

Messungen von salpetriger Säure und Eispartikeln im Nachlauf von Flugzeugen

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Philipp Jeßberger
geboren in Schweinfurt

Mainz, den 13. Juni 2013

Mündliche Prüfung: 01. Oktober 2013

Angefertigt am Institut für Physik der Atmosphäre, DLR Oberpfaffenhofen

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war der Aufbau und Einsatz des Atmosphärischen chemischen Ionisations-Massenspektrometers AIMS für boden- und flugzeuggetragene Messungen von salpetriger Säure (HONO). Für das Massenspektrometer wurden eine mit Gleichspannung betriebene Gasentladungsionenquelle und ein spezielles Druckregelventil entwickelt. Während der Instrumentenvergleichskampagne FIONA (Formal Intercomparisons of Observations of Nitrous Acid) an einer Atmosphären-Simulationskammer in Valencia (Spanien) wurde AIMS für HONO kalibriert und erstmals eingesetzt. In verschiedenen Experimenten wurden HONO Mischungsverhältnisse zwischen $100 \text{ pmol mol}^{-1}$ und 25 nmol mol^{-1} erzeugt und mit AIMS interferenzfrei gemessen. Innerhalb der Messunsicherheit von $\pm 20\%$ stimmen die massenspektrometrischen Messungen gut mit den Methoden der Differenziellen Optischen Absorptions-Spektrometrie und der Long Path Absorption Photometrie überein. Die Massenspektrometrie kann somit zum schnellen und sensitiven Nachweis von HONO in verschmutzter Stadtluft und in Abgasfahnen genutzt werden.

Erste flugzeuggetragene Messungen von HONO mit AIMS wurden 2011 bei der Messkampagne CONCERT (Contrail and Cirrus Experiment) auf dem DLR Forschungsflugzeug Falcon durchgeführt. Hierbei konnte eine Nachweisgrenze von $< 10 \text{ pmol mol}^{-1}$ (3σ , 1s) erreicht werden. Bei Verfolgungsflügen wurden im jungen Abgasstrahl von Passagierflugzeugen molare HONO zu Stickoxid-Verhältnisse (HONO/NO) von 2.0 bis 2.5% gemessen. HONO wird im Triebwerk durch die Reaktion von NO mit OH gebildet. Ein gemessener abnehmender Trend der HONO/NO Verhältnisse mit zunehmendem Stickoxid-Emissionsindex wurde bestätigt und weist auf eine OH Limitierung im jungen Abgasstrahl hin.

Neben den massenspektrometrischen Messungen wurden Flugzeugmessungen der Partikelsonde Forward Scattering Spectrometer Probe FSSP-300 in jungen Kondensstreifen ausgewertet und analysiert. Aus den gemessenen Partikelgrößenverteilungen wurden Extinktions- und optische Tiefe-Verteilungen abgeleitet und für die Untersuchung verschiedener wissenschaftlicher Fragestellungen, z.B. bezüglich der Partikelform in jungen Kondensstreifen und ihrer Klimawirkung, zur Verfügung gestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss des Flugzeug- und Triebwerktyps auf mikrophysikalische und optische Eigenschaften von Kondensstreifen untersucht. Unter ähnlichen meteorologischen Bedingungen bezüglich Feuchte, Temperatur und stabiler thermischer Schichtung wurden 2 Minuten alte Kondensstreifen der Passagierflugzeuge vom Typ A319-111, A340-311 und A380-841 verglichen. Im Rahmen der Messunsicherheit wurde keine Änderung des Effektivdurchmessers der Partikelgrößenverteilungen gefunden. Hingegen nehmen mit zunehmendem Flugzeuggewicht die Partikelanzahldichte (162 bis 235 cm^{-3}), die Extinktion (2.1 bis 3.2 km^{-1}), die Absinktiefe des Kondensstreifens (120 bis 290 m) und somit die optische Tiefe der Kondensstreifen (0.25 bis 0.94) zu. Der gemessene Trend wurde durch Vergleich mit zwei unabhängigen Kondensstreifen-Modellen bestätigt. Mit den Messungen wurde eine lineare Abhängigkeit der totalen Extinktion (Extinktion mal Querschnittsfläche des Kondensstreifens) vom Treibstoffverbrauch pro Flugstrecke gefunden und bestätigt.

Abstract

The Atmospheric chemical Ionization Mass Spectrometer (AIMS) was developed for ground based and airborne detection of nitrous acid (HONO). A high voltage gas discharge ion source and a pressure controlling valve were designed and constructed. The instrument was calibrated for HONO in the laboratory. Interferences with respect to water vapor, ozone, and nitric oxide were tested. The AIMS instrument was tested during the instrument intercomparison campaign FIONA (Formal Intercomparisons of Observations of Nitrous Acid) in Valencia (Spain). In the atmospheric simulation chamber different polluted situations with HONO mixing ratios between $100 \text{ pmol mol}^{-1}$ and 25 nmol mol^{-1} were provided. Within the experimental uncertainty of $\pm 20\%$ the mass spectrometric measurements compared well with other methods such as the Differential Optical Absorption technique and the Long Path Absorption Photometric technique. The mass spectrometry proved to be a sensitive and fast method for the detection of HONO in urban plumes or in combustion plumes.

First airborne measurements with AIMS were performed during the Contrail and Cirrus experiment CONCERT with the DLR research aircraft Falcon in 2011. A detection limit for HONO of $< 10 \text{ pmol mol}^{-1}$ (3σ , 1s) was derived. Molar HONO to nitric oxide (HONO/NO) ratios of 2.0 to 2.5% were detected in young exhaust plumes from passenger aircraft. HONO is produced in the engine by the reaction of NO with OH. The observed decrease in the HONO/NO ratio with increasing NO emission indices suggests an OH limitation in the young exhaust plume. OH emission indices of 0.10 to 0.13 g kg^{-1} were derived.

In addition to the mass spectrometric measurements, contrail observations with the forward scattering spectrometer probe FSSP-300 onboard the DLR research aircraft Falcon were evaluated. Extinction and optical depths distributions in young contrails were derived from the particle size distribution in order to analyze the particle shape and the climate impact from young contrails. Within this work the effect of the aircraft and engine type on microphysical and optical contrail properties is investigated. 2 min old contrails from an A319-111, an A340-311 and an A380-841 aircraft were intercompared under similar meteorological conditions in terms of relative humidity, temperature and thermal stratification. The effective diameters of the particle size distributions of the three contrails are similar within the experimental uncertainties. In contrast, the particle number density (162 to 235 cm^{-3}), the extinction (2.1 to 3.2 km^{-1}), the contrail depths (120 to 290 m) and therefore the optical depths (0.25 to 0.94) increase with enhanced aircraft weight. This trend is generally confirmed by model results from two different contrail models. Theoretical considerations provide a base for the observed linear dependence of the total extinction (extinction times contrail cross section) on fuel consumption per flight distance.

1. Einleitung	1
2. Flugverkehrsemissionen und Prozesse im Flugzeugnachlauf	7
2.1 Globale Emissionen durch den Flugverkehr	7
2.2 Dynamik im Abgasstrahl	9
2.3 Einfluss von stickoxidhaltigen Emissionen auf die Zusammensetzung der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre	13
2.4 Emission und Bildung von Aerosol	15
2.5 Entstehung von Kondensstreifen	17
2.5.1 Voraussetzungen zur Kondensstreifenbildung	17
2.5.2 Zeitliche Entwicklung von Kondensstreifen	19
2.5.3 Mikrophysik und optische Eigenschaften der Kondensstreifen	20
3. Messprinzip und Aufbau des Massenspektrometers AIMS	23
3.1 Messprinzip eines chemischen Ionisations-Massenspektrometers	23
3.2 Aufbau des flugzeuggetragenen Quadrupol-Massenspektrometer AIMS	26
3.2.1 Massenspektrometereinheit	27
3.2.2 Erzeugung der Eduktionen	35
3.2.3 Einlasssystem	43
3.2.4 Ausblick: Weitere Arbeiten an AIMS	46
4. HONO-Messungen an der Atmosphärensimulationskammer EUPHORE	48
4.1 Ziele der Messkampagne FIONA	48
4.1.1 Wissenschaftlicher Hintergrund: Bildung und Bedeutung von HONO	49
4.1.2 Die Messkammer EUPHORE und ihre Instrumentierung	49
4.2 Massenspektrometrische Messungen von HONO bei FIONA	52
4.2.1 Aufbau des Massenspektrometers und HONO Kalibration	52
4.2.2 HONO-Messungen mit AIMS	56
4.2.3 Überblick über alle durchgeführten Experimente	60
4.3 Zusammenfassung des Einsatzes von AIMS bei FIONA und Ausblick	62
5. In-Situ Messungen von HONO im Abgasstrahl von Flugzeugen	64
5.1 Instrumentierung bei CONCERT2011	65
5.2 Spezifikationen und Kalibration von AIMS zur Messung von HNO ₃ und HONO	67
5.2.1 Kalibrationsquelle für HNO ₃	67
5.2.2 Kalibration von HNO ₃ im Labor	68
5.2.3 Querempfindlichkeiten bei der Messung von HNO ₃ und HONO	71
5.3 Messung von HONO im Abgasstrahl von Flugzeugen	72
5.4 Ableitung von Emissionsindizes und Vergleich mit vorherigen Messungen	75
6. Einfluss des Flugzeugtyps auf die Eigenschaften junger Kondensstreifen	79
6.1 Messungen im Rahmen der Kampagne CONCERT2008	79

6.2	Messinstrumentierung	80
6.2.1	Forward Scattering Spectrometer Probe (FSSP-300).....	81
6.2.2	Polarnephelometer	84
6.2.3	Hygrometer	84
6.3	Bestimmung optischer und mikrophysikalischer Eigenschaften der Kondensstreifen ..	85
6.3.1	Meteorologische Situation und Selektion von Kondensstreifen.....	85
6.3.2	Vergleich der mikrophysikalischen Eigenschaften der Kondensstreifen verschiedener Flugzeugtypen	88
6.3.3	Verteilung der Extinktion und optischen Tiefe in Kondensstreifen	93
6.4	Modellierung der A319 und A380 Kondensstreifen mit EULAG-LCM und CoCiP.....	95
6.4.1	Modellierung mit dem EULAG-LCM-Modellsystem.....	95
6.4.2	Entwicklung der Kondensstreifen unter identischen meteorologischen Bedingungen	98
6.4.3	Das parametrisierte Kondensstreifenmodell CoCiP	99
6.5	Herleitung der Abhängigkeit der totalen Extinktion vom Treibstoffverbrauch	101
6.6	Messung der totalen Extinktion <i>EA</i>	103
6.7	Diskussion	106
7.	Zusammenfassung und Ausblick	109
	Symbolverzeichnis	113
	Abkürzungsverzeichnis.....	115
	Abbildungsverzeichnis	117
	Literaturverzeichnis.....	120

1. Einleitung

In den letzten Jahrzehnten ist eine globale Erwärmung als Begleiterscheinung der zunehmenden weltweiten Industrialisierung zu beobachten (Trenberth et al., 2007). CO₂-Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe stellen dabei einen signifikanten Einfluss des Menschen auf den Klimawandel dar. Etwa ein Fünftel dieser Emissionen stammen derzeit aus dem Transportsektor (Sausen et al., 2012). Die Wachstumsraten der geflogenen Passagierkilometer von 6.23% pro Jahr im Zeitraum von 1972-2007 (Lee et al., 2010) liegen höher als die Wachstumsraten der meisten anderen Industriesektoren (Eyring et al., 2005). Daher ist eine Zunahme des Beitrags des Luftverkehrs zu den anthropogenen Emissionen zu erwarten. Dies kann nicht vollständig durch effizienzsteigernde Maßnahmen kompensiert werden. In Klimaschutzvereinbarungen wie dem Kyoto-Protokoll 1997 wurde ein Rückgang der klimarelevanten Treibhausgase bis 2020 um 12.5% gegenüber dem Niveau von 1990 vereinbart. Der Einfluss des internationalen Luftverkehrs wurde hierbei explizit herausgenommen (Green, 2005). Die Auswirkungen durch Flugzeugemissionen sowohl in Flughafennähe (Green, 2002) als auch ihre Klimaeffekte betreffend (Green, 2005) können zum Beispiel durch ein verändertes Flugzeugdesign minimiert werden. Auch der Betrieb der Flugzeuge wirkt sich durch die Fluggeschwindigkeit oder die Wahl der Reise Flughöhe auf den Klimaeinfluss des Flugverkehrs aus (Fromming et al., 2012).

Im Jahr 2005 wurden insgesamt 230 Tg Kerosin durch den Flugverkehr verbrannt (Voigt et al., 2012). Der Flugverkehr emittiert die dabei entstehenden Spurenstoffe direkt in die Troposphäre und die untere Stratosphäre. Die Flugzeugemissionen setzen sich aus Spurengasen wie CO₂, H₂O, NO_x (NO_x = NO+NO₂), CO und SO₂ und verschiedenen Aerosolen zusammen. Das Spurengas CO₂ absorbiert und streut aufgrund seiner Absorptionsbanden im infraroten Bereich einen Teil der terrestrischen Strahlung und ist somit ein wichtiges Treibhausgas. Die gesamte Flugzeugflotte emittierte im Jahr 2005 730 Tg des Spurengases CO₂ und trug somit mit 2.2% zur gesamten anthropogenen CO₂-Emission bei (Voigt et al., 2012). Die von den Flugzeugen emittierten 283 Tg H₂O sind im Vergleich zu dem in der Atmosphäre vorhandenen Wasserdampf zwar gering, führen aber in Kombination mit den vom Flugzeug emittierten Partikeln zur Bildung von klimawirksamen Kondensstreifen. Die weiteren Emissionen aus NO_x, CO, SO₂, Rußpartikeln und flüssigem Aerosol sind von der Masse geringer, beeinflussen die Atmosphäre allerdings über verschiedene sekundäre Effekte. Beispielsweise können durch die Emission von 3 Tg NO_x die Produktion von Ozon (O₃) in der oberen Troposphäre verstärkt (Crutzen, 1979) und im Gegenzug die Konzentrationen des Spurengases Methan gesenkt werden.

Um die Beeinflussung der Zusammensetzung der oberen Atmosphäre durch die emittierten Stickoxide zu verstehen, ist sowohl die Zusammensetzung der Luftverkehrsemissionen als auch deren Prozessierung in der Atmosphäre relevant. Aus diesem Grund werden Flugzeugabgase sowohl direkt in Reise Flughöhe als auch unter kontrollierten Bedingungen am Boden ausführlich analysiert. Die chemische Entwicklung der Flugzeugabgase wurde am Boden im Abgasstrahl von Flugzeugen intensiv untersucht (Wormhoudt et al., 2007) und zeigt kritische Abhängigkeiten der chemischen Zusammensetzung der Abgase von Triebwerkstyp

und Schublevel. Weitere bodengebundene Messungen im Abgasstrahl wurden im Rahmen des NASA-Experiments AAFEX (Alternative Aviation Fuel Experiment) an Flugzeugen am Flughafen durchgeführt (Bulzan et al., 2010), mit speziellem Fokus auf die Abhängigkeiten der Emissionen vom gewählten Treibstofftyp. Eine signifikante Rolle für die chemischen Prozesse im Abgasstrahl spielt hierbei salpetrige Säure (HONO), die durch die Reaktion von NO mit OH gebildet wird. HONO ist das primäre Reservoirgas für OH in jungen Abgasfahnen (Beier und Schreier, 1994). Das OH-Radikal wird vorübergehend durch Reaktion mit Stickoxiden als HONO gebunden und durch die spätere Photolyse durch Sonnenlicht wieder freigesetzt. In Experimenten in Flughafennähe ist eine Steigerung der Reaktivität der durch die Flugzeugabgase beeinflussten Luftmassen bis zu einem Verdünnungsfaktor von 6000 mit der Außenluft messbar (Lee et al., 2011a). Speziell in Flughafennähe könnte die Änderung der Oxidationskapazität der Luftmassen durch die Bildung sekundären organischen Aerosols signifikanten Einfluss auf die Luftqualität in Flughafennähe haben (Lee et al., 2011b). Inwieweit diese Ergebnisse für HONO am Boden direkt auf die Emissionscharakteristik von Flugzeugen in Reiseflughöhe übertragbar sind, ist mangels Messungen in Reiseflughöhe bisher schwierig zu beurteilen.

Aufgrund der anderen Umgebungsbedingungen mit Unterschieden in Druck, Temperatur und somit Luftdichte sind die Durchströmung der Triebwerke beim Verbrennungsprozess sowie die Prozessierung der Abgasprodukte nach Verlassen der Brennkammer nicht ohne weiteres vergleichbar. Flugzeuggetragene in-situ-Messungen tragen zum Verständnis der Spurengaszusammensetzung im Abgasstrahl im Reiseflug bei (Arnold et al., 1992; Schulte et al., 1997) und gewähren wichtige Einblicke in die ablaufenden chemischen Prozesse in der Atmosphäre. Basierend auf diesen Messungen können die chemischen Prozesse in Flugzeugabgasstrahlen auf Reiseflughöhe mit Modellrechnungen simuliert (Tremmel et al., 1998; Kärcher, 1999) werden. Weiterhin sind Rückschlüsse auf die in der Brennkammer selbst ablaufenden Prozesse möglich. Durch die Messung der Konzentration salpetriger Säure im Abgasstrahl können Rückschlüsse auf die OH-Konzentration des Abgasstrahls und somit über die Konversion der Abgase zu sekundären Komponenten gewonnen werden (Jurkat et al., 2011). Die effektive Emission von HONO ist dabei von Triebwerkstyp und Schubeinstellung abhängig und zeigt eine abnehmende Tendenz mit steigender NO_x -Emission, was durch das begrenzte Vorhandensein von OH-Radikalen erklärt wird. Die chemische Zusammensetzung im Abgasstrahl wird durch heterogene Reaktionen auf Partikeloberflächen beeinflusst. Auf den Oberflächen von Partikeln wird NO_x unter anderem in HONO umgewandelt (Meilinger et al., 2005). Die Konversionseffizienz ist hierbei stark abhängig von den äußeren Bedingungen, der möglichen Ausbildung eines Kondensstreifens und dem atmosphärischen Hintergrund aus troposphärischen und stratosphärischen Luftmassen.

Die Eispartikel eines Kondensstreifens beeinflussen nicht nur die chemische Zusammensetzung der Flugzeugabgase sowie damit den Einfluss der Spurengase auf die Tropopausenregion, sondern stellen aufgrund ihrer optischen Eigenschaften auch selbst eine Beeinflussung des Strahlungshaushalts der Erde dar. Ein Kondensstreifen bildet sich, wenn sich Luft aus dem heißen (ca. 500 °C) Abgasstrahl mit kalter Luft aus der Umgebung mischt. Aerosolpartikel aus dem Triebwerk dienen als Kondensationskeime, die bei Wassersättigung

aktiviert werden und kleine Tröpfchen bilden. Bei Temperaturen unterhalb des Frostpunktes nukleiert Eis in den aktivierten Ruß- und Schwefelsäurepartikeln des Luftverkehrs. Bei einer eisübersättigten Atmosphäre können die Eispartikel den Wasserdampf ihrer Umgebung aufnehmen und anwachsen, bei Untersättigung sublimieren die Eispartikel innerhalb kurzer Zeit. Die mikrophysikalischen Eigenschaften und die Zusammensetzung der Kondensstreifen verändern sich im Lebenszyklus der Kondensstreifen. Diese können Alter von mehreren Stunden erreichen, bevor sie in trockeneren Luftmassen sublimieren (Graf et al., 2012).

Diese durch Flugzeuge verursachte zusätzliche Bewölkung spielt durch die Reflektion solarer Strahlung und die Absorption und Streuung terrestrischer Strahlung eine Rolle für den Strahlungshaushalt der Atmosphäre. Der Nettoeffekt resultiert in einer Erwärmung der Atmosphäre (Fahey et al., 1999) und stellt nach neuesten Erkenntnissen durch die Veränderung natürlicher Bewölkung möglicherweise den größten Beitrag des Flugverkehrs zur globalen Erwärmung dar (Burkhardt und Kärcher, 2011; Schumann und Graf, 2013). Das Niveau des wissenschaftlichen Verständnisses des Nettoeffekts wird bislang als niedrig bis sehr niedrig eingestuft (Lee et al., 2009). Eine gebräuchliche Metrik zur Quantifizierung des Klimaeffekts durch Luftverkehrsemissionen ist der Strahlungsantrieb (Radiative Forcing, RF), der bezogen auf Kondensstreifen den Unterschied der Strahlungsflussdichte an der Tropopause mit bzw. ohne das Vorhandensein von Kondensstreifen angibt (Forster et al., 2007). Minnis et al. (1999) ermittelten einen globalen Schätzwert des Strahlungsantriebs durch vom Luftverkehr verursachte Kondensstreifen im Jahre 1992 mit 20 mWm^{-2} , basierend auf einer Analyse von Verkehrsdaten, meteorologischen Daten und Satellitenbildern. Lee et al. (2009) stellten frühere Abschätzungen des Strahlungsantriebs durch Kondensstreifen zusammen und schätzten den Strahlungsantrieb der Kondensstreifen im Jahr 2005 mit 11.8 mWm^{-2} ab (90% Signifikanzbereich: $5.4 - 25.6 \text{ mWm}^{-2}$). Voigt et al. (2011) schätzen den Strahlungsantrieb linearer Kondensstreifen auf 15.9 mWm^{-2} ($11.1 - 47.1 \text{ mWm}^{-2}$), basierend auf einem breiten Datensatz von in-situ Messungen, der auch der vorliegenden Arbeit zugrunde liegt. Der totale Klimaeffekt von Kondensstreifen, der neben linearen Kondensstreifen auch gealterte, persistente Kondensstreifen beinhaltet, ist wahrscheinlich noch größer und liegt im Bereich von 30 bis 80 mWm^{-2} (Burkhardt und Kärcher, 2011). Kondensstreifen und Kondensstreifenzirren tragen somit etwa 3–5% zum gesamten anthropogenen Strahlungsantrieb von 1.6 Wm^{-2} bei (Solomon et al., 2007). Lokale Effekte können bedeutend größer sein (Burkhardt und Kärcher, 2011; Graf et al., 2012). Bei der Bestimmung des globalen Strahlungsantriebs durch Kondensstreifen ist es wichtig, die Variabilität der Kondensstreifen zu erfassen (Kärcher et al., 2010).

Der Strahlungsantrieb von Kondensstreifen wird maßgeblich beeinflusst durch den Bedeckungsgrad der Kondensstreifen und ihre optische Tiefe. Sie hängt von einer Reihe mikrophysikalischer, atmosphärischer und strahlungsrelevanter Parameter ab, die zum Teil flugzeugabhängig sind. Flugzeuge emittieren in Reiseflughöhe abhängig von ihrem Gewicht, ihrer Triebwerksbauweise und der Treibstoffzusammensetzung unterschiedliche Mengen an Partikeln und Spurengasen. Diese Emissionen können die Eigenschaften der entstehenden Kondensstreifen signifikant beeinflussen. Ob diese Unterschiede auch in der Atmosphäre nachweisbar sind war bislang unerforscht und ist auf Grund der starken atmosphärischen Variabilität eine experimentelle Herausforderung.

Die Auswirkungen von Flugzeugemissionen sind vielfältig. Sie beeinflussen sowohl die chemische Zusammensetzung der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre, als auch den Strahlungshaushalt der Atmosphäre. Um die Auswirkungen von Flugzeugemissionen besser einschätzen zu können, ist ein detaillierteres Verständnis über die unmittelbaren Emissionen als auch der im Flugzeugnachlauf ablaufenden chemischen und mikrophysikalischen Prozesse notwendig. Durch den Einsatz von Instrumenten auf Forschungsflugzeugen können Flugzeugemissionen im Reiseflug direkt in-situ beprobt werden. Der flugzeuggestützte Einsatz erfordert den Aufbau geeigneter Messinstrumente, da Begrenzungen hinsichtlich Größe, Stromverbrauch und Gewicht der Instrumentierung durch die jeweilige Messplattform vorliegen. Zudem sind erhöhte Anforderungen an die Stabilität der Messung gegeben. Die chemische Ionisations-Massenspektrometrie hat sich als geeignet und robust erwiesen, um flugzeuggetragene Messungen von Spurengaskonzentrationen im Bereich von nmol mol^{-1} und darunter durchzuführen (Viggiano, 1993; Huey, 2007). Der erste Nachweis von salpetriger Säure im Abgasstrahl eines DC-9 Flugzeugs in einem Abstand zum Flugzeug von 2 km gelang mithilfe von CO_3^- -Ionen bereits im Jahre 1992 (Arnold et al., 1992). In unserer Gruppe wurden bei der CONCERT2008-Kampagne (Contrail and Cirrus Experiment) flugzeuggetragene Messungen erstmals mit SF_5^- -Ionen durchgeführt (Jurkat et al., 2011). Im Unterschied zu der vorliegenden Arbeit wurde hierbei ein Ionenfallen-Massenspektrometer verwendet.

Ein zentrales Ziel dieser Arbeit war es, ein kommerzielles lineares Quadrupol-Massenspektrometer (Huey, 2007) für die flugzeuggetragene Messung von HONO, HNO_3 und weiteren Spurengasen zu modifizieren, weiterzuentwickeln und im Forschungsflugzeug Falcon zum Einsatz zu bringen. Dies beinhaltete die Neuentwicklung einer Hochspannung-Gasentladungsionenquelle und eines Druckregelungsventils mit PFA-Kern (Perfluoro-Alkoxyalkan), die Durchführung entsprechender Kalibrationen, die Integration des Instruments in ein Falcon-Rack und die Zulassung auf dem Flugzeug. Mit dem Instrument AIMS (Atmosphärisches chemisches Ionisations-Massenspektrometer) wurden im Rahmen der Instrumentenvergleichskampagne FIONA (Formal Intercomparisons of Observations of Nitrous Acid) erfolgreich Messungen von HONO in der Atmosphärensimulationskammer EUPHORE (European Photo Reactor) durchgeführt. Hierbei konnte die Massenspektrometrie mit SF_5^- -Eduktionen im Vergleich mit anderen Messtechniken (DOAS, LOPAP,...) als unabhängige, sensitive Methode zum Nachweis von HONO etabliert werden. Erste flugzeuggetragene Messungen von HONO im Flugzeugnachlauf konnten bei mehreren Verfolgungsflügen mit AIMS mit hoher Genauigkeit und hoher zeitlicher Auflösung durchgeführt werden. Implikationen für die chemische Zusammensetzung im Flugzeugnachlauf werden in dieser Arbeit diskutiert.

Ein Fokus dieser Arbeit ist die Untersuchung des potenziellen Einflusses des Flugzeugtyps auf die Bildung von Kondensstreifen. Hierzu wurden von mir extensive Partikelmessungen mit einer FSSP-300 Sonde (Forward Scattering Spectrometer Probe) in jungen Kondensstreifen ausgewertet, die im Rahmen der Kampagne CONCERT2008 aufgezeichnet wurden (Voigt et al., 2010). Die Aerosolmessungen wurden ausgewertet, analysiert und mit weiteren Aerosol- und Spurengasmessungen verglichen. Durch diese Auswertungen konnte ich Beiträge zur Untersuchung von strahlungsrelevanten Kondensstreifeneigenschaften

leisten, speziell der Verteilungen der Extinktion und optischen Tiefe in Kondensstreifen (Voigt et al., 2011), der Partikelform der Eiskristalle in Kondensstreifen (Gayet et al., 2012) und dem Formfaktor der Eiskristallverteilungen (Schumann et al., 2011). Darüber hinaus konnte ich durch den Vergleich der Verteilungen der Eiskristalle und der Spurengaskonzentrationen zur Bestimmung einer Untergrenze für die Zahl der emittierten Rußpartikel und zum Verständnis ihrer Klimawirkung beitragen (Schumann et al., 2013). Weiterhin habe ich Kondensstreifensequenzen verschiedener Flugzeuge bei ähnlichen meteorologischen Bedingungen ausgewählt und hinsichtlich ihrer mikrophysikalischen und chemischen Eigenschaften miteinander verglichen. Die optischen und mikrophysikalischen Eigenschaften der Kondensstreifen wurden abgeleitet und ein Effekt des Flugzeugtyps konnte identifiziert werden (Jeßberger et al., 2013).

In Kapitel 2 wird der wissenschaftliche Hintergrund dieser Arbeit ausführlich aufgeführt. Dabei werden zuerst die Emissionen des Flugverkehrs und ihre globalen Auswirkungen aufgezeigt. Die Dynamik im Abgasstrahl wird beschrieben, die die Verteilung der emittierten Spurengase und Aerosole bestimmt. Die Emission von stickoxidhaltigen Spezies sowie ihre Auswirkung auf die Zusammensetzung der oberen Troposphäre und Tropopausenregion wird beleuchtet. Zusätzlich werden die Emission von Aerosolen und die Bildung von Kondensstreifen beschrieben. Dabei wird sowohl auf die Voraussetzungen zur Bildung von Kondensstreifen als auch auf die weitere Entwicklung der Kondensstreifen eingegangen und ihre mikrophysikalischen und optischen Eigenschaften betrachtet.

In Kapitel 3 ist die Theorie zum Aufbau und Messprinzip eines chemischen Ionisations-Massenspektrometers, die Funktionsweise einer linearen Paulfalle zur Ionenselektion und die Detektion mittels eines Elektronenvervielfachers erläutert. Der Aufbau und die Spezifikationen des chemischen Ionisations-Massenspektrometers AIMS sind detailliert dargestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Ionenquelle sowie die angewandte Ionenchemie werden beschrieben. Es wird auch auf die besonderen Anforderungen des Einlasssystems sowie ein neuentwickeltes Druckregelventil zum flugzeuggetragenen Einsatz eingegangen.

In Kapitel 4 und Kapitel 5 werden die ersten Messkampagnen beschrieben, bei denen AIMS zum Einsatz kam. Der erste Kampagneneinsatz fand im Mai 2010 in Valencia, Spanien, bei einer Instrumentenvergleichskampagne für HONO-Messungen an einer Atmosphären-Simulationskammer statt. Die Ziele und wissenschaftlichen Hintergründe, der Kammeraufbau und die Instrumentierung der Kampagne werden dargelegt. Die Konfiguration von AIMS sowie die durchgeführten Kalibrationen werden beschrieben. Erste Messergebnisse werden diskutiert und die Leistungsfähigkeit von AIMS wird im Vergleich mit etablierten Messinstrumenten analysiert. Der erste flugzeuggetragene Einsatz von AIMS fand im Rahmen der CONCERT2011 Kampagne an Bord des DLR-Forschungsflugzeugs Falcon statt. Die Ziele und Durchführung der Kampagne sowie die Konfiguration von AIMS werden beschrieben. Die Kalibration für HNO_3 wird aufgezeigt und durchgeführte Querempfindlichkeitsmessungen werden betrachtet. Erste erfolgreiche HONO-Messungen mit AIMS im Nachlauf von Flugzeugen werden vorgestellt und analysiert.

In Kapitel 6 wird der Einfluss des Flugzeugtyps auf die Entwicklung von Kondensstreifen untersucht. Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse sind im Rahmen dieser Arbeit bereits veröffentlicht worden (Jeßberger et al., 2013). Die beobachteten Trends in den Ergebnissen werden durch zwei Modellstudien mit den Modellen EULAG-LCM und CoCiP bestätigt. Mithilfe weiterer Modellrechnungen wurde die Signifikanz des Einflusses des Flugzeugtyps auf die Kondensstreifenbildung aufgezeigt. Ein Zusammenhang zwischen den optischen Eigenschaften und den flugzeugabhängigen und meteorologischen Parametern wurde analytisch hergeleitet und mit Modelldaten und Beobachtungen verglichen. Die Unterschiede zwischen Beobachtung und Modellierung werden dabei umfassend diskutiert.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit werden in Kapitel 7 zusammengefasst und mit Vorschlägen für zukünftige Arbeiten ergänzt.

2. Flugverkehrsemissionen und Prozesse im Flugzeugnachlauf

In diesem Kapitel werden die Emissionen von Flugzeugen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre beschrieben, sowie die durch die Emissionen getriebenen Prozesse, die die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre beeinflussen. Im Anschluss an die Charakterisierung auf globaler Skala wird die regionale und lokale Beeinflussung der Atmosphäre in den nördlichen mittleren Breiten betrachtet, da hier der größte Teil des Flugzeugverkehrs stattfindet. Besonders wird hierbei auf die Dynamik im Abgasstrahl und die Bildung von Stickoxiden NO_x , Hydroxyradikalen HO_x ($\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$) und deren gemeinsames Reservoirgas HONO eingegangen. Die Bedeutung von HONO in Flugzeugabgasen und für die Atmosphäre wird beleuchtet.

Anschließend wird in diesem Kapitel auf die Entstehung von Kondensstreifen eingegangen. Wichtige mikrophysikalische Parameter und optische Eigenschaften werden dargestellt, die zum Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit behandelten Themen notwendig sind.

2.1 Globale Emissionen durch den Flugverkehr

Anthropogene CO_2 -Emissionen haben einen bedeutenden Einfluss auf den Klimawandel. Etwa ein Fünftel dieser Emissionen stammen derzeit aus dem Transportsektor (Sausen et al., 2012). Die Wachstumsraten der Emissionen im Transportsektor sind hierbei höher als die Wachstumsraten vieler anderer Industriesektoren. Dies stellt ein Problem beim Erreichen der 1997 im Kyoto-Protokoll gesetzten Ziele zur Reduktion der Klimagasemissionen dar. Die direkte Emission von CO_2 durch den Flugverkehr trägt hierbei mit 2.2% zur gesamten anthropogenen CO_2 -Emission bei (Eyring et al., 2005). Aufgrund einer durchschnittlichen Wachstumsquote von 6.23% pro Jahr bezogen auf die Flugpassagierkilometer im Zeitraum von 1972 – 2007 (Lee et al., 2010), ist ein Wachstum des Beitrags des Flugverkehrs zur Gesamtemission von CO_2 zu erwarten.

Neben CO_2 werden durch Flugzeuge eine Reihe weiterer Spurengase emittiert (siehe Tabelle 2.1). Diese werden durch die Flugzeuge großteils direkt in die Troposphäre und untere Stratosphäre eingetragen. Aufgrund der regionalen Verteilung der Flugverkehrsbewegungen, die verstärkt über dem amerikanischen und europäischen Kontinent stattfindet, geschieht dies zu großen Teilen in den mittleren Breiten auf der nördlichen Halbkugel. Die Menge der ausgestoßenen Abgase hängt dabei in erster Linie vom Kerosinverbrauch ab. Im Jahr 2005 betrug der Kerosinverbrauch der gesamten Flugzeugbewegung, basierend auf Daten der Internationalen Energieagentur 230 Tg. Dies führte zu einer Freisetzung von 730 Tg CO_2 in die Atmosphäre (Lee et al., 2009).

Neben CO_2 werden weitere Spurengase wie H_2O , NO_x , HONO und SO_2 emittiert. Dies führt zu Konzentrationserhöhungen dieser Spurengase in der Atmosphäre. So stellen die Flugzeugemissionen von NO_x in nördlichen mittleren Breiten in Höhen von 8 – 12 km in Abhängigkeit der Jahreszeit 5 – 57% der gesamten Quellen für NO_x dar (Grewe et al., 2001). Neben den direkten Spurengasemissionen sind indirekte sekundäre Effekte wichtig. So wird

beispielsweise durch die Emission von SO_2 die Bildung von Sulfataerosol begünstigt, was wiederum Auswirkungen auf lokale Partikelkonzentrationen hat.

Die Freisetzung von Spurengasen durch die Verbrennung von Kerosin wird durch Emissionsindizes beschrieben, die in Tabelle 2.1 aufgeführt sind und die freigesetzte Masse an Gas oder Rußpartikeln pro kg verbranntem Treibstoff beschreiben. Die Produktion von CO_2 , H_2O und SO_2 hängt hierbei fast ausschließlich vom Verhältnis der Spezies C, H und S im Kerosin ab. Gerade der Schwefelanteil im Kerosin ist je nach Herstellungsart sehr variabel, was zu einer hohen Variation im Emissionsindex führt. Die Emission von NO_x sowie die Emission von Kohlenwasserstoffen HC, Kohlenmonoxid CO sowie von Rußpartikeln ist eine Folge von nicht vollständigen Verbrennungsprozessen. Der Emissionsindex ist hierbei stark flugzeug-, triebwerks- und lastabhängig. In Abbildung 2.1 ist die Abhängigkeit der Emissionsindizes für die Spurengase CO und NO_x von der Schubeinstellung der Triebwerke dargestellt. Es wird deutlich, dass die Emission von NO_x sehr variabel ist und beispielsweise pro verbrannter Kerosineinheit in Reise Flughöhe etwa um die Hälfte geringer ausfällt als auf Meereshöhe.

Tabelle 2.1: Auflistung der verschiedenen Emissionen durch Flugzeugtriebwerke und typische Emissionsindizes. (Lee et al., 2010; Voigt et al., 2012)

Spezies	Typische Emissionsindizes (Bereich)
CO_2	$3.16 \pm 0.06 \text{ kg kg}^{-1}$
H_2O	$1.23 \pm 0.02 \text{ kg kg}^{-1}$
NO_x	14 (12 – 17) g kg^{-1}
CO	3 (2 – 3) g kg^{-1}
SO_2	0.8 (0.6 – 1.0) g kg^{-1}
HC	0.4 (0.1 – 0.6) g kg^{-1}
Rußmasse	0.025 (0.01 – 0.05) g kg^{-1}
Rußpartikelanzahl	$(1 - 10) \times 10^{14} \text{ kg}^{-1}$

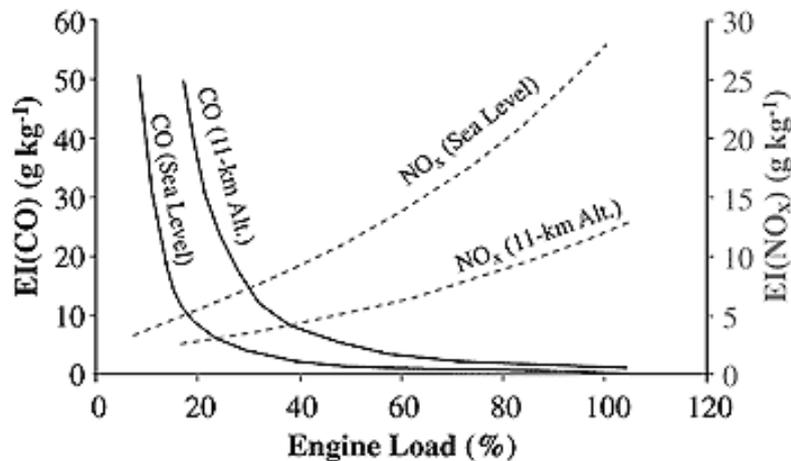


Abbildung 2.1: Abhängigkeit der Emissionsindizes für NO_x und CO von der Schubereinstellung des Triebwerks. Die Emissionsindizes sind zusätzlich von der Flughöhe abhängig. (IPCC, 1999)

Während die Emissionen der Flugzeuge nur einen kleinen Teil zum Gesamtaufkommen der Gase in der Atmosphäre beitragen, kann die Prozessierung mit atmosphärischen Spurengasen zu signifikanten Auswirkungen auf die Zusammensetzung der Atmosphäre führen. In der Wissenschaft spielte die Erforschung der Luftverkehrseffekte auf die Atmosphäre eine wichtige Rolle, seitdem der starke Abbau von stratosphärischem Ozon durch den Einsatz von Überschallflugzeugen (Crutzen, 1970; Johnston, 1971) diskutiert wurde.

Der Stand des Wissens bezüglich des Luftverkehrseffekts auf das Klima wurde im Rahmen des Berichts des International Panel for Climate Change (Penner et al., 1999) zusammengefasst und wurde später durch Lee et al. (2009) aktualisiert. Zusätzlich erfasst die Emissionsdatenbank der International Civil Aviation Organization (ICAO) die Emissionscharakteristika verschiedener Flugzeugtypen bei Betrieb am Boden, bei Start und bei Landung. Die Emissionsindizes von Passagierflugzeugen in Reiseflughöhe sind hingegen noch unzureichend bekannt und Gegenstand aktueller Forschung.

Zum Verständnis der Auswirkungen von Flugzeugemissionen auf die Spurengaszusammensetzung der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre haben, ist es notwendig, die typischen Durchmischungs- und Verdünnungsprozesse im Flugzeugnachlauf zu verstehen.

2.2 Dynamik im Abgasstrahl

Nach der Emission der Flugzeugabgase werden die Spurengase und Aerosole mit den atmosphärischen Luftmassen vermischt und weiter prozessiert. Die dynamischen Prozesse bilden sich in variablen Spurengas- und Partikelfeldern ab. Zu deren Verständnis wird in diesem Kapitel auf die dynamischen Prozesse und deren zeitlichen Entwicklungen eingegangen. Die zeitliche Entwicklung des Flugzeugnachlaufs kann in drei Phasen eingeteilt werden, die von verschiedenen physikalischen Prozessen dominiert werden.

Mit der Freisetzung der Abgase in die Atmosphäre am Triebwerksausgang beginnt die etwa 20 Sekunden andauernde Jetphase, dargestellt in Abbildung 2.2. Bei einer mittleren Reisefluggeschwindigkeit von etwa 200 m s^{-1} wird im direkten Nachlauf von Flugzeugen durch den Druckunterschied an Ober- und Unterseite der Flugzeugflügel, der durch die aerodynamische Bauweise bedingt ist, ein hochturbulentes Wirbelfeld erzeugt. Dies führt zu einer Aufweitung des Abgasstrahls, einer Verringerung seiner Geschwindigkeit und seiner Abkühlung. Gleichzeitig vermischt sich der Abgasstrahl mit eingetragener Umgebungsluft. Die Ausbildung des turbulenten Wirbelfelds und der entstehenden Wirbelschleppen sind vom Flugzeugtyp, der Spannweite, dem Gewicht sowie der Reisegeschwindigkeit abhängig. Die Wirbelschleppen stellen gerade in vielbeflogenen Regionen zudem ein Sicherheitsrisiko für nachfolgende Flieger dar. Typischerweise werden zwei gegenläufige Wirbel jeweils an den Flügelspitzen des Flugzeugs erzeugt. Das Abgas der Flugzeugtriebwerke wird schnell abgelenkt und verdreht. In einem Abstand von höchstens einer Spannweite hinter den Triebwerken ist das Abgas zu großen Teilen in die entstehenden Wirbel eingemischt (Gerz und Ehret, 1997). Durch den Einschluss der Abgase in die Wirbel wird eine weitere Vermischung mit der Umgebungsluft zunächst verhindert. Dieser Vorgang ist nach spätestens 20 Sekunden abgeschlossen und stellt das Ende der Jetphase dar.

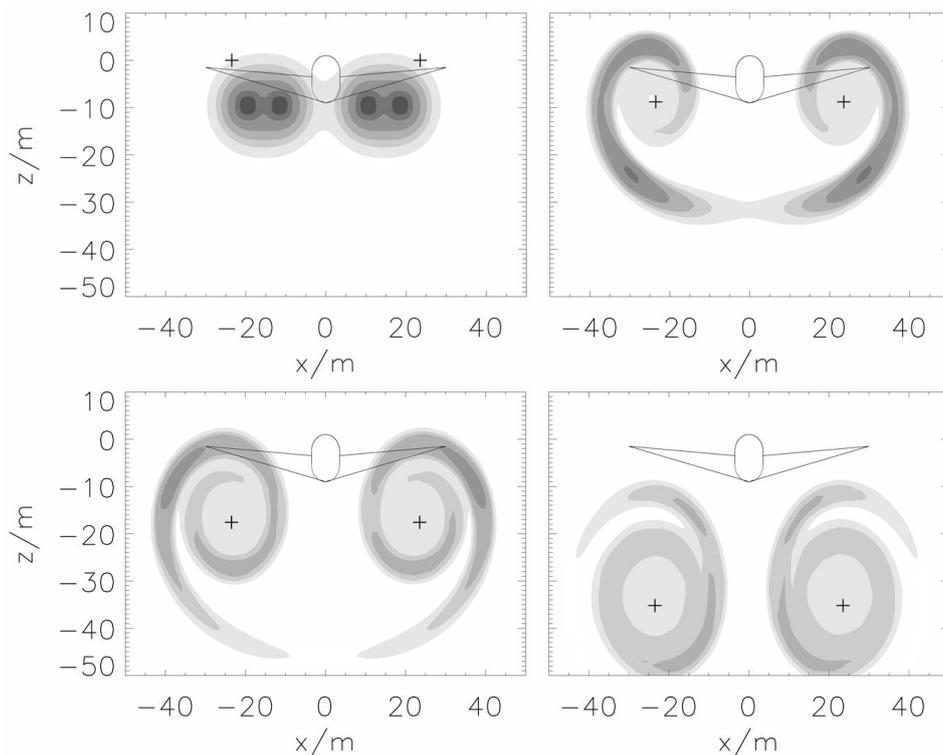


Abbildung 2.2: Relative Konzentration der Abgase eines Flugzeugs mit 4 Triebwerken in der Abgasföhne hinter dem Flugzeug. Zu sehen ist die Abgasföhne bei der Emission (oben links), nach 5 Sekunden (oben rechts), nach 10 Sekunden (unten links) und nach 20 Sekunden (unten rechts). Das Zentrum der sich ausbildenden Wirbel ist mit Kreuzen markiert. Die z -Achse beschreibt die Absinktiefe der Abgase und wird vom Flugniveau des Flugzeugs aus gemessen. (Unterstrasser et al., 2012)

Mit dem Ende der Jetphase beginnt die Wirbelphase, in deren Verlauf die Dynamik durch die beiden rotierenden Wirbel, ihre gegenseitige Wechselwirkung und die Wechselwirkung mit umgebenden Luftmassen bestimmt wird. Die weitere Durchmischung der Abgase mit der Umgebungsluft wird hierbei durch in den Wirbeln stattfindende Ausbreitungs- und Komprimierungseffekte bestimmt. Durch die Wechselwirkung der entgegengesetzt rotierenden Wirbel sinkt das Wirbelsystem ab, was zu einer adiabatischen Erwärmung führt. Die Turbulenz in den Wirbeln nimmt mit der Zeit ab. Etwa 1 – 2 Minuten nach Verlassen der Triebwerke beginnen die Wirbel sich aufzulösen. Die Lebensdauer der Wirbel ist für größere und schwerere Flugzeuge größer. Die Auflösung der Wirbel wird durch äußere Winde, Luftturbulenzen und die Crow-Instabilität bestimmt, einer periodischen Verstärkung anfänglicher Heterogenitäten in den Wirbeln. Dies führt zu einem Aufbrechen der Wirbel, so dass die gefangenen Abgase wieder freigesetzt werden und teilweise bis zur ursprünglichen Reiseflughöhe wieder aufsteigen. Ein Teil der Abgase wird durch kleinskalige Turbulenzen bereits während des Absinkens der noch stabilen Wirbel ausgemischt und bildet einen Vorhang zwischen den Wirbeln und der ursprünglichen Reiseflughöhe des Flugzeugs, der als sekundärer Flugzeugnachlauf bezeichnet wird. Die Wirbelphase spielt eine wichtige Rolle bei der Entwicklung von Kondensstreifen, auf die später noch ausführlicher eingegangen wird.

Durch das Aufbrechen der Wirbel wird das Ende der Wirbelphase eingeläutet (Misaka et al., 2012), der die Dispersionsphase folgt. Die anfängliche Verteilung der Abgase und Eispartikel in der Dispersionsphase ist bedingt durch die Entwicklungen in der Wirbelphase variabel und sowohl von meteorologischen Bedingungen als auch vom emittierenden Flugzeug abhängig. In der Dispersionsphase werden die Abgase weiter verteilt, getrieben durch Windscherung, Luftturbulenzen und die thermische Schichtung in der Atmosphäre.

Für diese Arbeit ist die Durchmischung der Abgase in der Atmosphäre von besonderer Bedeutung, da dies die Prozessierung der Spurengase beeinflusst. Die durch die ursprüngliche inhomogene Durchmischung der Flugzeugabgase mit der Umgebungsluft bestimmte Verdünnung im Flugzeugabgasstrahl kann näherungsweise durch Gleichung (2.1) parametrisiert werden:

$$\Delta C_i = \frac{EI_i}{N} \quad (2.1)$$

Für jedes emittierte, sich passiv verhaltende Flugzeugabgas i mit der molaren Masse M_i lässt sich die Erhöhung der massenspezifischen Konzentration gegenüber dem Hintergrundlevel ΔC_i mithilfe der Kenntnis der Emissionsindizes EI_i parametrisieren. Die Verdünnungszahl N ist zeitabhängig und wird nach Schumann (1998) beschrieben durch:

$$N = 7000 \cdot \left(\frac{t}{t_0}\right)^{0.8} \quad (2.2)$$

N ist ein Maß für die Menge der Umgebungsluft, die normiert auf den Kerosinverbrauch und die zurückgelegte Flugstrecke in den Abgasstrahl eingemischt wurde. Als Zeitkonstante t_0

wird üblicherweise 1s gewählt. Diese Formel basiert auf Messwerten (siehe Abbildung 2.3) und beschreibt die Verdünnung näherungsweise bis zu einem Abgasalter von 10000s.

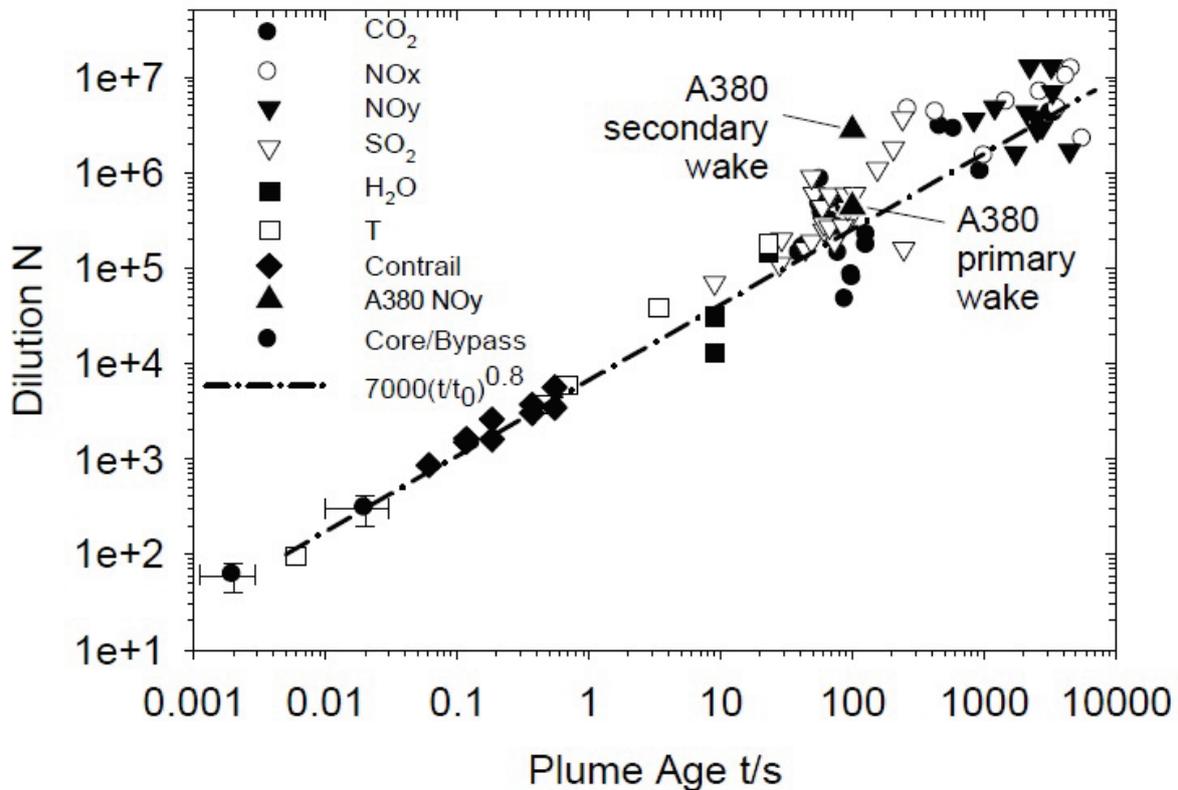


Abbildung 2.3: Verdünnung gegen Abgasalter aufgetragen. (Schumann et al., 1998)

Diese Näherung findet Anwendung, wenn innerhalb einer Abgasfahne nur zwei der drei Variablen in Gleichung (2.1) ausreichend genau bekannt sind (Anderson et al. (1999); Koike et al. (2000); Brunner et al. (2001); Schäuble et al. (2009); Voigt et al. (2010); Paoli et al. (2011)).

Die Dynamik im Abgasstrahl ist ein komplexer Vorgang. Dies wird auch durch die große Streuung der Messwerte zur Durchmischung in Abbildung 2.3 deutlich. Kritische Faktoren hierbei sind die Windscherung und Luftturbulenzen. Die Formel bietet zudem lediglich eine mittlere Durchmischung bei bestimmten Abgasstrahlaltern, die deutlich von lokalen Werten abweichen können. Die Konzentrationen an stickoxidhaltigen Spurengasen unterscheiden sich im Nachlauf großer Flugzeuge in den ersten Minuten deutlich abhängig vom Messort. Im primären Nachlauf, der durch die absinkenden Wirbel definiert ist, sind bis zu einer Größenordnung höhere Konzentrationen zu erwarten als im sekundären Nachlauf, der aus den nicht in den Wirbel eingetretenen Abgasen sowie dem aus den Wirbeln ausgemischten Teil besteht (Jurkat et al., 2011). Um die Verdünnung in höheren Altern des Nachlaufs berechnen zu können, können Ausbreitungsmodelle verwendet werden, die gaußsche Abgasfahnenentwicklungen voraussetzen (Konopka, 1995). Dies findet in dieser Arbeit keine Anwendung, da hier nur junge Abgasfahnen betrachtet werden. Die Auswirkungen der

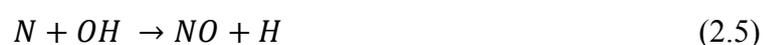
Flugzeugemissionen bei ihrer Einmischung in die Umgebungsluft wird im nächsten Kapitel näher betrachtet.

2.3 Einfluss von stickoxidhaltigen Emissionen auf die Zusammensetzung der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre

Flugzeugemissionen bestehen sowohl aus Spurengasen wie CO_2 , H_2O , NO_x und selteneren Spezies wie CO , SO_x ($\text{SO}_2 + \text{SO}_3$), Kohlenwasserstoffen, als auch aus Partikeln und Ruß. Die direkte Emission hängt vor allem vom Flugzeugtyp, den Triebwerkstypen, Schubeinstellungen, Treibstoffverbrauch und den atmosphärischen Umgebungsparametern ab. Sekundär entstehende Produkte werden wichtig, sobald die Emissionen den Umgebungsbedingungen ausgesetzt werden. Eine weitere Prozessierung der Abgase wird beispielsweise durch Sonnenlicht, tiefe Temperaturen und Wechselwirkungen mit Hintergrundaerosol bedingt. In diesem Kapitel wird auf die für den Hintergrund dieser Arbeit relevanten Einflüsse eingegangen.

Durch die Emission von NO_x aus dem Luftverkehr kann die Produktion von Ozon in der oberen Troposphäre verstärkt werden (Crutzen, 1979). NO_x dient hierbei als Katalysator. Durch die Ozonproduktion entsteht ein Rückkopplungseffekt, der eine weitergehende Ozonbildung durch die Bildung des Hydroxylradikals OH unterstützt, gleichzeitig aber den Abbau des Treibhausgases Methan beschleunigt (Gottschaldt et al., 2013). Hingegen wird in der Stratosphäre durch NO_x katalytisch Ozon abgebaut. In mittleren Breiten ist die Ozonproduktion in der oberen Troposphäre aufgrund von NO_x -Emissionen aus dem Luftverkehr um 3 bis 6 % gesteigert (Brasseur et al., 1996; Grewe et al., 2002; Hoor et al., 2009). Neue Berechnungen unter Berücksichtigung eines zusätzlichen HNO_3 -Produktionsweges über die Reaktion von HO_2 mit NO stellen eine zusätzliche Unsicherheit dar und zeigen, dass die Ozonproduktion bisher möglicherweise überschätzt wurde (Gottschaldt et al., 2013).

Am Triebwerksausgang stellt NO zwischen 80 und 95% der gesamten Emissionen reaktiver Stickoxidverbindungen NO_y (NO , NO_2 , HONO , HNO_3 , HNO_4 , $\text{N}_2\text{O}_5, \dots$) dar. Zusätzlich werden zwischen 5 und 20% des emittierten NO_y als NO_2 emittiert. Produziert werden die Stickoxide im Triebwerk. Bei Verbrennungstemperaturen von über 1200°C wird molekularer Sauerstoff und Stickstoff thermisch gespalten. Die reaktiven Sauerstoffatome reagieren in den heißen Bereichen des Triebwerks mit molekularem oder atomarem Stickstoff und Sauerstoff zu NO :



Die Produktion der Edukte benötigt sehr hohe Aktivierungsenergien. Die Bildung der Stickoxide kann somit durch eine Verringerung der Temperaturen im Triebwerk oder der Aufenthaltszeit der Gase im Triebwerk reduziert werden (Penner et al., 1999). Die Emissionsfaktoren von NO_x sind wie in Abbildung 2.1 dargestellt von den Triebwerkeinstellungen, dem Triebwerkdesign und den Schubeinstellungen abhängig. Die Bildung dieser Substanzen wurde am Boden umfassend untersucht, beispielsweise im Nachlauf von Flugzeugen an Flughäfen (Wormhoudt et al., 2007; Bulzan et al., 2010). Eine Übertragung der Ergebnisse auf Reiseflugbedingungen ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, da das Triebwerk bei den in Reiseflughöhe herrschenden Umgebungsbedingungen mit niedrigeren Temperaturen und geringerer Luftdichte anders durchströmt wird.

In jungen Abgasfahnen reagiert NO_x bereits mit dem ebenfalls emittierten Hydroxylradikal OH. OH wird hierbei schnell durch die Reaktionen hin zu salpetriger Säure (HONO) und Salpetersäure (HNO_3) abgebaut:



M ist ein für die Reaktion notwendiger dritter Reaktionspartner. Die zeitliche Entwicklung der Spurengaskonzentrationen der wichtigsten NO_y -Spezies wird in Abbildung 2.4 (linkes Panel) dargestellt, beginnend am Triebwerksausgang bis hin zu einem Abstand vom Flugzeug von 1000 m. Das Hydroxylradikal wird durch die Anwesenheit hoher Stickoxidkonzentrationen nahezu vollständig abgebaut, so dass ein weiterer Abbau der NO_x -Spezies erst durch natürlich vorkommendes OH ermöglicht wird.

