, sowie Wachstum durch Kondensation und Koagulation berechnet. Unter der Annahme, dass die Luftmasse ab Tag 9 (dem Mess-tag) in der unteren Stratosphäre auf etwa $45^\circ N$ wandert, wurden die Partikelzahlen N_4 bis N_{50} für 20 Tage berechnet. An Tag 20 sind $\sim 73\%$ des anfänglich vorhandenen SO_2 in H_2SO_4 umgewandelt, wovon $\sim 9\%$ in frisch gebildeten Partikeln vorliegen, und N_{40} hat sein Maximum von 200 cm^{-3} erreicht. Die Partikel mit Durchmessern ≥ 40 nm können nach ihrer Rückkehr in die Troposphäre zu Wolkenkondensationskeimen werden. Das an Tag 9 gemessene Verhältnis $N_4/N_{13} \approx 4$ ergibt sich auch aus den Modellrechnungen. Dies bestätigt, dass binäre Nukleation von H_2SO_4 und H_2O tatsächlich zur Partikelneubildung in der untersten Stratosphäre beiträgt.

II.2 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse

Bei den im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Messflügen gelang es, über Nordamerika konvektiv aufgestiegene verschmutzte Luftmassen sowohl in der oberen Troposphäre als auch in der untersten Stratosphäre über Europa zu durchfliegen und dabei eine Reihe von Spurenstoffen zu messen.

Die Messungen natürlicher atmosphärischer Ionen zeigen eine deutliche Korrelation zwischen Schadstoffbelastung (angezeigt durch CO) und Häufigkeit großer Ionen. Mit Hilfe eines Modells wurde das Wachstum negativer und positiver Ionen durch Anlagerung kondensierbarer Gase wie H_2SO_4 , die in verschmutzten Luftmassen häufiger sein sollten, angenähert, und daraus die Konzentration kondensierbarer Gase abgeleitet. Es ergaben sich Werte im Bereich früher gemessener H_2SO_4 -Konzentrationen. Simulationsrechnungen zeigen, dass ioneninduzierte Nukleation in der oberen Troposphäre stattfindet und in relativ sauberen Luftmassen überwiegt, während in stärker verschmutzten Luftmassen homogene Nukleation eine größere Rolle spielt.

In verschmutzten Luftmassen in der oberen Troposphäre wurden im Herbst 2001 signifikant erhöhte Konzentrationen von Schwefeldioxid und Aceton festgestellt. Die hohen Acetonkonzentrationen implizieren eine beträchtliche Bildung von Peroxyradikalen und damit Ozon, das in der OT als Treibhausgas wirkt. Im Sommer 2004 stiegen beim Durchfliegen (Flughöhe $>10,5$ km) einer verschmutzten stratosphärischen Luftmasse die SO_2 -, NO_y - und O_3 -Konzentrationen, wie auch das Verhältnis der Partikelzahlen N_4/N_{13} deutlich, sowie die CO-Konzentration mäßig an, während die H_2O -Konzentration auf immer noch relativ hohe Werte abnahm. Der beobachtete Anstieg des Partikelzahlverhältnisses N_4/N_{13} mit der SO_2 -Konzentration legt es nahe, dass die Partikelneubildung in der Stratosphäre über homogene Nukleation und Kondensation von aus SO_2 gebildeter gasförmiger Schwefelsäure und Wasser sowie anschließender Koagulation erfolgt.

Zukünftige Messungen zum konvektiven Eintrag von Schadstoffen in die OT/US sollten auch auf die Tropen ausgedehnt werden. In den Tropen ist die hochreichende Konvektion stärker; außerdem ist der Transport aus der US in die mittlere Stratosphäre auf Grund der großräumigen stratosphärischen Zirkulation stärker ausgeprägt. Flugzeugmesskampagnen in den Tropen sind in enger Zusammenarbeit mit dem DLR geplant.

II.3 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Außer den Ergebnissen der Partner im Verbund CONTRACE und der weiteren kooperierenden Institute sind uns keine Untersuchungen bekannt, die direkt mit den im Rahmen dieses Projekts durchgeführten vergleichbar wären oder die Arbeiten beeinflusst hätten.

II.4 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse des Vorhabens

Aufmhoff, H.: Atmosphärische gasförmige Vorläufer von Aerosol und Ozon: Messungen mit CIMS-Methoden auf einem Flugzeug und am Boden. Dissertation, Heidelberg 2004.

