
Flugzeuggetragene Messungen von Ameisensäure und Schwefeldioxid in Emissionsfahnen urbaner Ballungsräume in Europa und Asien

Lisa Eirenschmalz



München 2021

Flugzeuggetragene Messungen von Ameisensäure und Schwefeldioxid in Emissionsfahrten urbaner Ballungsräume in Europa und Asien

Lisa Eirenschmalz

Dissertation
an der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Lisa Eirenschmalz
aus Starnberg

München, den 27.05.2021

Erstgutachter:

Prof. Dr. Martin Dameris

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Mark Wenig

Tag der mündlichen Prüfung:

28.07.2021

Zusammenfassung

Ameisensäure (HCOOH) und Schwefeldioxid (SO₂) zählen zu den wichtigsten organischen Säuren beziehungsweise anorganischen Säurevorläufern, die gasförmig in der Atmosphäre vorkommen. Erste detaillierte simultane Messungen von Ameisensäure und Schwefeldioxid in Emissionsfahnen urbaner Ballungsräume in Europa und Ostasien werden in dieser Arbeit vorgestellt. Als Luftschadstoffe wirken sich beide Gase auf die Gesundheit der Bevölkerung aus, zum Beispiel durch Beeinträchtigung der Atemwege und des Herzkreislaufsystems. Zudem beeinflussen sie die Bildung und Eigenschaften von Aerosolen und Wolken und tragen zu saurem Regen bei, wodurch die Flora und Fauna geschädigt werden kann. Zur Reduktion der Luftschadstoffe ist ein genaues Verständnis über ihre Quellen, Senken und Transformationen während des Transports notwendig, wozu flugzeuggetragene In-situ Messungen in Emissionsfahnen urbaner Ballungszentren beitragen können. Im Rahmen des Projekts EMeRGe (Effect of Megacities on the transport and transformation of pollutants on the Regional to Global scales) wurden an Bord des Forschungsflugzeugs HALO während zweier Messkampagnen von Oberpfaffenhofen bei München im Juli 2017 und von Tainan (Taiwan) im März 2018 Messungen durchgeführt. Die Messungen fanden mit einem Chemischen-Ionisations-Ionenfallen-Massenspektrometer (*Chemical Ionization Ion Trap Mass Spectrometer* (CI-ITMS)) unter Verwendung einer CO₃⁻ Ionenchemie statt. Kalibrierungen wurden durchgeführt, indem dem Probenfluss isotopisch markiertes SO₂ aus einem Gasstandard und HCOOH aus einer Permeationsquelle zugesetzt wurden. Im Zuge der EMeRGe-Kampagnen konnten Schadstofffahnen der Metropolregionen London (UK), Benelux (BE, NL, LU), Ruhrgebiet (DE), Po-Ebene, Rom (IT), Paris, Marseille (FR) und Barcelona (ES) in Europa sowie Taichung, Taipeh (Taiwan), Pearl Flussdelta, Jangtse Flussdelta (China), Manila (Republik der Philippinen), Seoul (Republik Korea), Nagoya, Osaka und Tokio (Japan) in Asien vermessen werden. Die Entfernungen zu den jeweiligen Quellregionen betragen zwischen 500 m und 2000 km. Eine Zuordnung der vermessenen Emissionsfahnen zu den Quellregionen wurde unter Verwendung von Luftmassentrajektorien- und Emissionsdispersionsberechnungen sowie Perfluorcarbon-Tracer-Experimenten für ausgewählte Fälle hergestellt. Zur Charakterisierung der Schadstofffahnen wurden Emissionsverhältnisse (*emission ratios* (ER)), Korrelationsanalysen zwischen Spurengasen und zwischen Spurengasen und Aerosoleigenschaften sowie Kohlenwasserstoff-Tracer herangezogen, wie Benzol, Acetonitril und Isopren für Emissionen aus anthropogenen und biogenen Quellen sowie Verbrennung von Biomasse. Generell wurde herausgefunden, dass das ER von HCOOH/CO mit dem Alter der Emissionsfahnen zunimmt und in Europa bzw. Asien zwischen 0.05 – 0.57 und 0.03 – 0.08 liegt. Weiter wurde festgestellt, dass die Erhöhungen durch eine sekundäre Bildung von HCOOH in den Emissionsfahnen hauptsächlich durch Oxidation der Isopren-Emissionen verursacht sind. Die ermittelten HCOOH-Bildungsraten betragen 18.5 pmol mol⁻¹ HCOOH / nmol mol⁻¹ CO pro Stunde und 1.25 pmol mol⁻¹ HCOOH / nmol mol⁻¹ CO pro Stunde in Schadstofffahnen in Europa bzw. Asien. Die höheren HCOOH-Produktionsraten in den europäischen Emissionsfahnen sind auf die höheren Isopren-Emissionen in den Quellregionen in Europa im Juli zurückzuführen, verglichen mit den Werten in Asien im März. Die Zunahme von HCOOH mit dem Alter der Emissionsfahne wird auch

durch Simulationen mit dem Chemie-Transport-Modell WRF-Chem für den Fall der Manila-Emissionsfahne gezeigt. Die höchste HCOOH-Produktionsrate ($33 \text{ pmol mol}^{-1} \text{ HCOOH} / \text{nmol mol}^{-1} \text{ CO}$ pro Stunde) wurde in einer Rauchfahne eines großen europäischen Waldbrandes im Jahr 2017 in der Nähe von Marseille, aufgrund des sehr hohen Isopren-Gehalts in der Fahne, beobachtet. Die ermittelten ER von SO_2/CO nehmen generell mit dem Alter der Emissionsfahnen ab. Grund dafür ist die Oxidation von SO_2 zu H_2SO_4 (Schwefelsäure), was zu Bildung und Wachstum von Sulfat-Aerosolen in den Schadstofffahnen führt. Eine SO_2 -Lebensdauer von 10 bis 15 Stunden bzw. 30 bis 43 Stunden konnte für Emissionsfahnen in Europa bzw. Asien abgeleitet werden. Die gemessenen Mischungsverhältnisse von HCOOH und SO_2 korrelieren stark mit der Konzentration von organischem Aerosol und Sulfat-Aerosol in den Schadstofffahnen, was auf ihre wichtige Rolle bei der Aerosolbildung und dem Aerosolwachstum hinweist. Die HCOOH- und SO_2 -Messungen werden auch mit früheren Flugzeugmessungen und mit numerischen Modellsimulationen der Chemie-Klima- und Chemie-Transport-Modelle MECO(n) und WRF-Chem verglichen. Dabei wurde herausgefunden, dass die HCOOH-Mischungsverhältnisse in den Emissionsfahnen in beiden Modellen stark unterschätzt werden. Die vorliegenden Messungen zeigen die zunehmende Bedeutung organischer Emissionen wie HCOOH im Vergleich zu den regulierten klassischen Emissionen SO_2 und NO_y für die Eigenschaften von Aerosolen, Wolken und Niederschlägen.

Abstract

Formic acid is one of the most abundant organic acids in the atmosphere, whereas SO₂ is the precursor gas of sulfuric acid, a key inorganic acid in the atmosphere. Both gases have an important impact on aerosol and cloud formation and properties as well as acidity of precipitation. First detailed simultaneous measurements of formic acid (HCOOH) and sulfur dioxide (SO₂) in pollution plumes of major population centers in Europe and East Asia are presented. The data were sampled aboard the research aircraft HALO in the frame of the EMERGe (Effect of Megacities on the transport and transformation of pollutants on the Regional to Global scales) project during two field campaigns based from Oberpfaffenhofen near Munich, Germany in July 2017 and Tainan, Taiwan in March 2018. The measurement technique used was Chemical Ionization Ion Trap Mass Spectrometry (CI-ITMS) utilizing CO₃⁻ reactant ions. Calibrations were performed by adding isotopically labeled SO₂ from a gas standard and HCOOH from a permeation tube system to the sample flow. Observations were performed in pollution plumes of the metropolitan areas of London (UK), Benelux (BE, NL, LU), Ruhr-Area (DE), Po-Valley, Rome (IT), Paris, Marseille (FR), and Barcelona (ES) in Europe, and Taichung, Taipei (Taiwan), Pearl River Delta, Yangtze River Delta (China), Manila (Republic of the Philippines), Seoul (Republic of Korea), Nagoya, Osaka, and Tokyo (Japan) in Asia. Connections between the source regions and the measured pollution plumes were established using air mass trajectory and emission dispersion calculations, as well as perfluorocarbon tracer experiments for selected cases. Emissions and pollution characteristics were investigated through emission ratios (ER), analysis of correlations between pairs of trace gases and between trace gases and aerosol properties, as well as the use of hydrocarbon tracer species including benzene, acetonitrile, isoprene for anthropogenic, fire, and biogenic emissions, respectively. In general, the inferred ER of HCOOH/CO are observed to increase with plume age and range between 0.05 – 0.57 and 0.03 – 0.08 for plumes in Europe and Asia, respectively. The increases were found to be caused by secondary formation of HCOOH in the plumes mainly from oxidation of isoprene emissions. Inferred production rates amount to 18.5 pmol mol⁻¹ HCOOH / nmol mol⁻¹ CO / hour and 1.25 pmol mol⁻¹ HCOOH / nmol mol⁻¹ CO / hour in pollution plumes in Europe and Asia, respectively. The higher HCOOH production rates in the European plumes are due to the higher isoprene emissions in the source regions in Europe during July conditions compared to the ones in Asia during March. The increase of HCOOH with plume age is also demonstrated by simulations with the chemistry-transport model WRF-Chem for the case of the Manila plume. The highest HCOOH production rate (33 pmol mol⁻¹ HCOOH / nmol mol⁻¹ CO / hour) was observed in a smoke plume of a major European forest fire in 2017 near Marseille, due to the very high isoprene content in the plume. In general, the inferred ER of SO₂/CO decrease with plume age due to oxidation of SO₂ to H₂SO₄ (sulfuric acid) and formation and growth of sulfate aerosol. Inferred SO₂-lifetimes amount to 10 - 15 hours and 30 - 43 hours in pollution plumes in Europe and Asia, respectively. The measured mixing ratios of HCOOH and SO₂ are found to be closely correlated with the mass concentration of organic and sulfate aerosols in the plumes, respectively, indicating their important role in aerosol formation and growth. The HCOOH and SO₂ measurements in the pollution plumes are also compared to previous aircraft measurements and model simulations

with the chemistry-climate and chemistry-transport models MECO(n) and WRF-Chem. The models largely underestimate the HCOOH mixing ratios in the pollution plumes. The present measurements indicate the increasing importance of organic emissions, such as HCOOH, relative to the regulated classical emissions SO₂ and NO_y for the properties of aerosols, clouds, and precipitation.

L. Eirenschmalz war für die Durchführung der Messungen, die Laborarbeiten, die Auswertung aller Daten sowie das Verfassen des Manuskriptes verantwortlich. M. Mertens und C.-Y. Lin steuerten Simulationen mit dem MECO(n) bzw. dem WRF-Chem Modell bei. R. Baumann stellte das HYSPLIT Simulations-Tool sowie die Tagged-Plume-Simulationen bereit. H. Schlager unterstützte die Forschungsidee von DLR-Seite und die Interpretation der aufgenommenen Daten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Arbeitsziele	3
2	Emissionen aus urbanen Ballungsräumen – Transport und Transformation	5
3	Organische und anorganische Säuren und Vorläufergase in der unteren Troposphäre ...	11
3.1	Ameisensäure.....	11
3.1.1	Quellen	13
3.1.2	Senken	16
3.2	Schwefeldioxid	19
3.2.1	Quellen	21
3.2.2	Senken	24
4	Messmethoden und numerische Modelle	31
4.1	Messmethode	32
4.1.1	Messprinzip	33
4.1.2	Ionenfallen-Massenspektrometer	34
4.2	Numerische Modelle.....	35
4.2.1	HYSPLIT	35
4.2.2	MECO(n).....	37
4.2.3	WRF-Chem	39
5	Ergebnisse und Diskussion.....	41
5.1	Erweiterte CI-ITMS-Technik	41
5.1.1	Chemische Ionisation	41
5.1.2	Flugzeuggetragenes Massenspektrometer	42
5.1.3	Kalibrierung von HCOOH	45
5.1.4	Isotopische Online-Kalibrierung von SO ₂	47
5.1.5	Datenqualität	50
5.2	HCOOH- und SO ₂ -Messungen während der EMeRGe-Flugzeugkampagnen in Europa und Asien.....	54
5.2.1	Überblick über die EMeRGe-Messungen	54
5.2.2	Fallbeispiele EMeRGe-Europa	60
5.2.3	Fallbeispiele EMeRGe-Asien.....	76
5.2.4	Sekundäre Bildung von HCOOH	84
5.2.5	Abbau von SO ₂	87

5.2.6	Korrelation von HCOOH und SO ₂ mit Aerosolen	89
5.2.7	Vergleich mit früheren Flugzeugmessungen.....	90
5.2.8	Vergleich der Messungen mit Modellsimulationen	92
6	Zusammenfassung und Ausblick	99
7	Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole.....	i
8	Literaturverzeichnis.....	ix

1 Einleitung

1.1 Motivation

Gegenwärtig lebt mehr als die Hälfte der Weltbevölkerung in urbanen Ballungsräumen und Städten und die Anzahl solcher MPCs (Major Population Centers) steigt weiter an (UN, 2018a; Baklanov et al., 2015). Dennoch nehmen diese Agglomerationen nicht einmal 3% der globalen Landoberfläche ein (Liu et al., 2014). Daraus ergibt sich eine enorm hohe Bevölkerungsdichte, verbunden mit einer hohen Attraktivität der Ballungsgebiete für ökonomische Aktivitäten, welche ein hohes Verkehrsaufkommen, Geschäfts- und Produktionssitze in unmittelbarer Nähe und einen großen Energiebedarf bedingen (Hilboll et al., 2013; Gurjar et al., 2007; UNFPA, 2007). Die erforderliche Energieproduktion zusammen mit der wirtschaftlichen und industriellen Leistung machen MPCs zwangsläufig zu Gebieten mit einer hohen Belastung durch anthropogene Verschmutzung (Lawrence et al., 2007). Enorme Mengen reaktiver Gase, Treibhausgase und Partikel werden dort in die Atmosphäre emittiert.

Heute zählt Luftverschmutzung zweifelsfrei zu den größten umweltbedingten Gesundheitsrisiken auf globaler Ebene (WHO, 2018a; Baklanov et al., 2015). Im Jahr 2019 waren fast 6.7 Millionen Todesfälle auf verschmutzte Umgebungsluft zurückzuführen (HEI, 2020). Chronische Herzleiden, Erkrankungen der Atemwege, Lungenentzündung, Lungenkrebs, Diabetes und weitere gesundheitliche Probleme gelten als Ursachen vorzeitiger Todesfälle durch Luftverschmutzung (z.B. HEI, 2020; OECD/IEA, 2018; Pope und Dockery, 2006).

Zu den klassischen Luftschadstoffen, welche eine große Auswirkung auf die Gesundheit haben, zählen Schwefeldioxid (SO_2), Feinstaub (*Particulate Matter* (PM)), Ozon (O_3), Stickstoffoxide (NO_x) und Kohlenstoffmonoxid (CO) (WHO, 2021; Dimitriou und Kassomenos, 2016; Zhu et al., 2013). Organische Emissionen spielen in der Luftchemie und für die Bildung und Eigenschaften von Aerosolen und Wolken eine wichtige Rolle. Als wichtigste organische Säure in der Atmosphäre gilt Ameisensäure (HCOOH) (z.B. Bannan et al., 2017), die einen signifikanten Teil zum Säuregehalt des Wolkenwassers und zu saurem Regen beiträgt. Die Luftschadstoffe können nicht nur unterschiedlichste gesundheitliche Probleme bei Menschen hervorrufen, sondern sie haben auch einen großen negativen Einfluss auf das terrestrische und marine Ökosystem sowie das Klima und können zu Beschädigung und Verlust von kulturellem Erbe führen (z.B. EEA, 2016; Beekmann et al., 2015; Molina und Molina, 2004).

In den urbanen Ballungsräumen werden auch erhebliche Mengen der Treibhausgase Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Methan (CH_4) emittiert. Beide Gase liefern den hauptsächlichen Anteil zum anthropogen bedingten Treibhauseffekt (Myhre et al., 2013). Im Jahr 2017 lag die globale Durchschnittstemperatur um 0.5 °C höher, als im Durchschnitt der Jahre 1981-2010 (Copernicus, 2018). Diese globale Erwärmung hat Auswirkungen auf das Klima, den hydrologischen Kreislauf, die Zivilisation, die Ökosysteme und Organismen (WMO, 2020; Copernicus, 2018): Sie äußert sich zum einen in Form eines steigenden Meeresspiegels (fast

10 cm seit 1993), der vor allem durch das Abschmelzen gewaltiger Eisflächen in der Arktis und in Grönland sowie durch die thermische Expansion der Ozeane aufgrund höherer Wassertemperaturen verursacht wird, zum anderen durch den Rückgang der Populationen einiger Meeresorganismen, wie beispielsweise Korallen, die sich dem veränderten Säuregehalt und der erhöhten Wassertemperatur nicht schnell genug anpassen können. Außerdem wurden in den letzten Jahren vermehrt extreme Hitze- bzw. Kälteereignisse aufgezeichnet, beispielsweise 2019 in Europa (max. Temperaturen von 46 °C in Frankreich) und den USA (min. Temperaturen von -38.9 °C in Illinois). Neben den genannten Ereignissen als Konsequenz des Klimawandels, gibt es weitere extreme Wetterereignisse, unter anderem Stürme (z.B. Indien 2019), Überschwemmungen (z.B. Brasilien Amazonas 2019), Dürren (Wasserknappheit und Ernteausfälle, z.B. Namibia 2019) und Waldbrände (z.B. Australien 2019/2020).

Folglich gelten die Emissionen von Treibhausgasen und Luftschadstoffen und der daraus resultierende Klimawandel als die beiden bedeutendsten umwelttechnischen Herausforderungen dieses Jahrhunderts (Molina et al., 2010). Um diese Herausforderungen anzugehen, ist es wichtig die Emissionen deutlich zu reduzieren und damit dem Klimawandel entgegenzuwirken. Das Übereinkommen von Paris (*Paris Agreement*, UNFCCC, 2015), das eine globale Erwärmung um weniger als 2 °C im Vergleich zur vorindustriellen Zeit zum Ziel hat, ist die erste umfassende und rechtsverbindliche weltweite Klimaschutzvereinbarung und soll zur Eindämmung des Klimawandels und zur Emissionsreduktion beitragen.

Hierzu ist jedoch ein genaues Verständnis über Quellen, Senken, Transport und Transformation der atmosphärischen Spurenstoffe nötig. Für Schwefeldioxid sind heutzutage die Quellen und Senken sowie seine Rolle als Edukt zur Schwefelsäurebildung (H_2SO_4) und sein Einfluss auf den Strahlungsantrieb als Vorläufergas von Sulfat (SO_4^{2-}) Aerosolen gut bekannt (IPCC, 2013; Matsumi, 2005). Eine Reduktion der SO_2 -Emissionen konnte in den vergangenen Jahrzehnten wirksam umgesetzt werden, mit einem entsprechenden Rückgang der SO_2 -Konzentrationen in Europa und Amerika und seit 2006 auch in China. Die SO_2 -Emissionen in verschiedenen Schwellenländern, z.B. Indien, steigen jedoch weiterhin stark an. Aktuell haben noch ca. 70% des troposphärischen SO_2 einen anthropogenen Ursprung (Yang et al., 2019; Klimont et al., 2013; Smith et al., 2011). In Chemie-Klima-Modellen stellt eine Parametrisierung der komplexen heterogenen Prozesse von SO_2 in der Atmosphäre noch eine Herausforderung dar, weshalb In-situ Messungen wertvolle Datensätze zur Modell-Evaluierung darstellen.

Ameisensäure (HCOOH) hat sowohl anthropogene als auch natürliche Quellen. Quantitative Angaben bezüglich der einzelnen Beiträge aus den verschiedenen HCOOH -Sektoren sind jedoch sehr unsicher (Chebbi und Carlier, 1996). Im Allgemeinen unterschätzen Modelle die in der Atmosphäre vorkommenden Mischungsverhältnisse um bis zu einen Faktor 50 (z.B. Millet et al., 2015; Paulot et al., 2011). Diese Diskrepanz zeigt, dass Quellen in den Modellen unterschätzt werden oder fehlen. Insbesondere die sekundäre Bildung von HCOOH könnte unzureichend in den Modellen berücksichtigt sein. Ein signifikanter Mangel an HCOOH -Messdaten ist ein weiterer Grund dafür, dass das HCOOH -Budget noch nicht ausreichend verstanden ist (Nguyen et al., 2015; Stavrou et al., 2012). Eine verbesserte Quantifizierung von lokalen und regionalen SO_2 - und HCOOH -Emissionen in Großstädten und urbanen Ballungszentren ist folglich notwendig, um deren Einfluss auf die Luftqualität und das Klima

zu bestimmen und geeignete Emissions-Reduktionsstrategien zu entwickeln (Baklanov et al., 2015).

1.2 Arbeitsziele

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist ein verbessertes Verständnis urbaner Emissionen in Europa und Asien und deren Einfluss auf das atmosphärische Spurengas-Budget. Dazu werden flugzeuggetragene In-situ Messungen durchgeführt und ausgewertet. Insbesondere sollen erstmalig detaillierte simultane Messdaten von Ameisensäure (HCOOH) und Schwefeldioxid (SO₂) in Emissionsfahnen von urbanen Ballungsräumen und Megastädten in Europa und Asien erhoben werden. Diese Gase sind wichtige Vertreter und Vorläufer von organischen beziehungsweise anorganischen Säuren in der Atmosphäre. Beide Spurengase haben einen großen Einfluss auf die Bildung und Eigenschaften von Aerosolen und Wolken. Folgende wissenschaftliche Fragestellungen (F1 – F7) stehen im Fokus:

- F1: Kann die massenspektrometrische Messtechnik so erweitert werden, dass simultane Ameisensäure- und Schwefeldioxidmessungen in urbanen Schadstofffahnen möglich sind?
- F2: Dominieren organische Säuren (HCOOH) oder Vorläufer von anorganischen Säuren (SO₂, NO_y) in den Emissionsfahnen?
- F3: Können beobachtete Erhöhungen der Ameisensäure- und Schwefeldioxidkonzentrationen bestimmten Quellen zugeordnet werden?
- F4: Spielt die sekundäre Bildung von Ameisensäure in den Emissionsfahnen eine Rolle?
- F5: Wie lang ist die Lebensdauer von SO₂ in den Schadstofffahnen in Europa und Asien?
- F6: Besteht ein Zusammenhang zwischen organischen Säuren (HCOOH) oder Vorläufern von anorganischen Säuren (SO₂, NO_y) und der beobachteten Aerosolzusammensetzung in den Emissionsfahnen?
- F7: Geben Chemie-Transport- und Chemie-Klima-Modelle die gemessenen Ameisensäure- und Schwefeldioxidkonzentrationen richtig wieder?

Zur Beantwortung dieser Fragestellungen wurden im Rahmen des internationalen Projektes EMERGe (Effect of Megacities on the transport and transformation of pollutants on the Regional to Global scales) bei zwei Flugzeug-Messkampagnen im Sommer 2017 und im Frühjahr 2018 horizontale und vertikale Profile in Emissionsfahnen verschiedener europäischer und asiatischer Ballungszentren gemessen. Dabei wurde auch die Transformation von Spurengasen während ihres Transports untersucht. In dieser Arbeit wurden SO₂- und HCOOH-Messungen mit Hilfe eines Chemischen-Ionisations-Ionenfallen-Massenspektrometers (*Chemical Ionization Ion Trap Mass Spectrometer* (CI-ITMS)) vorbereitet und durchgeführt, welches an Bord des DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt) Forschungsflugzeugs HALO (High Altitude and Long Range) eingesetzt wurde. Neben HCOOH und SO₂ umfassten

die Messungen auf HALO weitere Spurengase und Aerosolparameter, die gemeinsam mit Modellsimulationen zur Interpretation und Analyse der Messdaten herangezogen werden.

Die Doktorarbeit ist wie folgt gegliedert: Der wissenschaftliche Hintergrund ist in den Kapiteln 2 bis 4 erläutert. Zunächst wird in Kapitel 2 ein kurzer Überblick über Emissionen aus urbanen Ballungsräumen sowie deren Transport und Transformation in der Atmosphäre gegeben. Dann wird in Kapitel 3 auf die Bedeutung, das Budget und den Einfluss von HCOOH bzw. SO₂ in der unteren Troposphäre eingegangen. In Kapitel 4 werden die angewandten Messmethoden und die drei verwendeten numerischen Modelle kurz vorgestellt. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert. Dabei geht es um eine Erweiterung der CI-ITMS-Messtechnik für Ameisensäure, die durchgeführten Messungen bei den EMERGe-Kampagnen und die Präsentation ausgewählter Fallbeispiele. Abschließend werden in Kapitel 6 die Ergebnisse in Bezug zu den Fragestellungen zusammengefasst sowie Ideen für zukünftige Projekte und Verbesserungen der angewandten Methodik dargestellt.

2 Emissionen aus urbanen Ballungsräumen – Transport und Transformation

Der nachfolgende Abschnitt befasst sich mit Emissionen aus urbanen Ballungsräumen (Major Population Centers (MPCs)) und gibt einen Überblick über die Rolle des Transports und der Transformation von dort emittierten Schadstoffen. Anthropogene Aktivitäten, die mit der Emission von Schadstoffen in Verbindung stehen, finden meist auf dem Erdboden statt. Folglich wird auch der Großteil an Emissionen in die atmosphärische Grenzschicht (*Boundary Layer* (BL)) freigesetzt, welche die unterste Schicht der Erdatmosphäre bildet und Teil der Troposphäre ist. Anhand ihres repräsentativen Temperaturprofils lässt sich die Erdatmosphäre in vier verschiedene Hauptbereiche unterteilen. Angefangen bei der Troposphäre, welche von der Erdoberfläche bis in ca. 10 km Höhe reicht, lagern sich Stratosphäre (bis ca. 50 km), Mesosphäre (bis ca. 90 km) und Thermosphäre (bis ca. 500 km) darüber. Für weiterführende Information bezüglich des atmosphärischen Aufbaus wird auf meteorologische Fachliteratur, wie z.B. Seinfeld und Pandis (2016), Wallace und Hobbs (2006) oder Stull (1988) verwiesen, auf welcher auch die Angaben in diesem Kapitel basieren, soweit nicht anders vermerkt.

Ein Verständnis über die Eigenschaften und den Aufbau der unteren Troposphäre sowie der Grenzschicht (BL) ist wichtig für die Messungen kurzlebiger Spurengase, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden. Flugzeugmessungen zur Beprobung von Emissionen aus verschiedenen Ballungszentren (MPCs) fanden hauptsächlich in der unteren Troposphäre statt (vgl. Kapitel 5.2), da sich die Schadstofffahnen in der BL, bzw. durch meteorologische Prozesse und Transport auch in den unteren Schichten der freien Troposphäre ausbreiten. Die Konzentrationen anthropogen emittierter, kurzlebiger Luftschadstoffe, wie Schwefeldioxid (SO₂), Kohlenstoffmonoxid (CO), Stickstoffoxide (NO_x), Ozon (O₃), flüchtige organische Verbindungen (*volatile organic compounds* (VOCs)) und Feinstaub (*particulate matter* (PM)), sind in der Grenzschicht am höchsten. Durch eine hohe Bevölkerungsdichte, erhöhten Energiebedarf, wirtschaftliches Wachstum und immer weiter fortschreitende Industrialisierung auf engstem Raum, nimmt der Eintrag dieser Emissionen aus MPCs in die BL zu. Ihre Verteilung dort ist inhomogen, da sie nahe ihrer Emissionsquellen angereichert sind, wohingegen sie in entlegeneren Gebieten geringer konzentriert sind (Baker et al., 2015; Lawrence et al., 2007; UNFPA, 2007). Starke Luftverschmutzung geht oft mit einer niedrigen Grenzschichthöhe und einer stark ausgeprägten Inversionsschicht einher, wie erstmals am Beispiel des London-Smog (Wilkins, 1954) deutlich wurde. Heutzutage treten extreme Smog-Ereignisse zum Beispiel in Shanghai (Du et al., 2011), in Seoul (Peterson et al., 2019) oder in der Beijing–Tianjin–Hebei Region (Zhong et al., 2019) auf. Emissionen lokaler Quellen können in Abhängigkeit der meteorologischen Bedingungen, insbesondere in Form langlebiger Gase, über weite Strecken hinweg transportiert werden (WHO, 2021; EEA, 2016; Freney, 2014; Butler und Lawrence, 2009). Verschmutzte Luftmassen aus MPCs beschränken sich somit nicht allein auf die lokalen Grenzen eines Ballungsraumes. Die Emissionen und ihre chemisch und physikalisch erzeugten Folgeprodukte können auch Auswirkungen auf große Gebiete im Abwind des jeweiligen MPCs haben (Abbildung 2.1) sowie auf globaler Ebene zur Luftverschmutzung beitragen (Baklanov et al., 2015; Folberth et al., 2014). Derartige Prozesse

mit Bezug zu Ameisensäure und Schwefeldioxid, sind im nachfolgenden Kapitel 3 ausführlich beschrieben.