Die ursprüngliche OH-Radikal-Konzentration im Nachlauf ist ein kritischer Parameter, der die weitere Entwicklung der chemischen Zusammensetzung im Flugzeugnachlauf bestimmt. Durch OH werden die Konversionseffizienzen, das heißt der Umfang der Umwandlung der Abgase von aktiven Spezies wie NO_x (siehe Gleichung (2.6) und (2.7)) und SO_x (siehe Kapitel 2.4) hin zu stabileren Produkten bestimmt. Die OH-Konzentrationen an Triebwerksausgängen sind bisher nur ungenau bekannt (Tremmel et al., 1998; Kärcher et al., 1996).

HNO_3 stellt bei der Emission in die Stratosphäre das wichtigste Reservoirgas für NO_y dar. HONO ist wie aus Gleichung (2.6) ersichtlich sowohl Reservoirgas für das Hydroxylradikal als auch für Stickstoffmonoxid (Meilinger et al., 2005). Die Konversion von NO_x zu HONO ist abhängig von der meteorologischen Situation und der Höhe der Emission. Die Bildung von HONO durch sekundäre Prozesse ist vom Auftreten von Kondensstreifen und dem Vorliegen von OH abhängig. Die Bildung von HONO im alternden Abgasstrahl wird zudem durch den Abbau von OH auf Eisparkeln eingeschränkt.

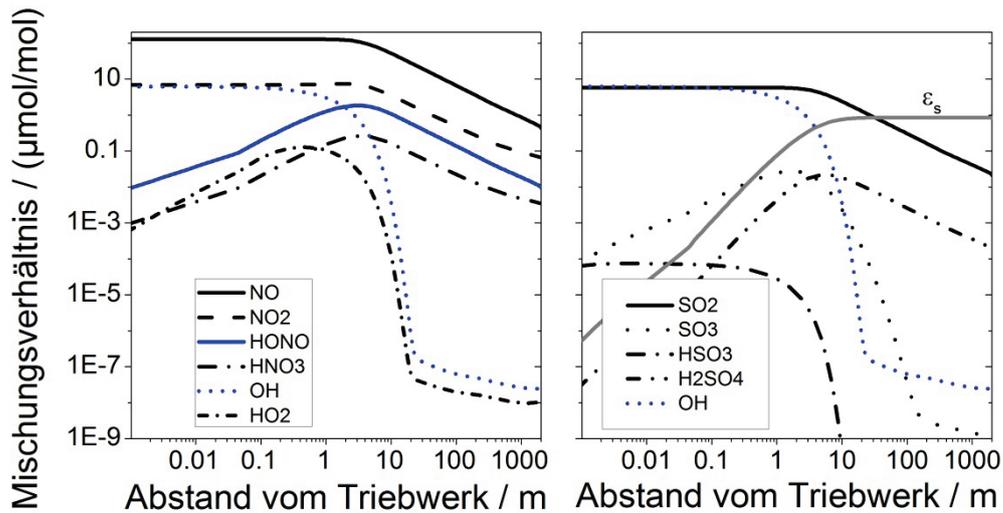


Abbildung 2.4: Entwicklung der NO_x - und SO_x -Chemie im Abgasstrahl eines Flugzeugs. Die OH-limitierte Bildung von HONO und H_2SO_4 bis 10 m hinter dem Triebwerksausgang ist zu sehen. Die Anfangskonzentration für das OH – Radikal wurde hier auf $7 \mu\text{mol mol}^{-1}$ festgesetzt. (Kärcher et al., 1996; Voigt et al., 2012)

Ab Zeitskalen von mehreren Minuten spielt die Photolyse von HONO eine wichtige Rolle. Weiterer Bildungsmechanismus für HONO in verschmutzter Stadtluft und in Bodennähe ist die HONO-Produktion auf Rußoberflächen. Entsprechende Reaktionen wurden auf Reise Flughöhe bisher nicht untersucht. Die heterogene HONO-Produktion könnte aber in Waldbrandschichten mit hohen Rußanzahldichten und Stickoxidkonzentrationen oder auch in Flugzeugabgasstrahlen durchaus von Bedeutung sein.

Die effektive Emission von HONO, die Summe aus direkt emittiertem und später im Flugzeugnachlauf gebildetem HONO, wurde im Rahmen der CONCERT2008 Kampagne von Jurkat et al. (2011) beobachtet. Das Verhältnis der Spurengaskonzentrationen von HONO zu NO_y beträgt in 2 – 5 Minuten alten Flugzeugnachläufen zwischen 1.6 und 3.6%. Höhere Verhältnisse wurden bei geringeren NO_x -Emissionsindizes gefunden, was ein Hinweis auf eine mögliche Limitierung der HONO-Bildung durch die Verknappung von OH darstellt. Ein erhöhtes Mischungsverhältnis von Salpetersäure wurde mehrfach in Abgasfahnen beobachtet (Tremmel et al., 1998; Arnold et al., 1992). Salpetersäure kann im entstehenden Nachlauf sowohl in flüssige Aerosolpartikel als auch in entstehende Eispartikel aufgenommen und so aus der Gasphase entfernt werden (Kärcher, 1999; Voigt et al., 2006; Kärcher und Voigt, 2006). Schäuble et al. (2009) fanden, dass der Anteil der gebundenen Salpetersäure in Eispartikeln im Kondensstreifen (6%) höher ist als der Anteil der gebundenen Salpetersäure in der natürlichen Zirrenbewölkung (3%).

2.4 Emission und Bildung von Aerosol

Neben den Auswirkungen der Flugzeugemissionen auf die chemische Zusammensetzung der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre beeinflussen Flugzeuge durch die Emission von

Aerosol die Atmosphäre. Rußpartikel und volatile Aerosole können als Eiskeime zur Kondensstreifenbildung dienen. Auf die Bildung von Kondensstreifen wird im folgenden Unterkapitel näher eingegangen, an dieser Stelle steht die Emission der Partikel im Fokus.

SO₂ wird in der Brennkammer durch das Verbrennen schwefelhaltiger Kerosinkomponenten gebildet. Schwefel kann im Flugzeugnachlauf über zwei mögliche Reaktionswege, die beide das Zwischenprodukt SO₃ aufweisen, in Schwefelsäure umgewandelt werden. Einerseits kann SO₃ bereits innerhalb des Triebwerks direkt gebildet werden. Die zweite Möglichkeit ist die Bildung von SO₃ im jungen Abgasstrahl durch die Reaktion mit OH und O₂ (Stockwell und Calvert, 1983). Diese Reaktion steht in Konkurrenz zur Bildung von HONO, da beide Reaktionswege im Flugzeugnachlauf OH benötigen. Dadurch ist eine Abschätzung der OH-limitierten Schwefelsäurekonversionseffizienz durch die Messung von NO und HONO möglich (Jurkat et al., 2011). Die Menge an emittiertem SO₂ hängt hierbei ausschließlich vom sogenannten Schwefelgehalt des Kerosins (FSC, Fuel Sulfur Content) ab. Typischerweise werden 0.5% – 2% des gesamten Schwefels direkt hinter dem Triebwerk zu Schwefelsäure umgewandelt (Petzold et al., 2005). Für eine Boeing 747 unter Reiseflugbedingungen kann ein anfängliches Mischungsverhältnis für SO₂ am Triebwerksausgang auf 7 µmol mol⁻¹ abgeschätzt werden, das im Laufe der weiteren Entwicklung des Flugzeugnachlauf hauptsächlich durch Verdünnungseffekte reduziert wird (Kärcher et al., 1996), siehe Abbildung 2.4. In einer Größenordnung von Tagen bis Wochen nach der Emission findet sekundäre H₂SO₄-Bildung durch die Oxidation des emittierten SO₂ mit in der Atmosphäre enthaltenem OH statt. Schwefelsäure kann zudem unlösliche hydrophobe Rußpartikel beschichten und kann durch deren Aktivierung das Wachstum von Partikeln im Flugzeugnachlauf beschleunigen.

Weiterhin werden Rußpartikel vom Flugzeug emittiert, die bei einer nicht vollständigen Verbrennung des Kerosins in der Brennkammer gebildet werden. Typische Rußpartikel im Abgasstrahl haben einen Durchmesser von 20 – 200 nm. In jungen Abgas haben die meisten Rußpartikel Größen zwischen 20 und 60 nm (Petzold et al., 2003) und sind damit deutlich größer als lösliche Aerosolpartikel (≤ 10 nm). Der Triebwerkstyp hat einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der Rußpartikel mit geringerer Rußproduktion in moderneren Triebwerken. Aktuelle Studien zeigen, dass die in der ICAO-Datenbank zusammengestellte Zahl der emittierten Rußpartikel möglicherweise deutlich unterschätzt wurde (Stettler et al., 2011; Schumann et al., 2013). Im sich ausbreitenden und abkühlenden Abgas können die Rußpartikel benetzt und dadurch als Kondensationskeime aktiviert werden und durch die weitere Aufnahme von Wasser wachsen. Die Aktivierung von Rußpartikeln spielt vor allem in der kalten Tropopausenregion eine große Rolle, da sich dort unter geeigneten Bedingungen Kondensstreifen im Nachlauf von Flugzeugen bilden. Auf die Voraussetzungen und Bildungsmechanismen von Kondensstreifen wird im folgenden Unterkapitel näher eingegangen.

2.5 Entstehung von Kondensstreifen

Wolken stellen eine der größten Unsicherheiten bei der Modellierung des Strahlungsbudgets der Erde dar (Randall et al., 2007). Die Auswirkungen des Klimawandels auf eine Veränderung der Wolkenbedeckung sowie der Wolkeneigenschaften können durch Rückkopplungseffekte die unmittelbaren Auswirkungen von Klimaänderungen verstärken. In dieser Arbeit wird eine Wolkenspezies, die Kondensstreifen im Nachlauf von Flugzeugen, sowie die für ihre Entstehung relevanten Parameter näher untersucht.

Kondensstreifen sind eine sichtbare Manifestation von Flugzeugabgasen am Himmel. Sichtbare Kondensstreifen sind meist verhältnismäßig jung. Im Laufe ihres Alterungsprozesses über Breiten von vielen km gestreckt und somit verdünnt werden, bis sie mit dem menschlichen Auge gegenüber natürlicher Zitterbewölkung nicht mehr unterscheidbar sind. Die Kondensstreifen bestehen vorwiegend aus Eispartikeln. Sie haben wolkenähnliche Strukturen, deren Eigenschaften sich im Verlauf des Alterns der Kondensstreifen abhängig von den atmosphärischen Umgebungsbedingungen ändern. Zusätzlich können Kondensstreifen mit bereits bestehender Zirrusbewölkung interagieren und deren Eigenschaften verändern.

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zur Entstehung und zeitlichen Entwicklung der Kondensstreifen beschrieben und auf die Faktoren näher eingegangen, die diese Entwicklung beeinflussen.

2.5.1 Voraussetzungen zur Kondensstreifenbildung

Ein Kondensstreifen entsteht durch die Vermischung von heißen, feuchten Flugzeugabgasen mit der kalten Umgebungsluft, typischerweise in Höhen zwischen 8 und 13 km bei Temperaturen unterhalb von -40 °C (Schumann, 1996). Die genauen Bedingungen hängen weiterhin von der atmosphärischen Feuchte, dem Druck, der vom Triebwerk abgegebenen Wärme sowie der Durchmischung und Partikelbildungsprozessen im Flugzeugnachlauf ab. Durch die Vermischung der Abgase mit der kalten Umgebungsluft erhöht sich die relative Feuchte im Abgasstrahl. Sobald Sättigung in Bezug auf Wasser erreicht ist, bilden sich durch Kondensation flüssige Tröpfchen auf emittierten Rußpartikeln und Sulfataerosol (Kärcher et al., 1996). Bei für die Tropopause-region in nördlichen mittleren Breiten typischen atmosphärischen Bedingungen, in welchem der Großteil des Flugverkehrs anfällt, stellt die Eiskondensation auf aktivierten Rußpartikeln den dominanten Prozess der Eispartikelbildung dar (Kärcher und Yu, 2009). Diese auf ursprünglich im Submikrometerbereich befindlichen Partikeln gebildeten Tröpfchen wachsen bei Übersättigung in Bezug auf Wasser schnell an. Bei ausreichend niedrigen Temperaturen gefrieren die Tröpfchen und in der Umgebungsluft befindlicher Wasserdampf wird von den Eispartikeln aufgenommen bis der Sättigungsdampfdruck bezüglich Eis erreicht wird. Zusätzlich kann insbesondere bei tiefen Temperaturen auch Eiskondensation auf gefrorenem flüssigem Aerosol eine Rolle spielen, das sich auf Basis von Schwefelsäureaerosol oder organischem Aerosol bildet. Die Durchmischungslinien eines Luftpakets nach Verlassen des Triebwerks bis zur vollständigen Durchmischung mit der Außenluft sind in Abbildung 2.5 dargestellt (Punkt-Strich-Linien).

Wenn die Steigung der Geraden ausreichend steil ist, schneidet die Gerade den Sättigungsdampfdruck bezüglich Wasser, so dass ein Kondensstreifen entstehen kann.

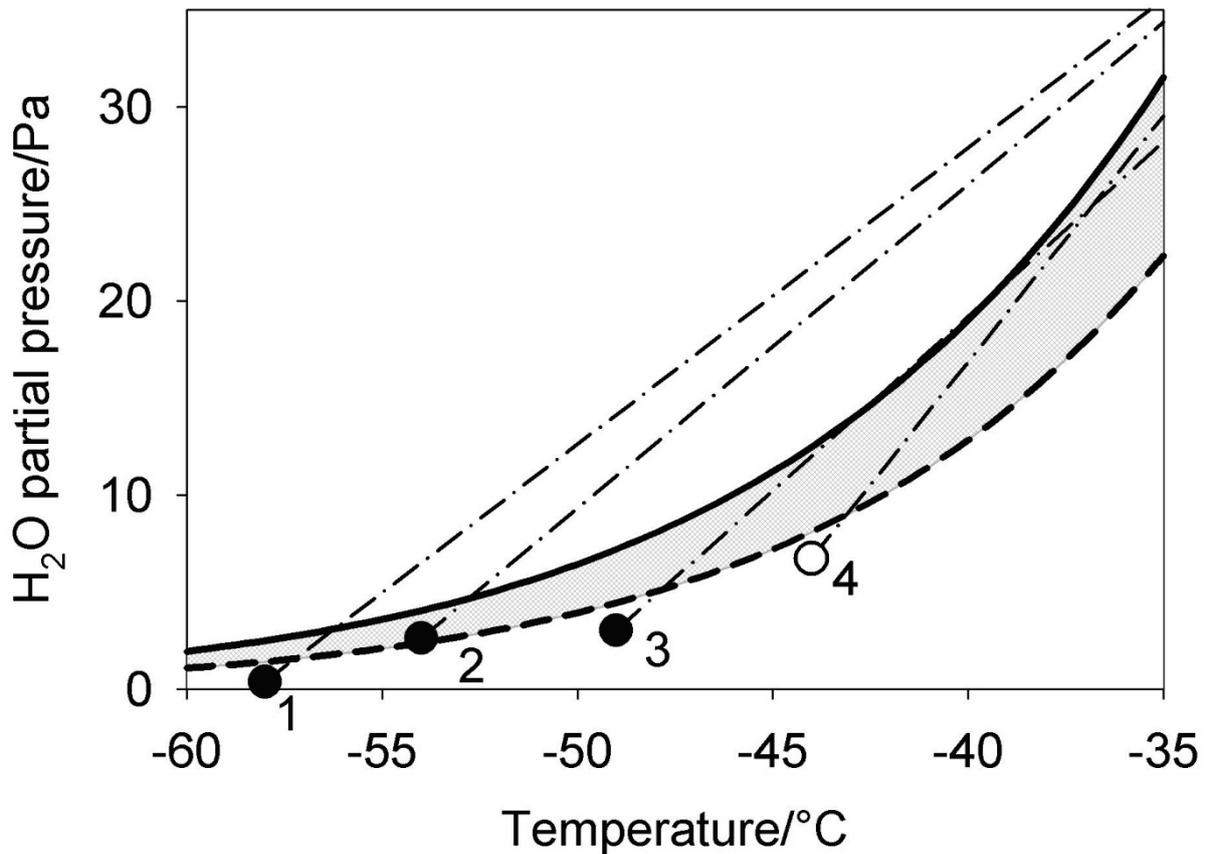


Abbildung 2.5: Beispiele zur Kondensstreifenbildung (angelehnt an Schumann et al. (2000)), dargestellt in einem Diagramm des Wasserpartialdrucks gegen die Temperatur. Dargestellt sind, als dicke Linien, die Sättigungsdampfdrücke über Wasser (durchgezogen) und Eis (gestrichelt). Die vollen und leeren Punkte stellen frühere Beobachtungen (Schumann, 1996; Petzold et al., 1997; Helten et al., 1999; Jensen et al., 1998) dar, bei den vollen Punkten waren Kondensstreifen sichtbar. Die Punkte 1 - 4 stellen verschiedene Szenarien dar: 1. Kurzlebiger Kondensstreifen, 2. Langlebiger Kondensstreifen, 3. Kondensstreifenbildung möglich, der Grenzwert der Sättigung über Wasser wird gerade erreicht, 4. Kein Kondensstreifen. (Schumann et al., 2012)

Der Grenzwert, ab dem sich Kondensstreifen ausbilden, wird durch das Schmidt-Appleman-Kriterium (SAC) beschrieben. Es ist erfüllt, wenn die Umgebungstemperatur, abhängig von Flugzeugeinflüssen, unterhalb eines kritischen Grenzwerts T_c liegt. Dieser Grenzwert liegt in guter Näherung bei (Schumann et al., 1996):

$$T_c = -46.46 + 9.43 \ln(G - 0.053) + 0.72[\ln(G - 0.053)]^2 \quad (2.8)$$

$$\text{mit } G = \frac{c_p p E I_{H_2O}}{\left(\frac{M_{H_2O}}{M_{air}}\right) Q_F (1-\eta)} \text{ und } \eta = \frac{v_F}{m_F Q_F}.$$

G stellt hierbei die Steigung der Gerade dar, c_p (1004 J/(kg K)) die Wärmekapazität der Luft, p den Umgebungsdruck, EI_{H_2O} den Wasseremissionsindex (1.23 für Kerosin), $\left(\frac{M_{H_2O}}{M_{air}}\right)$ das Verhältnis der molaren Massen von Wasser gegenüber Luft, Q_F die Verbrennungswärme, m_F (kg km⁻¹) den Treibstoffverbrauch, v die Fluggeschwindigkeit, F den Schub und η die Antriebseffizienz des Triebwerks. η variiert zwischen verschiedenen Triebwerken zwischen 0.2 für ältere Triebwerkstypen und 0.35 für modernere Triebwerke. Die Beschränkung bezüglich der Höhe, in denen Kondensstreifen entstehen können, hängen zudem von Parametern wie dem Schwefelgehalt des Flugzeugkerosins ab (Schumann et al., 2002). Nachdem die Bedingungen für die Möglichkeit, dass sich ein Kondensstreifen ausbildet, durch das SAC festgelegt sind, stehen die bei der Entstehung und Entwicklung des Kondensstreifens ablaufenden physikalischen Prozesse im nächsten Abschnitt im Vordergrund.

2.5.2 Zeitliche Entwicklung von Kondensstreifen

Die Eiskondensation und somit die Ausbildung des Kondensstreifen beginnt typischerweise innerhalb der ersten Meter hinter den Flugzeugtriebwerken während der Jetphase. Eiskondensation findet primär im Abgasstrahl eines Flugzeugs und bis zu einer Entfernung von etwa einer Spannweite zum Flugzeug hin statt. Im weiteren Verlauf wird der Abgasstrahl in die zwei gegenläufig rotierenden Wirbeln eingemischt (Gerz und Ehret, 1997). Nach ungefähr 20 s ist dieser Vorgang abgeschlossen. Mit dem Beginn der Wirbelphase sinken die Wirbel mit ungefähr 1 – 2 m s⁻¹ ab und nehmen dabei einen Teil des Abgasmaterials und der Eispartikel mit sich. Die absinkenden Wirbel werden auch als primärer Nachlauf des Flugzeugs bezeichnet. Durch das Absinken des Wirbelpaars wird die Luft in ihrem Zentrum adiabatisch erwärmt (Greene, 1986). Durch die Erwärmung steigt der Sättigungsdampfdruck und die relative Feuchte sinkt, was letztendlich zu einer partiellen Sublimation der Eispartikel führen kann. Durch die Abwärtsbewegung und die vorherrschenden Turbulenzen wird ein Teil des Abgases und der Eispartikel aus dem Wirbelpaar ausgemischt und steigt aufgrund der höheren potentiellen Temperatur durch Auftriebskräfte wieder auf. Die ausgemischten Luftmassen vermischen sich mit dem anfangs nicht in die Wirbel eingemischten Abgas. Der sich hierbei ausbildende sogenannte sekundäre Nachlauf vermischen sich mit der Umgebungsluft. Dadurch ergibt sich ein vorhangsähnlicher Kondensstreifen von der Reiseflughöhe bis zur maximalen Absinktiefe der primären Wirbel. Bei atmosphärischen Bedingungen, bei denen die Luftfeuchtigkeit in der Nähe des Sättigungsdampfdrucks bezüglich Eis liegt, kann sich eine Lücke zwischen dem primären Nachlauf und dem überlebenden sekundären Nachlauf in Reiseflughöhe ausbilden. Modellrechnungen zeigen, dass sich die relative Feuchte innerhalb des primären Nachlaufs um 10% pro 80 m Absinken verringern kann (Unterstrasser et al., 2012). Unter eisübersättigten Bedingungen wachsen die ausgemischten Eispartikel durch eine verstärkte Aufnahme von Wasserdampf weiter an (Unterstrasser et al., 2008; Unterstrasser und Sölch, 2010). Die Anzahldichte und Größenverteilung der Eispartikel unterscheidet sich zwischen primärem und sekundärem Nachlauf (Gayet et al., 2012; Jeßberger et al., 2013).

Nachdem sich die Wirbelstrukturen im primären Nachlauf durch kleinskalige Störungen, verursacht durch die Crow-Instabilität, und atmosphärische Turbulenz aufgelöst haben (Misaka et al., 2012), breitet sich der Kondensstreifen abhängig von atmosphärischer

Turbulenz und Windscherung weiter aus und dispergiert. In der folgenden Dispersionsphase können die Kondensstreifen in eisübersättigter Umgebung mehrere Stunden alt werden (Minnis et al., 1998; Haywood et al., 2009) und können bei Windscherung Ausdehnungen von mehreren km erreichen (Freudenthaler et al., 1995; Jensen et al., 1998), bevor sie sich durch Sedimentation und Sublimation auflösen (Graf et al., 2012). In eisübersättigten Gebieten wachsen die Eispartikel weiter an. Die in den Eispartikeln gebundene Wassermenge kann dann um mehrere Größenordnungen größer als der ursprünglich vom Flugzeug emittierte Wasserdampf sein.

2.5.3 Mikrophysik und optische Eigenschaften der Kondensstreifen

Von besonderem Interesse für diese Arbeit sind die physikalischen Eigenschaften der Kondensstreifen und deren Entwicklung. Zur Beschreibung eines Kondensstreifens wird typischerweise ein Querschnitt des Kondensstreifens senkrecht zur Flugrichtung betrachtet. Hierbei spielen somit die horizontale Breite senkrecht zur Flugrichtung, die vertikale Höhe, die Verteilung der Partikel im Kondensstreifen sowie die mikrophysikalischen Eigenschaften eine Rolle.

Die horizontale und vertikale Ausdehnung eines Kondensstreifens kann durch den Einsatz von Lidar-Systemen (Light detection and ranging) oder in Vertikalprofilen mit in-situ Messtechnik direkt bestimmt werden. Um ein tieferes Verständnis über die Ausbreitung zu erhalten, werden Modellrechnungen verwendet. Misaka et al. (2012) haben mithilfe von Large-Eddy-Simulationen für verschiedene atmosphärische Bedingungen die Ausbreitung des Abgases anhand eines passiven Tracers berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.6 zu sehen.

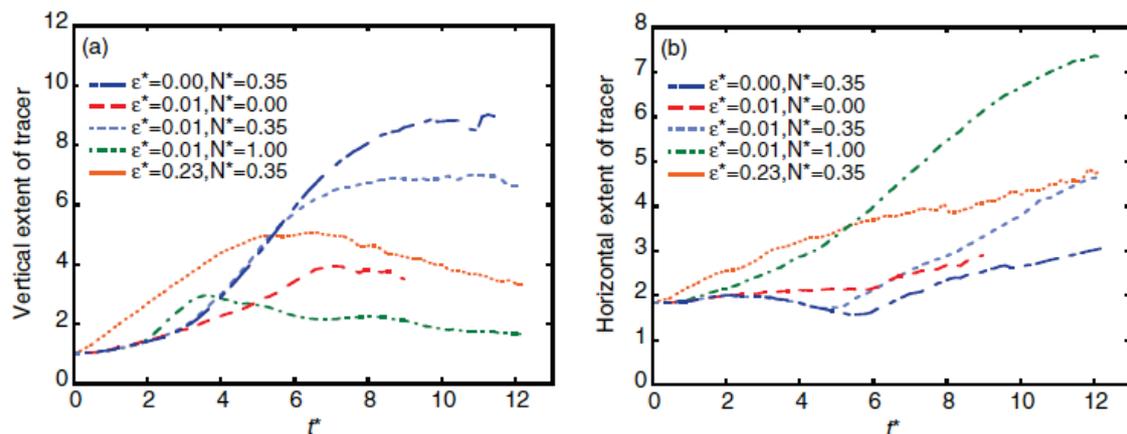


Abbildung 2.6: Vertikale und horizontale Ausbreitung eines passiven Tracers im Abgasstrahl eines Flugzeugs. ϵ^* ist hierbei die flugzeugspezifische Wirbeldissipationsrate, als Maß für die Stärke der Turbulenz der Umgebungsluft. N^* ist die Brunt-Väisälä-Frequenz, auch genannt Auftriebsfrequenz, multipliziert mit der flugzeugspezifischen Zeit, in der das Wirbelpaar um einen Wirbelabstand absinkt. Die flugzeugspezifische Zeit ist als Quotient aus anfänglichem Wirbelabstand und anfänglicher Absinkgeschwindigkeit der Wirbel definiert. t^* ist die auf die flugzeugspezifische Zeit normierte Zeitskala. Die vertikale und horizontale Ausdehnung ist auf die anfängliche Verteilung normiert. (Misaka et al., 2012).

Die horizontale Verteilung innerhalb der ersten flugzeugspezifischen Zeitskalenschritte ändert sich nur bei extremer atmosphärischer Turbulenz signifikant. Dies ist dem in den Wirbeln eingefangenen Abgas und der noch nicht eingesetzten Windscherung zu schulden. Im weiteren Verlauf nimmt die horizontale Ausdehnung zu, was zu einem höheren Bedeckungsgrad des Himmels führt.

Die zentrale Rolle beim Einfluss der Kondensstreifen ist neben dem Bedeckungsgrad des Himmels die optische Tiefe τ der Kondensstreifen. Diese lässt sich bei Kenntnis der Kondensstreifenausdehnung mithilfe des Extinktionskoeffizienten β berechnen:

$$\tau = \beta \cdot H \quad (2.9)$$

mit
$$\beta = \int_{D=0}^{D=\infty} Q_{ext}(D) \cdot A_p(D) \cdot n_{ice}(D) dD \quad (2.10)$$

Hierbei ist τ die optische Tiefe, β der Extinktionskoeffizient, H die vertikale Höhe des Kondensstreifens, Q_{ext} die vom Verhältnis der Wellenlänge des einfallenden Lichts zum Durchmesser der Eispartikel abhängige Extinktionseffizienz, A_p die Querschnittsfläche eines Partikels und n_{ice} die Eispartikelkonzentration. Sämtliche Parameter sind eine Funktion des Partikeldurchmessers D , über den zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten integriert wird. Die mikrophysikalischen Eigenschaften variieren auch innerhalb eines Kondensstreifens. Signifikante Unterschiede sind sowohl zwischen primärem und sekundärem Nachlauf als auch mit der zeitlichen Entwicklung des Kondensstreifens zu beobachten (Gayet et al., 2012). In dieser Arbeit konzentrieren wir uns auf in-situ Messungen in jungen Kondensstreifen (mit Altern von < 2 min).

Mikrophysikalische und dynamische Eigenschaften von Kondensstreifen bei verschiedenen Kondensstreifenaltern wurden in einer Reihe von Studien gemessen und modelliert (Heymsfield et al., 2010). In-situ Messungen in Kondensstreifen sind jedoch aufgrund der starken Turbulenzen in Flugzeugnachläufen und des schwierigen experimentellen Zugangs eine Herausforderung. Flugzeugmessungen gewähren einen Einblick in die Eispartikelgrößenverteilung, Eispartikelanzahldichte und Form der Eispartikel. Sie ermöglichen es, die Extinktion und schließlich die optische Tiefe zu berechnen oder direkt zu messen (Petzold et al., 1997; Baumgardner und Gandrud, 1998; Poellot et al., 1999; Schröder et al., 2000; Gao et al., 2006; Voigt et al., 2010). Voigt et al. (2011) haben einen Mittelwert (Median) für die optische Tiefe von 0.27 (0.13) von 14 jungen Kondensstreifen (Alter < 5 min) nahe der Eisübersättigung, verursacht durch 9 verschiedene Flugzeugtypen, ermittelt. Die Ableitung optischer Tiefen von Kondensstreifen anhand von Satellitenmessungen konzentriert sich zumeist auf gealterte Kondensstreifen (Iwabuchi et al., 2012), da die Auflösung und Detektionsmöglichkeiten von jungen Kondensstreifen mit Breiten von weniger als einigen hundert Metern begrenzt sind.

Eine Studie, die Lidarbeobachtungen mit numerischen Rechnungen kombiniert (Sussmann und Gierens, 1999, 2001), stellt eine Abhängigkeit der Eigenschaften junger Kondensstreifen sowohl von atmosphärischen Bedingungen als auch vom Flugzeugtyp fest. Während man eine

klare Aufspaltung von primärem und sekundärem Nachlauf bei Flugzeugen mit vier Turbinen beobachten konnte, bei denen in den meisten Fällen der Kondensstreifen des sekundären Nachlaufs persistent wurde, wurde die Aufspaltung zwischen den Nachläufen für Flugzeuge mit nur zwei Triebwerken nicht beobachtet. Eine starke Abhängigkeit der Eiskristallobereflächen, der Eiskristallmassenverteilungen und des zeitabhängigen Anteils der noch vorhandenen Eiskristalle sowohl vom Flugzeugtyp als auch von der Umgebungsfeuchte wurde von Lewellen und Lewellen (2001) festgestellt. Naiman et al. (2011) führten Grobstruktursimulationen (Large Eddy Simulations, LES) zur Untersuchung des Einflusses meteorologischer und flugzeugbezogener Parameter auf die optische Tiefe und den Bedeckungsgrad durch Kondensstreifen durch. Die optische Tiefe änderte sich zwischen 20% und 50% bezogen auf die Basissimulation, wenn der Flugzeugtyp geändert wurde. Simulationen von Unterstrasser und Sölch (2010) zeigen, dass die Entwicklung von Kondensstreifen in der Wirbelphase die optischen Eigenschaften und die Entwicklung hin zu Kondensstreifenzirren über Stunden hinweg beeinflusst. Eine starke Beeinflussung der Kondensstreifen durch den Typ des kondensstreifenauslösenden Flugzeugs wurde somit durch Modelle und Fernbeobachtungsdaten vorhergesagt. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, diese Beeinflussung mittels der Analyse von bei der Flugzeugmesskampagne CONCERT2008 aufgenommenen Partikelmessungen genauer zu quantifizieren und die dahintersteckenden Prozesse zu verstehen, um den Fehler in der modellierten Klimawirkung der Kondensstreifen zu minimieren.

3. Messprinzip und Aufbau des Massenspektrometers AIMS

Der Nachweis von Spurengasen ist mit verschiedenen Messtechniken möglich. Typische Messmethoden nutzen die optischen Absorptionsquerschnitte, die chemischen Bindungseigenschaften oder Fluoreszenzeffekte der Moleküle, um sie quantitativ nachzuweisen. In dieser Arbeit steht die Messung des Spurengases salpetrige Säure, HONO, im Vordergrund. HONO kann mit einem Long Path Absorption Photometer mittels der Aufnahme in die Flüssigphase mit anschließendem chemischen Nachweis (LOPAP, Heland et al., 2001), oder auch durch die optische Absorption spezifischer Wellenlängen, beispielsweise per differentieller optischer Absorptionsspektroskopie (DOAS, Platt et al., 1980) nachgewiesen werden. Diverse Aspekte wie Genauigkeit, Zeitauflösung, Interferenzen, Nachweisgrenze und Komplexität des Messinstruments führen dazu, dass je nach wissenschaftlicher Fragestellung und Einsatzgebiet verschiedene Messmethoden ihre Stärken am besten ausspielen können. Im folgenden Kapitel wird eine weitere Möglichkeit beschrieben, mit der das Spurengas HONO mithilfe des chemischen Ionisations-Massenspektrometers AIMS nachgewiesen werden kann. Die Vorteile von AIMS liegen in einer hohen Zeitauflösung, der niedrigen Nachweisgrenze, der Robustheit der Messung und der geringen Zahl an möglichen Interferenzen bei einer gleichzeitig hohen Genauigkeit.

Im Folgenden wird zuerst das Messprinzip eines Massenspektrometers erklärt und auf den Aufbau von AIMS im Speziellen eingegangen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Modifikationen an AIMS, sowohl zur Verbesserung der Messmethodik als auch zur Sicherstellung der Einsatzmöglichkeit auf Forschungsflugzeugen, werden beleuchtet. Die chemische Prozessierung der Spurengase bis hin zum Nachweis wird beschrieben. Das Einlasssystem und die Maßnahmen zur Vermeidung möglicher Messinterferenzen werden erläutert.

3.1 Messprinzip eines chemischen Ionisations-Massenspektrometers

Die Funktionsweise eines chemischen Ionisations-Massenspektrometers beruht auf der Erzeugung von Ionen durch selektive chemische Reaktion mit dazugegebenen Eduktionen und deren nachfolgender Detektion (Jurkat, 2010; Schäuble, 2010). Kleine Mengen eines Vorläufergases werden in ein Trägergas gemischt und durch eine Ionenquelle geleitet. Typischerweise wird als Trägergas Stickstoff oder synthetische Luft verwendet, um die zu untersuchende Probenluft nicht zu verfälschen. Auch Edelgase sind als Trägergas prinzipiell möglich. In der Ionenquelle werden freie Elektronen durch elektrische Entladungen oder durch radioaktive Strahlung erzeugt, die sich an das polare Vorläufergasmolekül anheften und die folgende Bildung der Reagenzien initiieren, der sogenannten Eduktionen (E^\pm) (Arnold und Fabian, 1980). Der die Eduktionen beinhaltende Gasfluss wird im Strömungsreaktor mit dem zu vermessenden Probengas vermischt. Dies führt zur selektiven Reaktion mit Spurengasen:



A beschreibt hierbei das reagierende Spurengas, P^{\pm} die Produktion, k den für die Reaktion spezifischen Ratenkoeffizienten und B ein neutrales Restprodukt. Es handelt sich hierbei um eine bimolekulare Ionen-Molekülreaktion. Die neutralen Spurengasmoleküle besitzen im Falle polarer Moleküle ein permanentes Dipolmoment, sonst werden durch die Wechselwirkung mit polaren Molekülen Dipolmomente induziert. Die sich daraus ergebenden elektrostatischen Anziehungskräfte mit den Eduktionen führen zu einer Vergrößerung des Wirkungsquerschnitts der Reaktion und somit zu einer Erhöhung der zugehörigen Reaktionsrate, die für viele Reaktionen ähnlich hoch ist wie die Stoßrate. Zusätzlich wird die kinetische Energie, mit der die Stöße geschehen, durch die Anziehungskräfte vergrößert. Die elektrostatischen Anziehungskräfte führen dazu, dass die Reaktionsraten um mehrere Größenordnungen höher sind als die Reaktionsraten vergleichbarer neutraler Molekül-Molekül-Reaktionen.

Die zu messenden, in den Strömungsreaktor eingegebenen, Spurengasmoleküle, das sogenannte Probengas, liegen im Überschuss gegenüber der Eduktionenkonzentration vor. Daher wird angenommen, dass sich die Spurengaskonzentration im Probengas im Lauf der Nachweisreaktion nicht verändert. In erster Ordnung ist die Geschwindigkeit der Reaktion abhängig von der Eduktionenkonzentration und der Konzentration der Spurengasmoleküle:

$$\frac{d}{dt} \langle E^{\pm} \rangle = -k \langle A \rangle \langle E^{\pm} \rangle(t) = -\frac{d}{dt} \langle P^{\pm} \rangle \quad (3.2)$$

Der Abbau der Eduktionenkonzentration bzw. der Zuwachs der Produktionskonzentration ist hierbei linear vom temperaturabhängigen Ratenkoeffizienten k abhängig. Die Lösung von Gleichung (3.2) lautet:

$$\langle E^{\pm} \rangle(t) = \langle E^{\pm} \rangle_0 \cdot e^{-k \langle A \rangle t} \quad (3.3)$$

$\langle E^{\pm} \rangle_0$ stellt hierbei die anfängliche Eduktionenkonzentration dar. Aufgrund der Ladungserhaltung ergibt sich aus Gleichung (3.3) für die Produktionen:

$$\langle P^{\pm} \rangle(t) = \langle E^{\pm} \rangle_0 \cdot (1 - e^{-k \langle A \rangle t}) \quad (3.4)$$

Durch Kombination der Gleichungen (3.3) und (3.4) kann auf die Spurengaskonzentration $\langle A \rangle$ zurückgerechnet werden (ACIMS-Gleichung):

$$\langle A \rangle = \frac{1}{k t_a} \ln \left(1 + \frac{\langle P^{\pm} \rangle_{t_a}}{\langle E^{\pm} \rangle_{t_a}} \right) \quad (3.5)$$

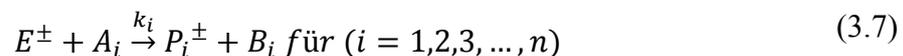
t_a ist hierbei die Reaktionszeit, die typischerweise der Verweildauer des Probengases im Strömungsreaktor vom Zeitpunkt der Durchmischung entspricht. Bei Kenntnis von t_a und dem reaktionsspezifischen Ratenkoeffizienten k kann direkt von der Zählrate der Produkt- und Eduktionen auf die Spurengaskonzentration $\langle A \rangle$ geschlossen werden.

Bei Messungen in der oberen Troposphäre/unteren Stratosphäre (UT/LS) liegen die für uns relevanten Spurengase typischerweise in so geringen Konzentrationen vor, dass die Produktionenkonzentration sehr klein gegenüber der Eduktionenkonzentration ist. Die Grenze der Gültigkeit dieser Vereinfachung ist erreicht, wenn die Zählrate eines Produktions mehr als 10% der Eduktionenzählrate beträgt (Schäuble, 2010). Ist die Produktionenzählrate kleiner, vereinfacht sich die Bestimmung der Spurengaskonzentration (Gleichung (3.5)) näherungsweise zu:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{k t_a} \frac{\langle P^\pm \rangle_{t_a}}{\langle E^\pm \rangle_{t_a}} \quad (3.6)$$

Im Falle des linearen Quadrupolmassenspektrometers AIMS ist t_a jedoch nur ungenau bekannt. Zudem ist der Ratenkoeffizient bei Verwendung von SF_5^- -Ionen sowohl temperaturabhängig als auch abhängig vom vorliegenden Wasserdampfmischungsverhältnis (Jurkat, 2010). Die Temperaturabhängigkeit ist der mit steigender Temperatur zunehmenden Stoßwahrscheinlichkeit und kinetischen Energie der Stoßpartner geschuldet. Die Abhängigkeit von Wasserdampf entsteht durch das Anhaften der polaren Wassermoleküle an die Eduktionen und des geänderten Stoßquerschnitts durch die Clusterbildung. Zudem kann eine Änderung der Reaktionswahrscheinlichkeit bei einem Stoß nicht ausgeschlossen werden. Die Abhängigkeit vom Wasserdampfmischungsverhältnis ist zusätzlich von den am Massenspektrometer vorgenommenen Einstellungen abhängig, beispielsweise zum Abstreifen der Wassermoleküle von den Clustern. Um die Messungenauigkeiten bei der Massenspektrometrie zu reduzieren, wird eine ausführliche Kalibration für die betrachteten Spurengase durchgeführt (siehe Abschnitte 4.2.1, 5.2.2).

Bei atmosphärischen Messungen ist häufig mehr als nur ein nachweisbares Spurengas A_i im Probengas enthalten:



B_i stellt hierbei nicht zwangsläufig einen für ein Spurengas eindeutiges Restprodukt dar. Da jede Reaktion der n Spurengase mit den Eduktionen die Eduktionenkonzentration beeinflusst, müssen die jeweiligen Reaktionen bei der Auswertung berücksichtigt werden:

$$\frac{d}{dt} \langle E^\pm \rangle = \sum_{i=1}^{i=n} -k_i \langle A_i \rangle \langle E^\pm \rangle(t) \quad (3.8)$$

$$\langle E^\pm \rangle_0 = \langle E^\pm \rangle(t) + \sum_{i=1}^{i=n} \langle P_i^\pm \rangle(t) \quad (3.9)$$

Aus den Gleichungen (3.8) und (3.9) lässt sich die Parallel-ACIMS-Gleichung herleiten:

$$\langle A_i \rangle = \frac{1}{kt_a} \frac{\langle P_i^\pm \rangle_{t_a}}{\sum_{j=1}^{j=n} \langle P_j^\pm \rangle_{t_a}} \ln \left(1 + \frac{\sum_{j=1}^{j=n} \langle P_j^\pm \rangle_{t_a}}{\langle E^\pm \rangle_{t_a}} \right) \quad (3.10)$$

Gleichung (3.10) vereinfacht sich zu Gleichung (3.6), wenn die im Probengas enthaltenen Spurengaskonzentrationen die Eduktionenkonzentration nicht signifikant reduzieren. Die Vernachlässigung dieses Effekts kann zu einer Überschätzung der Spurengaskonzentrationen führen. Dies spielt vor allem in verschmutzten Luftmassen eine Rolle, wie dies beispielsweise unter Grenzschichtbedingungen, in Abgasfahnen oder in Vulkanfahnen der Fall ist. Eine ausführlichere Herleitung der Gleichung ist in Wohlfrom (2000) zu finden.

3.2 Aufbau des flugzeuggetragenen Quadrupol-Massenspektrometer AIMS

Die in Kapitel 3.1 dargelegte Nachweismethodik wurde aufbauend auf einer vorausgehenden Arbeit (Schäuble, 2010) im Rahmen dieser Arbeit auf dem linearen Quadrupol-Massenspektrometer AIMS zum Einsatz gebracht. Das eigentliche Massenspektrometer, die Detektionseinheit der Ionen, wurde von der Georgia University of Technology (Greg Huey) entwickelt und aufgebaut. Um die Zulassung zum Betrieb im Forschungsflugzeug zu erhalten, sind Rahmenbedingungen bezüglich Instrumentengewicht, Stromaufnahme, struktureller Stabilität, Automationsgrad und elektromagnetischer Störaussendung zu berücksichtigen. Die Zeitauflösung von AIMS liegt typischerweise bei etwa 1Hz, was durch die Fortbewegung des Flugzeugs zu einer horizontalen Auflösung von ~ 200 m führt. Der Aufbau des Massenspektrometers ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Das Instrument wurde bezüglich oben genannter Parameter umgebaut und optimiert und bei den Kampagnen CONCERT2011 im September 2011 und TACTS (Transport And Composition in the UT/LMS) in August/September 2012 erfolgreich an Bord der Forschungsflugzeuge Falcon und HALO (High Altitude and Long range research aircraft) eingesetzt.

Das System besteht aus einer Vakuumkammer (Abbildung 3.1, Sektion 1), einem Strömungsreaktor (Sektion 2) und einem Einlasssystem (Sektion 3). In den folgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Abschnitte erläutert, beginnend bei der Detektionseinheit, dem Ionenstrom gegen die Flussrichtung folgend.

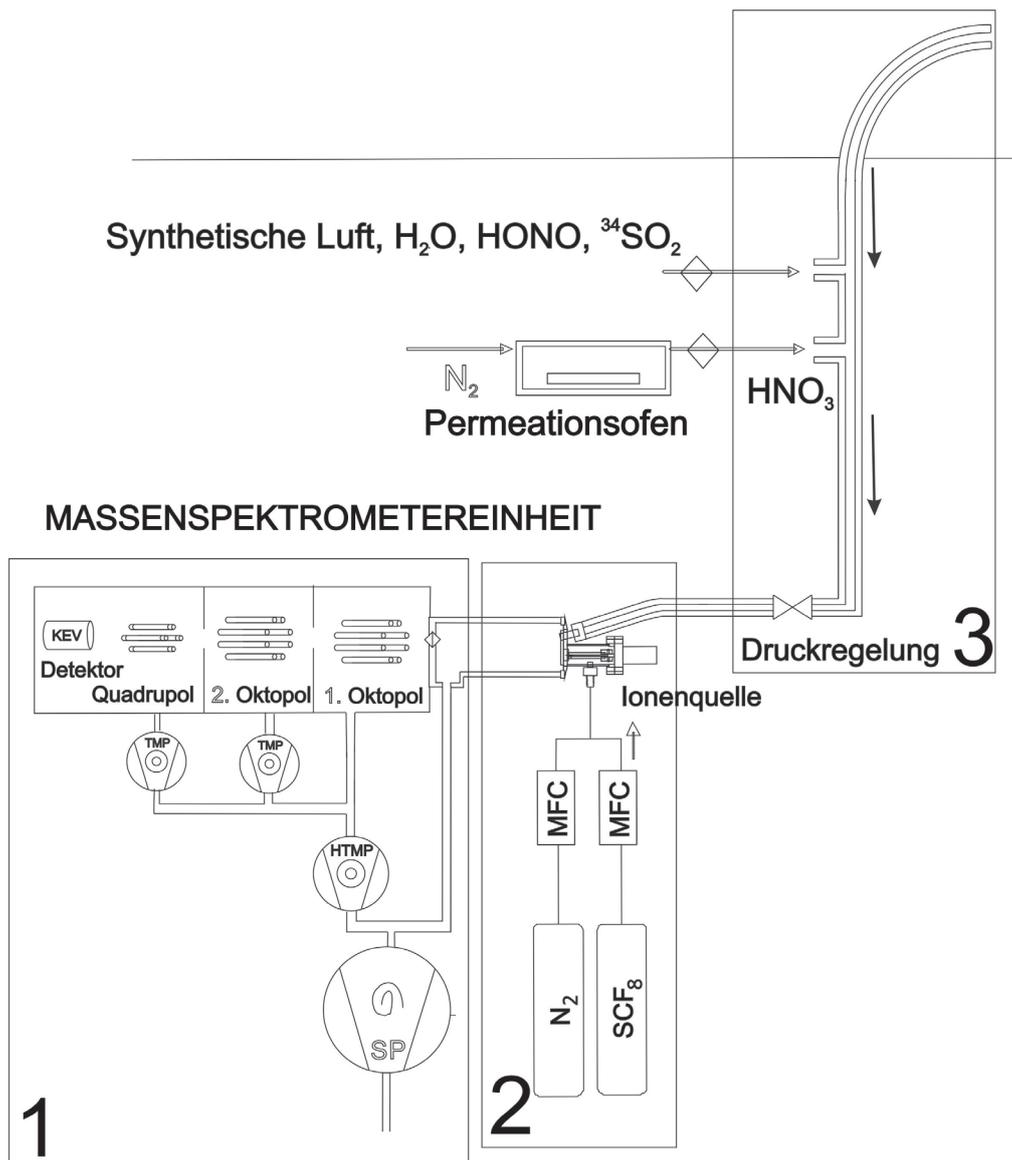


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Aufbaus des Massenspektrometers AIMS. Das Massenspektrometer lässt sich in die Untereinheiten Vakuummutter (1), Strömungsreaktor und Ionenquelle (2) sowie Einlasssystem (3) teilen. Zusätzlich sind mögliche Kalibrationseinheiten dargestellt.

3.2.1 Massenspektrometereinheit

In einem Massenspektrometer werden eintretende Ionen ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis entsprechend unterschieden und detektiert. Die Detektion in einem Massenspektrometer beruht darauf, dass Ionen durch das Anlegen elektrischer und/oder magnetischer Felder von ihren Bahnen abgelenkt werden können. Durch eine geschickte Wahl der Felder ermöglicht man es lediglich einem Ionentyp mit festem Masse-zu-Ladung-Verhältnis die Selektionseinheit ohne Ablenkung zu durchlaufen und diesen Ionentyp damit zu selektieren.

Die Selektion der Ionen und die ihr vorausgehende Fokussierung des Ionenstrahls finden in der Vakuummutter des Massenspektrometers statt (siehe Abbildung 3.2).

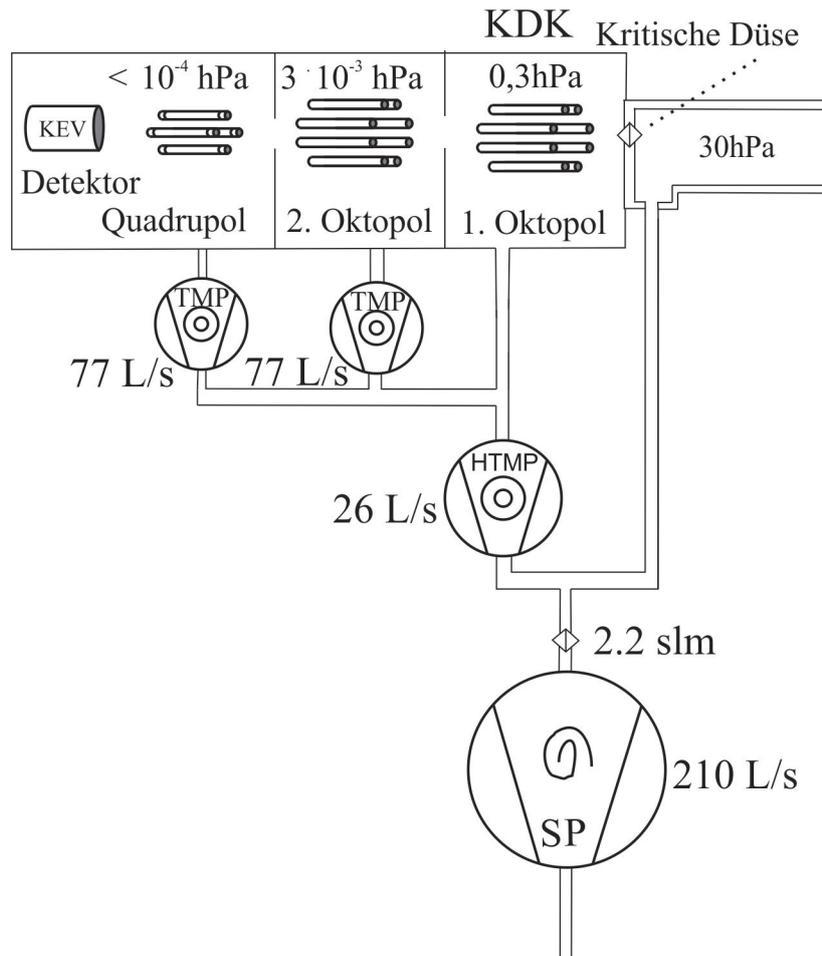


Abbildung 3.2: Aufbau der Vakuumkammer des Massenspektrometers AIMS. Zu sehen sind die drei differentiell über die Turbomolekularpumpen (TMP) und Hybrid-Turbomolekularpumpe (HTMP) bepumpte Vakuumkammern mit den Quadrupol- und Oktopolstabsystemen. Für die TMPs und HTMP wird durch die Scrollpumpe (SP) ein Vorvakuum erzeugt. Die jeweiligen Flüsse durch die Pumpen sind angegeben. Die erste Kammer stellt die Kollisions-Dissoziations-Kammer (KDK) dar. Die Ionen gelangen aus dem Strömungsreaktor über die kritische Düse in die Vakuumkammer, werden selektiert und mit einem Kanalelektronenvervielfacher (KEV) detektiert.

3.2.1.1 Quadrupolmassenfilterung mit einer linearen Paulfalle

Die Grundlage der Massenspektrometrie beruht auf der Trennung von Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis. Im Falle von AIMS wird dies durch ein Quadrupolfeld erreicht. Dieses wird durch vier Stäbe erzeugt, die paarweise gegenüberliegend und äquidistant entlang der Flugachse der Ionen angebracht sind. Die Geometrie aus vier kreisrunden Stäben ist eine praktikable Näherung an einen idealen Quadrupol, in welchem die unendlich langen Stäbe einen hyperbolischen Querschnitt haben. Zur Erklärung der Funktionsweise des Quadrupolfilters wird auf die Herleitung des idealen Quadrupols zurückgegriffen, eine ausführlichere Erklärung ist hierzu auch in (Blaum, 2007) zu finden und beruht auf dem System der idealen linearen Paulfalle.

Im Allgemeinen erhält man eine elastische Bindung an eine Raumachse, wenn eine zur Raumachse gerichtete rücktreibende Kraft auf die Teilchen einwirkt. Im Fall der Paulfalle ist

dies eine linear mit dem Abstand r zur Achse ansteigende Kraft \vec{F} , die über das Potential Φ definiert ist:

$$\vec{F} = -e \cdot \vec{\nabla}\Phi = -\alpha \vec{r} \text{ mit } \alpha = \text{const.} \quad (3.11)$$

Φ muss, um eine lineare Kraft zur Folge zu haben, eine rein quadratische Abhängigkeit von den kartesischen Koordinaten besitzen und von der Form

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Phi_0(t) \cdot (ax^2 + by^2 + cz^2) \quad (3.12)$$

mit den Konstanten a , b und c sein. Im Fall eines Quadrupols existieren keine Raumladungen, so dass die Laplace-Gleichung $\Delta\Phi = 0$ die Bedingung $a + b + c = 0$ liefert. Eine einfache Lösung dieser Gleichung, aus der das Feld des linearen Quadrupolmassenfilters resultiert, ist hierbei durch $c = 0$, $a = -b$ gegeben. Bei Verwendung von vier hyperbolisch geformten Elektroden, die um die z -Achse angebracht sind, und mit der Wahl $a = 1/r_0^2$ für das Potential der linearen Paulfalle ergibt sich aus Gleichung (3.12):

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Phi_0(t) \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} \quad (3.13)$$

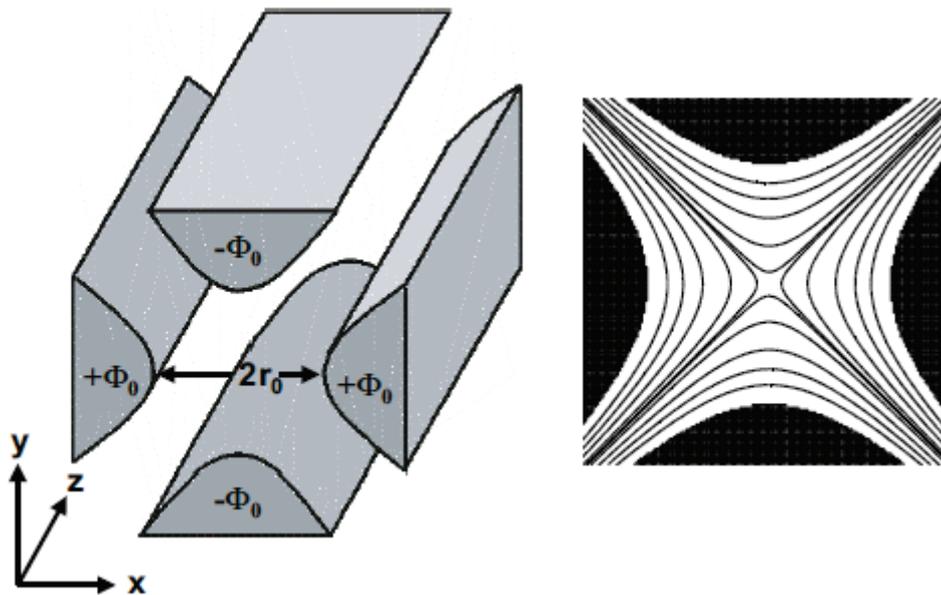


Abbildung 3.3: Links: Elektrodenanordnung in der idealen, unendlich ausgedehnten linearen Paulfalle. Rechts: Verlauf der Äquipotentiallinien. (Blaum, 2007)

Die hyperbolische Form der Stäbe ist somit ein Ergebnis der entsprechenden Äquipotentiallinien des in Gleichung (3.13) beschriebenen Potentials. Der Abstand der gegenüberliegenden Elektroden beträgt jeweils $2r_0$, bei Anlegen einer Spannung $2\Phi_0$ liegen an den Elektroden jeweils die Potentiale $\pm\Phi_0$ an. Es ergeben sich innerhalb des Quadrupolfeldes die folgenden Feldstärken:

$$E_x = -\Phi_0 \frac{x}{r_0^2}, E_y = \Phi_0 \frac{y}{r_0^2}, E_z = 0. \quad (3.14)$$

Schießt man positive Ionen bei konstanter Spannung U in den Quadrupolmassenfilter, führen diese in der x - z -Ebene eine harmonische Schwingung aus, während sie in der y - z -Ebene stärkeren Beschleunigungen und Schwingungen um die z -Achse unterliegen, und somit früher oder später in Kontakt mit den Stäben kommen und verlorengehen. Durch das Anlegen einer zusätzlichen Wechselspannung V erzeugt man in den beiden Ebenen alternierend eine Fokussierung bzw. eine Defokussierung, was bei einer geeigneten Frequenz ω zu einer stabilen Ionenbahn führt. Das Potential eines idealen Quadrupols lautet somit:

$$\Phi(\vec{r}, t) = (U + V \cos \omega t) \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2}. \quad (3.15)$$

Die Bewegung einzelner positiver Ionen mit Masse m im Quadrupolfeld wird durch die folgenden Bewegungsgleichungen beschrieben:

$$\vec{F} = m\ddot{\vec{r}} \quad (3.16)$$

$$\ddot{x} + \frac{2e}{mr_0^2} (U + V \cos \omega t) \cdot x = 0$$

$$\ddot{y} - \frac{2e}{mr_0^2} (U + V \cos \omega t) \cdot y = 0$$

$$\ddot{z} = 0$$

Durch die Inhomogenität des Quadrupolfeldes bleibt bei Wahl einer geeigneten Frequenz ω nach zeitlicher Mittelung eine zur z -Achse rüctreibende Kraft übrig. Die Ionen führen somit eine periodische Schwingungsbewegung um die z -Achse durch, ohne in z -Richtung beschleunigt zu werden. Durch Einführung der dimensionslosen Transformationsparameter

$$a_x = -a_y = \frac{8eU}{mr_0^2 \omega^2}, q_x = -q_y = \frac{4eV}{mr_0^2 \omega^2}, \omega t = 2\xi \quad (3.17)$$

ergeben sich aus den Bewegungsgleichungen (3.17) die Mathieu'schen Differentialgleichungen:

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi) \cdot u = 0 \text{ mit } (u = x, y) \quad (3.18)$$

Die Ionen führen beim Durchqueren des Quadrupolmassenfilters harmonische Schwingungen aus. Die Ionen durchqueren den Filter auf einer stabilen Flugbahn genau dann nicht, wenn ihre Flugbahn aufgrund ihrer Schwingungsamplituden zu Kontakten mit dem Stabsystem oder den Wänden führt. Ob die Ionen den Filter stabil durchqueren können hängt nur von der Wahl der Parameter a und q ab, die bei gegebener Frequenz durch die angelegte Gleich- und Wechselspannung sowie die Ionenmasse und -ladung bestimmt sind, nicht aber der Anfangsposition oder Anfangsgeschwindigkeit der Teilchen. Bereiche für a und q , in denen die Ionen den Quadrupolmassenfilter stabil durchqueren können, sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Eine mögliche Arbeitseinstellung ist die Wahl der Parameter a und q wie auf der Arbeitsgeraden in Abbildung 3.4 eingezeichnet. So wird ein konstanter Quotient a/q verwendet, gegeben durch das Verhältnis der angelegten Gleich- und Wechselspannung $2U/V$.

