

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 ankondensieren 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.

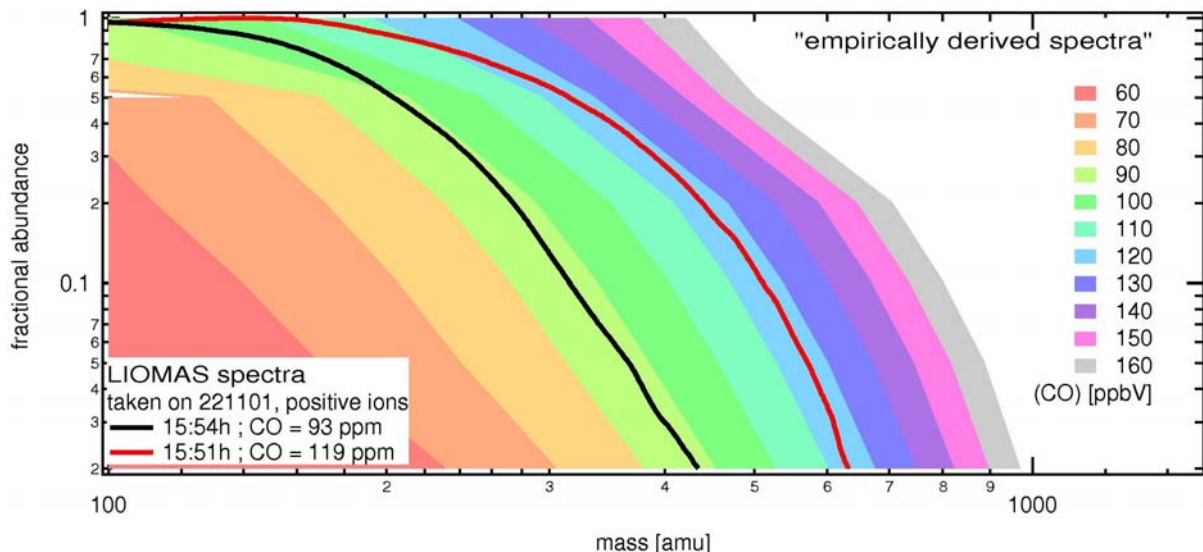


Abbildung 1: Ionenmassenverteilungen in Abhängigkeit der CO-Konzentration. Die farbigen Flächen zeigen Verteilungen, die mit Hilfe von Wachstumsfaktoren berechnet wurden. Die Linien zeigen gemessene Verteilungen vom 22.11.01.

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.