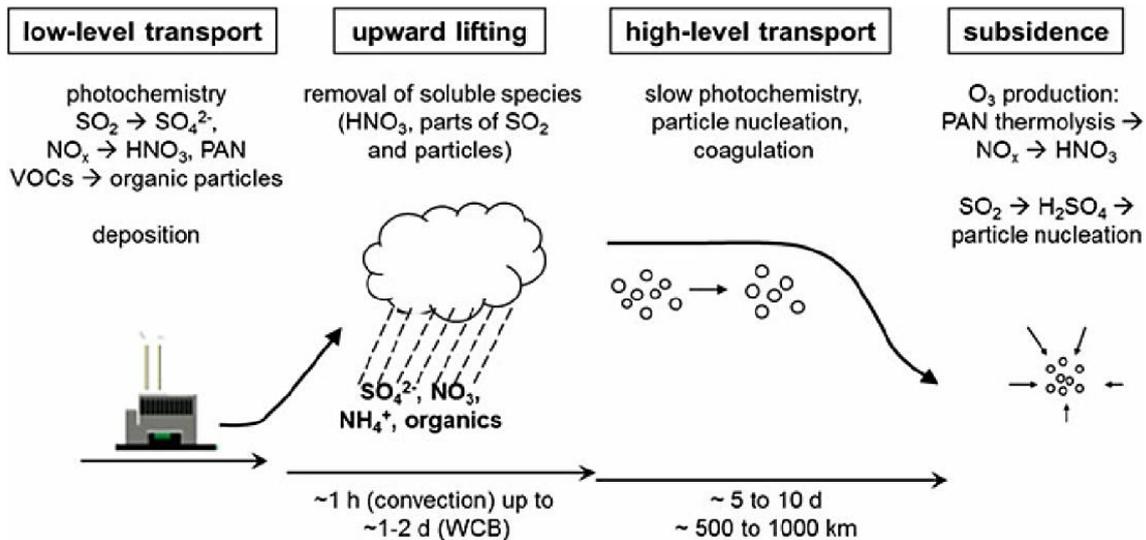


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Prozesse, die nach der Emission auf Schadstoffe einwirken und die zugehörigen Zeitskalen. In niedrigen Höhen (*low-level transport*) dominieren die chemische Transformation und teilweise Deposition von Spurenstoffen. Im nächsten Schritt (*upward lifting*) können die Schadstoffe durch Konvektion (innerhalb von Stunden) oder Transport in aufwärtsgerichteten Transportbändern in Tiefdruckgebieten (*warm conveyor belt* (WCB)) (innerhalb weniger Tage) angehoben und dabei teils ausgewaschen und abgelagert werden. In größeren Höhen (*high-level transport*) können weitere chemische und physikalische Transformationen während des Transports stattfinden, jedoch in geringerem Maße als in niedrigeren Höhen. Schließlich kann es beim Absinken der Luftmassen (*subsidence*) nach etwa 5 bis 10 Tagen zu weiteren Transformationsprozessen kommen (Roiger et al., 2012).

Der Einfluss bestimmter europäischer und asiatischer MPCs auf die troposphärische Luftverschmutzung hängt nicht allein von der Art und Menge der emittierten Gase und Partikel ab, sondern steht auch in Zusammenhang mit der vorherrschenden regionalen Orographie und Meteorologie, die je nach geographischer Lage und Jahreszeit variiert. Speziell in tropischen und subtropischen Gebieten vergrößern die meteorologischen Gegebenheiten den Einfluss der primären Emissionen und die sekundäre Bildung chemischer Verbindungen. Erhöhte Temperaturen und ein erhöhter Wasserdampfgehalt können beispielsweise zu einer gesteigerten Evaporation flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) und zu einer erhöhten Produktion von Hydroxyl-Ionen (OH) führen. Weiterhin kann eine erhöhte Photolyserate für Spurengase eine Folge der stärkeren Sonneneinstrahlung in diesen Breiten sein (z.B. Seinfeld und Pandis, 2016). Der Transport von Spurenstoffen geschieht über unterschiedliche Prozesse, die sich auf zeitlichen und räumlichen Skalen unterscheiden (Abbildung 2.1). Innerhalb weniger Sekunden bis Minuten spielen sich kleinskalige Turbulenzen ab, die beispielweise in der Grenzschicht für eine homogene Durchmischung sorgen. Advektion und hochreichende Konvektion (wie z.B. Cumulonimbuswolken) können aufgrund ihrer räumlichen Ausdehnung Luftmassen innerhalb von Stunden horizontal und vertikal über weite Strecken transportieren (Andreae und Crutzen, 1997). In die BL eingetragene Schadstoffe können dementsprechend in die obere Troposphäre bzw. Stratosphäre angehoben werden und steigern so den großräumigen Einfluss von MPC Emissionen (Fischer et al., 2003; Wild und Akimoto, 2001; Wang und Prinn, 2000). Der Grund hierfür ist, dass Spurenstoffe mit einer Lebensdauer von etwa einem Tag durch die in mittleren

Breiten starken vorherrschenden Winde in der oberen Troposphäre bereits über mehrere hundert Kilometer transportiert werden können. Langlebigere Substanzen (~10 Tage) können sogar über mehrere tausend Kilometer verteilt werden. In der freien Troposphäre ist die Lebensdauer vieler Spurengase und Aerosole länger und ihre Klimawirkung größer. Sie können hier beispielsweise effektiver als Treibhausgas wirken oder durch Bildung und Veränderung der Eigenschaften von Zirren klimawirksam sein (Lohmann, 2002). Zudem ist in der oberen Troposphäre die Wahrscheinlichkeit eines Weitertransports von Schadstoffen in die Stratosphäre höher (Lawrence et al., 2007). Nach Cassiani et al. (2013) ist die Verteilung von Schadstoffen stark abhängig von der geographischen Breite. In mittleren Breiten, speziell für Quellgebiete in Eurasien, und nördlicheren Gebieten ist bodennahe Advektion (< 1km) und schneller horizontaler Transport über weite Strecken der dominierende Mechanismus, wohingegen in tropischen Ballungsräumen hochreichende Konvektion eine wichtigere Rolle spielt. Da sich viele MPCs an Küsten befinden, erfolgt ca. die Hälfte aller großräumigen Transporte über den Ozeanen (Folberth et al., 2014; Lawrence et al., 2007). Auch ein großer Teil der EMERGe-Messungen hatte die Vermessung von Emissionsfahnen über dem Ozean zum Ziel.

Für die Interpretation von Spurengasmessungen in der unteren Troposphäre sind die Faktoren wichtig, welche die Bildung und Höhe der Grenzschicht beeinflussen. Die Troposphäre kann unterteilt werden in die planetare Grenzschicht (*Planetary Boundary Layer* (PBL), kurz: BL) und die freie Troposphäre (*Free Troposphere* (FT)). Die BL ist die unterste Schicht der Troposphäre und steht unter direktem Einfluss der Erdoberfläche und den dort stattfindenden anthropogenen Aktivitäten. Die vertikale Mächtigkeit ist durch ihre Abhängigkeit von geografischen, meteorologischen und tageszeitlichen Faktoren räumlich und zeitlich sehr variabel. So kann sie zwischen wenigen 100 Metern und bis zu 4 km dick sein. In der Regel beobachtet man eine Schichtdicke zwischen einem und zwei Kilometern (Abbildung 2.2a).

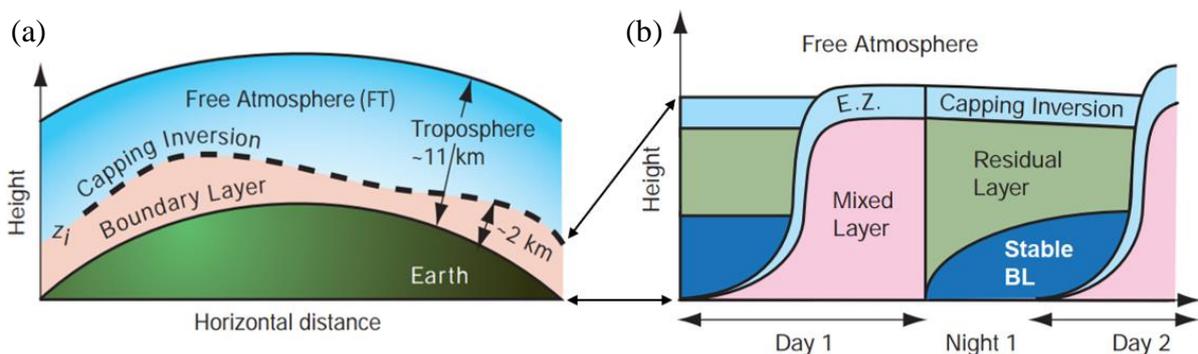


Abbildung 2.2: (a) Vertikale Unterteilung der Troposphäre und (b) Tagesgang der Grenzschicht im Detail. E. Z. bezeichnet die Einmischzone (*Entrainment Zone*) (adaptiert von Wallace und Hobbs, 2006).

Auch die tagsüber durch Sonneneinstrahlung schnelle Erwärmung der Erdoberfläche, aufgrund der geringen spezifischen Wärmekapazität des Bodens, und das ebenso rasche Abkühlen in der Nacht haben eine Auswirkung auf die Ausbildung der BL. Dies setzt einen Zyklus in Gang, der sich unter Annahme einer Schönwetterlage, im Rhythmus eines Tages wiederholt (Abbildung 2.2b). In einer klaren Nacht führt die Abkühlung des Bodens dazu, dass die bodennahe Luft (*surface layer* (SL)) kälter ist als die Darüberliegende. Das wiederum resultiert in der Umkehr

des Temperaturgradienten und folglich in einer stabilen Schichtung (*stable boundary layer*, dunkelblau dargestellt). Man spricht von einer Inversionsschicht, die sukzessive gegen Ende der Nacht aufsteigt (hellblau dargestellt). Bei Sonnenaufgang und erneuter Erwärmung der Erdoberfläche und SL, entwickelt sich während der Morgenstunden erneut eine instabile Schichtung unter dieser Inversionsschicht, die deren Aufstieg vorantreibt. Die sogenannte Durchmischungsschicht (*mixed layer* (ML), rosa dargestellt) zeichnet sich durch Konvektion, thermische Winde und kontinuierliche turbulente Durchmischung aus und erreicht ihre maximale Ausdehnung am Nachmittag. In der Zwischenzeit hat sich die aufgestiegene Inversionsschicht, die sich horizontal ausbreitet, infolgedessen weiter absinkt und die darunterliegenden Luftmassen verdichtet und erwärmt, in der Höhe ausgebildet (*Capping Inversion* (CI), hellblau dargestellt). Für gewöhnlich befindet sich die turbulente, mit Schadstoffen angereicherte, feuchte Luft unterhalb der stabilen Inversionsschicht, die wie ein Deckel den Austausch mit der darüberliegenden freien Troposphäre (*free troposphere* (FT), weiß dargestellt) beschränkt. Zum Zeitpunkt des Sonnenuntergangs nimmt die vertikale Durchmischung unter der CI ab, wodurch die ML abklingt und von einer sogenannten neutralen Restschicht (*residual layer*, dargestellt in grün) abgelöst wird. Ab diesem Zeitpunkt beginnt der Kreislauf erneut. Trotz der Stabilität der Inversionsschicht (CI), stellt diese keine starre Grenze dar. Stattdessen kann an der Obergrenze der BL (*boundary layer height* (BLH)), in der sogenannten Einmischzone (*entrainment zone* (EZ)), Luft aus der FT in die BL gelangen. Gründe hierfür sind beispielsweise die tagsüber thermisch aufsteigenden Luftpakete aus der ML, die durch ihr Momentum die CI über eine geringe Distanz durchdringen, bevor sie wieder in die ML zurücksinken. Hierbei entsteht für eine kurze Zeit ein Druckgradient, der bedingt, dass Luft aus der FT in die turbulente ML gezogen wird, um einen Druckausgleich in der ML zu schaffen. In der Durchmischungsschicht wird die „neue“ Luft aus der FT sofort mit der vorhandenen ML Luft durchmischt. Folglich nimmt das Volumen der ML durch Vorgänge in der Einmischzone zu und die stabile Schichtung wird nach oben gedrängt. Dies geschieht so lange bis die neu entstandene Inversionsschicht (EZ) auf die CI des Vortages stößt und diese ablöst.

Abbildung 2.3 zeigt die typischen Profile von Temperatur (T), potentieller Temperatur (θ), spezifischer Luftfeuchtigkeit (q) und Windgeschwindigkeit (V), die sich tagsüber mit der Ausbildung der BL entwickeln. Anhand dieser Profile lässt sich die kontinuierliche Durchmischung leicht ableiten und die Höhe der Inversionsschicht und damit die Obergrenze der BL gut erkennen. Aufgrund von Evaporation und Wärmeaustausch an der Erdoberfläche, sind Luftfeuchtigkeit und Temperatur in der bodennahen Schicht (SL) am höchsten. Die dort auftretende Reibung hingegen reduziert die Windgeschwindigkeit. Mit zunehmender Höhe in der Durchmischungsschicht (ML) nimmt die Temperatur kontinuierlich ab. Allerdings weisen die anderen drei dargestellten Größen (θ , q, V) in der ML kaum eine Änderung auf. Das liegt an der ausgeprägten vertikalen Durchmischung, welche die ML zu einem homogen durchmischten Bereich macht. Die Inversionsschicht, welche die Obergrenze der BL darstellt, ist charakterisiert durch einen umgekehrten Temperaturgradienten, der eine stabile Schichtung zur Folge hat und somit ein Entweichen der turbulenten Luftmassen aus der ML in die freie Troposphäre (FT) verhindert. In dieser Inversionsschicht fällt die Feuchte relativ abrupt ab, je näher man der vergleichsweise trockenen FT kommt und die Windgeschwindigkeit erreicht nahezu geostrophische Werte.

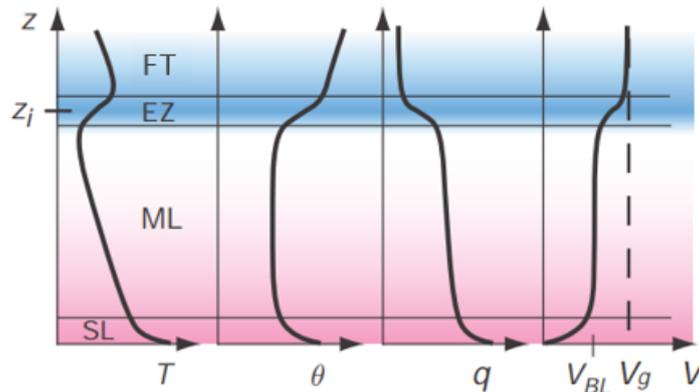


Abbildung 2.3: Charakteristische Profile in der Grenzschicht von Temperatur (T), potentieller Temperatur (θ), spezifischer Feuchte (q) und Windgeschwindigkeit (V) bei Tage. Symbol Definition: z : Höhe, z_i : Höhe der Inversionsschicht (= Obergrenze der BL), FT: Freie Troposphäre, EZ: Einmischzone, ML: Durchmischungsschicht, SL: bodennahe Schicht, V_{BL} : Windgeschwindigkeit in der Grenzschicht, V_g : geostrophische Windgeschwindigkeit (adaptiert von Wallace und Hobbs, 2006).

Zwischen der terrestrischen und der marinen Grenzschicht (*marine boundary layer* (MBL)) lassen sich Unterschiede feststellen, was für die Analysen der flugzeuggetragenen Messungen zu beachten ist. Da sich die MBL über dem Ozean befindet, findet dort ein bedeutsamer Austausch von Feuchtigkeit und Wärme statt. Die relative Feuchte (*relative humidity* (RH)) ist höher, was die Bildung von Wolken veranlasst. Demzufolge stellt sich der Strahlungshaushalt komplexer dar als über Land und spielt eine wichtigere Rolle im Wärmehaushalt der MBL. Bedingt durch die auftretenden Wolken verstärkt sich die Stabilität der CI, was wiederum den Einzug trockener Luft aus der FT reduziert und Wolkenbildung begünstigt. Der Tagesgang, der in der terrestrischen BL zu beobachten ist (Abbildung 2.2b), wird in der MBL durch die große Wärmekapazität von Wasser zum Erliegen gebracht. Die MBL weist gewöhnlich eine geringere vertikale Ausdehnung auf und ist meist nur wenige hundert Meter dick. Folglich müssen Messungen von Schadstofffahnen, die über den Ozean transportiert werden in sehr niedrigen Höhen durchgeführt werden, um die hauptsächlichsten Emissionen zu erfassen.

Zur Erläuterung der genannten meteorologischen Begriffe sind nachfolgend die zugehörigen Definitionen aufgeführt. Die potentielle Temperatur θ wird in Kelvin (K) angegeben und dazu verwendet, dass Temperaturen von Luftmassen aus unterschiedlichen Höhen, also auch mit unterschiedlichem Druck, miteinander verglichen werden können. Sie beschreibt die Temperatur, die ein Luftpaket hätte, wenn es adiabatisch auf Meereshöhe ($p_0 = 1000 \text{ hPa}$) gebracht würde.

$$\theta = T \left(\frac{p_0}{p} \right)^{R/c_p} \quad (2.1)$$

Hierbei ist T die Temperatur [K], p der Druck [hPa] des Luftpakets, R die spezifische Gaskonstante für trockene Luft [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$] und c_p die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$].

Eine weitere Größe ist die spezifische Luftfeuchtigkeit q , die in Kilogramm pro Kilogramm (kg kg^{-1}) angegeben wird. Sie gibt die Masse des Wasserdampfes m_v in einer Masse feuchter Luft an. Die Masse der trockenen Luft ist m_d .

$$q = \frac{m_v}{m_v + m_d} \quad (2.2)$$

Die relative Luftfeuchtigkeit RH hingegen wird in Prozent (%) angegeben und gibt das Verhältnis des aktuellen Mischungsverhältnisses w der Luft und dem Wasserdampf-gesättigten Mischungsverhältnis w_s an.

$$RH = 100 \frac{w}{w_s} \quad (2.3)$$

Der geostrophische Wind V_g gibt das Gleichgewicht zwischen der Corioliskraft und der vom Druckgradienten ausgehenden Kraft an. Unter Vernachlässigung der Reibung in der freien Atmosphäre, mit dem Coriolisparameter f , dem Geopotential Φ und der Normalen n auf den Isobaren, verläuft die Windrichtung parallel zu den Isobaren und die zugehörige Formel lautet wie folgt (angegeben in natürlichen Koordinaten):

$$V_g = -\frac{1}{f} \frac{\partial \Phi}{\partial n} \quad (2.4)$$

3 Organische und anorganische Säuren und Vorläufergase in der unteren Troposphäre

Dieses Kapitel gibt einen Einblick in die Rolle der Ameisensäure (HCOOH), einer der wichtigsten organischen Säuren, und des Schwefeldioxids (SO₂), dem Vorläufergas der Schwefelsäure, einer der wichtigsten anorganischen Säuren in der Atmosphäre. Diese Spurengase sind für die Bildung und Eigenschaften von Aerosolen und Wolken von Bedeutung, weshalb ihre messtechnische Erfassung wichtig ist. Dies gilt insbesondere für Emissionsfahnen von urbanen Ballungszentren (MPCs), aufgrund ihrer lokalen und regionalen Auswirkungen auf Mensch und Natur, wie im Folgenden beschrieben wird. Dazu wird jeweils auf die Bedeutung von HCOOH (Kapitel 3.1) bzw. SO₂ (Kapitel 3.2) als Spurengas in der Troposphäre eingegangen und das jeweilige Budget dargestellt. Unter den atmosphärischen Spurengasen sind Moleküle, die Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefel-Atome enthalten, welche ehemals in Zellen lebender Organismen gebunden waren. Durch die Verbrennung von pflanzlichem Material und fossilen Brennstoffen und die Verwesung von Pflanzen und Tieren, gelangen diese Spurenstoffe in die Atmosphäre. Dort gehen sie chemische Reaktionen ein, z.B. Oxidation mit dem Hydroxyl-Radikal (OH⁻), und nehmen an Mehrphasenprozessen teil. Sie haben damit sowohl direkten (primären) als auch indirekten (sekundären) Einfluss auf die atmosphärische Zusammensetzung und das Klima (z.B. Huszar et al., 2016; Dang und Unger, 2015). Wichtige Senken für Luftschadstoffe in der Atmosphäre sind Oxidation, Aerosolbildung sowie trockene und nasse Deposition (z.B. Mari et al., 2000; Luke, 1997).

3.1 Ameisensäure

Ihren Trivialnamen „Ameisensäure“ verdankt die Methansäure (HCOOH) ihrer natürlichen Quelle, dem Giftsekret der roten Ameise. Ameisensäure gehört, neben Essigsäure (CH₃COOH), Propansäure (CH₃CH₂COOH) und Buttersäure (CH₃CH₂CH₂COOH), zu den einfachsten Carbonsäuren (Seinfeld und Pandis, 2016). In der Atmosphäre handelt es sich bei Ameisen- und Essigsäure um die organischen Säuren, die am häufigsten vorkommen (z.B. Chaliyakunnel et al., 2016; Paulot et al., 2011). Ameisensäure ist in der Atmosphäre weit verbreitet und wurde bisher in urbanen, ländlichen, marinen und polaren Gebieten, sowohl in der Gasphase als auch als Bestandteil von Aerosolen gefunden (z.B. Mungall et al., 2018; Le Breton et al., 2012; Yu, 2000; Khare et al., 1999; Keene und Galloway, 1988). Die Mischungsverhältnisse des Spurengases sind sehr inhomogen und reichen von wenigen pmol mol⁻¹ in abgelegenen Gebieten bis zu mehreren nmol mol⁻¹ in verunreinigten Luftmassen (z.B. Paulot et al., 2011, Grutter et al., 2010; Chebbi und Carlier, 1996). Konzentrationsschwankungen in der Gas- bzw. flüssigen Phase sind auf eine saisonale Variation der biogenen Quellen (z.B. Avery et al., 2000; Talbot et al., 1990; Andreae et al., 1988; Keene und Galloway, 1988), auf tägliche Fluktuationen der anthropogenen Emissionen und auf unterschiedliche photochemische Aktivität in den Luftmassen zurückzuführen (z.B. Kawamura et al., 1996; Grosjean, 1992; Puxbaum et al., 1988). Die durchschnittliche Lebensdauer der Ameisensäure in der unteren Troposphäre beträgt zwei bis vier Tage. Andererseits, bei einem Transport in die freie Troposphäre (FT), beispielsweise bei großen Vegetationsbränden (Paulot et al., 2011),

überdauert sie sogar einige Wochen (~25 Tage, Millet et al., 2015). Gründe dafür sind eine reduzierte trockene und nasse Deposition und ein verminderter Abbau durch Reaktion mit OH. Die längere Lebensdauer in Verbindung mit den höheren horizontalen Windgeschwindigkeiten in der FT ermöglicht den Transport der Ameisensäure über weite Entfernungen (Millet et al., 2015; Bannan et al., 2014; Crutzen und Lawrence, 2000; Chebbi und Carlier, 1996). Ein Vergleich von Regenwasserproben aus ländlichen und urbanen Messstellen zeigt eine generell höhere Konzentration von HCOOH in urbanen Gebieten, was für die Wichtigkeit anthropogener Quellen spricht (Glasius et al., 2001; Souza et al., 1999; et al., 1999; Khare et al., 1997). Ameisensäure trägt unter anderem zu saurem Regen bei (Chaliyakunnel et al., 2016; Kawamura et al., 1996; Andreae et al., 1988), der ein großes Problem für die Umwelt darstellt (vgl. Kapitel 3.2.2). Das Wachstum und die Erhöhung der Hygroskopizität von Aerosolen durch HCOOH-Aufnahme wird als wichtiger Prozess für die Bildung von Wolkenkondensationskeimen (*cloud condensation nuclei* (CCN)) angesehen (Yu, 2000). Dieser Vorgang beeinflusst den gesamten indirekten Strahlungsantrieb (vgl. Kapitel 3.2.2) (IPCC, 2013). Ameisensäure trägt außerdem zur globalen Gesamtmenge an Aerosolen bei (Xu et al., 2020; Paulot et al., 2011) und kann sowohl in seiner Partikel- als auch in der Gasform negative Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit haben (z.B. Friedman et al., 2017; Bohnenstengel et al., 2015; IPCC, 2013). Organische Säuren beeinflussen überdies das Wachstum neugeformter Partikel und sind potentiell auch an der Nukleation selbst beteiligt (z.B. Novakov und Penner, 1993). Bis heute ist die Kenntnis über die Prozesse, die zur Aerosolbildung beitragen, jedoch unzureichend (z.B. Liu et al., 2012).

Die Emissionsquellen von Ameisensäure sind vielfältig. Sie kann durch direkte anthropogene Prozesse (z.B. Grosjean, 1989; Talbot et al., 1988; Kawamura et al., 1985), direkte biogene Prozesse (z.B. Khare et al., 1997; Talbot et al., 1990; Keene und Galloway, 1988) sowie durch verschiedene Vorläufer in der Troposphäre über photochemische Prozesse sekundär gebildet werden (vgl. Kapitel 3.1.1, z.B. Cox et al., 2020; Cruz et al., 2019; Yuan et al., 2015; Chebbi und Carlier, 1996). Trotz des Wissens über die vielen unterschiedlichen Quellen von Ameisensäure, ist deren individueller Beitrag bis heute unzureichend quantifiziert (Bannan et al., 2017; Cady-Pereira et al., 2014). Auch deshalb wird Ameisensäure von atmosphärischen Klima-Chemie-Modellen noch nicht richtig wiedergegeben und die in der Atmosphäre gemessenen HCOOH-Konzentrationen werden von Modellen oft um Faktoren von bis zu 50 unterschätzt (Abbildung 3.1) (Millet et al., 2015; Le Breton et al., 2014; Paulot et al., 2011). Das trifft insbesondere auf die nördlichen Mittleren Breiten (Paulot et al., 2011; Stavrou et al., 2012) und während der Wintermonate zu, wenn biogene Emissionen besonders niedrig sind (Rinsland et al., 2004). Diese Diskrepanzen sind den teils signifikanten Defiziten bei Messdaten (sowohl Langzeit-Satellitenmessungen, als auch In-situ Messungen) zuzuschreiben (Stavrou et al., 2012), wodurch sich ein mangelndes Verständnis für die Prozesse ergibt, welche das Ameisensäure-Budget bestimmen. Es wird vermutet, dass die Unterschiede in modellierten und gemessenen Ameisensäurekonzentrationen durch unberücksichtigte Quellterme in den Modellen bedingt sind (Cady-Pereira et al., 2014; Leather et al., 2011). Nach Nguyen et al. (2015) müsste eine Emissionsrate in der Größenordnung von $1 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ hinzugefügt werden, um die fehlenden Beiträge auszugleichen. In einer Studie von Chaliyakunnel et al. (2016) wurden Satellitenmessungen ausgewertet und daraus geschlussfolgert, dass vor allem in den Tropen, an Orten wo vermehrt Waldbrände auftreten, Modelle die Beobachtungsdaten um

ein Vielfaches unterschätzen (z.B. Pommier et al., 2017). Folglich wird ein fehlender HCOOH-Quellterm bei Feueremissionen vermutet, der bei den Modellrechnungen eine Emissionserhöhung um einen Faktor von 10 ± 5 ausmachen würde. Da erhöhte Feueremissionen aber nur 15–20% des Defizits an Ameisensäure-Quellen ausgleichen würden, fehlen weitere große Quellen bei allen anderen Sektoren. Alternativ könnten auch Senkungsprozesse in den Modellen überschätzt werden, oder es trifft eine Kombination aus beiden Unsicherheiten zu (z.B. Millet et al., 2015; Le Breton et al., 2012).

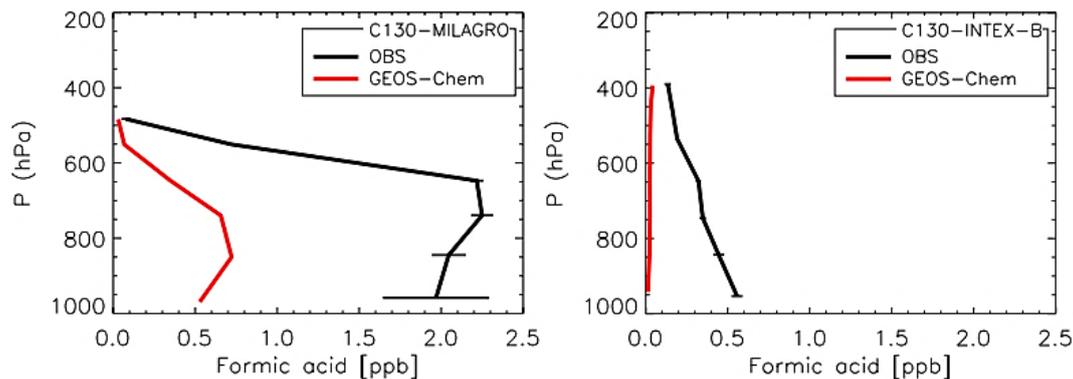


Abbildung 3.1: Mittlere HCOOH-Profile von GEOS-Chem Modellsimulationen in rot und Flugzeugmessungen in schwarz. Links: MILAGRO-Messkampagne (Molina et al., 2010), rechts: INTEX-B-Messkampagne (Singh et al., 2009) (Cady-Pereira et al., 2014).