Bei konstanter Frequenz ω liegt jeweils ein bestimmter Massenbereich, in Abbildung 3.4. beispielsweise m_2 , im stabilen Bereich und würde den Quadrupolmassenfilter passieren. Durch die Erhöhung/Erniedrigung der Absolutwerte der angelegten Spannungen bei Beibehaltung des Verhältnisses wird der Stabilitätsbereich zu größeren/kleineren Ionenmassen hin verschoben. Durch die Wahl der Steigung der Arbeitsgerade wird auch gleichzeitig die Breite des stabilen Bereichs und somit die Auflösung der Massenspektren festgelegt. Im Arbeitseinsatz wird die gewünschte Auflösung über die Halbwertsbreite der Massenpeaks betrachtet und so gewählt, dass eine maximale Ionentransmission bei gleichzeitiger minimaler Beeinflussung durch Ionen ähnlicher Masse beobachtet wird. Auf diese Weise erhält man ein massenaufgelöstes Spektrum.

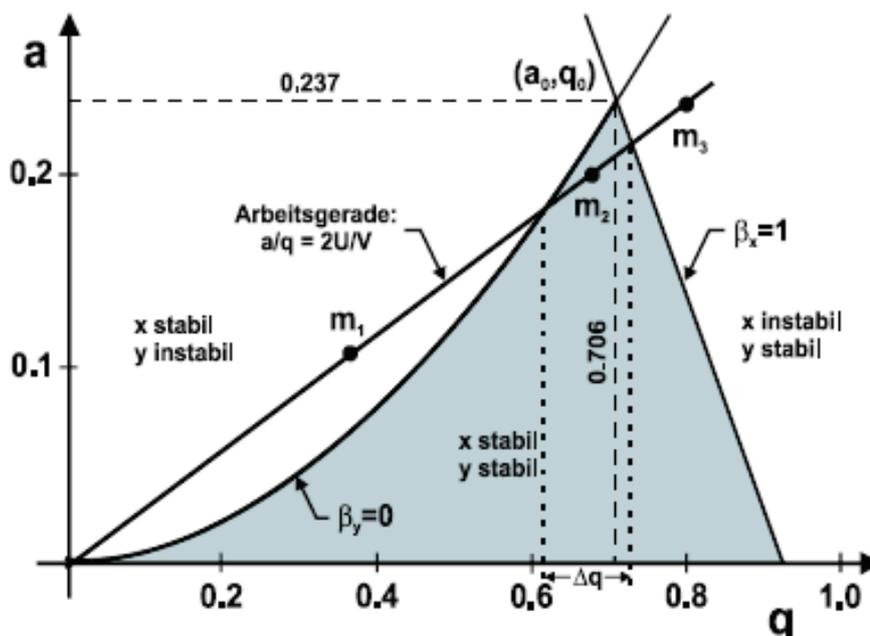


Abbildung 3.4: Erster Bereich stabiler Lösungen für die Mathieschen Differentialgleichungen. Die stabilen Lösungen liegen im Bereich eines dreieckigen Gebietes mit der Spitze $(0.706 ; 0.237)$ für $(q ; a)$. Der schraffierte Bereich stellt mögliche Lösungen für stabile Ionendurchgänge dar. Zusätzlich ist eine Arbeitsgerade einer linearen Paulfalle dargestellt, die bei derzeitiger Einstellung Ionen der Masse m_2 das stabile Durchqueren ermöglicht. (Blaum, 2007)

Durch eine zusätzlich angelegte Beschleunigungsspannung, die die Ionen in z -Richtung erfahren, wird eine höhere Transmission durch die Massenspektrometereinheit erreicht. Die Ionen erreichen den Quadrupolmassenfilter alle mit derselben kinetischen Energie. Dies führt zu einer längeren Aufenthaltszeit der langsameren, schwereren Ionen im Quadrupol. Diese durchlaufen somit eine höhere Anzahl an Schwingungszyklen. Mit jedem Zyklus erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass die Ionen, besonders die auf instabilen Bahnen, mit den Wänden kollidieren und somit vom Quadrupolmassenfilter aussortiert werden. Die Transmission leichter Ionen ist somit höher. Dieses Phänomen wird Massendiskriminierung genannt und wird in der Auswertung berücksichtigt, wenn Zählraten verschiedener Ionen gleichzeitig betrachtet werden, wie zum Beispiel bei der Parallel-ACIMS-Messung.

3.2.1.2 Ionenselektion und Detektion

Die Vakuumkammer des Instruments AIMS ist in drei Kammern unterteilt, wie in Abbildung 3.2. zu sehen. Die im Strömungsreaktor (siehe Kapitel 3.2.2.) erzeugten Ionen erreichen über eine kritische Düse (Lochblende) die erste Oktopolkammer. Zusätzlich werden die Ionen durch leichte Zugspannungen zwischen dem Strömungsreaktor und den einzelnen Lochblenden gegenüber den neutralen Gasatomen bevorzugt geleitet. Der Druck in der ersten Oktopolkammer, der Kollisions-Dissoziations-Kammer (KDK), beträgt typischerweise 0.7 hPa. In der ersten Oktopolkammer sind acht kreisrunde Stäbe, analog zum Quadrupolmassenfilter, parallel zur Flugrichtung der Ionen in einem Achteck angeordnet. Durch die zwischen der Eingangs- und Ausgangslochblende angelegte Zugspannung werden die geladenen Ionen relativ zu den ungeladenen Gasmolekülen, hauptsächlich N_2 und O_2 , beschleunigt. Dies führt zu Kollisionen, bei denen gebildete Molekül-Ionen-Cluster aufgebrochen werden, was eine Verschiebung des Ionenspektrums zu kleineren Ionenmassen zur Folge hat. Dies kann für spezifische Nachweisreaktionen gezielt genutzt werden, beispielsweise um die Wasserabhängigkeit verschiedener Nachweismethoden zu reduzieren.

Aufgrund des nichtidealen Aufbaus des Quadrupolfilters durch Verwendung kreisrunder, endlich langer Stäbe kommt es zum Auftreten nichtlinearer Resonanzen. Dies führt dazu, dass auch Ionen, die eigentlich im Stabilitätsbereich liegen, den Filter nicht durchqueren können. Lee-Whiting und Yamazaki (1971) haben gezeigt, dass der Einfluss der praktikableren Geometrie reduziert werden kann, indem der Abstand der gegenüberliegenden Stäbe so gewählt wird, dass das Verhältnis der Stabradien zum halben Abstand 1.145 beträgt. Durch die Begrenzung der Abmessung ist die Ausdehnung des Quadrupols nicht mehr deutlich größer als die maximale Schwingungsamplitude eintretender schwerer Ionen. Um Verluste zu minimieren, ist es notwendig, dass die Ionen den Quadrupol möglichst zentral mit geringen Horizontalgeschwindigkeitskomponenten betreten. Dies wird durch die Fokussierung in der KDK und einer weiteren Fokussierung bei geringerem Druck ($\sim 3 \times 10^{-3}$ hPa) in einem weiteren Oktopolssystem in der zweiten Oktopolkammer erreicht.

Nach der Fokussierung der Ionen erreichen diese die Quadrupolkammer. Der Druck der Quadrupolkammer ist kleiner als 10^{-4} hPa, kann aber aufgrund der Untergrenze des verwendeten Barometers nicht genau bestimmt werden. Die Kammer enthält sowohl den

Quadrupol (Extrel) als auch den Detektor, einen Kanalelektronenvervielfacher (KEV, ITT CERAMAX 7550m). Die Durchmesser und Längen der einzelnen Stabsysteme sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Dimensionen und Abmessungen der Stäbe und Lochblenden im Vakuumkammersystem.

	(Stab-)Durchmesser (mm)	Länge (mm)
KDK-Oktopol	3.81	51
2. Oktopol	3.18	39
Quadrupolmassenfilter	9.53	200
Vor- und Nachquadrupol	9.53	~ 20
Lochblende Strömungsrohr - KDK	0.56	0.3
Lochblende KDK - 2. Oktopol	2.18	1.27
Lochblende 2. Oktopol - Quadrupol	2.64	0.76

Das differentielle Abpumpen wird durch die Lochblenden erreicht, die als Druckstufen dienen. Zusätzlich werden die einzelnen Kammern differentiell abgepumpt. Direkt an der Quadrupol- und der 2. Oktopolkammer saugt jeweils eine Turbomolekularpumpe (TMP, Varian Turbo V81-M) mit einer Pumpleistung von 77 L s^{-1} . Der Hinterdruck für die TMPs wird durch eine weitere TMP erzeugt, die gleichzeitig die KDK absaugt. Die KDK-TMP war zum Zeitpunkt der FIONA-Messkampagne eine Adixen ATH31 Hybrid-TMP, beim späteren Einsatz im Rahmen der Falcon-Messkampagne CONCERT2011 wurde diese durch eine Adixen MDP 5011 Turbomolekularpumpe (40 L s^{-1} bei 10 mbar) ersetzt. Der Ausgang der unterstützenden Turbomolekularpumpe wurde durch eine ölfreie Scrollpumpe (SC 15D, Hersteller Oerlikon Leybold) auf einen niedrigen Druck gepumpt, die laut Herstellerangaben eine Pumpleistung von 217 L min^{-1} besitzt. Die Saugleistung der Pumpe wurde vermessen und ist zeitlich konstant bei 195 L min^{-1} (Schäuble, 2010). An den 3 Stabsystemen in den Oktopolkammern und der Quadrupolkammer liegen jeweils eine Gleichspannung und eine hochfrequente Wechselspannung an. Die Wechselspannung führt zu einer zusätzlichen Fokussierung des Ionenstrahls auf die nächste Lochblende (Schröppel, 2011). Zusätzlich liegen die Lochblenden auf einem bestimmten Potential, um die Beschleunigung der Ionen bei der Transmission durch die Vakuumkammer beeinflussen zu können. Ebenfalls liegt am Strömungsrohr gegenüber dem Eingang in das Vakuumsystem eine Spannung an, um die in der Ionenquelle entstehenden Ionen Richtung Nachweissystem zu leiten. Exemplarisch sind die in der Messkampagne CONCERT2011 verwendeten Spannungen in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Tabelle 3.2. Spannungseinstellungen am Massenspektrometer AIMS. Die Spannungen sind veränderlich, die Tabelle zeigt die im Rahmen der CONCERT2011 Kampagne gewählten Einstellungen. Die Quadrupolspannungen sind veränderlich, wie in Kapitel 3.1. dargestellt. Die an den Lochblenden gewählten Spannungen üben einen starken Einfluss auf die entstehenden Massenspektren aus, da sie sowohl die Transmission als auch das Fraktionierungsverhalten mitbestimmen.

	Gleichspannung (V)	Wechselspannung (V)	Frequenz (Mhz)
KDK-Oktopol	-2.9	60	1.3
2. Oktopol	0.08	50	2.1
Quadrupol	1.8 V/u	3500 (bei 300u)	2.1
Vor- und Nachquadrupol	39V		
Strömungsrohr	-14		
Lochblende KDK-Eingang	-8		
Lochblende KDK-2. Oktopol	0		
Lochblende 2.Oktopol-Quadrupol	8.9		
KEV-Kathode	1450		
KEV-Anode	3700		

Die Spannungen am Kanalelektronenvervielfacher werden so gewählt, dass die maximale Zählrate der Ionen erreicht wird. Hierbei spielt die Kathodenspannung als attraktives Potential für negative Ionen eine Rolle. Die Spannungsdifferenz Kathode und Anode wird gerade so groß gewählt, dass jedes ankommende Ion einen Zählimpuls auslöst. Pro Ion wird dann im Schnitt die Zahl von 3×10^7 Sekundärelektronen ausgelöst, die als Strom gemessen werden können. Höhere Differenzspannungen würden somit lediglich zu einer höheren Abnutzung des Detektors führen und werden vermieden. Ausreichend hohe Anodenspannungen (> 4 kV) können nur bei entsprechend gewählten Vakuumhochspannungsdurchführungen gewährleistet werden.

Die Spannungen am Quadrupol werden in zwei Messmodi unterschiedlich angefahren: Im normalen Messmodus werden gezielt gewählte Produktionenmassen und die Eduktionenmasse im Wechsel für jeweils etwa 100 ms ausgewählt, um den Zeitverlauf ihrer Zählrate zu beobachten. Beim Wechsel der Spannungen wird zudem eine gewisse Einstellungszeit für die geänderten Spannungswerte abgewartet, die üblicherweise bei ~ 20 ms liegt. Je nach Anzahl der gewählten Massen liegt die Messfrequenz jeder einzelnen Masse bei 0.3 – 3 Hz. Weiterhin gibt es die Möglichkeit Spektren aufzunehmen, indem der Massenbereich mit frei wählbaren, gleichmäßigen Schritten durchgescannt wird, was zu einem Überblick über die im gewählten Massenbereich vorkommenden Ionen führt. Die Dauer des

Spektrums ist abhängig vom betrachteten Massenbereich, der gewählten Schrittweite und der Integrationszeit pro Schritt und beträgt typischerweise zwischen 1 – 2 min.

Die Spannungen an den Lochblenden werden so eingestellt, dass eine maximale Transmission der Ionen im Massenspektrometer erreicht wird. Zudem wird die Zugspannung in der KDK so gewählt, dass speziell die Zählrate der betrachteten Produktionen maximal ist. Auf die Entstehung der Produktionen wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen.

3.2.2 Erzeugung der Eduktionen

Die Spurengase in der Atmosphäre liegen in der Troposphäre und Stratosphäre als ungeladene Moleküle vor. Zum Nachweis in der Massenspektrometereinheit müssen die Moleküle in geladene Ionen umgewandelt werden. Dies geschieht im Strömungsreaktor (Abbildung 3.1, Bereich 2). Zur weiteren Betrachtung sind in Abbildung 3.5 Details des Aufbaus schematisch dargestellt.

Die zentrale Komponente im Bereich des Strömungsreaktors ist der druckstabilisierte Flussreaktor, der bei AIMS typischerweise bei 25 torr gehalten wird. In diesen Flussreaktor wird das Probengas mitsamt den nachzuweisenden Spurengasen eingeleitet. Zudem wird über die Ionenquelle ein Gasstrom mit Eduktionen zugeleitet, die im Probengas enthaltene Spurengase ionisieren. Die Massenspektrometereinheit ist nichtleitend mit dem Strömungsreaktor verbunden, so dass eine zusätzliche Zugspannung von 6 V zur Extraktion der Eduktionen aus der Ionenquelle angelegt werden kann. Die Länge des Strömungsreaktors und die angelegte Zugspannung bestimmen direkt die Aufenthaltszeit des Spurengases. Über eine Verlängerung der Aufenthaltszeit kommt es gleichzeitig zu einer verstärkten Reaktion des Spurengases mit den Eduktionen und zu Weiterreaktionen der Produktionen hin zu Sekundärprodukten, die den Nachweis erschweren können. Für den sehr effektiven Nachweis der salpetrigen Säure wurde ein sehr kurzer Flussreaktor gewählt, um die Anlagerung von Wassermolekülen durch die verkürzte Aufenthaltszeit zu minimieren. In diesem Kapitel wird auf die Entwicklung und Konstruktion einer neuartigen Gleichspannungs-Hochspannungs-Ionenquelle zur Erzeugung von SF_5^- -Eduktionen eingegangen. Zusätzlich werden die Wahl der verwendeten Ionenchemie begründet und die Eigenheiten der Ionenchemie erläutert.

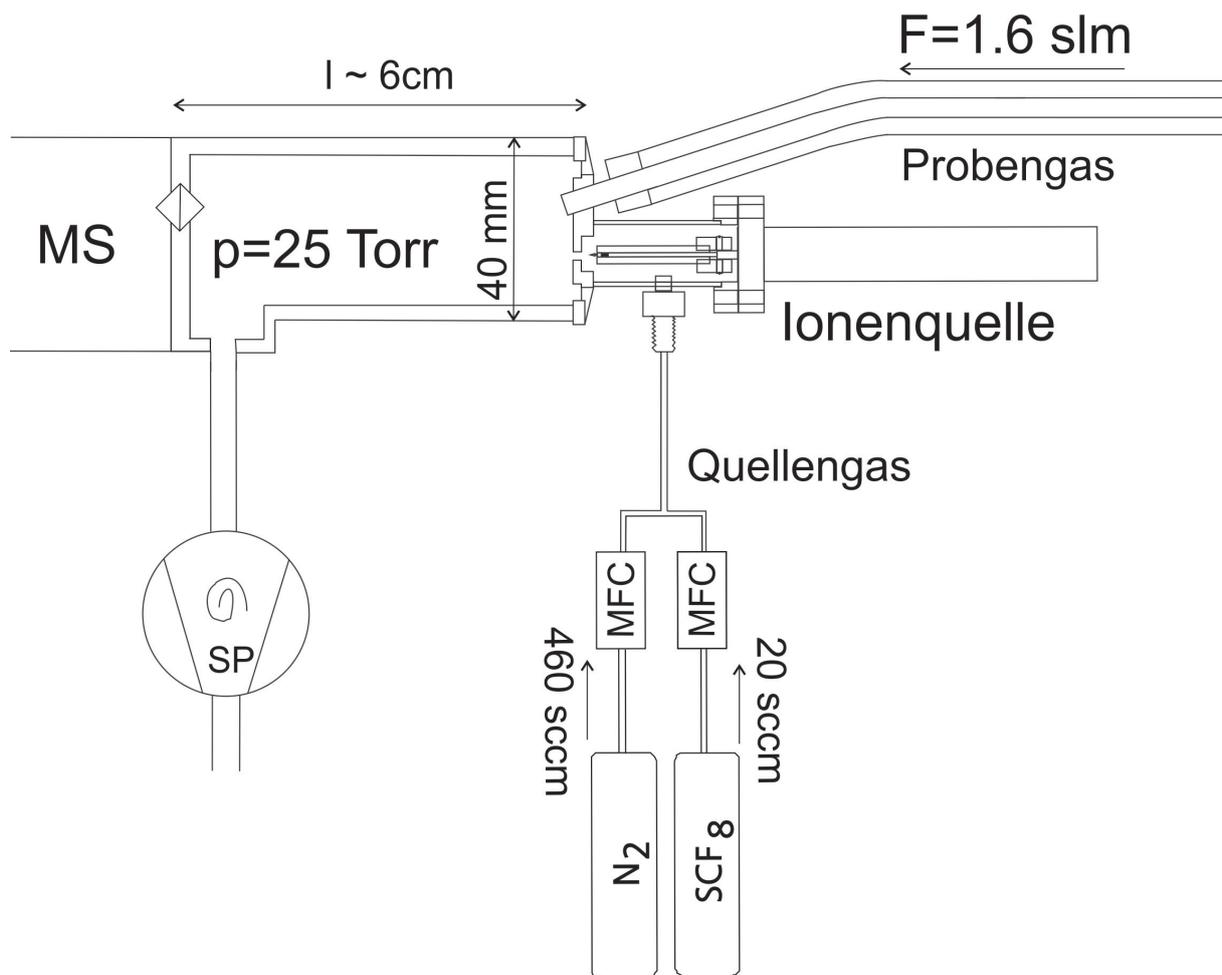


Abbildung 3.5: Strömungsreaktor des AIMS Instruments. Dargestellt sind sowohl die Zuleitung des Probengasstromes, die Ionenquelle, die Zuleitung des Quellengases, bestehend aus N_2 und SCF_8 und den zugehörigen Massenflussreglern (MFC), die Flüsse, als auch der Strömungsreaktor mit angrenzender Massenspektrometereinheit (MS) und Scrollpumpe (SP).

3.2.2.1 Entwicklung einer Gasentladungionenquelle

Die Ionenquelle besteht aus der Zuleitung des Quellengases, der Ionisierungseinheit sowie der Zuleitung der entstandenen Eduktionen in den Strömungsreaktor. Bei der SF_5^- -Ionenchemie besteht das Quellengas aus in Stickstoff (N_2 , 5.0) eingebettetes Trifluoromethylschwefelpentafluorid (SCF_8). Von Schäuble (2010) wurde das Massenspektrometer AIMS bereits mit einer radioaktiven Ionenquelle (Polonium 210, 740 MBq Anfangsaktivität, Halbwertszeit 138 Tage) betrieben. Hierbei wurde Polonium in eine Goldfolie eingearbeitet, die in einen Zylinder (Firma NRD, LLC) geklebt wurde. Durch die emittierte Alphastrahlung (~ 5.3 MeV kinetische Energie) wurden durch Stöße Elektronen aus dem umgebenden Stickstoff geschlagen, die sich als freie Elektronen an die Eduktionenvorläufergase anheften konnten und zur Produktion der Eduktionen beitragen. Aufgrund der niedrigen Bindungsenergie der Elektronen in Stickstoffmolekülen (14.5 eV) konnten hohe Konzentrationen an freien Elektronen erzeugt werden. Diese Art der Ionenquelle benötigt keine Stromversorgung und ist durchgehend auf stabilem Niveau über mehrere Wochen einsetzbar. Ionenquellen dieser Bauart werden weltweit in einer Reihe von

CIMS (Chemisches Ionisations-Massenspektrometer) eingesetzt. Der Nachteil des Einsatzes radioaktiver Ionenquellen liegt in deren Gefahrenpotenzial für die Nutzer, der Abhängigkeit von der limitierten Zahl an Herstellern sowie dem hohen bürokratischen Aufwand, der durch die Verwendung radioaktiver Stoffe im Labor, im Flugzeug sowie bei Transport des Gerätes entsteht.

Die von Schäuble (2010) beschriebene Ionenquelle wurde auch bei der FIONA Kampagne (siehe Kapitel 4) eingesetzt. Durch eine Änderung der Zulassungsbestimmungen radioaktiver Gefahrenstoffe im Rahmen des Zulassungsprozesses zum Einsatz des Massenspektrometers auf den flugzeuggetragenen Plattformen wurde seit 2010 auf den Einsatz radioaktiver Substanzen zur Eduktionenerzeugung verzichtet. Eine alternative Möglichkeit zur Erzeugung der Ionen ist die Durchleitung des Quellgases durch eine Gasentladungionenquelle (Hunt et al., 1975). Die hier notwendige Hochspannung in der Ionenquelle kann prinzipiell durch Anlegen einer Gleichspannung (Tabrizchi et al., 2000) oder Wechselspannung (Nguyen et al., 2009) erzeugt werden. Hierbei wird jeweils durch die bei der Entladung entstehende Korona ein Elektronenplasma erzeugt, das freie Elektronen produziert. Diese können sich an die Vorläufergase anheften und diese aufspalten.

Eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit beim Aufbau von AIMS entwickelte Ionenquelle ist in Abbildung 3.6 zu sehen:

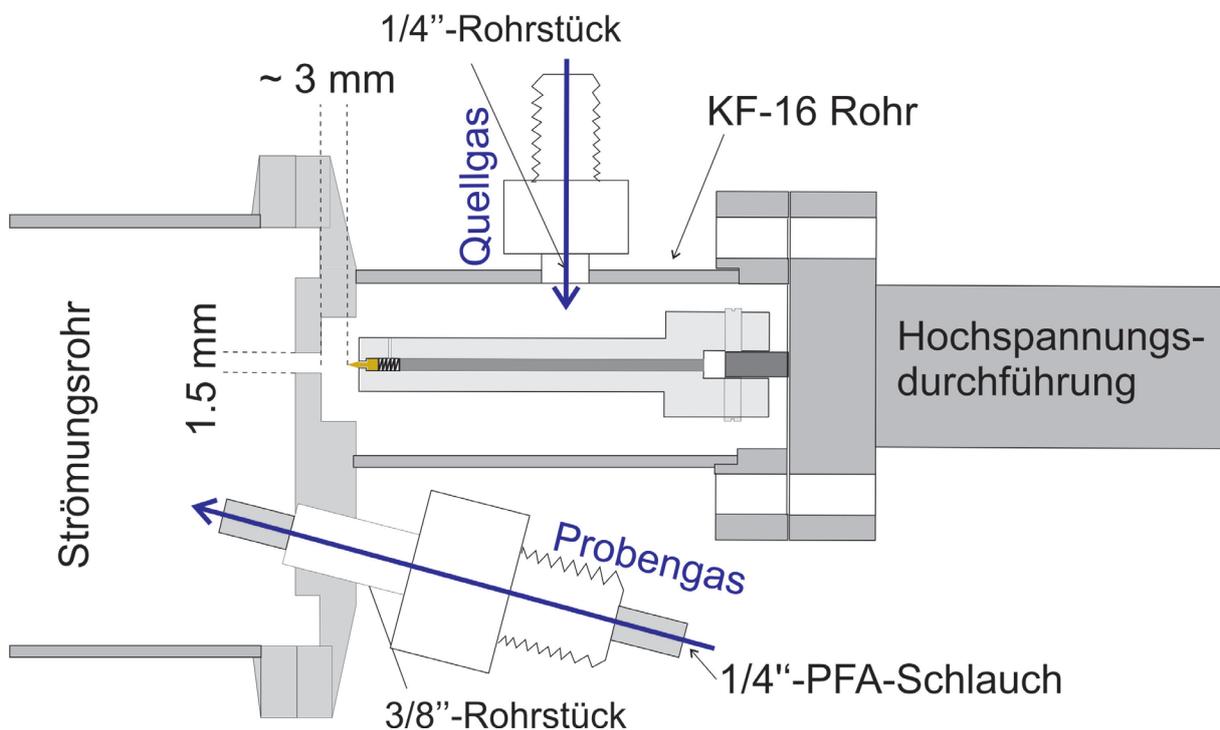


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der HV-Ionenquelle (High Voltage) von AIMS. Das Probengas wird durch das gewinkelt geschweißte 3/8“-Rohrstück in den Strömungsreaktor geleitet und vermischt sich mit dem Quellgasfluss, welches über die an der Goldnadel anliegenden Spannung ionisiert wird. Die Ionenquelle wird mittels eines KF-40 Kleinflansches (40 mm Durchmesser) elektrisch isoliert an die Vakuumkammer geflanscht.

Der Designentwurf der Ionenquelle ist inspiriert durch die Arbeiten von Kürten et al. (2011). Im Speziellen ist die Goldnadel identisch gewählt, an der die Entladung stattfindet und die

eine besonders gute Beständigkeit auch bei längerfristigem Ionenquellenbetrieb erfordert. Da Kürten et al. (2011) bei Atmosphärendruck Messungen von Schwefelsäure mit anderer Ionenchemie (NO_3^- -Eduktionen) durchgeführt haben, sind substanzielle Änderungen am Aufbau nötig. Zur Erzeugung der Hochspannung diente ein kommerzielles Hochspannungsmodul (Firma iseg, Typ DPn 100 504 24 5_MK).

Die Ionenquelle wurde auf einen kommerziellen KF40 (Kleinflanschteile, 40 mm) Blindflansch geschweißt. Durch ein 1/4“-Rohrstück wird über einen 1/8“-PFA-Schlauch (Perfluoro-Alkoxyalkan) eine Mischung aus dem Vorläufergas SCF_8 in Stickstoff (20 sccm, $1000 \mu\text{mol mol}^{-1}$) und dem Trägergas Stickstoff (0.5 slm N_2 , Qualität 5.0) in die Ionisationskammer eingegeben. Der Zufluss wird durch Massenflussregler (MFC) reguliert. Das Gas verlässt die Ionisationskammer durch eine 1.5 mm große Bohrung hin zum Strömungsrohr. Im Abstand von 3 mm zum Blindflansch ist die Goldnadel angebracht, an der die Hochspannung anliegt. Das Bohrloch ist in Bezug auf den Flansch abgesenkt, um eine Entladung auf den Bereich zwischen der Nadelspitze und dem Rand des Bohrlochs sicherzustellen. Über das Hochspannungsmodul können Spannungen zwischen -10 kV und +10 kV gegenüber dem Strömungsrohr angelegt werden. Die elektrische Verbindung der Nadel mit der Hochspannungsdurchführung, die durch den in der Ionisationskammer herrschenden Unterdruck notwendig ist, ist über eine Kombination aus einem dünnen Stahlstift und einer kleinen Feder sichergestellt. Die Feder übt Druck auf die Befestigung der Nadel aus und garantiert einen ununterbrochenen Kontakt. Die Konstruktion wird durch ein aus Peek-Kunststoff gedrehtes Rahmenteil gehalten und mittels Plastikschrauben an der Hochspannungsdurchführung befestigt. Der Wechsel von positiven zu negativen Hochspannungen zwischen Nadel und Lochblende ist durch entsprechende Hochspannungsmodule möglich.

Die Entladung wird durch eine Erhöhung der angelegten Spannung initiiert. Um zu verhindern, dass beim Start der Entladung der Widerstand des Stromkreises zu stark einbricht, wird ein $1 \text{ G}\Omega$ -Widerstand in Reihe mit der Entladungsquelle geschaltet. Eine schematische Skizze ist in Abbildung 3.7 dargestellt:

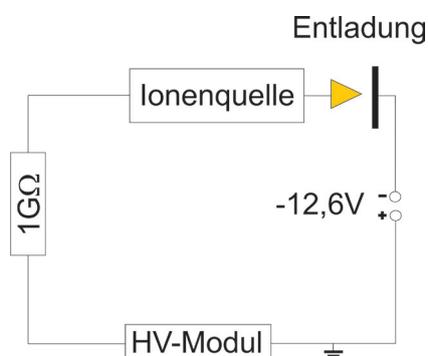


Abbildung 3.7: Schaltbild der Gleichspannungs-Hochspannungs-Ionenquelle.

So lange noch keine für die Entladung ausreichende Spannung anliegt, bestimmen die Eigenschaften des Gases zwischen Nadel und Bohrloch den Widerstand des Stromkreises. Somit spielen Druckschwankungen und Schwankungen des Quellflusses bei der Stabilität der

Entladung eine wichtige Rolle. Die Entladung zündet bereits bei Spannungen von etwa 1.2 kV, optimale Eduktzählraten werden bereits ab 2 kV erreicht. Ziel ist es, die Spannung derart zu wählen, dass hohe Eduktzählraten erreicht werden, der mit höheren angelegten Spannungen wachsende Untergrund der Messung aber noch möglichst gering ist. Beim Anlegen einer negativen Spannungsdifferenz können bereits kleinere Spannungswerte optimal sein, um möglichst niedrige Nachweisgrenzen zu erreichen. Die Nachweisgrenze beschreibt die niedrigste statistisch signifikant von Null unterscheidbare Konzentration in der Messung und wird über die Stärke des Rauschens des Untergrunds bestimmt.

Durch die starken elektrischen Felder, speziell im Bereich der Nadel und des Bohrlochrands, werden hohe elektrische Feldstärken erzeugt. Aufgrund dieser Feldstärke und der Geometrie der Bauteile, die beispielsweise eine Fokussierung der elektrischen Feldlinien im Bereich der Nadel nach sich zieht, entstehen hohe Ladungsträgerdichten an der Nadelspitze und den Bohrrändern. In diesem Fall können freie Ladungsträger langsam, also nicht blitzartig, in Form einer Koronaentladung aus der Nadelspitze austreten und freie Elektronen für die Erzeugung der Eduktionen zur Verfügung stellen. Die freien Elektronen heften sich an die Eduktionenvorläufergase und leiten die Bildung der Eduktionen ein. Auf dieses Vorgehen wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

3.2.2.2 SF₅⁻ Ionenchemie zum Nachweis von HONO und anderen Spurengasen

Durch die Ionenquelle werden die Eduktionen erzeugt, die die nachzuweisenden Spurengase in detektierbare Produktionen umwandeln. Bei der chemischen Ionisations-Massenspektrometrie steht eine Vielzahl an möglichen Eduktionen zur Verfügung. Die Wahl des geeigneten Eduktions hängt in erster Linie davon ab, welches Spurengas unter welcher atmosphärischen Bedingung nachgewiesen werden soll. Atmosphärische Spurengase wie salpetrige Säure (HONO) und Salpetersäure (HNO₃) liegen in Mischungsverhältnissen zwischen einigen nmol mol⁻¹ bis hin zu lediglich wenigen pmol mol⁻¹ vor. Die verwendete Messmethodik muss ausreichend hohe Genauigkeit und ausreichend niedrige Nachweisgrenzen aufweisen. Grundsätzlich sollte eine monoton wachsende, reproduzierbare Beziehung zwischen dem nachzuweisenden Spurengas und der entsprechend zu messenden Produktionenzählrate bestehen.

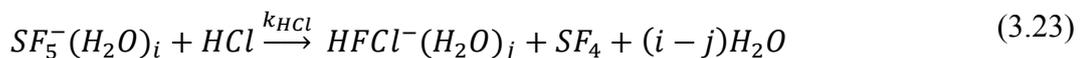
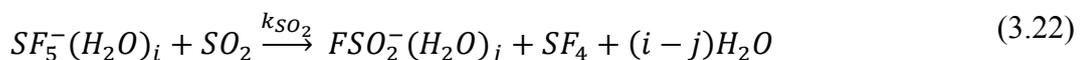
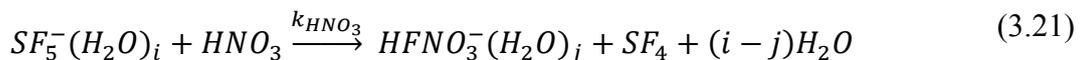
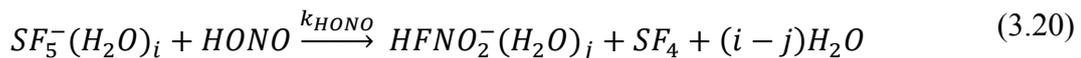
Idealerweise reagiert das Eduktion selektiv und ausschließlich mit dem nachzuweisenden Spurengas. Dies ist jedoch im Normalfall nicht zu realisieren. Voraussetzung ist jedoch, dass eine Reaktion der Eduktionen mit anderen Gasen keine Produktionen bildet, die auf derselben Ionenmasse nachweisbar sind wie das Spurengas von Interesse. Die Reaktivität mit häufig in der Atmosphäre vorkommenden Spurengasen wie H₂O, O₃, CO₂ oder CH₄ sollte vernachlässigbar klein oder zumindest ausreichend konstant sein, um die Einflussnahme auf die Messung zu minimieren. Der Nachweis des Spurengases sollte möglichst durch die Aufzeichnung einer einzigen Ionenmasse realisierbar sein. Dies wird durch die Anhaftung von Clustern, beispielsweise aus Wassermolekülen, erschwert. Zusätzlich können sich bei hohen Konzentrationen des Spurengases Produkte zweiter Ordnung bilden, die auf anderen Ionenmassen beobachtet werden.

Der Nachweis von HONO mit CIMS gelang bereits mit verschiedenen Ionenchemien. Erste flugzeuggetragene CIMS-Messungen in Flugzeugnachläufen, basierend auf CO_3^- und NO_3^- -Reagenzionen, wurden bereits in den 90er Jahren durchgeführt (Arnold et al., 1992). Weitere HONO-Messungen mit Acetationen (CH_3COO^-) (Roberts et al., 2010) und CF_3O^- -Eduktionen (Ren et al., 2010) wurden in Waldbrandplumes durchgeführt, mit Nachweisgrenzen $16 - 50 \text{ pmol mol}^{-1}$ (1 min Messzeit) und einer Präzision von 25 pmol mol^{-1} (1σ , 0.5s). Zudem wurde salpetrige Säure mithilfe von SO_2Cl^- -Ionen bei einer Nachweisgrenze von 60 pmol mol^{-1} (1 min Integrationszeit) nachgewiesen.

Das Instrument AIMS wurde für den Einsatz auf Forschungsflugzeugen konzipiert. Der Fokus bei der Wahl der Ionenchemie lag somit auf der Einsatzmöglichkeit unter den Bedingungen in der Tropopausenregion. Diese zeichnet sich vor allem durch niedrige Wasserdampfmischungsverhältnisse und eine stark variierende vertikale Ozonverteilung aus. Marcy et al. (2005) untersuchten die Verwendungsmöglichkeit verschiedener Ionenchemien für den Einsatz in der Tropopausenregion. In wolkenfreien Regionen der Tropopausenregion stellte sich dabei für die Messung von HNO_3 , ClONO_2 und HCl die SF_5^- Ionenchemie als verlässliche Methode dar. Zur Erzeugung der Eduktionen wird in der Ionenquelle mit Stickstoff (N_2) verdünntes Trifluoromethylsulfurpentafluorid (SCF_8 , Apollo Scientific, UK) gespalten:



Freie Elektronen, die durch die Koronaentladung in der Ionenquelle erzeugt werden, heften sich an die SCF_8 Moleküle an und führen zu deren Dissoziation. Die entstehenden Eduktionen werden im Strömungsreaktor mit der Probenluft vermischt. Die Eduktionen reagieren selektiv mit einer Reihe von Spurengasen mittels Fluoridionentransfer:



Die Reaktionen (3.21) und (3.23) wurden in linearen Quadrupolmassenspektrometern (Marcy et al., 2005), die Reaktionen (3.21), (3.22) und (3.23) in Quadrupolionenfallenexperimenten (Lovejoy und Wilson, 1998) beobachtet. Reaktion (3.20) wurde in Jurkat (2010) beschrieben. Die bei der Reaktion an den Eduktionen und Produktionen haftenden Wassercluster spielen für die Reaktionsratenkoeffizienten eine wichtige Rolle, da sie den Stoßquerschnitt der Moleküle vergrößern. Die Wassercluster haften jedoch nicht sehr stark an den Ionen und werden in der KDK durch Stöße mit ungeladenen Molekülen abgestreift. Die Hauptproduktionen werden ohne anhaftende Wassermoleküle detektiert, erst bei hohen

Wasserdampfmischungsverhältnissen spielen die Sekundärproduktionen eine wichtiger werdende Rolle. Weitere Spurengase (HBr, ClONO₂) können prinzipiell auch mit SF₅⁻ nachgewiesen werden, dies liegt jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit. Das Spurengas HONO kann neben dem durch Reaktion (3.20) entstehenden primären Produktion HFNO₂⁻ (66 amu) auch auf den Massen 46 amu und 93 amu nachgewiesen werden:



Die Reaktion (3.24) findet hierbei vornehmlich in der Kollisions-Dissoziations-Kammer statt und führt zum Abbau des primären Nachweisions HFNO₂⁻. Reaktion (3.25) tritt verstärkt bei höheren HONO-Konzentrationen auf, hierbei ersetzt ein zweites HONO-Molekül den HF-Cluster. Diese Reaktionen müssen bei der Auswertung berücksichtigt werden. Typische Massenspektren sind in Abbildung 3.8 zu sehen:

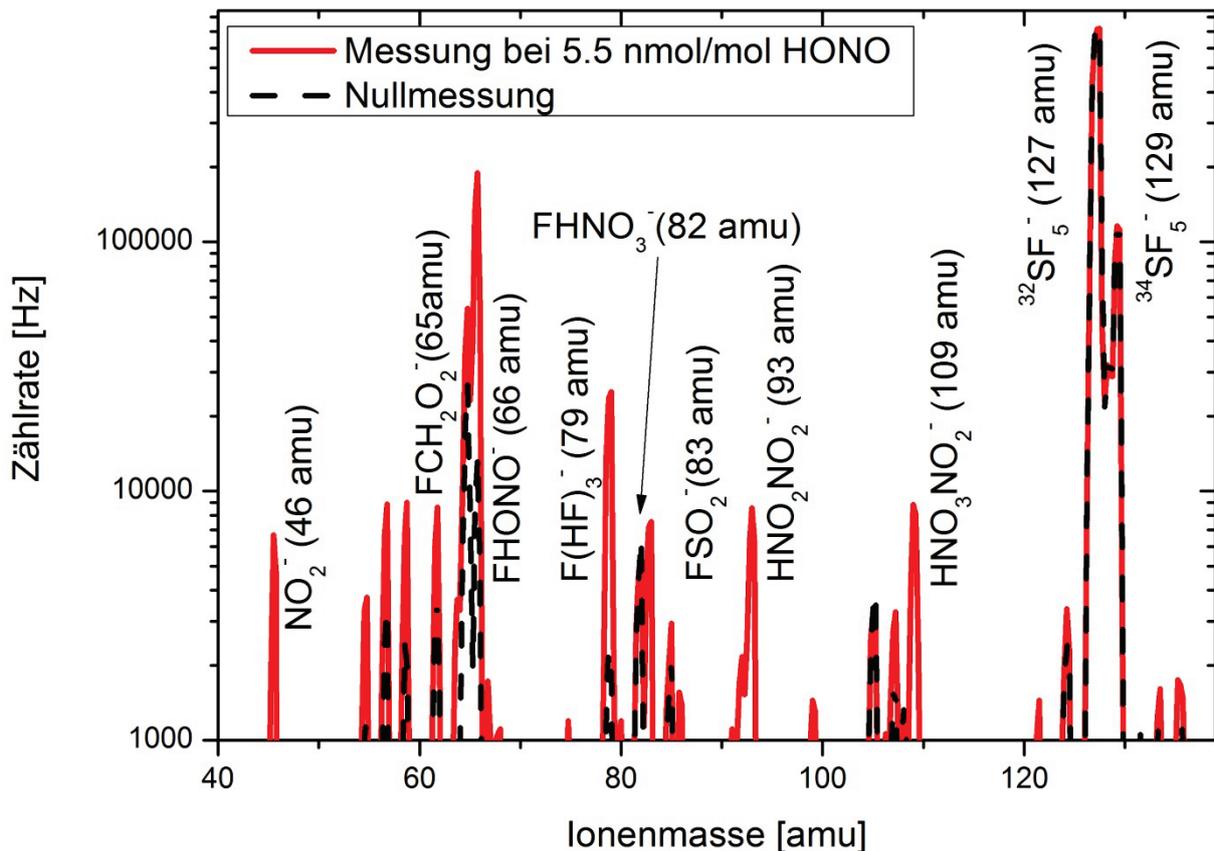


Abbildung 3.8: Typische Massenspektren, aufgenommen durch AIMS im Rahmen der Messkampagne FIONA (siehe Kapitel 4). Zu sehen ist ein Spektrum im Messbetrieb mit einer HONO-Konzentration von 5.5 nmol mol⁻¹ (rot) sowie ein zeitnah aufgenommenes Untergrundspektrum (schwarz), bei dem die Probenluft durch synthetische Luft ersetzt wurde. Im Messbetrieb sind diverse Produktmassen zu sehen, bedingt durch gegenüber dem Untergrund erhöhten Konzentrationen von HONO, HNO₃, SO₂, H₂O und CHOOH.

Dargestellt sind hierbei Spektren einer Untergrundmessung (schwarz) und aus dem Messbetrieb im Rahmen von FIONA. Die höchste Zählrate liegt beim Eduktion SF_5^- auf der Masse 127 amu vor. Es wird angenommen, dass alle sichtbaren Ionen einfach negativ geladen sind. Die Masse 129 amu ist ebenfalls dem Eduktion zuzuordnen, mit dem schwereren natürlichen Schwefelisotop ^{34}S (4.4 % Anteil an Gesamtschwefel).

Das primäre Produkt von HONO in der SF_5^- -Ionenchemie ist hierbei $FHONO^-$ auf der Ionenmasse 66 amu. Sekundäre Peaks, bedingt durch die mit $5.5 \text{ nmol mol}^{-1}$ hohe HONO-Konzentration, auf den Ionenmassen 46 amu (NO_2^-) und $HNO_2NO_2^-$ (93 amu) sind ebenfalls zu beobachten und werden in der Auswertung berücksichtigt. Sekundäre Produkte wie $HNO_3NO_2^-$ lassen sich nicht direkt den Spurengasen HONO bzw. HNO_3 zuordnen, da sie sowohl aus $FHONO^-$ als auch aus $FHNO_3^-$ resultieren können. Diese sekundären Produkte gilt es durch geeignete Fluss-, Druck- und Spannungseinstellungen im Strömungsreaktor und im Massenspektrometer zu vermeiden.

Das aus der organischen Ameisensäure resultierende Produkt $FCHOOH^-$ (65 amu) deutet auf eine Verschmutzung der Probenluft hin. Dies ist typisch für urbane Luftmassen. Hierbei ist es wichtig, die Massenauflösung hoch genug zu wählen, um die Peaks voneinander getrennt aufzeichnen zu können. Während FIONA wurde 1‰ der Zählimpulse der Ionenmasse 65 amu fälschlicherweise auf der Ionenmasse 66 amu gezählt.

Das im Vergleich zu synthetischer Luft leicht erhöhte Wasserdampf-mischungsverhältnis von $280 \mu\text{mol mol}^{-1}$ ist an der Erhöhung des Produktions $(HF)_3F^-$ auf Ionenmasse 79 amu zu beobachten.

Das Verhältnis der Zählraten $\frac{^{34}SF_5^-}{^{32}SF_5^-} = \frac{[129]}{[127]}$ entspricht nicht dem natürlichen Isotopenverhältnis zwischen ^{34}S und ^{32}S von 4.4%. Dies ist durch die Totzeit des Detektorsystems bedingt, nach dem sehr hohe Zählraten unterschätzt werden (Schäuble, 2010). Die Totzeit des Detektors bei FIONA betrug 487 ns (Schäuble, 2010). Die gemessene Zählrate der Ionen kann im Rahmen der Auswertung um die Unterschätzung aufgrund der Totzeit korrigiert werden:

$$\text{Zählrate} = \frac{\text{Zählrate(Messung)}}{1 - \text{Zählrate(Messung)} \cdot \text{Totzeit}} \quad (3.26)$$

Im Anschluss an die Kampagne FIONA wurde die Messkarte, die die Impulse des Detektors digitalisiert, durch ein neueres Modell ersetzt, wodurch die Totzeit erheblich reduziert wurde und somit keinen Einfluss mehr auf die Zählraten besaß. Erste Erfahrungen mit dieser Ionenchemie wurden in unserer Gruppe durch (Jurkat, 2010) bereits gesammelt, als diese erfolgreich auf einem Ionenfallenmassenspektrometer im Rahmen der CONCERT2008 Kampagne zum Einsatz kam. Die Kombination der SF_5^- -Ionenchemie mit dem linearen Quadrupol-Massenspektrometer AIMS zur Messung von HONO verspricht eine hohe Sensitivität und eine niedrige Nachweisgrenze bei einer guten Zeitauflösung. Der Vorteil des linearen Quadrupol-Massenspektrometers liegt zudem in der sehr kurzen Aufenthaltszeit, was

eine die Auswertung erschwerende Bildung von Sekundärprodukten, die bei HONO zu erwarten ist, minimiert.

3.2.3 Einlasssystem

Die dritte wichtige Komponente des Massenspektrometers ist das Einlasssystem. Die Zuleitung der Probenluft in das Massenspektrometer bedarf besonderer Anforderungen. Eine schematische Skizze eines Einlasssystems ist in Abbildung 3.9 zu sehen:

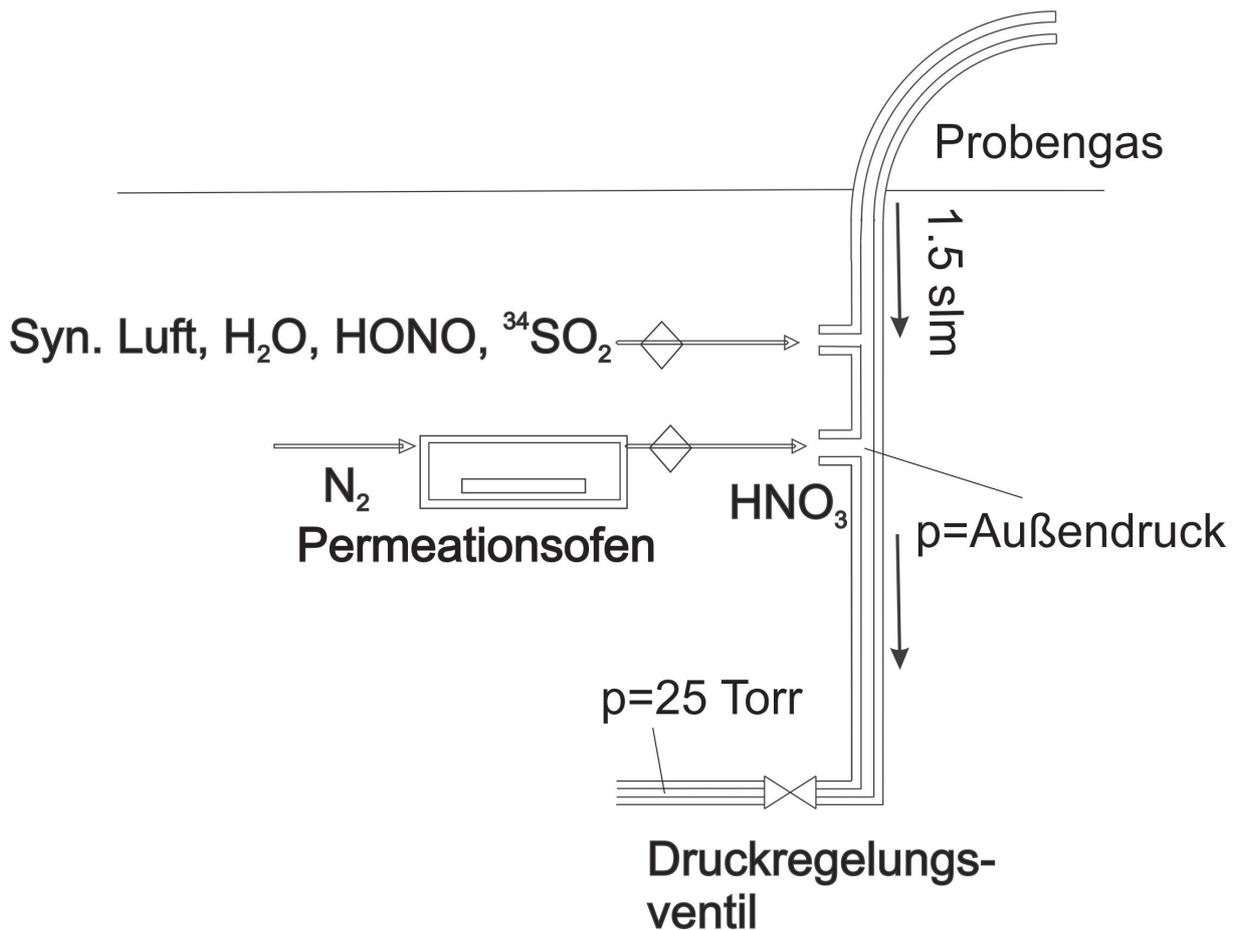


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des AIMS-Einlasssystems. Das Einlasssystem besteht aus PFA-Leitungen vom Druckregelventil, das den Druck innerhalb des Strömungsreaktors einstellt, zum Einlass der Probenluft. Zusätzlich sind im Einlasssystem typischerweise Möglichkeiten zu Untergrund- und Hintergrundmessungen sowie Kalibrationseinheiten untergebracht.

Um hochfrequente, quantitative Analysen der Spurengaskonzentrationen durchzuführen, ist es notwendig, dass die Spurengase möglichst unbeeinflusst vom Messaufbau detektiert werden können. Die Reaktion der Spurengase an den Einlasswänden muss unterdrückt werden, um Messartefakte zu vermeiden. Ein Anhaften und Ablösen der Spurengasmoleküle an den Einlasswänden führt zudem zu einer Unterschätzung der Spurengaskonzentrationen, sowie zu einer zeitlich versetzten Detektion. Als geeignetes Material hat sich hierbei eine geheizte PFA-Leitung herausgestellt (Neuman et al., 1999). Beim Einsatz von AIMS im Forschungsflugzeug werden spezielle Flugzeugeinlässe an die Außenwand der Flugzeuge geschraubt, an die das Einlasssystem von AIMS über PFA-Leitungen angeschlossen wird.

Durch diese wird die Probenluft eingesaugt und ins Massenspektrometer geleitet. Um Wandeffekte zu minimieren, wird der Einlass beginnend im externen Einlass an der Außenwand des Forschungsflugzeugs extern geheizt. Weiterhin wird die Aufenthaltsdauer in der Einlassleitung so weit wie möglich reduziert, um Wandkontakte der Spurengase innerhalb der PFA-Leitungen zu minimieren. Dies wird durch hohe Gasflüsse bei gleichzeitiger Vermeidung turbulenter Flüsse erreicht. Die Schlauchdurchmesser müssen dabei an die druckabhängigen Flussgeschwindigkeiten angepasst werden. Zudem muss sichergestellt werden, dass die Druckabfälle im Leitungssystem klein genug sind, so dass die Pumpenleistung der verwendeten Flusspumpen zum Betrieb von AIMS genügt. Für die Messung von HONO spielt die mögliche Interferenz durch Wandeffekte, ausgelöst durch die Anwesenheit weiterer Stickoxidverbindungen, bei der Entstehung von Messinterferenzen eine wichtige Rolle. NO₂ bildet beispielsweise wenn es in ausreichend hohen Konzentrationen vorhanden ist bei Wandkontakt auf nahezu allen Oberflächen in einer heterogenen Reaktion HONO (Kleffmann, 2007). Aber auch die heterogene Reaktion weiterer stickoxidhaltiger Spurengase zu HONO ist prinzipiell möglich. Dies gilt für alle in-situ Messinstrumente mit Einlässen und ist nicht spezifisch für das Massenspektrometer. Die Empfindlichkeit des Instruments auf möglicherweise interferierende Substanzen muss bei einem quantitativen Nachweis untersucht werden. Auf die Notwendigkeit von Kalibrationseinheiten und einer Druckregelung wird im Weiteren eingegangen.

3.2.3.1 Kalibrationseinheiten

Die Kalibration von AIMS ist wie in Kapitel 3.1 angesprochen notwendig, da die Transmission durch das Massenspektrometer und die genaue Aufenthaltszeit des Probengases im Strömungsrohr nicht ausreichend genau bekannt sind. In Abbildung 3.9 sind ein Permeationsofen sowie die direkte Zuleitung von Probengasen wie HONO und SO₂ aus externen Quellen schematisch dargestellt. Permeationsöfen eignen sich gut, um Säuren wie HNO₃ oder HCl auch während der Messflüge (in-flight), vermischt mit synthetischer Luft oder direkt mit atmosphärischen Luftmassen, zuzugeben und dadurch die zeitnahe Bestimmung der Sensitivität des Instruments zu ermöglichen. Auf die Kalibration mit in Permeationsöfen geheizten Permeationsröhrchen wird in Kapitel 5.3 näher eingegangen.

Die externe Zugabe von Spurengasen erfolgt, wenn die Kalibrationsgase nicht vor Ort erzeugt werden können. Dies geschieht im Fall von SO₂ mithilfe vorgemischter Prüfgaskonzentrationen ebenfalls im Flug. HONO kann aufgrund seiner Interferenz mit Metalloberflächen nicht als Prüfgas abgefüllt werden. Die Kalibration für HONO erfolgt daher im Labor. Auf die HONO-Kalibration bei FIONA wird in Kapitel 4.2.1, auf die Kalibration im Rahmen der CONCERT2011 Kampagne in Kapitel 5.3 näher eingegangen.

Zur Bestimmung von absoluten Spurengaskonzentrationen ist es notwendig, die Hintergrundzählrate der Messung vom Signal abzuziehen. Die Ermittlung des Gerätehintergrunds ist durch das Ersetzen des Probengasstroms durch einen Strom synthetischer Luft (80% N₂, 20% O₂) möglich. Ein Spektrum der Hintergrundmessung ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Bevorzugt würde die Messung von atmosphärischen Luftmassen,

aus denen die Spurengase von Interesse entfernt wurden, da dies idealerweise mögliche interferierende Substanzen (Ozon, Wasserdampf, reaktive Stickoxidverbindungen) nicht herausfiltert und den atmosphärischen Hintergrund als Messergebnis liefert. Hierbei ist eine geeignete Filtermethode erforderlich. Es besteht prinzipiell die Möglichkeit, HONO mittels Ozon zu oxidieren und somit aus der Probenluft zu entfernen. Allerdings verändern sich hierbei auch andere Spurenstoffkonzentrationen im Probengas und das Probengas gibt nicht mehr den atmosphärischen Hintergrund wieder. Die Effizienz der Oxidation stellt zudem eine weitere Unsicherheit dar. Bei der Filterung von HONO in der Flüssigphase (siehe Kapitel 4.2.1) würde das atmosphärische Wasserdampf-mischungsverhältnis stark beeinflusst. Ein geeigneter Gasphasenfilterungsprozess bleibt Gegenstand weiterer Forschungsarbeiten.

3.2.3.2 Entwicklung eines automatisierten Druckregelventils

Das Einlasssystem muss den Transport des Probengasstroms in das Instrument gewährleisten. Da die Vakuumpumpe SC-15 einen konstanten Volumenfluss aus dem Instrument abpumpt (Schäuble, 2010), ist eine konstante Fließrate durch das Einlasssystem in den Strömungsreaktor notwendig, um die Messung beeinflussende Druckschwankungen zu vermeiden. Dies wird über eine Druckregelung erzeugt. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Druckregelventil entworfen und aufgebaut. Das Druckregelventil, eine Weiterentwicklung eines von Gao et al. (1999) entworfenen Modells, ist in Abbildung 3.10 zu sehen.