Huntrieser, H., Heland, J., Schlager, H., Forster, C., Stohl, A., Aufmhoff, H., Arnold, F., Scheel, H.E., Campana, M., Gilge, S., Eixmann, R., Cooper, O.: Intercontinental air pollution transport from North America to Europe: Experimental evidence from airborne measurements and surface observations. *J. Geophys. Res. D* **110**, D01305 10.1029/2004JD005045 (2005).

Arnold, F., Speidel, M., Pirjola, L., Nau, R., Petzold, A., Minikin, A., Schlager, H.: Stratospheric anthropogenic SO₂ pollution and aerosol formation: aircraft measurements and model simulations. In Vorbereitung.

Speidel, M., Arnold, F., Nau, R., Schuck, T., Schlager, H., Roiger, A., Lichtenstern, M., Huntrieser, H., Stohl, A.: convective injection of SO₂-rich planetary boundary layer air into the lower stratosphere: aircraft measurements and model simulations. In Vorbereitung.

Speidel, M., Nau, R., Arnold, F., Schlager, H.: Improved SO₂ Measurements in the Troposphere and Lower Stratosphere: Deployment of a novel Aircraft-Based Ion Trap CIMS-Instrument. In Vorbereitung.

Referenzen

Eichkorn, S., Wilhelm, S., Aufmhoff, H., Wohlfrom, K.-H., Arnold, F.: Cosmic ray-induced aerosol formation: First observational evidence from aircraft-based ion mass spectrometer measurements in the upper troposphere. *Geophys. Res. Lett.* **29**, 10.29/2002GL015044 (2002).

Hanke, M., Uecker, J., Reiner, T., Arnold, F.: Atmospheric peroxy radicals: ROXMAS, a new mass-spectrometric methodology for speciated measurements of HO₂ and ΣRO₂ and first results. *Int. J. Mass Spectrom.* **213**, 91-99 (2002).

Laaksonen, A., Pirjola, L., Kulmala, M., Wohlfrom, K.-H., Arnold, F., Raes, F.: Upper tropospheric SO₂ conversion into sulfuric acid aerosols and cloud condensation nuclei. *J. Geophys. Res.* **105**, 1459-1469 (2000).

Möhler, O. and Arnold, F.: Gaseous sulfuric acid and sulfur dioxide measurements in the arctic troposphere and lower stratosphere: Implications for hydroxyl radical abundances. *Geophys. Res. Lett.* **19**, 1763-1766 (1992) and *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 280-283 (1992).

Reiner, T., Hanke, M. and Arnold, F.: Aircraft-borne measurements of peroxy radicals in the middle troposphere. *Geophys. Res. Lett.* **25**, 47-50 (1998).

Anlage

III Erfolgskontrollbericht

III.1 Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen des AFO2000-Programms

Das Vorhaben bezog sich auf das Forschungsziel A "Verbesserung des Systemverständnisses der Atmosphäre" des AFO2000-Programms, und zwar auf die Unterpunkte:

- Vertikaltransport in der Troposphäre: Wechselwirkungen mit Energie-, Wasser- und Spurenstoffkreisläufen:
 - wolkenbedingte und großräumige Konvektion als Träger des Vertikaltransports bis in die obere Troposphäre.
- Physikalische und chemische Prozesse in der oberen Troposphäre und mittleren Atmosphäre sowie deren Wechselwirkung mit Spurenstoffkreisläufen und Klimaänderungen:
 - Untersuchungen zur Konzentrationsverteilung einer Reihe von Spurenstoffen im Bereich der oberen Troposphäre/unteren Stratosphäre (insbesondere H_2O , O_3 , NO_y , CO und Aerosole) sowie deren Veränderungen.

Bei den im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Messflügen gelang es, über Nordamerika konvektiv aufgestiegene verschmutzte Luftmassen sowohl in der oberen Troposphäre als auch in der untersten Stratosphäre über Europa zu durchfliegen und dabei eine Reihe von Spurenstoffen (große natürliche Ionen und Spurengase, insbesondere Schwefeldioxid und Aceton) zu messen. Daraus ergeben sich Rückschlüsse auf die Aerosol- und Ozonbildung in diesen Luftmassen.