3.1.1 Quellen

Ameisensäure kann von verschiedensten Quellen emittiert werden. Die primären Emissionen ergeben sich zum einen durch anthropogene Aktivitäten, wie die Verbrennung fossiler Brennstoffe und landwirtschaftliche Aktivitäten (z.B. Mungall et al., 2018; Ngwabie et al., 2008), sowie die Verbrennung von Biokraftstoffen oder Biomasse (z.B. Franco et al., 2020), die sowohl anthropogen als auch natürlichen Ursprungs sein kann, zum anderen durch biogene Prozesse in Form von direkter Emission durch Vegetation und Böden (z.B. Fulgham et al., 2019; Kuhn et al., 2002; Kesselmeier et al., 1998). Ameisensäure kann aber auch sekundär gebildet werden (z.B. Stavrou et al., 2012). Sie ist das Produkt der Ozonolyse und der photochemischen Reaktion verschiedener organischer Vorläufer (z.B. Cruz et al., 2019, Cady-Pereira et al., 2017). Der Hauptmechanismus zur Bildung von HCOOH in der unteren Troposphäre ist die photochemische Produktion durch Oxidation biogener Vorläufer mit dem Hydroxyl-Radikal (OH) (z.B. Leather et al., 2011; Veres et al., 2010; Neeb et al., 1997; Puxbaum et al., 1988). Wichtige Quellen hierbei stellen die photochemische Oxidation von Isopren und die Ozonolyse von Alkenen (wie Isopren, Ethen und Propen), Monoterpenen und Terpenoiden sowie Hydroxyaldehyden und -ketonen (z.B. Schobesberger et al., 2016; Paulot et al., 2009; Carrasco et al., 2007) und die anschließende Reaktion der entstandenen Criegee-Zwischenprodukte dar (z.B. Cox et al., 2020; Chhantyal-Pun et al., 2018; Yajima et al., 2017; Welz et al., 2012; Neeb et al., 1997). Eine genaue Liste mit allen Alkenen, von denen man weiß, dass sie Carbonsäuren mittels Ozonolyse produzieren, ist in Chebbi und Carlier (1996) zu finden, wobei die Isopren-Ozonolyse eine dominante Quelle darstellt (z.B. Link et al., 2020; Paulot et al., 2011). Alkene haben sowohl biogene (Wälder und andere Vegetation sowie

Böden) als auch anthropogene (Verbrennung von Biomasse, Verbrennung fossiler Brennstoffe, Industrie) Quellen (Paulot et al., 2011). Im Speziellen Isopren, das zu den ungesättigten VOCs (flüchtigen organischen Verbindungen) zählt (Chaliyakunnel et al., 2016), wird hauptsächlich von Pflanzen emittiert (z.B. Alwe et al., 2019; Millet et al., 2015; Paulot et al., 2011). Da die Emissionsrate von Alkenen stark von Temperatur und Sonneneinstrahlung abhängt, sind Tageszeit, Jahreszeit und geographische Lage sowie die vorherrschende Meteorologie für die daraus folgende Ameisensäureproduktion von Bedeutung (z.B. Cruz et al., 2019; Millet et al., 2015; Rinsland et al., 2004; Khare et al., 1999; Talbot et al., 1995; Johnson und Dawson, 1993). Weitere bekannte Quellen für HCOOH sind primäre anthropogene und biogene Emissionen, deren Emissionsstärke jedoch als gering eingestuft wird, und welche nur etwa 15% der Gesamtmenge ausmachen (Chaliyakunnel et al., 2016; Millet et al., 2015, Stavrakou et al., 2012; Paulot et al., 2011). Zu ihnen zählt zum einen der Eintrag aus Biomasseverbrennung (z.B. Yokelson et al., 2009; Andreae und Merlet, 2001), von welcher der größte Beitrag aus borealen und tropischen Prozessen sowie aus der Verbrennung von Biobrennstoffen stammt (Paulot et al., 2011). Zusätzlich zur direkt emittierten Ameisensäure, wurde sekundäre Produktion in Rauchfahnen von Feuern nachgewiesen (z.B. Yokelson et al., 2003). Bei Bränden emittierte organische Gase, wie beispielsweise VOCs, werden in der Atmosphäre zu HCOOH oxidiert (Akagi et al., 2012; Yokelson et al., 2009). Die Ameisensäure, die in gealterten Emissions-Plumes nachgewiesen wird, stammt demnach nicht von direkten Emissionen, sondern wurde sekundär über photochemische Oxidation aus Vorläufern von Biomasseverbrennung gebildet (z.B. Paulot et al., 2011). Des Weiteren trägt die anthropogene Verbrennung fossiler Brennstoffe zu den primären Ameisensäure-Emissionen bei (Chebbi und Carlier, 1996; Kawamura et al., 1985). Durch eine Altersbestimmung über Kohlenstoffisotope kann gezeigt werden, dass atmosphärische Ameisensäure hauptsächlich aus jungen Kohlenstoffatomen aufgebaut ist, wodurch der Beitrag aus fossilen Brennstoffen gering sein dürfte (z.B. Glasius et al., 2001; Glasius et al., 2000). Ameisensäure aus Verkehrsemissionen wurde erstmals durch Kawamura et al. (1985) vermessen. Heute ist man der Meinung, dass Emissionen von Fahrzeugen nicht signifikant zum globalen HCOOH-Budget beitragen (z.B. Paulot et al., 2011; de Gouw et al., 2005). In urbanen Gebieten hingegen können diese Beiträge auf lokaler Ebene von Bedeutung sein (z.B. Friedman et al., 2017; Bannan et al., 2014; Zhang et al., 2011; Avery et al., 2000). Auch aus der landwirtschaftlichen Rinderhaltung können HCOOH-Produkte stammen, die entweder direkt emittiert oder sekundär aus VOCs gebildet werden (Paulot et al., 2011; Ngwabie et al., 2008). Der globale Ameisensäure-Beitrag durch ihren Namensgeber, die Ameisen, kann in Gegenden, wo diese vermehrt vorkommen (z.B. in tropischen Wäldern), von Bedeutung sein (Johnson und Dawson, 1993), ansonsten ist diese Quelle jedoch vernachlässigbar klein (Paulot et al., 2011). Die wichtigste primäre natürliche Quelle ist die terrestrische Vegetation. Sie emittiert Ameisensäure unter Einwirkung von Sonnenstrahlung direkt in die Atmosphäre. Vor allem Bäume und Büsche stoßen HCOOH aus, was mit ihrem pflanzlichen Stoffwechsel verknüpft ist und mit ihrer Transpirationsrate korreliert (Kesselmeier, 1998). Im Gegensatz dazu wird vom übrigen Pflanzenbestand keine wesentliche Menge HCOOH emittiert (z.B. Paulot et al., 2011; Kesselmeier et al., 1998). Bei Bedingungen mit geringen Emissionen durch Vegetation, wie beispielsweise im Winter oder an Orten mit kargem Bewuchs, ist die Produktion durch Bakterien in Böden von Bedeutung (z.B. Schobesberger et al., 2016; Keene und Galloway, 1988). Die Bodenemissionsraten sind temperaturabhängig (Sanhueza und Andreae, 1991) und werden aufgrund der niedrigen

Säurestärke von HCOOH ($pK_s = 3.75$) unter feuchten Bedingungen vom pH-Wert des Bodens beeinflusst (z.B. Paulot et al., 2011). Noch immer herrscht keine Klarheit über die Wichtigkeit von Böden als HCOOH-Quelle, aufgrund der hohen Variabilität der Emissionen als Funktion der vorherrschenden Bedingungen (Bodenart, Pflanzenart, Temperatur, Humidität etc.). Im Allgemeinen werden sie aber als vernachlässigbare Größe angesehen (Fulgham et al., 2019; Chebbi Carlier, 1996; Talbot et al., 1990). In marinen Gebieten werden Alkene durch den Ozean emittiert (z.B. Koppman et al., 1992). Im Vergleich zu terrestrischen Mengen ist die marine Produktion dieser Nichtmethankohlenwasserstoffe (*non-methane hydrocarbon* (NMHC)) aber gering. Die Emissionen sind durch einen hohen Anteil an leichten Alkenen gekennzeichnet, welche wiederum die Hauptvorläufer von Carbonsäuren in der marinen Atmosphäre sind und durch Ozonolyse zur Produktion von HCOOH beitragen (z.B. Paulot et al., 2011). Aerosole in Form frischen Meersalzes, die an der Ozeanoberfläche entstanden sind, dehydrieren schnell und gehen ein Gleichgewicht mit der umgebenden Luftfeuchtigkeit ein. Sie werden durch gasförmige Säuren (z.B. HCOOH, oder H₂SO₄), die zu Genüge in marinen Umgebungen zu finden sind, titriert (Faloona, 2009). Somit fungieren Meersalz-Aerosole als Senke für HCOOH. Organische Säuren spielen eine wichtige Rolle in Bezug auf Bildung und Wachstum von Aerosolen und die Photodegradation solcher Aerosole wird wiederum als Quelle von HCOOH vermutet, da eine Korrelation zwischen gasförmiger Ameisensäure und organischem Aerosol nachweisbar ist (z.B. Malecha und Nizkorodov, 2016; Paulot et al., 2011; Ervens et al., 2008). Nach einer aktuellen Studie von Pospisilova et al. (2020) kommt es auch ohne Einwirkung von Licht zur Bildung von Ameisensäure aus der Partikelphase, deren Beitrag mit dem aus der Terpen-Oxidation in der Gasphase gleichzusetzen ist. Die Effizienz der HCOOH-Produktion aus der flüssigen Phase (z.B. in Wolken) hängt vom pH-Wert ab, da die Verdampfung der Ameisensäure vom Grad ihrer Dissoziation im Wolkentropfen bestimmt wird, welche wiederum vom pH-Wert beeinflusst wird (Chebbi und Carlier, 1996). Carbonsäuren gelten als schwache Elektrolyte, da sie in wässriger Lösung nur teilweise ionisiert vorliegen (Seinfeld und Pandis, 2016). Über das Dissoziationsgleichgewicht ($[HCOOH(aq)] \leftrightarrow [HCOO^-] + [H^+]$) lässt sich der dissoziierte Anteil der Ameisensäure, unter Berücksichtigung des pH-Werts und der Temperatur, zusammen mit der Dissoziationskonstante K_f ($K_{f, 298K} = 1.8 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) berechnen (Seinfeld und Pandis, 2016):

$$\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH(aq)]} = \frac{K_f}{[H^+]} \quad (3.1)$$

Bei einem pH-Wert von 3.74 sind 50% der in Wasser gelösten Ameisensäure dissoziiert. Über einem pH-Wert von 4 liegt das meiste der gelösten Ameisensäure in seiner Ionenform (HCOO⁻) vor, während bei einem Wert von unter 3 der Großteil im undissoziierten Zustand ist. Bei niedrigen pH-Werten kann das meiste der Ameisensäure aus der flüssigen Phase verdampfen, nicht jedoch bei pH-Werten größer 5, da hier der Großteil der ionisierten Ameisensäure in der flüssigen Phase verbleibt (Jacob, 1986). HCOOH kann auch in der wässrigen Phase durch Oxidation von hydratisiertem Formaldehyd gebildet werden ($H_2C(OH)_2 + OH(aq) \rightarrow HCOOH(aq)$) (z.B. Chebbi und Carlier, 1996; Burrows et al., 1989). Unter troposphärischen Bedingungen wird diese Reaktion aber als unbedeutende Quelle von HCOOH eingestuft (Seinfeld und Pandis, 2016; Chebbi und Carlier, 1996; Burrows et al., 1989).

Zusammenfassend kann man sagen, dass alle Emissionen, sowohl natürlichen und anthropogenen Ursprungs, als auch aus photochemischen Quellen, von dem Ausmaß der biogenen und industriellen Aktivität und von meteorologischen Bedingungen abhängen (Avery et al., 2000). Natürliche Emissionen stellen die wichtigste Quelle für HCOOH dar (z.B. Glasius et al., 2001; Johnson und Dawson, 1993). Laut verschiedener Studien, wie beispielsweise der von Paulot et al. (2011) oder Stavrou et al. (2012), stammen 85 bis 90% des globalen Ameisensäure-Budgets aus primären und sekundären biogenen Quellen. Auch in urbanen Gebieten sind primäre und sekundäre biogene Prozesse für mehr als 50% der Ameisensäure verantwortlich (Crisp et al., 2014; Glasius et al., 2001). Im Allgemeinen zeigen gemessene Ameisensäurekonzentrationen eine eindeutige saisonale Abhängigkeit, die in direktem Zusammenhang mit der Wachstumsperiode von Pflanzen während eines Jahres steht (z.B. Zhang et al., 2011; Grutter et al., 2010; Andreae et al., 1988; Keene und Galloway, 1988), was darauf hinweist, dass terrestrische Vegetation die bedeutsamste Quelle dieser Carbonsäure ist. Jedoch bleibt der Ursprung eines erheblichen Anteils weiterhin unbekannt.

3.1.2 Senken

Im Allgemeinen sorgen unterschiedliche Prozesse für die Entfernung von Spurenstoffen aus der Atmosphäre. Ameisensäure kann trocken oder nass abgelagert werden, in der Gasphase weiterreagieren oder in Aerosolform übergehen (z.B. Chebbi und Carlier, 1996). Welcher Mechanismus das HCOOH-Molekül in der Atmosphäre schließlich beeinflusst, hängt von seinem jeweiligen Aufenthaltsort und der damit zusammenhängenden Topographie, der dort vorherrschenden Meteorologie und dem Vorhandensein von Wolken oder anderen wässrigen Phasen (wie beispielsweise Nebel oder Regen) ab (z.B. Paulot et al., 2011).

Da die Reaktivität von HCOOH in der Gasphase gering ist, bzw. die photochemische Reaktion bezüglich OH langsam abläuft ($0.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$), sind die trockene und nasse Deposition ihre Hauptsinken (z.B. Seco et al., 2006; Sanhueza et al., 1996; Atkinson, 1990). Der genaue Ablauf der Reaktion zwischen der Ameisensäure und dem Hydroxyl-Radikal ist beispielsweise in Singleton et al. (1988) beschrieben. Global gesehen sind trockene und nasse Deposition für etwa 73 – 83% der gesamten HCOOH-Ablagerungen verantwortlich (Millet et al., 2015; Stavrou et al., 2012). Um die genaue Gewichtung zwischen trockener und nasser Deposition herauszufinden, muss die Aufteilung zwischen Flüssig- und Gasphase bekannt sein, welche unter anderem von der Henry-Konstante abhängt ($K_H = 88 \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ bei 298 K, Sander, 2015) (z.B. Liu et al., 2012; Chebbi und Carlier, 1996). Durch ihr geringes Molekulargewicht und ihre hohe Polarität, sind Carbonsäuren leicht wasserlöslich und repräsentieren den Großteil des organischen Kohlenstoffs in Wolken, Niederschlag und Nebel (Chebbi und Carlier, 1996). Dass Ameisensäure in Regenwasser gelöst ist, beruht auf der starken Polarität ihrer Carboxygruppe (-COOH), wodurch die Säure in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar ist. Die Aufteilung zwischen der Gas- und der Flüssig-Phase hängt wiederum von der Henry-Konstante, der Dissoziationskonstante, dem Flüssigwassergehalt in der Wolke und dem pH-Wert ab (z.B. Nguyen et al., 2015; Avery et al., 2000; Voisin et al., 2000). Für pH-Werte unter 4 bleibt der Großteil der Ameisensäure in der Gasphase und nur ein kleiner Teil (<10%) wird im Wolkenwasser gelöst. Für pH-Werte über 7 wird praktisch die gesamte Ameisensäure in die flüssige Phase transferiert. In dem dazwischenliegenden pH-Bereich (4-7) variiert das

Verteilungsgleichgewicht der Ameisensäure erheblich in Abhängigkeit des Flüssigwassergehalts der Wolke und des pH-Werts (Seinfeld und Pandis, 2016). Die Löslichkeit steigt mit zunehmendem Flüssigwassergehalt. Ab einem pH-Wert von 5 gelten Wolken als bedeutsame Senke von HCOOH (Talbot et al., 1990). Wenn die Ameisensäure dann in wässriger Phase gelöst vorliegt, kann sie schnell und effektiv durch Wolkenprozesse (z.B. Auswaschen durch Niederschlag oder konvektiver Transport im Wolkenwasser) aus der Grenzschicht entfernt (Nguyen et al., 2015; Paulot et al., 2011; Mari et al., 2000) oder durch weitere Kondensationsphasenreaktionen in die Aerosolphase transferiert werden (Liu et al., 2012; Lim et al., 2010). Die nasse Deposition hängt hauptsächlich von der Niederschlagsrate und -häufigkeit ab, welche wiederum mit der geographischen Lage bzw. den Jahreszeiten verknüpft sind (z.B. Chebbi und Carlier, 1996). Auch wenn organische Säuren nur annähernd in ähnlichen Mischungsverhältnissen wie anorganische Säuren in Regenwasser vorzufinden sind, sind ihre Auswirkungen auf die Umwelt nicht minder wichtig. Sie sind ein signifikanter Bestandteil von saurem Regen (z.B. Chaliyakunnel et al., 2016; Kawamura et al., 1996; Andreae et al., 1988), welcher negativen Einfluss auf die Umwelt hat (vgl. Kapitel 3.2.2). Außerdem stellt Ameisensäure eine nützliche Energiequelle für Mikroorganismen auf Pflanzen dar, welche diese sehr schnell aus Regenwasser entfernen (Ayers et al., 1998). Durch diese sauren Ablagerungen wird demnach die Mikroflora auf Pflanzenoberflächen beeinflusst, was wiederum Folgen für die Oberflächenbenetzbarkeit und den Ausstoß bzw. die Aufnahme von Ameisensäure durch die Vegetation hat (Cape et al., 2003). Böden und Pflanzen dienen demzufolge nicht nur als Quellen von Ameisensäure, sondern auch als ihre Senken (Schobesberger et al., 2016). Nutzpflanzen und Felder fungieren hierbei in erster Linie als Senken, wohingegen Wälder primär als Quellen gehandelt werden (Seco et al., 2006). Die Rate der nassen und trockenen Deposition ist schwer zu generalisieren, da sie mit Jahreszeiten, Tageszeit, Temperatur, Feuchte und Oberflächenbeschaffenheit (nasse Oberfläche, Gebäude, Vegetation) variiert und somit sehr ortsabhängig ist (z.B. Grosjean, 1992). Helas et al. (1992) schätzten die trockene Depositionsrate auf 1.3 cm s^{-1} , frühere Angaben beliefen sich auf 1 cm s^{-1} (z.B. Talbot et al., 1988). Nach von Kuhlmann et al. (2003) beträgt sie 2 cm s^{-1} . Es wird angenommen, dass volatile organische Säuren, wie HCOOH, durch Adsorption an der Oberfläche bereits existierender Partikel und anschließende chemische Reaktion in diese aufgenommen werden und somit Bestandteil von Aerosolen werden (z.B. Liu et al., 2012; Andreae et al., 1988). Die Adsorption auf Mineralstaub oder Aschepartikeln kann sowohl rein physikalisch, als auch rein chemisch oder in einer Kombination aus beiden Mechanismen ablaufen (Wang et al., 2020). Über solche Partikel kann Ameisensäure wiederum trocken oder nass abgelagert werden. Wenn Ameisensäure in einem Aerosol eingebaut ist, erhöht das seine Hygroskopizität bei vergleichsweise geringer Übersättigung (Novakov und Penner, 1993). Dadurch neigen diese Partikel vermehrt zur Wasseraufnahme, wodurch es zunehmend zur Bildung von Wolken-Tröpfchen kommt. In-situ Messungen haben Formiat (das Salz der Ameisensäure) in mineralischen Aerosolen identifiziert (Falkovich et al., 2005; Russell et al., 2002), was eine Aufnahme und Eingliederung von HCOOH in das Aerosol nahelegt. Erhöhte relative Luftfeuchtigkeit und ein hoher Calcit-Anteil im Mineralstaub begünstigen die Eingliederung von Carbonsäuren in diese Partikel (z.B. Wang et al., 2020; Al-Hosney et al., 2005). Der genaue Ablauf der Aerosolproduktion aus Ameisensäure-Vorläufern und die Ursachen für den jeweils ablaufenden Bildungsprozess (aus der flüssigen Phase oder Gasphase) ist bis heute unzureichend verstanden (z.B. Liu et al., 2012; Hallquist et al., 2009). Isopren ist

für die Produktion von etwa der Hälfte der Nichtmethankohlenwasserstoffe verantwortlich, die als Vorläufer zur Ameisensäurebildung dienen. Durch deren Oxidation werden Verbindungen produziert (u.a. HCOOH), deren Dampfdruck niedrig genug ist, um auf bereits existierenden Partikeln zu kondensieren (z.B. Friedman et al., 2017). Dieser Prozess könnte für die Bildung von 5 – 20% der jährlichen sekundären organischen Aerosole (SOA) aus biogenen Quellen verantwortlich sein (Wallace und Hobbs, 2006). Staubpartikel stellen global gesehen keine signifikante Senke für Ameisensäure dar, können aber beispielsweise in der Nähe von Wüsten große Mengen HCOOH aus der Atmosphäre entfernen und fungieren, wie im vorangehenden Abschnitt erläutert, außerdem als Quelle (z.B. Pospisilova et al., 2020; Paulot et al., 2011).

Die vorherrschenden Senken der Ameisensäure in der Troposphäre sind nach Bannan et al. (2014) folgendermaßen gewichtet: trockene Deposition ist die Hauptsenke (46%), gefolgt von nasser Deposition (35%) und der Reaktion mit dem Hydroxyl-Radikal (OH) (19%), wobei die Angaben zur Oxidation in der Gasphase schwer einzuschätzen sind, da der Ratenkoeffizient nicht final bestimmt ist (Atkinson et al., 2006). Andererseits zeigen Modellergebnisse von Chhantyal-Pun et al. (2018), in guter Übereinstimmung mit Welz et al. (2012), dass die Reaktion mit Criegee-Zwischenprodukten, vor allem in äquatorialen Breiten, eine Hauptsenke für HCOOH ist. Paulot et al. (2011) nimmt hingegen an, dass HCOOH so schnell aus der BL durch trockene und nasse Deposition entfernt wird, dass nur wenig der in die BL emittierten, oder dort gebildeten Ameisensäure über weite Strecken in der BL oder sogar in die FT transportiert wird. In der Studie von Crutzen und Lawrence (2000) wird jedoch betont, dass Ameisensäure zu den atmosphärischen Spurengasen zählt, die zwar besonders durch Niederschlag beeinflusst werden, aber dennoch signifikante Transportwege zurücklegen können. Der Grund hierfür ist, dass außerhalb der BL der Abbau durch OH die vorherrschende Senke ist und diese bekanntermaßen langsam abläuft.

Anhand der vielen die Quellen und Senken betreffenden Unsicherheiten kann man sehen, dass die Diskrepanz zwischen den Modell- und Beobachtungsdaten durchaus auf fehlendem Wissen über Produktions- und Senken-Prozesse von Ameisensäure gründet. Mit den in Kapitel 5.2 beschriebenen, analysierten und diskutierten Messungen soll zum einen Abhilfe in Bezug auf diese Unsicherheiten in Emissionsinventaren geschaffen werden, zum anderen sind diese in-situ gewonnenen Messwerte wertvolle Datensätze zur Evaluierung von Klima-Chemie-Modellen, da die Implementierung der komplexen chemischen Reaktionen in der Atmosphäre noch immer eine Herausforderung darstellt, sofern diese Reaktionen überhaupt bekannt sind (siehe HCOOH). Außerdem soll gezeigt werden, dass urbane Gebiete durchaus auch eine wichtige Quelle für HCOOH darstellen und die in Emissionsfahnen der MPC vorzufindende Ameisensäure in erster Linie sekundär gebildet wird. Überdies wird die sekundäre Produktion genauer betrachtet und sowohl die Quelle aus VOCs als auch die aus Aerosolen untersucht.

3.2 Schwefeldioxid

Laut der Weltgesundheitsorganisation (World Health Organization (WHO)) gehört Schwefeldioxid (SO₂), neben Feinstaub (PM), Ozon (O₃) und Stickstoffdioxid (NO₂), zu den vier elementaren Luftschadstoffen, die gesundheitsgefährdend sind. Aus diesem Grund gibt die WHO für die genannten Substanzen Grenzwerte als Richtlinie zur Orientierung vor (Tabelle 3.1). Das SO₂ in der Atmosphäre entstammt in erster Linie anthropogenen Prozessen, wie der Verbrennung fossiler Brennstoffe (vgl. Kapitel 3.2.1), und ist dort der dominierende, anthropogene, schwefelhaltige Luftschadstoff (z.B. Luke, 1997). Rund 91% der Weltbevölkerung lebt an Orten, wo die Luftqualität nicht den WHO Richtlinien entspricht (WHO, 2018a). Da in 40% aller Fälle weltweit unsaubere Brennstoffe (wie Holz, Kohle, Mist, Ernteabfälle) für Koch- und Heizprozesse verwendet werden, war häusliche Luftverschmutzung im Jahr 2016 für rund 3.8 Millionen Todesfälle verantwortlich, was 7.7% der globalen Sterblichkeit entspricht (WHO, 2018b).

Tabelle 3.1: Von der WHO empfohlene Grenzwerte für elementare gesundheitsgefährdende Luftschadstoffe, denen eine Person innerhalb des angegebenen Zeitraums maximal ausgesetzt sein sollte (WHO, 2018a).

Schadstoff	Jahresmittelwert [µg m ⁻³]	Stundenbasierter Mittelwert [µg m ⁻³]
SO ₂	k. A.	20 [pro 24 h]
PM _{2.5} ^a	10	25 [pro 24 h]
PM ₁₀ ^b	20	50 [pro 24 h]
O ₃	k. A.	100 [pro 8 h]
NO ₂	40	200 [pro 1 h]

^a PM_{2.5} steht für einen Partikeldurchmesser ≤ 2.5 Mikrometer, ^b PM₁₀ steht für einen Partikeldurchmesser ≤ 10 Mikrometer

Jedoch wirkt sich SO₂ nicht nur auf den Menschen negativ aus, sondern kann auch erhebliche Schäden am terrestrischen und aquatischen Ökosystem verursachen sowie sekundär Einfluss auf das globale Klima haben (z.B. UNEP, 2017; Almanza et al., 2014; Amann et al., 2013). SO₂ hat eine tragende Rolle im atmosphärischen Schwefelkreislauf, da es zur Bildung von Sulfat-Aerosol (SO₄²⁻) und saurem Regen sowie zur Veränderung von Wolkeneigenschaften beiträgt (vgl. Kapitel 3.2.2) (z.B. EEA, 2016; Fioletov et al., 2015). Dadurch wirkt es sich auf die Chemie der Atmosphäre und das globale Klima aus (z.B. Yang et al., 2017; Schreifels et al., 2012; Speidel et al., 2007). Die wesentlichen Quellen und Senken von schwefelhaltigen Verbindungen in der Troposphäre sind in Abbildung 3.2 dargestellt.

Die Hauptreservoirs von Schwefel auf der Erde sind in absteigender Reihenfolge die Lithosphäre (2×10¹⁰ Tg), gefolgt von Ozeanen (1.6×10⁹ Tg) sowie Böden und terrestrischer Flora und Fauna (3×10⁵ Tg) (Seinfeld und Pandis, 2016). Von dort werden sie in Form verschiedenster Verbindungen durch anthropogene und natürliche Prozesse freigesetzt.

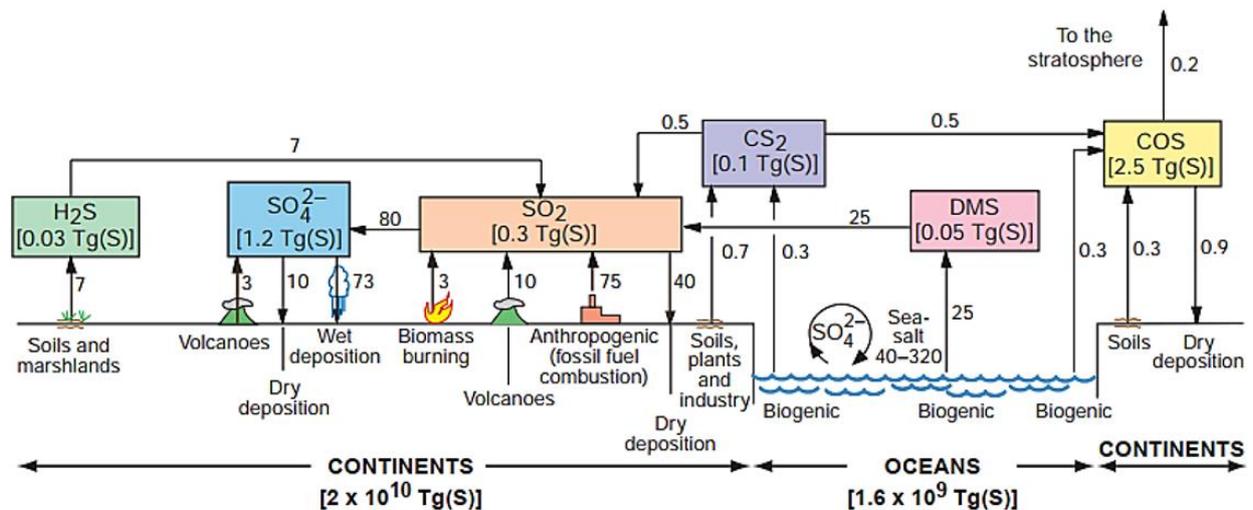


Abbildung 3.2: Hauptquellen und -senken schwefelhaltiger Verbindungen in der Troposphäre. Angaben in eckigen Klammern beziehen sich auf die Gesamtmengen der jeweiligen Spezies in der Atmosphäre. Die Zahlen neben den Pfeilen geben den Austausch zwischen den Reservoiren in Tg a⁻¹ an. Zur vereinfachten Darstellung sind trockene und nasse Deposition nur über Landflächen angegeben, obwohl diese auch über Wasser stattfinden. Zur Erläuterung der Abkürzungen siehe Tabelle 3.2 (adaptiert von Wallace und Hobbs, 2006).