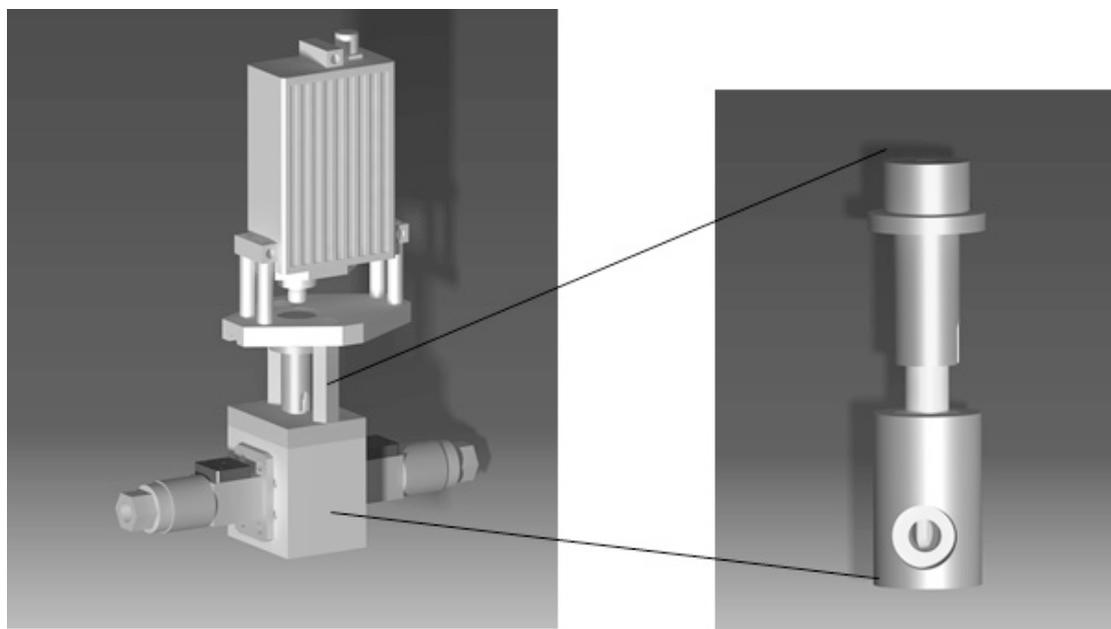


Abbildung 3.10: Aufgebautes Druckregelventil zur Stabilisierung des Einlassgasflusses bei gleichzeitiger minimaler Interaktion mit dem Probengasstrom. Zu sehen ist links der komplette Aufbau zur Druckregelung inklusive Schrittmotor. Rechts ist der PFA-Zylinder inklusive PFA-Stempel zur Regulierung zu sehen. CAD-Umsetzung: Amir Ibrahim.

Das Druckregelventil wird mit einem Servo-Schrittmotor (Volz Servo) verbunden. Die Regelungssoftware wird am Mess-PC ausgeführt und kommuniziert über eine

USB-Messkarte (Labjack U6) mit dem Regelungsmotor. Die Regelungssoftware beruht auf einem im Rahmen einer von mir betreuten Praktikumsarbeit programmierten Code (Friedrich, 2010) und wurde zum Zwecke kürzerer Reaktionszeiten für flugzeuggetragene Messungen optimiert. Der konstante Probegasfluss wird über die Messung und Regelung eines konstanten Drucks (Baratron, MKS Instruments) im Strömungsreaktor realisiert. Die Originalversion der Regelungssoftware kam im Rahmen von FIONA noch mit einem ½“-PFA-Kugelhahn-Ventil zum Einsatz (Schäuble, 2010).

Die Herausforderungen für die Druckregelung im Flugbetrieb sind vielfältig. Das Druckregelventil muss schnell auf Druckschwankungen reagieren, um Messungen beim Steigen oder Sinken des Flugzeugs zu ermöglichen. Die Auswahl der verwendbaren Materialien ist auf PFA limitiert, da eine Interferenz mit dem Probegasstrom vermieden werden muss.

Das Druckregelventil wird direkt in den Probegasfluss eingebracht. ¼“-PFA-Schläuche werden vakuumdicht beidseitig am Ventil befestigt (Abbildung 3.10, links) und schließen an einem mit ¼“ großen Vertiefungen versehenen PFA-Zylinder ab. Die eigentliche Druckregelung funktioniert mit einem drehbaren PFA-Stempel, der den Durchgang beliebig verengen und somit den Druckabfall variieren und den Massenfluss beeinflussen kann (Abbildung 3.10, rechts). Der gewünschte Druck kann in der Steuerungssoftware ebenso eingestellt werden wie die Regelungsgeschwindigkeit. Hierbei werden sehr kurze Reaktionszeiten der Regelung vermieden, um das Auslösen einer Überschwingen der Regelung und somit Schwankungen im geräteinternen Druck zu vermeiden.

3.2.4 Ausblick: Weitere Arbeiten an AIMS

In der bestehenden Konfiguration ist es möglich, mit dem Instrument AIMS und der SF₅⁻ Ionenchemie neben HONO auch HNO₃, HCl, SO₂ und HBr zu messen. Allerdings haben sich im Verlauf der Arbeiten Ansatzpunkte gezeigt, wie die Messung, speziell an Bord von Messflugzeugen, weiter verbessert werden kann:

- Druckregelventil: Durch die notwendige hohe Dichtigkeit des PFA-Regelungs-Ventils, um ein Schließen des Ventils zu erzeugen, ist die Beanspruchung des PFA-Stempels enorm. Durch seine begrenzte mechanische Stabilität verbiegt sich der PFA-Stempel mit der Zeit durch die Belastungen und muss bei nachlassender Regelungsqualität ausgetauscht werden. Eine Weiterentwicklung der Geometrie des PFA-Stempels mit dem Ziel der Erhöhung der mechanischen Belastbarkeit ohne Einbußen bei der Druckstabilisierung ist Ziel weiterer Arbeiten.
- Kalibrationsquelle: Da das Instrument AIMS für die Messung von HONO kalibriert werden muss, ist der Aufbau einer Kalibrationsquelle wünschenswert. Ein Ansatz ist ein Nachbau der Ionenquelle nach Febo et al. (1995). Der Betrieb der HONO-Quelle bei möglichst geringen Wasserdampfmischungsverhältnissen wäre ideal, um bei den Bedingungen der Tropopause-region zu kalibrieren.

- Aufbau eines Filtersystems: Ein Filtersystem ermöglicht die Messung des Gerätehintergrunds mit atmosphärischen Luftmassen. Wichtig ist dies speziell bei Messungen von HONO nahe der Nachweisgrenze. Das Problem stellt die selektive Filterung ohne Beeinflussung anderer Spurenstoffkonzentrationen dar.
- Wasserdampfquelle: Zur Bestimmung eines feuchtigkeitsabhängigen Geräteuntergrunds im Messflugbetrieb wäre eine Wasserdampfquelle zum Beimischen zur synthetischen Luft wichtig. Die Quelle muss definierte, stabile Wasserdampfkonzentrationen erzeugen können.
- Ionenquelle: Ein Test der Ionenquelle mit alternativen Trägergasen für SCF₈, speziell mit Edelgasen wie Helium, Neon und Argon, kann Möglichkeiten aufzeigen, die Leistungsfähigkeit der Ionenquelle zu verbessern. Speziell bei der Messung von salpetriger Säure und Salpetersäure kann durch den Verzicht auf Stickstoff als Trägergas möglicherweise der Untergrund der stickoxidhaltigen Ionenmassen reduziert werden. Grundlage hierbei ist die andersartige Bildung von Radikalen in der Ionenquelle. Es ist hierbei wichtig, möglichst hochwertige Trägergase mit niedrigen Restkonzentrationen anderer Gase zu erhalten, um zusätzliche im Massenspektrum detektierte Stoffe zu vermeiden.
- Ionenquelle: Eine Erweiterung des Ionenquellenaufbaus um die Möglichkeit, negative Hochspannungen anzulegen, wurde bereits durchgeführt. Dies erforderte ein entsprechendes Hochspannungsmodul und ermöglicht höhere Eduktionenzählraten. Langzeittests bezüglich der Stabilität, eventuell auch Anpassungen am Design, speziell des Nadelabstands zur Blende, sind notwendig, um die Leistungsfähigkeit sicherzustellen und zu optimieren.
- Massendiskriminierung: Die Bestimmung der massenabhängigen Massendiskriminierung führt zur Verbesserung der Auswertung sowohl bei höheren Wasserdampfmischungsverhältnissen als auch bei Anwesenheit mehrerer nachweisbarer Spurengase. Dies ist speziell in Messumgebungen mit hohen Spurengaskonzentrationen notwendig. Die Abhängigkeit der Massendiskriminierung von der Auflösung ist zu beachten. Möglich ist die Bestimmung der Massendiskriminierung durch das Einleiten von Spurengasen, die speziell auf einem einzelnen Peak nachweisbar sind, beispielsweise SO₂, aber auch unter trockenen Bedingungen produziertes HONO.
- Temperaturstabilisierung: Ein Aufheizen und Isolieren des Strömungsreaktors und der gesamten Vakuumkammer kann zur Reduktion temperaturbedingter, tieffrequenter Schwankungen der Edukt- und Produktionenzählraten führen.

4. HONO-Messungen an der Atmosphärensimulationskammer EUPHORE

Das Instrument AIMS wurde ursprünglich für den Einsatz auf Forschungsflugzeugen aufgebaut. Um Messerfahrungen mit AIMS zu sammeln und die Funktionalität des Instruments bezüglich der Messung von HONO nachzuweisen, kam AIMS erstmals bei der HONO-Vergleichskampagne FIONA (Formal Intercomparison of Observations of Nitrous Acid) an der Atmosphärensimulationskammer EUPHORE (EUropean PHOtoREactor) in Valencia, Spanien, zum Einsatz. Auch musste die Möglichkeit weiter untersucht werden, genaue, sensitive und schnelle HONO-Messungen mit AIMS mit SF_5^- -Ionen durchzuführen. Die Messung von HONO unter troposphärischen Bedingungen stellte zudem eine neue Herausforderung an die Ionenchemie dar, da die bekannte Empfindlichkeit gegenüber dem Wasserdampf-Mischungsverhältnis berücksichtigt werden musste. Auch sollte AIMS auf unbekannte Messinterferenzen untersucht werden.

In diesem Kapitel wird zunächst auf den wissenschaftlichen Hintergrund und die Fragestellungen eingegangen, die der Kampagne zugrunde liegen. Dann werden die Durchführung und die Ergebnisse der Messkampagne beschrieben. Spezieller Fokus wird hierbei auf die Inbetriebnahme und den Einsatz des Instrumentes AIMS und den Vergleich der Ergebnisse des Massenspektrometers mit anderen vorhandenen Messinstrumenten gelegt. Das Leistungsvermögen des Instrumentes AIMS wird analysiert und erste Ergebnisse der Messkampagne werden diskutiert.

4.1 Ziele der Messkampagne FIONA

Die Kampagne FIONA fand im Zeitraum vom 10. Mai 2010 bis 28. Mai 2010 an der Atmosphärensimulationskammer EUPHORE in Valencia statt. EUPHORE wird durch das Zentrum für Umweltstudien (CEAM) betrieben. Im Fokus der Messkampagne stand ein HONO-Messvergleich verschiedener Messinstrumente, mögliche Messinterferenzen unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen sowie die Untersuchung von Vorläufersubstanzen von HONO. Die Messbedingungen wurden den Umweltbedingungen von Großstädten oder Großstadtumgebungen nachempfunden, da die aktuelle Forschung an salpetriger Säure besonders intensiv unter diesen Bedingungen durchgeführt wird. Die Prozesse der Bildung von HONO sind bisher nur unzureichend verstanden.

Für die verschiedenen Nachweismethodiken sind unterschiedliche Messinterferenzen zu berücksichtigen. Die Vergleichbarkeit der Messungen kann nur unter kontrollierten Umgebungsbedingungen untersucht werden. Um diese Aspekte zu berücksichtigen, wurde die Kampagne FIONA vorgeschlagen. So konnten sowohl chemische Szenarien mit einer Vielzahl von Instrumenten beprobt als auch die Reaktion der Messinstrumente unter typischen urbanen und ländlichen Einflüssen betrachtet werden. Der Vergleich zwischen den Instrumenten sowie ihre Reaktion gegenüber möglicher interferierender Substanzen wurden hierbei blind durchgeführt. Sämtliche Messdaten wurden an einen externen Schiedsrichter,

Bill Bloss, University of Birmingham, gesendet, um die Unabhängigkeit der einzelnen Messungen zu gewährleisten. Dem Blindvergleich gingen drei offene Versuchstage voraus, um zu verhindern, dass Anschlussprobleme an die Kammer die Vergleichsmessung beeinflussen.

4.1.1 Wissenschaftlicher Hintergrund: Bildung und Bedeutung von HONO

Salpetrige Säure, eine Komponente der reaktiven Stickoxidverbindungen NO_y , ist in der Chemie der Atmosphäre als Reservoir- und Vorläufergas für das Hydroxyl-Radikal OH von großer Bedeutung (Finlayson-Pitts und Pitts, 2000). Das OH-Radikal, das wichtigste Oxidationsmittel in der Atmosphäre, ist an der Bildung von bodennahem Ozon beteiligt, was in Regionen mit verschmutzten Luftmassen zum sogenannten photochemischen Smog führt. Unter typischen Großstadtbedingungen ist der Einfluss von HONO, das speziell nachts in hohen Konzentrationen entsteht, für die OH-Produktion besonders relevant (Calvert et al., 1994; Platt und Perner, 1980; Jenkin et al., 1988). So wurden durch Appel et al. (1990) in der Nachtluft von Los Angeles HONO-Mischungsverhältnisse von bis zu $14.3 \text{ nmol mol}^{-1}$ beobachtet. Der Anteil an OH, der tageszeitabhängig durch die Photolyse von HONO entsteht, ist bisher unzureichend quantifiziert. Der Beitrag von HONO zur Bildung von OH Radikalen macht abhängig von den atmosphärischen Bedingungen mehrere 10% aus (Alicke et al., 2003). Dies liegt auch an der Schwierigkeit der Messung salpetriger Säure. HONO-Konzentrationen liegen meist im Bereich einiger weniger pmol mol^{-1} bis hin zu wenigen hundert pmol mol^{-1} (Finlayson-Pitts und Pitts, 2000; Kleffmann et al., 2005) und müssen daher mit hoher Genauigkeit gemessen werden.

Frühere Studien gingen davon aus, dass HONO als OH-Quelle lediglich bei Sonnenaufgang eine wichtige Rolle zukommt (Harrison et al., 1996), da sich nachts relativ hohe Konzentrationen an HONO mangels photolytischen Abbau bilden. Neuere Studien deuten auf einen beträchtlichen Einfluss auch tagsüber hin. Das Vorhandensein von HONO wurde sowohl in verschmutzten als auch in relativ sauberen kontinentalen Luftmassen bestätigt. Die Bildung erfolgt dabei durch direkte Emissionen, beispielsweise durch Verbrennungsmotoren, und über verschiedene heterogene Bildungsprozesse. Neben bekannten Quellen wie der Bildung aus NO und OH oder der Reaktion von NO_2 auf verschiedenen Oberflächen sind speziell photochemische Bildungswege Gegenstand aktueller Forschung, die die hohen Konzentrationen tagsüber trotz schnellem photolytischen Abbau ermöglichen. Neben der Identifizierung möglicher HONO-Quellen ist die Charakterisierung bekannter HONO-Quellen und deren Kapazitäten ein wichtiges Ziel, um die HONO- und letztlich auch OH-Chemie in der atmosphärischen Grenzschicht besser zu verstehen.

4.1.2 Die Messkammer EUPHORE und ihre Instrumentierung

An der Klimasimulationskammer EUPHORE stehen zwei identische, 200 m^3 Luft fassende, halbkugelförmige durch Teflonplastik isolierte Luftbehälter (Abbildung 4.1) für die Experimente zur Verfügung. Die Teflonfolie ist 0.13 mm dick und muss bei starkem Wind durch einen schließbaren Stahlvorhang abgeschirmt werden. Der Stahlvorhang dient zudem der Abschirmung gegenüber Sonnenlicht, um Simulationen von Tages- und Nachtzyklen zur

Untersuchung der Photochemie zu ermöglichen. Die Kammer wird bei leichtem Überdruck betrieben, um die Kontamination der Kammerluft durch eintretende Außenluft zu verhindern. Die Messkammern sind mit festinstallierten Messinstrumenten zur Bestimmung der Basisgrößen wie Temperatur, Druck, Luftfeuchte, NO_x oder O_3 ausgestattet. Zusätzliche Laborräume befinden sich unterhalb der Messkammern, in die weitere Geräte temporär integriert werden können. Die Kammer ist mit einem Ventilationssystem ausgestattet, um allen Messinstrumenten Zugang zu vergleichbaren Luftmassen zu gewähren.

An der Kampagne FIONA nahmen 19 Messinstrumente mit verschiedenen Messtechniken teil. Die meisten weltweit gebräuchlichen HONO-Messtechniken waren beteiligt. Damit waren 40 Teilnehmer von Institutionen aus 10 verschiedenen Ländern vertreten. Die Instrumentierung der Kammer ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Die teilnehmenden Messinstrumente lassen sich in drei Techniken untergliedern. Das in der Kammer festinstallierte DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)- und das FTIR (Fourier Transformed InfraRed spectroscopy)-Instrument benötigt zur Bestimmung von HONO-Konzentrationen optische Absorptionsquerschnitte der HONO-Moleküle bei verschiedenen Wellenlängen. Die Methode der Bestimmung der Konzentration durch optische Absorption findet ebenfalls bei den Instrumenten BBCEAS (BroadBand Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) Anwendung. Dies setzt eine genaue Kenntnis sowohl der Absorptionslinien von HONO als auch der Absorptionslinien möglicher interferierender Substanzen voraus.



Abbildung 4.1: Die Atmosphärensimulationskammer EUPHORE in Valencia, Spanien. Zu sehen ist das die Labore beinhaltende Gebäude mit den beiden identischen halbkugelförmigen Simulationskammern. Diese können, wie dargestellt, durch Metallvorhänge vom Sonnenlicht abgeschirmt werden, um Tages- und Nachtzyklen zu simulieren.

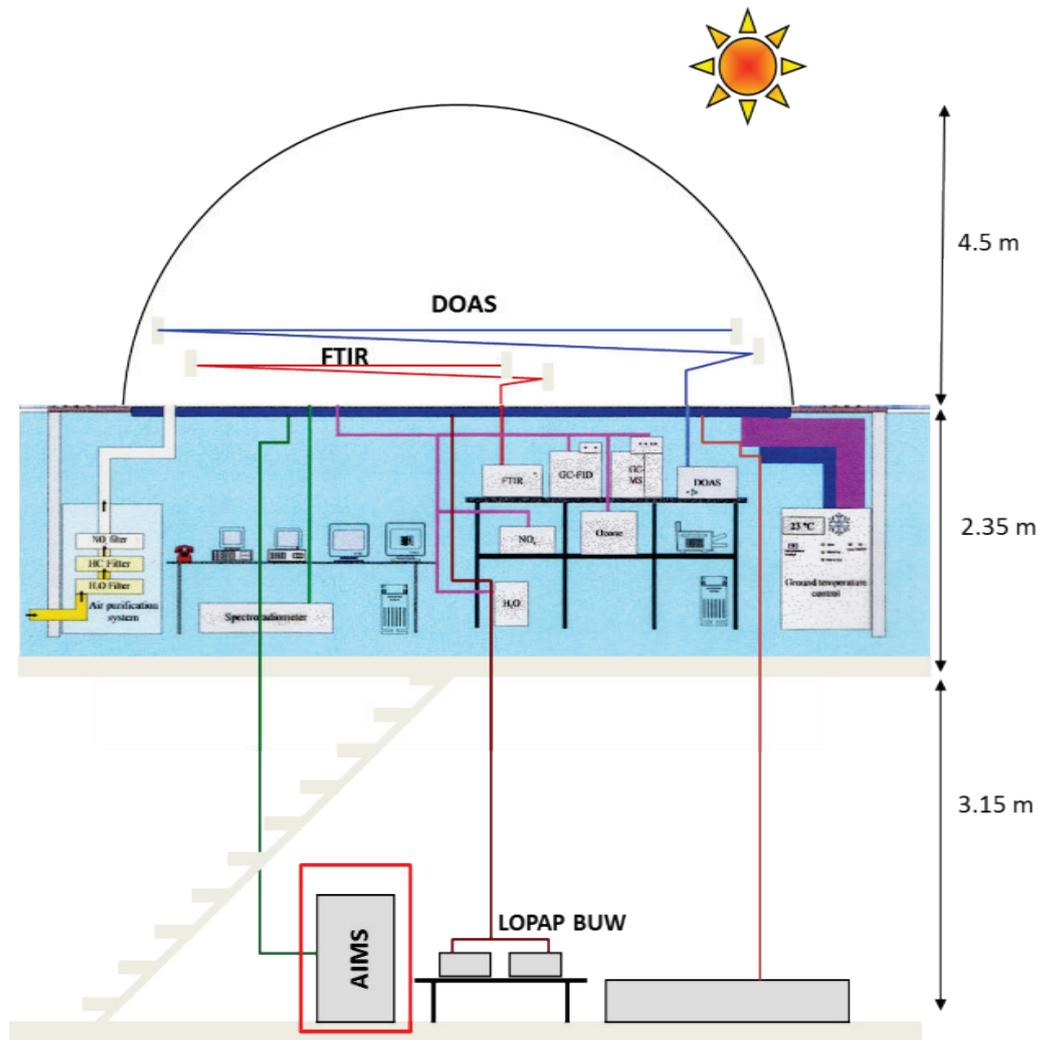


Abbildung 4.2: Schematische Platzierung der Messinstrumente bei der Messkampagne FIONA. Zu sehen ist die halbkugelförmige Messkammer mit festinstalliertem DOAS- und FTIR-Instrument. Der Großteil der weiteren Messgeräte ist auf der Plattform direkt unterhalb der Messkammer angebracht. Aus Platzgründen wurde das Instrument AIMS (rot umrandet) gemeinsam mit dem Gerät LOPAP der Universität Wuppertal unterhalb der Plattform betrieben.

Die größte Teilnehmergruppe stellten nasschemische Instrumente dar, die sich durch extrem niedrige Nachweisgrenzen ($0.2 \text{ pmol mol}^{-1}$, 1 min) (Kleffmann und Wiesen, 2008) bei einer moderaten Zeitauflösung von etwa einer Minute auszeichnen. Nasschemische Messgeräte sind vergleichsweise günstig zu erwerben. Die meistverwendete Messtechnik hierbei ist LOPAP (Long Path Absorption Photometer), bei der HONO durch selektive Reaktion zu einem sogenannten Azo-Farbstoff reagiert. Die entstehende Färbung der Lösung wird mittels Minidetektor nachgewiesen und in eine HONO-Konzentration umgerechnet. Die empfindlichen nasschemischen Instrumente sind bei einer Zeitauflösung in der Größenordnung 1 Minute anfällig gegenüber nitrithaltigen interferierenden Substanzen. Die Nitritverbindungen können ebenfalls im Wasser gelöst werden und den entsprechenden Farbstoff bilden. Messungen mit der Nebelkammer können ebenfalls zu den nasschemischen Instrumenten zählen.

Der Nachweis von HONO erfolgte mit SF_5^- -Ionen per Fluoridtransfer, wie in Kapitel 3.2.2.2 dargestellt (siehe Gleichung 3.20). Bei der Messkampagne FIONA kam eine radioaktive Quelle zur Erzeugung der Eduktionen zum Einsatz. Die in Kapitel 3.2.2.1 beschriebene Gasentladungsionenquelle wurde erst für den flugzeuggetragenen Einsatz entwickelt. Aufgrund der ungenauen Kenntnis der Aufenthaltszeit der Probengasmoleküle im Strömungsreaktor, der Transmissionseffizienz der Ionen durch das Massenspektrometer und des temperaturabhängigen Ratenkoeffizienten der Nachweisreaktion konnte nicht auf eine absolute Rechnung zur Bestimmung der HONO-Konzentration zurückgegriffen werden. Die Konzentration wurde mithilfe eines Kalibrationsfaktors bestimmt, der durch die Kalibration mit Luftmassen mit bekannten HONO-Konzentrationen bestimmt wurde.

Zur Kalibration wurde auf die HONO-Quelle der Bergischen Universität Wuppertal, betrieben durch Jörg Kleffmann, zurückgegriffen. In dieser HONO-Quelle wird HONO in der flüssigen Phase erzeugt:



Ein durch die Flüssigphase geleiteter Strom aus synthetischer Luft wird mit HONO gesättigt. Dieser Luftstrom wird im weiteren Verlauf mit zusätzlicher synthetischer Luft verdünnt. Die vorliegende HONO-Konzentration wurde zeitgleich durch das LOPAP-Instrument der Bergischen Universität Wuppertal (Heland et al., 2001) vermessen, um die Stabilität der Kalibration zu gewährleisten. Das vorliegende Wasserdampfmischungsverhältnis wurde mithilfe des Taupunktspiegels gemessen und durch Zugabe angefeuchteter synthetischer Luft variiert. Eine Übersicht der aufgezeichneten Kalibrationspunkte ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Aufgrund der Erzeugungsmethode von HONO im flüssigen Medium konnten keine Kalibrationspunkte bei Wasserdampfmischungsverhältnissen unterhalb von $1000 \mu\text{mol mol}^{-1}$ und bei HONO-Mischungsverhältnissen von unter $400 \text{ pmol mol}^{-1}$ aufgezeichnet werden. Die Kalibrationspunkte wurden in Feuchtebereiche ($1000 - 4000 \mu\text{mol mol}^{-1}$, $4000 - 8000 \mu\text{mol mol}^{-1}$ und $>8000 \mu\text{mol mol}^{-1}$) aufgeteilt. Zwischen diesen Bereichen wurde der Kalibrationsfaktor interpoliert. Exemplarisch ist in Abbildung 4.5 der Kalibrationsbereich für HONO-Konzentrationen $< 4.5 \text{ nmol mol}^{-1}$ und Wasserdampfmischungsverhältnisse zwischen 4000 und $8000 \mu\text{mol mol}^{-1}$ aufgezeigt. Als Nachweisgrenze für HONO konnte bei diesem Aufbau ein Wert von 40 pmol mol^{-1} (3σ -Niveau) bei einer Zeitauflösung von 1 Hz erreicht werden. Die Sensitivität erreichte $58 \text{ Hz}/(\text{pmol mol}^{-1})$.

Zur Bestimmung des Fehlers der HONO-Kalibration betrachten wir zuerst die Berechnung der HONO-Konzentration eines einzelnen Kalibrationspunkts. Das aus der HONO-Quelle stammende Gas wurde durch einen MFC mit trockener und angefeuchteter synthetischer Luft vermischt, um die Zahl der Kalibrationspunkte zu erhöhen. Die Verdünnung mit trockener synthetischer Luft ermöglichte Messungen bei verhältnismäßig niedrigen Wasserdampfmischungsverhältnissen, da die HONO-Quelle die Luft nur mit hoher Luftfeuchte zur Verfügung stellen konnte. Die HONO-Konzentration im Kalibrationsgas berechnet sich somit zu

$$[HONO] = v_F HONO_{Quelle} = \left(1 - \frac{F_{MFC}}{F_{MS} + F_{CR-2}}\right) HONO_{Quelle} \quad (4.2)$$

mit dem Verdünnungsfaktor v_F , der von der Quelle abgegebenen HONO-Konzentration und den Gasflüssen durch den Verdünnungs-MFC F_{MFC} , dem Gasfluss in das Massenspektrometer F_{MS} und dem Gasfluss durch den Taupunktspiegel F_{CR-2} . Die Fehler der einzelnen Komponenten lassen sich wie folgt abschätzen. Der größte Fehler ist der Fehler der HONO-Quelle von $\pm 10\%$, der durch die Genauigkeit des die Konzentration überprüfenden LOPAP-Geräts vorgegeben ist (Heland et al., 2001). Die Ungenauigkeit der Flüsse wurde mit dem Flussmessgerät DryCal bestimmt und liegt bei 30 sccm / 50 sccm / 20 sccm für die Verdünnung / das Massenspektrometer / den Taupunktspiegel. Bei einem Gesamtfluss von 2.5 slm stellt die Gesamtunsicherheit von 100 sccm einen relativen Fehler von $\pm 4\%$ dar. Weitere Fehlerquellen bestehen in der Unsicherheit der Bestimmung des Geräteuntergrunds. Bei den hier kalibrierten Konzentrationen spielt die Untergrundkorrektur eine untergeordnete Rolle und spiegelt sich nicht im Fehler wieder. Unter anderen Messbedingungen wäre eine andere Kalibration bei niedrigeren HONO-Konzentrationen notwendig, die mit der verwendeten HONO-Quelle nicht erreicht werden konnte. Bei Messungen nahe der Nachweisgrenze (40 pmol mol^{-1} , 1s, 3σ) kann dieser Fehler dominant werden. Eine weitere Fehlerquelle ist die Korrektur für die Wasserdampfabhängigkeit, die nicht allgemein quantifiziert werden kann, allerdings bei dem verwendeten Aufbau mit zeitgleicher Messung der Wasserdampfmischungsverhältnisse eine untergeordnete Rolle spielt. Der Fehler durch ein statistisches Rauschen ist vernachlässigbar, da bei FIONA Messwerte mit einer Zeitauflösung von 5 min aufgenommen wurden. Der Fehler eines Kalibrationspunktes ist somit $\pm 14\%$, da die beiden Fehlerquellen systematischer Natur sind. Der absolute Fehler der Messung, maßgeblich durch die HONO-Quelle und die diversen Verdünnungsstufen bestimmt, ist etwas höher. Der Einfluss der langen Einlassleitung kann nicht exakt quantifiziert werden, eine Bildung von HONO ist in einer langen Leitung beispielsweise durch die Umwandlung von NO_2 zu erwarten. Versuche mit NO_2 -freien Luftmassen in einer verlängerten Einlassleitung haben keine Memory-Effekte der Einlassleitung gezeigt. Auch haben die starken Temperaturschwankungen im nichtklimatisierten Labor einen weiteren Einfluss. Auch diese Einflüsse sind systematischer Natur. Insgesamt lässt sich der Fehler als kleiner $\pm 20\%$ abschätzen.

Der feuchteabhängige Kalibrationsfaktor liegt bei durchschnittlich $31.6 \text{ nmol mol}^{-1}$, bezogen auf das Produkt/Eduktionenverhältnis von $(\text{NO}_2^- + \text{FHONO}^- + \text{FNO}_2\text{H}_2\text{O}^-)^{32}\text{SF}_5^-$. Die Summe der Produktionenzählraten wurde maßgeblich durch FHONO^- bestimmt. Bei hohen Wasserdampfmischungsverhältnissen trug das Ion $\text{FNO}_2\text{H}_2\text{O}^-$ signifikant zur Summe bei.

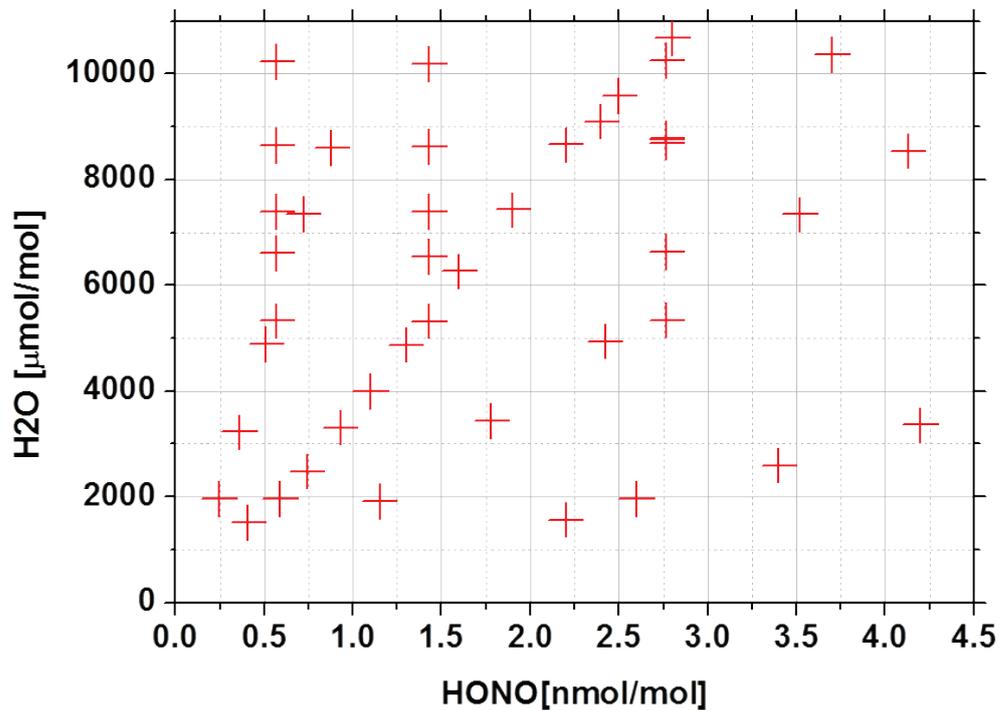


Abbildung 4.4: Übersicht über die zur Kalibration des Instruments AIMS aufgezeichneten Kalibrationspunkte. Das Instrument wurde für verschiedene HONO-Mischungsverhältnisse bei variierenden Wasserdampfkonzentrationen kalibriert.

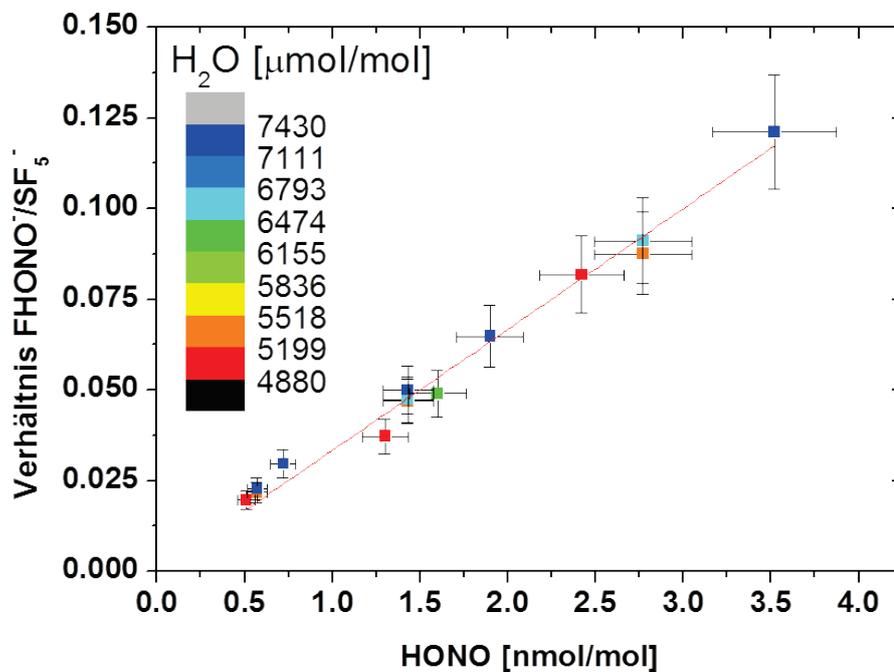


Abbildung 4.5: HONO-Kalibrationskurve des Instruments AIMS bei FIONA. Zu sehen ist das HONO-Mischungsverhältnis des Kalibrationsgases zum Verhältnis der Produkt- zu Eduktionen (Referenz: SF_5^- (129 amu)). Die Punkte sind abhängig vom vorliegenden Wasserdampfverhältnis eingefärbt.

4.2.2 HONO-Messungen mit AIMS

Die einzelnen Experimente zur Untersuchung von möglichen HONO-Quellen als auch zur Untersuchung möglicher mit der Messung interferierender Substanzen für einzelne Messtechniken wurden im Tagesrhythmus durchgeführt. Beispielhaft für die durchgeführten Experimente wird in diesem Kapitel auf zwei dieser eintägigen Experimente eingegangen. Speziell die Messungen am 27. Mai 2010, bei denen unter trockenen Bedingungen die Bildung von HONO im Abgas eines Dieselmotors betrachtet wurde, stehen aufgrund einer gewissen Ähnlichkeit zu den Prozessen im Flugzeugnachlauf im Vordergrund. Im Anschluss darauf wird ein Überblick der gemessenen HONO-Konzentrationen in Form eines Korrelationsplots zwischen dem Instrument AIMS und anderen Messinstrumenten dargestellt, die auf optischer bzw. nasschemischer Nachweismethodik beruhen.

4.2.2.1 Messinterferenz mit Methylnitrit und die Hydrolyse von PAN als Nitritquelle

Eine wichtige Fragestellung ist die Quantifizierung und Einordnung möglicher HONO-Quellen, um ihren jeweiligen Einfluss auf das HONO- und somit das OH-Budget zu bestimmen. Eine Quelle für HONO in verschmutzten Luftschichten ist Peroxyacetylnitrat (PAN), das typischerweise durch flüchtige organische Verbindungen mit freien stickoxidhaltigen Radikalen gebildet wird und zumindest in großen Höhen über weite Strecken transportiert werden kann. PAN ist auch eine mögliche Quelle für HONO in abgehobenen Waldbrandschichten, in denen HONO beobachtet wurde (Dix et al., 2009), obwohl die ursprünglich emittierten HONO-Konzentrationen beim Altern der Waldbrandschichten schnell durch Photolyse abgebaut worden wäre.

Am 26. Mai 2010 wurde die Rolle von PAN in der HONO-Bildung betrachtet, jedoch unter dem Blickwinkel stark verschmutzter urbaner Luftmassen. Abbildung 4.6 zeigt die Messkurven sämtlicher teilnehmender Messinstrumente für das Experiment. Die Experimente begannen morgens nach einer Einlaufphase, damit die optischen Messgeräte Referenzspektren aufzeichnen konnten. Teilweise wurden hierbei Konzentrationen von wenigen nmol mol^{-1} NO_2 in die Kammer gegeben. Im Laufe des Vormittags wurde ein Interferenztest durchgeführt und das Gas Methylnitrit in die Kammer eingeleitet. Dies kann bei den nasschemischen Instrumenten zur Lösung des Stoffes im Einlass des Messsystems führen. Dabei wird Nitrit (NO_2^-) in der wässrigen Lösung erzeugt. Da HONO bei nasschemischen Instrumenten ebenfalls über das Nitrition nachgewiesen wird, kann dies fälschlicherweise als HONO eingeordnet werden. Daher haben nasschemischen Messgeräte jeweils einen zweiten Messkanal, den die untersuchte Probenluft im Anschluss an die Messung im ersten Kanal passiert. Durch die Aufnahme von HONO in die Flüssigphase im ersten Messkanal ist das HONO aus der Probenluft entfernt. Im zweiten, von HONO befreiten Messkanal werden somit die durch andere Substanzen ausgelösten Interferenzen gemessen und als Korrektursignal verwendet. Allerdings kann es je nach Geräteeinstellung zu einer unzureichenden Interferenzkorrektur kommen, beispielsweise wenn beim Entfernen von HONO aus der Probenluft ebenfalls Teile der interferierenden Substanzen entfernt werden können.

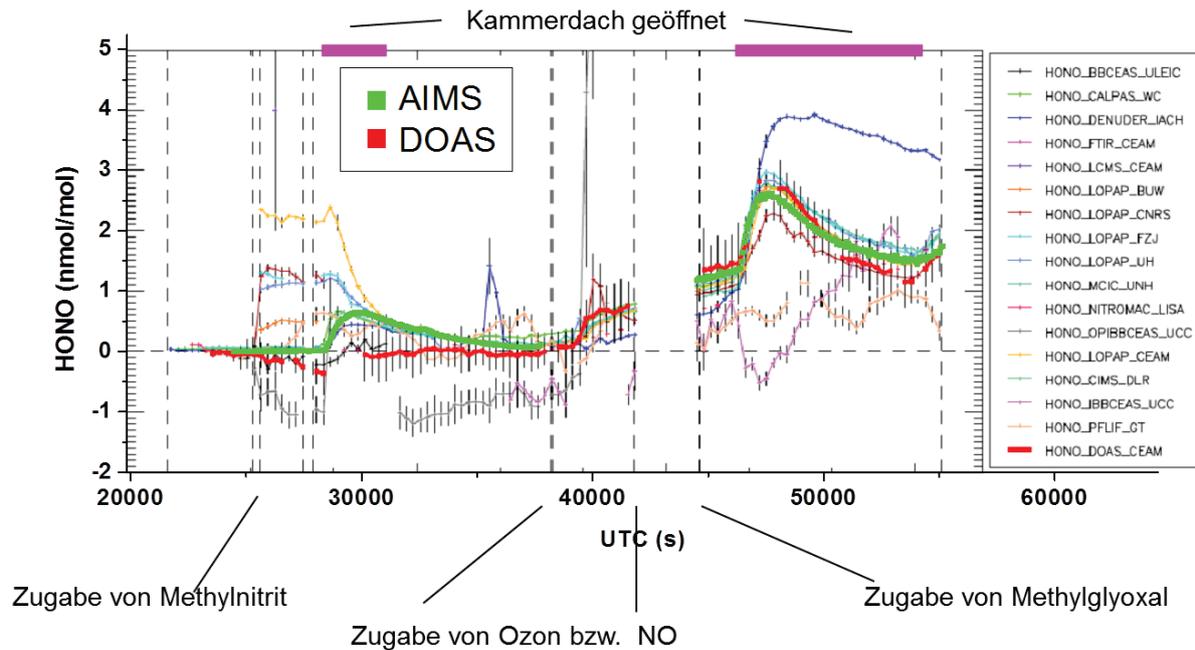


Abbildung 4.6: Zeitreihe der durch die verschiedenen Messgeräte beobachteten HONO-Konzentrationen am 26. Mai 2010. Die Messung des festinstallierten DOAS ist rot, die Messung von AIMS ist grün hervorgehoben. Die anderen Messreihen sind der Legende entsprechend dargestellt. Quelle: Theo Brauers, Plot für den FIONA Report.

Die im Interferenzkanal daraufhin entstehenden Messsignale würden mit unzureichender Amplitude aufgezeichnet beobachtet und zur Korrektur verwendet. Im Anschluss an den Interferenztest wurde das Kammerdach geöffnet, um das Methylnitrit wieder abzubauen und eine ungestörte Beobachtung der HONO-Konzentrationen für alle Messgeräte zu ermöglichen. Durch das Öffnen des Kammerdachs wurde die Teflonhülle der Halbkugeln erwärmt, was zu einer Desorption an der Hülle gebundener HONO-Moleküle führt, die allerdings im weiteren Verlauf wieder photolytisch abgebaut werden. Das Instrument AIMS war durch nitrithaltige Interferenzsubstanzen nicht beeinflusst. Das in der Kammer installierte DOAS-Instrument schien sogar eine negative Interferenz aufzuweisen, was bei Feldmessungen zur Unterschätzung der HONO-Konzentrationen führen würde.

Im Laufe des Mittags wurden bei wiederum abgedunkelter Kammer Ozon und Stickstoffmonoxid in die Kammer eingelassen, die ihrerseits zu HONO-bildendem Stickstoffdioxid reagieren. Ein Experiment zur Untersuchung von PAN als HONO-Quelle wurde nachmittags durchgeführt. Dazu wurde Methylglyoxal in die Kammer gegeben, das durch Photolyse zu PAN reagieren kann. Durch das Öffnen des Kammerdaches wurde die Photolyse ermöglicht, was man in einem direkten Ansteigen der HONO-Konzentrationen als Folge der gestiegenen PAN-Konzentrationen beobachten kann. Die HONO-Konzentration wird aber gleichzeitig durch die Photolyse wieder gesenkt. Um eine belastbare Aussage zur Stärke der HONO-Quelle durch PAN machen zu können, ist der Einsatz von photochemischen Atmosphärenmodellen zwingend notwendig. Dies ist im Anschluss an die Veröffentlichung der bei FIONA durchgeführten Arbeiten geplant.

Speziell im ersten Tagesabschnitt wird deutlich, dass die Messungen von AIMS nicht für typische die nasschemische Nachweismethodik betreffende Interferenzen anfällig ist. HONO-Konzentrationen werden erst detektiert, nachdem durch die Öffnung des Kammerdachs tatsächliche HONO-Mischungsverhältnisse in der Kammer EUPHORE vorlagen. Der abnehmende Trend in den Mischungsverhältnissen wurde ebenso wie von den anderen Instrumenten beobachtet. AIMS konnte bei sämtlichen Interferenztests der Kampagne FIONA zeigen, dass man durch die Nachweismethodik direkt in der Gasphase generell unanfällig für Interferenzen ist. Nachdem durch Zugabe von Methylglyoxal die Bildung von HONO eingeleitet wurde sieht AIMS ebenso wie die weiteren Instrumente den Anstieg und folgt dem zunehmenden und schließlich abnehmenden Trends der Mischungsverhältnisse, wie ihn der Großteil der Instrumente auch sieht. Der generelle Trend der HONO-Beobachtungen wurde wiedergegeben, mit Abweichungen $< \pm 20\%$ von den im Median beobachteten absoluten Konzentrationen. Die Möglichkeit, mit AIMS und SF_5^- -Ionen interferenzfreie, schnelle und sensitive Messungen von HONO unter Grenzschichtbedingungen durchzuführen, konnte bei FIONA bestätigt werden. Das Massenspektrometer konnte bei FIONA als unabhängige Messmethodik als Alternative für HONO-Messungen etabliert werden.

4.2.2.2 Die Entstehung von HONO unter typischen urbanen Bedingungen

Speziell in Stadtgebieten ist die direkte Emission von HONO in Abgasen auch tagsüber eine wichtige HONO-Quelle. Das Ziel am 27. Mai war es, in einem typischen Photosmogscenario HONO zu vermessen, um mögliche Interferenzen zu identifizieren. Die Messung von HONO unter Photosmogbedingungen ist zudem ein übliches Messscenario, da hier HONO als OH-Vorläufer signifikanten Einfluss auf die Atmosphärenchemie hat (z.B. Kurtenbach et al., 2001). Zusätzlich soll die direkte Emission von HONO bei der Verbrennung von Diesel sowie die Bildung von sekundärem HONO auf im Dieselabgas enthaltenen Partikeln untersucht werden. Der Tagesverlauf der HONO-Konzentrationen ist in Abbildung 4.7, analog zur Abbildung 4.6, dargestellt.

Am Morgen des Tages beginnt die übliche Einlaufphase, in der die optischen Geräte kalibriert wurden. Im Anschluss wird Dieselabgas direkt von einem für diesen Zweck an die Kammer angebundenen Dieselmotor in mehreren Stufen in die Kammer gegeben. Aufgrund der Zugabe des Dieselabgases und der anschließend notwendigen Durchmischung der Kammer, um gleichmäßige Messbedingungen für alle Instrumente herzustellen, sind die gemessenen HONO-Mischungsverhältnisse in dieser Messperiode nicht in den Blindvergleich eingeflossen. Durch die direkte Emission von HONO durch den Dieselmotor, aber auch durch sekundäre HONO-Bildung, steigt das Mischungsverhältnis für HONO stark an. Nach einer Stabilisierung der Konzentrationen wird das bisher geschlossene Kammerdach geöffnet, um photolytisch initiierte Reaktionen zu verstärken und um die hohen HONO-Konzentrationen in Folge der direkten Emissionen zu senken. Am frühen Nachmittag wurden für urbane Regionen typische Substanzen hinzugegeben und der Verlauf der HONO-Konzentrationen wird weiter beobachtet.

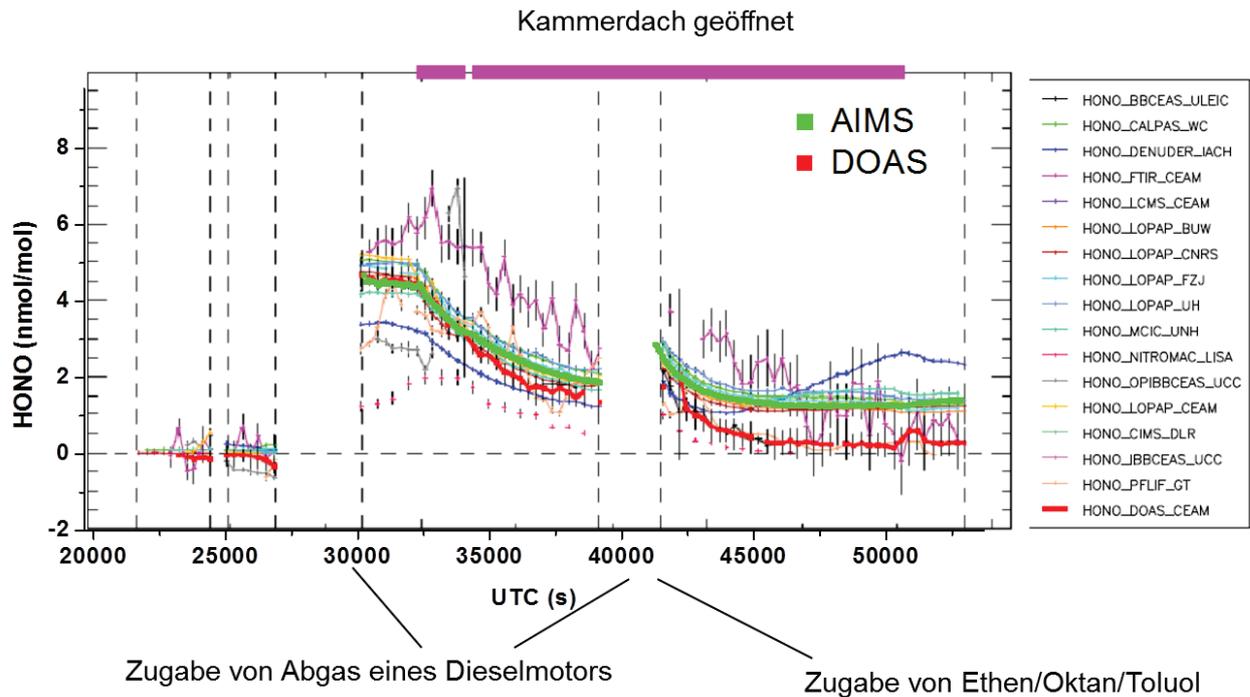


Abbildung 4.7: Zeitreihe der durch die teilnehmenden Messgeräte beobachteten HONO-Konzentrationen am 27. Mai 2010. Zu sehen ist in Rot das festinstallierte DOAS, in Grün die Messkurve von AIMS. Die anderen Messreihen sind der Legende entsprechend dargestellt. Die Dieselabgase und die Zugabe des Ethen/Oktan/Toluol erfolgte in den beiden längeren Unterbrechungen der Messungen. Quelle: Theo Brauers, Plot für den FIONA Report.

Die Instrumente zeigen in der ersten Hälfte des Tages eine gute Übereinstimmung. Die Veränderungen der Konzentrationen werden von dem Großteil der Instrumente gut wiedergegeben. Ab dem Zeitpunkt der gezielten Erzeugung des Photosmogszenarios mit zusätzlicher Zugabe von Dieselabgas gibt es allerdings signifikante Unterschiede bei der Entwicklung der Konzentrationen. Wie bereits am Vormittag sind die Blindmessungen für die Dauer der Zugabe und der Durchmischung nicht in den Instrumentenvergleich eingeflossen. Während die Gruppe der Instrumente mit nasschemischer Nachweismethodik eine stabile HONO-Konzentration bis zum Ende des Tages aufzeichnet, und der Instrumente mit optischer Nachweismethodik, fällt bei den Messungen der Instrumente mit optischer Nachweismethodik die HONO-Konzentration auf ein deutlich tieferes Niveau hin ab. Die diesen Unterschied verursachende Interferenz ist bisher nicht bekannt. Entweder ist dies eine positive Interferenz der nasschemischen Geräte, oder aber ein bisher nicht berücksichtigter optischer Absorptionsquerschnitt im Bereich der HONO-Linien einer interferierenden Substanz, was zu einer negativen Interferenz führen kann.

Das Massenspektrometer AIMS mit der unabhängigen Detektionsmethode direkt in der Gasphase liefert hierbei einen wichtigen Beitrag. Die gemessenen HONO-Mischungsverhältnisse liegen im Bereich der nasschemischen Messungen. Dies deutet auf eine mögliche Interferenz der optischen Instrumente hin. Da die Messungen bei sehr niedrigen Wasserdampfmischungsverhältnissen von etwa $50 \mu\text{mol mol}^{-1}$ durchgeführt wurden, die durch die in der Flüssigphase operierende HONO-Quelle so nicht direkt kalibriert werden konnten, musste der Kalibrationsfaktor für AIMS durch einen Vergleich mit der im

Tagesmittel beobachteten HONO-Konzentrationen des Instruments DOAS angepasst werden. Da das Tagesmittel beider Geräte zum Vergleich verwendet wurde, ist der relative Kurvenverlauf und somit die durch AIMS beigetragene Zusatzinformation nicht beeinflusst. Auch bei diesem Experiment ist der Einsatz der Modellierung der Atmosphärenchemie geplant, um die durch Diesel dargestellte HONO-Quelle zu quantifizieren.

4.2.3 Überblick über alle durchgeführten Experimente

Neben der Verbesserung des Verständnisses der Atmosphärenchemie ist die Beurteilung der Leistungsfähigkeit der verschiedenen Messgeräte und ihre Beeinflussung durch Interferenzen von Interesse. Da die tatsächlich im Messvolumen vorliegende Konzentration von HONO nicht direkt, sondern nur durch die anwesenden Messinstrumente indirekt bekannt ist, müssen die Messinstrumente gegeneinander verglichen werden. Aufgrund der ungleichen Anzahl von optischen, nasschemischen und in der Gasphase arbeitenden Messinstrumente ist weder ein Mittelwert noch der Median als Referenz naheliegend. Nachdem speziell beim Dieselexperiment signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Messmethodiken beobachtet wurden, wurde auf die Nominierung eines Referenzinstrumentes verzichtet.

Die FIONA Messungen stellten den ersten Einsatz von AIMS in einer Messkampagne dar. Daher ist die Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Instruments von besonderem Interesse. Um die Qualität der Messungen zu beurteilen, wurden die Messdaten von AIMS mit den Beobachtungen zweier in der Forschungsgemeinschaft häufig verwendeten Methoden verglichen: Dem in der Kammer festinstallierten DOAS-Instrument (siehe Abbildung 4.8) und dem nasschemischen Instrument LOPAP der Universität Wuppertal (siehe Abbildung 4.9).

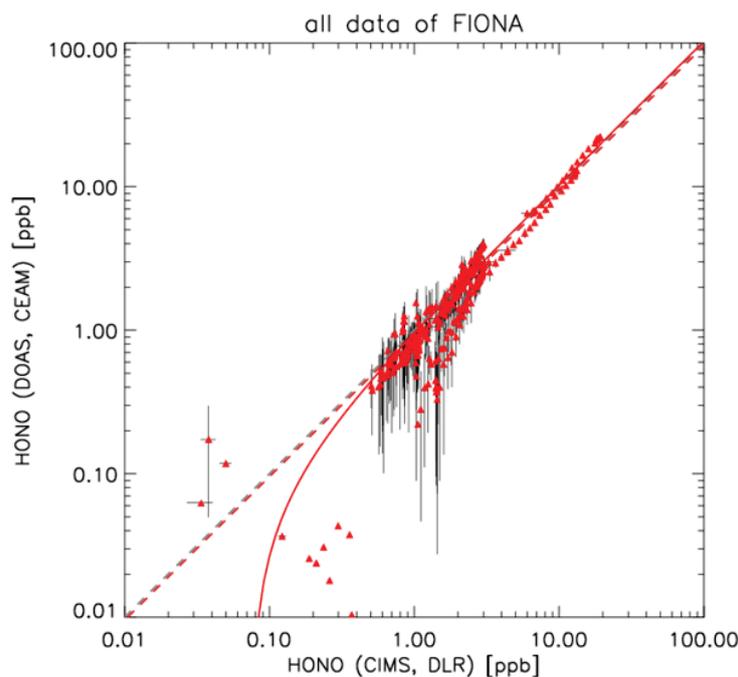


Abbildung 4.8: Vergleich aller bei FIONA blind aufgezeichneten Messdaten zwischen dem chemischen Ionisations-Massenspektrometer AIMS und dem festinstallierten DOAS (CEAM). Dargestellt sind 5 Minuten Mittel sämtlicher in blinden Versuchen durchgeführter Ergebnisse. Zu sehen ist neben der 1:1 Linie in Rot die bestmögliche Ausgleichsgerade $y = 1.031x - 0.07639$. Quelle: Theo Brauers, Plot für den FIONA Report.

Zum Vergleich werden die 5-min Mittelwerte der Messungen aller Blindexperimente miteinander verglichen, zu denen die jeweiligen Instrumente Daten zum Blindvergleich beisteuerten. Auf diese Weise können alle Messmethodiken unabhängig ihrer Zeitauflösung miteinander verglichen werden und mögliche lokale Mischungseffekte in der Kammer EUPHORE können ausgeglichen werden. Im Vergleich mit dem Instrument DOAS fällt auf, dass die Instrumente sich bei geringen HONO-Mischungsverhältnissen deutlich unterscheiden. Dies lässt sich vermutlich auf die Nachweisgrenze des DOAS-Instruments zurückführen. Auch sind die beobachteten negativen Interferenzen eine Fehlerquelle, die besonders bei kleinen HONO-Mischungsverhältnissen zum Tragen kommt. Da gerade bei kleinen Mischungsverhältnissen nur wenige Experimente durchgeführt wurden, ist die 1:1 Linie und der Offset der bestmöglichen Ausgleichsgeraden von 77 pmol mol^{-1} mit großer Unsicherheit behaftet.

Die beiden Instrumente weisen bei höheren HONO-Mischungsverhältnissen von $500 \text{ pmol mol}^{-1}$ bis über 20 mol mol^{-1} eine gute Übereinstimmung auf. Die bestmögliche Ausgleichsgerade weist bei einer Steigung von 1.031 auf eine lediglich 3.1%-ige systematische Abweichung zwischen den Instrumenten hin, was im Bereich der Messunsicherheit hin. Unterhalb der 1:1 Linie gibt es eine Linie an Ausreißern, bei denen DOAS niedrigere HONO-Mischungsverhältnisse misst als AIMS. Mögliche Erklärungen sind eine negative optische Interferenz des DOAS oder eine Abweichung der Wasserdampfmischungsverhältnisse zwischen Probenluft und der zur Korrektur verwendeten Werte von AIMS. Dies hätte eine Abweichung in der Untergrundkorrektur von AIMS zur Folge. Die Quelle dieser Abweichung kann hier nicht abschließend geklärt werden, die Abweichungen liegen aber im Bereich der Messunsicherheit beider Instrumente.

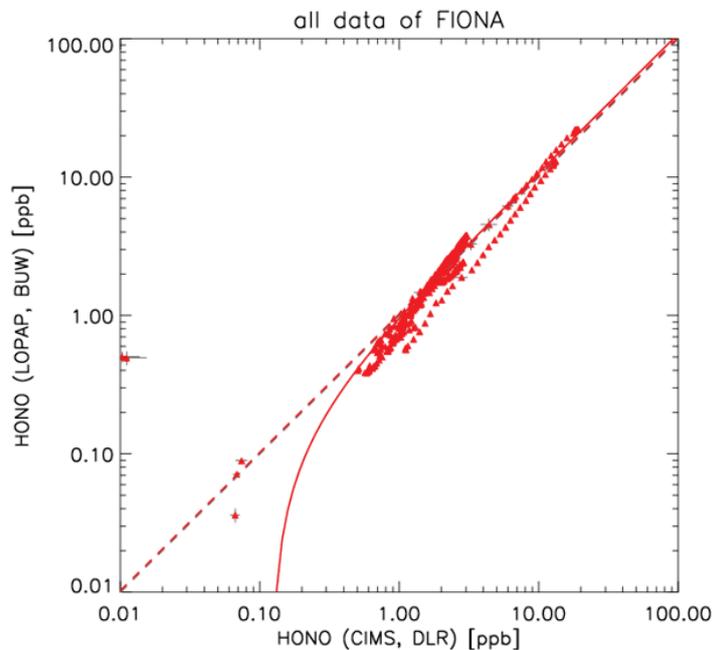


Abbildung 4.9: Analog zu **Abbildung 4.8**. Vergleich zwischen AIMS und dem nasschemischen Messgerät LOPAP der Bergischen Universität Wuppertal. Dargestellt sind 5 Minuten Mittel sämtlicher in blinden Versuchen durchgeführter Ergebnisse. Zu sehen ist neben der 1:1 Linie in Rot die bestmögliche Ausgleichsgerade $y = 1.085 x - 0.1328$. Quelle: Theo Brauers, Plot für den FIONA Report.