III.2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens, erreichte Nebenergebnisse und gesammelte wesentliche Erfahrungen

Die Messungen natürlicher atmosphärischer Ionen zeigen eine deutliche Korrelation zwischen Schadstoffbelastung (angezeigt durch CO) und Häufigkeit großer Ionen. Mit Hilfe eines Modells wurde das Wachstum negativer und positiver Ionen durch Anlagerung kondensierbarer Gase wie H_2SO_4 , die in verschmutzten Luftmassen häufiger sein sollten, angenähert, und daraus die Konzentration kondensierbarer Gase abgeleitet. Es ergaben sich Werte im Bereich früher gemessener H_2SO_4 -Konzentrationen. Simulationsrechnungen zeigen, dass ioneninduzierte Nukleation in der oberen Troposphäre stattfindet und in relativ sauberen Luftmassen überwiegt, während in stärker verschmutzten Luftmassen homogene Nukleation eine größere Rolle spielt.

In verschmutzten Luftmassen in der oberen Troposphäre wurden im Herbst 2001 signifikant erhöhte Konzentrationen von Schwefeldioxid und Aceton festgestellt. Die hohen Acetonkonzentrationen implizieren eine beträchtliche Bildung von Peroxyradikalen und damit Ozon, das in der OT als Treibhausgas wirkt. Im Sommer 2004 stiegen beim Durchfliegen (Flughöhe $>10,5$ km) einer verschmutzten stratosphärischen Luftmasse die SO_2 -, NO_y - und O_3 -Konzentrationen, wie auch das Verhältnis der Partikelzahlen N_4/N_{13} deutlich, sowie die CO -Konzentration mäßig an, während die H_2O -Konzentration auf immer noch relativ hohe Werte abnahm. Der beobachtete Anstieg des Partikelzahlverhältnisses N_4/N_{13} mit der SO_2 -Konzentration legt es nahe, dass die Partikelneubildung in der Stratosphäre über homogene Nukleation und Kondensation von aus SO_2 gebildeter gasförmiger Schwefelsäure und Wasser sowie anschließender Koagulation erfolgt.

III.3 Fortschreibung des Verwertungsplans

III.3.1 Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte, die vom Zuwendungsempfänger gemacht oder in Anspruch genommen wurden, sowie deren standortbezogene Verwertung (Lizenzen) und erkennbare weitere Verwertungsmöglichkeiten

Bei dem Vorhaben handelt es sich um reine Grundlagenforschung. Es war und ist nicht beabsichtigt, Schutzrechte anzumelden. Es gibt auch keine Patente o.ä., die in Anspruch genommen werden könnten. Alle Ergebnisse werden bei wissenschaftlichen Konferenzen präsentiert und in Fachzeitschriften veröffentlicht (s. Punkt II.4 des Schlussberichts).

III.3.2 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont)

– entfällt –

III.3.3 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont)

– entfällt –

III.3.4 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der Ergebnisse

Zukünftige Messungen zum konvektiven Eintrag von Schadstoffen in die OT/US sollten auch auf die Tropen ausgedehnt werden. In den Tropen ist die hochreichende Konvektion stärker; außerdem ist der Transport aus der US in die mittlere Stratosphäre auf Grund der großräumigen stratosphärischen Zirkulation stärker ausgeprägt. Flugzeugmesskampagnen in den Tropen sind in enger Zusammenarbeit mit dem DLR geplant.

III.4 Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Alle im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Experimente und Modellrechnungen lieferten wissenschaftlich sinnvolle Ergebnisse und trugen somit zum Erfolg des Vorhabens bei.

III.5 Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

– entfällt –

III.6 Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung

Zunächst auf Grund technischer Probleme und dann auch wissenschaftlicher Aspekte sowie Platzmangel im Flugzeug wurde das Arbeitsprogramm umgestellt, so dass bei beiden Messkampagnen große natürliche Ionen statt Peroxyradikale gemessen wurden. Spurengasmessungen wurden bei der ersten Kampagne durchgeführt, aus Platzmangel im Flugzeug aber nicht bei der zweiten, jedoch (dank Unterstützung durch das DLR) bei einer nicht zu CONTRACE gehörenden Kampagne (ITOP) mit sehr ähnlicher Zielsetzung. Wegen anderweitiger Flugzeugbelegung musste die zweite Messkampagne um 1 Jahr verschoben und dazu die Laufzeit des Vorhabens um 6 Monate verlängert werden. Mittelumwidmungen waren nicht erforderlich.