Die Verteilung von Schwefeldioxid in der Troposphäre ist aufgrund seiner kurzen Lebensdauer sehr inhomogen. Mischungsverhältnisse reichen von wenigen pmol mol⁻¹ (sogenannte Hintergrundkonzentration) in Reinluftgebieten bis hin zu mehreren nmol mol⁻¹ beispielsweise in Emissionsfahnen urbaner Ballungszentren (z.B. Matsumi et al., 2005). In den späten 1970er Jahren hatten die europäischen Schwefeldioxidkonzentrationen ihren Höhepunkt erreicht, nachdem sie nach Ende des zweiten Weltkriegs enorm angestiegen waren (Cape et al., 2003). Heute wird SO₂ von allen Industrienationen als ernstzunehmender Luftschadstoff eingestuft, weshalb weltweit industrielle Veränderungen und Auflagen zur Schadstoffregulierung vorgenommen wurden und dadurch in vielen Bereichen zu einer konstanten Reduktion des SO₂-Ausstoßes führten und es bis heute tun (Abbildung 3.3a) (z.B. Smith et al., 2011; Stern, 2004). Die terrestrischen anthropogenen Schwefeldioxidemissionen in Europa haben sich seit 1980 um über 85% reduziert (z.B. McDuffie et al., 2020, Krotkov et al., 2016). Südost-China ist global gesehen eine der meistverschmutzten Regionen, wo viele MPCs und Megacity-Cluster angesiedelt sind, wie beispielsweise Peking, Shanghai (Jangtse-Delta) und Hongkong (Pearl-Delta) (z.B. Mochizuki et al., 2017). Die Art der Emissionen in den MPCs unterscheidet sich weltweit jedoch je nach wirtschaftlichem Fortschritt und Entwicklungsstand (z.B. Zhu et al., 2013). Beispielsweise dominieren bei den MPCs in wirtschaftlich hochentwickelten Ländern die Emissionen aus Verkehr, Energieproduktion und Industrie, wogegen in entsprechend weniger entwickelten Ländern die Verbrennung von Biomasse, vor allem bei häuslichen Tätigkeiten (Koch- und Heizprozesse), im Vordergrund steht. Aufgrund der Einführung diverser Restriktionen und Auflagen (schwefelarme Kraftstoffe, Rauchgasentschwefelung, etc.) wird in China ein allgemeiner Trend über die letzten Jahre verzeichnet, der einen Rückgang in SO₂-Emissionen zeigt (z.B. McDuffie et al., 2020). In China, wo der Höchstwert erst im Jahr 2006 erreicht wurde (z.B. Zheng et al., 2020), haben sich die Werte bis heute um

mehr als zwei Drittel verringert (Abbildung 3.3b). Der größte Beitrag zum Rückgang der Schwefelemissionen stammt aus dem Energiesektor und der industriellen Produktion (z.B. Vestreng et al., 2007). Im Gegensatz dazu ist in anderen asiatischen Ländern, vor allem in Indien, sowie in der internationalen Schifffahrt ein bedeutender Zuwachs an SO₂-Emissionen zu verzeichnen (z.B. Jonson et al., 2020; Amann et al., 2013; Lack et al., 2011).

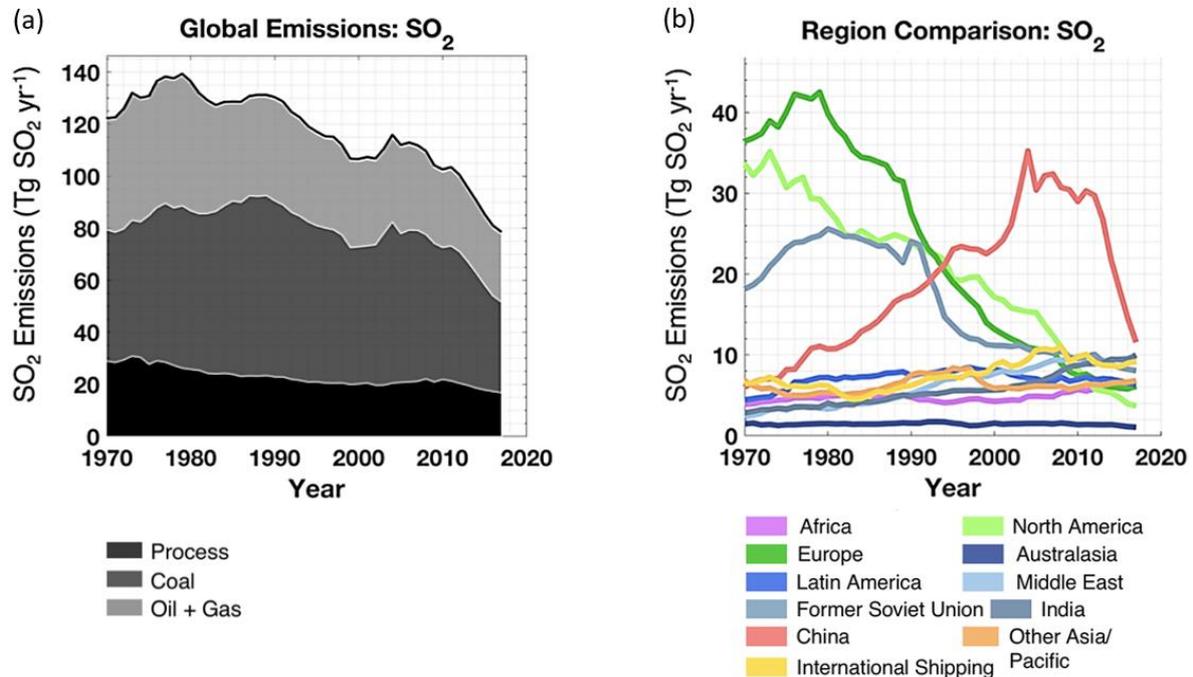


Abbildung 3.3: Globale anthropogene SO₂-Emissionen, aufgeschlüsselt nach Art des Kraftstoffs (a) und Beitrag verschiedener Regionen und Länder zum globalen anthropogenen SO₂ (b) im Zeitraum von 1970 bis 2017. „Process“ steht für die Emissionen, die bei der Gewinnung und Verarbeitung von Treibstoffen entstehen (adaptiert von McDuffie et al., 2020).

3.2.1 Quellen

Schwefeldioxid wird von verschiedensten, hauptsächlich bodennahen, anthropogenen und natürlichen Quellen emittiert (z.B. Bates et al., 1992). Natürliche Emissionen sind hauptsächlich vulkanischen Ursprungs und der Oxidation von DMS (Dimethylsulfid) geschuldet (z.B. Gonzales Abad et al., 2019; Rennenberg, 1984). Viele natürliche Quellen stoßen in erster Linie reduzierten Schwefel aus (Oxidationsstufe –II, vgl. Tabelle 3.2) (z.B. Faloon, 2009; Wallace und Hobbs, 2006), der dann in der sauerstoffreichen Atmosphäre schnell zu SO₂ oxidiert wird. Bei anthropogenen Prozessen hingegen gelangt das SO₂-Molekül oft direkt in die Atmosphäre, genauer gesagt in die Grenzschicht, wo anthropogene Schadstoffquellen primär emittieren (Krotkov et al., 2016). Die schnellen Oxidationsprozesse dort erklären die kurze mittlere Lebensdauer der schwefelhaltigen Verbindungen. Hiervon ausgenommen ist Carbonylsulfid (COS). COS ist weniger reaktiv als andere Moleküle und wird deshalb in der Troposphären-Chemie meist nicht weiter beachtet (Wallace und Hobbs, 2006). Anthropogener und vulkanischer Schwefel hingegen wird bereits in einer teils oxidierten Form, meist als SO₂, emittiert und kann durch chemische Reaktionen (vgl. Kapitel 3.2.2) höhere Oxidationsstufen erreichen (z.B. Faloon, 2009). Die Lebensdauer in der Troposphäre ist auch hier auf wenige Tage beschränkt. Da die Wasserlöslichkeit mit zunehmender Oxidationszahl ebenfalls steigt,

liegt die Schwefelverbindung dann häufig nicht mehr in der Gasphase, sondern in wässriger Lösung oder Aerosolform vor. In Tabelle 3.2 sind die häufigsten atmosphärischen Schwefelverbindungen mit ihren Oxidationsstufen, ihrer mittleren Lebensdauer und dem Aggregatzustand, in welchem sie primär auftreten, aufgeführt.

Tabelle 3.2: Wichtigste schwefelhaltige Verbindungen in der Troposphäre und ihre zugehörigen Oxidationsstufen, ihre mittlere Lebensdauer und der jeweilige Aggregatzustand, in welchem sie am häufigsten auftreten (Seinfeld und Pandis, 2016).

Verbindung	Oxidationsstufe Schwefelatom	Mittlere Lebensdauer	Gewöhnlicher Aggregatzustand
Schwefelwasserstoff H ₂ S	- II	2 Tage	gasförmig
Dimethylsulfid (DMS) CH ₃ SCH ₃	- II	0.5 Tage	gasförmig
Kohlenstoffdisulfid CS ₂	- II	7 Tage	gasförmig
Carbonylsulfid COS	- II	7 Jahre	gasförmig
Schwefeldioxid SO ₂	+ IV	2 - 10 Tage	gasförmig
Schwefelsäure H ₂ SO ₄	+ VI	< 1 Tag	gasf. / flüssig / fest
Sulfat SO ₄ ²⁻	+ VI	5 Tage	flüssig / fest

Etwa 70% der globalen SO₂-Emissionen stammen von anthropogenen Aktivitäten und übertreffen somit die natürlichen Emissionen bei weitem (z.B. Yang et al., 2017; Theys et al., 2015; Rodhe, 1999). Die bedeutendsten Emissionsquellen von SO₂ sind verbunden mit der Verbrennung fossiler Brennstoffe (z.B. OECD/IEA, 2018), welche nach Yang et al. (2017) zu 98% aus anthropogenen Aktivitäten stammt und der Energieproduktion, die nach McDuffie et al. (2020) im Jahr 2017 rund 78% der anthropogenen Emissionen ausmachte. Das steht unter anderem damit in Zusammenhang, dass der globale Energieverbrauch im letzten Jahrzehnt im Schnitt jährlich um 1.5% angestiegen ist (BP, 2019). Des Weiteren sind industrielle Prozesse, die Verhüttung und Verarbeitung von Erzen, die Aufbereitung von Treibstoffen sowie häusliche Aktivitäten, wie Kochen und Heizen mit unreinen Brennstoffen, bekannte Quellen für SO₂ (z.B. WHO, 2021; Dang und Unger, 2015; Fioletov et al., 2015; Guerreiro et al., 2014; Dimitriou und Kassomenos, 2013; Denier van der Gon, 2013; Fu et al, 2012). Der Ausstoß von Schwefelverbindungen ist vor allem im Straßenverkehr durch die bekannten Regulierungen stark reduziert worden. Eine besondere Bedeutung hingegen kommt dem Schiffsverkehr zu, dessen Emissionen entlang von Hauptverkehrsrouten auf dem offenen Meer sowie nahe meist dicht besiedelter Küsten akkumuliert sind (Jonson et al., 2020). Die Emissionen in diesem Bereich haben in den letzten Jahren weiter zugenommen und tragen einen bedeutenden Anteil zu den globalen SO₂-Emissionen bei (z.B. EEA, 2019; OECD/IEA, 2018; Eyring et al., 2009). Bis zum Jahr 2019 gab es nur wenige einheitliche Auflagen zur Emissionsbegrenzung in der

internationalen Schifffahrt, weshalb sich die Regulierung der Emissionen als problematisch dargestellt hat (OECD/IEA, 2018; Aksoyoglu et al., 2016; Amann et al., 2013). Durch den der Internationalen Seeschifffahrtsorganisation (*International Maritime Organisation* (IMO)) angehörigen Umweltausschuss (*Marine Environmental Protection Committee* (MEPC)) wurde im Jahr 1973 der MARPOL (*MARine POLLution*) Vertrag, das Übereinkommen zur Vermeidung der Meeresverschmutzung durch Schiffe, aufgesetzt. Seit 2015 sind darin strengere Regelungen zum maximalen Schwefelgehalt im Schweröl festgehalten, die mit bis zu 3.5% dennoch enorm groß sind. Diese Mengen entsprechen dem 3500-fachen des im europäischen Straßenverkehr zulässigen Schwefelgehalts (Umweltbundesamt, 2020). Deshalb gilt seit Januar 2020 die neue Obergrenze von 0.5% Schwefelanteil im Treibstoff auch für Schiffe, die sich außerhalb designierter Emissions-Kontrollzonen (*emission control areas* (ECAS)) bewegen. Die IMO hat außerdem vier ECAS eingerichtet (Nord- und Ostseegebiet, nordamerikanisches Gebiet (USA und Kanada), karibisches Seegebiet der Vereinigten Staaten), in welchen ein strikteres Limit von 0.1% vorgegeben ist. Zusätzlich erfordert die EU-Schwefelrichtlinie, dass Schiffe in EU-Hafengebieten Treibstoffe mit einem Schwefelgehalt von 0.1% verwenden (IMO, 2021). Zudem gilt in einigen chinesischen Häfen und Hoheitsgewässern seit 2013 ein maximaler Schwefelgehalt von 0.5% für marine Treibstoffe (Jonson et al., 2020). Zusammenfassend wurde damit ein wichtiger Schritt zur Reduktion der globalen SO₂-Emissionen aus dem Schifffahrtssektor getan. Im Gegensatz dazu ist der direkte globale SO₂-Beitrag aus Flugzeugemissionen sehr klein (Smith et al., 2001; Diehl et al., 2012) und in diesem Zusammenhang vernachlässigbar, da Flugzeuge nicht in der unteren Troposphäre, sondern in 8 – 12 km Höhe verkehren und emittieren. Es sei dennoch erwähnt, dass SO₂-Emissionen in diesen Höhen auch in geringen Konzentrationen durchaus bedeutsam sind, da sie dort unter anderem eine längere Lebensdauer besitzen und als Vorläufergas zur Aerosolbildung Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Erde haben. Die Erforschung alternativer Treibstoffe stellt ein aktuelles Thema dar und trägt zur Reduktion klimarelevanter Substanzen aus Triebwerksemissionen (CO₂, H₂O, CO, SO₂, SO₃, NO_x = NO+NO₂, HC und Rußpartikel, Penner et al., 1999) bei.

Die verbleibenden ca. 30% an SO₂-Emissionen entspringen natürlichen Quellen, wobei hier der größte Anteil von Dimethylsulfiden (DMS) stammt (z.B. Fioletov et al., 2016; Lee et al., 2011; Andreae und Raemdonck, 1983). Die natürlichen Beiträge entstehen primär durch biogene Reaktionen in Ozeanen (v.a. durch Phytoplankton), Böden, Sumpfbereichen und Pflanzen (z.B. Wallace und Hobbs, 2006; Saltzman et al., 1993; Maroulis und Bandy, 1977). Durch Austauschprozesse an der Meeresoberfläche gelangt DMS in die Atmosphäre, wo es vor allem mit Hilfe von OH zu SO₂ oxidiert (z.B. Textor et al., 2003; Charlson et al., 1987). Trotz der großen Fortschritte, die in den letzten Jahrzehnten gemacht wurden, ist die Erforschung des DMS Oxidationspfades noch immer nicht gänzlich verstanden (Li et al., 2020). Die Reaktion von DMS mit dem OH-Radikal zählt zu den komplexesten Reaktionen in der Atmosphäre, da sie zur Bildung und gleichzeitig zum Abbau von DMS beiträgt (z.B. Zhu et al., 2006; Atkinson et al., 2004). Die Reaktivität von COS ist, wie eingangs erwähnt, im Vergleich zu den übrigen schwefelhaltigen Verbindungen, gering (Bates et al., 1992). Da demzufolge aber seine Lebensdauer umso länger ist, ist COS das häufigste schwefelhaltige Gas in der Atmosphäre und wird unter anderem in die Stratosphäre transportiert, wo es eine weitere Quelle zur Bildung von Sulfat-Aerosol (vgl. Kapitel 3.2.2) ist (Seinfeld und Pandis, 2016; Andreae und Crutzen, 1997).

Vulkanausbrüche und deren ständiges Entgasen tragen ebenfalls ihren Anteil (ca. 10%) zum atmosphärischen SO₂-Budget bei (z.B. Theys et al., 2015; Eckhardt et al., 2008; Charlson et al., 1987). Durch explosive Ausbrüche können vulkanische Emissionsfahnen bis in die Stratosphäre reichen und SO₂ und auch direkt emittierte Sulfat-Aerosole dorthin befördern, wo diese eine Lebensdauer von über einem Jahr und großen Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Erde haben. Die Verbrennung von Biomasse (*biomass burning* (BB)) sowie die Emissionen von Wäldern, Feuchtgebieten, Pflanzen, Schwefelquellen und Ackerland etc. spielen eine untergeordnete Rolle (Bhargava und Bhargava, 2013; Vestreng et al., 2007; Mylona, 1996).

Wie globale Modellstudien zeigen übersteht ein Großteil des am Boden und in MPCs emittierten SO₂ den Transport in die obere Troposphäre, wo es aufgrund der höheren Windgeschwindigkeiten und geringeren Durchmischungsprozesse über weite Entfernungen transportiert werden kann (Crutzen und Lawrence, 2000). Auch wenn ein Transport der Schadstoffe über weite Entfernungen möglich ist, bleiben ihre Konzentrationen nicht gleich, da während ihres Transports Auswasch- und Verdünnungsprozesse stattfinden. Im nachfolgenden Abschnitt sind die Senken des atmosphärischen Schwefeldioxids beschrieben.

3.2.2 Senken

Spurenstoffe werden durch unterschiedlichste Prozesse aus der Atmosphäre entfernt. Schwefeldioxid kann an Oberflächen haften bleiben (trockene Deposition), in der Gasphase weiterreagieren, von Wolkentropfen aufgenommen und in der flüssigen Phase oxidiert oder durch Regen wieder an der Oberfläche abgelagert werden (nasse Deposition) (z.B. Seinfeld und Pandis, 2016). Global gesehen ist die chemische Reaktion zu Sulfat (SO₄²⁻) der häufigste SO₂-Senkungsprozess (54%), gefolgt von trockener (36%) und nasser Ablagerung (8%) (Faloona, 2009; Wallace und Hobbs, 2006). Als Edukt zur Bildung von Schwefelsäure (H₂SO₄) und somit Vorläufergas von Sulfat hat SO₂ einen bedeutenden Einfluss auf das globale Klima (z.B. UNEP, 2017; IPCC, 2013). Der jeweilige Aufenthaltsort in der Atmosphäre, die vorherrschenden meteorologischen Bedingungen und die Existenz von Wolken oder Nebel bestimmen darüber, welcher Prozess als Senke für SO₂ wichtig ist (z.B. Baklanov et al., 2015).

Nasse und trockene Deposition

Die trockene Deposition von Schwefeldioxid findet vornehmlich in der atmosphärischen Grenzschicht statt. Im Allgemeinen ist diese Form der Ablagerung von der Beschaffenheit der Erdoberfläche abhängig. An Gebäuden und Wäldern bleibt das SO₂-Molekül eher haften als über Wüsten oder ähnlich beschaffenen Oberflächen (Bhargava und Bhargava, 2013). In ariden Gebieten bleibt SO₂ beispielsweise an Staub- oder Rußpartikel haften und wird mit ihnen abgelagert (Andreae und Crutzen, 1997). Auch entlang von Schiffsrouten spielt die trockene Deposition eine große Rolle (Aksoyoglu et al., 2016; Eyring et al., 2009). Die kurze Lebensdauer des Spurengases von nur wenigen Tagen in der unteren Troposphäre (5 Tage nach Faloona et al., 2010; vgl. Tabelle 3.2) ist demnach der trockenen Deposition zuzuschreiben. Nach einer Studie von Park (1998) werden bereits 10% des bodennahen SO₂ bis in einer Entfernung von 70 km im Abwind der Emissionsquelle trocken abgelagert. Wenn man von einer 1 km dicken BL und einer Ablagerungsgeschwindigkeit von 1 cm s⁻¹ ausgeht, erfolgt die trockene Deposition eines Moleküls innerhalb eines Tages (Seinfeld und Pandis, 2016). Sowohl

trockene als auch nasse Deposition resultieren in sauren Ablagerungen an der Erdoberfläche, sobald sie schwefelhaltige Verbindungen aus der Atmosphäre entfernen (Gonzales Abad et al., 2019). Als nasse Deposition gilt aber nicht nur in Wolkentropfen gelöstes SO₂, sondern auch Spurenstoffe, die sich unterhalb der Wolke befinden und durch herabfallende Tropfen ausgewaschen werden (Adams und Seinfeld, 2002). SO₂ wird in Wolken durch verschiedene Prozesse aus der Atmosphäre entfernt. Zum einen kann es in Wolkentropfen in Lösung gehen und mit großer Wahrscheinlichkeit direkt ausgewaschen werden, zum anderen kann es in der wässrigen Phase weiter zu Schwefelsäure oxidiert werden (meist über H₂O₂ (Wasserstoffperoxid) oder O₃, Martin et al., 1984). Dennoch wird nur ein Teil des atmosphärischen SO₂ in Wolkenteilchen gebunden und abgelagert und ein Großteil übersteht den konvektiven vertikalen Transport. Der Grund hierfür ist, dass die Reaktionspartner (H₂O₂ und OH) zur Bindung von SO₂ nicht zur Verfügung stehen, da diese selbst ausgewaschen werden und eine schnelle Oxidation mit O₃ hohe pH-Werte (pH > 6) erfordert, welche aber für Wolkenwasser unüblich sind (gewöhnlicher pH-Wert: 5.5 (± 0.1), z.B. Menz und Seip, 2004; Liljestrand, 1985). So werden in konvektiven Systemen mit einem pH-Wert von 5 nur 23% des SO₂ entfernt, während es bei einem pH-Wert von 6 bereits 50% sind (Mari et al., 2000). Nach Martin (1984) beträgt der Auswaschkoeffizient von SO₂ durch Regen $2.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ multipliziert mit der jeweils vorherrschenden Regenrate [mm h⁻¹]. Die Effizienz der nassen Deposition ist also abhängig von Menge und Frequenz von Niederschlagsereignissen (Engardt et al., 2017). Neben Regen gelten auch Nebel und Schneefall, die diese sauren Komponenten ebenfalls beinhalten, als nasse Ablagerung (Bhargava und Bhargava, 2013). Man spricht hierbei verallgemeinernd auch von saurem Regen. Saurer Regen, von welchem SO₂ eine Hauptkomponente ist, setzt den pH-Wert sowohl in Böden als auch in Gewässern herab (Amann et al., 2013). Organismen können mit diesen sauren Bedingungen oftmals nicht umgehen, wodurch die Biodiversität reduziert wird (z.B. Zhang et al., 2017; Guerreiro et al., 2014; Lamarque et al., 2013; EEA, 2011). Durch die hohe Löslichkeit von SO₂ in Wasser nehmen Pflanzen die entstandenen Sulfid-Ionen (SO₃²⁻) auf, welche mit ihren Zellkomponenten interagieren und Chlorophyll zerstören, was an gelblich verfärbten Blättern erkennbar ist (Malhotra, 1977; Swain und Padhi, 2013). Schwefel ist zwar ein wichtiger Nährstoff für Pflanzen und kann in richtigen Mengen zu einer erhöhten Photolyse- und Wachstumsrate führen, in zu großer Konzentration ist er jedoch schädlich. Er wird sowohl über Wurzeln (SO₄²⁻) als auch über die Blätter (SO₂ und andere volatile Schwefelverbindungen) in die Pflanze eingegliedert (Rennenberg, 1984). Sobald aber die aufgenommene Menge an Schwefel einen bestimmten Grenzwert, der je nach Umweltbedingungen und Pflanzenart unterschiedlich ist, überschreitet, wirkt dieser Schwefel toxisch und kann eine Reduzierung des Wachstums oder sogar das Absterben der Pflanze bewirken (Faloona, 2009; Wang et al., 2006; Bates et al., 1992). Um sich von einer Übersäuerung zu erholen brauchen Böden bzw. Gewässer Jahrzehnte bis Jahrhunderte (z.B. EEA, 2016).

Trockene und vor allem nasse Deposition sind die primären Senken von Sulfat-Aerosol (z.B. Theys et al., 2015; Rodhe, 1999). In der Troposphäre hat Sulfat eine Lebensdauer von 7 - 10 Tagen, bevor es meist durch nasse Deposition wieder an der Erdoberfläche abgelagert wird (Seinfeld und Pandis, 2016; Speidel et al., 2007). Die Bildung von Sulfat als Senke des SO₂ wird nachfolgend erläutert.

Schwefelsäure- und Aerosolbildung

Aerosole werden definiert als eine Suspension feiner flüssiger oder fester Partikel in Gas. Sie lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: Primäre und sekundäre Aerosole (Seinfeld und Pandis, 2016). Primäre Aerosole, zu welchen z.B. Ruß, Mineralstaub und Meersalz gehören, werden direkt emittiert, wohingegen sekundäre Aerosole erst durch chemische Reaktionen aus der Gasphase entstehen (IPCC, 2013). Eine weitere Möglichkeit die Partikel zu gruppieren ist es, sie nach ihrer Größe in vier verschiedene Kategorien einzuordnen. Im Allgemeinen sind diese Größenverteilungen nicht monodispers, können aber, jede für sich, durch eine logarithmische Normalverteilung der Anzahl- bzw. Volumenkonzentration genähert werden (Abbildung 3.4, Seinfeld und Pandis, 2016).

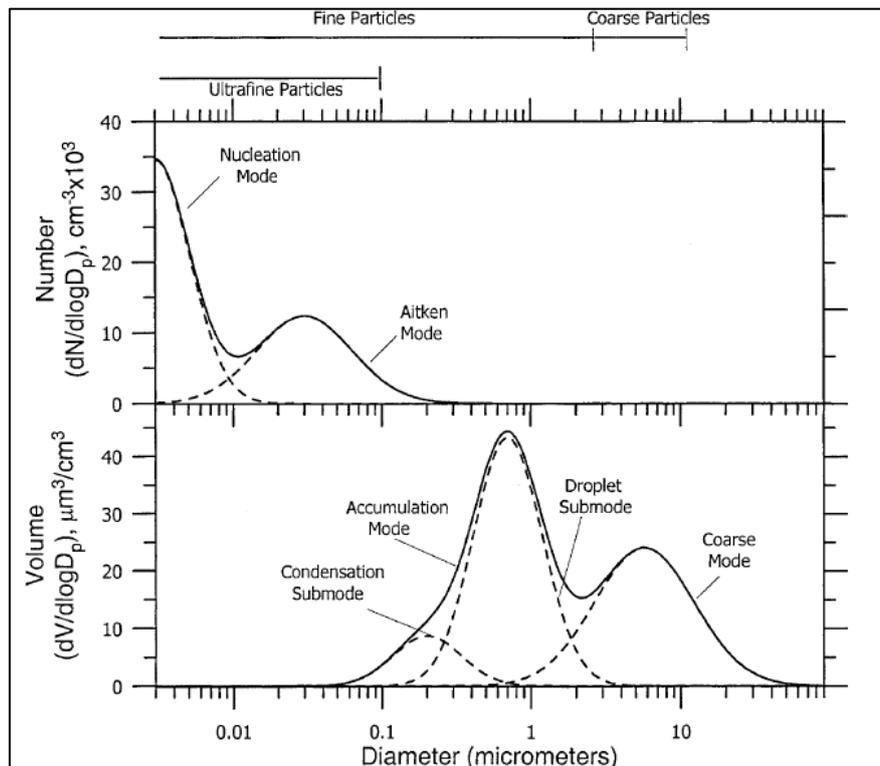


Abbildung 3.4: Größenverteilung atmosphärischer Partikel nach Anzahlkonzentration [10^3 cm^{-3}] (oben) und Volumenkonzentration [$\mu\text{m}^3 \text{ cm}^{-3}$] (unten) (Seinfeld und Pandis, 2016).

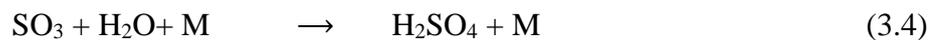
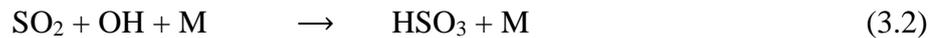
In der Atmosphäre gibt es für jede Mode typische Quellen und Bildungsmechanismen. Die Partikel in der Nukleationsmode (*nucleation mode*) zählen mit einem Durchmesser von weniger als $0,02 \mu\text{m}$ zu den feinsten Aerosolen. Sie werden durch Kondensation übersättigter Gase in heißen Dämpfen bei Verbrennungsprozessen und durch Nukleation atmosphärischer Bestandteile in der Gasphase gebildet. Der Aitkenmode (*aitken mode*) werden die nächstgrößeren Aerosole zugeordnet. Sie weisen einen Durchmesser von $0,02$ bis $0,1 \mu\text{m}$ auf und entstehen durch Koagulation feinerer Moden und Kondensation von Dämpfen auf existierenden Partikeln, oder durch direkte Emission (z.B. Ruß durch unvollständige Verbrennungsprozesse). In der Akkumulationsmode (*accumulation mode*) beträgt der Durchmesser $0,1$ bis $1 \mu\text{m}$. Diese Aerosole werden ebenso wie die Partikel der Aitkenmode gebildet. Hierbei geht die direkte Emission auf mechanische Prozesse zurück. Ab einem Durchmesser von $1 \mu\text{m}$ und größer, gehören Partikel der Grobmode (*coarse mode*) an. Sie

entstehen durch anthropogene oder natürliche, intensive, mechanische Prozesse und bestehen beispielsweise aus Mineralstaub, Meersalz, oder vulkanischen Emissionen (Seinfeld und Pandis, 2016). Die Kondensation von Partikeln kann heterogen (auf bereits existierenden Aerosolen) oder homogen (durch Bildung neuer Partikel aus der Gasphase) ablaufen (Roedel, 1979). Sulfat-Aerosol, das primär emittiert wird, gehört der Akkumulations- bis Grobmode an. Sekundär gebildetes Sulfat-Aerosol ist in der Nukleations- bis Akkumulationsmode zu finden (Seinfeld und Pandis, 2016; WHO, 2006; Khoder, 2002). Partikel mit einem Durchmesser von 0.1 bis 1 μm werden am wahrscheinlichsten durch nasse Deposition abgelagert. Größere Partikel hingegen vor allem durch trockene Sedimentationsprozesse (Adams und Seinfeld, 2002). Die Verteilung von Aerosolen in der Atmosphäre ist, wie die von kurzlebigen Spurengasen, sehr heterogen.