Das Gerät LOPAP diente bereits als Referenz bei der Kalibration, die Messungen sind somit nicht komplett unabhängig. Allerdings kommt es bei FIONA speziell auf die Reproduzierbarkeit der Messungen unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen an. Da die Kalibration von AIMS stets nur mit HONO in synthetischer Luft durchgeführt wurde, können die Messungen im Kampagnenbetrieb als unabhängig angenommen werden. Zudem teilte sich AIMS die Einlassleitung mit dem Instrument LOPAP-BUW, so dass mögliche Effekte der Einlassleitung als Fehlerquelle ausgeschlossen werden können.

Die vereinzelt Messwerte bei sehr kleinen Konzentrationen sind nicht ausreichend, um bei den atmosphärenrelevanten HONO-Konzentrationen, wie sie tagsüber zu beobachten sind, eine statistisch belastbare Aussage zu treffen. Die Übereinstimmung mit dem Gerät LOPAP, dessen Nachweisgrenze ebenso wie die Nachweisgrenze von AIMS Messungen bei sehr niedrigen HONO-Mischungsverhältnissen ermöglicht, scheint aber noch immer gegeben. Bei höheren HONO-Mischungsverhältnissen deutet die bestmögliche Ausgleichsgerade auf Unterschiede im Bereich von 8.5% zwischen den Messungen von AIMS und LOPAP hin. Die im Vergleich mit dem Instrument DOAS beobachteten Ausreißer treten im Vergleich zwischen AIMS und LOPAP nicht auf. Die Instrumente LOPAP und AIMS weisen in ihren Messungen über den gesamten HONO-Mischungsverhältnissbereich einen hohen Korrelationsgrad auf.

Die verglichenen Experimente wurden bei einer Vielfalt atmosphärischer Szenarios und verschiedenen Luftfeuchten durchgeführt. Die hohe Korrelation zwischen den Instrumenten bestätigt die Möglichkeit, mit AIMS HONO-Mischungsverhältnisse unter verschiedenen Messbedingungen zuverlässig durchzuführen.

4.3 Zusammenfassung des Einsatzes von AIMS bei FIONA und Ausblick

Das chemische Ionisations-Massenspektrometer AIMS wurde im Rahmen der FIONA -Kampagne zum ersten Mal unter Kampagnenbedingungen zum Einsatz gebracht. Das Gerät zeichnete über den gesamten Kampagnenzeitraum erfolgreich Messdaten mit Mischungsverhältnissen des Spurengases HONO auf. Die HONO-Daten wurden mittels einer ausführlichen Kalibration analysiert. Die ermittelten Konzentrationen wurden im Blindvergleich mit 18 weiteren Messgeräten für HONO durch einen unabhängigen Referee verglichen. Im Rahmen der FIONA Messkampagne konnten 9 Experimente mit Fragestellungen bezüglich der Quellen von HONO und möglicher Interferenzen einzelner Messtechniken auf unterschiedliche Spurengase und Partikel unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt werden. Durch die gleichzeitige Messung der Konzentration von HONO unter typischen urbanen und semiurbanen atmosphärischen Bedingungen mit 19 Instrumenten ist ein sehr robuster Datensatz zur Analyse der Quellstärke verschiedener HONO-Vorläufergase entstanden. Die Messgeräte weisen in der Tendenz eine insgesamt gute Übereinstimmung auf. Die bestehenden Interferenzen unter Photosmogbedingungen konnten bisher nicht abschließend bewertet werden. Die Messungen des Instruments AIMS wurden mit den Messungen der etablierten Methoden DOAS und LOPAP verglichen. Die beobachteten Verläufe der HONO-Konzentrationen stimmen im Bereich der Messungenauigkeit sehr gut überein. Unterschiede zwischen den Messungen treten vor allem

bei sehr niedrigen Wasserdampfmischungsverhältnissen auf, für die aufgrund des Aufbaus der zur Kalibration verwendeten HONO-Quelle nicht direkt kalibriert werden konnte. Korrelationsplots zwischen AIMS, DOAS und LOPAP wurden erstellt und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit Abweichungen $< \pm 20\%$ über den gesamten Kampagnenzeitraum. Das Instrument AIMS eignet sich mit der SF_5^- -Ionenchemie zur Messung von salpetriger Säure über einen großen Konzentrationsbereich. Die Funktionalität der HONO-Messung in Dieselabgasen bei trockenen Luftmassen bestätigt die Leistungsfähigkeit von AIMS bei der Messung in Flugzeugnachläufen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre.

Im Zuge der Vorbereitung zukünftiger Messkampagnen ist ein Aufbau einer Kalibrationsquelle für HONO bei niedrigeren Mischungsverhältnissen und bei niedrigeren Wasserdampfmischungsverhältnissen wünschenswert, idealerweise zur in-flight-Kalibration beim Einsatz von AIMS auf Forschungsflugzeugen.

5. In-Situ Messungen von HONO im Abgasstrahl von Flugzeugen

Nach der bodengestützten Messkampagne FIONA wurde AIMS bei Flugzeugkampagnen eingesetzt. Hierfür wurden eine Hochspannungs-Entladungs-Ionenquelle sowie ein Druckregelventil entwickelt. Erste flugzeuggetragene Messungen mit AIMS wurden während der CONCERT2011 (Contrail and Cirrus Experiment) Kampagne an Bord des DLR-Forschungsflugzeugs Falcon D-CMET (Abbildung 5.1) durchgeführt. Die Ziele der Kampagne, die durchgeführten HONO-Messungen im Abgasstrahl von Flugzeugen und molare HONO/NO Verhältnisse werden im Folgenden beschrieben.

Mit AIMS wurden neben Mischungsverhältnissen von HONO auch HNO_3 in der Troposphäre und unteren Stratosphäre detektiert. Insgesamt wurden zwischen dem 07. und 30.09.2011 11 Flüge von Oberpfaffenhofen aus über Mitteleuropa durchgeführt. Am 22. September wurde bei einem Flug nach Bergen (Norwegen) eine Tropopausenfalte beprobt. Auf diesen sowie auf 2 Messflügen nach Catania (Sizilien, Italien) zur Beprobung der Vulkanfahnen des Etna und des Stromboli wird in dieser Arbeit nicht eingegangen. AIMS funktionierte durchgehend und lieferte für jeden Flug einen zusammenhängenden, belastbaren Datensatz.



Abbildung 5.1: DLR-Forschungsflugzeug Falcon. Im Bild zu sehen ist der rot-weiße Nasenmast der Falcon, mit dessen Hilfe vom Flugzeug unbeeinflusste Messungen von Temperatur, Luftfeuchte und Luftdruck durchgeführt werden können. Auf der Oberseite der Falcon sind im Bereich der Eingangstür schwarze Durchführungen mit Einlässen zu sehen. Diese dienen der Versorgung der Messinstrumente im Inneren des Flugzeugs mit Probenluft. Die Flügel sind mit Behältern bestückt, die Messgeräte zur Bestimmung von Aerosoleigenschaften beinhalten.

Der Fokus der CONCERT-Kampagne lag in der Untersuchung von jungen und gealterten Kondensstreifen. In jungen Kondensstreifen und Abgasfahnen wurde die chemische Prozessierung der Stickoxidverbindungen untersucht. Diese Messungen werden in diesem Kapitel beschrieben und diskutiert.

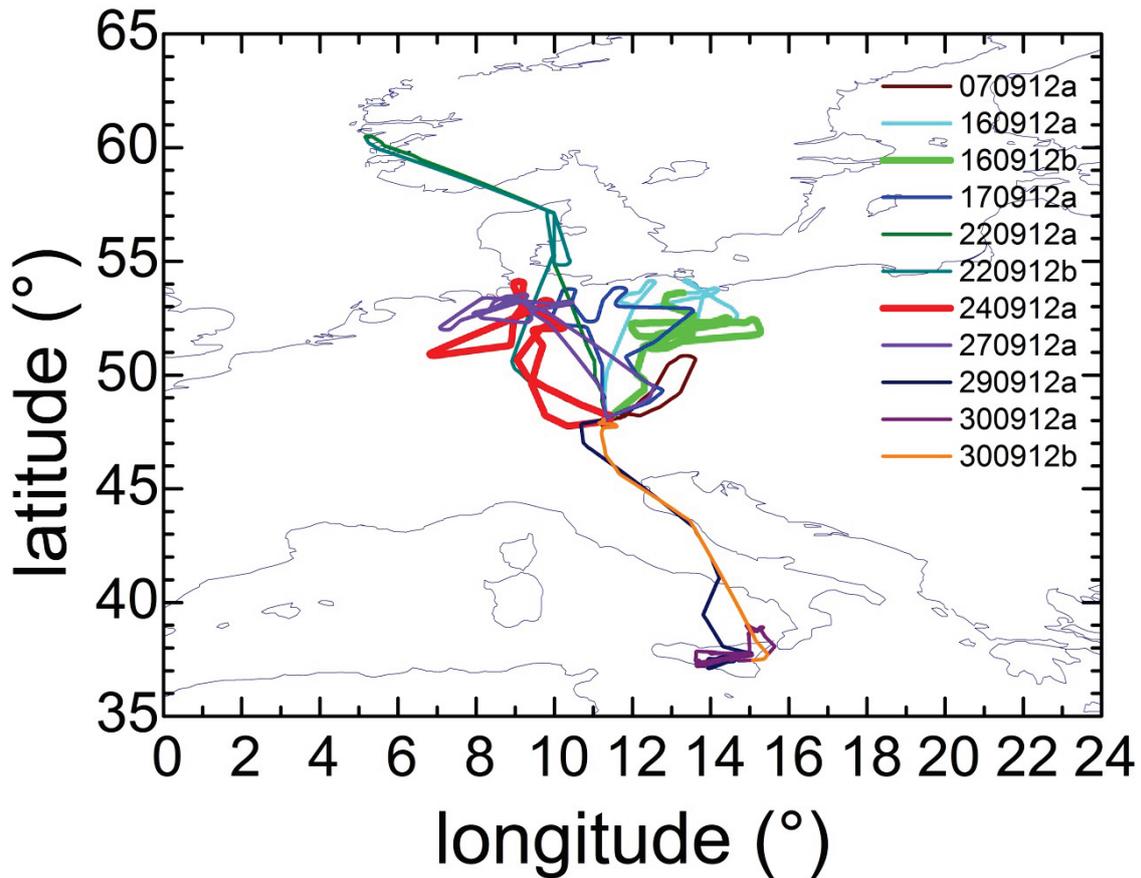


Abbildung 5.2: Die Flugpfade der DLR-Falcon während der Kampagne CONCERT2011 vom 07. bis 30.09.2013. Die Messungen in Kondensstreifen, die in dieser Arbeit im Fokus stehen, wurden am 16.09.2013 und 24.09.2013 über Deutschland durchgeführt. Die entsprechenden Flugpfade sind in Grün und Rot hervorgehoben.

5.1 Instrumentierung bei CONCERT2011

Die Gesamtübersicht der Instrumentierung ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Falcon wurde mit Instrumenten zur Messung von verschiedenen Spurengasen und Instrumenten zur Messung von Aerosolgrößenverteilungen, -anzahldichten und -zusammensetzung ausgerüstet. Die Kabineninstrumente der Falcon saugen durch vorhandene Einlassvorrichtungen Luft ein, die daraufhin bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung analysiert wird. Es wurde Wert auf möglichst kurze Einlassleitungen gelegt. Für AIMS-SCF₈ konnte die Länge der Einlassleitung auf 1.20 m begrenzt werden.

Das Wasserdampfmischungsverhältnis in der Gasphase wurde sowohl mit dem Massenspektrometer AIMS-H₂O, dem Tuneable Diode Laser WARAN (Water vapour ANalyzer) und dem Taupunktspiegel CR-2 (siehe auch Kapitel 6.3.) aufgezeichnet. Die verwendeten Aerosolgeräte zur Messung der Aerosolgrößenverteilung wurden so gewählt, dass die Größenbereiche der Messinstrumente überlappten und ein Vergleich zwischen den Instrumenten möglich war.

In diesem Kapitel wird im Speziellen nur auf die Instrumente AIMS-SF₅, das Chemilumineszenzinstrument NO/NO_y und das Instrument Picarro, mit dem simultan CO₂ und CH₄ gemessen werden, eingegangen. Die Auswertung der Messdaten der Kampagne ist zum Teil noch im Gange.

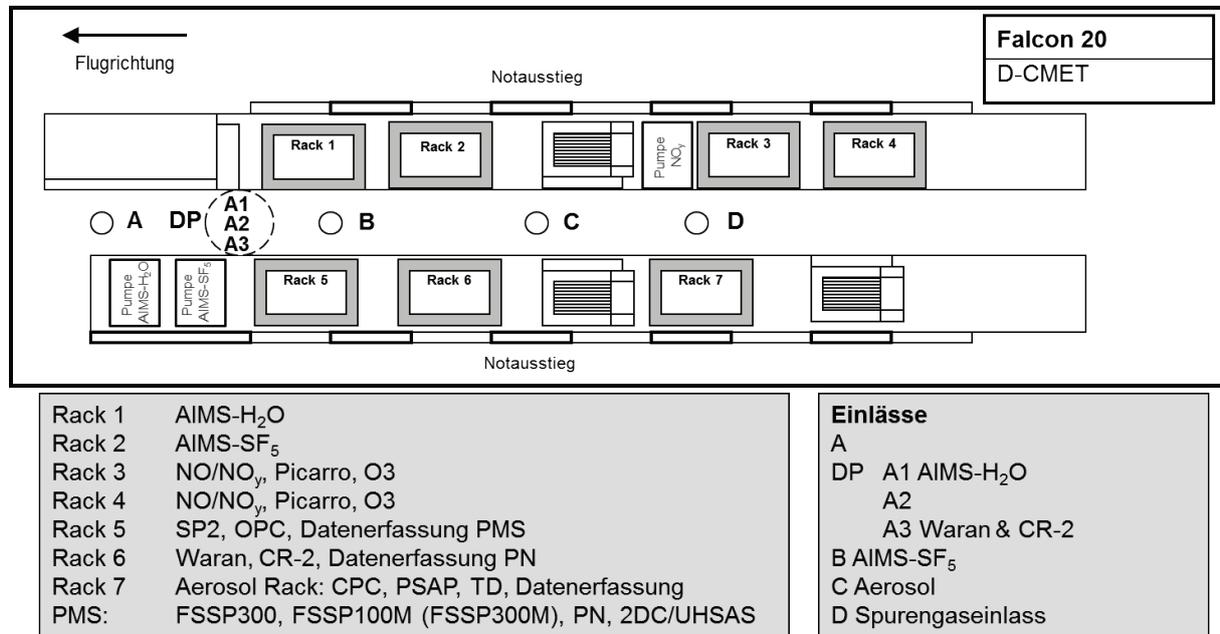


Abbildung 5.3: Floorplan der Falcon bei CONCERT2001 (Grafik: S. Kaufmann). Zu sehen sind schematisch die 7 eingebauten Falcon-Racks mit Spurengas- und Partikelinstrumentierung. Nicht im Bild sind die in den Flügeln montierten PMS-Sonden (Particle Measurement System), die im Verlauf der Kampagne variabel an die Falcon montiert wurden, um die jeweils betrachteten wissenschaftlichen Fragestellungen bestmöglich untersuchen zu können.

NO und NO_y werden unter Verwendung zweier separater rückwärtsgerichteter Einlässe mit der Chemilumineszenztechnik gemessen. In den rückwärtsgerichteten Einlässen werden Partikel, die größer als 0.5 μm sind, durch Trägheitsabscheidung vom Probenvolumen entfernt. Somit wird vor allem in der Gasphase vorliegendes NO_y gemessen (Voigt et al., 2007; Meilinger et al., 1999). NO_y wird in einem auf 300°C erhitzten Goldkonverter mit CO als Reduktionsmittel katalytisch zu NO reduziert. Das entstehende NO wird durch Chemilumineszenz nach Reaktion mit Ozon detektiert. Das NO_y Instrument hat ein Detektionslimit von 1 bzw. 5 pmol mol⁻¹ für NO und NO_y und eine Messunsicherheit von ±8% (Voigt et al., 2005). Mit dem NO_y Instrument wurde auch bereits die Aufnahme von HNO₃ in Eispartikel in Kondensstreifen untersucht (Schäuble et al., 2009; Schäuble, 2010).

CO₂ und CH₄ werden simultan mittels Cavity-Ringdown-Spektroskopie gemessen. Auf einem effektiven optischen Weg von 20 km innerhalb einer kompakten Zelle wird das Abklingen der Laserintensität aufgrund der Absorption des Laserlichts durch die beobachteten Spurengase betrachtet. Dabei werden unter trockenen Bedingungen, wie sie in der Tropopausenregion typischerweise vorliegen, Genauigkeiten von 150 nmol mol⁻¹ (1 nmol mol⁻¹) bei einer 5-sekündigen Messung von CO₂ (CH₄) erreicht (1σ-Niveau).

Das Massenspektrometer AIMS ist in Kapitel 3 bereits beschrieben, in Kapitel 5.2 wird zudem auf die Kalibration bei CONCERT2011 eingegangen, die sich von der Kalibration bei FIONA unterscheidet.

5.2 Spezifikationen und Kalibration von AIMS zur Messung von HNO₃ und HONO

Die in Kapitel 3 vorgestellten Modifikationen und die neue Ionenquelle wurden bei dieser Kampagne erstmals verwendet. Zu diesem Zweck wurde das Instrument in ein Falcon-Rack integriert. Beschränkungen hinsichtlich maximalem Gewicht, geringer elektromagnetischer Abstrahlung und Strombilanz wurden beim Zulassungsprozess berücksichtigt. Das Gerät wurde mit Unterstützung der Firma Enviscope beim Entwicklungsbetrieb Gomolzig für den flugzeuggetragenen Betrieb zugelassen.

Das Instrument wurde im Rahmen der Kampagne für HNO₃, SO₂ und HCl kalibriert. Die Messung von HCl und SO₂ steht hierbei besonders bei den Messungen einer stratosphärischen Intrusion (22.09.2011) und den Messungen innerhalb der Abgasfahnen der Vulkane von Etna und Stromboli (29. und 30.09.2011) im Fokus. Da diese Arbeit auf die Chemie in Kondensstreifen fokussiert ist, wird im Folgenden nur auf die Kalibration von HNO₃ eingegangen. Prinzipiell ist die Konzentration von SO₂ in Kondensstreifen ebenfalls von hoher Bedeutung, da SO₂ wie in Kapitel 2.4 beschrieben signifikant zur Aerosolbildung beitragen kann. Die Kalibration von SO₂ und HCl wurde analog zu den Kalibrationen in Jurkat (2010) durchgeführt.

Salpetrige Säure konnte bisher aufgrund des Fehlens einer geeigneten Kalibrationsquelle noch nicht nachkalibriert werden. Daher wird als erste Näherung angenommen, dass die Kalibrationsfaktoren für HNO₃ und HONO ähnlich sind. Diese Annahme ist möglich, wenn das Instrument nicht speziell zur HONO-Messung optimiert wurde. Da neben HONO auch andere Spurengase bei CONCERT2011 von Bedeutung waren, war dies nicht der Fall. Es ist geplant, die Kalibration für HONO mit AIMS mit dem Instrumentenaufbau bei CONCERT2011 nachzuholen.

5.2.1 Kalibrationsquelle für HNO₃

HNO₃ ist als Probengas in Flaschen nicht erhältlich, da es aufgrund seiner hohen Klebrigkeit an Wänden nicht quantitativ aus Metallzylindern abgegeben werden kann. Da HNO₃ während des Flugs kalibriert werden sollte, um eine Übertragbarkeit der Kalibration vom Labor auf den Messflug gewährleisten zu können, wurde eine mobile Lösung der quantitativen Freisetzung von HNO₃ in einem Permeationsofen realisiert. Als HNO₃-Quelle wurde ein aus Teflon bestehendes Permeationsröhrchen der Firma VICI Metronics mit einer 68%-igen Lösung von HNO₃ in Wasser verwendet (Schäuble, 2010). Das Permeationsröhrchen wird in einem Permeationsofen im Flug mitgeführt (siehe Abbildung 5.4). Das Permeationsröhrchen ist hierbei nicht komplett gefüllt, so dass sich in der Gasphase über der Flüssigkeit ein konstantes HNO₃-Mischungsverhältnis einstellt, das durch die Gefäßwände diffundiert. Die Temperatur des Permeationsofens wird konstant auf 40°C gehalten. Der Ofen wurde nachts

vor dem Flug im Labor auf Betriebstemperatur gehalten und konstant mit trockenem Stickstoff durchspült, um eine Anreicherung von HNO_3 im Ofen zu verhindern, und etwa 2 Stunden vor dem Flug montiert. Kurze stromlose Intervalle können durch die Wärmeisolierung des Permeationsofens ausgeglichen werden.



Abbildung 5.4: Das Instrument AIMS, eingebaut in der Falcon. Zu sehen sind zwei Standard-Falcon-Racks. Im hinteren Rack ist eine Variante von AIMS, die auf die Messung von Wasserdampf spezialisiert ist, zu sehen. Das vordere Instrument ist mit der SF_5^- -Ionenchemie zur Messung von verschiedenen Spurengases ausgerüstet. Das geräteseitige Einlasssystem in Form von PFA-Teflon-Schläuchen ist oberhalb des Geräts zu sehen. Nicht im Bild sind die SC-15 Scrollpumpen zur Erzeugung des Vorkakuums, diese werden aus Platzgründen auf der anderen Gangseite montiert. Der Permeationsofen zur Kalibration von HNO_3 ist markiert.

Die austretende Salpetersäure wird daraufhin bei einem Druck von etwa 2500 hPa von trockenem Stickstoffgas aufgenommen und transportiert. Der Fluss von etwa 50 sccm wird mit Hilfe von kritischen Düsen aus Glas realisiert, da die Klebrigkeit von HNO_3 auf Glas deutlich geringer als auf Metalloberflächen ist. Allgemein ist es wichtig, dass Permeationsquellen dauerhaft stabil betrieben werden, um Anlaufeffekte zu vermeiden. Typischerweise sind Anlaufeffekte in den ersten 24 Stunden zu beobachten. Das Permeationsröhrchen wurde von unserer Gruppe mehrfach auf eine zeitliche Stabilität der Emissionen überprüft (Schäuble, 2010, Tabelle 4.4), ohne erkennbaren abnehmenden Trend. Im Anschluss an die Messkampagne CONCERT2011 wurde die Emission ein weiteres Mal per Ionenchromatographie mit einer HNO_3 -Emission von 83.7 ng min^{-1} bestimmt.

5.2.2 Kalibration von HNO_3 im Labor

Die in-flight Kalibration von HNO_3 wäre für jeden Flug wünschenswert gewesen, gestaltete sich jedoch aufgrund diverser Faktoren als schwierig: Prinzipiell ist es erstrebenswert, die Salpetersäure zusätzlich in die Probenluft einzumischen, um bei atmosphärischen Bedingungen zu kalibrieren. Dafür ist ein Flug auf stabilem Flugniveau bei stabilen meteorologischen Hintergrundbedingungen notwendig, damit die HNO_3 -Konzentration im Hintergrund als konstant angenommen werden kann und sich nicht durch Adsorption und Desorption an den Wänden aufgrund von einer Änderung der relativen Feuchte oder einer Änderung des Drucks Einlasseffekte ergeben. Bei einem Wechsel der Flughöhe ergibt sich

eine Änderung des Hintergrunddrucks, der Temperatur und der Luftfeuchte. Aufgrund der begrenzten Flugzeit in dem Forschungsflugzeug Falcon, typischerweise 3.5 Stunden, und der durch die Klebrigkeit von Salpetersäure bedingten hohen Anlaufeffekte bei der Kalibration, sowie der Beeinflussung der Messungen im Anschluss an die Kalibration aufgrund einer Desorption von den Wänden, konnte die in-flight-Kalibration in voller Länge nur am 29.09.2011 beim Transfer- und ersten Vulkanflug zum Etna in Sizilien durchgeführt werden. Bei sämtlichen anderen Flügen der Kampagne wird auf eine ausführliche Laborkalibration zurückgegriffen.

Ähnlich wie HONO (siehe Kapitel 4.2.1) kann auch Salpetersäure abhängig von vorliegenden Mischungsverhältnissen, Geräteeinstellungen, Hintergrundfeuchten und eingestellter Fragmentierung im Massenspektrometer auf verschiedenen Masse-zu-Ladung-Verhältnissen detektiert werden. Bei niedrigen Salpetersäurekonzentrationen ($< 5 \text{ nmol mol}^{-1}$) und niedrigen atmosphärischen Wasserdampfmischungsverhältnissen ($< 200 \text{ } \mu\text{mol mol}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$) sind Reaktionen 2. Ordnung von HNO_3 mit sich selbst oder mit Wassermolekülen von untergeordneter Bedeutung. Zur Auswertung wird daher das direkte Produkt (siehe Gleichung 3.24) der Reaktion von Salpetersäure mit SF_5^- , FHNO_3^- , verwendet. Dieses Ion besitzt die atomare Masse 82 amu. Ein Fragment dieses Ions, NO_3^- , das auf der Masse 62 amu detektiert wird, wird als Folge des Abstreifens eines HF-Clusters aus dem betrachteten Produktion FHNO_3^- erzeugt. Da die Fragmentierung stark von der Menge der vorhandenen neutralen Luftmoleküle und somit vom Druck im Strömungsreaktor des Massenspektrometers abhängt, wird die Summe der beiden Zählraten zur Quantifizierung von HNO_3 genutzt. Dies ist notwendig, da das Druckregelventil kleine Schwankungen des Drucks nicht ausschließen kann, die auf das HNO_3 -Zählratenverhältnis zwischen den Massen 62 amu und 82 amu einen signifikanten Einfluss haben.

Die Laborkalibration wurde über einen breiten Bereich an Mischungsverhältnissen für Wasser und Salpetersäure durchgeführt. Zur Auswertung der Messungen in der Tropopausenregion werden Kalibrationspunkte genutzt, die bei verhältnismäßig kleinen Wasserdampfmischungsverhältnissen ($[\text{H}_2\text{O}] < 200 \text{ } \mu\text{mol mol}^{-1}$) aufgezeichnet wurden. Die Kalibration ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Für die Kalibration wurde bereits der Geräteuntergrund abgezogen, der sowohl bei Labormessungen als auch im Flug mehrfach durch Zugabe von trockener und/oder angefeuchteter synthetischer Luft gemessen wurde. Die Korrektur ist feuchteabhängig, dies spielt für HNO_3 bei Feuchten in der Tropopausenregion jedoch eine untergeordnete Rolle. Die Kalibration von HNO_3 wurde in-flight zur Überprüfung der Übertragbarkeit der Labormessungen auf Flugbedingungen durchgeführt. Analog zur in-flight-Kalibration wurde die Kalibration mit dem Permeationsröhrchen im Permeationsofen durchgeführt. Der Fehler der HNO_3 -Kalibration wird im Folgenden diskutiert.

Die Permeationsquelle trägt durch eine relative Unsicherheit der HNO_3 -Emission E_{HNO_3} von 7% zum Gesamtfehler bei. Eine weitere Unsicherheitsquelle ist der Gesamtfluss ins Massenspektrometer, in den HNO_3 eingemischt wird. Dieser wird durch einen MFC bestimmt und besitzt eine Unsicherheit von 2%, aufgrund von Messunsicherheiten und Variationen bei den Einstellungen des Druckregelventils. Aufgrund des hohen Anteils des Probenflusses F_{Probe} am Gesamtfluss (1.7 slm von 2.1 slm) kann dies zu einer Variation von 2.5% in der HNO_3

Konzentration führen. Die Fehler in der Einlassleitung wurden durch lange Einlaufzeiten minimiert. Zusätzlich zu der Unsicherheit in der eingeleiteten HNO_3 -Konzentration ist das gemessene Zählratenverhältnis ebenfalls fehlerbehaftet. Hierbei spielen vor allem 2 Effekte eine Rolle. Die statistische Unsicherheit aufgrund des Rauschens des Messsignal R_{HNO_3} wurde durch eine lange Messung minimiert und liegt bei etwa 7%. Zusätzlich ist die Korrektur des Nullsignals K_{Null} , das bei $200 \mu\text{mol/mol}$ Wasser gemessen wird, mit einer Unsicherheit von etwa 3% behaftet.

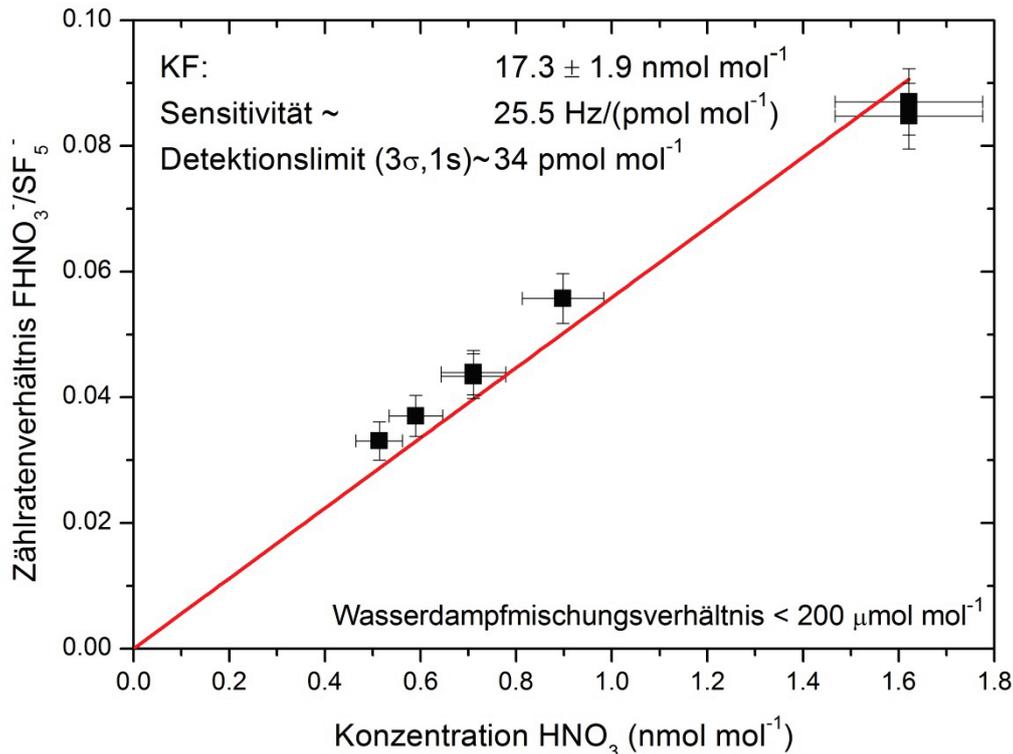


Abbildung 5.5: Kalibrationsgerade für HNO_3 für das Instrument AIMS bei CONCERT2011. Zu sehen ist das Zählratenverhältnis zwischen dem Produktion FHNO_3^- , gemessen auf den Massen 62 amu und 82 amu, aufgetragen über die Konzentration von HNO_3 . Die inverse Steigung ist der Kalibrationsfaktor KF .

Unter der Annahme, dass die Fehler der Flussvariation, der Untergrundkorrektur, des Rauschens des Messsignals und der Unsicherheit der Emission des HNO_3 -Permeationsröhrchens unabhängig voneinander zufällig streuen, kann der Gesamtfehler in der HNO_3 -Kalibration über die Gaußsche Fehlerfortpflanzung berechnet werden:

$$\Delta KF_{\text{HNO}_3} = \sqrt{(\Delta E_{\text{HNO}_3})^2 + (\Delta F_{\text{Probe}})^2 + (\Delta R_{\text{HNO}_3})^2 + (\Delta K_{\text{Null}})^2} \quad (5.1)$$

Der Gesamtfehler der HNO_3 -Kalibration ergibt sich zu 11%, der Kalibrationsfaktor für HNO_3 ergibt sich zu $17.3 \pm 2.0 \text{ nmol mol}^{-1}$ bei einer Sensitivität von $25.5 \pm 2.8 \text{ Hz}/(\text{pmol mol}^{-1})$. Das Detektionslimit ergibt sich aus der Standardabweichung des Untergrunds (3σ -Niveau, 1s) zu $34 \pm 3.7 \text{ pmol mol}^{-1}$. Allerdings sind erst Messungen $> 100 \text{ pmol mol}^{-1}$ aufgrund von

Unsicherheiten bei der Korrektur des feuchten Untergrunds vertrauenswürdig. Für HONO ist eine niedrigere Nachweisgrenze durchaus erreichbar, da die Untergrundsignale bei der Ionenmasse 66 amu mit der verwendeten Ionenquelle deutlich geringer sind. Dies liegt auch an der verglichen mit HNO_3 deutlich geringeren Klebrigkeit des Moleküls. Nachweisgrenzen für HONO von weniger als 10 pmol mol^{-1} sind zu erwarten. Der genaue Wert kann allerdings erst bei der Nachkalibration bestimmt werden. Bis dahin wird der Kalibrationsfaktor von HNO_3 ebenso für HONO verwendet.

5.2.3 Querempfindlichkeiten bei der Messung von HNO_3 und HONO

Neben der Bestimmung der Konzentrationen ist auch die Untersuchung von möglichen Querempfindlichkeiten von großer Bedeutung. Von einer Querempfindlichkeit spricht man, wenn durch das Vorhandensein eines anderen Spurengases die Zählrate der für HNO_3 bzw. HONO typischen Massenlinien beeinflusst werden, und somit eine scheinbare Erhöhung oder auch Erniedrigung der gemessenen Konzentrationen auftritt. Ebenso ist die Bildung oder Zerstörung von Molekülen, nachdem diese den Einlass zum Flugzeug passiert haben, ein Effekt, der die Zählraten beeinflusst. Zur Untersuchung von Querempfindlichkeiten ist es sinnvoll, die am häufigsten vorkommenden Substanzen einer jeden Messumgebung zu überprüfen, die in ihrer Chemie den betrachteten Größen ähneln. In Kondensstreifen in der Tropopause sind die am häufigsten vorkommenden Substanzen vom Triebwerk emittiertes NO und in der Stratosphäre vorkommendes Ozon. Die im Labor durchgeführten Interferenztests unter Zugabe von NO und Ozon sind in Abbildung 5.6 und Abbildung 5.7 dargestellt. Die Fehler der Zählratenverhältnisse sind auf ein vorhandenes statistisches Rauschen zurückzuführen.

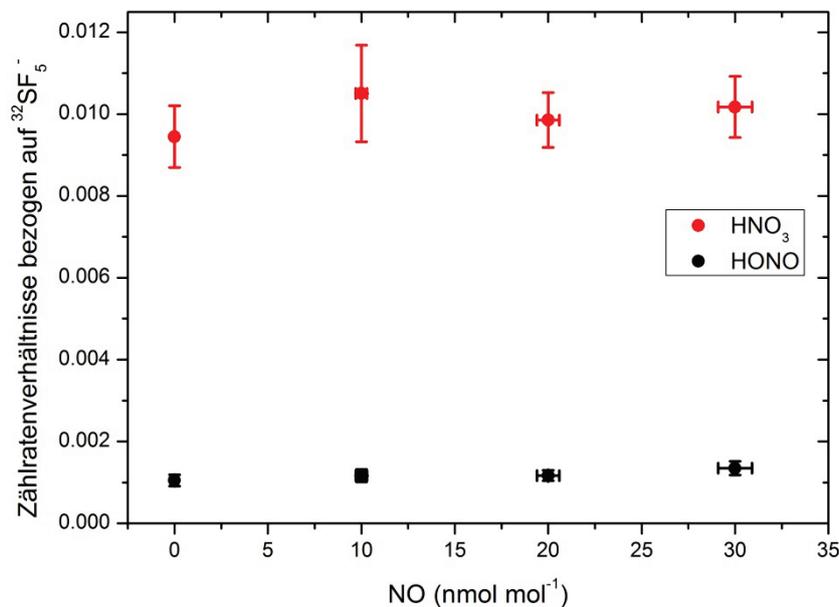


Abbildung 5.6: Untersuchung der Querempfindlichkeit der HONO-/ HNO_3 -Untergründe auf vorhandene NO-Konzentrationen. Aufgetragen sind die Zählratenverhältnisse Produktionen/Eduktionen im Untergrund gegenüber der eingegebenen NO-Konzentration.

Prinzipiell scheint keine signifikante Abhängigkeit der Untergründe auf NO- und Ozonkonzentrationen vorzuliegen. Die betrachteten Konzentrationen von NO und Ozon

entsprechen den in der Kampagne maximal beobachteten Werten. Der Ratenkoeffizient der Reaktionen von HNO_3 und HONO mit dem Eduktion ist ebenfalls nicht von den beiden Gasen abhängig. Ein weiterer Interferenztest bezüglich NO_2 zeigte eine mögliche Bildung von HONO in der Einlassleitung, dies spielte allerdings bei den vorherrschenden Bedingungen keine signifikante Rolle.

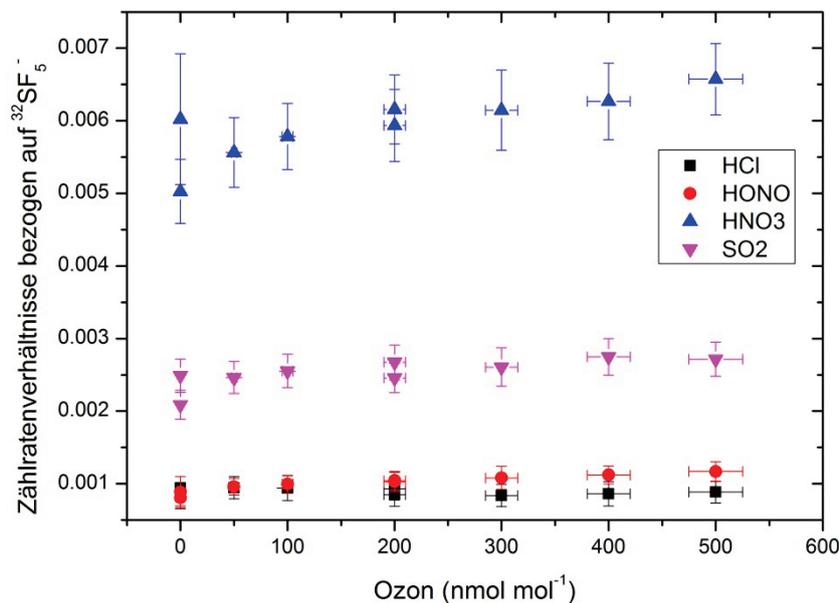


Abbildung 5.7: Untersuchung der Querempfindlichkeit der HONO-/HNO₃/HCl/SO₂-Untergründe auf vorhandene Ozon-Konzentrationen. Aufgetragen sind die Zählratenverhältnisse Produktionen/Eduktionen im Untergrund gegenüber der eingegebenen Ozon-Konzentration.

Die Abhängigkeit der Messung von der herrschenden Hintergrundfeuchte wurde bereits mehrfach erwähnt. Dies entspricht nach der Definition ebenfalls einer Querempfindlichkeit. Da diese Querempfindlichkeit signifikant groß ist, wurde sie in der Korrektur der Untergründe bereits in der Kalibration berücksichtigt. Bei Messungen in einer feuchteren Umgebung wäre es notwendig, die Kalibration entsprechend anzupassen.

5.3 Messung von HONO im Abgasstrahl von Flugzeugen

Im Rahmen der CONCERT2011 Kampagne wurden Messungen im Nachlauf von Flugzeugen über Norddeutschland durchgeführt, unter anderem am 16.09.2011 und 24.09.2011. Am 16.09.2011 startete die Falcon in Oberpfaffenhofen und führte einen Doppelflug in die TRA-Zone (Temporary Reserved Air space) Mecklenburg-Vorpommern mit Zwischenlandung am Flughafen Neubrandenburg durch. Im Laufe des Tages wurde ein sich von Westen einschleibendes Feuchtefeld erwartet, in dem die Kriterien zur Bildung von Kondensstreifen ausreichend erfüllt waren. Kondensstreifen sollten vor allem im zirrenfreien Vorfeld gemessen werden, da diese bei freiem Himmel einfacher zu beobachten sind und ihre Eigenschaften nicht durch Zirrusbewölkung beeinflusst werden. Während im ersten Flug aufgrund niedriger atmosphärischer relativer Feuchten nur schnell verdampfende Kondensstreifen beobachtet

werden konnten, konnten beim zweiten Flug gut ausgebildete Kondensstreifen bei höheren relativen Feuchten beobachtet werden (Abbildung 5.8).

In Abbildung 5.9 sind Ausschnitte aus zwei der im Rahmen von CONCERT2011 beobachteten jungen Kondensstreifen aufgezeichnet. Die Signaturen der Kondensstreifen sind sowohl in Erhöhungen der Spurengaskonzentrationen (HONO, NO, CO₂ und H₂O) als auch in einer Zunahme der optischen Extinktion klar erkennbar. Speziell das Spurengas HONO, das unter den Bedingungen der oberen Troposphäre/unteren Stratosphäre relativ geringe Lebensdauern haben, ist ein guter Marker für die frischen Emissionen.

Weitere Kondensstreifen wurden kurz beprobt. Dies lag zum Teil auch an einem höheren Kondensstreifenalter, so dass es den Piloten nicht möglich war, gezielt für längere Zeit in die Kondensstreifen zu fliegen. Diese Messungen bieten somit keine ausreichende Messstatistik, um die chemische Zusammensetzung des Flugzeugnachlaufs zu untersuchen. Eine weitere längere Kondensstreifensequenz wurde am 27.09.2011 beobachtet. An diesem Tag kam es zu Problemen bei der Messung der Stickoxidkonzentrationen mit dem Chemilumineszenzdetektor, so dass keine verwertbaren Messungen vorliegen. Speziell bei der Betrachtung der HONO-Chemie ist die Messung der Stickoxidkonzentrationen aber von zentraler Bedeutung, da HONO sich direkt aus Stickstoffmonoxid unter Reaktion mit dem Hydroxylradikal bildet. Aus diesem Grund musste auf eine Verwendung dieser Beobachtungsdaten verzichtet werden.



Abbildung 5.8: Foto aufgenommen an Bord der Falcon am 16.9.2011 bei dem Verfolgungsflug hinter einem Boeing777-Flugzeug auf dem Flug von Neu-Delhi nach London Heathrow.

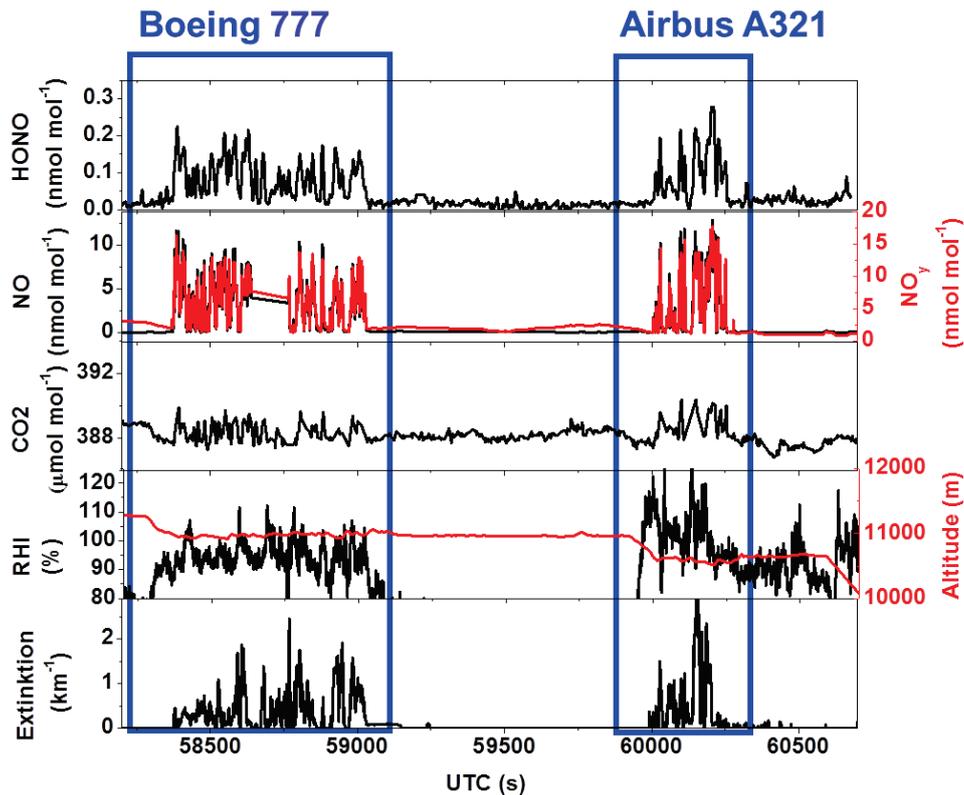


Abbildung 5.9: Ausschnitt aus der Zeitreihe der Verläufe der Konzentrationen von HONO, NO, CO₂, relativer Feuchte über Eis *RHI* und Extinktion am 16.09.2011. Zu sehen sind simultane Erhöhungen in allen Zeitreihen, die jungen Kondensstreifen einer Boeing 777 und eines Airbus A321 zuzuordnen sind.

Prinzipiell ist auch eine Erhöhung von HNO₃ in Kondensstreifen zu erwarten. Allerdings ist in der Tropopausenregion eine starke Beeinflussung der atmosphärischen Luftmassen durch stratosphärische Luftmassen möglich. Da die Ozondaten noch nicht ausgewertet sind, ist eine Korrelationsanalyse hierzu noch nicht vorgenommen worden. Die Erhöhungen von HONO, NO, NO_y, CO₂ und SO₂ über dem atmosphärischen Hintergrund für die in Abbildung 5.9 dargestellten Kondensstreifensequenzen sowie der zusätzlichen Beobachtung einer Boeing 777 am 24.09.2011 sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Die Unsicherheiten der Messungen von NO, NO_y und CO₂ sind direkt durch die Geräte gegeben. Der Fehler in der HONO-Messung wird durch die Unsicherheit der HNO₃-Kalibration, der Übertragbarkeit der HNO₃-Kalibration auf die HONO-Kalibration, den statistischen Fehler durch Rauschen R_{HONO} (2.7%–6.3%), die Qualität der Untergrundkorrektur K_{Null} (1.5%–2.3%) und Messunsicherheiten beim Flug durch die Unsicherheiten des Gesamtflusses F_{Gesamt} (3%) bestimmt.

Jurkat (2010) bestimmt die Ratenkoeffizienten der Reaktionen von HNO₃ und HONO mit SF₅⁻ zu $2.09 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $1.59 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Der Unterschied zwischen den Ratenkoeffizienten stellt die Unsicherheit der Annahme gleicher Kalibrationsfaktoren für HONO und HNO₃ dar und ist mit 31% zugleich die größte Fehlerquelle. Die Unsicherheit durch die Übertragbarkeit der Kalibration und durch die HNO₃-Kalibration selbst (11%) kann mit einer nachträglichen HONO-Kalibration noch deutlich reduziert werden. Die Unsicherheit

bei der Verwendung der HNO₃-Kalibration (31%) wird als systematischer Fehler nicht als statistisch angenommen und auf den Gesamtfehler addiert. Alle weiteren Unsicherheiten werden als zufällig verteilt angenommen und mit Gaußscher Fehlerfortpflanzung addiert. Die Gesamtunsicherheiten $\Delta HONO$ sind in Tabelle 5.1 angegeben und ergeben sich zu

$$\Delta HONO = \Delta K_{F_{HONO}} + \sqrt{(\Delta K_{F_{HNO_3}})^2 + (R_{HONO})^2 + (K_{Null})^2 + (\Delta F_{Gesamt})^2}. \quad (5.2)$$

Tabelle 5.1: Messung der Konzentrationen in den Kondensstreifen. Gemessen ist die durchschnittliche Erhöhung über dem Untergrund. Die Einheit der Spurengasmischungsverhältnisse ist nmol mol⁻¹. Die Daten der Boeing 777 (oben) und des Airbus 321 wurden am 16.09.2011 aufgezeichnet, die weitere Boeing 777 (unten) am 24.09.2011. Die Emissionsindizes wurden nach Gleichung (5.4) berechnet.

Flugzeug	HONO	NO	NO _y	SO ₂	CO ₂	EI _{NO_x} (g kg ⁻¹)	EI _{HONO} (g kg ⁻¹)
B777	0.070±0.031	3.55±0.28	4.40±0.35	0.21±0.04	625±150	23.3±7.4	0.35±0.24
A321	0.141±0.060	5.70±0.46	7.58±0.61	0.16±0.03	1540±150	16.3±5.2	0.28±0.15
B777	0.071±0.030	3.19±0.26	4.24±0.34	0.76±0.15	730±150	19.2±6.1	0.30±0.19

5.4 Ableitung von Emissionsindizes und Vergleich mit vorherigen Messungen

Die Erhöhungen der Spurengaskonzentrationen über dem Hintergrund in den beobachteten Kondensstreifensequenzen werden in diesem Abschnitt mit bisherigen Messungen im Rahmen von CONCERT2008 (Jurkat et al., 2011) verglichen. Bei CONCERT2011 wurde über die Messung der Erhöhung der Konzentration von CO₂ ein direkter Ansatz zur Berechnung der HONO- und NO_x-Emissionsindizes gewählt.

CO₂ ist ein idealer passiver Tracer für Verbrennungsprozesse, da CO₂ von Flugzeugtriebwerken emittiert wird und auf der Zeitskala von Stunden nicht signifikant abgebaut wird. Die Hintergrundkonzentration ist jedoch relativ hoch. Zum Zeitpunkt der Messung wurden CO₂-Konzentrationen von 387 μmol mol⁻¹ beobachtet. Der Emissionsindex für CO₂ ist flugzeugtypunabhängig und mit einer Emission von 3.16 kg CO₂ pro kg verbranntem Kerosin sehr genau bekannt.

Die in Abbildung 2.2 aufgetragene Verdünnung N lässt sich aus der Erhöhung von CO₂ direkt berechnen (Schumann, 1998):

$$N = \frac{EI_{CO_2} M_{Luft}}{M_{CO_2} \Delta CO_2} \quad (5.3)$$

Hierbei ist EI_{CO_2} der Emissionsindex für CO_2 , M die jeweilige molare Masse und ΔCO_2 die Erhöhung im Mischungsverhältnis über dem Untergrund. Die durchschnittliche Verdünnung N in den Kondensstreifen der beobachteten Flugzeuge B777, A321 und nochmals B777 errechnet sich zu 3.3×10^7 , 1.4×10^7 und 2.9×10^7 . Dies entspricht nach der in Abbildung 2.2 dargestellten Verdünnungskurve Kondensstreifenaltern von 12 bis 35 Minuten. Dies stellt eine Obergrenze für das Kondensstreifenalter dar, da durchschnittliche Spurengaskonzentrationen verwendet wurden. Eine exaktere Berechnung des Abgasalters lässt sich aufgrund der Ortsdifferenz zwischen kondensstreifenproduzierendem und -messendem Flugzeug, skaliert mit der von der Falcon aufgezeichneten lokalen Windgeschwindigkeit, berechnen. Erste Abschätzungen deuten hierbei auf Werte von wenigen Minuten hin.

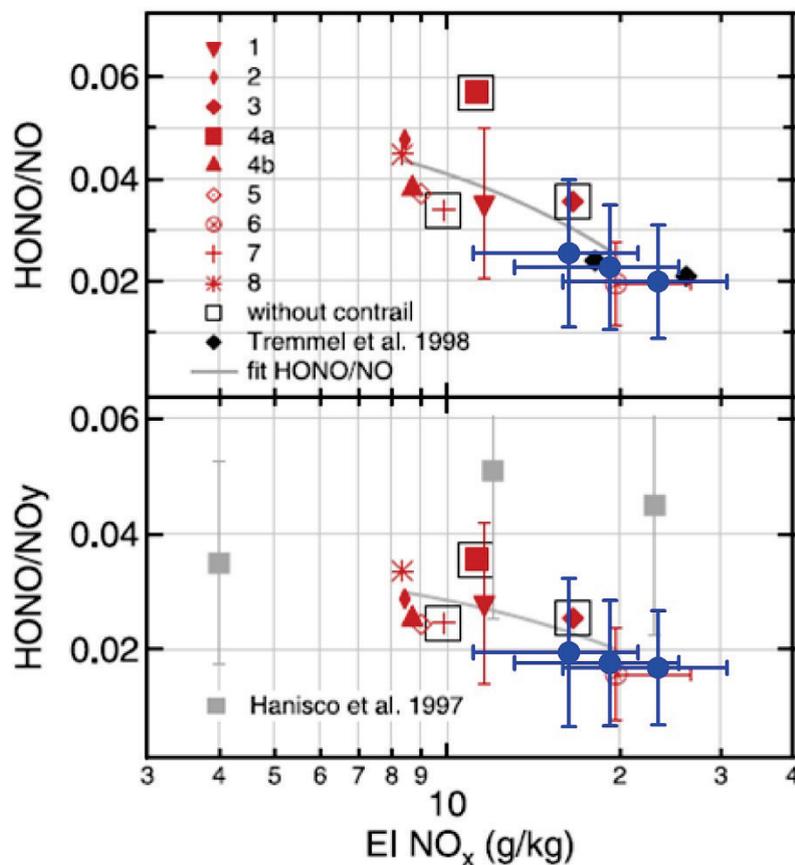


Abbildung 5.10: Verhältnis von HONO zu NO bzw. NO_y , aufgetragen über den NO_x -Emissionsindex. Die Werte aus der Literatur stammen aus (Jurkat et al., 2011). Die blauen Werte sind die im Rahmen von CONCERT2011 mit aus der Messung ermitteltem NO_x -Emissionsindex aufgezeichneten Werte.

Die Berechnung des Emissionsindex für NO_x beruht auf der Annahme, dass die Erhöhung in NO_y durch das emittierte NO und NO_2 verursacht und im weiteren Zeitverlauf auf der Zeitskala von wenigen Minuten chemisch inert ist. Der Emissionsindex für NO_x kann mithilfe der mittleren Erhöhungen in den Konzentrationen bestimmt werden:

$$EI(NO_x) = EI(CO_2) \frac{M_{NO_2} \Delta NO_y}{M_{CO_2} \Delta CO_2} \quad (5.4)$$

Hierbei ist M die molare Masse von NO_2 bzw. CO_2 . Für die Bestimmung des NO_x -Emissionsindex wird per Definition die molare Masse von Stickstoffdioxid (46 amu) verwendet. Die Erhöhung von HONO im Verhältnis zum beobachteten NO bzw. NO_y ist aufgetragen über den NO_x -Emissionsindex in Abbildung 5.10 zu sehen. HONO/ NO Verhältnisse zwischen 2.0% und 2.5% und HONO/ NO_y Verhältnissen zwischen 1.6% und 1.9% beobachtet. Die effektiven Emissionsindizes für HONO liegen im Bereich zwischen 0.28 g kg^{-1} und 0.35 g kg^{-1} .

In der jungen Abgasfahne ist die Konversion von NO zu HONO der dominante Prozess zum Abbau des OH-Radikals. Die Konversion von SO_2 zu Schwefelsäure spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle. Unter der Annahme, dass das jedes OH-Radikal mit NO reagiert, kann man aus dem effektiven HONO-Emissionsindex über eine Multiplikation mit dem Verhältnis der molaren Massen einen effektiven Emissionsindex EI_{eff} für das OH-Radikal ableiten:

$$EI_{eff}(OH) = EI_{eff}(HONO) \times \frac{M_{OH}}{M_{HONO}} \quad (5.5)$$

Der effektive Emissionsindex für OH ergibt sich in unseren Messungen zu 0.10 g kg^{-1} bis 0.13 g kg^{-1} . Dies entspricht der Freisetzung von 3.5×10^{21} bis 4.6×10^{21} OH-Radikalen pro kg verbranntem Treibstoff.

Jurkat et al. (2011) finden einen Abfall der Verhältnisse HONO/ NO und HONO/ NO_y mit steigendem NO_x -Emissionsindex. Dieser Trend wird auch in den neuen Messungen mit direkt gemessenen Verdünnungskurven bestätigt. Dieser Trend wird vermutlich durch eine Limitierung der OH-Radikale am Triebwerksausgang ausgelöst. Bei höheren Stickoxidemissionen kann somit verhältnismäßig weniger HONO produziert werden.

Verglichen mit den Simulationen von (Tremmel et al., 1998) (siehe auch Abbildung 2.4), die OH-Konzentrationen von etwa $10 \mu\text{mol mol}^{-1}$ am Triebwerksausgang erwarten, sind die bei CONCERT2011 bestimmten Verhältnisse von HONO/ NO und HONO/ NO_y etwas kleiner. Allerdings sind hierbei Reaktionen von HONO höherer Ordnung nicht berücksichtigt. Ebenso könnte OH auch signifikant durch andere Abbauprozesse abgebaut werden. Eine Nachkalibration von AIMS für HONO bleibt abzuwarten, um eine systematische Verschiebung der Verhältnisse zu bestimmen. Der auch in diesen Messungen beobachtete Trend der Abnahme der Verhältnisse bei stärkeren Stickoxidemissionen ist hiervon jedoch unbeeinflusst. Eine weitere interessante Frage ist, ob sich die Verhältnisse ändern, wenn sich im Abgasstrahl des Flugzeugs Eiskristalle bilden. HONO wird, außer über die direkte Reaktion von NO mit OH, auch heterogen über eine Reaktion von NO_2 mit Wasser gebildet. Dies könnte auch auf Eiskristalloberflächen stattfinden.

Zukünftig bieten die bei CONCERT2011 mit Hilfe von AIMS gesammelten Daten vielfältige Möglichkeiten, weitere Erkenntnisse zu gewinnen. So steht noch die wissenschaftliche Analyse von Messflügen in einer stratosphärische Intrusion aus, bei der speziell die Verhältnisse von Salzsäure zu Ozon im Fokus stehen, da Salzsäure ein guter Tracer für stratosphärische Luftmassen darstellt. Die in Vulkanfahnen ablaufenden Prozesse sowie die Emission der entgasenden Vulkane werden in einer weiteren Studie separat bearbeitet. Spannend ist zudem eine beobachtete Biomassenverbrennungsschicht in 11 km Höhe, speziell hinsichtlich einer lokalen Bildung von HONO in der oberen Troposphäre. Hierbei steht die Frage nach den Bildungsmechanismen von HONO auf gecoateten Rußpartikeln im Vordergrund.

Um den Einfluss des Luftverkehrs auf das Klima besser zu verstehen, ist neben der Chemie das Verständnis der Mikrophysik in Kondensstreifen wichtig. Der Strahlungsantrieb von Kondensstreifen und beeinflussende Faktoren werden in Kapitel 6 bezogen auf die bei CONCERT2008 gemessenen Kondensstreifen untersucht.