Aerosole können die eingehende solare Strahlung entweder absorbieren (z.B. Ruß- und Staubpartikel) und somit zur Erwärmung der Atmosphäre beitragen (Fadnavis et al., 2013; Sillmann et al., 2013), oder sie reflektieren und streuen das Sonnenlicht (wie z.B. Sulfat-Aerosole) und reduzieren somit die Menge der auf der Erdoberfläche auftreffenden kurzwelligeren Strahlung (z.B. Marmer et al., 2007). Hierdurch hat das Sulfat-Aerosol (SO_4^{2-}) einen direkten negativen Einfluss ($-0.4 \pm 0.2 \text{ W m}^{-2}$, z.B. IPCC, 2013) auf den Strahlungsantrieb (*radiative forcing* (RF)) der Erde (z.B. Akimoto, 2003; Rongming et al., 2001), was im Endeffekt in einer Abkühlung der Atmosphäre resultiert (Baker et al., 2015; Smith et al., 2011). Nach einer Modellstudie von Yang et al. (2017) beträgt der Sulfat-bezogene RF-Beitrag -0.42 W m^{-2} , wobei -0.31 W m^{-2} von „anthropogenem Sulfat“ und -0.11 W m^{-2} von „natürlichem Sulfat“ stammen. Die beiden indirekten RF-Effekte des Sulfats beziehen sich auf seine Fähigkeit als Wolkenkondensationskeim (*cloud condensation nuclei* (CCN)) zu dienen, wodurch Nebel- oder Wolkentropfen heranwachsen können (Köhler, 1936). In Form von CCN tragen Sulfat-Partikel zu den Strahlungseigenschaften von Wolken bei, jedoch ist deren Auswirkung schwer in Zahlen zu fassen, da sie mit vielen klimarelevanten Rückkopplungseffekten verknüpft sind (IPCC, 2013). Zunächst resultiert aus den CCN eine zusätzliche Tropfenbildung und dadurch eine erhöhte optische Dichte und ein gesteigertes Reflexionsvermögen, was die Albedo von Wolken heraufsetzt (Shaw, 1983; Twomey, 1974; Köhler, 1936). Des Weiteren sorgen hydrophile Aerosole als Basis von CCN für die Bildung vieler kleiner Tropfen, wodurch die Lebensdauer der Wolke verlängert, Niederschlagsereignisse hinausgezögert und die Niederschlagsmenge verringert werden (Stock et al., 2011; Speidel et al., 2007; Smith et al., 2005; Albrecht, 1989).

Direkt in die Atmosphäre emittiertes SO_2 hat im Vergleich zu den primären anthropogenen Treibhausgasen (CO_2 , CH_4 , N_2O und Halogenkohlenwasserstoffe: $3.00 \pm 0.78 \text{ W m}^{-2}$) eine vernachlässigbare Wirkung auf den Strahlungsantrieb der Atmosphäre (IPCC, 2013). Anders verhält es sich in seiner Funktion als Vorläufergas für Sulfat-Aerosole, welches sich negativ (kühlend) auf den Strahlungshaushalt der Erde auswirkt (Forster et al., 2007; Ramanathan et al., 2001; Rosenfeld, 2000). Sulfat-Aerosol macht jedoch einen großen Anteil an Feinstaubpartikeln ($\text{PM}_{2.5}$) in der Umgebungsluft aus und trägt somit zu dem Luftschadstoff bei, der den größten Einfluss auf erhöhte, frühzeitige Sterblichkeit hat (Amann et al., 2013). Die Umwandlung von Schwefeldioxid (SO_2) zu Schwefelsäure (H_2SO_4) und anschließend zu Sulfat (SO_4^{2-}) beschreibt einen fundamentalen atmosphärischen Vorgang (McLinden et al.,

2016; Kulmala et al., 2004; Roedel, 1979). Nach der Emission in die Grenzschicht, wird das SO₂-Molekül in der Gasphase mit dem Hydroxyl-Radikal (OH[•]), oder in der flüssigen Phase meist mit H₂O₂ oder O₃ oxidiert (Aksoyoglu et al., 2016; Weber et al., 1997; Stockwell und Calvert, 1983). Auch in der freien Troposphäre und unteren Stratosphäre ist die Umwandlung von SO₂ mit OH zu Schwefelsäure von großer Bedeutung (Martin et al., 1984). Nach Stockwell und Calvert (1983) ist die Reaktion mit dem OH-Radikal in der Gasphase vorherrschend und läuft wie folgt ab (M steht dabei für einen beliebigen Reaktionspartner):



Die Oxidation von Schwefelverbindungen zeigt einen bekannten chemischen Effekt auf. Je höher eine jeweilige Spezies oxidiert ist, desto größer ist ihre Affinität zu Wasser (Wallace und Hobbs, 2006). Schwefelsäure ist eine der wichtigsten Substanzen im Zusammenhang mit der Bildung von Sulfat-Aerosol. Aufgrund des niedrigen Sättigungsdampfdrucks von gasförmiger Schwefelsäure über Schwefelsäure, die in der flüssigen Phase gelöst ist, kommt es leicht zu homogener und heterogener Nukleation oder Kondensation und damit zur Bildung von Aerosolen (Laaksonen et al, 2000; Marti et al., 1997; Reiner und Arnold, 1994; Roedel, 1979). Die Nukleation von Schwefelsäure ist eine homogene heteromolekulare Reaktion. Da gasförmiges H₂SO₄ unter normalen Bedingungen in der Atmosphäre untersättigt ist, ist eine homomolekulare Bildung reiner Schwefelsäurepartikel nicht möglich. Durch die Verbindung mit Wasser (H₂O) zu Schwefelsäure-Tröpfchen, können diese auf bereits existierenden Partikeloberflächen kondensieren (Roedel, 1979). Viele Studien beschäftigen sich mit der Transformation von Schwefeldioxid zu Sulfat-Aerosol. Beispielsweise zeigt Khoder (2002), dass diese von der relativen Luftfeuchtigkeit und außerdem von der eingehenden Sonnenstrahlung abhängt, da durch erhöhte photochemische Aktivität und Photolyse von O₃ sowie H₂O₂ die OH Produktion und somit die SO₂-Oxidation ansteigt. Effektiv trägt also auch SO₂, durch seine Umwandlung zu Sulfat-Aerosol, zur Reduzierung der Klimaerwärmung bei (Rollins et al., 2016; Myhre et al., 2013).

Es sei erwähnt, dass es sich beim Strahlungsantrieb (*radiative forcing* (RF)) um ein Maß für die Änderung in der Energiebilanz der Erde handelt. Der jeweilige RF-Beitrag quantifiziert den Nettobetrag zwischen eingehender Sonnenstrahlung (kurzwellige Strahlung) und austretender thermischer Strahlung (langwellige Strahlung) an der Obergrenze der Atmosphäre. Ein negativer Strahlungsantrieb steht demnach dafür, dass ausgehende Strahlung dominiert, was in einer Abkühlung der Erdoberfläche resultiert.

Die beiden in Kapitel 3 betrachteten organischen bzw. anorganischen gasförmigen Säuren bzw. Vorläufer (HCOOH und SO₂) haben negative Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit (v.a. das Atmungs- und Herz-Kreislaufsystem) und dienen als Vorläufer zur Wolken- und Aerosolbildung, die sich in Form von Feinstaub ebenfalls auf die Gesundheit auswirken. Gerade in urbanen Ballungszentren und in deren Abwind ist die Konzentration dieser Spurengase erhöht, wodurch sie sich negativ auf das im Lee der MPCs befindliche Ökosystem und das globale Klima auswirken. Die Rolle des Transports bei der Transformation der Spurengase in

den Emissionsfahnen urbaner Ballungsräume wird in dieser Arbeit am Beispiel der in Kapitel 5.2 diskutierten Messungen sowohl für Ameisensäure als auch für Schwefeldioxid betrachtet. Diese In-situ Messungen dienen als wertvolle Datensätze zur Evaluierung der komplexen chemischen Reaktionen und heterogenen Prozesse in Chemie-Klima- und Chemie-Transport-Modellen.

4 Messmethoden und numerische Modelle

Spurengasmessungen in der Atmosphäre werden auf unterschiedliche Weise und auf verschiedenen räumlichen Skalen durchgeführt. Hierbei kann man bodengestützte Netzwerke, Messungen an Bord von fliegenden Plattformen (Ballon, Flugzeug, unbemanntes Fluggerät) und Satellitenmessungen unterscheiden. Außerdem können In-situ Messungen, bei denen die Umgebungsluft direkt am gewünschten Beprobungspunkt vermessen wird, und Fernerkundungsmethoden, bei welchen sich das Instrument in einiger Entfernung befindet und das Messsignal vom Beprobungspunkt empfängt, gesondert betrachtet werden. Letztere lassen sich noch einmal nach aktiver und passiver Fernerkundung trennen. Bei der aktiven Fernerkundung sendet das Instrument aktiv eigene Lichtimpulse bei Lidar-Systemen (*LIDAR: Light Detection And Ranging*) oder Funkimpulse bei Radar-Systemen (*RADAR: Radio Detection And Ranging*) aus und detektiert die reflektierte, am Sensor eingehende, elektromagnetische Strahlung. Passive Fernerkundung beruht auf der Vermessung von reflektierter oder gestreuter Strahlung einer natürlichen Quelle (z.B. Sonnenlicht). Jede der aufgezählten Herangehensweisen beinhaltet ihre eigenen Vor- und Nachteile. Bodengestützte Aufnahmen liefern In-situ Daten, welche die täglichen erdoberflächennahen Bedingungen und die Qualität der Luft, die die Menschen täglich atmen, am besten repräsentieren (z.B. Cady-Pereira et al., 2017). Lokale Veränderungen mit der Zeit werden über diese Methode teils jahrzehntelang aufgezeichnet und dienen als Grundlage zur Interpretation der Entwicklung einzelner Substanzen im Verlauf der Jahre. Die Messstellen sind aber oftmals spärlich verbreitet, insbesondere in Entwicklungsländern, und auf regionaler Ebene nicht repräsentativ, da die Daten von der lokalen Meteorologie und den dortigen Emissionen abhängen und nur wenig Information über die vertikale Verteilung von Spurenstoffen liefern (z.B. Cady-Pereira et al., 2017). Zusätzlich ist die räumliche Variabilität der Konzentration diverser chemischer Substanzen sehr groß, welche folglich durch ein Netzwerk mit geringer räumlicher Abdeckung nicht ausreichend erfasst werden kann. Satellitenmessungen bieten mit ihren Fernerkundungsdaten eine sehr große zeitliche und räumliche Abdeckung (z.B. Amann et al., 2013), doch dementsprechend haben sie auch eine gröbere räumliche Auflösung und oft eine reduzierte Messempfindlichkeit in der Nähe der Erdoberfläche (z.B. Cady-Pereira et al., 2017). Sie können zwar umfangreiche Datensätze über lange Zeiträume und große Regionen hinweg gewinnen und somit räumliche und saisonale Variabilität auf globaler Ebene bestimmen, können Emissionen aber erst ab einer bestimmten Quellstärke erfassen (z.B. Fioletov et al., 2020). Außerdem können Satellitenmessungen durch Wolken eingeschränkt sein und für detaillierte lokale Analysen eine zu grobe Auflösung aufweisen. Zudem wird ihr Produkt oftmals als integrierter Säulenwert ausgegeben, wodurch die Information bezüglich der vertikalen Verteilung verloren geht (z.B. Wang et al., 2019). Im Gegensatz dazu liefern flugzeuggetragene Messungen, wie sie auch bei den EMeRGe (Effect of Megacities on the transport and transformation of pollutants on the Regional to Global scales) Messkampagnen zum Einsatz kamen, wertvolle Information über die vertikale und die horizontale Verteilung von Spurenstoffen und tragen zum allgemeinen Verständnis regionaler Prozesse bei. Sie sind flexibel einsetzbar und oftmals imstande eine große Anzahl an verschiedenen Substanzen sowie meteorologischen Parametern gleichzeitig zu vermessen. Zwar sind der Messzeitraum und das

Messgebiet begrenzt, doch liefern sie in Verbindung mit geeigneten Messinstrumenten hochaufgelöste Momentaufnahmen aus der Atmosphäre und eignen sich damit für detaillierte Prozessstudien.

Die bei dieser Arbeit aufgenommenen SO₂- und HCOOH-Daten wurden mit einem Chemischen-Ionisations-Ionenfallen-Massenspektrometer (CI-ITMS) gemessen, das extra für diesen Einsatz als flugzeuggetragenes Messgerät umgebaut und den Messbedingungen angepasst wurde. Das Basis-Messsystem hat sich bereits in einer Reihe von Flugzeugmesskampagnen in den letzten Jahren bewährt, an denen die Abteilung Atmosphärische Spurenstoffe des DLR-IPA (Institut für Physik der Atmosphäre) beteiligt war. Die allgemeine Funktionsweise dieses etablierten Instruments wird in Kapitel 4.1 erläutert. Die als Teil dieser Doktorarbeit vorgenommene Erweiterung um die simultane Messung von Ameisensäure und Schwefeldioxid wird im Detail in Kapitel 5.1 erklärt. Des Weiteren werden in Kapitel 4.2 verschiedene Modellsysteme vorgestellt, mit deren Simulationsergebnissen die wissenschaftliche Auswertung der Daten unterstützt wurde.

4.1 Messmethode

Zur zeitlich hochaufgelösten Messung von atmosphärischen Spurengasen mit geringen Mischungsverhältnissen von wenigen pmol mol⁻¹ hat sich über die letzten Jahrzehnte die Methode der Chemischen-Ionisations-Massenspektrometrie (CIMS) etabliert. Speziell für In-situ Messungen auf Raketen, Ballons und Flugzeugen wurden am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg geeignete CIMS-Methoden entwickelt (z.B. Arnold und Hauck, 1985; Arnold et al., 1978; Arnold et al., 1977). In den darauffolgenden Jahren wurde die Technik um die Nutzung einer Ionenfalle (*ion trap* (IT)) erweitert, die eine sehr hohe Massenauflösung ermöglicht (z.B. Aufmhoff et al., 2011; Fiedler et al., 2009; Speidel et al., 2007; Kiendler et al., 2000). Der Einfachheit halber wird im Folgenden von der CIMS-Methode gesprochen, wobei es sich bei der angewandten Technik um ein Ionenfallen-Massenspektrometer (CI-ITMS) handelt. Da diese Methode viele Vorteile gegenüber anderen Messmethoden aufweist, wird sie heutzutage vielfach verwendet. Ein großer Massenbereich (~15 – 2000 amu (Atomare Masseneinheit, *atomic mass unit*)) ermöglicht die Messung vieler verschiedener Moleküle in Abhängigkeit ihrer Masse. Basierend auf den gewählten Ionen-Molekül-Reaktionen können verschiedenste Spurengase (SO₂, HNO₃, HCl, etc.), teils auch zeitgleich, detektiert werden (z.B. Jurkat et al., 2016; Roiger et al., 2011). Hierbei wird die Eigenschaft von jeweiligen Edukt-Ionen genutzt, mit Spurengasmolekülen selektiv zu reagieren. Kurze Sammelzeiten und eine niedrige Nachweisgrenze sind essenziell für flugzeuggetragene Messungen und werden durch die hohe Zeitauflösung (~1 s) und Sensitivität (hunderte Counts pro pmol mol⁻¹) der CIMS-Technik erreicht. Zusätzlich erlaubt eine hohe Massenauflösung von 0.3 amu die Trennung von benachbarten Massenpeaks und demzufolge eine eindeutige Detektion der Massenzahlen. Insbesondere für eine isotopische Kalibrierung (vgl. Kapitel 5.1.4), wie sie bei den EMeRGe SO₂-Messungen angewandt wurde, ist das von Bedeutung, weil die Massenlinien der Kalibrier- und Messwerte im Spektrum nur ein oder zwei amu voneinander entfernt liegen. Da die CIMS-Messungen auf dem Verhältnis von Ionenhäufigkeiten basieren, müssen keine absoluten Ionenkonzentrationen oder Ionenzählraten ermittelt werden (z.B. Roiger et al., 2011).

4.1.1 Messprinzip

Das Grundprinzip der CIMS-Methode besteht in der Konversion von atmosphärischen Spurengasmolekülen in geladene Ionen, die mit dem Massenspektrometer detektiert werden können. Die CIMS-Methode kann sowohl aktiv (ACIMS) als auch passiv (PACIMS) durchgeführt werden. Bei der letztgenannten Technik werden die in der Atmosphäre vorhandenen natürlichen Ionen genutzt, um die Spurengaskonzentrationen abzuleiten (z.B. Heitmann und Arnold, 1983), wohingegen im ACIMS-System Ionen künstlich erzeugt werden (vgl. Kapitel 5.1.1). Das geschieht beispielsweise über eine elektrische Entladungsquelle, die aus einem neutralen Gas sogenannte Edukt-Ionen erzeugt, welche in der Folge mit den Spurengasmolekülen in der Probenluft reagieren und messbare Produkt-Ionen bilden (z.B. Speidel et al., 2007; Möhler et al., 1992). Dabei wird von dem großen Wirkungsquerschnitt zwischen Ionen und Molekülen Gebrauch gemacht, der aufgrund der induzierten oder bereits vorhandenen Dipolmomente der Moleküle existiert, sodass die Reaktionsratenkoeffizienten im Vergleich zu neutralen Molekül-Molekül-Reaktionen größer sind (z.B. Aufmhoff, 2004). Sowohl die Edukt- als auch die Produkt-Ionen werden anschließend im Massenspektrometer erfasst (siehe Kapitel 5.1.2). Die CIMS-Theorie wurde bereits ausführlich beschrieben (z.B. Reiter, 2017; Jurkat, 2010; Aufmhoff, 2004) und die dabei für diese Arbeit wichtigsten Reaktionen sind nachfolgend dargestellt.

Die im einfachsten Fall ablaufende bimolekulare Ionen-Molekül-Reaktion ist in Gleichung (4.1) dargestellt. Hierbei reagiert das zu beprobende Spurengas A mit dem geladenen Edukt-Ion E^\pm in Abhängigkeit vom Reaktionsratenkoeffizienten k und der Aufenthaltszeit im Strömungsrohrreaktor t_{SR} (also der Zeit, die für die Reaktion zur Verfügung steht) zu einem Produkt-Ion P^\pm und weiteren neutralen Reaktionsprodukten B .



Die Reaktionsrate $R(t)$, welche die Bildungseffizienz der Produkt-Ionen beschreibt, hängt vom druck- und temperaturabhängigen Reaktionsratenkoeffizienten k , der Konzentrationen des neutralen Spurengases $[A]$ und der Edukt-Ionen $[E^\pm]$ ab.

$$R(t) = \frac{d}{dt}[E^\pm] = -\frac{d}{dt}[P^\pm] = -k [E^\pm][A] \quad (4.2)$$

Unter der Annahme, dass die Konzentration des Spurengases $[A]$ unverändert bleibt ($[A](t) = [A]_0 = \text{konstant}$), das Spurengas in erheblich höherer Konzentration als das Edukt-Ion vorliegt ($[A] \gg [E^\pm]$), nur eine Art von Produkt-Ionen entsteht und keine Rückreaktion stattfindet, kann Gleichung (4.2) direkt integriert werden:

$$[E^\pm] = [E^\pm]_0 e^{-k[A]t} \quad (4.3)$$

$[E^\pm]_0$ steht für die Edukt-Ionen-Ausgangskonzentration. Aufgrund der Ladungserhaltung ($[E^\pm] + [P^\pm] = \text{konstant}$) erhält man die Konzentration der Produkt-Ionen gemäß folgender Formel:

$$[P^\pm] = [E^\pm]_0 (1 - e^{-k[A]t}) \quad (4.4)$$

Die Division von Gleichung (4.4) durch (4.3), liefert die sogenannte ACIMS-Formel zur Bestimmung der Konzentration des neutralen Spurengases [A]:

$$[A] = \frac{1}{k t_{SR}} \ln \left(1 + \frac{[P^\pm]}{[E^\pm]} \right) \quad (4.5)$$

Idealer Weise sollten die Edukt-Ionen E^\pm mit nur einer einzigen Molekül-Art reagieren. Ist das nicht der Fall und sie interagieren mit unterschiedlichen Molekülen A_i , muss Gleichung (4.1) etwas abgeändert werden



und die ACIMS-Formel (4.5), die von einer bimolekularen Reaktion ausgeht, entsprechend erweitert werden. Sobald Reaktionen mit mehreren Molekülen nicht ausgeschlossen werden können, wird zur Berechnung der Spurengaskonzentration [A] die sogenannte Parallel-ACIMS-Formel verwendet:

$$[A_i] = \frac{1}{k_i t_{SR}} \frac{[P_i^\pm]}{\sum_{j=1}^n [P_j^\pm]} \ln \left(1 + \frac{\sum_{j=1}^n [P_j^\pm]}{[E^\pm]} \right) \quad (4.7)$$

wobei sich n auf die Anzahl der verschiedenen Produkt-Ionen bezieht, die mit dem gleichen Edukt-Ion gebildet werden. Die relative Häufigkeit dieser unterschiedlichen Produkt-Ionen muss berücksichtigt werden, um eine Überschätzung der jeweiligen Spurengaskonzentration zu vermeiden. Eine genaue Herleitung der Gleichung (4.7) ist beispielsweise in Nau (2008) zu finden. Dort ist auch ein weiterer Spezialfall mit Folgereaktionen detailliert beschrieben. Bei diesen reagiert das Spurengas A über eine oder mehrere Zwischenreaktionen mit Ionen, bevor das zu beprobende Produkt-Ion entsteht. Da dieser Sonderfall für die nachfolgenden Berechnungen nicht von Bedeutung ist, wird an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen. Mit der (Parallel-)ACIMS-Gleichung kann also aus dem Verhältnis der Produkt- zu Edukt-Ionen die Konzentration eines Spurengases zu Beginn der Verweildauer im Strömungsrohrreaktor berechnet werden. Die Zeitauflösung der CIMS-Methode wird durch den Ratenkoeffizienten der jeweiligen Ionen-Molekül-Reaktion sowie die Sammel- und Auslesezeit des Massenspektrometers bestimmt und liegt typischerweise bei 1 s. Diese hohe Zeitauflösung ist bei flugzeuggetragenen Messungen besonders wichtig und ermöglicht bei einer Fluggeschwindigkeit von $\sim 450 \text{ km h}^{-1}$ eine räumliche Auflösung von etwa 100 m. Da die Variablen, die in die (Parallel-)ACIMS-Gleichung eingehen, von verschiedenen Faktoren (z.B. relative Luftfeuchte, Temperatur, Druck, etc.) abhängen, welche aufgrund von weiteren Einflüssen (z.B. Transmissionsrate des Einlasses, adhäsive Eigenschaft des Gases, Wandeffekte der Gasleitungen, etc.) wiederum schwer zu quantifizieren sind, ist eine Kalibrierung der Messungen nötig, um eine hohe Messgenauigkeit zu erreichen (z.B. Reiter, 2017; Jurkat, 2010) (vgl. Kapitel 5.1.3 und 5.1.4).

4.1.2 Ionenfallen-Massenspektrometer

In diesem Kapitel werden die Hauptkomponenten und die allgemeine Funktionsweise des Ionenfallen-Massenspektrometers (ITMS) kurz vorgestellt. Bei dem ITMS, das während den EMERGe-Kampagnen verwendet wurde, handelt es sich um ein für den Einsatz auf

Forschungsflugzeugen umgebautes Instrument der Firma Thermo Finnigan (heute: Thermo Fisher Scientific Inc.) (vgl. Aufmhoff et al., 2012).

In den 1950er Jahren entwickelte Wolfgang Paul eine Quadrupol-Ionenfalle, die sogenannte Paul-Falle, welche zur Massenfilterung ein elektrisches Wechselfeld anstelle eines Magnetfeldes verwendet (Paul und Steinwedel, 1953). Auf dieser Technik, deren Erfinder 1989 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde, beruht auch die hier verwendete Ionenfalle. Neben der Ionenfalle gehören eine Ionenquelle (IQ), ein Strömungsrohrreaktor (SR) und eine Ionenoptik zu den Hauptkomponenten des CI-ITMS. Folgende Schritte, die später in Zusammenhang mit den Erweiterungen für die Messungen in dieser Arbeit ausführlich erläutert werden, fassen das Nachweisprinzip mit CI-ITMS vereinfacht zusammen: Zunächst müssen die zu messenden neutralen Spurengasmoleküle aus der Umgebungsluft im SR ionisiert werden (vgl. Kapitel 5.1.1), damit sie im Anschluss im ITMS durch elektrische (oder magnetische) Felder gelenkt werden können. Im SR, der sich direkt vor dem ITMS befindet, werden die Spurengasmoleküle durch die von der IQ erzeugten Edukt-Ionen zu Produkt-Ionen umgewandelt (vgl. Kapitel 5.1.1). Die Wahl des jeweiligen Quellgases zur Erzeugung der Edukt-Ionen hängt vom zu beprobenden Spurengas und seiner Reaktivität und Selektivität gegenüber diesen Ionen ab (zur Vermeidung zu vieler Nebenprodukte). Die erzeugten Produkt-Ionen werden durch die Ionenoptik in die Ionenfalle geführt. Unter der Annahme, dass der Fluss konstant ist und die Ionen nur einfach geladen sind, können diese anhand ihrer Massen voneinander getrennt werden, da die Bewegung durch die elektrischen Felder von der Geschwindigkeit, der Ladung und der Masse der Moleküle abhängt. Vereinfacht dargestellt werden sie in der Ionenfalle nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) sortiert und anschließend je nach ihrer Häufigkeit als relative Zählrate ausgegeben (vgl. 5.1.2).

4.2 Numerische Modelle

Die wissenschaftliche Analyse der Messdaten wird durch drei verschiedene numerische Modelle unterstützt. Das Lagrange Transport- und Dispersionsmodell HYSPLIT (Kapitel 4.2.1) dient zur Bestimmung der Quellregionen untersuchter Luftpakete und wurde außerdem zu Vorhersagezwecken bezüglich der Ausbreitung von Emissionsfahnen aus Ballungsräumen genutzt. Folglich wurde es während der EMERGe-Kampagnen auch vom Flugplanungsteam zur Konzeption der Flugstrecke in Anspruch genommen. Die regionalen Klima-Chemie-Modelle MECO(n) (Kapitel 4.2.2) und WRF-Chem (Kapitel 4.2.3) werden zur Einordnung der Messungen in einen regionalen Kontext verwendet und die auf den Flugwegen simulierten Konzentrationen zum Vergleich herangezogen.

4.2.1 HYSPLIT

Um Transportwege und Quellregionen von vermessenen verschmutzten Luftmassen zu identifizieren wurde das NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Modell verwendet. In Stein et al. (2015) und Draxler und Hess (1998) wird ein detaillierter Überblick über das Lagrange Transport- und Dispersionsmodell HYSPLIT gegeben, welches nach wie vor eines der meist genutzten atmosphärischen Ausbreitungsmodelle ist. Es kann dazu verwendet werden

Rückwärtstrajektorien von Luftpaketen zu berechnen oder Dispersionsprozesse verschiedener Spezies zu simulieren, unter der Berücksichtigung von chemischen Transformationen und Depositionsprozessen. Es wird in unterschiedlichsten Anwendungsbereichen eingesetzt, wie zur Verfolgung und Vorhersage vulkanischer Emissionswolken (z.B. Pardini et al., 2020; Schumann et al., 2011), in Zusammenhang mit Staubtransporten (z.B. Aili et al., 2021; Dasari et al., 2020) oder der Freisetzung synthetischer Tracer (z.B. Ngan und Stein, 2017; Ren et al., 2015), der Ausbreitung von Rauchfahnen bei Waldbränden (z.B. Zhao et al., 2020; Vernon et al., 2018) oder von radioaktivem Material (z.B. Ioannidou et al., 2013).

Die Berechnungsmethode des Modells ist eine Mischung aus einem Lagrange-Ansatz (unter Verwendung eines bewegten Bezugssystems einem Luftpaket folgend, während dieses sich mit der Zeit fortbewegt) und der Euler-Methode (in einem festen dreidimensionalen Referenzrahmen zur Beobachtung von bewegten Luftpaketen, während sie an einem fixen Ort vorbeiziehen) (Stein et al., 2015; Draxler und Hess, 1997). Zur Durchführung der HYSPLIT-Simulationen bei dieser Arbeit wurden zwei institutsinterne Nutzeroberflächen verwendet, die von R. Baumann (DLR-IPA (Institut für Physik der Atmosphäre)) bereitgestellt wurden, eine für Trajektorien-Berechnungen (V1.25.1) und eine für Dispersions-Rechnungen (V1.26.0). HYSPLIT kann mit meteorologischen Vorhersage- und Reanalyse-Daten sowohl von GDAS (Global Data Assimilation System) als auch von ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecast) betrieben werden. Bei dieser Arbeit wurden für die HYSPLIT-Simulationen die Vorhersage-Daten des ECMWF verwendet, da sie über eine höhere zeitliche (1 h) und räumliche Auflösung (horizontal interpoliert auf $\sim 0.1^\circ \times 0.1^\circ$) verfügen. Vertikal ist das Gebiet in 137 Schichten unterteilt (Layer), was einer Auflösung von 200 m in 3 km Höhe entspricht, abnehmend auf 20 m nahe der Erdoberfläche. Mit dem Trajektorien-Client des HYSPLIT Modells ist es möglich Vorwärts- und Rückwärtstrajektorien zu berechnen. Ausgehend von einer möglichen Quellregion (vorwärts) oder von einem Messpunkt (rückwärts), liefern Trajektorien einen detaillierten horizontalen und vertikalen Transportweg eines Luftpakets. Vom Benutzer vorgegeben werden die Höhe und die geographischen Koordinaten des Trajektorien-Endpunktes (entspricht hier dem Messpunkt) sowie das Datum und der Zeitpunkt der Messung (auf 5 Minuten genau). Sollten die Trajektorien den oberen Rand (70 hPa) des Modells erreichen, wird deren Berechnung dort beendet. Mit dem Trajektorien-Client wurden bei dieser Arbeit Rückwärtstrajektorien berechnet, um die Quellen zu analysieren, welche Einfluss auf die gemessenen Spurengas-Mischungsverhältnisse hatten. Für Signaturen mit erhöhten Spurengaskonzentrationen entlang des Flugweges wurde alle 10 s eine Rückwärtstrajektorie gestartet. Entlang der Trajektorien werden alle 30 min Informationen über Längen- und Breitengrad und die Höhe des betrachteten Luftpakets sowie die Höhe der modellierten Grenzschicht (BL) ausgegeben. Auf Grundlage dieser Informationen wurden weiterhin WRF-Chem Simulationen entlang bestimmter Trajektorien durchgeführt, um chemische Transformationen in Luftpaketen auf ihrem Weg vom Emissionsort zum Messpunkt nachzuverfolgen (vgl. Kapitel 5.2.4).

Außerdem wurden dem Kampagnen-Team sogenannte Tagged-Plume-Simulationen von R. Baumann zur Verfügung gestellt. Hier wird für ausgewählte Städte und Ballungszentren die Ausbreitung der regionalen CO-Emissionen simuliert und die modellierten CO-Konzentrationen auf den Flugweg interpoliert. Damit erhält man vorhergesagte CO-

Konzentrationen längs des Flugweges aufgrund der Emissionen in den ausgewählten Regionen, wobei alle weiteren CO-Quellen in der Umgebung außer Acht gelassen werden. In Tabelle 4.1 sind die ausgewählten MPCs (Major Population Centers) und ihre mittleren CO-Emissionsraten in Mg h^{-1} aufgelistet, die auf Grundlage des EDGAR HTAP v2 Katasters für das Jahr 2010 (https://edgar.jrc.ec.europa.eu/htap_v2/) berechnet wurden. CO wird aufgrund seiner vergleichsweise langen atmosphärischen Lebensdauer (einige Wochen bis Monate) häufig als Tracer für Verbrennungsprozesse und anthropogene Quellen verwendet (Streets et al., 2006). Da während der EMeRGe-Kampagnen verhältnismäßig frische Emissionen untersucht wurden, die maximal einige Tage alt waren, können chemische und physikalische Senken von CO vernachlässigt und das Gas kann zur Untersuchung von Transportprozessen herangezogen werden. Bei den Berechnungen werden die CO-Moleküle kontinuierlich nach sechs Tagen aus dem System entfernt (um Speicherplatz und Rechenzeit zu begrenzen), sie können sich jedoch zuvor über mehrere Tage ansammeln. Somit können lokale und regionale quellnahe Erhöhungen bestimmt werden, die in acht verschiedene Altersklassen von 0 bis 144 Stunden unterteilt sind (0 – 3 h, 3 – 6 h, 6 – 12 h, 12 – 24 h, 1 – 2 Tage, 2 – 3 Tage, 3 – 4 Tage und 4 – 6 Tage). Dabei sollte beachtet werden, dass HYSPLIT-Trajektorien- und HYSPLIT-Dispersionsrechnungen einer Abweichung von ~10% ihrer zurückgelegten Strecke unterliegen (Draxler und Hess, 1998). Folglich wird die CO_{HYS} -Simulation mit zunehmender Transportzeit, die dem Alter der Luftmasse entspricht, unsicherer.

Tabelle 4.1: Ausgewählte europäische und asiatische MPCs und ihre zugehörigen, mit HYSPLIT simulierten CO-Emissionsraten in Mg h^{-1} (R. Baumann (DLR-IPA), persönliche Kommunikation, 2019).

Europäische MPCs	Emissionsrate CO_{HYS} [Mg h^{-1}]	Asiatische MPCs	Emissionsrate CO_{HYS} [Mg h^{-1}]
London	7	Großraum Peking	1030
BeNeRuhr (Belgien, Niederlande, Ruhr-Gebiet)	30	Yangtze River Delta (Shanghai, Nanjing, Changzhou)	1400
Paris	6	Pearl River Delta (Shenzhen, Guangzhou, Hongkong)	370
München	1	Manila	50
Spanien (Madrid & Barcelona)	42	Taipeh	12
Po-Ebene	13	Seoul	33
Rom	6	Japan (Tokio & Nagoya/Osaka)	210 (120 & 90)

4.2.2 MECO(n)

Zur Einordnung der Messungen in einen regionalen Kontext und für Vergleiche mit Simulationen wird das MECO(n) Klima-Chemie-Modell verwendet. Das MECO(n)-System

besteht aus einer Kopplung des globalen Klima-Chemie-Modells EMAC (ECHAM/MESSy Atmospheric Chemistry) und des regionalen Klima-Chemie-Modells COSMO-CLM/MESSy (Mertens et al., 2016; Kerkweg und Jöckel, 2012). COSMO-CLM/MESSy steht hierbei für *COSMO model in CLimate Mode*, wobei COSMO wiederum *Consortium for Small-scale MOdeling* bedeutet und MESSy die Abkürzung für *Modular Earth Submodel System* ist. ECHAM steht für *European Centre for Medium Range Weather Forecasts HAMburg General Circulation Model*. Da die Auflösung in globalen Modellen oftmals nicht ausreicht, um regionale chemische und meteorologische Prozesse darzustellen, werden Modelle mit verbesserter kleinskaliger Auflösung, wie MECO(n) benötigt. MECO(n) steht für *MESSy-fied ECHAM and COSMO models nested n times*. COSMO-CLM basiert auf dem COSMO-Modell, das von der CLM-Gemeinschaft weiterentwickelt wurde (Rockel et al., 2008). In Verbindung mit dieser Arbeit wurde das MECO(n)-Modell für Simulationen von SO₂- und HCOOH-Emissionen und deren Verteilung in der Atmosphäre verwendet. Am DLR-IPA wird das Modell durch die Arbeitsgruppe von P. Jöckel betreut. Die Simulationen für die EMerGe-Kampagnen wurden von M. Mertens durchgeführt. Die Modellergebnisse werden im Rahmen dieser Arbeit mit den Beobachtungsdaten der Flugzeugmessungen verglichen, um den Beitrag verschiedener Quellen zu den vermessenen Emissionsfahnen besser verstehen zu können und das Modell zu evaluieren (vgl. Kapitel 5.2.8). MECO(n) wurde so konfiguriert, dass das globale EMAC-Modell in der T42L90MA Auflösung (horizontal 2.8°, ~300 km, 90 vertikale hybrid Druckniveaus) mit einem Zeitschritt von 720 Sekunden ausgeführt wurde. In diesem globalen Model wird ein Setup von drei zeitgleich ausgeführten ineinander verschachtelten (*nested*) COSMO-CLM/MESSy Instanzen angewendet. Diese Verfeinerungen sind räumlich so aufgelöst, dass sie Europa bzw. Südost-Asien abdecken und haben eine Auflösung von 0.44° (~50 km, Zeitschritt 240 s, „CM50“), 0.11° (~12 km, Zeitschritt 120 s, „CM12“) bzw. 0.0625° (~7 km, Zeitschritt 60 s, „CM7“) (Abbildung 4.1). Die Höhe des obersten Levels beträgt etwa 80 km in EMAC und 22 km in COSMO-CLM/MESSy.

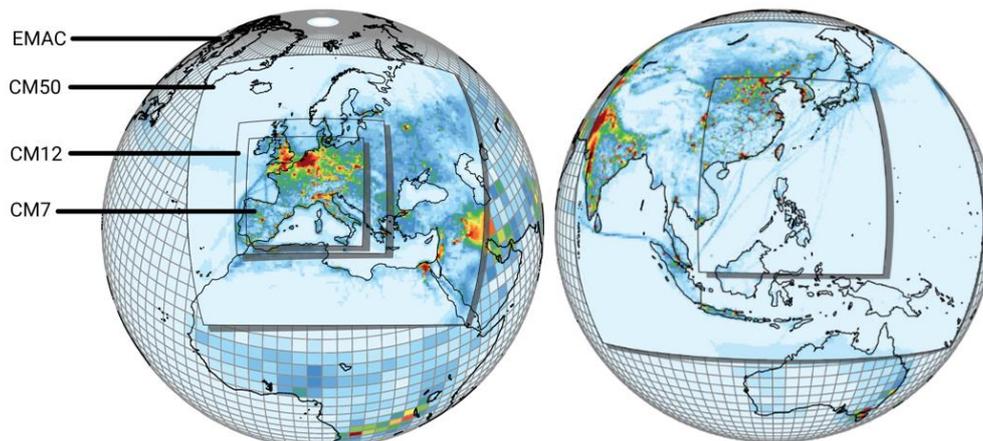


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des MECO(n)-Setups während der EMerGe-Kampagnen mit drei COSMO-CLM/MESSy Instanzen für Europa (CM50, CM12, CM7) (links) und zwei Instanzen für Asien (CM50, CM12) (rechts) innerhalb des globalen EMAC Modells. (Abbildung adaptiert von M. Mertens (DLR-IPA), persönliche Kommunikation, 2020).

Um den Vergleich mit Beobachtungsdaten zu vereinfachen, werden in EMAC einige Variablen (Temperatur, Divergenz, Vortizität und der Logarithmus des Oberflächendrucks) gegen die ERA-Interim Reanalyse-Daten „genudged“ (Jöckel et al., 2006). „Nudging“, auch als

Newtonsche Relaxation bekannt, stellt eine einfache Form der Datenassimilation dar, bei der dynamische Variablen globaler Klimamodelle mittels meteorologischer Reanalyse-Daten so angepasst werden, dass sie die Atmosphäre zu einem bestimmten Zeitpunkt realistisch widerspiegeln können. Die COSMO-CLM/MESSy-Verfeinerungen werden bei jedem Modellzeitschritt direkt durch laterale und obere Randbedingungen von EMAC oder der entsprechend gröber aufgelösten Instanz gesteuert, jedoch selbst nicht direkt „genudged“. Daher können die Instanzen bis zu einem gewissen Grad ihre eigene Dynamik entwickeln. Zu jedem Zeitschritt werden neue Randbedingungen bereitgestellt, was bedeutet, dass auch bestimmte Ereignisse des Ferntransports, wie beispielsweise Biomasseverbrennung, in den regionalen Verfeinerungen erfasst werden. Bezüglich der Berechnung atmosphärischer chemischer Prozesse ist der Aufbau in allen Modellinstanzen identisch. Das MESSy-Submodell MECCA (Module Efficiently Calculating the Chemistry of the Atmosphere, Sander et al., 2011) wird sowohl in EMAC als auch in COSMO-CLM/MESSy für die Berechnung der chemischen Kinetik verwendet sowie die gleichen Diagnostiken angewendet (Mertens et al., 2016; Jöckel et al., 2016). Im Gesamten werden 298 Reaktionen von 188 Spezies berechnet. Während eines Simulationslaufs werden Vertikalprofile der chemischen Tracer und auch einige meteorologische Parameter entlang des Flugweges aufgenommen (Jöckel et al., 2010). Diese Ergebnisse, die mit jedem Modellzeitschritt ausgegeben werden, werden in erster Linie für die Vergleiche mit den flugzeuggetragenen Messdaten verwendet (vgl. Kapitel 5.2.8). Bei ersten Vergleichen wurde zwischen den Ergebnissen von CM12 und CM7 ein nur sehr geringer Unterschied festgestellt, weshalb die meisten Simulationen mit einer Mindestauflösung von 12 km durchgeführt wurden.

4.2.3 WRF-Chem

Das WRF-Chem (*Weather Research and Forecasting model coupled with Chemistry*, Version 4.1.1) Modell (Skamarock et al., 2008; Grell et al., 2005) wird zur Einordnung der asiatischen Messungen in einen regionalen Kontext und für Vergleiche mit Simulationen verwendet und um den Transport von SO₂ und HCOOH während der EMeRGe-Asien Kampagne zu untersuchen. Die meteorologischen Anfangs- und Randbedingungen werden vom NCEP (National Center for Environmental Prediction) Analyse Datensatz GDAS (Global Data Assimilation System) mit einer Auflösung von 0.25° × 0.25° und einem sechs Stunden Zeitintervall verwendet. Die Auflösung der Simulationen beträgt 10 km in der Horizontalen und ist in 41 vertikale Level unterteilt, wobei das unterste von der Erdoberfläche bis in etwa 20 m Höhe reicht. Zur Berechnung der chemischen Kinetik wird der RACM-Mechanismus (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism, Stockwell et al., 1997) verwendet. Die Aerosolchemie ist mit einer Kopplung des MADE (Modal Aerosol Dynamics Model for Europe) und des SORGAM (Secondary ORGANic Aerosol Model) Modells (Ackermann et al., 1998; Schell et al., 2001) abgedeckt. Anthropogene Emissionen werden aus der Grundstruktur der Modell-Vergleichsstudie für Asien (MICS-Asia III) übernommen (Li et al., 2019). Die Modellsimulationen für die EMeRGe-Asien Kampagne wurden von C.-Y. Lin am Research Center for Environmental Changes (Academia Sinica, Taiwan) durchgeführt. Die Modellergebnisse werden im Rahmen dieser Arbeit mit den Beobachtungsdaten der Flugzeugmessungen verglichen, um den Beitrag verschiedener Quellen zu den vermessenen Emissionsfahnen besser verstehen zu können und um das Modell bezüglich der beiden

untersuchten Spurengase zu evaluieren (vgl. Kapitel 5.2.8). Außerdem wurde anhand ausgewählter HYSPLIT-Rückwärtstrajektorien die Transformation des HCOOH-Spurengases entlang der Transportwege zwischen den Quellen und dem Messort analysiert (vgl. Kapitel 5.2.4).

5 Ergebnisse und Diskussion

Nachfolgend werden die erarbeiteten Ergebnisse dieser Doktorarbeit vorgestellt und diskutiert. Zunächst wird die vorgenommene Erweiterung der CI-ITMS-Technik zur simultanen Messung von Ameisensäure (HCOOH) und Schwefeldioxid (SO₂) sowie das damit zusammenhängende Messprinzip erläutert (Kapitel 5.1). Anschließend werden zu Beginn von Kapitel 5.2 die durchgeführten HCOOH- und SO₂-Messungen bei den EMERGe-Europa und EMERGe-Asien Messkampagnen sowie einige Fallbeispiele gezeigt und diskutiert. In den Kapiteln 5.2.4 bis 5.2.6 werden die Analysen zur sekundären HCOOH-Bildung und zum SO₂-Abbau in den Emissionsfahnen sowie zur Wechselwirkung von Ameisensäure mit Aerosolen beschrieben. Schließlich werden in Kapitel 5.2.7 Vergleiche mit früheren Messungen und in Kapitel 5.2.8 Vergleiche mit Modellsimulationen besprochen.

5.1 Erweiterte CI-ITMS-Technik

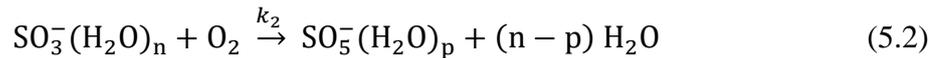
Wie bereits in Kapitel 4 erwähnt handelt es sich bei dem verwendeten Chemischen-Ionisations-Ionenfallen-Massenspektrometer (CI-ITMS) um eine seit Jahren etablierte Technik für flugzeuggetragene Messungen am DLR-IPA. Für die erstmalige simultane Flugzeugmessung von Ameisensäure und Schwefeldioxid in Emissionsfahnen von urbanen Ballungsräumen in Europa und Asien während der EMERGe-Messkampagnen, wurde die Messtechnik so erweitert, dass die für die SO₂-Messung verwendeten Edukt-Ionen (CO₃⁻) ebenfalls für den HCOOH-Nachweis nutzbar sind (vgl. Kapitel 5.1.1). Hierzu wurden in ausführlichen Laborarbeiten die Ionen-Molekül-Reaktionen von CO₃⁻ mit Ameisensäure getestet und das geeignete Produkt-Ion für den Nachweis der Ameisensäure bestimmt.

5.1.1 Chemische Ionisation

Die Ionisation von Spurengasen in der Massenspektrometrie kann auf unterschiedliche Weisen erfolgen. Unter anderem werden Elektronenstoßionisation, Photoionisation, Elektrosprayionisation und chemische Ionisation (CI) verwendet. Bei den vorliegenden Messungen wurde die CI-Methode angewandt, die im Folgenden beschrieben wird. Im Vergleich zu anderen Ionisationsmethoden hat sie den Vorteil, dass bei der Ionisation niedrige Energien zum Einsatz kommen, was zu einer geringeren Fragmentierung der Gasmoleküle führt (z.B. Aufmhoff, 2004). Daher werden mittels CI charakteristischere Massenspektren erzeugt, die leichter zu interpretieren sind. Zudem ist die CI wesentlich selektiver als andere Ionisierungsmethoden und erreicht dadurch eine deutlich niedrigere Nachweisgrenze (vgl. Kapitel 5.1.5). Die notwendigen Edukt-Ionen für eine selektive chemische Ionisation eines Spurengases mittels Ionen-Molekül-Reaktionen werden in einer separaten Ionenquelle mit einem speziell ausgewählten Quellgas erzeugt.

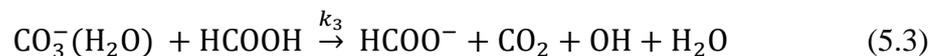
Für die hier vorliegenden Messungen wurde hochreiner Sauerstoff (Reinheit von 99.998%) als Quellgas verwendet, der Spuren von CO₂ enthält. Das Quellgas fließt kontinuierlich durch eine hochfrequente, elektrische Entladungsquelle, die sogenannte Ionenquelle (IQ). Hier befinden sich eine Elektrode und die zugehörige Gegenelektrode in Form einer Lochblende, zwischen

welchen, aufgrund der angelegten Spannung, ein elektrisches Feld erzeugt wird, das durch Gasentladung Ionen (O^- , O_2^- , O_3^-) produziert (z.B. Reiner und Arnold, 1994). Diese Quellionen werden in einen Strömungsrohrreaktor (SR) transportiert, wo sie mit den vorhandenen Spurengasen reagieren. Die ionisierten Sauerstoffatome in der IQ reagieren mit dem vorhandenen CO_2 zu den CO_3^- -Edukt-Ionen. Die für den Nachweis von SO_2 verwendeten Ionen-Molekül-Reaktionen laufen im SR in zwei Schritten (5.1) und (5.2) ab (Möhler et al., 1992):



Die CO_3^- -Ionen (Massenlinie 60) bilden über eine Zwischenreaktion SO_5^- -Produkt-Ionen, die im Massenspektrometer auf den Massenlinien 112 ($^{32}SO_5^-$) bzw. 114 ($^{34}SO_5^-$) detektiert werden. Da die Reaktion (5.2) durch den Sauerstoffüberschuss aus der Ionenquelle unmittelbar abläuft, muss in diesem Fall das Produkt nicht über die in Kapitel 4.1.1 erwähnte Folgereaktion berechnet werden, sondern kann mit der ACIMS-Formel bestimmt werden. Die Reaktionsratenkoeffizienten (k) und die Aufenthaltszeit im Strömungsrohr (t_{SR}) wurden in Laborversuchen zu $k_1 = 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_2 = 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (z.B. Speidel et al., 2007; Möhler et al., 1992), bzw. 0.17 s bestimmt. Die H_2O -Liganden in (5.1) und (5.2) werden vor dem Ausleseprozess in der Ionenfalle durch Zugabe von Helium abgestreift, weshalb sie keine Auswirkung auf die Massenauslesung haben (vgl. Kapitel 5.1.2).

Für den Nachweis von Ameisensäure wurde eine Protonenaustauschreaktion gemäß Gleichung (5.3) zwischen den CO_3^- -Edukt-Ionen und $HCOOH$ ausgewählt (Viidanoja et al., 1998):



Der Ratenkoeffizient (k_3) beläuft sich auf $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, die Aufenthaltszeit der Ionen im SR bleibt selbstverständlich unverändert und ist wie bei der SO_2 -Reaktion $t_{SR} = 0.17 \text{ s}$.

Die Bildung von Dimeren bei Reaktion (5.3) kann vernachlässigt werden, da sie laut Viidanoja nur weniger als 0.001% der Ameisensäuremoleküle im SR betrifft. Sekundäre Reaktionen bei Gleichung (5.3) führen zu einer Cluster-Bildung, die aber im Massenspektrometer Produktlinien mit zu geringen Zählraten bilden, um für den Ameisensäure-Nachweis geeignet zu sein (vgl. Nau, 2008; Reiner et al., 1999). Deshalb wurde auf Basis ausführlicher Labortests für diese Arbeit das Produkt-Ion $HCOO^-$ (Massenline 45) für den Ameisensäure-Nachweis ausgewählt. Ein weiterer Vorteil der Massenline 45 ist, dass es keine Überlagerung mit Massenlinien von Reaktionsprodukten anderer Spezies gibt. Da die $HCOO^-$ -Ionen eine starke Tendenz zur Hydratisierung haben, reagieren sie mit Wasserdampf im SR. Das hat jedoch keine Auswirkung auf den $HCOOH$ -Nachweis.

5.1.2 Flugzeuggetragenes Massenspektrometer

Das erweiterte CI-ITMS wurde zur Messung von $HCOOH$ und SO_2 während der EMeRGe-Kampagnen auf dem Forschungsflugzeug HALO (vgl. Kapitel 5.2.1) installiert. Die

Funktionsweise des CI-ITMS ist nachfolgend ausführlich dargestellt (vgl. Reiter, 2017; Nau, 2008; Aufmhoff, 2004).

Der Aufbau des CI-ITMS ist schematisch in Abbildung 5.1 gezeigt. Umgebungsluft gelangt über einen nach hinten gerichteten Einlass (*trace gas inlet* (TGI)) in das Flugzeug und wird durch eine PFA (Perfluoralkoxy) Leitung zum Messinstrument transportiert. Der TGI ist entgegen der Flugrichtung ausgerichtet, damit ein konstanter Fluss gewährleistet werden kann und das Einsammeln ungewollter Aerosole oder Wolkenpartikel vermieden wird. PFA ist ein chemisch inerte, temperaturbeständiger und flexibler Kunststoff, der zusätzlich kaum adhäsive Eigenschaften aufweist und deshalb zur Verwendung bei der Bestimmung gering konzentrierter Spurengase gut geeignet ist. Für das CI-ITMS wird eine eigene Halb Zoll-Einlassleitung verwendet, die beheizt ist, um eine Adsorption von Spurengasmolekülen zu verhindern.

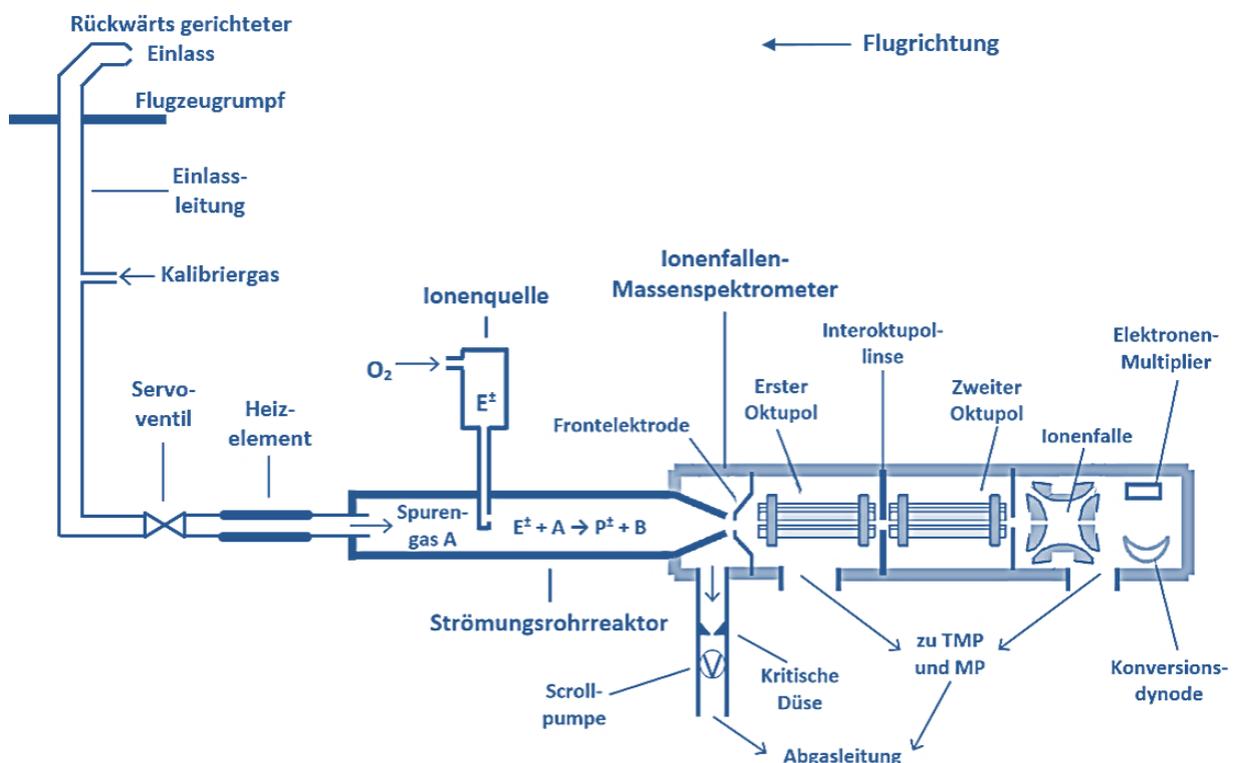


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des CI-ITMS-Aufbaus im Flugzeug (nicht maßstäblich).

Um das Online-Kalibriergas ($^{34}\text{SO}_2$), dessen Rolle in Kapitel 5.1.4 erläutert wird, dem Proben gasfluss während des Fluges zugeben zu können, wurde eine $\frac{1}{8}$ Zoll-Leitung vom Rack bis kurz hinter den Einlass verlegt, wo sie in die Einlassleitung mündet und sich somit gut mit der Probenluft durchmischen kann. Über ein elektronisch gesteuertes Servo-Ventil wird der Druck im Strömungrohrreaktor (SR) bei 33 hPa gehalten, um einen konstanten Gasfluss zu gewährleisten. Durch Änderungen der Flughöhe im Verlauf der Messungen variiert der Außendruck, was das Ventil durch eine jeweilige Anpassung der Öffnungsweite ausgleicht. Die Abläufe in der Ionenquelle (IQ) und dem SR sind im vorherigen Kapitel beschrieben. Nachdem die in der IQ erzeugten Ionen (u.a. CO_3^- , HCOO^- , $^{32}\text{SO}_5^-$, $^{34}\text{SO}_5^-$) den SR durch eine konisch geformte Öffnung verlassen, treffen sie im ITMS (Ionenfallen-Massenspektrometer) auf eine Frontelektrode, auch Frontplatte genannt. Der Großteil des Proben gases aus dem SR wird

mittels einer Strömungsrohrpumpe (Scrollpumpe) vor der Frontplatte abgesaugt. In der Abgasleitung, vor der Strömungsrohrpumpe, ist eine kritische Düse angebracht, die eine konstante Flussrate (Q_{ges}) im SR gewährleistet. Durch die Größe der Öffnung der kritischen Düse (Durchmesser: 3.5 mm) wird die Flussgeschwindigkeit kontrolliert, welche der Schallgeschwindigkeit entspricht, vorausgesetzt der Druck vor der Düse beträgt mindestens das Doppelte des Drucks dahinter. Ein Teil des Probengasstromes gelangt durch die kleine Einlassöffnung in der Frontplatte in den durch eine Turbomolekularpumpe (TMP) und eine Membranpumpe (MP) evakuierten Bereich und wird anschließend zur Analyse benutzt. Hierbei dient die Frontelektrode nicht nur als kritische Düse, sondern gleichzeitig zur Selektion nach positiven oder negativen Ionen, durch Anlegen eines entsprechenden elektrischen Potentials (hier: negativ geladene Ionen). Der Massenbereich (20 bis 200 amu) kann eingestellt werden und filtert die Edukt- und Produkt-Ionen. Der Bereich des ITMS ist in zwei unterschiedliche Druckstufen aufgeteilt. Die TMP und die MP sorgen für einen Druck von 10^{-3} hPa im Bereich vor der Interoktupol-Linse und für ein Hochvakuum (10^{-5} hPa) dahinter. Das Hochvakuum ist wichtig, um Zusammenstöße der Ionen mit Restgasmolekülen zu vermeiden. Hinter der Frontelektrode gelangen die geladenen Moleküle in eine Ionenoptik (erster und zweiter Oktupol mit Interoktupol-Linse), welche die Ionen auf ihrem Weg zur Quadrupol-Ionenfalle durch ein elektrisches Feld fokussiert und die Menge der Ionen bestimmt, die in der Ionenfalle gesammelt wird. Zwischen den beiden Oktupolen befindet sich die Interoktupol-Linse, die wiederum durch Anlegen bestimmter Spannungen für Ionen geöffnet oder geschlossen werden kann. Damit wird der Eintritt der Ionen in den Massenanalysator über die Injektionszeit (*injection time*) gesteuert. Diese steht für eine kurze Zeitspanne, in der eine definierte Spannung an die Interoktupol-Linse angelegt wird, um die Produkt- und Edukt-Ionen aus dem ersten Oktupol in den zweiten Oktupol und schließlich in die Ionenfalle zu führen. In der Falle existiert ein dreidimensionales Hochfrequenzfeld (HF), das durch Anlegen einer geeigneten Wechselspannung an eine Ringelektrode und zwei Endkappen erzeugt wird. Durch das elektrische Wechselfeld bewegen sich die Ionen innerhalb der Falle auf bestimmten Bahnen. Die Feldstärke nimmt zum Zentrum der Falle hin ab. Die Bewegung der Ionen in einem solchen Quadrupol-Feld kann mathematisch durch die Mathieusche Differentialgleichung beschrieben werden (z.B. March, 1997). Die in der Ionenfalle gespeicherten Ionen können massenselektiv ausgelesen werden. Dazu werden sie durch die hyperbolische Elektrode (Endkappe) aus der Falle entlassen, indem das HF-Potential durch Erhöhung der angelegten Spannung geändert wird und die Ionenbahnen in der Falle instabil werden, sortiert nach dem Verhältnis von Ladung zu Masse. Nachgewiesen werden die Ionen schließlich, wenn sie auf die Konversionsdynode treffen. Die von der Dynode durch die Einschläge emittierten Elektronen gelangen zu einem Elektronen-Multiplier, der ein verstärktes elektronisches Signal an ein Elektrometer sendet, das eine relative Ionenzählrate als Messsignal ausgibt. Da bei der späteren Auswertung mit Zählratenverhältnissen gerechnet wird, ist eine Angabe absoluter Ionenzählraten nicht notwendig.