6. Einfluss des Flugzeugtyps auf die Eigenschaften junger Kondensstreifen

Der Luftverkehr übt nicht nur über die Spurengasemissionen bei der Treibstoffverbrennung einen signifikanten Einfluss auf die Atmosphäre aus. Die Strahlungsbilanz der Erde wird weiterhin durch die Bildung von Kondensstreifen verändert. Für ein besseres Verständnis der Klimawirkung des Flugverkehrs ist eine bessere Kenntnis des Zusammenhangs der mikrophysikalischen und optischen Eigenschaften eines Kondensstreifens mit den vorherrschenden meteorologischen Bedingungen und dem Einfluss durch das Flugzeug selbst wichtig. Die Trennung zwischen meteorologischen und flugzeugabhängigen Einflüssen stellt dabei eine große experimentelle Herausforderung dar.

Im Rahmen der CONCERT2008 Kampagne wurden zahlreiche Messungen in Kondensstreifen durchgeführt (Voigt et al., 2010). Bei diesem in seiner Vielseitigkeit einzigartigen Datensatz war es erstmals möglich, Kondensstreifen bei ähnlichen meteorologischen Bedingungen ausführlich zu untersuchen. Hierzu wurden von mir extensive Partikelmessungen mit einer FSSP-300 Sonde in jungen Kondensstreifen ausgewertet. Durch die Auswertung und Analysen konnte ich weiterhin zu verschiedenen Publikationen in Fachzeitschriften beitragen. Diese befassen sich mit verschiedenen Eigenschaften der Kondensstreifen. Speziell trug ich zum Verständnis der Verteilungen der strahlungsrelevanten Kondensstreifeneigenschaften bei, der Extinktion und der optischen Tiefe in Kondensstreifen (Voigt et al., 2011), zur zeitlichen Entwicklung der Eispartikel in Kondensstreifen (Gayet et al., 2012) und zum Verständnis des Formfaktors der Eiskristallverteilungen (Schumann et al., 2011). Durch einen Vergleich der höhenabhängigen Verteilung der Eispartikel und der Spurengaskonzentrationen konnten wir weiterhin zur Abschätzung des Rußanzahlemissionsindex und somit zum Verständnis des Einflusses der emittierten Rußpartikel auf die entstehenden Kondensstreifen beitragen (Schumann et al., 2013). In dieser Arbeit werden die Ergebnisse mit einem Fokus auf den Einfluss des Flugzeugtyps auf Kondensstreifeneigenschaften dargestellt. Die Ergebnisse sind in einer open access Publikation veröffentlicht (Jeßberger et al., 2013).

In diesem Kapitel wird die Messkampagne mitsamt Instrumentierung vorgestellt. Die Beobachtungen werden aufgezeigt und analysiert und mit Modellrechnungen verglichen. Schließlich wird der Einfluss des Flugzeugtyps auf junge Kondensstreifen im Detail diskutiert und auf seine Bedeutung für die Klimawirkung von Kondensstreifen eingegangen.

6.1 Messungen im Rahmen der Kampagne CONCERT2008

Im Rahmen des DLR-Projekts CATS (Climate-compatible Air Transport System) wurde im Oktober/November 2008 die Kampagne CONCERT2008 durchgeführt. Eine Zielsetzung der Kampagne bestand darin, den Einfluss des Flugzeugtyps auf Kondensstreifen, die zeitliche Entwicklung der Kondensstreifen und die Eigenschaften von Kondensstreifen und Kondensstreifenzirren zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden 12 Flüge mit dem

Forschungsflugzeug Falcon von Oberpfaffenhofen aus durchgeführt. Die Flugwege sind in Abbildung 6.1 dargestellt.



Abbildung 6.1: Übersicht der Flüge der Kampagne CONCERT2008. Die Flüge fanden über Mittel- und Westeuropa mit Schwerpunkt Deutschland statt (Voigt et al., 2010).

Insgesamt wurden 22 Kondensstreifensequenzen von 9 unterschiedlichen Flugzeugtypen bei verschiedenen meteorologischen Bedingungen untersucht. Die Messzeit in Kondensstreifen betrug dabei mehr als eine Stunde. Die Beobachtungen fanden zumeist nahe der Eissättigung an der Oberkante von Zirrusbewölkung statt. Um den Einfluss des Flugzeugtyps zu isolieren, wurden Messungen bei vergleichbaren Kondensstreifenaltern und ähnlichen meteorologischen Bedingungen identifiziert: Drei Datensequenzen von in-situ Messungen in 2 Minuten alten Kondensstreifen, verursacht von einem A319-111, einem A340-311 und einem A380-841, wurden am 19. November 2008 über Norddeutschland aufgezeichnet. Fotos der untersuchten Kondensstreifen sind in Abbildung 6.2 zu sehen.

6.2 Messinstrumentierung

Das DLR-Flugzeug Falcon war mit einem Instrumentensatz zur Messung von mikrophysikalischen und optischen Eigenschaften von Partikeln und der Spurengaszusammensetzung ausgestattet. Eine Übersicht der vorhandenen Messgeräte ist in Voigt et al. (2010) gegeben, detailliertere Beschreibungen einzelner Messgeräte sind in (Jurkat et al., 2010; Schmale et al., 2010; Kübbeler et al., 2011; Gayet et al., 2012) zu finden. In dieser Arbeit wird nur auf die für diese Studie relevanten Messgeräte näher eingegangen.



Abbildung 6.2: Fotoaufnahmen aus dem Cockpit der Falcon am 19.11.2008. Zu sehen sind Aufnahmen kurz vor der Beprobung der Kondensstreifen der Flugzeuge Airbus A319 (oben), A340 (mittig) und A380 (unten).

6.2.1 Forward Scattering Spectrometer Probe (FSSP-300)

Das zentrale Instrument bei der Messung der Kondensstreifeneigenschaften ist die Flügelsonde Forward Scattering Spectrometer Probe FSSP-300 (Baumgardner et al., 1992; Petzold et al., 1997). Mit der FSSP-300 wurden die Eispartikelgrößenverteilungen und Eiskristallanzahldichten gemessen. Sie wurde während CONCERT2008 unter dem rechten Flügel in einer Flügelstation der Falcon untergebracht. Sie misst die Intensität des von einem einzelnen Partikel zwischen 6° und 15° vorwärts gestreuten Lichts. Die Intensität des gestreuten Lichts hängt von der Partikelgröße, der Partikelform und dem komplexen

Brechungsindex des Partikels ab. Das Messsignal wird in eine Reihe von 31 Kanälen aufgelöst, die vor der Kampagne kalibriert wurden. Für die Kalibration wurden kugelförmige Partikel bekannter Größe und mit bekanntem Brechungsindex benutzt. Die Kanäle für Partikel $\geq 1\mu\text{m}$ wurden mit Latexkügelchen kalibriert, für die kleineren Kanäle wurden lokal erzeugte kleine Öltröpfchen verwendet. Mittels Mie-Theorie wurde das zu erwartende partikelgrößen- und partikelformabhängige Signal für Eispartikel mit dem Brechungsindex $1.31+0.0i$ berechnet. Die Kalibration wurde verwendet, um die zugehörigen Eispartikelgrößen den einzelnen Kanälen zuzuordnen. In Abbildung 6.3 ist die zu erwartende Signalstärke in der FSSP-300 bei Vorwärtsstreuung der Eispartikel dargestellt, bezogen auf ihren differentiellen Streuquerschnitt. Zu unserem Zweck wurde zur besseren Vergleichbarkeit mit Modellen angenommen, dass die Eispartikel kugelförmig sind. Diese vereinfachende Annahme wird durch einen Vergleich der Ergebnisse der Messsonden FSSP-300 und dem Polarnephelometer anhand der Beobachtungen im A380 Kondensstreifen gestützt (Abbildung 6.4). Die beste Übereinstimmung zwischen den beiden unabhängigen Messmethodiken wurde bei jungen Kondensstreifenaltern unter Annahme kugelförmiger Partikel erreicht. Mit dem Altern des Kondensstreifens wurden die Partikel asphärischer, was in den Analysen durch einen zunehmenden Anteil asphärischer Eispartikel simuliert werden kann. Die beste Übereinstimmung ergibt sich bei Kondensstreifenaltern unter 2 Minuten unter der Annahme 80% bis 100% sphärischer Partikel (Gayet et al., 2012, Abbildung 5). Diese Annahme könnte zur Überschätzung der abgeleiteten Eispartikeloberflächen führen (Borrmann et al., 2000), jedoch ist dieser Effekt bei jungen Kondensstreifen nahe der Eisübersättigung klein.

Bei den vorliegenden Analysen wurden die Kanäle 1 und 9 aufgrund starken elektronischen Rauschens nicht berücksichtigt. Ebenso wurden die Kanäle 30 und 31 ausgeschlossen, da dort bei hohen Eispartikelkonzentrationen eine Überschätzung der großen Partikel auftrat. Die Kanäle 10 – 15, 16 – 18, 19 – 21, 22 – 23, 24 – 25 und 26 – 29 wurden gruppiert, da bei der Berechnung der zu erwartenden Streuintensitäten bei diesen Partikelgrößenbereichen Mie-Uneindeutigkeiten auftreten. Dadurch wird die Zuordnung in die einzelnen Kanäle unmöglich (Baumgardner et al., 1989). Möglicherweise sind ebenfalls bei den Kanälen 2 – 8 falsche Zuordnungen zu Partikeldurchmessern vorhanden (siehe auch Abbildung 6.5). Da diese aber für die optischen Eigenschaften keine signifikante Rolle spielen und auch basierend auf der Kalibration keine Gruppenzuweisung naheliegend ist, wurde auf eine Gruppierung der kleineren Kanäle verzichtet. Insgesamt entstehen somit 13 zusammengefasste Größenbereiche für Eispartikeldurchmesser zwischen $0.49\mu\text{m} < D < 17.97\mu\text{m}$.

Die Messunsicherheiten der FSSP-300 werden durch eine fehlerhafte Zuordnung der Partikel in die Größenbereiche sowie durch die Unsicherheit der Partikelanzahldichten, insbesondere bei sehr niedrigen oder sehr hohen Partikelkonzentrationen, verursacht. Die optisch aktive Fläche dieses Instruments wurde zu 0.188mm^2 bestimmt, was zu einem Probevolumen von etwa 38cm^3 bei einer typischen Fluggeschwindigkeit von 200m s^{-1} führt. Die Partikelanzahlkonzentration in Kondensstreifen ist meist größer als 100cm^{-3} , und jeder Kondensstreifen wurde für mehr als 60 s beprobt. Anhand dieser großen Anzahl gemessener Eispartikel sind die Unsicherheiten durch eine mangelnde Zählstatistik vernachlässigbar klein.

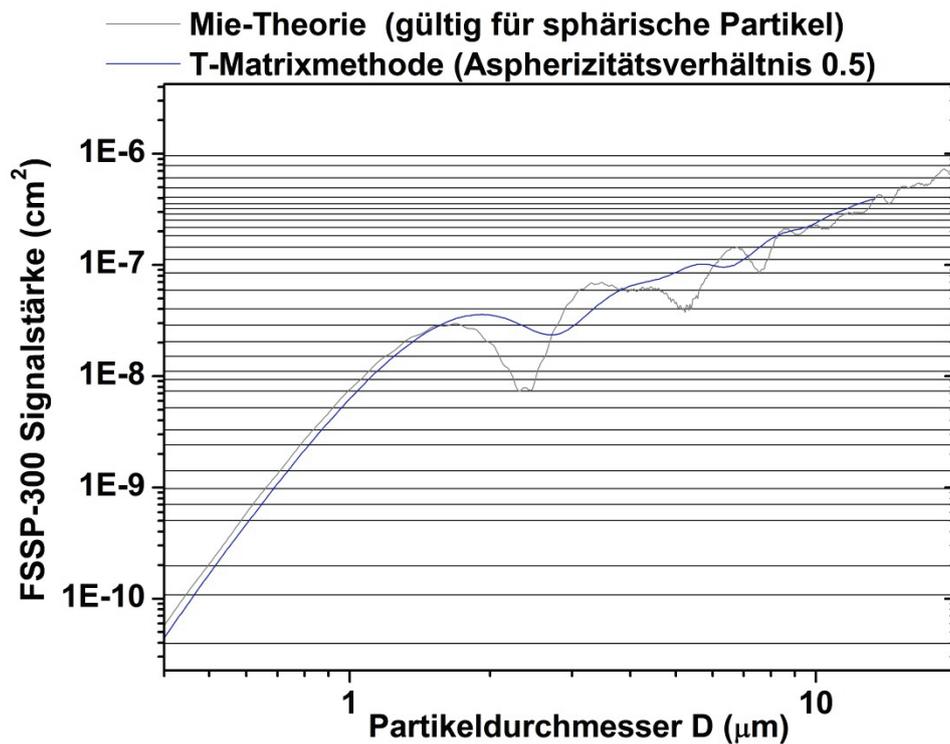


Abbildung 6.3: Theoretisch beobachtete Signalstärke der FSSP-300 in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser für sphärische und asphärische Eispartikel ($n = 1.31 + 0i$). Die Signalstärke wird bestimmt durch die Intensität des vom Partikel im Bereich $6^\circ - 15^\circ$ vorwärts gestreuten Lichts. Die horizontalen Linien stellen die Bereiche dar, in denen die einzelnen Kanäle der FSSP-300 ansprechen.

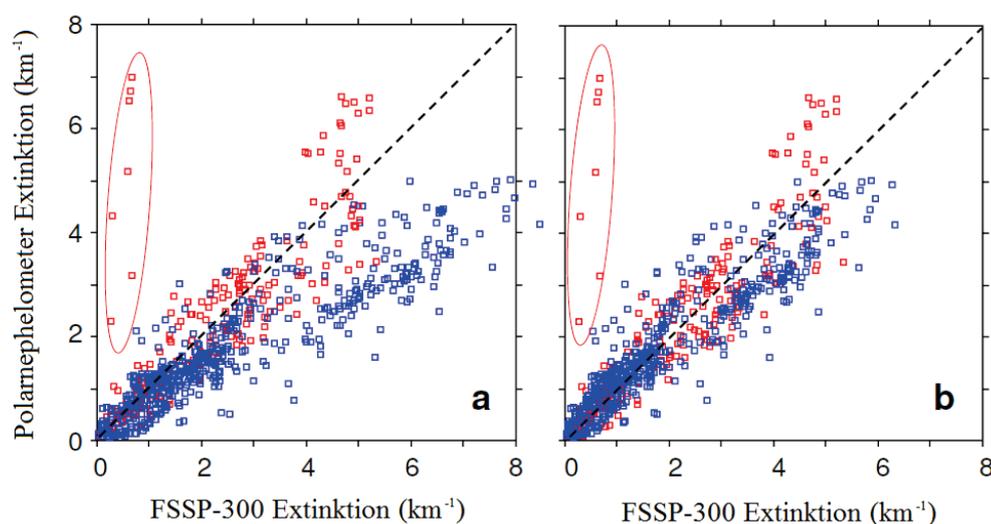


Abbildung 6.4: Vergleich der Extinktion zwischen FSSP-300 und Polarnephelometer (Gayet et al., 2012). Zum Vergleich wurden die Messungen im Kondensstreifen des Airbus A380 am 19.11.2008 verwendet. Links wurden alle Partikel bei der Auswertung der FSSP-300 als sphärisch angenommen. Die blauen Punkte entsprechen Messungen in älteren Kondensstreifen. In der rechten Grafik wurden bei der Auswertung der Messungen älterer Kondensstreifen zigarrenförmige, ellipsoide Eispartikel mit einem Verhältnis der Halbachsen von 2:1 zur Analyse der FSSP-300 Daten angenommen (siehe Abbildung 6.3). Die markierten abweichenden roten Punkte sind aufgrund der örtlichen Distanz der an den unterschiedlichen Flügeln der Falcon angebrachten Sonden und der Heterogenität im Kondensstreifen zu erklären.

Bei Partikelanzahlkonzentrationen $> 500 \text{ cm}^{-3}$ sind die Fehler durch Koinzidenzverluste kleiner als 5% (Baumgardner et al., 1992). Die beobachteten Partikelkonzentrationen lagen im Durchschnitt zwischen 162 und 235 cm^{-3} . Diese eher geringen Messunsicherheiten werden unterstützt durch den Vergleich der Extinktionen, die vom Polarnephelometer (siehe nächster Abschnitt) gemessen und aus der Größenverteilung der FSSP-300 abgeleitet werden (Gayet et al., 2012). Durch den Vergleich der FSSP-300-Daten mit den Daten des Polarnephelometers ist sichergestellt, dass die Absolutwerte der Partikelanzahlkonzentrationen eine maximale Unsicherheit von 20% aufweisen. Diese Unsicherheit wird als Konstante auf alle Messungen multipliziert und hat für den Vergleich zwischen den Flugzeugen keine Auswirkung. Der Vergleich zwischen den Extinktionen ergibt nur eine Abweichung von maximal 15%, auch bei hohen Partikelanzahldichten. Wie schon in Voigt et al. (2011) erörtert, war unsere Version der Sonde FSSP-300 nicht mit modernen Techniken zur automatisierten Korrektur von künstlich erhöhten Eispartikelkonzentrationen ausgestattet, die durch an der Probe zersplitternde größere Eispartikel verursacht werden kann (McFarquhar et al., 2007). Jedoch wurden die hier analysierten Messungen ausschließlich bei klarem Himmel mit maximal sehr dünner, nicht sichtbarer Zirrusbewölkung durchgeführt, so dass große Partikel höchstens in kleiner Konzentration vorgelegen haben. Ein Vergleich von Messungen in der umliegenden Zirrusbewölkung zeigt, dass die Messung der Eiskristallkonzentrationen in Kondensstreifen um weniger als 1% durch die umliegende Zirrusbewölkung beeinflusst wurde (Voigt et al., 2011, Abbildung 2). Eine entsprechende Analyse wurde auch im Rahmen der vorliegenden Studie durchgeführt und zeigte ähnliche Ergebnisse.

6.2.2 Polarnephelometer

Die Falcon war zusätzlich mit einem Polarnephelometer (PN) (Gayet et al., 1999) ausgestattet, das unter dem linken Flügel in einer Flügelstation montiert wurde. Das PN misst die Streuphasenfunktion von Wolkenpartikeln, die einen gerichteten Laserstrahl ($\lambda = 804 \text{ nm}$) im Brennpunkt eines parabolischen Spiegels durchqueren. Für sehr kleine Eispartikel ist die Zähleffizienz klein, aufgrund der kleinen optisch aktiven Oberflächen (Gayet et al., 2012). Deshalb können in diesem Fall nur Ensemblewerte für längere Integrationsintervalle erzeugt werden. Unter der Annahme zufällig orientierter, nichtabsorbierender Eispartikel können auch integrale optische Parameter wie der Extinktionskoeffizient oder der Asymmetrieparameter der Eispartikel berechnet (Gayet et al., 2002) werden. Die Unsicherheit der Extinktionsmessung ist maximal 25% (Gayet et al., 2012).

6.2.3 Hygrometer

Wasserdampfmischungsverhältnisse wurden von 2 Instrumenten gemessen, dem Fast In situ Stratospheric Hygrometer FISH und dem Taupunktspiegel CR-2 (Buck Research Instruments, LLC). Mit einem rückwärtsgerichteten Einlass wurden sowohl innerhalb als auch außerhalb von Eiswolken Gasphasenwassermessungen durchgeführt. Die Daten des Instruments FISH werden mit 1 Hz ausgegeben (Schiller et al., 2008; Kübbeler et al., 2011). Zur Berechnung der relativen Feuchte in der Atmosphäre ist eine Temperaturmessung notwendig, die mit der Basisinstrumentierung der Falcon aufgezeichnet wird. Die Unsicherheiten sind $\pm 0.5 \text{ K}$ für die Temperatur, $\pm 0.5 \text{ hPa}$ für den Druck und $\pm 6\%$ oder mindestens $0.3 \mu\text{mol mol}^{-1}$ für das

Wasserdampfmischungsverhältnis, was zu einer Gesamtunsicherheit im Wasserdampfmischungsverhältnis von $\approx 10\%$ für die Messbedingungen in dieser Studie führt. Das vom Taupunktspiegel CR-2 simultan gemessene Wasserdampfmischungsverhältnis stimmt generell gut mit den Messungen des Instruments FISH überein (Gayet et al., 2012).

Zusätzlich wurden mit einem Chemilumineszenzdetektor die Stickoxidkonzentrationen NO und NO_y detektiert. Das Instrument entspricht dem bei CONCERT2011 eingesetzten Instrument und ist in Kapitel 5.1 beschrieben.

6.3 Bestimmung optischer und mikrophysikalischer Eigenschaften der Kondensstreifen

Im folgenden Abschnitt werden die meteorologische Situation zum Zeitpunkt der Messung, die Mess- und Auswertestrategie und die Ergebnisse der Analyse der Beobachtungen dargestellt.

6.3.1 Meteorologische Situation und Selektion von Kondensstreifen

Die meteorologische Situation über Deutschland war am 19. November 2008 beeinflusst durch ein Hochdrucksystem über dem Atlantik nordwestlich von Frankreich und durch ein Tiefdrucksystem über Nordskandinavien. Kalte und feuchte Luft mit Zirrusbewölkung wurde nach Deutschland transportiert. Die Windrichtung veränderte sich im Laufe des Tages von Nord nach Ost. Die Kondensstreifen wurden in Flughöhen nahe oder oberhalb der Wolkenobergrenze der Zirrenbewölkung untersucht, da dort hohe atmosphärische Feuchten erwartet wurden.

Eine Vielzahl von Kondensstreifen wurde während der Flüge gesichtet. Drei Kondensstreifen von Flugzeugen des Herstellers Airbus, ein Airbus A319, ein Airbus A340 und ein Airbus A380, haben sich für die Untersuchung der Auswirkungen des Flugzeugtyps herauskristallisiert (Abbildung 6.2). Die Piloten der Falcon steuerten das Flugzeug in die Kondensstreifen hinab bzw. stiegen in ihnen auf, um in-situ Messungen im Kondensstreifen durchführen zu können. Die Piloten durchquerten den Kondensstreifen mehrmals horizontal und vertikal, bezogen auf die Kondensstreifenachse. Die Fluggeschwindigkeit der Falcon war etwas geringer als die der verfolgten Flugzeuge, dadurch wurde die Beobachtung von Kondensstreifen mit zunehmendem Kondensstreifenalter möglich. Die Zeitreihen der Messungen sind in Abbildung 6.5 dargestellt, wobei die Zeitabschnitte in Kondensstreifen schwarz markiert sind. Die Kondensstreifen wurden durch einen zeitgleichen Anstieg des Stickstoffmonoxidmischungsverhältnisses ($\text{NO} > 0.15 \text{ nmol mol}^{-1}$) und des Anstiegs in der Partikelanzahlkonzentration ($> 0 \text{ cm}^{-3}$ für $D > 3 \mu\text{m}$) identifiziert. Um den Einfluss des Flugzeugtyps auf die Kondensstreifeneigenschaften von den meteorologischen Einflüssen zu separieren, wurden Ausschnitte aus den Zeitreihen ausgewählt, die bei ähnlichen atmosphärischen Bedingungen (siehe Tabelle 6.1) und vergleichbarem Kondensstreifenalter (80 – 118 s) durchgeführt wurden. Das entsprechende Kondensstreifenalter wurde durch den Unterschied der Position des kondensstreifenproduzierenden Flugzeugs und der Falcon zum

Zeitpunkt der Messung errechnet, wobei Windgeschwindigkeiten berücksichtigt wurden (Jurkat et al., 2011).

Tabelle 6.1: Messbedingungen für eine Auswahl an Beobachtungen, die zur Untersuchung des Einflusses des Flugzeugtyps auf Kondensstreifeneigenschaften getroffen wurde. Der Messzeitraum und die Flughöhe sind für die gesamte Beprobung angegeben, die anderen Werte sind spezifisch für die selektierten Sequenzen. Druck, Temperatur, reaktive Stickoxide (NO_y) und relative Feuchte über Eis (RHI) wurden an Bord der Falcon gemessen. Der Treibstoffverbrauch pro Flugkilometer (m_F) wurde per Funk von den Piloten der kommerziellen Flugzeuge übermittelt. Das Kondensstreifenalter und die NO_x -Emissionsindizes wurden wie im Text beschrieben berechnet. Der Schwefelgehalt im Treibstoff wurde für den A319 und A340 direkt im verwendeten Kerosin gemessen.

Flugzeugtyp	A319-111	A340-311	A380-841
Beobachtungszeitraum	9:14 – 9:27	8:45 – 8:48	12:14 – 12:29
Flughöhe (km)	10.5 – 10.7	10.5 – 10.7	10.3 – 10.7
Druck p (hPa)	241	242	241
Temperatur T (K)	217	217	218
Brunt-Väisälä Frequenz N^*	0.0170	0.0126	0.0132
NO_y (nmol mol⁻¹)	4.3	4.4	6.7
EI_{NO_x} (g kg⁻¹)	8.7	11.6	19.7
RHI (%)	91	94	92
Kondensstreifenalter (s)	105 – 118	80 – 90	102 – 115
Treibstoffverbrauch (t engine⁻¹ h⁻¹)	0.9	1.3	3.6
Treibstoffverbrauch m_F (kg km⁻¹)	2.2	6.4	15.9
Turbinentyp	CFM56-5B6/P	CFM56-5C2	Trent 970-84
Machzahl	0.76	0.737	0.85
Schwefelgehalt im Kerosin (mg kg⁻¹)	1155	940	--
Flugzeuggewicht (Mg)	47	150	508
Spannweite (m)	34.09	60.30	79.81

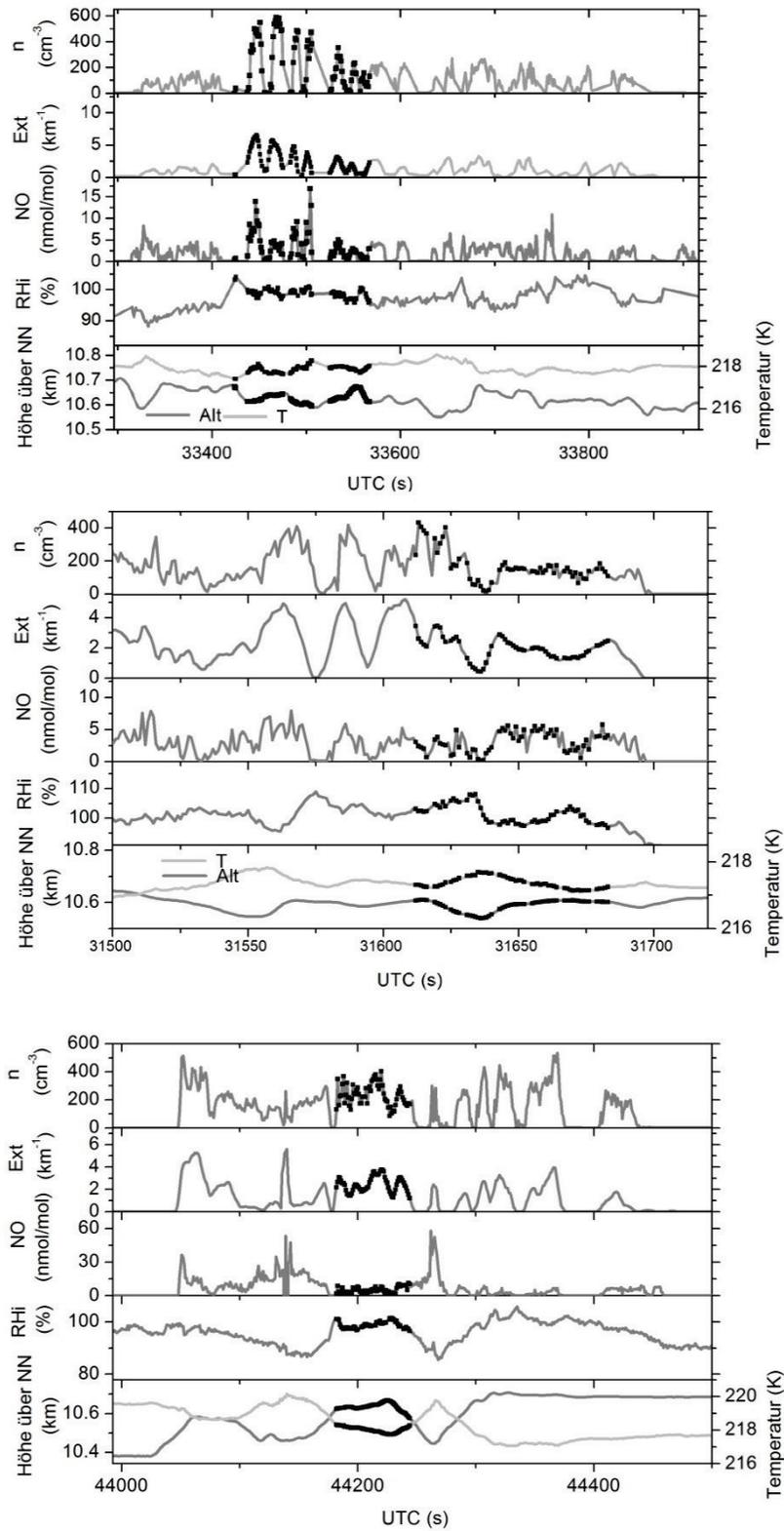


Abbildung 6.5: Zeitreihen der Kondensstreifenmessung der Flugzeuge A319 (oben), A340 (mittig) und A380 (unten). Eispartikelanzahldichte n_{ice} (für Durchmesser $D > 2 \mu\text{m}$), Extinktion β , RHI , Temperatur T und die Flughöhe sind dargestellt. Die Sequenzen, die zur Untersuchung des Einflusses des Flugzeugs auf die Kondensstreifeneigenschaften analysiert wurden, sind schwarz markiert.

In den Kondensstreifensequenzen wurden mittlere relative Feuchten mit Bezug auf Eis (*RHI*) von 91% (A319), 94% (A340) und 92% (A380) gemessen. Die atmosphärische Umgebung beim A319 war mit einem *RHI* von 94% etwas feuchter als innerhalb des Kondensstreifens. Bei A340 und A380 wurden ähnliche *RHI* (94%) innerhalb und außerhalb/oberhalb der Kondensstreifen beobachtet, mit etwas geringeren Feuchten in niedrigeren Höhen, wie in Gayet et al. (2012) diskutiert. Ein Vergleich mit Daten des European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) zeigt einen systematischen Unterschied zwischen gemessener und vorhergesagter Temperatur, so dass ein Temperatur-Bias nicht auszuschließen ist. Für eine 0.5 K niedrigere Temperatur läge die *RHI* nahe der Eisübersättigung (98% bis 101%). Dies liegt auch im Rahmen der Messunsicherheiten von $\pm 10\%$ der *RHI*.

Tabelle 6.1 fasst die meteorologische Situation der 3 Kondensstreifensequenzen zusammen, die bei gleicher *RHI* und gleichem Kondensstreifenalter zum Vergleich ausgewählt wurden. Zusätzlich wurden der Kerosinverbrauch, der Triebwerkstyp, die Mach-Zahl, die Flugzeugregistrierung und das Flugzeuggewicht von den Piloten per Funk mitgeteilt. Der NO_x Emissionsindex (EI_{NO_x}) wurde basierend auf dem Flugzeugtyp, der Turbine und dem Kerosinverbrauch auf Basis der Arbeit von (Döpelheuer und Lecht, 1999) berechnet. Für den A380-Flug wurde der mitgeteilte Kerosinverbrauch von $4.75 \text{ t (h Triebwerk)}^{-1}$ um 30% reduziert, um im Einklang mit typischerweise erwarteten Kerosinverbräuchen dieses Flugzeugtyps auf Reise Flughöhe zu sein (Jurkat et al., 2011).

6.3.2 Vergleich der mikrophysikalischen Eigenschaften der Kondensstreifen verschiedener Flugzeugtypen

Partikelgrößen- und Partikeloberflächenverteilungen von 80 bis 118 s alten Kondensstreifen von A319, A340 und A380 werden in Abbildung 6.6 gezeigt. In der Umgebung der Kondensstreifen vorhandene Zirren haben die Partikelgrößenverteilung nicht signifikant beeinflusst (Abbildung 6.6a, graue Linie).

Wirbeldynamik und Windscherung führen zu einer hohen Variabilität der Partikelkonzentrationen auch innerhalb des Kondensstreifens (siehe z.B. Sussmann und Gierens (2001)). Um eine repräsentative Partikelgrößenverteilung zu erhalten, ist es notwendig, die Messungen im Kondensstreifen gleichmäßig über den Kondensstreifenquerschnitt verteilt durchzuführen. Da die Heterogenitäten im Kondensstreifen bereits auf kleiner Skala existieren, wird angenommen, dass nach mehr als 60 s Verweilzeit im Kondensstreifen eine annähernd repräsentative Messung der mittleren Partikelgrößenverteilung vorliegt. Dies entspricht einer Flugstrecke von etwa 12000 m. Da die Messung im primären Flugzeugnachlauf aufgrund der vorhandenen Turbulenz nur eingeschränkt möglich war, ist eine gewisse Überschätzung der Eispartikelkonzentrationen nicht vollkommen auszuschließen.

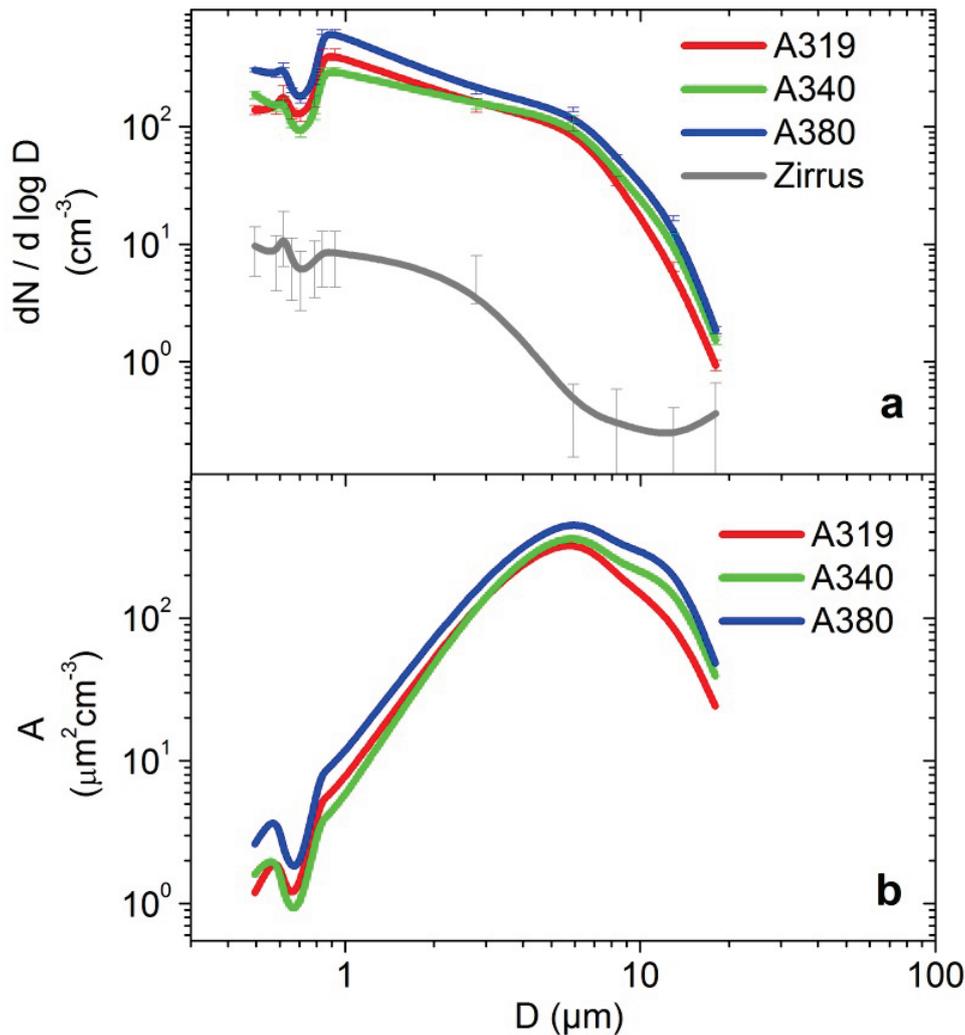


Abbildung 6.6: Partikelgrößenverteilung (a) und projizierte planare Oberflächenverteilung (b) (hier, bei Spheroïden, gleich der Querschnittsflächenverteilung) der ausgewählten Kondensstreifensegmente von A319, A340 und A380, aufgetragen gegen den Partikeldurchmesser D . Höhere Partikelanzahlkonzentrationen werden bei schwereren Flugzeugen (A380: 580t, A340: 150t, A319: 47t) beobachtet, was zu höheren Werten bei der Oberflächenverteilung führt. Das Maximum der Oberflächenverteilung liegt bei Partikeldurchmessern nahe 7 μm . Dieser Größenbereich dominiert die optischen Eigenschaften des Kondensstreifens. Die Fehlerbalken deuten die Unsicherheiten in der Zählstatistik an und sind aufgrund der großen Anzahl gemessener Partikel sehr klein. In Darstellung (a) ist zudem die Partikelgrößenverteilung einer ortsnahen Ziruswolke als Vergleich gezeigt. Offensichtlich spielt die umliegende Zirusbewölkung bei den hier beobachteten Kondensstreifen eine vernachlässigbare Rolle.

Im Folgenden werden die beobachteten Kondensstreifeneigenschaften nach aufsteigendem Flugzeuggewicht geordnet angegeben, zuerst die des A319, gefolgt von denen des A340 und des A380. Die beobachteten Flugzeuge unterscheiden sich mit 47 Mg, 150 Mg und 508 Mg zum Zeitpunkt der Kondensstreifenentstehung deutlich im Gewicht. Die Partikelgrößenverteilung der 3 Kondensstreifen haben im Rahmen der Messunsicherheit ähnliche Effektivdurchmesser mit 5.2 μm , 5.8 μm und 5.9 μm . Die beobachteten Eispartikelanzahlkonzentrationen n_{ice} ($D > 0.93 \mu\text{m}$) nehmen mit ansteigendem Flugzeuggewicht von 162 cm^{-3} auf 235 cm^{-3} zu (Tabelle 6.2).

Tabelle 6.2: Mikrophysikalische, makrophysikalische und optische Eigenschaften der analysierten Sequenzen der Kondensstreifen von A319, A340 und A380, abgeleitet aus FSSP-300 Messungen. Durchschnittliche Partikelanzahldichten ($D > 0.93\mu\text{m}$), Effektivdurchmesser D_{eff} , Dichte der optisch aktiven Querschnittsfläche $\rho(A_p)$, Eiswassergehalt IWC , Extinktionskoeffizient β , vertikale Ausdehnung H und optische Tiefe τ sind für die 3 Flugzeuge angegeben.

Flugzeug	n_{ice} (cm^{-3})	D_{eff} (μm)	$\rho(A_p)$ ($\mu\text{m}^2 \text{mm}^{-3}$)	IWC (mg m^{-3})	β (km^{-1})	H (m)	τ
A319	162±18	5.2	0.93(±0.14)	4.1(±1.0)	2.1(±0.3)	120	0.25
A340	164±0.11	5.8	1.12(±0.17)	4.0(±1.0)	2.5(±0.4)	220	0.55
A380	235±10	5.9	1.45(±0.22)	5.2(±1.3)	3.2(±0.5)	290	0.94

Die für die optischen Eigenschaften relevante Querschnittsfläche der Eiskristalle der Partikelgrößenverteilung (Abbildung 6.6b) nimmt ebenfalls für schwerere Flugzeuge zu, in unserem Fall von 0.93×10^3 bis auf $1.45 \times 10^3 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$. Dominiert wird sie durch die Partikel, denen durch die Auswertung der FSSP-300 Durchmesser zwischen $2.8 \mu\text{m}$ und $12.9 \mu\text{m}$ zugeordnet werden. Dieser Größenbereich ist in den vorliegenden Beobachtungen für etwa 95% der kompletten Eiskristalloberfläche in den 3 Kondensstreifen verantwortlich.

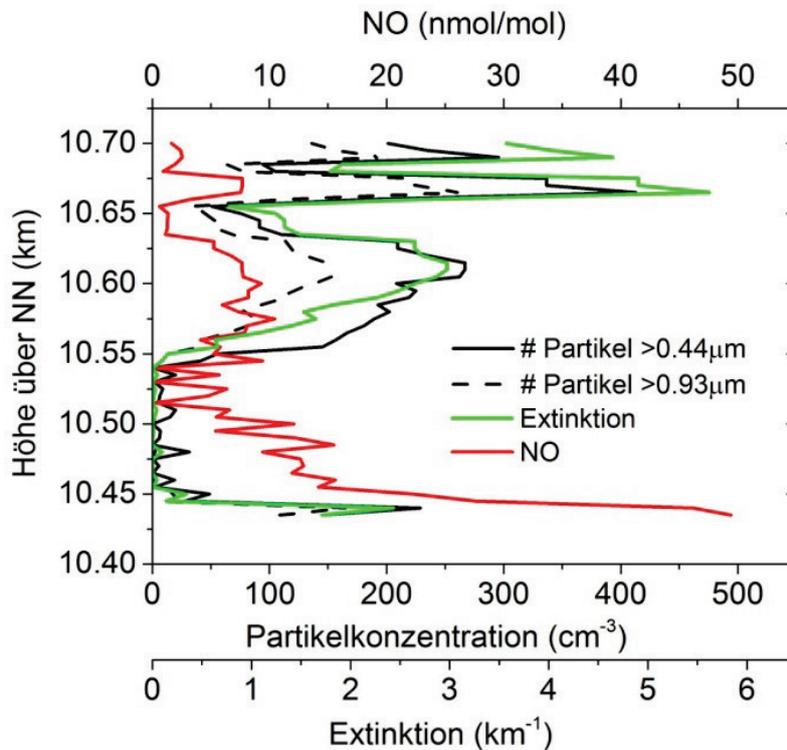


Abbildung 6.7: Profil der Eiskristallkonzentrationen für $D > 0.44 \mu\text{m}$ und $D > 0.93 \mu\text{m}$, der Extinktion aus FSSP-300 Daten und der Erhöhung der NO-Konzentrationen gegenüber der Höhe im Kondensstreifen des A380. Das Profil wurde im Zeitraum zwischen 44223 s und 44327 s UTC (siehe Abbildung 6.5, unten) bei einem durchschnittlichen Kondensstreifenalter von 108 s aufgezeichnet. Erhöhte Partikelkonzentrationen und NO-Mischungsverhältnisse werden über eine vertikale Ausdehnung von 270 m beobachtet. Die primären Wirbel wurden auf einer Höhe von 10.45 km von oben beprobt und sind möglicherweise weiter nach unten ausgedehnt.

Exemplarisch ist in Abbildung 6.7 das Vertikalprofil des A380-Kondensstreifens dargestellt, das bei einem mittleren Kondensstreifenalter von 122 s gemessen wurde. Sowohl die Stickoxidkonzentrationen als auch die Eiskristallanzahldichten sind über die gesamte vertikale Ausdehnung des Kondensstreifens von mindestens 270 m erhöht. Der starke Anstieg des NO-Mischungsverhältnisses und die hohen Partikelkonzentrationen bei niedrigerer Flughöhe lassen darauf schließen, dass zumindest der obere Teil des primären Flugzeugnachlaufs beprobt wurde. Starke Turbulenzen machten einen Aufstieg zurück in den sekundären Nachlauf bei dieser Messung notwendig. Die Partikelgrößenverteilungen in sekundärem und primärem Nachlauf unterscheiden sich deutlich (Abbildung 6.8). Die Partikelgrößenverteilung ist im sekundären Nachlauf zu höheren Partikeldurchmessern hin verschoben, was Extinktion und somit optische Tiefe erhöht.

Interessanterweise ist die Partikelanzahldichte im sekundären Nachlauf (>10.45 km Höhe) bis auf ein ähnliches Niveau wie im primären Nachlauf (< 10.45 km Höhe) des Flugzeugs erhöht. Im Gegensatz dazu steht die Abnahme der Spurengaskonzentrationen mit der Höhe.

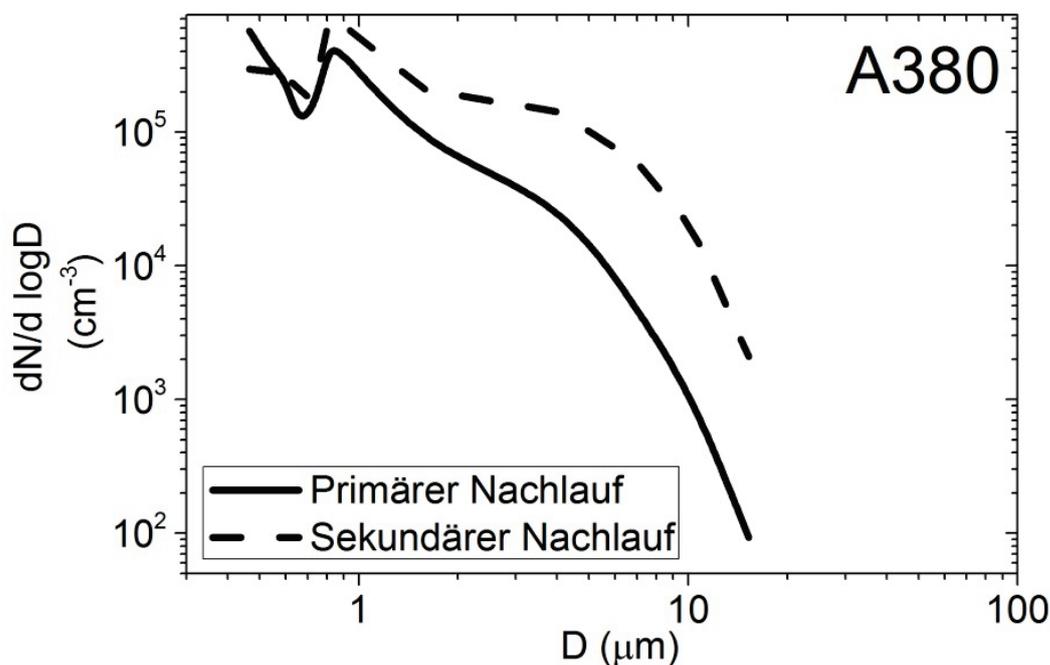


Abbildung 6.8: Partikelgrößenverteilung, gemessen in primärem und sekundärem Nachlauf des Kondensstreifens des A380. Der sekundäre Nachlauf wurde zwischen 44182 s und 44232 s UTC (siehe Abbildung 6.5) bei Kondensstreifenaltern von ≈ 105 s, der primäre Nachlauf zwischen 44112 s und 44158 s UTC bei Kondensstreifenaltern von ≈ 92 s am 19. Nov 2012 gemessen. Die Partikelkonzentrationen nehmen im primären Nachlauf aufgrund der Sublimation eines Teils der Eispartikel ab, die Partikelgrößenverteilung ist aufgrund des Schrumpfens großer Eispartikel zu kleinen Eispartikeln hin verschoben.

Das Vertikalprofil des Kondensstreifens ist normiert auf die Emission der Spurengase und der Rußpartikel mit einem angenommenen Rußpartikelemissionsindex von $3 \times 10^{14} \text{ kg}^{-1}$ in Abbildung 6.9 dargestellt. Zusätzlich sind in Abbildung 6.9 Vertikalprofile von Kondensstreifen von Passagierflugzeugen der Typen A319, A340 und einer am 17.11.2008

beobachteten Boeing 737 gezeigt. Die auf die Flugzeugemissionen normierten Partikelkonzentrationen sind deutlich höher als die entsprechenden auf die Flugzeugemissionen normierten Spurengaskonzentrationen, bis zu einem Faktor 7.5 für den A319 (Schumann et al., 2013). Die Spurengase wären entsprechend stärker verdünnt worden als die emittierten Eispartikel. Dies steht, unter der Annahme, dass Ruß alleine die Eispartikelbildung im Kondensstreifen auslöst, im Widerspruch zu bisherigen Rußberechnungen auf Reise Flughöhe für die entsprechenden Flugzeug/Triebwerk-Kombinationen, die niedrigere Rußpartikelemissionsindizes berechnen (Schäfer, 2012; Peck et al., 2013; Schumann et al., 2013). Falls deutlich mehr Eispartikel emittiert würden als bisherige Modellierungen der Partikelanzahlmission an Ruß vorhersagen, könnte der Unterschied zwischen den Vertikalprofilen durch das Sublimieren eines großen Teils der Eispartikel beim Absinken erklärt werden. Der Rußpartikelemissionsindex des Treibstoffs müsste dann bei mindestens 10^{15} Partikeln pro kg verbranntem Treibstoff liegen, so dass die normierte Partikelanzahlkonzentration in keinem Höhenbereich höher als die normierte Spurengaskonzentration wird. Unsicherheiten in den Emissionsindizes der Spurengase können den Unterschied nicht erklären. Möglicherweise spielen unter den vorliegenden Bedingungen auch flüssige Aerosole bei der Bildung von Eispartikeln eine signifikante Rolle.

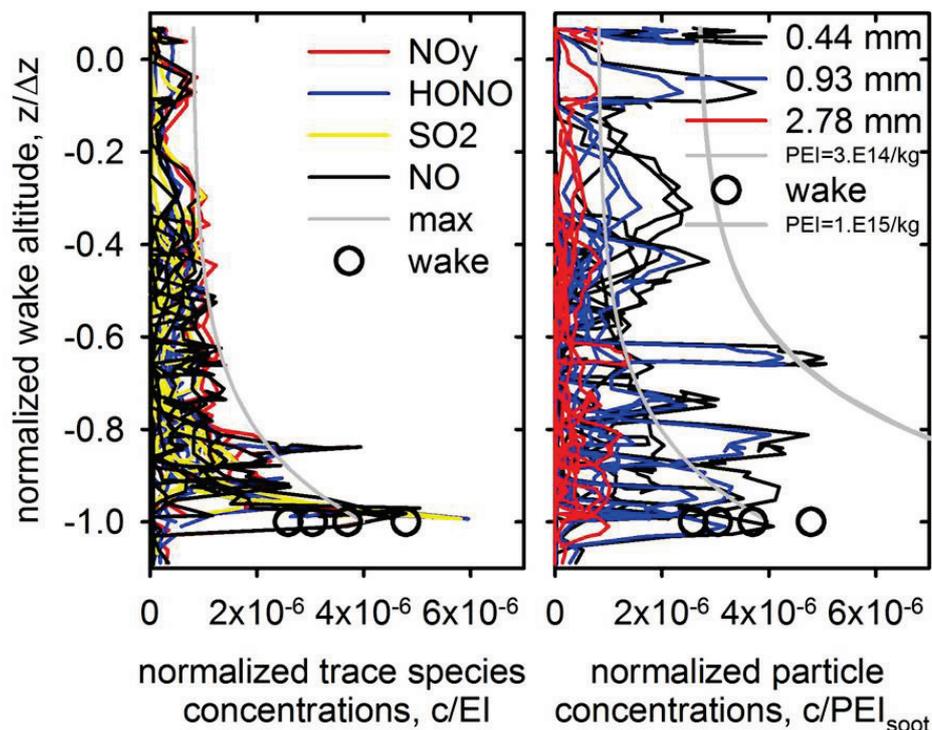


Abbildung 6.9: Normierte gemessene Spurengaskonzentrationen und Partikelkonzentrationen in den Kondensstreifen der Flugzeuge A319, A340, A380 und B737 im Rahmen der CONCERT2008 Kampagne (Schumann et al., 2013). Die Normierung erfolgte für die Spurengase mittels der jeweiligen Emissionsindizes, für die Partikel mittels eines für alle Flugzeuge gleich angenommenen Rußanzahlmissionsindex von 3.0×10^{14} pro kg verbranntem Treibstoff. Rechts ist als dünne graue Linie die einhüllende Kurve der normierten Spurengaskonzentrationen unter Annahme des Rußanzahlmissionsindex von 3.0×10^{14} dargestellt. Zusätzlich ist rechts die einhüllende Kurve der Spurengaskonzentrationen für einen angenommenen Rußanzahlmissionsindex von 1.0×10^{15} pro kg verbranntem Treibstoff eingezeichnet, bei dem die normierten Partikelanzahlkonzentrationen konsistent zur Theorie unterhalb der Kurve liegen.

Weiterhin wurde der Anteil am Eiswassergehalt (Ice water content, *IWC*) berechnet, der vom Flugzeug selbst emittiert worden sein könnte. Wenn man NO_y bei einem Alter von 2 Minuten als chemisch trägen Tracer zwischen Turbinenausgang und Kondensstreifenmessung annimmt, kann man die Verdünnung der Triebwerksemissionen in jungen Kondensstreifen bei Kenntnis des Kerosinverbrauchs und der berechneten NO_x -Emissionsindizes mit Hilfe der gemessenen NO_y -Konzentrationen berechnen. Die direkte Messung von CO_2 als Verdünnungstracer, wie bei CONCERT2011 durchgeführt, war zu diesem Zeitpunkt noch nicht verfügbar. Unter der Annahme, dass die Emissionen der Stickoxide und des Wassers gleichmäßig durchmischt und verdünnt werden, und dass alles vom Flugzeug emittierte Wasser in die Kondensstreifeneispartikel aufgenommen wurde, kann man den Anteil der Wasseremissionen durch das Flugzeug am gesamten beobachteten Eiswassergehalt im Kondensstreifen berechnen. In den von uns beobachteten Fällen stammt weniger als 10% des Eiswassergehalts der 2 Minuten alten Kondensstreifen aus Flugzeugemissionen, so dass während der Kondensstreifenentstehung und -entwicklung übersättigte Luftmassen mit Bezug auf Eis vorgelegen haben müssen.

6.3.3 Verteilung der Extinktion und optischen Tiefe in Kondensstreifen

Aus den beobachteten Partikelgrößenverteilungen und den Kondensstreifenabmessungen können die optischen Eigenschaften des Kondensstreifens abgeleitet werden. Die optischen und mikrophysikalischen Eigenschaften werden dabei analog zur Arbeit Schumann et al. (2011) berechnet. Zur Berechnung des Extinktionskoeffizienten wird Gleichung (2.10) aufgrund der begrenzten Auflösung der FSSP-300 diskretisiert,

$$\beta = \sum_{D=D_{\min}}^{D=D_{\max}} Q_{\text{ext}}(D) A_p(D) n_p(D), \quad (6.1)$$

mit der Extinktionseffizienz Q_{ext} , der Querschnittsfläche A_p , der Anzahl der Eiskristalle n_p und dem Durchmesser D . Der Extinktionskoeffizient wird somit durch eine Summation über die gruppierten Kanäle des Instruments FSSP-300 ermittelt. Die Extinktionseffizienz Q_{ext} wurde für jedes Kanalbündel unter Anwendung der Mie-Streuungstheorie für eine typische optische Wellenlänge von 550 nm berechnet.

Q_{ext} zeigt hierbei die bekannten Mie-Oszillationen, wenn der Partikeldurchmesser in der Größenordnung der Wellenlänge der gestreuten Strahlung ist, und nähert sich für größere Partikel dem Wert 2 an. Die Verteilungen für Extinktion und optische Tiefe τ werden auf Basis der hochfrequent (1 s) aufgezeichneten Partikelgrößenverteilungen und der abgeschätzten vertikalen Ausdehnungen der Kondensstreifen berechnet. Die normierte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Extinktion ist in Abbildung 6.10 (a) gezeigt.

Eine Übersicht der durchschnittlichen makrophysikalischen, mikrophysikalischen und optischen Kondensstreifeneigenschaften ist in Tabelle 6.2 aufgeführt. Die mittlere Extinktion steigt mit zunehmendem Flugzeuggewicht von 2.1 km^{-1} auf 3.2 km^{-1} an. Die vertikale Kondensstreifenausdehnung wird basierend auf Modellrechnungen mit dem P2P Modell (Probabilistic Two-Phase Wake Vortex Decay and Transport Model) (Holzäpfel, 2003) für

während der Messflüge vorliegende atmosphärische Bedingungen abgeschätzt. Das P2P Modell berechnet hierbei die Absinktiefe der primären Wirbel.

Es wird angenommen, dass der Kondensstreifen zwischen der ursprünglichen Flughöhe des Flugzeugs und den primären Wirbelstrukturen existiert. Dabei bestimmen die Absinktiefe der Wirbel und die Ausmischung von Eispartikel und der dadurch entstehende sekundäre Nachlauf die vertikale Ausdehnung der Kondensstreifen. Die Absinktiefe hängt sowohl von Flugzeuggewicht, Fluggeschwindigkeit und Spannweite der Flugzeuge als auch von meteorologischen Parametern wie der Temperaturschichtung der Atmosphäre ab (Holzäpfel, 2006). Die auf diese Weise abgeschätzten vertikalen Ausdehnungen stimmen gut ($\pm 20\%$) mit den Dimensionen der beobachteten Kondensstreifen überein. Diese konnten für manche Flugzeuge (A319, A380) über den Unterschied zwischen maximaler und minimaler Flughöhe der Falcon während der Kondensstreifenbeobachtungen abgeschätzt werden.

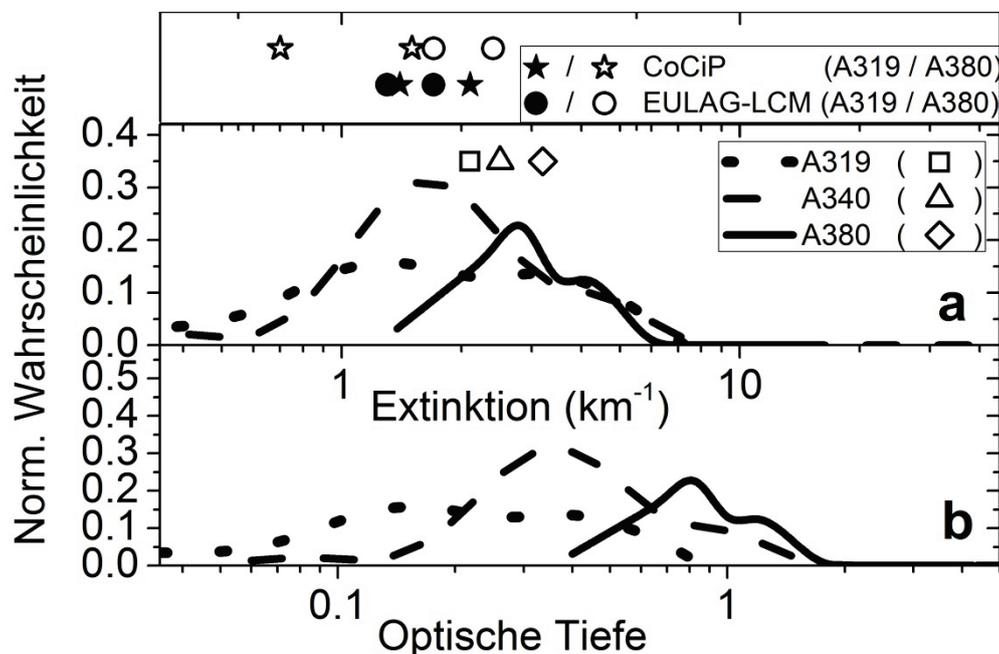


Abbildung 6.10: Normierte Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen für die Extinktion (a) und optische Tiefe (b) der analysierten Kondensstreifensequenz von A319, A340 und A380. Mittlere Extinktionswerte sind im Bereich (a) durch leere Symbole dargestellt. Die mittlere und maximale Extinktion und die optische Tiefe der Kondensstreifen erhöhen sich mit steigendem Flugzeuggewicht unter ähnlichen meteorologischen Bedingungen. Zum Vergleich sind die mittleren Extinktionswerte der beiden Modelle im oberen Abschnitt für angenommene *RHI* von 97% bzw. 103% dargestellt, mit den niedrigeren Werten für 97%.