In die Ionenfalle wird kontinuierlich ein geringer Helium-Gasfluss (1 ml min^{-1}) zugegeben, der die Geschwindigkeit der Ionen durch Stöße herabsetzt („kinetische Kühlung“), wodurch sich die Ionen in der Falle im Zentrum konzentrieren und die Sensitivität der Messung und die Massenauflösung erhöht wird. Allerdings können schwachgebundene Cluster-Ionen durch die Stöße mit Heliumatomen zerfallen und somit als Fragmente auf anderen Massenlinien detektiert werden. Durch eine Verringerung der Ionenverweildauer in der Ionenfalle kann diesem Effekt

entgegengewirkt werden. Die für den Nachweis von HCOOH und SO₂ verwendeten Produkt-Ionen (HCOO⁻, ³²SO₅⁻, ³⁴SO₅⁻) sind jedoch sehr stabil, sodass dieser Effekt keine Rolle spielt. Die Produkt-Ionen können allerdings hydratisiert sein, z.B. SO₅⁻(H₂O). Hier sorgen die Stöße mit den Heliumatomen dafür, dass die schwach gebundenen H₂O-Liganden abgestreift und die Spektren dadurch übersichtlicher werden (z.B. Kiendler et al., 2000). Der Nachteil hierbei ist, dass man den Hydratisierungsgrad nicht aus dem Massenspektrum ablesen kann.

Weiterhin ist eine optimale Einstellung der Ionen-Injektionszeiten in die Falle wichtig. Zu lange Injektionszeiten können sich negativ auf die Klarheit der Massenspektren auswirken. Gelangen zu viele Ionen in die Falle können Störungen durch Coulomb-Kräfte zwischen den Ionen auftreten. Im Allgemeinen können in einer Ionenfalle bis zu 10⁶ Ionen gesammelt werden, bevor die Coulomb-Kräfte zwischen den Ionen ihre Bahnen beeinflussen und somit die Massenauflösung stark reduziert wird. Zu kurze Sammelzeiten hingegen resultieren in zu wenigen Ionen in der Falle und erhöhen damit die Nachweisgrenze (vgl. Kapitel 5.1.5). Aus diesem Grund wurde das ITMS bei den vorliegenden Messungen im sogenannten AGC-Modus (*automatic gain control*) betrieben. Hierbei wird die Injektionszeit für eine festgelegte maximale Anzahl an Ionen (*MS target*) durch einen kurzen vorläufigen Massenscan (*pre-scan*) automatisch angepasst. Das ist unter anderem deshalb wichtig, da die Gesamtionenzahl im Laufe eines Messfluges stark schwanken kann. Zur Erhöhung der Genauigkeit werden außerdem einige Sammel- und Auslesevorgänge, sogenannte Microscans (hier: 9), gemittelt und dann als ein Spektrum ausgegeben. Die Zeit, die hierbei für einen Microscan benötigt wird, setzt sich aus Sammelzeit (variabel), pre-scan-Zeit (ca. 2 ms) und Auslesezeit (ca. 10 ms) zusammen. Die Gesamtzeit bis zur Ausgabe eines Spektrums hängt folglich von den Microscans ab und beläuft sich auf etwa 1 s (z.B. Roiger et al., 2011). Ein Vorteil des ITMS ist seine individuelle Anpassungsfähigkeit. Falls, wie bei den vorliegenden Flugzeugmessungen, eine hohe Zeitauflösung benötigt wird, kann ein gesamtes Spektrum innerhalb von Millisekunden aufgenommen werden. Andererseits kann bei niedrigen Ionenkonzentrationen durch Verlängerung der Sammelzeit eine höhere Sensitivität erzielt werden (z.B. Roiger et al., 2011). Des Weiteren kann die Sensitivität des Instruments auf das Signal einer bestimmten Masse (hier: 114 amu) eingestellt werden, um die Messempfindlichkeit für diese Ionen zu erhöhen. Das geschieht indem die verschiedenen Spannungen der Frontelektrode, der beiden Oktupole, der Interoktupol-Linse und der Ionenfalle auf diese Ionenmasse optimiert werden (*tunen*). Dabei muss beachtet werden, dass der Nachweis anderer Ionenmassen nicht zu stark reduziert ist (Massendiskriminierung). Im vorliegenden Fall kann die Massendiskriminierung aufgrund der Nähe der beiden benachbarten Schwefeldioxid-Nachweis-Ionenpeaks (112 und 114 amu) vernachlässigt werden. Gleiches gilt für die Massen 45 (Ameisensäure-Produkt-Ion) und 60 (Edukt-Ionen), die verhältnismäßig nah zusammen liegen und somit in gleichem Maße durch das Tunen auf Masse 114 amu beeinflusst werden.

5.1.3 Kalibrierung von HCOOH

Die Kalibrierung des CI-ITMS für Ameisensäuremessungen erfolgte durch den Einsatz eines Gas-Standards, der mit Hilfe einer Permeationsquelle (Hersteller VICI) erzeugt wurde. Dies ist eine häufig angewandte Methode zur Kalibrierung von Spurengas-Instrumenten und eignet sich unter anderem auch zum Einsatz während flugzeuggetragener Messungen (z.B. Jurkat et al.,

2016). Hier konnte die Kalibrierung erst nach den Flugzeugmessungen im Labor durchgeführt werden, da die HCOOH-Permeationsquelle keine Zulassung zur Installation auf dem Flugzeug hatte. Im Labor wurde das CI-ITMS so aufgebaut, dass die Bedingungen (Zählraten, Temperatur, Flüsse etc.) denen während des Fluges möglichst entsprachen (vgl. Abbildung 5.1).

Die verwendete Permeationsquelle besteht aus einem kleinen (<10 cm) permeablen Teflon (Polytetrafluorethylen (PTFE)) Röhrchen, welches an beiden Enden mit einem undurchlässigen Stopfen versiegelt ist. Es enthält Ameisensäure, die sich in einem Zweiphasengleichgewicht zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase befindet. Die Menge an HCOOH, die in die Gasphase übergeht, hängt vom Sättigungsdampfdruck ab, der wiederum direkt proportional zur Temperatur des Permeationsröhrchens ist (vgl. Jurkat, 2010). Darum ist eine konstante Temperatur während eines Kalibriervorgangs zwingend erforderlich, um eine konstante Permeationsrate zu erzielen. Dies wurde mittels eines Permeationsofens gewährleistet, der aus einem verschraubten Glasbehälter besteht, welcher wiederum in einen temperaturgesteuerten Metallblock eingebettet ist. Am Eingang des Glasbehälters ist über eine PFA-Leitung eine Stickstoff-Gasflasche angeschlossen, die einen trockenen N₂-Fluss über die Permeationsquelle führt. Die gasförmige Ameisensäure, die aus dem Permeationsröhrchen diffundiert, wird mit diesem Stickstofffluss verdünnt. Am Ausgang des Glasbehälters ist wieder eine PFA-Leitung inklusive einer kritischen Glas-Düse angebracht, die eine genau definierte HCOOH-Molfraktion aus dem Permeationsofen in den Probengasfluss des CIMS einbringt. Dieser Kalibriergasstrom wird im Labor gemeinsam mit dem Kalibriergas für Schwefeldioxid (vgl. Kapitel 5.1.4) in die Einlassleitung des CIMS gegeben (in Abbildung 5.1 mit Kalibriergas betitelt). Die HCOOH-Molfraktion kann mit Formel (5.4) berechnet werden, wenn die Permeationsrate (PR in ng min^{-1}) und der Stickstofffluss (Q in slm) bekannt sind. Hierbei steht

$$[\text{HCOOH}] = \frac{PR}{M} \frac{V_0}{Q} \quad (5.4)$$

M für die Molmasse in g mol^{-1} , V_0 beschreibt das Molvolumen bei Standardbedingungen in l mol^{-1} und die Angabe des Flusses in slm bedeutet Standard-Liter pro Minute. Der Fluss über die Permeationsquelle muss konstant gehalten werden, da die Permeationseigenschaften und auch Wandeffekte je nach Fluss oder Druckschwankung variieren (Jost, 2004). Ein konstanter Vordruck von 2 bar und die kritische Düse am Ausgang des Permeationsofens liefern einen gleichbleibenden Fluss von 0.1 slm . Die Konzentration im Gasfluss wird variiert, indem die Temperatur des Permeationsofens um 5 – 10 °C verändert wird. Erfahrungswerte zeigen, dass nach einer Umstellung mindestens 60 min abgewartet werden sollte, damit die neu eingestellte Temperatur und folglich die Permeationsrate stabil ist, bevor neue Kalibrierungen durchgeführt werden.

Der Hersteller weist für das Röhrchen eine Permeationsrate für eine bestimmte Temperatur aus, jedoch ist dieser Wert mit einer Unsicherheit von 50% behaftet. Deshalb muss die Permeationsrate unabhängig mit höherer Genauigkeit bestimmt werden. Dazu gibt es zwei Möglichkeiten, die nachfolgend beschrieben werden (vgl. Jurkat, 2010). Man kann die Permeationsrate gravimetrisch oder durch Ionenchromatographie (IC) bestimmen. Für beide Methoden muss die Permeationsquelle über mehrere Tage hinweg durchgehend betrieben werden. Bei der gravimetrischen Variante wird der Gewichtsunterschied vor und nach der

gewählten Betriebszeit gemessen. Die Gewichtsabnahme des Röhrchens in Gramm pro Laufzeit ergibt die Permeationsrate. Hierbei müssen äußerst genaue Messungen außerordentlich kleiner Massen durchgeführt werden, was für niedrige Permeationsraten zu einer hohen Ungenauigkeit führen kann. Deshalb wurde zur Bestimmung der Permeationsrate des HCOOH-Röhrchens in dieser Arbeit eine ionenchromatographische Analyse bei der Firma CURRENTA durchgeführt, die bei der Vermessung eine Genauigkeit von 10% angibt. Bei der IC wird die Wechselwirkung von Ionen in einer gelösten Substanz mit Ionen, die sich in einer stationären Phase befinden, ausgenutzt. Negative Ionen (z.B. HCOO^- in der gelösten Substanz) können aufgrund der Wechselwirkung mit positiven Ionen in der stationären Phase getrennt und analysiert werden. Im Labor wurden flüssige Proben für die IC-Analyse erzeugt, indem über drei Tage hinweg der mit HCOOH angereicherte Stickstofffluss in zwei in Reihe geschaltete Gaswaschflaschen, die beide mit entionisiertem Wasser ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) gefüllt waren, geleitet wurde. Das Wasservolumen wurde durch Abwiegen der Flaschen bei temperaturabhängiger Dichte (1 g cm^{-3} bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$) abgeleitet. Unter der Annahme, dass die gesamte Ameisensäure aus dem Gasstrom im Wasser aufgenommen wird, kann die Menge an gelösten Ionen mit der vorliegenden Permeationsrate in Verbindung gesetzt werden. Zur Überprüfung dieser Annahme, wurde eine zweite Gaswaschflasche hinter der ersten angebracht, sodass das Gas, nachdem es die erste Waschflasche verlässt, durch die zweite strömen muss. In den Proben aus der zweiten Flasche sollten demnach keine Ionen nachweisbar sein. Nach den Flugzeugmesskampagnen wurden mehrere IC-Proben bei unterschiedlichen Permeationsofen-Temperaturen ($45 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$) und demnach verschiedenen Permeationsraten erzeugt und analysiert. Wünschenswert wären zusätzliche Probennahmen vor und während der Kampagne gewesen, was aber aufgrund des fehlenden HCOOH-Röhrchens zu dieser Zeit nicht umsetzbar war. Für jede Analyse wurden drei Proben an CURRENTA verschickt. Eine aus der zweiten Flasche, die sicherstellen sollte, dass die gesamte Ameisensäure in der ersten Flasche aufgenommen wurde und zwei aus der ersten Flasche. Die beiden aus Flasche eins sollten das gleiche Ergebnis liefern und durch die Kontrollprobe eine mögliche Verunreinigung bei der Probennahme ausschließen. Keine der Proben aus der zweiten Flasche zeigte eine erhöhte Konzentration über der Nachweisgrenze von 0.1 mg l^{-1} , wodurch sichergestellt wurde, dass alle Ionen in der ersten Waschflasche gelöst waren. Durch die erhaltenen Analyseberichte der Wasserproben und den darin enthaltenen quantitativen Ameisensäurewerten in mg l^{-1} konnten die jeweiligen Permeationsraten in ng min^{-1} berechnet werden.

5.1.4 Isotopische Online-Kalibrierung von SO_2

Die isotopische Online-Kalibrierung, bei der ein Gas-Standard, hier isotopisch markiertes Schwefeldioxid ($^{34}\text{SO}_2$), kontinuierlich während des Fluges zum Probengasfluss zugegeben wird, ist eine sehr genaue Methode zur Kalibrierung eines Spurengas-Messinstrumentes (hier $^{32}\text{SO}_2$ -CIMS). Sie beruht bei dem CIMS-Instrument auf der zeitgleichen Messung der Ionenintensität zweier verschiedener Massenlinien. Mit Hilfe einer simultan zur Messung ablaufenden Kalibrierung können Störeffekte, wie beispielsweise SO_2 -Wandverluste oder sich verändernde äußere Bedingungen (Feuchtigkeit, Druck, Temperatur, etc.), die schwer zu charakterisieren sind, vernachlässigt werden (z.B. Speidel et al., 2007). Das schwerere und das leichtere Isotop weisen dieselbe molekulare Struktur auf, reagieren mit den Edukt-Ionen auf die

gleiche Weise und unter denselben Rahmenbedingungen im SR und verhalten sich in der Ionenfalle identisch (z.B. Bandy et al., 1993). Da der exakte Fluss von 2 ml min^{-1} und das Mischungsverhältnis des während der CIMS-Messungen bei EMERGe kontinuierlich zugegebenen Kalibriergases von $1 \mu\text{mol mol}^{-1}$ bekannt sind, kann das atmosphärische Mischungsverhältnis entsprechend bestimmt werden.

Bei der angewandten isotopischen Online-Kalibrierung macht man sich zu Nutze, dass in der Natur vier stabile Schwefelisotope vorkommen. In der Atmosphäre ist mit 94.99% ^{32}S das Häufigste, gefolgt von ^{34}S (4.25%) sowie ^{33}S und ^{36}S mit geringen Anteilen von 0.75% bzw. 0.01% (Tuli, 2011). Sauerstoff hingegen existiert in drei stabilen Isotopen. Dabei ist ^{16}O das Häufigste (99.76%) und das Isotop, mit welchem die beiden Schwefelisotope die Verbindung zu SO_2 eingehen. ^{18}O (0.21%) und ^{17}O (0.04%) sind zu nur sehr geringen Anteilen in der Natur auffindbar (Tuli, 2011). Es wird angenommen, dass die Anteile von ^{32}S und ^{34}S zusammen 100% der Schwefelisotope ausmachen und die Sauerstoffisotope zu 100% aus ^{16}O bestehen. Die weiteren Schwefel- und Sauerstoffisotope werden aufgrund ihres geringen natürlichen Vorkommens nicht in die weitere Betrachtung miteinbezogen.

Im Massenspektrum liegen die besagten Produkt-Ionen nur zwei amu voneinander entfernt auf den Massenzahlen 112 ($^{32}\text{SO}_5^-$) und 114 ($^{34}\text{SO}_5^-$), die durch die hohe Massenauflösung des CIMS (0.3 amu) im Massenspektrum gut getrennt werden können. Abbildung 5.2 zeigt ein exemplarisches Massenspektrum, das bei erhöhten SO_2 -Mischungsverhältnissen während eines Messfluges aufgenommen wurde. Die Edukt-Ionen (CO_3^- , 60 amu) dominieren das Spektrum. In den etwas kleineren Peaks bei 61 (HCO_3^-), 77 (HCO_4^-), 78 ($\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})$), 79 ($\text{HCO}_3^-(\text{H}_2\text{O})$) und 96 ($\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_2$) amu sind Nebenprodukte der Edukt-Ionen-Erzeugung zu sehen. Der Peak bei 62 amu (NO_3^-) wird durch Reaktion von CO_3^- mit Stickstoffverbindungen aus der Umgebungsluft erzeugt und die Erhöhungen bei 97 und 99 amu ebenfalls durch Schwefeldioxidverbindungen ($\text{H}^{32/34}\text{SO}_4^-$), wobei die Peaks bei 112 und 114 amu eine bessere Sensitivität für die SO_2 -Detektion liefern (z.B. Reiter, 2017). Das Verhältnis der $^{32/34}\text{SO}_5^-$ -Zählraten ist direkt proportional zu ihren SO_2 -Molfraktionen im Strömungsrohrreaktor.

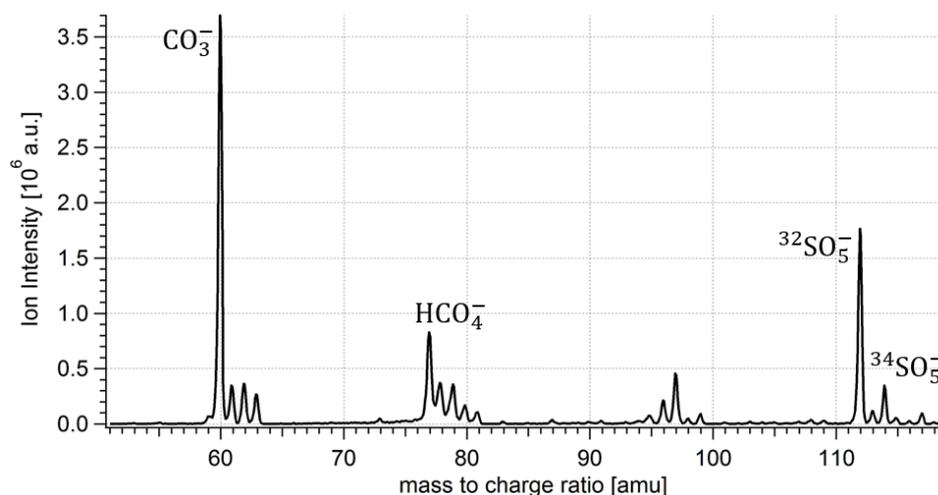


Abbildung 5.2: Exemplarisches Massenspektrum (gemittelt über 9 Einzelspektren) bei erhöhten SO_2 -Mischungsverhältnissen (Peak auf Massenzahl 112) während eines Messfluges. Aufgetragen ist die relative Ionenanzahl (ohne Einheit, *arbitrary units* (a.u.)) gegen das Massen-Ladungs-Verhältnis (amu) zwischen 50 und 120 amu. Die zugehörigen Ionen sind neben den auffälligsten Massenpeaks vermerkt.

Um mit der Bandy-Formel (5.5) aus diesen Ionenhäufigkeiten eine Konzentration (c_a) zu erhalten, benötigt man den Wert der Konzentration des Kalibriergasstandards (c_{std}) im Probengasfluss (c_s) (vgl. Gleichung (5.6)), die jeweiligen Anteile der Schwefelisotope im Kalibriergasstandard und in der Atmosphäre (Tabelle 5.1) sowie das Verhältnis der Ionensignale (R) der Massen 112 und 114 (Bandy et al., 1993). R ist vom Untergrundsignal des Instruments (UG) und dem Anteil der Isotope in der Umgebungsluft, also der gemessenen relativen Ionenanzahl (N), abhängig (vgl. Gleichung (5.7)).

$$[c_a] = c_s \cdot \frac{K_{ss} \cdot R - K_{as}}{K_{aa} - K_{sa} \cdot R} \quad (5.5)$$

$$c_s = \frac{Q_{SO_2}}{Q_{ges} - Q_{O_2} - Q_{SO_2}} \cdot c_{std} \quad (5.6)$$

$$R = \left(\frac{N_{112} - UG_{112}}{N_{114} - UG_{114}} \right) \quad (5.7)$$

Tabelle 5.1: Die Bandy-Faktoren der beiden wichtigsten Schwefelisotope (^{32}S und ^{34}S).

Bandy-Faktor	Anteil
K_{ss} Anteil des ^{34}S -Isotops im Kalibriergasstandard	96%
K_{as} Anteil des ^{32}S -Isotops im Kalibriergasstandard	4%
K_{aa} Anteil des ^{32}S -Isotops in der Atmosphäre	96%
K_{sa} Anteil des ^{34}S -Isotops in der Atmosphäre	4%

a = ambient, s = standard

Laut dem Hersteller (Westfalen AG) hat das Schwefeldioxid-Kalibriergas eine Konzentration (c_{std}) von $1 \mu\text{mol mol}^{-1}$ $^{34}\text{SO}_2$ in Stickstoff 6.0. Nach Gleichung (5.6) entspricht das einer Konzentration von $705 \text{ pmol mol}^{-1}$ ($755 \text{ pmol mol}^{-1}$) $^{34}\text{SO}_2$ im Probengas (c_s) bei einer Zugabe von 0.002 slm (Standard-Litern pro Minute) des Kalibriergases (Q_{SO_2}), einem Sauerstoff-Fluss (Q_{O_2}) von 0.45 slm (0.6 slm) und einem Gesamtfluss (Q_{ges}) von 3.28 slm (3.32 slm) für europäische (asiatische) Messflüge. Sowohl der Fluss des Kalibriergases als auch der Fluss des Sauerstoffs wird über je einen Massenflussregler (*mass flow controller* (MFC)) gesteuert. Der Gesamtfluss wiederum ist abhängig vom Druck im Strömungsrohr (p_{SR}) und der verwendeten kritischen Düse in der Abgasleitung (vgl. 5.1.2). Die kritische Düse wurde in Laborversuchen vermessen und liefert die in Gleichung (5.8) aufgeführte Formel zur Berechnung des Gesamtflusses. Der Anteil der jeweiligen Isotope im Kalibriergas, der auch als Reinheit bezeichnet wird, wurde ebenfalls in Laborversuchen auf 96% $^{34}\text{SO}_2$ (K_{ss}) und 4% $^{32}\text{SO}_2$ (K_{as}) bestimmt (unter der Annahme: $^{32}\text{S} + ^{34}\text{S} = 100\%$).

$$Q_{ges} = 0.09 \cdot p_{SR} + 0.31 \quad (5.8)$$

In Abbildung 5.3 sind die Beiträge der verschiedenen Schwefel-Isotope zu den jeweiligen Massenpeaks (112 und 114 amu) dargestellt. Der Anteil aus verschmutzten Luftmassen (N112 und N114) in Rot, der Beitrag aus reinen Luftmassen und demnach der alleinige Beitrag des Kalibrierstandards in Blau (N112 und N114, Beschriftung in der Abbildung nicht extra eingetragen) und der Beitrag aus dem Untergrund des Instruments (UG112 und UG114) in Grün sind zusammen abgebildet.

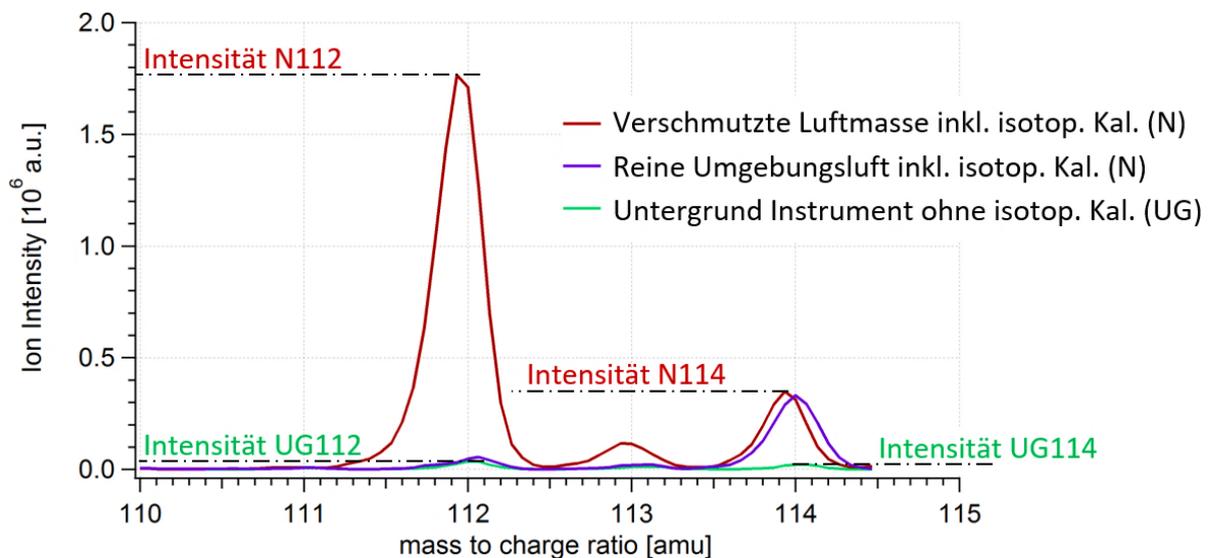


Abbildung 5.3: Ausschnitt aus den Massenspektren der atmosphärischen und hier ionisierten $^{32/34}\text{SO}_5^-$ -Isotope. Aufgetragen sind die Anteile als relative Ionenanzahl (ohne Einheit) an den Massen-Ladungsverhältnissen der Peaks 112 und 114 (amu). Abgebildet sind die Beiträge aus verschmutzten Luftmassen inklusive des isotopischen Kalibrierstandards (N112, N114) (rot), des isotopischen Kalibrierstandards in reiner Luft (blau) und des Instrumenten-Untergrunds ohne Zugabe des isotopischen Kalibrierstandards (UG112, UG114) (grün).

Die einzelnen Spektren wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgenommen, um die verschiedenen Bedingungen darstellen zu können. Die kleine Erhöhung auf der Massenlinie 113 amu wird durch ein unbekanntes Spurengas in der Atmosphäre hervorgerufen. Da Anteile von $^{34}\text{SO}_2$ in natürlicher Umgebungsluft, bzw. $^{32}\text{SO}_2$ im Kalibriergas enthalten sind, werden während eines Experiments (Messfluges) regelmäßig Hintergrundmessungen, durch Wegschalten des Kalibriergasstandards, vorgenommen, um den jeweiligen Beitrag vermessen, bzw. im Nachhinein berechnen zu können.

5.1.5 Datenqualität

Alle Größen, die in die Auswertung der Messungen eingehen, sind mit einem Fehler behaftet. Um eine Aussage über die Gesamtgenauigkeit der Messung machen zu können, müssen diese Unsicherheiten quantitativ bestimmt werden (vgl. Reiter, 2017; Jurkat, 2010). Neben den Unsicherheiten der Variablen (Δc_s) geht auch eine statistische Schwankung der Messwerte der Ionenintensitäten (ΔB) mit in die Berechnung der Abweichung ein. Für ΔB wird eine Poisson-Verteilung angenommen, weshalb die Standardabweichung durch $\sigma(N) = \sqrt{N}$ berechnet werden kann (Jurkat, 2010). Der Gesamtfehler ($\Delta c_{a, \text{SO}_2} = 13 - 31\%$, $\Delta c_{a, \text{HCOOH}} = 19 - 45\%$) setzt sich also aus der systematischen ($\Delta c_{s, \text{SO}_2} = 11\%$, $\Delta c_{s, \text{HCOOH}} = 15\%$) und der statistischen Abweichung ($\Delta B_{\text{SO}_2} = 2 - 20\%$, $\Delta B_{\text{HCOOH}} = 4 - 30\%$) zusammen. Als einzelne Fehlerquellen

werden die Flüsse (Q_{SO_2} , Q_{O_2} , Q_{HCOOH} , Q_{ges}), die Konzentrationen der Kalibriergasstandards (die den systematischen Fehler jeweils dominieren), die Bandy-Faktoren, die Untergrundkorrekturen und das Rauschen der Signale betrachtet. Aufgrund der Menge an Variablen wird die Berechnung der Messabweichung nach dem Prinzip der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung durchgeführt. Nachfolgend wird die Fehlerberechnung beispielhaft für die Schwefeldioxidmessung durchgeführt. Durch eine Kombination der Gleichungen (5.5), (5.6) und (5.7), die zur Berechnung der SO_2 -Molfraktion benötigt werden, sieht man auf einen Blick die Variablen, deren Unsicherheiten für die Fehlerberechnung beachtet werden müssen (Gleichung (5.9)).

$$[c_a] = \underbrace{\frac{Q_{SO_2}}{Q_{ges} - Q_{O_2} - Q_{SO_2}} \cdot c_{std}}_{c_s} \cdot \underbrace{\frac{K_{ss} \left(\frac{N_{112} - UG_{112}}{N_{114} - UG_{114}} \right) - K_{as}}{K_{aa} - K_{sa} \left(\frac{N_{112} - UG_{112}}{N_{114} - UG_{114}} \right)}}_B \quad (5.9)$$

Alle in Gleichung (5.9) verwendeten Variablen sind in Kapitel 5.1.4 beschrieben. Weitere Unsicherheiten wie eine Abweichung der Ionenverweildauer im SR oder der Fehler des Ratenkoeffizienten werden bereits durch die isotopische Kalibrierung berücksichtigt und können demnach außer Acht gelassen werden. Die absoluten Fehler ergeben sich dann wie folgt:

$$\Delta c_s = \sqrt{\left(\frac{\partial c_s}{\partial Q_{ges}} \Delta Q_{ges} \right)^2 + \left(\frac{\partial c_s}{\partial Q_{SO_2}} \Delta Q_{SO_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial c_s}{\partial Q_{O_2}} \Delta Q_{O_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial c_s}{\partial c_{std}} \Delta c_{std} \right)^2} \quad (5.10)$$

$$\Delta B = \sqrt{\left(\frac{\partial B}{\partial N_{112}} \Delta N_{112} \right)^2 + \left(\frac{\partial B}{\partial N_{114}} \Delta N_{114} \right)^2 + \left(\frac{\partial B}{\partial UG_{112}} \Delta UG_{112} \right)^2 + \left(\frac{\partial B}{\partial UG_{114}} \Delta UG_{114} \right)^2} \quad (5.11)$$

Die Fehler der Bandy-Faktoren sind im Vergleich zum statistischen Fehler der Ionensignale sehr klein und können deshalb in Gleichung (5.11) vernachlässigt werden. Für das Rauschen des Ionensignal gibt es nach Jurkat (2010) verschiedene Ursachen. Zum einen kann es aus inhomogener Durchmischung der Ionen im Gasstrom resultieren. Zum anderen kann das Schwanken des Ionensignals durch ein elektronisches Störsignal (beispielsweise vom Elektronen-Multiplier) verursacht werden. Außerdem kann es mit der Ausleseprozedur der Ionenfalle zusammenhängen. Aufgrund der hohen Massenauflösung von 0.3 amu kann es sein, dass das Ionensignal keine Gauß'sche Normalverteilung mit einem eindeutig definierten Maximum aufweist, sondern eher wie ein nicht symmetrischer Peak mit scharfen Kanten erscheint. Diese Form spiegelt die statistische Streuung des Ionensignals nicht korrekt wider. So kann es passieren, dass nicht die Spitze des Peaks, sondern eine der Flanken als das Maximum des Ionensignals ausgegeben wird. Dadurch entsteht ein Rauschen im Ionensignal.