Die optische Tiefe wird als Produkt der Extinktionskoeffizienten und der Absinktiefe der primären Nachläufe berechnet. Die für die Flugzeuge A319, A340 und A380 errechneten optischen Tiefen von 0.25, 0.55 und 0.94 (Tabelle 6.2) legen die Vermutung nahe, dass größere, schwerere Flugzeuge mit höheren Emissionen bei ähnlichen meteorologischen Bedingungen optisch tiefere Kondensstreifen erzeugen. Die Annahme, dass der ermittelte mittlere Extinktionskoeffizient jeweils repräsentativ für die gesamte vertikale Ausdehnung ist, kann dazu führen, dass unsere Abschätzung eine obere Grenze der optischen Tiefen darstellt.

Die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der optischen Tiefen ist in Abbildung 6.10 (b) dargestellt. Die für den A380 zu sehende Doppelstruktur ist möglicherweise ein Artefakt auf Grund von einer unzureichenden Messstatistik im Kondensstreifen bei optischen Tiefen nahe 1. Die größere vertikale Ausdehnung von Kondensstreifen bei schwereren Flugzeugen, die durch ein tieferes Absinken der Wirbel verursacht wird, trägt signifikant zur Erhöhung der optischen Tiefe bei. Zusätzlich tragen die höheren Eispartikelkonzentrationen bei größeren Flugzeugen über eine Erhöhung der Eispartikeloberflächen zur Erhöhung der optischen Tiefe bei.

6.4 Modellierung der A319 und A380 Kondensstreifen mit EULAG-LCM und CoCiP

Die Entwicklung von Kondensstreifen in der Wirbelphase ist sowohl durch Flugzeugparameter als auch durch atmosphärische Bedingungen beeinflusst. Bei Modellsimulationen ist es im Gegensatz zu Beobachtungen möglich, identische meteorologische Bedingungen zur Untersuchung des Einflusses des Flugzeugtyps zu wählen. Zu diesem Zweck wurden numerische Simulationen der Entwicklung von Kondensstreifeneigenschaften in der Wirbelphase mit 2 Modellen genutzt, dem EULAG-LCM Modell (Sölch und Kärcher, 2010) und dem CoCiP Modell (Schumann, 2012). Die Modelle berechnen unabhängig voneinander mit unterschiedlichem Detailgrad die Dynamik und Mikrophysik der entstehenden Kondensstreifen. Auf diesem Weg ist es möglich, die durch das Flugzeug bedingten Effekte von der atmosphärischen Variabilität zu trennen. Die Initialisierung der Modelle und die Modellergebnisse werden hier zusammengefasst. Eine detailliertere Beschreibung der Simulationen und eine Aufzählung der Simulationsparameter ist in Jeßberger et al. (2013) zu finden.

6.4.1 Modellierung mit dem EULAG-LCM-Modellsystem

Das EULAG-LCM Modell (Sölch und Kärcher, 2010) ist ein Grobstrukturmodell (Large Eddy Simulations, LES), das auf dem inelastischen numerischen Lösungsmodell für geophysikalische Flüsse (EULAG) beruht (Grabowski und Smolarkiewicz, 2002). Wasserdampf und andere Spurengase werden ebenso wie die dynamischen und thermodynamischen Parameter in einem festen Eulerschen Gitter berechnet. Im Gegensatz dazu wird die Eisphase durch die Verfolgung einer großen Anzahl simulierter Eispartikel in einem nichtfestgelegten Gitter berechnet. Jedes simulierte Eispartikel repräsentiert eine größere Anzahl echter Eispartikel, die identische Eigenschaften haben. Das Wachstum durch Deposition und die Sublimation der Eispartikel werden unter Berücksichtigung der Wechselwirkung mit Wasserdampf, der Sedimentation durch Gravitation und der turbulenten Dispersion entlang der Wege der Eiskristalle berechnet.

Zur Analyse des Einflusses des Flugzeugtyps auf die Kondensstreifenentwicklung und die daraus folgenden optischen Eigenschaften wird die Entwicklung von Kondensstreifen der Flugzeuge A319 und A380 in einem dreidimensionalen Gitter simuliert. Die relative Feuchte wird bei der Modellinitialisierung als konstant über den gesamten Höhenbereich angenommen. Die atmosphärischen Profile für Temperatur und Druck im Modell wurden für

beide Kondensstreifensimulationen entsprechend den bei der Beobachtung des Kondensstreifens des A319 gemessenen atmosphärischen Profilen gewählt. Zu diesem Zweck wurden neben den Beobachtungen im Kondensstreifen auch die Messdaten analysiert, die in der Umgebung des Kondensstreifens aufgezeichnet wurden. Die Modellatmosphäre ist thermisch stabil geschichtet, mit einer Brunt-Väisälä-Frequenz $N^* = 0.012 \text{ s}^{-1}$, ähnlich zum beobachteten Fall. Ein gitterbasiertes Turbulenzfeld (Mittlere Eddy-Dissipationsrate $\varepsilon^* = 6.25 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-3}$), das durch eine getrennte Grobstruktursimulation erzeugt wurde, wird auf das Modell superpositioniert um die beobachtete Luftturbulenz nachzubilden. Zum Zeitpunkt der Modellinitialisierung wird angenommen, dass die Bildung der primären Wirbel abgeschlossen ist und zwei gegenläufig rotierende Wirbelfelder werden eingefügt. Die Stärke der anfänglichen Turbulenz wird auf Basis der vom Piloten gemeldeten Flugzeugmasse und Fluggeschwindigkeit zum Zeitpunkt der Messung sowie der Spannweite des Flugzeugs gewählt.

Die Simulation wird bei einem Kondensstreifenalter von 20 s gestartet. Die anfänglichen Eiskristalle werden in Kreise um die Wirbelzentren gleichmäßig verteilt. Die vom Flugzeug emittierte Wassermenge stellt bei der Initialisierung den Eiswassergehalt der anfänglichen Eiskristalle im Kondensstreifen dar. Die anfängliche Anzahl der Eiskristalle N_0 pro Meter Flugstrecke wird aus den für die Flugzeugtypen geltenden Rußanzahlemissionsindizes EI_{soot} abgeschätzt. $EI_{soot} = 0.323 \times 10^{15} \text{ (kg}^{-1} \text{ Treibstoff)}$ und $EI_{soot} = 0.236 \times 10^{15} \text{ (kg}^{-1} \text{ Treibstoff)}$ werden für die Flugzeuge A319 und A380 gewählt. Dies entspricht der repräsentativen Abschätzung für mittlere und große Flugzeuge (Eyers et al., 2004, Tabelle 31). Wie die Beobachtungen nahelegen, können die anfänglichen Eiskristallanzahlen möglicherweise stark von den über die modellierten Rußemissionsindizes abgeschätzten Werten abweichen (Schumann et al., 2013). Wenn die anfängliche Eiskristallanzahl höher wäre, würden sich mehr Partikel mit kleinerem mittlerem Radius bilden, da sich der gesamte Eiswassergehalt aufgrund unveränderter Wassermissionen des Flugzeugs und unveränderter atmosphärischer Wasserübersättigung auf mehr Partikel verteilen würde. Das würde zu anfänglich größerer Extinktion und optischer Tiefe des Kondensstreifens führen, da die Partikeloberfläche zunehmen würde. Allerdings würden mit dem Altern des Kondensstreifens verhältnismäßig mehr Partikel sublimieren, speziell im primären Wirbel, so dass die Extinktion schneller abnehmen würde. Der Nettoeffekt der Änderung auf die optischen Eigenschaften hängt somit stark von den atmosphärischen Bedingungen ab.

Die Entwicklung der Kondensstreifen der Flugzeuge A319 und A380 mit dem EULAG-LCM Modell (Sölch und Kärcher, 2010) wird mit den atmosphärischen Hintergrundparametern in Tabelle 6.3 initialisiert. Wie bereits erwähnt, müssen die beobachteten Kondensstreifen eine Eisübersättigung erfahren haben, da die beobachteten großen Eiswassergehalte sonst nicht zu erklären wären. Um dies im Modell zu berücksichtigen, wurde der Modelllauf zwei Mal durchgeführt, mit Hintergrundfeuchten von 97% bzw. 103%, was am oberen Ende des Fehlerbereichs der Messungen liegt. In den Fällen mit $RHI=103\%$ wurden weitergehende Analysen der Modellergebnisse durchgeführt, um die mittlere horizontale und vertikale Kondensstreifenausdehnung und den Anteil der überlebenden Eiskristallanteile zu bestimmen.

Um eine Vergleichbarkeit der Modellergebnisse mit den Messungen zu ermöglichen, wurden im Modell entlang simulierter Flugwege die errechneten Eiskristallgrößenverteilungen gemittelt. Die Flugwege zufällig gewählt und als horizontale Linien durch das Modellgitter gelegt. Die virtuellen Flugwege, bei denen keine Kondensstreifenpartikel aufgezeichnet wurden, wurden von der Analyse ausgeschlossen. Insgesamt wurden für die Analyse der Kondensstreifen von A319 und A380 16300 bzw. 19700 gemittelte Partikelgrößenverteilungen aufgezeichnet.

Tabelle 6.3: Eingangparameter für das EULAG-LCM Modell und Modellergebnisse. Extinktionskoeffizient β , optische Tiefe τ , effektiver Durchmesser D_{eff} , Partikelanzahldichte n_{ice} und der Eiskristallüberlebensfaktor f_S werden mit dem EULAG-LCM Modell für Bedingungen, die so ähnlich wie möglich zu den Beobachtungen sind, berechnet. Die Ergebnisse für Umgebungsfeuchten mit $RHI = 97\%$ bzw. 103% sind gegenübergestellt. Die Werte für NO_y werden unter der Annahme von NO_y als passivem Tracer berechnet. Initiale NO_y -Werte werden mit Hilfe der Emissionsindizes EI_{NO_x} (Tabelle 6.1) berechnet, unter der Annahme, dass alles anfängliche NO_y beim Kondensstreifenalter von 20 s in den Wirbeln gefangen ist.

	Einheit	A319	A319	A380	A380
<i>RHI</i>	%	97	103	97	103
Druck	mbar	241	241	241	241
Temperatur	K	217	217	217	217
Kondensstreifenalter	s	100	100	100	100
<i>EI_{soot}</i>	10^{14} kg^{-1}	3.23	3.23	2.36	2.36
NO_y	nmol mol^{-1}	11.4	11.4	20	20
<i>IWC</i>	mg m^{-3}	1.1	1.593	1.4	1.92
Eispartikelanzahldichte n_{ice}	cm^{-3}	92	217	166	372
Effektivdurchmesser D_{eff}	μm	3.82	3.58	3.42	3.26
Vertikale Ausdehnung H	m	--	54.1	--	60.1
Horizontale Ausdehnung B_C	m	--	36.9	--	86.7
Optische Tiefe τ		--	0.09	--	0.16
Mittlere Extinktion β	km^{-1}	1.3	1.7	1.7	2.4
Überlebensfaktor f_S (100 s)		--	0.72	--	0.69

6.4.2 Entwicklung der Kondensstreifen unter identischen meteorologischen Bedingungen

Die mittlere Partikelgrößenverteilung und die Verteilung der Querschnittsflächen, die für den A319/A380 bei $RHI=97\%$ aufgezeichnet wurden, sind in Abbildung 6.11 (a und b) zu sehen. Die Ergebnisse der simulierten Partikelanzahlkonzentrationen für Partikel $> 0.5 \mu\text{m}$ und die Effektivdurchmesser der Partikelverteilungen sind in Tabelle 6.3 angegeben. In Abbildung 6.11 ist zusätzlich die gemessene Größen- und Querschnittsflächenverteilung des A319 zum Vergleich gezeigt. In den Beobachtungen und im Modell ist gleichermaßen ein Anstieg der Eiskristallanzahldichten bei schwereren Flugzeugen zu beobachten, bei ähnlichen Verläufen der Partikelgrößenverteilungen. Die berechneten Effektivdurchmesser der Größenverteilungen im Modell sind etwas kleiner als in den Beobachtungen. Bei großen Partikeldurchmessern ($D > 10 \mu\text{m}$) unterscheiden sich die simulierten Partikelanzahldichten signifikant von den Beobachtungen. Diese Abweichung kann nicht durch die möglichen Unterschiede in der RHI zwischen Modell und Beobachtung erklärt werden, da bei höherer RHI in erster Linie niedrigere Partikelverluste nach der Kondensstreifenbildung auftreten (Jeßberger et al., 2013).

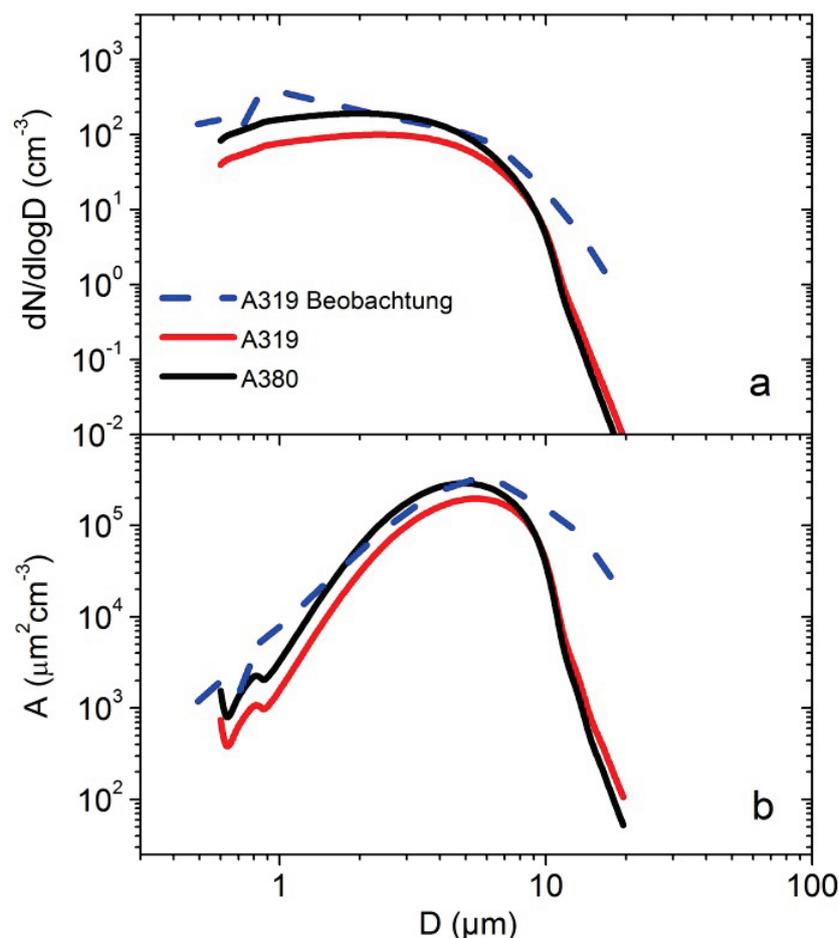


Abbildung 6.11: Durchschnittliche Partikelgrößen- und Querschnittsflächenverteilung für Kondensstreifen der Flugzeuge A319 (rot) und A380 (schwarz), berechnet mit EULAG-LCM für RHI 97%. Die gestrichelte blaue Linie deutet die gemessenen Verteilungen des A319 an. Die Partikelgrößenverteilung hat einen ähnlichen Verlauf wie in den Beobachtungen. Für große Partikel $D > 10 \mu\text{m}$ ergeben sich signifikante Unterschiede, die absoluten Anzahlkonzentrationen in den Messungen höher. Die optischen Eigenschaften in den modellierten Kondensstreifen werden von Partikeln mit Durchmessern um $D \approx 6 \mu\text{m}$ maßgeblich bestimmt.

Die Ausbildung eines deutlich sichtbaren sekundären Flugzeugnachlaufs ist speziell beim A380 in den Beobachtungen deutlich stärker ausgeprägt als in den Simulationen. Während bei den Beobachtungen ein signifikanter Anteil der Eispartikel im sekundären Nachlauf gefunden wird (siehe Abbildung 6.7), ist bei der Modellierung des Kondensstreifens des A380 bei einem Alter von 100 s der sekundäre Nachlauf nicht ausgeprägt. Es kann ausgeschlossen werden, dass die Partikel sublimiert sind, da in der Simulation bei einer atmosphärischen Hintergrundfeuchte von 103% in den meisten Modellregionen Übersättigung vorherrschte. Möglicherweise wurde ein Teil der vom Flugzeug emittierten Eispartikel nicht in den primären Nachlauf eingemischt, speziell bei Flugzeugen mit vier Triebwerken. Weiterhin wird die Ausmischung von Partikeln aus den Wirbeln möglicherweise im Modell EULAG-LCM deutlich unterschätzt. Auch können die kleinen Unterschiede zwischen atmosphärischen Bedingungen zu einer Änderung der Wirbeldynamik und einer daraus folgenden verstärkten Durchmischung führen. Beim Kondensstreifen des A319 werden im Vergleich zum A380 größere Anteile der Eispartikel aus den primären Wirbeln ausgemischt. Aufgrund des niedrigeren Flugzeuggewichts und der kleineren Spannweite ist der Zerfall der Wirbel beim A319 bei einem Kondensstreifenalter von 100 s schon weiter fortgeschritten. Der Zerfall des Wirbels führt zur Ausmischung der aufgewärmten Luft, die daraufhin bis zur ursprünglichen Flughöhe wieder aufsteigt und sich mit der Umgebung durchmischte. Die optische Tiefe-Verteilung hängt linear von der mittleren vertikalen Ausdehnung des Kondensstreifens ab, die wiederum von der Ausbildung und den Ausmaßen eines sekundären Nachlaufs abhängt.

Durchschnittlich werden Extinktionen von 1.4 km^{-1} (3.4 km^{-1}) für den Flugzeugtyp A319 und 1.7 km^{-1} (2.6 km^{-1}) für den Flugzeugtyp A380 bei initialer *RHI* von 97 (103)% berechnet. Die in den Modellen abgeleiteten Werte der Extinktion sind in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Die Extinktion für den A380 nimmt gegenüber dem A319 bei der Erhöhung der atmosphärischen Feuchte relativ ab, weil die Partikel im primären Nachlauf schneller sublimieren als im sekundären Nachlauf, in dem Partikelwachstum bei Übersättigung vorliegt. Der Aspekt des Partikelwachstums ist beim A319 aufgrund der stärkeren Entwicklung des sekundären Nachlaufs ausgeprägter. Für *RHI* = 103% wird die optische Tiefe direkt aus dem Modellgitter heraus, unter Verwendung der berechneten Abmessungen des Kondensstreifens, abgeleitet. Die optische Tiefe beträgt 0.09 für den A319 und 0.16 für den A380 und wächst somit für größere Flugzeuge noch immer signifikant an, allerdings auf deutlich niedrigerem Niveau als in den Beobachtungen. Der Unterschied ist beim A380 deutlich größer als beim A319, da hier die großen Partikel deutlicher unterrepräsentiert sind (Abbildung 6.11) und der sekundäre Nachlauf schwächer ausgeprägt ist.

6.4.3 Das parametrisierte Kondensstreifenmodell CoCiP

Die Beobachtungen wurden außerdem mit dem Kondensstreifen- und Kondensstreifenzirrus-Modell CoCiP verglichen. Dem Modell CoCiP liegt ein Eis-Zirrus-Modell zugrunde, das die optischen Eigenschaften eines Kondensstreifens mit gewissen Vereinfachungen analytisch berechnet. Die bei der Verwendung dieses einfachen analytischen Modells erzielten Ergebnisse werden mit den Beobachtungen und den Simulationen des EULAG-LCM Modells verglichen.

Die zur Analyse im Modell verwendeten Eingangsparameter sind entsprechend der in Tabelle 6.1 gelisteten beobachteten Parameter gewählt. Unter Verwendung von beobachteter relativer Feuchte und Stickoxidmessungen zur Abschätzung der Verdünnung werden in der Analyse Ergebnisse für Eiswassergehalt IWC und effektiven Partikeldurchmesser D_{eff} erwartet, die vergleichbar mit den Beobachtungsdaten in Tabelle 6.2 sind.

Die Modellergebnisse hängen kritisch von der abgeschätzten Verdünnung N ab. Der Verdünnungsfaktor N , der durch Interpolation früherer Messungen bestimmt wird, kann mittels $N = 7000 (t / 1s)^{0.8}$ (Gleichung 2.2) für ein gegebenes Abgasfahnenalter t berechnet werden. In den beobachteten Fällen beträgt er 0.30×10^6 für A319 und A380, und 0.24×10^6 beim jüngeren Kondensstreifen des A340 für die angegebenen Kondensstreifenalter. Die Unsicherheit dieser Interpolation ist in etwa ein Faktor 3 (Schumann et al., 1998). Die gemessenen NO_y -Werte deuten auf deutlich größere Verdünnungswerte von 1.33×10^6 , 1.40×10^6 und 1.94×10^6 für A319, A340 und A380 hin. Bei höheren Verdünnungswerten sind geringere Partikelanzahlkonzentrationen als gemessen zu erwarten. Die hierbei beobachtete Diskrepanz war Ausgangspunkt der Studie (Schumann et al., 2013).

Für die beste Konsistenz mit den Eiskristallanzahldichten wurden die Ergebnisse (Tabelle 6.4) für kleine Verdünnungsfaktoren berechnet, was fünfmal höhere NO_y -Konzentrationen als gemessen implizieren würde. Allerdings überlebt der Kondensstreifen trotz der um einen Faktor 5 erhöhten Triebwerksemissionen bei einer Modellinitialisierung mit den beobachteten untersättigten Bedingungen (RHI von 91% bis 94%) keine 100 s, sondern sublimiert zuvor vollständig. Höhere Feuchtwerte werden benötigt, damit die Ergebnisse zwischen Modell und dem in Videos klar sichtbaren Kondensstreifen konsistent werden.

Tabelle 6.4: Eingangsparameter für das CoCiP Modell und Modellergebnisse, analog zu Tabelle 6.3.

	Einheit	A319	A319	A380	A380
Relative Feuchte RHI	%	97	103	97	103
Rußemissionsindex EI_{soot}	10^{14} kg^{-1}	3.23	3.23	2.36	2.36
Reaktive Stickoxide NO_y	nmol mol^{-1}	21.5	21.5	33.5	33.5
Eiswassergehalt IWC	mg m^{-3}	1.2	2.3	0.6	1.8
Eispartikelanzahldichte n_{ice}	cm^{-3}	234	234	117	117
Effektivdurchmesser D_{eff}	μm	2.8	3.4	2.8	4
Vertikale Ausdehnung H	m	28	28	128	128
Horizontale Ausdehnung B_C	m	53.6	53.6	123.3	123.3
Optische Tiefe τ		0.04	0.06	0.09	0.19
Mittlere Extinktion β	km^{-1}	1.4	2.1	0.70	1.5

Das CoCiP Modell mit kleinen Verdünnungswerten wurde deshalb ebenfalls mit den im EULAG-LCM verwendeten Feuchtwerten ($RHI = 97$ bzw. 103%) initialisiert (Tabelle 6.4). Beide Modelle berechnen auch für eine leichte Untersättigung ($RHI = 97\%$) einen klar sichtbaren Kondensstreifen. Die berechneten Eiskristallanzahldichten und effektiven Durchmesser der Partikelverteilungen sind ähnlich. Die NO_y -Konzentrationen sind im EULAG-LCM Modell kleiner als bei CoCiP, was auf größere Verdünnungsfaktoren hindeutet. Die Eiskristallanzahldichten in EULAG-LCM bei der Simulation des Kondensstreifens des A380 sind höher als beim analytischen Modell. Beim A319 sind die Eiskristallanzahldichten bei EULAG-LCM geringer als beim Parametermodell. Möglicherweise ist im Fall des A319 die Verdünnung des analytischen Modells relativ zu den Annahmen beim A380 geringer gewählt. Die vertikale Ausdehnung bei EULAG-LCM ist kleiner aufgrund der begrenzten Ausbildung des sekundären Nachlaufs, speziell beim A380. Die verdünnungsbedingte vertikale Ausdehnung im Parametermodell ist etwas höher. Die berechneten Werte der Extinktion und optischen Tiefe stimmen zwischen den Modellen gut überein.

6.5 Herleitung der Abhängigkeit der totalen Extinktion vom Treibstoffverbrauch

Basierend auf den Beobachtungen stellt sich die Frage, ob sich der Einfluss des Flugzeugtyps auf die Eigenschaften von Kondensstreifen analytisch parametrisieren lässt. Durch die Beobachtungen lässt sich eine Abhängigkeit der optischen Eigenschaften der Kondensstreifen vom Treibstoffverbrauch des Flugzeugs erkennen, der bei schwereren Flugzeugen typischerweise höher ist. Eine Variable, die die optischen Eigenschaften eines Kondensstreifens über den gesamten Kondensstreifenquerschnitt integriert darstellt, ist die totale Extinktion EA (Extinktion \times Kondensstreifenquerschnittsfläche). Der theoretische Zusammenhang zwischen totaler Extinktion, Treibstoffverbrauch und weiteren Einflüssen von Flugzeugtyp und Meteorologie wurde in enger Zusammenarbeit mit Prof. Ulrich Schumann abgeleitet und in Jeßberger et al. (2013) veröffentlicht. Als Grundlage der Betrachtung dient das analytisch basierte Eis-Zirrus-Modell, das auch in das Kondensstreifen- und Zirrusmodell CoCiP integriert ist (Schumann, 2012).

Zur analytischen Betrachtung wurde eine Reihe von vereinfachenden Annahmen getroffen. Die Kondensstreifeneigenschaften sind uniform über einen effektiven Kondensstreifenquerschnitt A_c verteilt. Alle ablaufenden Prozesse sind isobar und Temperaturänderungen der Luftmassen durch Phasenänderungen sind vernachlässigbar. Die Feuchte q in Kondensstreifen ist bei Eissättigung $q/q_{sat} = 1$.

Die totale Extinktion EA ergibt sich zu

$$EA = B_c \tau = A_c \beta \tag{6.1}$$

mit der Kondensstreifenbreite B_c , der optischen Tiefe τ und dem Extinktionskoeffizienten β . Bei schwacher Windscherung ist die Breite B_c des Kondensstreifens in der Größenordnung von $(\pi/2) s$, wobei s für die Spannweite des Flugzeugs steht, in Übereinstimmung mit Misaka

et al. (2012). Die Querschnittsfläche des Kondensstreifens A_c lässt sich aus der vertikalen Kondensstreifenausdehnung H und B_c berechnen:

$$A_c = B_c H \quad (6.2)$$

Die Querschnittsfläche des Kondensstreifens kann direkt über den in Gleichung (2.2) eingeführten Verdünnungsfaktor N (Schumann et al., 1998) berechnet werden:

$$A_c = N m_F \rho^{-1} \quad (6.3)$$

mit der Dichte der Luft ρ und dem Kerosinverbrauch m_F in kg km^{-1} . Weiterhin lässt sich der Extinktionskoeffizient β berechnen als:

$$\beta = 3 Q_{ext} IWC / (4 \rho_{ice} r_{eff}) \quad (6.4)$$

mit $Q_{ext} = 2$ als Extinktionseffizienz, dem Eiswassergehalt IWC , der Eisdichte ρ_{ice} (917 kg m^{-3}) und dem Effektivradius der Eispartikelgrößenverteilung r_{eff} . Alternativ wäre auch die Verwendung einer größenabhängigen Extinktionseffizienz Q_{ext} möglich. Der Eiswassergehalt IWC im Kondensstreifen setzt sich zusammen aus vom Flugzeug emittiertem Wasserdampf und eingemischtem atmosphärischen Wasserdampf:

$$IWC = EI_{H_2O} m_F / A_c + \rho (q_0 - q_{sat}) \quad (6.5)$$

mit dem Wasserdampfemissionsindex für Kerosin $EI_{H_2O} = 1.23$, q als absoluter Feuchte oder Wasserdampfmischungsverhältnis in kg kg^{-1} und q_0 als Umgebungsfeuchte in kg kg^{-1} . Das Wasserdampfmischungsverhältnis bei Eisübersättigung, $q_{sat} = (M_{H_2O}/M_{air}) p_{ice}(T)/p$, ist eine Funktion von p , dem Umgebungsdruck in Pa, $p_{ice}(T)$ als Sättigungsdampfdruck bezogen auf Eis, von T , der Temperatur der Umgebungsluft in K, und von dem molaren Massenverhältnis zwischen Wasser und Luft von $M_{H_2O}/M_{air} = 0.622$.

Der Effektivradius r_{eff} unterscheidet sich vom volumengemittelten Radius r_{vol} durch den Faktor C , durch den die Form der Eispartikelverteilung einfließt (Schumann et al., 2011):

$$r_{eff} = r_{vol} / C \quad (6.6)$$

Der Wert C variiert typischerweise zwischen 0.6 und 1. r_{vol} lässt sich bei Kenntnis des Eiswassergehalts berechnen durch

$$r_{vol} = [IWC / (\rho_{ice} N_{ice} \pi 4/3)]^{1/3} \quad (6.7)$$

mit der Eiskristallanzahl pro Flugstrecke N_{ice} . Im Modell wird weiterhin angenommen, dass sich durch jedes emittierte Rußpartikel ein Eispartikel bildet. Die Eiskristallanzahl ist somit direkt proportional zur Rußemission:

$$N_{ice} = f_s EI_{soot} m_F \quad (6.8)$$

Der Überlebensfaktor f_s ist der Anteil der nicht sublimierten Eispartikel. Durch ihn werden Partikelverluste beim Absinken des Vortex berücksichtigt.

Letztendlich kann man obige Gleichungen ineinander einsetzen, um eine Abhängigkeit der totalen Extinktion EA von flugzeugabhängigen und meteorologischen Parametern zu erhalten:

$$EA = (9\pi/16)^{1/3} C Q_{ext} m_F [f_s EI_{soot}]^{1/3} \{ [EI_{H_2O} + (RHI-1) N M_{H_2O} p_s(T) / (M_{air} p)] \rho_{ice}^{-1} \}^{2/3} \quad (6.9)$$

für gegebenes $RHI = q/q_{sat}$.

$EA = A_c \beta$ skaliert somit linear linear mit dem Treibstoffverbrauch pro Flugstrecke m_F und mit den optischen Parametern $C Q_{ext}$ der Kondensstreifenpartikel. Der Einfluss des Flugzeugs wird im zweiten Teilausdruck $m_F [f_s EI_{soot}]^{1/3}$ deutlich. EA skaliert mit der dritten Wurzel der initialen Eispartikeldichte, die über den Rußanzahlemissionsindex des Flugzeugtriebwerks und den Überlebensfaktor f_s bestimmt wird. EA skaliert weiterhin mit der 2/3-Wurzel des Ausdrucks des auf den Kerosinverbrauch normalisierten Eiswassergehalts im Flugzeugnachlauf pro Flugdistanz, zusammengesetzt aus den Flugzeugemissionen (EI_{H_2O}) und atmosphärisch eingemischtem Wasser ($RHI-1$). Der atmosphärisch eingemischte Anteil am Eiswassergehalt ist linear abhängig vom Verdünnungsfaktor N in eisübersättigter Luft, der ($RHI-1$), der Temperatur T (aufgrund des Sättigungsdampfdrucks $p_s(T)$) und dem höhenabhängigen inversen atmosphärischen Druck p . Die Beiträge von dem durch die Treibstoffverbrennung emittierten Wasserdampf (gemessen durch EI_{H_2O}) spielen für junge Kondensstreifen und für Kondensstreifen bei Umgebungsbedingungen nahe der Eisübersättigung eine signifikante Rolle. Für ältere Kondensstreifen mit starker Verdünnung in übersättigter Luft ergibt sich eine Abhängigkeit von EA von $(RHI-1)^{2/3}$.

Der Flugzeugeinfluss wird primär durch den Treibstoffverbrauch, den Rußpartikelemissionsindex, das Flugniveau (Umgebungsdruck), die Einflüsse des Flugzeugs auf die Verdünnung und den Einfluss der Wirbeldynamik auf den Anteil überlebender Eispartikel f_s repräsentiert. Die Meteorologie ist durch die Temperatur, die Luftfeuchte und die Umgebungsparameter beschrieben, die den Verdünnungsfaktor beeinflussen (z.B. Windscherung, thermische Schichtung, atmosphärische Turbulenz). Wolkenphysikalische Parameter sind wichtig für die optischen Größen C , Q_{ext} und den Überlebensfaktor f_s .

6.6 Messung der totalen Extinktion EA

Die beobachteten optischen und mikrophysikalischen Eigenschaften der drei jungen Kondensstreifen sind im Bereich früherer Beobachtungen. Lidarmessungen durch Sussmann und Gierens (2001) berichten von einer maximalen optischen Tiefe $\tau = 0.26$ in einem 5 min alten Kondensstreifen, produziert durch das Forschungsflugzeug Falcon bei einer relativen Feuchte von $RHI=111\%$, was im Bereich der beobachteten optischen Tiefe des etwas größeren Flugzeugs A319 ist. Die gemessenen Extinktionskoeffizienten in den Kondensstreifen sind etwa um einen Faktor 4 höher als die bei Febvre et al. (2009) hinter einem kleineren Embraer-170 Flugzeug bei gleichen Kondensstreifenaltern gemessenen Werten. Eine maximale Eispartikelkonzentration von $420/580/540 \text{ cm}^{-3}$ wurde in den 2 min alten Kondensstreifen der A319/A340/A380 beobachtet, was etwas geringer ist als die Messungen

bei Altern von 1 min in einem Kondensstreifen einer B757 (Baumgardner und Gandrud, 1998). Dies kann eine stärkere Verdünnung erklären. Die Eispartikelanzahldichten der 3 Messungen stimmen gut mit den Anzahldichten von mehreren 100 cm^{-3} bei D_{eff} zwischen $4 \mu\text{m}$ und $8 \mu\text{m}$ in den Schröder et al. (2000) beobachteten Kondensstreifen mit Altern kleiner 3 min überein. Um die optischen Eigenschaften auf die Flugstrecke normieren zu können, wird die über einen ellipsoidalen Kondensstreifenquerschnitt integrierte Extinktion betrachtet (Ergebnisse siehe Tabelle 6.5). Die maximale vertikale Halbachse wird hierbei aus dem P2P Modell (Holzäpfel, 2006) abgeleitet, die Kondensstreifenbreite nach Misaka et al. (2012) (ihre Abbildung 23). Misaka et al. (2012) führen Grobstrukturrechnungen durch, um die Entwicklung der vertikalen und horizontalen Ausdehnung von Kondensstreifen unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen durchzuführen. Bei typischer thermischer Schichtung und schwacher atmosphärischer Turbulenz, wie durch ihre Simulationsfälle 1 – 3 dargestellt, dehnt sich ein passiver Tracer in den ersten Minuten zeitunabhängig auf eine Breite von $1.9 b_0$ aus, mit b_0 als anfänglichem Wirbelabstand. Unter der Annahme aerodynamisch günstiger elliptischer Auftriebsverteilung kann b_0 als $\pi/4$ mal der Flugzeugspannweite abgeschätzt werden. Die Breite der Abgasfahne ist etwa $(\pi/2) s$, wie sie im Parametermodell verwendet wird.

Tabelle 6.5: Gezeigt sind für die 3 verschiedenen Flugzeuge die für die vertikale Kondensstreifenausdehnung H und Kondensstreifenbreite B_C integrierten Kondensstreifeigenschaften, die Eispartikelanzahl pro Flugmeter N_{ice} , totale Extinktion EA und Treibstoffverbrauch m_F pro Flugkilometer.

Flugzeugtyp	H (m)	B_c (m)	N_{ice} (m^{-1})	m_F (kg km^{-1})	$EA (\beta \times A_P)$ (m)
A319-111	120	51	7.73×10^{11}	2.2	10
A340-311	220	90	2.58×10^{12}	6.4	39
A380-841	290	119	6.39×10^{12}	15.9	88

In den 2 Minuten alten Kondensstreifen bei Umgebungsbedingungen nahe der Eisübersättigung zeigt sich ein interessanter Zusammenhang: Die totale Extinktion EA , das heißt, die Extinktion über den Kondensstreifenquerschnitt integriert, zeigt eine lineare Abhängigkeit vom Treibstoffverbrauch pro Flugstrecke (Abbildung 6.12).

Die aus den Beobachtungen abgeleiteten Werte für EA , aufgetragen gegen den Verbrauch pro km m_F , lassen sich durch eine Ursprungsgerade mit einer Steigung von $5.6 \text{ (m km kg}^{-1}\text{)}$ auf einem Korrelationsniveau mit $R^2 = 0.989$ (Standardfehler 0.41) fiten (Tabelle 6.5). Diese lineare Abhängigkeit ist konsistent mit der aus dem Parametermodell abgeleiteten Theorie (Gleichung 6.9). Zur Bestätigung der Beobachtungen wurde die Extinktion, die aus der PN berechnet wurde, zusätzlich zur aus der FSSP-300 abgeleiteten Extinktion dargestellt. Die Absolutwerte der PN sind etwas kleiner. Dies lässt sich durch die Annahme sphärischer Partikel, die bei der FSSP-300 in der Datenanalyse verwendet wird, erklären. Ein gewisses Partikelwachstum, gefolgt von der Aspherizität der Eispartikel, ist beim Altern der Kondensstreifen zu erwarten. Um die Vergleichbarkeit zwischen den Messungen zu

gewährleisten, wurde für die ähnlich alten Kondensstreifen die gleiche Grundannahme gewählt, auch wenn im Detail Unterschiede möglich sind. Die Unterschiede zwischen FSSP-300 und PN sind jedoch klein und innerhalb der Messgenauigkeit der Instrumente.

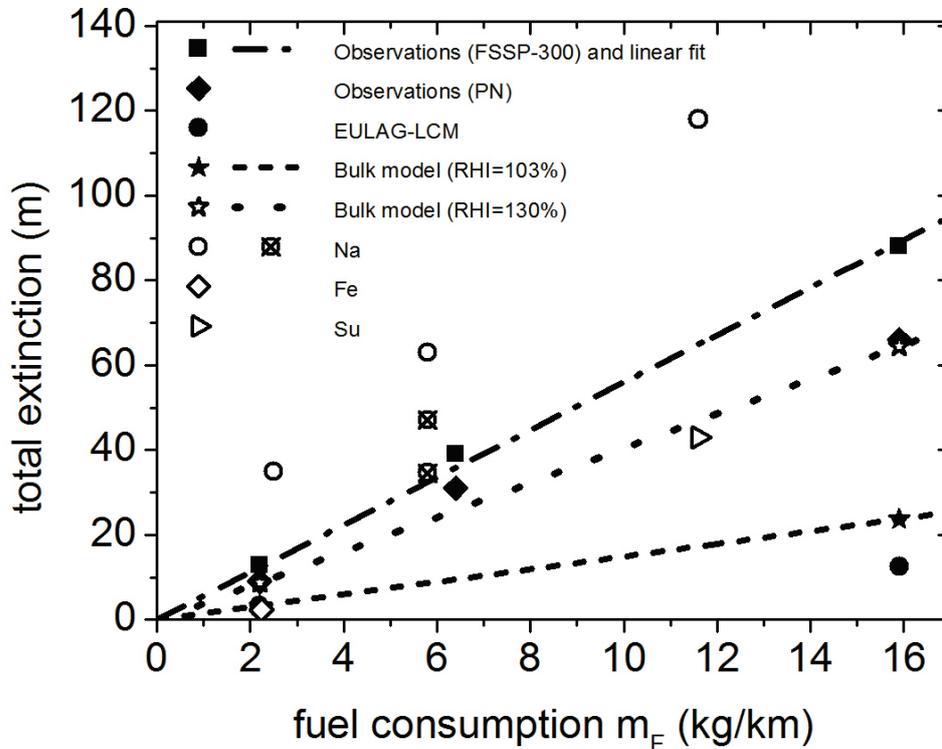


Abbildung 6.12: Totale Extinktion (Extinktion mal Kondensstreifenquerschnittsfläche) gegen den Kerosinverbrauch pro km Flugweg des kondensstreifenproduzierenden Flugzeugs aufgetragen. Die Beobachtungen in (Jeßberger et al., 2013) sind als Quadrate gezeigt, Modellergebnisse für EULAG-LCM durch Kreissymbole. Ein linearer Fit mit einer Steigung von $5.6 \text{ m}(\text{kg}/\text{km})^{-1}$ (Punkt-Strich-Linie) ist an die Beobachtungen angefügt. Die aus dem PN abgeleiteten Werte für die totale Extinktion sind durch die Rautensymbole gezeigt. Die Ergebnisse des Parametermodells sind durch die gestrichelte (gepunktete) Gerade durch die errechneten Ergebnisse (Sternsymbole) für angenommene Feuchten von $RHI=103\%$ (130%) dargestellt. Zum Vergleich werden Modellergebnisse von Naiman et al. (2011) (Abbildung 16) durch die leeren Kreissymbole gezeigt (Na). Das Kondensstreifenalter hier liegt bei etwa 100 s, Umgebungsfeuchten bei 130% (leere Kreise) und 110% bzw. 120% (durchgekennzeichnete Kreise), mit dem niedrigeren Wert für $RHI=110\%$. Lidarbeobachtungen eines 50 s alten Kondensstreifens einer Boeing B747 sind durch das leere Dreiecksymbol dargestellt (Su) (Sussmann und Gierens, 1999). Zusätzlich sind die Werte der totalen Extinktion, die aus den in-situ Messungen von Febvre et al. (2009) in jungen Kondensstreifen abgeleitet werden, durch leere Diamantensymbole dargestellt (Fe).

In die Abbildung sind zum Vergleich bereits publizierte Werte von Sussmann (1999) und Febvre et al. (2009) eingetragen. Sussmann (1999) beobachten den 50 s alten Kondensstreifen eines Flugzeugs vom Typ B747-400 (Masse 345 Mg) mit einem Lidarinstrument. RHI ist hierbei nicht bekannt, aber eisübersättigte Bedingungen sind wahrscheinlich, da im sekundären Nachlauf ein Partikelwachstum beobachtet wurde. Die totale Extinktion, die daraus abgeleitet werden kann, basiert auf einer abgeschätzten optischen Tiefe von 0.45 (ihre Abbildung 8) und einer Kondensstreifenbreite von 96 m, berechnet analog zu den

Berechnungen in dieser Studie, und liegt wohl auch aufgrund des geringeren Kondensstreifenalters etwas unter unseren Beobachtungen. Die Beobachtungen von Febvre et al. (2009), mit einer abgeschätzten Breite von 50 m und vertikalen Ausdehnung von 120 m, liegen im Bereich der Ergebnisse der Simulationen mit dem EULAG-LCM Modell, sind aber deutlich kleiner als unsere Beobachtungswerte des Airbus A319. Die atmosphärischen Bedingungen und Flugzeugeigenschaften zwischen den Studien variieren jedoch stark.

Die für die Messbedingungen ($RHI=103\%$) erwartete theoretische lineare Abhängigkeit ist ebenfalls durch die gestrichelte Linie dargestellt. Diese Abhängigkeit entspricht dem Rechenergebnis von CoCiP. Die absoluten Werte sind, wie bereits diskutiert, kleiner als in den Beobachtungen. Zusätzlich ist durch die gepunktete Linie der Zusammenhang im Parametermodell unter der Annahme dargestellt, dass $RHI = 130\%$ beträgt. (Naiman et al., 2011) berechnen eine optische Tiefe und eine Kondensstreifenbreite für verschiedene Kerosinverbräuche bei 130% RHI mit einem angenommenen Rußanzahlemissionsindex von 10^{15} kg^{-1} , und variieren zusätzlich bei festem Kerosinverbrauch die relative Feuchte RHI (110%, 120%, 130%). Die berechneten Kondensstreifenbreiten waren 80/100/60/80/80 m, die sich ergebenden optischen Tiefen 1.0/1.5/0.75/0.55/0.75 für ihre Simulationsfälle E/F/G/M/L (ihre Abbildung 16). Die totale Extinktion für diese Grafik wurde analog zur Vorgehensweise in dieser Studie über die Annahme eines ellipsoidalen Kondensstreifenquerschnitts berechnet und eingezeichnet. Die Simulationen zeigen ebenfalls eine lineare Abhängigkeit von EA vom Kerosinverbrauch. Bei 110% RHI sind die Simulationsergebnisse im Bereich unserer Beobachtungen. Bei $RHI = 130\%$ sind die Absolutwerte deutlich höher aufgrund der höheren Umgebungsfeuchte und der höheren Emissionen.

6.7 Diskussion

Eine Abhängigkeit der Kondensstreifeneigenschaften vom Flugzeugtyp wurde bereits in Modellstudien abgeleitet (Lewellen und Lewellen, 2001; Unterstrasser und Gierens, 2010; Naiman et al., 2011). Sussmann und Gierens (2001) verwenden Modellergebnisse gekoppelt mit Lidarbeobachtungen, um die Auswirkung der Anzahl der Triebwerke auf die Kondensstreifenbildung zu untersuchen.

In dieser Studie wurden Beobachtungen mit modernen in-situ-Instrumenten in Kombination mit zwei unabhängigen Kondensstreifenmodellen, dem EULAG-LCM Modell (Sölch und Kärcher, 2010) und dem CoCiP Modell (Schumann, 2012) verwendet, um die Abhängigkeit der Kondensstreifeneigenschaften von Flugzeuggröße, Gewicht und Kerosinverbrauch zu untersuchen. In den Modellen werden die atmosphärischen Anfangsbedingungen konstant gehalten, während die flugzeugabhängigen Parameter wie Spannweite, Gewicht, Geschwindigkeit, Kerosinverbrauch und Rußanzahlemissionsindex variiert werden. Die beobachtete Erhöhung der Eiskristallanzahlen und der optischen Tiefen mit höherem Flugzeuggewicht wird durch die Ergebnisse des EULAG-LCM Modells bestätigt, die Details hängen jedoch wie erwartet stark von der Umgebungsfeuchte ab. Das Parametermodell berechnet auch einen Anstieg der optischen Tiefe mit steigendem Flugzeuggewicht. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass weder in den Beobachtungen noch in den Modellen eine

signifikante Abhängigkeit des durchschnittlichen Partikeldurchmessers vom Flugzeugtyp zu sehen ist.

Beide Modelle unterschätzen die Eiskristallanzahldichten im sekundären Nachlauf, außerhalb der primären Wirbel, was besonders beim A380 beim Alter von 2 min deutlich wird. Dies ist möglicherweise ein Effekt der komplexen turbulenten Mischungsprozesse, die nur schwierig in Modellen darzustellen sind. Es ist weiterhin möglich, dass speziell bei Flugzeugen mit vier Triebwerken nicht alle anfänglich gebildeten Eispartikel in die primären Wirbel eingemischt werden. Auch sind Rußanzahlemissionsindex und die daraus resultierende Anzahl anfänglicher Eispartikel ein grober Schätzwert. Größere Anfangskonzentrationen, die zu höheren Eiskristallkonzentrationen auch im späteren Kondensstreifen führen, sind möglich. Zusätzlich gibt es eine Diskrepanz bezüglich des Vorhandenseins großer ($D > 10\mu\text{m}$) Eispartikel zwischen den Beobachtungen und dem EULAG-LCM Modell. Möglicherweise stellt die Größenverteilung der Eispartikel, die beim Start der Simulation bei einem Kondensstreifenalter von 20 s angenommen wird, die tatsächliche initiale Eiskristallverteilung nur unzureichend dar. Auch eine Verfälschung der Messung durch eine falsche Größeneinteilung kleiner Eispartikel oder die simultane Messung von zwei Eispartikeln, die zu einem Überschätzen der Größe führt, ist nicht auszuschließen. Die Eispartikel, die größer als $13\mu\text{m}$ sind, tragen allerdings mit weniger als 5% zur totalen Eiskristalloberfläche bei, so dass diese Messwerte von geringer Bedeutung für die optischen Eigenschaften der Kondensstreifen sind, die von Partikeln zwischen 3 und $13\mu\text{m}$ bestimmt werden. Der dominierende Größenbereich kann allerdings von der Umgebungsfeuchte und -temperatur abhängen.

Die Abhängigkeit der Kondensstreifeneigenschaften von der relativen Feuchte RHI ist in beiden Modellen signifikant. CoCiP zeigt ein Anwachsen der optischen Tiefe mit $(RHI-1)^{2/3}$ bei großen Verdünnungsfaktoren. Die relative Feuchte RHI wurde für die Initialisierung der Modelle gegenüber den Messungen um etwa $\sim 7\%$ erhöht, damit die Ergebnisse konsistenter mit den Beobachtungen, speziell den Eiswassergehalten, sind. Diese Änderung liegt im Bereich der Instrumentenunsicherheit der Feuchte- und Temperaturmessgeräte. Bei höheren Umgebungsfeuchten ($RHI = 110\%$ im EULAG-LCM Modell) wachsen die Eispartikel und somit auch die optischen Tiefen durch eine verstärkte Aufnahme von Wasserdampf an. Die beobachteten Anzahldichten der großen Partikel werden jedoch trotzdem nicht erreicht. Die Unterschiede bezüglich relativer Feuchte und Partikeldurchmesser können hier nicht aufgelöst werden und könnten in zukünftigen Flugzeugkampagnen weiter untersucht werden.

Die totale Extinktion ist bei Umgebungsfeuchten nahe der Eisübersättigung linear abhängig vom Treibstoffverbrauch. Die analytisch abgeleitete Formel (Gleichung 6.9) sagt eine Abhängigkeit der totalen Extinktion von $[N(RHI-1)]^{2/3}$ für große Eisübersättigungen und hohe Verdünnungen voraus, wenn der Anteil des aus Flugzeugemissionen stammenden Wassers vernachlässigbar wird. Die weitere Entwicklung des Kondensstreifens ist dann stark von der Verdünnung (Windscherung, thermischer Schichtung und atmosphärischer Turbulenz) und den atmosphärischen Feuchtefeldern abhängig. Unterschiede in den mikrophysikalischen und optischen Parametern C Q_{ext} sind zu erwarten (Schumann et al., 2011). Die

weitere Entwicklung hängt ebenfalls stark vom möglichen Sublimieren der Eispartikel, dem Überlebensfaktor f_s , ab.

Ein Vergleich der beiden Modelle zeigt, dass das Parametermodell CoCiP Ergebnisse für Extinktion und optische Tiefe in der gleichen Größenordnung wie das detailliertere, prozessorientierte EULAG-LCM Modell berechnet. Beide Modelle erzeugen einen sichtbaren Kondensstreifen, auch für Umgebungsbedingungen knapp unterhalb der Eisübersättigung ($RHI = 97\%$). Die berechneten Effektivdurchmesser der Partikelgrößenverteilungen sind ähnlich. Auch die berechneten Eiskristallanzahlkonzentrationen sind ähnlich und abhängig vom Flugzeugtyp. Die Effekte durch den Einfluss des Flugzeugtyps sind in den hier gezeigten Beobachtungen und Modellergebnissen deutlich zu sehen.

Modellrechnungen zeigen, dass flugzeugtypabhängige Einflüsse die Eigenschaften von Kondensstreifen auch auf längeren Zeitskalen beeinflussen (Unterstrasser und Sölch, 2010). Um die Beeinflussung der Klimawirkung von flugzeugtypabhängigen Eigenschaften abzuschätzen, wurde mit dem Modell CoCiP (Schumann, 2012) der globale, durch Kondensstreifen induzierte Strahlungsantrieb mit verschiedenen Modellinitialisierungen berechnet (Jeßberger et al., 2013). Als Referenzfall diente eine dreitägige Simulation mit der aktuellen Flugzeugflotte, die Variation bestand im Austausch der Flugzeugflotten durch rein aus Passagierflugzeugen der Typen A319 bzw. A380 bestehende Flugzeugflotten. Die globale Simulation mit diesem Modell zeigt eine Änderung des Strahlungsantriebs mit einem Faktor von 0.73 bzw. 2.51, wenn die globale Flugzeugflotte durch eine fiktive Flotte ersetzt wird. Die Unterschiede lassen sich auf die unterschiedlichen Flugzeugmassen und Kerosinverbräuche zurückführen. Der Unterschied, wenn die Klimawirkung auf geflogene Passagierkilometer normiert wird, ist aufgrund der höheren Sitzzahl des A380 deutlich geringer. Die Beeinflussung der Kondensstreifen ist somit nicht nur für jüngere Kondensstreifen von Bedeutung, da erst mit dem Altern der Kondensstreifen und der Umwandlung in Kondensstreifenzirren das Klima beeinflusst wird. Der globale Bedeckungsgrad sowie die durchschnittliche optische Tiefe der Kondensstreifen werden über mehrere Stunden hinweg durch die Abhängigkeit vom kondensstreifenproduzierenden Flugzeug beeinflusst.

Dies zeigt die Notwendigkeit, den Klimaeinfluss des Flugzeugtyps auf Kondensstreifen besser zu charakterisieren, um dies bei der Auswahl geeigneter Flugzeuge für Transportvorhaben berücksichtigen zu können.

Die Ergebnisse dieser Studie und der gesamten Doktorarbeit werden im abschließenden Kapitel zusammengefasst.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Weiterentwicklung von AIMS

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein lineares Quadrupol-Massenspektrometer zur flugzeuggetragenen Messung von HONO, HNO₃ und weiterer Spurengase weiterentwickelt und auf dem Forschungsflugzeug Falcon eingesetzt. Das Atmosphärische chemische Ionisations-Massenspektrometer AIMS bestimmt die Mischungsverhältnisse der nachzuweisenden Spurengase durch die Ionisation mittels SF₅⁻-Ionen und dem anschließenden Nachweis in der Massenspektrometereinheit. Die Komponenten des Instruments wurden im Rahmen dieser Arbeit in ein Falcon-Rack integriert und zugelassen. Die zur Flugzeugzulassung notwendigen besonderen Anforderungen bezüglich Gewicht, Schwerpunktlage, Stromversorgung und mechanischer Stabilität stellten bei der Implementierung in das Flugzeugrack eine spezielle Herausforderung dar.

Im Zuge dieser Arbeit wurde eine Gasentladungsenquelle neu entwickelt. Die Entladung erfolgt zwischen einer Goldnadel und einer Lochblende, durch die das zu ionisierende Vorläufergas SCF₈ bei einer angelegten Gleichspannung von mindestens 1 kV geleitet wird. Durch das Anlegen einer Zugspannung zwischen dem Einlass zur Vakuumkammer und der Ionenquelle war es möglich, die Ionenausbeute an entstehenden SF₅⁻-Ionen zu erhöhen. Die Ionenquelle arbeitete während der CONCERT2011 Kampagne über mehrere Wochen stabil, zeigt niedrige Untergrundsignale und Querempfindlichkeiten und ist somit zum Kampagneneinsatz geeignet.

Desweiteren wurde ein computergesteuertes Druckregelventil auf Basis des in Gao et al. (1999) beschriebenen Ventils entwickelt. Dabei wurde Wert auf einen minimalen Druckabfall am Ventil gelegt, um den Einfluss auf die zu messenden Spurengase zu minimieren. Wie in der übrigen Einlassleitung erfährt das Spurengas im Druckregelventil nur Wandkontakte mit reaktionsträgen PFA-Wänden. Druckschwankungen bei variablem Vordruck, wie bei Steig- und Sinkflügen üblich, mussten durch eine geeignete Steuerung kompensiert werden. Der Betrieb des Ventils wurde durch ein im Code C++ geschriebenes Steuerungsprogramm realisiert, das die begrenzten Ressourcen des in AIMS verwendeten Computers hinsichtlich Speicherplatz und Rechenleistung schont. Das Ventil wurde im Rahmen der CONCERT2011 Kampagne erfolgreich eingesetzt.

Erste erfolgreiche Messungen mit AIMS an der Atmosphärenkammer EUPHORE

Der erste Einsatz von AIMS fand bei der Messkampagne FIONA am Europäischen Photoreaktor EUPHORE in Valencia, Spanien, vom 10. – 27. Mai 2010 statt. Bei der Kampagne standen die Untersuchung von möglichen HONO-Quellen sowie die Evaluierung möglicher Interferenzen verschiedener Messprinzipien im Vordergrund. Die durchgeführten Experimente fanden vornehmlich unter Photosmogbedingungen statt. Der Emissionsindex von HONO sowie die sekundäre HONO-Produktion bei Verbrennungsprozessen wurden durch die Einleitung von Dieselabgasen in die Kammer untersucht.

Eine ausführliche Kalibration von AIMS für die Messung von HONO wurde durchgeführt und die Abhängigkeit der Messung vom Wasserdampfmischungsverhältnis wurde bei der Kalibration berücksichtigt. Weitere Interferenzen bei der HONO-Messung mit AIMS wurden im Rahmen der Kampagne nicht festgestellt. Im blinden Messvergleich wurden HONO-Konzentrationen zwischen $100 \text{ pmol mol}^{-1}$ und 25 nmol mol^{-1} bei Wasserdampfmischungsverhältnissen von $20 \text{ } \mu\text{mol mol}^{-1}$ bis über $20.000 \text{ } \mu\text{mol mol}^{-1}$ untersucht. Als Nachweisgrenze von HONO mit AIMS wurden 40 pmol mol^{-1} ($3\sigma, 1s$) für diese Kampagne bestimmt. Dabei wurden im Messvergleich direkte Emissionen und sekundär gebildetes HONO bei der Verbrennung von Dieselkraftstoffen gemessen. Aufgrund der bestehenden, unbekannteren Interferenzen verschiedener Messinstrumente wurde kein Referenzinstrument für die Kampagne benannt. Die Messwerte von AIMS wurden mit den in der Forschungsgemeinschaft etablierten Messtechniken LOPAP (Universität Wuppertal) und DOAS (CEAM, Valencia) verglichen. Im Rahmen der Messunsicherheit von $\pm 20\%$ stimmen die Messungen von AIMS gut mit den Messungen der beiden Instrumente überein. AIMS kann somit nicht nur in der Tropopausenregion, sondern bei entsprechenden Instrumenteneinstellungen auch unter Bedingungen der planetaren Grenzschicht zuverlässig HONO messen.

Erster flugzeuggetragener Einsatz von AIMS bei CONCERT2011

In Vorbereitung auf die Kampagne CONCERT2011 wurde das Instrument AIMS für den Einsatz auf dem Forschungsflugzeug Falcon optimiert. Die Kampagne fand vom 07. bis 30. September 2011 statt. 11 Flüge wurden von Oberpfaffenhofen aus in Kondensstreifen, einer Tropopausenfalte und in den Abgasfahnen der Vulkane Stromboli und Etna durchgeführt. Die neuentwickelten Komponenten von AIMS kamen dabei erstmals im Kampagnenbetrieb zu Einsatz. Das Instrument AIMS funktionierte auf allen 11 Flügen sehr gut und lieferte einen extensiven Datensatz mit Messungen von HONO, HNO_3 , HCl und SO_2 . Während SO_2 durchgehend in-flight kalibriert werden konnte, wurde die Kalibration für HNO_3 und HCl im Anschluss an die Kampagne im Labor durchgeführt. Die Neukalibration von HONO steht mangels einer HONO-produzierenden Quelle noch aus. Die Messwerte von HONO können aber über die Kalibration mit HNO_3 abgeschätzt werden. Querempfindlichkeiten für HONO und HNO_3 wurden für die unter den Messbedingungen am wahrscheinlichsten interferierenden Substanzen durch Labormessungen ausgeschlossen. Aufgrund der neuentwickelten Ionenquelle mit deutlich niedrigeren Untergrundsignalen lässt sich für diese Messkampagne eine Nachweisgrenze von $<10 \text{ pmol mol}^{-1}$ ($3\sigma, 1s$) für HONO abschätzen. Im Nachlauf von drei Flugzeugen wurden im Mittel Konzentrationen von HONO zwischen 70 pmol mol^{-1} und $140 \text{ pmol mol}^{-1}$ beobachtet, mit maximalen Konzentrationen von $300 \text{ pmol mol}^{-1}$. HONO/NO Verhältnisse zwischen 1.98% und 2.47% wurden gemessen, bei HONO/ NO_y Verhältnissen zwischen 1.59% und 1.86%. Ein abfallender Trend mit zunehmendem NO_x -Emissionsindex ist zu beobachten, wie bereits von Jurkat et al. (2011) festgestellt. Dies lässt auf eine Limitierung aufgrund des nur begrenzt vorhandenen OH-Radikals im Flugzeugnachlauf schließen.

Charakterisierung des Flugzeugtypinflusses auf die Kondensstreifenentwicklung

Junge Kondensstreifen von Flugzeugen der Typen A319-111, A340-311 und A380-841 wurden mit dem Forschungsflugzeug Falcon im Rahmen der CONCERT2008 Kampagne unter ähnlichen meteorologischen Bedingungen (Druck, Umgebungsfeuchte nahe der Eisübersättigung, Temperatur, stabile thermische Schichtung, geringe Windscherung) beobachtet. Bei den weniger als zwei Minuten alten Kondensstreifen wurde eine Erhöhung der Eiskristallanzahldichten ($162 - 235 \text{ cm}^{-3}$) und der vertikalen Kondensstreifenausdehnung (120 – 290 m) mit zunehmendem Flugzeuggewicht festgestellt, was zu einem Faktor 3 in der Erhöhung der optischen Tiefe führte (τ -Bereich 0.25 bis 0.94). Der effektive Durchmesser der Partikelgrößenverteilungen änderte sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht (5.2 bis 5.9 μm).

Simulationen mit zwei unabhängigen Modellsystemen, EULAG-LCM und CoCiP, wurden verwendet, um den Einfluss des Flugzeugtyps auf die Kondensstreifeneigenschaften unabhängig zu berechnen. Zu diesem Zweck wurden bei der Modellinitialisierung die atmosphärischen Bedingungen identisch gewählt, ähnlich den in den Beobachtungen vorliegenden Werten. Die Zunahme der Eiskristallanzahldichten und optischen Tiefen wird in den Modellen bestätigt, jedoch bei geringeren Absolutwerten. Der Grund hierfür liegt möglicherweise in der Unterrepräsentation der turbulenten Mischungsprozesse in den Modellen. Die Kondensstreifeneigenschaften zeigen wie erwartet eine starke Abhängigkeit von der Umgebungsfeuchte RHI .

Eine weitere CoCiP Simulation zeigt große Effekte im globalen Strahlungsantrieb der Kondensstreifen, bei einer Initialisierung des Modells mit einer fiktiven, nur aus Airbus A319 bzw. A380 bestehenden Flugzeugflotte. Dies deutet auf eine Abhängigkeit des Strahlungsantriebs durch Kondensstreifen von deren anfänglichen Eigenschaften über die gesamte Dauer des Bestehens der Kondensstreifen hin. Auf Basis des Parametermodells wurde eine analytische Formel für die Abhängigkeit der totalen Extinktion von flugzeugabhängigen, wolkenphysikalischen und meteorologischen Parametern hergeleitet (siehe Gleichung 6.9). Sie erklärt den beobachteten Zusammenhang zwischen den mikrophysikalischen Eigenschaften und dem Kerosinverbrauch pro Flugkilometer, der zu höheren Emissionen, speziell von Wasserdampf und Ruß, führt. Zusätzlich führen ein tieferes Absinken der Wirbel und die daraus resultierenden größeren Kondensstreifenausmaße zu einer Zunahme der optischen Tiefe. Die totale Extinktion EA (Extinktion \times Kondensstreifenquerschnitt) skaliert linear mit dem Treibstoffverbrauch pro Flugkilometer m_F in den Modellen und den Messungen, die Beobachtungen lassen sich durch die Formel $EA = 5.6 \times m_F$ annähern. Eine nichtlineare Zunahme der totalen Extinktion EA bei höherer Eisübersättigung wird durch die Theorie vorhergesagt.

Ausblick

Mit dem Massenspektrometer AIMS wurden erfolgreich schnelle, sensitive und von Querempfindlichkeiten unbeeinflusste HONO-Messungen im Nachlauf von Flugzeugen und in der planetaren Grenzschicht durchgeführt. Zukünftig können mit Messungen von HONO

Fragen bezüglich der Oxidationskapazitäten in Flugzeugnachläufen, aber auch in Waldbrandschichten untersucht werden. Bei der Kombination von Messungen von HONO, HNO₃ und NO/NO_y-Verhältnissen kann die NO_x-Prozessierung in Flugzeugplumes näher beleuchtet werden. Die Frage ist noch zu beantworten, inwieweit vorhandene Eispartikel im Flugzeugnachlauf die NO_x-Konversion zu HONO und HNO₃ beeinflusst.

Im Rahmen von CONCERT2011 wurde auch erstmalig das Spurengas HONO in-situ in gealterten Waldbrandschichten beobachtet (hier nicht gezeigt). In Kombination mit den durchgeführten Rußmessungen sollen die bisher unzureichend bekannten Bildungsmechanismen von HONO in Waldbrandschichten untersucht werden.

Weitere Kondensstreifenmessungen bei höherer Umgebungsfeuchte und in älteren Kondensstreifen würden helfen, die Abhängigkeit der totalen Extinktion von atmosphärischen und flugzeugabhängigen Parametern zu bestätigen. Diese Beziehungen wären als Eingangswerte für detailliertere Kondensstreifenmodelle wichtig. Eine Parametrisierung dieser Beziehung könnte zudem genutzt werden, um Kondensstreifenparameter in regionalen oder globalen Modellen zu initialisieren, ohne auf die kleinskalige Dynamik im Kondensstreifen in der Wirbelphase eingehen zu müssen, da Flugzeugtyp und Treibstoffverbrauch häufig in Emissionskatastern angegeben sind. Dies könnte dabei helfen, den Einfluss des Flugverkehrs auf den Strahlungshaushalt durch die Ausbildung von Kondensstreifen genauer zu quantifizieren.

Symbolverzeichnis

Symbol	Definition	(Typische) Einheit
a_u	Stabilitätsparameter für $u = x, y$	
A	reagierendes Spurengas bei Ionenmolekülreaktion	
$\langle A \rangle$	Konzentration des Spurengases A	cm^{-3}
A_c	Querschnittsfläche eines Kondensstreifens	m^2
A_p	Querschnittsfläche eines Partikels	μm^2
aq	aqueous, flüssig	
b_0	Anfänglicher Wirbelabstand	m
B	neutrales Restprodukt bei Ionenmolekülreaktion	
B_c	Horizontale Kondensstreifenausdehnung	m
β	Extinktionskoeffizient	km^{-1}
C	Verhältnis zwischen effektivem Radius und Volumenradius	
Δc	Massenspezifische Konzentration	nmol mol^{-1}
ΔC_i	Erhöhung der massenspezifischen Konzentration über dem Hintergrundlevel	nmol mol^{-1}
c_p	Wärmekapazität der Luft	$1004 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
D	Partikeldurchmesser	m
D_{eff}	Effektiver Partikeldurchmesser	μm
EA	Totale Extinktion	m
e	Elementarladung	$1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
E_i	elektrische Feldstärke für $i = x, y, z$	V cm^{-1}
E^\pm	Eduktionen	
$\langle E^\pm \rangle$	Konzentration der Eduktionen	cm^{-3}
EI_x	Emissionsindex der Substanz x	g kg^{-1}
ε^*	Flugzeugspezifische Wirbeldissipationsrate	s^{-3}
$E(\text{HNO}_3)$	Emission der Permeationsquelle von HNO_3	ng min^{-1}
F	Schub	
\vec{F}	Kraft	N
f_s	Survival factor, Anteil an den anfänglichen Kondensstreifeneispartikeln, der noch nicht sublimiert ist	
F_i	Gasfluss durch die Komponente i	slm
F_{Probe}	Probengasfluss	slm
G	Steigung der SAC-Geraden	
H	Vertikale Kondensstreifenausdehnung	m
HO_x	$\text{OH} + \text{HO}_2$	pmol mol^{-1}
IWC	Eiswassergehalt	mg m^{-3}
K_{Null}	relative Nullkorrektur	
k	Ratenkoeffizient	cm^3s^{-1}
KF	Kalibrationsfaktor	nmol mol^{-1}
M_x	Molare Masse der Substanz x	g mol^{-1}
m	Masse	kg
m_F	Treibstoffverbrauch	kg km^{-1}
N	Verdünnungszahl	
N_{ice}	Eispartikelzahl pro Flugkilometer	km^{-1}
NO_x	$\text{NO} + \text{NO}_2$	nmol mol^{-1}
NO_y	Summe aller reaktiven Stickoxidverbindungen	
n	Partikeldichte	cm^{-3}
η	Antriebseffizienz	%
N_0	Anfängliche Eispartikelanzahl pro Flugstrecke	m^{-1}

N^*	Brunt-Väisälä-Frequenz	s^{-1}
p	Umgebungsdruck	hPa
$p_{ice}(T)$	Sättigungsdampfdruck bezogen auf Eis	hPa
P^\pm	Produktionen	
$\langle P^\pm \rangle$	Konzentration der Produktionen	cm^{-3}
Φ	Potential	V
q	Feuchte	
q_u	Stabilitätsparameter für $u = x, y, z$	
Q_{ext}	Extinktionskoeffizient	
Q_F	Verbrennungswärme des Kerosins	$J\ kg^{-1}$
σ	Standardabweichung	
$R(i)$	relatives Rauschen des Signals des Spurengases i	
\vec{r}	Ortsvektor	
r_{vol}	mittlerer Volumenradius einer Partikelverteilung	μm
r_{eff}	effektiver Radius einer Partikelverteilung	μm
r_0	Elektrodenabstand	cm
ρ	Dichte	$kg\ dm^{-3}$
s	Spannweite des Flugzeugs	m
SO_x	$SO_2 + SO_3$	
t	Zeit	s
t^*	flugzeugzeugspezifische Zeit	
T	Temperatur	K
T_c	Temperatur, unterhalb der Kondensstreifenbildung möglich ist	K
τ	Optische Tiefe	
t_a	Reaktionszeit im Strömungsrohr	s
U	Gleichspannung	V
V	Fluggeschwindigkeit	$m\ s^{-1}$
V	Wechselspannung	V
v_F	Faktor der Verdünnung des Probengasstroms	
ω	Frequenz	s^{-1}

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AAFEX	Alternative Aviation Fuel Experiment
AIMS	Atmosphärisches chemisches Ionisations-Massenspektrometer
amu	Atomic mass unit
BBCEAS	BroadBand Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy
CATS	Climate-compatible Air Transport System
CEAM	Centro de estudios ambientales del mediterraneo
CIMS	Chemisches Ionisations-Massenspektrometer
CoCiP	Contrail and Cirrus Prediction Model
CONCERT2008	CONtrail and Cirrus ExperRiment 2008
CONCERT2011	CONtrail, volcano and Cirrus ExpeRiment 2011
DOAS	Differentielle Optische Absorptions Spektroskopie
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts
EULAG-LCM	Euler-Lagrange-sches Zirruswolkenmodell
EUPHORE	European PHOto REactor
FIONA	Formal Intercomparisons of Observations of Nitrous Acid
FISH	Fast In situ Stratospheric Hygrometer
FSC	Fuel Sulfur Content
FSSP	Forward Scattering Spectrometer Probe
FTIR	Fourier Transformed InfraRed spectroscopy
HALO	High Altitude and Long Range Research Aircraft
HTMP	Hybridturbomolekularpumpe
HV	High Voltage
ICAO	International Civil Aviation Organization
IPCC	International Panel for Climate Change
IWC	Ice Water Content, Eiswassergehalt
KDK	Kollisions-Dissoziations-Kammer
KEV	Kanalelektronenvervielfacher
KF	Kleinflanschteile
LES	Large Eddy Simulations, Grobstrukturechnungen
Lidar	Light detection and ranging
LOPAP	LOng Path Absorption Photometer
MFC	Mass Flow Controller, Massenflussregler
MS	Massenspektrometereinheit
NASA	National Aeronautics and Space Administration
P2P	Probabilistic 2-Phase wake vortex model
PAN	Peroxyacetylnitrat
PFA	Perfluoro-Alkoxyalkan
PMS	Particle Measurement System
PN	Polarnephelometer
RF	Radiative Forcing, Strahlungsantrieb

RHI	Relative humidity over ice
SAC	Schmidt-Appleman-Kriterium
SIP	Simulated Ice Particles
SP	Scrollpumpe
TACTS	Transport And Composition in the upper Troposphere/lowermost Stratosphere
TMP	Turbomolekularpumpe
TRA	Temporary Reserved Air space
UT/LS	Upper Troposphere/Lower Stratosphere
UT/LMS	Upper Troposphere/Lowermost Stratosphere
UTC	Coordinated Universal Time
WARAN	WATER Vapour ANALYZER

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1	Emissionsindizes in Abhängigkeit des Triebwerksschubs	9
Abbildung 2.2	Dynamische zeitliche Entwicklung der Flugzeugabgasfahne	10
Abbildung 2.3	Durchschnittliche Verdünnung gegen Abgasfahnenalter	12
Abbildung 2.4	Entwicklung der Konzentrationen von NO_x und SO_x im Abgasstrahl	15
Abbildung 2.5	Abhängigkeit der Bildung von Kondensstreifen von Temperatur und Wasserdampfpartialdruck	18
Abbildung 2.6	Vertikale und horizontale Ausbreitung eines passiven Tracers im Flugzeugabgasstrahl	20
Abbildung 3.1	Schematischer Aufbau des Massenspektrometers AIMS	27
Abbildung 3.2	Aufbau der Vakuumkammer von AIMS	28
Abbildung 3.3	Elektrodenanordnung in einer idealen Paulfalle	29
Abbildung 3.4	Bereiche stabiler Lösungen der Mathieu'schen Differentialgleichungen	31
Abbildung 3.5	Strömungsreaktor des Instruments AIMS	36
Abbildung 3.6	Schematische Darstellung der neuentwickelten Ionenquelle	37
Abbildung 3.7	Schaltbild der Gleichspannungs-Hochspannungs-Ionenquelle	38
Abbildung 3.8	Mit AIMS aufgezeichnete Massenspektren bei FIONA	41
Abbildung 3.9	Schematische Darstellung des Einlasssystems von AIMS	43
Abbildung 3.10	Darstellung des Konzepts des neuentwickelten Druckregelventils	45
Abbildung 4.1	Gebäude der Atmosphärensimulationskammer EUPHORE	50
Abbildung 4.2	Darstellung der Anordnung der Messgeräte bei FIONA	51
Abbildung 4.3	Schematischer Aufbau des Instruments AIMS bei FIONA	52
Abbildung 4.4	Übersicht über die bei FIONA aufgezeichneten Kalibrationspunkte	55
Abbildung 4.5	HONO-Kalibrationskurve von AIMS für mittlere Feuchten	55
Abbildung 4.6	Zeitreihe der HONO-Konzentrationen bei FIONA am 26.05.2013	57
Abbildung 4.7	Zeitreihe der HONO-Konzentrationen bei FIONA am 27.05.2013	59

Abbildung 4.8	Korrelationsplot der HONO-Messungen zwischen AIMS und DOAS	60
Abbildung 4.9	Korrelationsplot der HONO-Messungen zwischen AIMS und LOPAP	61
Abbildung 5.1	Forschungsflugzeug FALCON und Flugpfade während CONCERT2011 ...	64
Abbildung 5.2	Flugpfade der Falcon während CONCERT2011	65
Abbildung 5.3	Übersicht über den Floorplan bei CONCERT2011	66
Abbildung 5.4	Foto von AIMS, eingebaut in die FALCON	68
Abbildung 5.5	Kalibrationsgerade für HNO_3 unter trockenen Luftbedingungen	70
Abbildung 5.6	Untersuchung der Querempfindlichkeiten bei hohen NO-Konzentrationen .	71
Abbildung 5.7	Untersuchung der Querempfindlichkeiten bei hohen Ozonwerten	72
Abbildung 5.8	Junger Kondensstreifen einer B777, aufgenommen bei CONCERT2011 ...	73
Abbildung 5.9	Zeitreihe der Messungen am 16.09.2011 bei der Kondensstreifenmessung .	74
Abbildung 5.10	Verhältnis von HONO/NO und HONO/NO _y in Abhängigkeit vom NO _x -Emissionskoeffizient.....	76
Abbildung 6.1	Übersicht der Flugpfade bei CONCERT2008	80
Abbildung 6.2	Fotos der zur Analyse verwendeten Kondensstreifen	81
Abbildung 6.3	Kalibrationskurve der FSSP-300 Flügelsonde	83
Abbildung 6.4	Vergleich der Extinktionsmessungen von FSSP-300 und PN	83
Abbildung 6.5	Zeitreihen der analysierten Kondensstreifenmessungen	87
Abbildung 6.6	Partikelgrößen- und Oberflächenverteilungen von A319, A340 und A380 ..	89
Abbildung 6.7	Vertikalprofil der Spurenstoffe im A380-Kondensstreifen	90
Abbildung 6.8	Partikelgrößenverteilung in primärem und sekundärem Nachlauf	91
Abbildung 6.9	Normierte Partikel- und Spurengaskonzentrationen in Kondensstreifen	92
Abbildung 6.10	Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Extinktion und optischen Tiefe	94
Abbildung 6.11	Modellierte Partikelgrößen- und Oberflächenverteilungen	98
Abbildung 6.12	Abhängigkeit der totalen Extinktion vom Treibstoffverbrauch	105

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1 Typische Emissionsindizes von Flugzeugtriebwerken	8
Tabelle 3.1 Abmessungen der Stäbe und Lochblenden in der Vakuumkammer	33
Tabelle 3.2 Spannungseinstellungen von AIMS bei CONCERT2011	34
Tabelle 5.1 Konzentrationen von Spurengasen im Abgasstrahl bei CONCERT2011	75
Tabelle 6.1 Messbedingungen bei den analysierten Kondensstreifensequenzen	86
Tabelle 6.2 Eigenschaften der analysierten Kondensstreifensequenzen	90
Tabelle 6.3 Eingangparameter und Ergebnisse des EULAG-LCM Modells	97
Tabelle 6.4 Eingangparameter und Ergebnisse des CoCiP-Modells	100
Tabelle 6.5 Integrierte Kondensstreifeneigenschaften der Sequenzen	104

Literaturverzeichnis

Alicke, B., Geyer, A., Hofzumahaus, A., Holland, F., Konrad, S., Patz, H. W., Schafer, J., Stutz, J., Volz-Thomas, A., und Platt, U.: OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 108, doi:10.1029/2001jd000579, 2003.

Anderson, B. E., Cofer, W. R., Crawford, J., Gregory, G. L., Vay, S. A., Brunke, K. E., Kondo, Y., Koike, M., Schlager, H., Baughcum, S. L., Jensen, E., Zhao, Y., und Kita, K.: An assessment of aircraft as a source of particles to the upper troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 3069-3072, doi:10.1029/1999gl900276, 1999.

Appel, B. R., Winer, A. M., Tokiwa, Y., und Biermann, H. W.: Comparison of Atmospheric Nitrous-Acid Measurements by Annular Denuder and Differential Optical-Absorption Systems, *Atmos. Environ. a-Gen.*, 24, 611-616, doi:10.1016/0960-1686(90)90016-G, 1990.

Arnold, F., und Fabian, R.: First measurements of gas phase sulphuric acid in the stratosphere, *Nature*, 283, 55-57, doi:10.1038/283055a0, 1980.

Arnold, F., Scheid, J., Stilp, T., Schlager, H., und Reinhardt, M. E.: Measurements of Jet Aircraft Emissions at Cruise Altitude-I - the Odd-Nitrogen Gases No, No₂, Hno₂ and Hno₃, *Geophys. Res. Lett.*, 19, 2421-2424, doi:10.1029/92GL02926, 1992.

Baumgardner, D., Dye, J. E., und Gandrud, B. W.: Calibration of the Forward Scattering Spectrometer Probe Used on the ER-2 During the Airborne Antarctic Ozone Experiment, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 94, 16475-16480, doi:10.1029/JD094iD14p16475, 1989.

Baumgardner, D., Dye, J. E., Gandrud, B. W., und Knollenberg, R. G.: Interpretation of measurements made by the forward scattering spectrometer probe (FSSP-300) during the airborne arctic stratospheric expedition, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 97, 8035-8046, doi:10.1029/91JD02728, 1992.

Baumgardner, D., und Gandrud, B. E.: A comparison of the microphysical and optical properties of particles in an aircraft contrail and mountain wave cloud, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1129-1132, doi:10.1029/98GL00035, 1998.

Beier, K., und Schreier, F.: Modeling of Aircraft Exhaust Emissions and Infrared-Spectra for Remote Measurement of Nitrogen-Oxides, *Ann. Geophys.*, 12, 920-943, doi:10.1007/s00585-994-0920-8, 1994.

Borrmann, S., Luo, B., und Mishchenko, M.: Application of the T-MATRIX method to the measurement of aspherical (ellipsoidal) particles with forward scattering optical particle counters, *J. Aerosol Sci.*, 31, 789-799, 2000.

Brasseur, G. P., Müller, J.-F., und Granier, C.: Atmospheric impact of NO_x emissions by subsonic aircraft: A three-dimensional model study, *J. Geophys. Res.*, 101, 1423-1428, doi:10.1029/95jd02363, 1996.

Brunner, D., Staehelin, J., Jeker, D., Wernli, H., und Schumann, U.: Nitrogen oxides and ozone in the tropopause region of the Northern Hemisphere: Measurements from commercial aircraft in 1995/1996 and 1997, *J. Geophys. Res.*, 106, 27673-27699, doi:10.1029/2001jd900239, 2001.

Bulzan, D., Anderson, B., Wey, C., Howard, R., Winstead, E., Beyersdorf, A., Corporan, E., DeWitt, M. J., Klingshirm, C., Herndon, S., Miake-Lye, R., Timko, M., Wood, E., Tacina, K. M., Liscinsky, D., Hagen, D., Lobo, P., and Whitefield, P.: Gaseous and Particulate Emissions Results of the Nasa Alternative Aviation Fuel Experiment (Aafex), Proceedings of the Asme Turbo Expo 2010, Vol 2, Pts a and B, 1195-1207, 2010.

Burkhardt, U., und Kärcher, B.: Global radiative forcing from contrail cirrus, *Nat. Clim. Change*, 1, 54-58, doi:10.1038/NCLIMATE1068, 2011.

Calvert, J. G., Yarwood, G., und Dunker, A. M.: An Evaluation of the Mechanism of Nitrous-Acid Formation in the Urban Atmosphere, *Res. Chem. Intermediat.*, 20, 463-502, doi:10.1163/156856794x00423, 1994.

Crutzen, P. J.: The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *Q. J. Roy Meteor. Soc.*, 96, 320-325, doi:10.1002/qj.49709640815, 1970.

Crutzen, P. J.: Role of No and No₂ in the Chemistry of the Troposphere and Stratosphere, *Annu. Rev. Earth Pl. Sc.*, 7, 443-472, 1979.

Dix, B., Brenninkmeijer, C. A. M., Friess, U., Wagner, T., und Platt, U.: Airborne multi-axis DOAS measurements of atmospheric trace gases on CARIBIC long-distance flights, *Atmos. Meas. Tech.*, 2, 639-652, doi:10.5194/amtd-2-265-2009, 2009.

Döpelheuer, A., und Lecht, M.: Influence of engine performance on emission characteristics, in, Canada Communication Group. Inc., Gas Turbine Engine Combustion, Emissions and Alternative Fuels, 11, 1999.

Eyers, C. J., Norman, P., Middel, J., Plohr, M., Michot, S., Atkinson, K., und Christou, R. A.: AERO2k Emissions Inventories for 2002 and 2025, QINETIQ Ltd, 2004.

Eyring, V., Köhler, H. W., van Aardenne, J., und Lauer, A.: Emissions from international shipping: 1. The last 50 years, *J. Geophys. Res.*, 110, D17305, doi:10.1029/2004jd005619, 2005.

Fahey, D. W., Schumann, U., Ackerman, S., Artaxo, P., Boucher, O., Danilin, M. Y., Kärcher, B., Minnis, P., Nakajima, T., und Toon, O. B.: Aviation-Produced Aerosols and Cloudiness, Cambridge University Press New York, Aviation and the Global Atmosphere. A Special Report of IPCC Working Groups I and III, edited by J. E. Penner, D. H. Lister, D. J. Griggs, D. J. Dokken and M. McFarland, 65-120, 1999.

Febo, A., Perrino, C., Gherardi, M., und Sparapani, R.: Evaluation of a High-Purity and High-Stability Continuous Generation System for Nitrous-Acid, *Environ Sci Technol*, 29, 2390-2395, 1995.

Febvre, G., Gayet, J.-F., Minikin, A., Schlager, H., Shcherbakov, V., Jourdan, O., Busen, R., Fiebig, M., Kärcher, B., und Schumann, U.: On optical and microphysical characteristics of contrails and cirrus, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 114, D02204, doi:10.1029/2008JD010184, 2009.

Finlayson-Pitts, B. J., und Pitts, J. N.: Chemistry of the upper and lower atmosphere : theory, experiments, and applications, Academic Press, San Diego, 2000.

- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., und Dorland, R. V.: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing, in: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., M. Tignor, und Miller, H. L., Cambridge University Press, 2007.
- Freudenthaler, V., Homburg, F., und Jäger, H.: Contrail observations by ground-based scanning lidar: Cross-sectional growth, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 3501-3504, doi:10.1029/95gl03549, 1995.
- Friedrich, A.: Regelung eines Einlassventils für ein flugzeuggetragenes Massenspektrometer, Fachhochschule Jena, Praktikumsbericht, 2010.
- Fromming, C., Ponater, M., Dahlmann, K., Grewe, V., Lee, D. S., und Sausen, R.: Aviation-induced radiative forcing and surface temperature change in dependency of the emission altitude, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 117, doi:10.1029/2012jd018204, 2012.
- Gao, R. S., McLaughlin, R. J., Schein, M. E., Neuman, J. A., Ciciora, S. J., Holecek, J. C., und Fahey, D. W.: Computer-controlled Teflon flow control valve, *Rev. Sci. Instrum.*, 70, 4732-4733, 1999.
- Gao, R. S., Fahey, D. W., Popp, P. J., Marcy, T. P., Herman, R. L., Weinstock, E. M., Smith, J. B., Sayres, D. S., Pittman, J. V., Rosenlof, K. H., Thompson, T. L., Bui, P. T., Baumgardner, D. G., Anderson, B. E., Kok, G., und Weinheimer, A. J.: Measurements of relative humidity in a persistent contrail, *Atmos. Environ.*, 40, 1590-1600, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.11.021, 2006.
- Gayet, J.-F., Crépel, O., Fournol, J. F., und Oshchepkov, S.: A new airborne polar Nephelometer for the measurements of optical and microphysical cloud properties. Part I: Theoretical design, *Ann. Geophys.*, 15, 451-459, doi:10.1007/s00585-997-0451-1, 1999.
- Gayet, J.-F., Asano, S., Yamazaki, A., Uchiyama, A., Sinyuk, A., Jourdan, O., und Auriol, F.: Two case studies of winter continental-type water and mixed-phase stratocumuli over the sea 1. Microphysical and optical properties, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 107, 4569, doi:10.1029/2001JD001106, 2002.
- Gayet, J.-F., Shcherbakov, V., Voigt, C., Schumann, U., Schäuble, D., Jessberger, P., Petzold, A., Minikin, A., Schlager, H., Dubovik, O., und Lapyonok, T.: The evolution of microphysical and optical properties of an A380 contrail in the vortex phase, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 6629-6643, doi:10.5194/acpd-11-26867-2011, 2012.
- Gerz, T., und Ehret, T.: Wingtip vortices and exhaust jets during the jet regime of aircraft wakes, *Aerosp. Sci. Technol.*, 1, 463-474, doi:10.1016/S1270-9638(97)90008-0, 1997.
- Gottschaldt, K., Voigt, C., Jöckel, P., Righi, M., Deckert, R., und Dietmüller, S.: Global sensitivity of aviation NO_x effects to the HNO₃-forming channel of the HO₂ + NO reaction, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, doi:10.5194/acp-13-3003-2013, 2013.

Grabowski, W. W., und Smolarkiewicz, P. K.: A Multiscale Anelastic Model for Meteorological Research, *Mon. Weather Rev.*, 130, 939-956, doi:10.1175/1520-0493(2002)130<0939:AMAMFM>2.0.CO;2, 2002.

Graf, K., Schumann, U., Mannstein, H., und Mayer, B.: Aviation induced diurnal North Atlantic cirrus cover cycle, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L16804, doi:10.1029/2012GL052590, 2012.

Green, J. E.: Greener by design - the technology challenge, *Aeronaut. J.*, 106, 57-113, 2002.

Green, J. E.: Future aircraft - greener by design?, *Meteorol. Z.*, 14, 583-590, doi:10.1127/0941-2948/2005/0052, 2005.

Greene, G. C.: An approximate model of vortex decay in the atmosphere, *J. Aircraft*, 23, 566-573, 1986.

Grewe, V., Brunner, D., Dameris, M., Grenfell, J. L., Hein, R., Shindell, D., und Staehelin, J.: Origin and variability of upper tropospheric nitrogen oxides and ozone at northern mid-latitudes, *Atmospheric Environment*, 35, 3421-3433, doi:10.1016/s1352-2310(01)00134-0, 2001.

Grewe, V., Dameris, M., Fichter, C., und Sausen, R.: Impact of aircraft NO_x emissions. Part 1: Interactively coupled climate-chemistry simulations and sensitivities to climate-chemistry feedback, lightning and model resolution, *Meteorol. Z.*, 11, 177-186, doi:10.1127/0941-2948/2002/0011-0177, 2002.

Harrison, R. M., Peak, J. D., und Collins, G. M.: Tropospheric cycle of nitrous acid, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 101, 14429-14439, doi:10.1029/96jd00341, 1996.

Haywood, J. M., Allan, R. P., Bornemann, J., Forster, P. M., Francis, P. N., Milton, S., Rädcl, G., Rap, A., Shine, K. P., und Thorpe, R.: A case study of the radiative forcing of persistent contrails evolving into contrail-induced cirrus, *J. Geophys. Res.*, 114, D24201, doi:10.1029/2009jd012650, 2009.

Heland, J., Kleffmann, J., Kurtenbach, R., und Wiesen, P.: A new instrument to measure gaseous nitrous acid (HONO) in the atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3207-3212, 2001.

Helten, M., Smit, H. G. J., Kley, D., Ovarlez, J., Schlager, H., Baumann, R., Schumann, U., Nedelec, P., und Marenco, A.: In-flight comparison of MOZAIC and POLINAT water vapor measurements, *J. Geophys. Res.*, 104, 26087-26096, doi:10.1029/1999jd900315, 1999.

Heymsfield, A., Baumgardner, D., DeMott, P., Forster, P., Gierens, K., und Karcher, B.: Contrail Microphysics, *B. Am. Meteorol. Soc.*, 91, 465-472, doi:10.1175/2009BAMS2839.1, 2010.

Holzäpfel, F.: Probabilistic two-phase wake vortex decay and transport model, *J. Aircraft*, 40, 323-331, 2003.

Holzäpfel, F.: Probabilistic two-phase aircraft wake-vortex model: Further development and assessment, *J. Aircraft*, 43, 700-708, 2006.

Hoor, P., Borken-Kleefeld, J., Caro, D., Dessens, O., Endresen, O., Gauss, M., Grewe, V., Hauglustaine, D., Isaksen, I. S. A., Jöckel, P., Lelieveld, J., Myhre, G., Meijer, E., Olivier, D., Prather, M., Schnadt Poberaj, C., Shine, K. P., Staehelin, J., Tang, Q., van Aardenne, J., van Velthoven, P., und Sausen, R.: The impact of traffic emissions on atmospheric ozone and OH: results from QUANTIFY, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3113-3136, doi:10.5194/acp-9-3113-2009, 2009.

Huey, L. G.: Measurement of trace atmospheric species by chemical ionization mass spectrometry: Speciation of reactive nitrogen and future directions, *Mass. Spectrom. Rev.*, 26, 166-184, doi:10.1002/mas.20118, 2007.

Hunt, D. F., Mcewen, C. N., und Harvey, T. M.: Positive and Negative Chemical Ionization Mass-Spectrometry Using a Townsend Discharge Ion-Source, *Anal. Chem.*, 47, 1730-1734, doi:10.1021/Ac60361a011, 1975.

Iwabuchi, H., Yang, P., Liou, K. N., und Minnis, P.: Physical and optical properties of persistent contrails: Climatology and interpretation, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 117, doi:10.1029/2011JD017020, 2012.

Jenkin, M. E., Cox, R. A., und Williams, D. J.: Laboratory Studies of the Kinetics of Formation of Nitrous-Acid from the Thermal-Reaction of Nitrogen-Dioxide and Water-Vapor, *Atmos. Environ.*, 22, 487-498, doi:10.1016/0004-6981(88)90194-1, 1988.

Jensen, E. J., Ackerman, A. S., Stevens, D. E., Toon, O. B., und Minnis, P.: Spreading and growth of contrails in a sheared environment, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 103, 31557-31567, doi:10.1029/98jd02594, 1998.

Jeßberger, P., Voigt, C., Schumann, U., Sölch, I., Schlager, H., Kaufmann, S., Petzold, A., Krämer, M., Schäuble, D., und Gayet, J.-F.: Has the aircraft type an influence on contrail properties? , *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 13, 13915-13966, doi:10.5194/acpd-13-13915-2013, 2013.

Johnston, H.: Reduction of Stratospheric Ozone by Nitrogen Oxide Catalysts from Supersonic Transport Exhaust, *Science*, 173, 517-522, doi:10.1126/science.173.3996.517, 1971.

Jurkat, T.: Airborne ion trap CIMS using SF₅- reagent ions : Atmospheric trace gas detection in the tropopause region and in aircraft exhaust plumes, Heidelberg, 2010.

Jurkat, T., Voigt, C., Arnold, F., Schlager, H., Aufmhoff, H., Schmale, J., Schneider, J., Lichtenstern, M., und Dörnbrack, A.: Airborne stratospheric ITCIMS-measurements of SO₂, HCl, and HNO₃ in the aged plume of volcano Kasatochi, *J. Geophys. Res.*, 115, D00L17, doi:10.1029/2010JD013890, 2010.

Jurkat, T., Voigt, C., Arnold, F., Schlager, H., Kleffmann, J., Aufmhoff, H., Schauble, D., Schaefer, M., und Schumann, U.: Measurements of HONO, NO, NO_y and SO₂ in aircraft exhaust plumes at cruise, *Geophys. Res. Lett.*, 38, doi:10.1029/2011GL046884, 2011.

Kärcher, B., Hirschberg, M. M., und Fabian, P.: Small-scale chemical evolution of aircraft exhaust species at cruising altitudes, *J. Geophys. Res.*, 101, 15169-15190, doi:10.1029/96jd01059, 1996.

Kärcher, B.: Aviation-Produced Aerosols and Contrails, *Surv. Geophys.*, 20, 113-167, doi:10.1023/a:1006600107117, 1999.

Kärcher, B., und Voigt, C.: Formation of nitric acid/water ice particles in cirrus clouds, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L08806, 10.1029/2006gl025927, 2006.

Kärcher, B., und Yu, F.: Role of aircraft soot emissions in contrail formation, *Geophys. Res. Lett.*, 36, doi:10.1029/2008GL036649, 2009.

Kärcher, B., Burkhardt, U., Ponater, M., und Frömming, C.: Importance of representing optical depth variability for estimates of global line-shaped contrail radiative forcing, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107, 19181-19184, doi:10.1073/pnas.1005555107, 2010.

Kleffmann, J., Gavriloaiei, T., Hofzumahaus, A., Holland, F., Koppmann, R., Rupp, L., Schlosser, E., Siese, M., und Wahner, A.: Daytime formation of nitrous acid: A major source of OH radicals in a forest, *Geophys. Res. Lett.*, 32, doi:10.1029/2005gl022524, 2005.

Kleffmann, J.: Daytime sources of nitrous acid (HONO) in the atmospheric boundary layer, *Chem. Phys. Chem.*, 8, 1137-1144, doi:10.1002/cphc.200700016, 2007.

Kleffmann, J., und Wiesen, P.: Technical Note: Quantification of interferences of wet chemical HONO LOPAP measurements under simulated polar conditions, *Atmos. Chem. and Phys.*, 8, doi:10.5194/acp-8-6813-2008, 2008.

Koike, M., Kondo, Y., Ikeda, H., Gregory, G. L., Anderson, B. E., Sachse, G. W., Blake, D. R., Liu, S. C., Singh, H. B., Thompson, A. M., Kita, K., Zhao, Y., Sugita, T., Shetter, R. E., und Toriyama, N.: Impact of aircraft emissions on reactive nitrogen over the North Atlantic Flight Corridor region, *J. Geophys. Res.*, 105, 3665-3677, doi:10.1029/1999jd901013, 2000.

Konopka, P.: Analytical Gaussian Solutions for Anisotropic Diffusion in a Linear Shear-Flow, *J. Non-Equil. Thermody.*, 20, 78-91, 1995.

Kübbeler, M., Hildebrandt, M., Meyer, J., Schiller, C., Hamburger, T., Jurkat, T., Minikin, A., Petzold, A., Rautenhaus, M., Schlager, H., Schumann, U., Voigt, C., Spichtinger, P., Gayet, J. F., Gourbeyre, C., und Krämer, M.: Thin and subvisible cirrus and contrails in a subsaturated environment, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 5853-5865, doi:10.5194/acp-11-5853-2011, 2011.

Kürten, A., Rondo, L., Ehrhart, S., und Curtius, J.: Performance of a corona ion source for measurement of sulfuric acid by chemical ionization mass spectrometry, *Atmos. Meas. Tech.*, 4, 437-443, doi:10.5194/amt-4-437-2011, 2011.

Kurtenbach, R., Becker, K. H., Gomes, J. A. G., Kleffmann, J., Lörzer, J. C., Spittler, M., Wiesen, P., Ackermann, R., Geyer, A., und Platt, U.: Investigations of emissions and heterogeneous formation of HONO in a road traffic tunnel, *Atmos. Environ.*, 35, 3385-3394, doi:10.1016/S1352-2310(01)00138-8, 2001.

Lee, B., Wood, E., Miake-Lye, R., Herndon, S., Munger, J., und Wofsy, S.: Reactive Chemistry in Aircraft Exhaust, *Transport. Res. Rec.*, 2206, 19-23, doi:10.3141/2206-03, 2011a.

- Lee, B. H., Santoni, G. W., Wood, E. C., Herndon, S. C., Miake-Lye, R. C., Zahniser, M. S., Wofsy, S. C., und Munger, J. W.: Measurements of Nitrous Acid in Commercial Aircraft Exhaust at the Alternative Aviation Fuel Experiment, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 7648-7654, doi:10.1021/es200921t, 2011b.
- Lee, D. S., Fahey, D. W., Forster, P. M., Newton, P. J., Wit, R. C. N., Lim, L. L., Owen, B., und Sausen, R.: Aviation and global climate change in the 21st century, *Atmos. Environ.*, 43, 3520-3537, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.04.024, 2009.
- Lee, D. S., Pitari, G., Grewe, V., Gierens, K., Penner, J. E., Petzold, A., Prather, M. J., Schumann, U., Bais, A., Bernsten, T., Iachetti, D., Lim, L. L., und Sausen, R.: Transport impacts on atmosphere and climate: Aviation, *Atmos. Environ.*, 44, 4678-4734, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.06.005, 2010.
- Lewellen, D. C., und Lewellen, W. S.: The effects of aircraft wake dynamics on contrail development, *Journ. Atm. Sci.*, 58, 390-406, doi:10.1175/1520-0469(2001)058<0390:TEOAWD>2.0.CO;2, 2001.
- Lovejoy, E. R., und Wilson, R. R.: Kinetic studies of negative ion reactions in a quadrupole ion trap: Absolute rate coefficients and ion energies, *J. Phys. Chem. A*, 102, 2309-2315, 1998.
- Marcy, T. P., Gao, R. S., Northway, M. J., Popp, P. J., Stark, H., und Fahey, D. W.: Using chemical ionization mass spectrometry for detection of HNO₃, HOI, and ClONO₂ in the atmosphere, *Int. J. Mass. Spectrom.*, 243, 63-70, doi:10.1016/j.ijms.2004.11.012, 2005.
- McFarquhar, G. M., Zhang, G., Poellot, M. R., Kok, G. L., McCoy, R., Tooman, T., Fridlind, A., und Heymsfield, A. J.: Ice properties of single-layer stratocumulus during the Mixed-Phase Arctic Cloud Experiment: 1. Observations, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 112, D24201, doi:10.1029/2007JD008633, 2007.
- Meilinger, S. K., Tsias, A., Dreiling, V., Kuhn, M., Feigl, C., Ziereis, H., Schlager, H., Curtius, J., Sierau, B., Arnold, F., Zoger, M., Schiller, C., und Peter, T.: HNO₃ partitioning in cirrus clouds, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2207-2210, doi:10.1029/1999GL900423, 1999.
- Meilinger, S. K., Kärcher, B., und Peter, T.: Microphysics and heterogeneous chemistry in aircraft plumes - high sensitivity on local meteorology and atmospheric composition, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 533-545, doi:10.5194/acp-5-533-2005, 2005.
- Minnis, P., Young, D. F., Garber, D. P., Nguyen, L., Smith, W. L., Jr., und Palikonda, R.: Transformation of contrails into cirrus during SUCCESS, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1157-1160, doi:10.1029/97GL03314, 1998.
- Minnis, P., Schumann, U., Doelling, D. R., Gierens, K. M., und Fahey, D. W.: Global distribution of contrail radiative forcing, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1853-1856, doi:10.1029/1999GL900358, 1999.
- Misaka, T., Holzapfel, F., Hennemann, I., Gerz, T., Manhart, M., und Schwertfirm, F.: Vortex bursting and tracer transport of a counter-rotating vortex pair, *Phys. Fluids*, 24, doi:10.1063/1.3684990, 2012.

Naiman, A. D., Lele, S. K., and Jacobson, M. Z.: Large eddy simulations of contrail development: Sensitivity to initial and ambient conditions over first twenty minutes, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 116, doi:10.1029/2011JD015806, 2011.

Neuman, J. A., Huey, L. G., Ryerson, T. B., and Fahey, D. W.: Study of inlet materials for sampling atmospheric nitric acid, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1133-1136, 1999.

Nguyen, S. V. T., Foster, J. E., and Gallimore, A. D.: Operating a radio-frequency plasma source on water vapor, *Rev. Sci. Instrum.*, 80, doi:10.1063/1.3202250, 2009.

Paoli, R., Cariolle, D., and Sausen, R.: Review of effective emissions modeling and computation, *Geosci. Model Dev.*, 4, 643-667, doi:10.5194/gmd-4-643-2011, 2011.

Peck, J., Oluwole, O. O., Wong, H.-W., and Miake-Lye, R. C.: An algorithm to estimate aircraft cruise black carbon emissions for use in developing a cruise emissions inventory, *J Air Waste Manage*, 63, 367-375, 10.1080/10962247.2012.751467, 2013.

Penner, J. E., Intergovernmental Panel on Climate Change. Working Group I., and Intergovernmental Panel on Climate Change. Working Group III.: Aviation and the global atmosphere : a special report of IPCC Working Groups I and III in collaboration with the Scientific Assessment Panel to the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, Cambridge University Press, Cambridge, 373 pp., 1999.

Petzold, A., Busen, R., Schröder, F. P., Baumann, R., Kuhn, M., Ström, J., Hagen, D. E., Whitefield, P. D., Baumgardner, D., Arnold, F., Borrmann, S., and Schumann, U.: Near-field measurements on contrail properties from fuels with different sulfur content, *J. Geophys. Res.*, 102, 29867-29880, 1997.

Petzold, A., Stein, C., Nyeki, S., Gysel, M., Weingartner, E., Baltensperger, U., Giebl, H., Hittenberger, R., Döpelheuer, A., Vrchoticky, S., Puxbaum, H., Johnson, M., Hurley, C. D., Marsh, R., and Wilson, C. W.: Properties of jet engine combustion particles during the PartEmiss experiment: Microphysics and Chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1719, doi:10.1029/2003gl017283, 2003.

Petzold, A., Fiebig, M., Fritzsche, L., Stein, C., Schumann, U., Wilson, C. W., Hurley, C. D., Arnold, F., Katragkou, E., Baltensperger, U., Gysel, M., Nyeki, S., Hittenberger, R., Giebl, H., Hughes, K. J., Kurtenbach, R., Wiesen, P., Madden, P., Puxbaum, H., Vrchoticky, S., and Wahl, C.: Particle emissions from aircraft engines a survey of the European project PartEmiss, *Meteorol. Z.* 14, 465-476, doi:10.1127/0941-2948/2005/0054, 2005.

Platt, U., and Perner, D.: Direct Measurements of Atmospheric CH_2O , HNO_2 , O_3 , NO_2 , and SO_2 by Differential Optical-Absorption in the near UV, *J. Geophys. Res.-Oc. Atm.*, 85, 7453-7458, doi:10.1029/Jc085ic12p07453, 1980.

Platt, U., Perner, D., Harris, G. W., Winer, A. M., and Pitts, J. N.: Observations of Nitrous-Acid in an Urban Atmosphere by Differential Optical-Absorption, *Nature*, 285, 312-314, 1980.

Poellot, M. R., Arnott, W. P., and Hallett, J.: In situ observations of contrail microphysics and implications for their radiative impact, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 104, 12077-12084, doi:10.1029/1999JD900109, 1999.

Randall, D. A., Wood, R. A., Bony, S., Colman, R., Fichefet, T., Fyfe, J., Kattsov, V., Pitman, A., Shukla, J., Srinivasan, J., Stouffer, R. J., Sumi, A., and Taylor, K. E.: Climate Models and Their Evaluation, in: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by: Solomon, S., D. Qin, M. M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., M. Tignor, and Miller, H. L., Cambridge University Press, 2007.

Ren, X., Gao, H., Zhou, X., Crouse, J. D., Wennberg, P. O., Browne, E. C., LaFranchi, B. W., Cohen, R. C., McKay, M., Goldstein, A. H., and Mao, J.: Measurement of atmospheric nitrous acid at Blodgett Forest during BEARPEX2007 (vol 10, pg 6283, 2010), *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 6501-6501, doi:10.5194/acp-10-6501-2010, 2010.

Roberts, J. M., Veres, P., Warneke, C., Neuman, J. A., Washenfelder, R. A., Brown, S. S., Baasandorj, M., Burkholder, J. B., Burling, I. R., Johnson, T. J., Yokelson, R. J., and de Gouw, J.: Measurement of HONO, HNCO, and other inorganic acids by negative-ion proton-transfer chemical-ionization mass spectrometry (NI-PT-CIMS): application to biomass burning emissions, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 981-990, doi:10.5194/amt-3-981-2010, 2010.

Sausen, R., Gierens, K., Eyring, V., Hendricks, J., and Righi, M.: Climate Impact of Transport, in: *Atmospheric Physics*, edited by: Schumann, U., Research Topics in Aerospace, Springer Berlin Heidelberg, 711-725, 2012.

Schäfer, M.: Development of a Forecast Model for Global Air Traffic Emissions, Köln, 235 pp, 2012.

Schäuble, D., Voigt, C., Kärcher, B., Stock, P., Schlager, H., Krämer, M., Schiller, C., Bauer, R., Spelten, N., de Reus, M., Szakáll, M., Borrmann, S., Weers, U., and Peter, T.: Airborne measurements of the nitric acid partitioning in persistent contrails, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8189-8197, doi:10.5194/acpd-9-14165-2009, 2009.

Schäuble, D.: Aufbau eines flugzeuggetragenen Massenspektrometers zur Messung von HNO₃ und HONO und Quantifizierung der HNO₃-Aufnahme in Eispartikel in Kondensstreifen und Zirren, Mainz, 2010.

Schiller, C., Krämer, M., Afchine, A., Spelten, N., and Sitnikov, N.: Ice water content of Arctic, midlatitude, and tropical cirrus, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 113, doi:10.1029/2008JD010342, 2008.

Schmale, J., Schneider, J., Jurkat, T., Voigt, C., Kalesse, H., Rautenhaus, M., Lichtenstern, M., Schlager, H., Ancellet, G., Arnold, F., Gerding, M., Mattis, I., Wendisch, M., and Borrmann, S.: Aerosol layers from the 2008 eruptions of Mount Okmok and Mount Kasatochi: In situ upper troposphere and lower stratosphere measurements of sulfate and organics over Europe, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 115, doi:10.1029/2009JD013628, 2010.

Schröder, F., Kärcher, B., Durore, C., Ström, J., Petzold, A., Gayet, J. F., Strauss, B., Wendling, P., and Borrmann, S.: On the Transition of Contrails into Cirrus Clouds, *Journ. Atm. Sci.*, 57, 464-480, doi:0.1175/1520-0469(2000)057<0464:OTTOCI>2.0.CO;2, 2000.

Schröppel, B.: Entwicklung einer Transferoptik für ein bildgebendes Sekundärionen-Massenspektrometer, Universitätsbibliothek Tübingen, Tübingen, 2011.

Schulte, P., Schlager, H., Ziereis, H., Schumann, U., Baughcum, S. L., und Deidewig, F.: NO_x emission indices of subsonic long-range jet aircraft at cruise altitude: In situ measurements and predictions, *J. Geophys. Res.*, 102, 21431-21442, 1997.

Schumann, U., Schlager, H., Arnold, F., Baumann, R., Haschberger, P., und Klemm, O.: Dilution of aircraft exhaust plumes at cruise altitudes - In situ measurements and predictions, *Atmos. Environ.*, 32, 3097-3103, 1998.

Schumann, U., Busen, R., und Plohr, M.: Experimental test of the influence of propulsion efficiency on contrail formation, *J. Aircraft*, 37, 1083-1087, 2000.

Schumann, U., Arnold, F., Busen, R., Curtius, J., Kärcher, B., Kiendler, A., Petzold, A., Schlager, H., Schröder, F., und Wohlfrom, K. H.: Influence of fuel sulfur on the composition of aircraft exhaust plumes: The experiments SULFUR 1-7, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 107, doi: 10.1029/2001JD000813, 2002.

Schumann, U., Mayer, B., Gierens, K., Unterstrasser, S., Jessberger, P., Petzold, A., Voigt, C., und Gayet, J. F.: Effective Radius of Ice Particles in Cirrus and Contrails, *Journ. Atm. Sci.*, 68, 300-321, doi:10.1175/2010JAS3562.1, 2011.

Schumann, U.: A contrail cirrus prediction model, *Geosci. Model Dev.*, 5, 543-580, doi:10.5194/gmd-5-543-2012, 2012.

Schumann, U., Graf, K., Mannstein, H., und Mayer, B.: Contrails: Visible Aviation Induced Climate Impact, in: *Atmospheric Physics*, edited by: Schumann, U., *Research Topics in Aerospace*, Springer Berlin Heidelberg, 239-257, 2012.

Schumann, U., und Graf, K.: Aviation-induced cirrus and radiation changes at diurnal timescales, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, doi:10.1002/jgrd.50184, 2013.

Schumann, U., Jeßberger, P., und Voigt, C.: Contrail ice particles in aircraft wakes and their climatic importance, *Geophys. Res. Lett.*, doi:10.1002/grl.50539, 2013.

Schumann, U., Schlager, H., Arnold, F., Baumann, R., Haschberger, P., Klemm, O.: Dilution of aircraft exhaust plumes at cruise altitudes - In situ measurements and predictions, *Atmos. Environ.*, 32, 3097-3103, 1998.

Sölch, I., und Kärcher, B.: A large-eddy model for cirrus clouds with explicit aerosol and ice microphysics and Lagrangian ice particle tracking, *Q. J. Roy Meteor. Soc.*, 136, 2074-2093, doi:10.1002/qj.689, 2010.

Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., und Miller, H. L.: Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007 Cambridge University Press, Cambridge; New York, 2007.

Stettler, M. E. J., Eastham, S., und Barrett, S. R. H.: Air quality and public health impacts of UK airports. Part I: Emissions, *Atmos. Environ.*, 45, 5415-5424, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.07.012, 2011.

- Stockwell, W. R., und Calvert, J. G.: The mechanism of the HO-SO₂ reaction, *Atmos. Environ.*, 17, 2231-2235, doi:10.1016/0004-6981(83)90220-2, 1983.
- Sussmann, R.: Vertical dispersion of an aircraft wake: Aerosol-lidar analysis of entrainment and detrainment in the vortex regime, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 104, 2117-2129, doi:10.1029/1998JD200033, 1999.
- Sussmann, R., und Gierens, K. M.: Lidar and numerical studies on the different evolution of vortex pair and secondary wake in young contrails, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 104, 2131-2142, doi:10.1029/1998JD200034, 1999.
- Sussmann, R., und Gierens, K. M.: Differences in early contrail evolution of two-engine versus four-engine aircraft: Lidar measurements and numerical simulations, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 106, 4899-4911, doi:10.1029/2000JD900533, 2001.
- Tabrizchi, M., Khayamian, T., und Taj, N.: Design and optimization of a corona discharge ionization source for ion mobility spectrometry, *Rev. Sci. Instrum.*, 71, 2321-2328, 2000.
- Tremmel, H. G., Schlager, H., Konopka, P., Schulte, P., Arnold, F., Klemm, M., und Droste-Franke, B.: Observations and model calculations of jet aircraft exhaust products at cruise altitude and inferred initial OH emissions, *J. Geophys. Res.*, 103, 10803-10816, doi:10.1029/97jd03451, 1998.
- Trenberth, K. E., Jones, P. D., Ambenje, P., Bojariu, R., Easterling, D., Tank, A. K., Parker, D., Rahimzadeh, F., Renwick, J. A., M. Rusticucci, Soden, B., und Zhai, P.: Observations: Surface and Atmospheric Climate Change, in: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., M. Tignor, und Miller, H. L., Cambridge University Press, 2007.
- Unterstrasser, S., Gierens, K., und Spichtinger, P.: The evolution of contrail microphysics in the vortex phase, *Meteorol. Z.*, 17, 145-156, doi:10.1127/0941-2948/2008/0273, 2008.
- Unterstrasser, S., und Gierens, K.: Numerical simulations of contrail-to-cirrus transition – Part 2: Impact of initial ice crystal number, radiation, stratification, secondary nucleation and layer depth, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 2037-2051, doi:10.5194/acp-10-2037-2010, 2010.
- Unterstrasser, S., und Sölch, I.: Study of contrail microphysics in the vortex phase with a Lagrangian particle tracking model, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10003-10015, 10.5194/acp-10-10003-2010, 2010.
- Unterstrasser, S., Sölch, I., und Gierens, K.: Cloud Resolving Modeling of Contrail Evolution, in: *Atmos. Phys.*, edited by: Schumann, U., Research Topics in Aerospace, Springer Berlin Heidelberg, 543-559, 2012.
- Viggiano, A. A.: In-Situ Mass-Spectrometry and Ion Chemistry in the Stratosphere and Troposphere, *Mass. Spectrom. Rev.*, 12, 115-137, 1993.
- Voigt, C., Schlager, H., Ziereis, H., Kärcher, B., Luo, B. P., Schiller, C., Krämer, M., Popp, P. J., Irie, H., und Kondo, Y.: Nitric acid in cirrus clouds, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L05803, doi:10.1029/2005gl025159, 2006.

Voigt, C., Kärcher, B., Schlager, H., Schiller, C., Krämer, M., de Reus, M., Vössing, H., Borrmann, S., und Mitev, V.: In-situ observations and modeling of small nitric acid-containing ice crystals, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3373-3383, doi:10.5194/acp-7-3373-2007, 2007.

Voigt, C., Schumann, U., Jurkat, T., Schäuble, D., Schlager, H., Petzold, A., Gayet, J. F., Krämer, M., Schneider, J., Borrmann, S., Schmale, J., Jessberger, P., Hamburger, T., Lichtenstern, M., Scheibe, M., Gourbeyre, C., Meyer, J., Kübbeler, M., Frey, W., Kalesse, H., Butler, T., Lawrence, M. G., Holzäpfel, F., Arnold, F., Wendisch, M., Döpelheuer, A., Gottschaldt, K., Baumann, R., Zöger, M., Sölch, I., Rautenhaus, M., und Dörnbrack, A.: In-situ observations of young contrails – overview and selected results from the CONCERT campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9039-9056, doi:10.5194/acp-10-9039-2010, 2010.

Voigt, C., Schumann, U., Jessberger, P., Jurkat, T., Petzold, A., Gayet, J. F., Krämer, M., Thornberry, T., und Fahey, D. W.: Extinction and optical depth of contrails, *Geophys. Res. Lett.*, 38, doi:10.1029/2011GL046884, 2011.

Voigt, C., Jurkat, T., Schlager, H., Schäuble, D., Petzold, A., und Schumann, U.: Aircraft Emissions at Cruise and Plume Processes, in: *Atmospheric Physics*, edited by: Schumann, U., Research Topics in Aerospace, Springer Berlin Heidelberg, 675-692, 2012.

Wohlfrom, K.-H.: Measurements of atmospheric trace gases and ions by aircraft-based mass spectrometers : new insights into ozone, aerosols, and the impact of air traffic on the atmosphere, Heidelberg, Univ., Diss., 2000, 263 S. pp., 2000.

Wormhoudt, J., Herndon, S. C., Yelvington, P. E., Miake-Lye, R. C., und Wey, C.: Nitrogen oxide (NO/NO₂/HONO) emissions measurements in aircraft exhausts, *J. Propul. Power*, 23, 906-911, doi:10.2514/1.23461, 2007.