Die Parameter, die in Gleichung (5.10) eingehen, lassen sich alle individuell abschätzen, sodass die resultierende Abweichung berechnet werden kann. Der Gesamtfluss Q_{ges} ist zum einen linear abhängig vom Druck im Strömungsrohr (p_{SR} , 33 hPa), welcher über ein elektronisch gesteuertes Ventil gewährleistet wird (vgl. Kapitel 5.1.2), und zum anderen von der kritischen Düse aus Aluminium (Durchmesser: 3.5 mm), die in der Abgasleitung angebracht ist. Im Labor wurde der Gesamtfluss experimentell bestimmt (vgl. Gleichung (5.8)). Die Unsicherheit des

angezeigten Drucks im CIMS beträgt $\pm 0.5\%$ und ergibt zusammen mit der vom Hersteller (Bronkhorst) des verwendeten Massenflussreglers (MFC) angegebenen Genauigkeit von $\pm 0.5\%$ für den Messwert und $\pm 0.1\%$ in Bezug auf den Skalenendwert (10 l min^{-1}) einen relativen Gesamtfehler von $\Delta Q_{\text{ges}} = \pm 1.3\%$. Die Flüsse Q_{SO_2} und Q_{O_2} werden ebenfalls über MFCs eingestellt. Verwendet werden dazu ein 10 ml min^{-1} MFC für die SO_2 -Zugabe und ein 10 l min^{-1} MFC für die Zugabe von O_2 . Hier resultieren relative Fehler von $\Delta Q_{\text{SO}_2} = \pm 1\%$ und $\Delta Q_{\text{O}_2} = \pm 2.7\%$ ($\pm 2.2\%$) unter Berücksichtigung der Flüsse $Q_{\text{SO}_2} = 2 \text{ ml min}^{-1}$ sowie $Q_{\text{O}_2} = 0.45 \text{ l min}^{-1}$ (bzw. 0.6 l min^{-1} bei Messflügen in Asien). Für die Konzentration des Standards im Kalibriergas c_{std} ist vom Hersteller ein Fehler von $\pm 10\%$ angegeben. Im Gegensatz zu diesen festen Größen ist der relative statistische Fehler abhängig vom SO_2 -Mischungsverhältnis und nimmt zu, je weiter sich die Messwerte an die Nachweisgrenze des CIMS annähern.

Die Nachweisgrenze (NWG) ist definiert als die niedrigste Konzentration, die vom Hintergrundrauschen des Systems noch unterschieden werden kann (vgl. Gleichung (5.12)). Um diese NWG zu bestimmen, wurden während der Flüge kurze (2–3 min) Hintergrundmessungen (BG) und im Labor ausführliche Untergrundmessungen (UG) durchgeführt. Hierzu wird das Hintergrundsignal ohne Zugabe des isotopischen SO_2 -Standards während der Flüge in Gebieten, wo kein SO_2 und HCOOH vorhanden sein sollte, in verschiedenen Höhen und zu unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen vermessen. Diese Stichprobenmessungen sollten dann alle in der gleichen Größenordnung liegen und liefern so eine Abschätzung für das Hintergrundsignal. Da man aber nicht mit absoluter Sicherheit behaupten kann, dass die Atmosphäre in diesen Gebieten komplett frei von den betreffenden Spurengasen ist und außerdem Reste des Standards aus den Leitungen vermessen werden könnten, werden die während des Fluges aufgenommenen BG Messungen nur als obere Abschätzungen betrachtet. Üblicherweise wird die NWG (und der UG) also im Labor bestimmt, da sie dort frei von atmosphärischer Variabilität betrachtet werden kann (z.B. Jurkat et al., 2016). Zu diesem Zweck wird synthetische Luft (*zero air* (ZA)) anstelle der Umgebungsluft in das Instrument gegeben. Da für die Produktion der CO_3^- -Edukt-Ionen CO_2 benötigt wird, das in der Atmosphäre und folglich während der Messflüge reichlich vorhanden ist, wird für die Laborversuche synthetische Luft verwendet, welche die atmosphärischen Bedingungen gut repräsentiert und somit zur Reproduktion flugzeuggetragener Gegebenheiten beiträgt. Die verwendete ZA besteht zu 80% aus Stickstoff, zu 20% aus Sauerstoff und ist mit CO_2 ($390 \mu\text{mol mol}^{-1} \pm 2\%$) versetzt. Die Reinheit des Gases wird mit N50 für die ZA und N45 für das zugesetzte CO_2 angegeben, was einer Reinheit von über 99.999 bzw. 99.995 vol% entspricht. Obwohl das CIMS mit SO_2 - und HCOOH -freier ZA betrieben wird, sind auf den Massen zur HCOOH - (45) und SO_2 -Detektion (112 und 114) Messsignale zu beobachten. Diese Ionenintensitäten werden entweder erzeugt durch elektronisches Rauschen, von Memory-Effekten, bei denen sich Moleküle aus Leitungsoberflächen lösen, an welche sie zuvor adsorbiert wurden oder durch Spuren von HCOOH bzw. SO_2 , die in der ZA enthalten sein können. Der Untergrund des Instruments entspricht der Intensität dieser Ionensignale. Die Nachweisgrenze zur SO_2 -Messung ist definiert als zweimal die Standardabweichung des Untergrundionensignals der Masse 112 ($\sigma_{\text{UG}112}$) unter Zugabe des isotopischen Standards und

$$NWG = 2\sigma_{UG} \cdot \frac{c_s K_{SS}}{N_{114} - UG_{114}} \quad (5.12)$$

wird in Gleichung (5.12) skaliert, um eine Konzentration anstelle der Ionenintensität zu erhalten. Diese Werte variieren in Abhängigkeit der Instrumentenperformance, die wiederum durch „Spülen“ des CIMS mit sauberer ZA insofern beeinflusst werden kann, dass Unreinheiten aus dem System entfernt werden. Zu diesen Unreinheiten zählt beispielsweise Wasserdampf, der bei atmosphärischen Messungen prinzipiell von allen Oberflächen im Instrument adsorbiert werden kann (Aufmhoff, 2004). Dies könnte durch stetiges Spülen zwar verhindert werden, das ist jedoch bei Flugzeugmessungen nicht möglich. Am Boden, vor und nach jedem Flug, z.B. beim Auftanken des Flugzeugs, muss der Strom aus Sicherheitsgründen abgeschaltet werden, wodurch die Pumpen stillstehen. Auch die Zeitauflösung hat einen Einfluss auf die NWG, da sie im linearen Zusammenhang mit der Standardabweichung (σ_{UG}) steht. Die Standardabweichung sinkt mit einer zunehmenden Zahl an Microscans, was zu einer besseren NWG führt, jedoch auch zu einer schlechteren Zeitauflösung und folglich zu einer schlechteren räumlichen Auflösung bei flugzeuggetragenen Messungen. Aus diesem Grund muss ein Kompromiss zwischen einer hohen Zeitauflösung und einer niedrigen NWG gefunden werden. Die Schwefeldioxid-NWG wurde in Labormittelwerten auf 35 pmol mol^{-1} (28 pmol mol^{-1}) für Messungen in Europa (Asien) bestimmt. Für HCOOH, ohne eine isotopische Kalibrierung, wurde die NWG über den Untergrund auf der Massenlinie 45 (UG45) addiert mit der zweifachen Standardabweichung des Untergrunds (σ_{UG45}) auf $0.7 \text{ nmol mol}^{-1}$ berechnet. In Bezug auf die Instrumentenperformance ist es außerdem wichtig, eine passende Verweildauer der Ionen im SR zu wählen. Die Aufenthaltsdauer im SR (t_{SR}) kann über das Volumen des Strömungsrohrs (V_{SR}), den Gesamtfluss Q_{ges} , den Druck im SR (p_{SR}) und den Außendruck (p_0)

$$t_{SR} = \frac{V_{SR} \cdot p_{SR} \cdot T_0}{Q_{ges} \cdot p_0 \cdot T_{SR}} \quad (5.13)$$

sowie die Temperatur im SR (T_{SR}) und die Außentemperatur (T_0) berechnet werden. Erhöht man die Aufenthaltszeit (t_{SR}) im Strömungsrohrreaktor, beispielsweise durch Verlängerung der Strecke oder Verringerung der Durchflussgeschwindigkeit, so steigt die Anzahl der Produkt-Ionen und verringert, also verbessert sich die Nachweisgrenze. Andererseits wächst damit auch die Wahrscheinlichkeit von Wandverlusten, Nebenprodukten und Rückreaktionen.

Insgesamt haben die Laborversuche und Kalibrierungen nach den EMERGe-Messkampagnen bestätigt, dass die simultanen Messungen von Ameisensäure und Schwefeldioxid in den Emissionsfahnen urbaner Ballungsräume erfolgreich durchgeführt werden konnten.

5.2 HCOOH- und SO₂-Messungen während der EMeRGe-Flugzeugkampagnen in Europa und Asien

Das primäre Ziel der EMeRGe (Effect of Megacities on the transport and transformation of pollutants on the Regional to Global scales) Messkampagnen in Europa und Asien war die Erforschung des Transports und der Transformation von Spurenstoffen in Emissionsfahnen urbaner Ballungsräume (*Major Population Centers* (MPCs)) durch In-situ Messungen. Zwar existieren bereits teilweise Messungen in den untersuchten Gebieten, detaillierte Untersuchungen der regionalen Ausbreitung von Emissionsfahnen gibt es bisher jedoch nicht. Es liegen auch Simulationen mit globalen und regionalen Chemie-Transport und Chemie-Klima-Modellen vor, die jedoch mit großen Unsicherheiten behaftet sind (z.B. Cady-Pereira et al., 2014). In dieser Arbeit wurden erstmals detaillierte simultane In-situ Messungen zu Ameisensäure und Schwefeldioxid in Emissionsfahnen von urbanen Ballungszentren durchgeführt. Für Ameisensäure gibt es bis heute kein Emissionsinventar, da die Beiträge der verschiedenen Quellen nur unzureichend quantifiziert sind (z.B. Bannan et al., 2017). Weiterhin ist die Parametrisierung der komplexen heterogenen Prozesse von HCOOH und SO₂ in der Atmosphäre bis heute eine Herausforderung für Chemie-Klima-Modelle. In-situ Messungen dieser Spurengase liefern somit wertvolle Datensätze zur Modell-Evaluierung und können helfen, Quellen und Senken sowie Transport- und Transformationsprozesse zu identifizieren.

Bei der Auswertung der EMeRGe-Messungen in dieser Arbeit stehen die Quantifizierung von HCOOH- und SO₂-Konzentrationen in urbanen Emissionsfahnen (Kapitel 5.2.2 und 5.2.3) sowie die Charakterisierung des Einflusses von Transport und Transformation auf diese Spurengase (Kapitel 5.2.4, 5.2.5 und 5.2.6) im Fokus. Außerdem werden die Messungen in Zusammenhang mit bereits veröffentlichten Messdaten sowie Modellsimulationen diskutiert (Kapitel 5.2.7 und 5.2.8).

5.2.1 Überblick über die EMeRGe-Messungen

Bei EMeRGe wurden schwerpunktmäßig Messungen stromabwärts von MPCs in Schadstofffahnen durchgeführt. Ziel war es, den Einfluss regionaler Topographie und Meteorologie auf Emissionen sowie photochemische und heterogene Prozesse während des Transports zu untersuchen (Burrows et al., 2016). Für die Koordination der beiden EMeRGe-Messkampagnen in Europa und Asien war das Institut für Umweltphysik der Universität Bremen (UB-IUP) verantwortlich.

Als Plattform für die Vermessung der Emissionsfahnen von ausgewählten Ballungsräumen diente das Forschungsflugzeug HALO (*High Altitude and Long Range*) (siehe Abbildung 5.6). Bei HALO handelt es sich um einen speziell für Forschungsfüge umgebauten Business Jet G550 von Gulfstream. HALO verfügt über eine große Flugdauer und Reichweite (über 10



Abbildung 5.4:
EMeRGe Kampagnenlogo

Flugstunden, bzw. mehr als 10 000 km) und eine Nutzlast von bis zu 3 Tonnen, womit er sich optimal für atmosphärische Messungen mit einer umfangreichen Spurenstoffinstrumentierung eignet (www.halo.dlr.de). Die für die EMeRGe-Kampagnen ausgewählte Instrumentierung und das Kabinenlayout sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Mit den wissenschaftlichen Instrumenten können gleichzeitig In-situ Messungen gasförmiger Substanzen (FAIRO, HKMS, AENEAS, CI-ITMS, CATS, PAN-GC, AMTEX, PeRCEAS), von Aerosoleigenschaften (C-ToF-AMS, AMETYST, CCN) und meteorologischen Parametern (BAHAMAS) durchgeführt werden. Zudem können Luftproben (PERTRAS, TEDLAR-Bags, MIRAH) gesammelt und Fernerkundungsdaten (HAIDI, HALO-SR, miniDOAS) aufgenommen werden. Die Ameisensäure- und Schwefeldioxid-Messungen in dieser Arbeit wurden mit dem CI-ITMS (vgl. Kapitel 5.1) gemessen. Neben den CI-ITMS Messungen wurden für die Analyse noch weitere Daten verwendet. Hierzu zählen CO- (AMTEX, M. Lichtenstern, DLR-IPA) und NO_y-

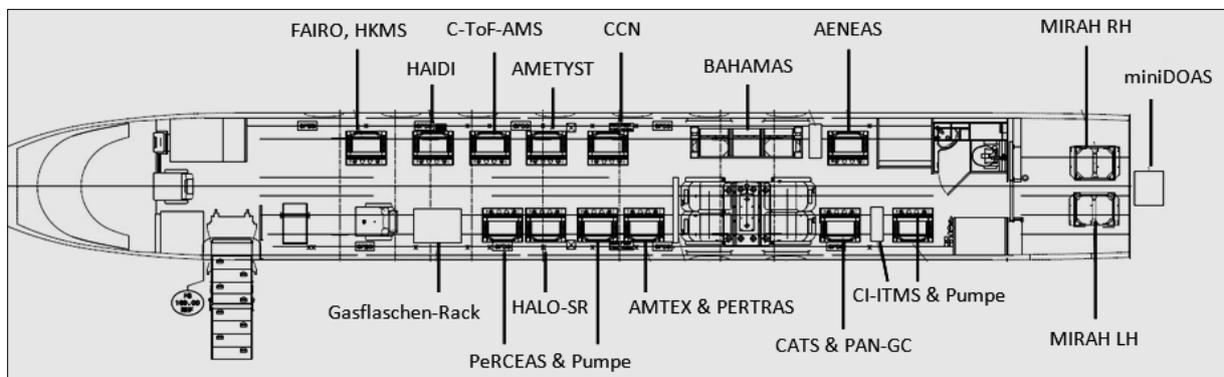


Abbildung 5.5: HALO-Kabinenlayout für die EMeRGe-Kampagnen (adaptiert von http://www.iup.uni-bremen.de/emerge/home/cabin_layout_emerge.html, letzter Zugriff 02.03.2021).

Messungen (AENEAS, H. Ziereis, DLR-IPA), Perfluorcarbon-Tracer-Messungen (PERTRAS, H. Schlager, DLR-IPA), Messungen der chemischen Aerosolzusammensetzung (C-ToF-AMS, J. Schneider, MPIC) und ausgewählte VOC-Messungen (HKMS, E. Förster, KIT). Zudem wurden zur Dateninterpretation Simulationsergebnisse der unter Kapitel 4.2 beschriebenen Modelle genutzt: HYSPLIT Tagged-Plume-Simulationen (CO_{HYS}), HYSPLIT Rückwärtstrajektorien, verschiedene MECO(n) Simulationen, MECO(n) Städte-Tracer und WRF-Chem Simulationen.

Spezielle Tracer-Experimente mit Perfluorcarbon-Verbindungen (*perfluorocarbon* (PFC)) wurden während der EMeRGe-Kampagnen durchgeführt (ähnlich wie z.B. in Ren et al. (2015) beschrieben), um Lagrange-Verbindungen zwischen den Quellgebieten der ausgewählten MPCs und den HALO Messungen herzustellen. Dazu wurden die PFC-Tracer in den Quellgebieten zur Markierung der Emissionsfahnen freigesetzt und stromabwärts mit einem Luftprobensammler (PERTRAS) auf HALO gesammelt und anschließend im Labor des DLR-IPA mit einem Gaschromatographen ausgewertet. PFCs eignen sich sehr gut zum Einsatz als Tracer, da sie chemisch inert sind, sehr niedrige atmosphärische Hintergrundkonzentrationen ($\sim 10 \text{ fmol mol}^{-1}$) aufweisen und äußerst geringe Konzentrationen von bis zu 2 fmol mol^{-1} vermessen werden können. Es wurden zwei verschiedene Tracer verwendet: PMCH (*perfluoromethylcyclohexane*) und PDMCH (*perfluorodimethylcyclohexane*).

In Abbildung 5.6 ist HALO während der EMerGe-Europa Kampagne vor den Toren des Hangars auf dem DLR Gelände in Oberpfaffenhofen zu sehen. Die Einlässe, die im Rumpf des Flugzeugs installiert sind, leiten die Probenluft zu den Messinstrumenten (vgl. Kapitel 5.1.2). Im Nasenmast sind Sensoren installiert, die Flug- und meteorologische Daten aufnehmen, wie beispielsweise Windgeschwindigkeiten, Temperatur und Druck.



Abbildung 5.6: HALO während der EMerGe-Europa Kampagne vor dem Hangar in Oberpfaffenhofen.

Die Flugwege beider Phasen der EMerGe-Kampagne sind in Abbildung 5.7 dargestellt und Tabelle 5.2 gibt einen Überblick über die angeflogenen Zielregionen. Die Flugrouten wurden so gewählt, dass die Emissionsfahnen der ausgewählten MPCs gemäß den Vorhersagen in der

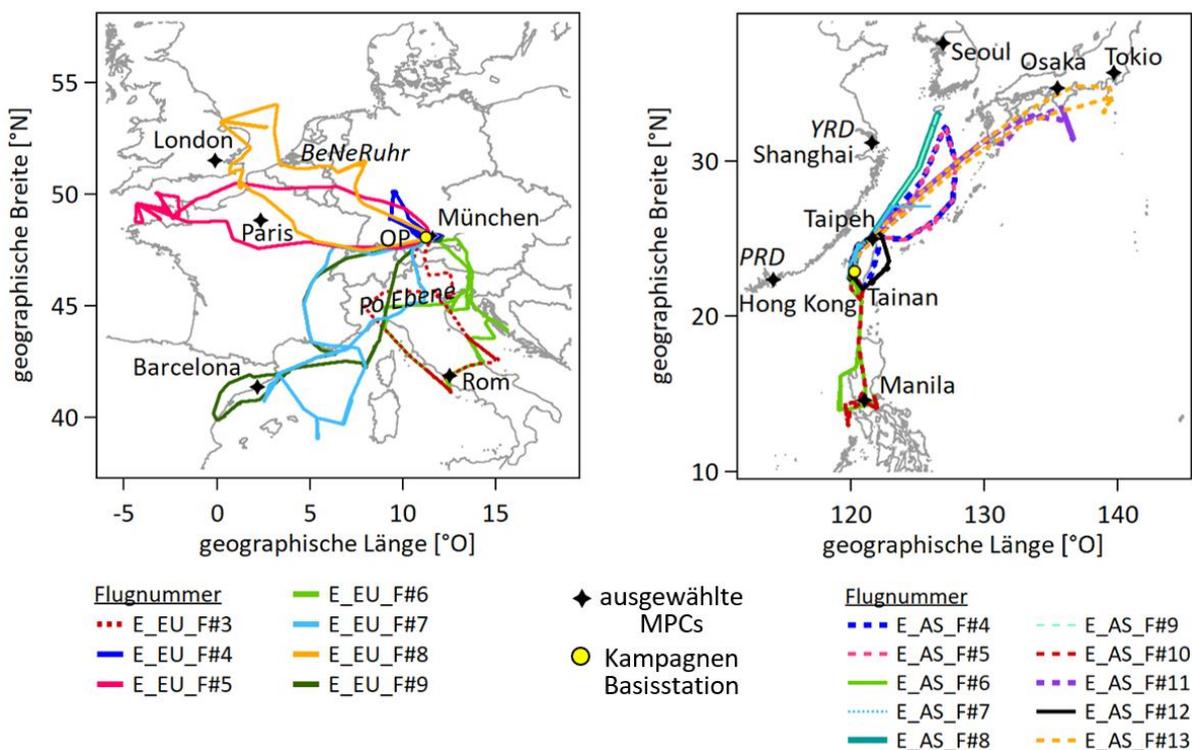


Abbildung 5.7: HALO-Flugwege während der europäischen (links) und asiatischen (rechts) EMerGe-Messkampagne im Juli 2017 beziehungsweise März & April 2018. OP: Oberpfaffenhofen, YRD: Yangtze River Delta, PRD: Pearl River Delta.

atmosphärischen Grenzschicht oder unteren Troposphäre durchflogen wurden. Hierzu lagen die Flughöhen hauptsächlich zwischen 100 m und 3000 m. Im Abwind des jeweiligen MPCs wurden sogenannte „Shuttles“ geflogen, bei welchen die Emissionsfahne im gleichen Abschnitt jedoch auf unterschiedlichen Höhen wiederholt durchflogen wurde. Die Flüge E_EU_F#1 und E_EU_F#2 waren Testflüge und E_AS_F#1, E_AS_F#2, E_AS_F#3, E_AS_F#14, E_AS_F#15, E_AS_F#16 Transferflüge zwischen Oberpfaffenhofen (OP) und Tainan. Bei diesen Flügen wurden keine MPC Schadstofffahren sondiert, weshalb sie nachfolgend nicht abgebildet bzw. aufgelistet sind.

Tabelle 5.2: Übersicht aller EMERGe-Messflüge. Hervorgehobene Zielregionen werden in der Folge als Fallbeispiele im Detail präsentiert. YRD: Yangtze River Delta, PRD: Pearl River Delta.

Flug	Datum	Zielregion
E_EU_F#3	11.03.2017	Po-Ebene, Rom
E_EU_F#4	13.03.2017	TRA Allgäu: Vergleichsflug
E_EU_F#5	17.07.2017	London, Paris
E_EU_F#6	20.07.2017	Po-Ebene, Rom
E_EU_F#7	24.07.2017	Po-Ebene, Barcelona, BeNeRuhr
E_EU_F#8	26.07.2017	London, BeNeRuhr
E_EU_F#9	28.07.2017	Barcelona, Madrid
E_AS_F#4	17.03.2018	Festland China
E_AS_F#5	19.03.2018	Festland China, Japan
E_AS_F#6	20.03.2018	Manila, YRD
E_AS_F#7	22.03.2018	Festland China, Korea
E_AS_F#8	24.03.2018	Festland China
E_AS_F#9	26.03.2018	China (YRD, PRD), Taiwan
E_AS_F#10	28.03.2018	Manila, PRD
E_AS_F#11	30.03.2018	Festland China, Japan
E_AS_F#12	03.04.2018	Festland China, Taiwan
E_AS_F#13	04.04.2018	Japan

Die Messflüge während EMERGe-Europa fanden im Zeitraum von 10. bis 28. Juli 2017 statt. HALO flog während dieser Zeit von seinem Heimatflughafen in OP, nahe München im Süden Deutschlands, verschiedene europäische Ballungsräume an. Sieben Forschungsflüge wurden in Europa durchgeführt, die insgesamt etwa 50 Stunden an Messdaten umfassen. Alle Flüge fanden tagsüber statt. Sie begannen meist um etwa 08:00 UTC (10 Uhr Ortszeit), nach einer Vorbereitungszeit der Instrumente von etwa 4 Stunden, und endeten am frühen Abend. Die Entfernungen zwischen HALO und den jeweiligen Quellregionen variierten dabei beträchtlich und reichten von etwa 500 km stromabwärts eines MPCs (z.B. London, E_EU_F#5) bis zur Messung direkt über der Quellregion (z.B. BeNeRuhr-Gebiet, E_EU_F#8). In Abbildung 5.8 sind die gemessenen HCOOH- und SO₂-Mischungsverhältnisse aller Flüge während der EMERGe-Europa Kampagne abgebildet, bei welchen mit dem CIMS-Instrument erfolgreich Daten aufgenommen wurden (alle Flüge bis auf E_EU_F#3 und E_EU_F#9, hier gab es

technische Probleme mit dem CIMS-Instrument). Die höchsten Konzentrationen von Ameisensäure und Schwefeldioxid wurden in folgenden Regionen beobachtet: im Abwind Londons, über dem BeNeRuhr-Gebiet, in der Po-Ebene und stromabwärts der Po-Ebene über dem Adriatischen Meer (Adria), im Abwind Roms über der Adria und im Abwind Barcelonas. Erhöhungen, die hauptsächlich in den Mischungsverhältnissen der Ameisensäure sichtbar sind, beziehen sich auf Messungen südlich von Paris und die Vermessung einer Emissionsfahne aus Biomasseverbrennung nahe Marseille. Erhöhte Werte, die ausschließlich im SO_2 detektiert wurden, sind an der Westküste Italiens auf Höhe Korsikas zu finden.

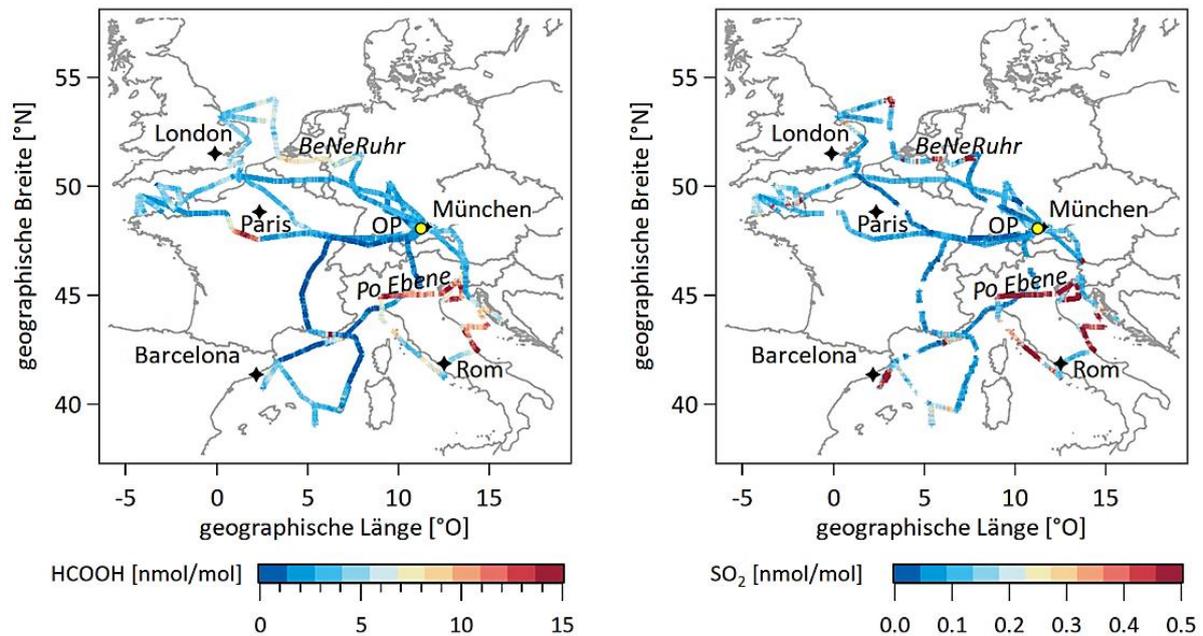


Abbildung 5.8: HCOOH (links) und SO_2 (rechts) Mischungsverhältnisse während EMeRGe-Europa. Die Kampagnen-Basis Oberpfaffenhofen (OP) ist mit einem gelben Punkt markiert.

Im Frühjahr 2018 fand die EMeRGe-Asien Kampagne vom 10. März bis 9. April vom Flugplatz in Tainan (Taiwan) mit zehn Messflügen statt. Während der insgesamt etwa 80 Flugstunden wurden im Abwind asiatischer Ballungsräume Messdaten aufgenommen (vgl. Tabelle 5.2). Da HALO für den chinesischen Luftraum keine Fluggenehmigung bekommen konnte, wurde ein Großteil der EMeRGe-Asien Flüge über dem Ozean durchgeführt. Nach Analysen von Liu et al. (2003) werden die chinesischen kontinentalen Emissionen im Winter und Frühjahr über das Ostchinesische Meer transportiert (Abbildung 5.22). Daher war es das Ziel die Emissionsfahnen der folgenden chinesischen MPCs über dem Ozean zu vermessen: Großraum Peking, Jangtse-Delta (*Yangtze River Delta*, (YRD)) und Pearl-Delta (*Pearl River Delta* (PRD)). Außerdem wurden im Abwind von Osaka, Nagoya und Tokio (Japan), Tainan (Taiwan), Seoul (Republik Korea) sowie Manila (Republik der Philippinen) Messdaten aufgenommen. Aufgrund der Wahl Tainans als Basisstation von HALO während der asiatischen Kampagne, wurden Quellen an der Westküste von Taiwan bei fast allen Flügen während der Startphase und den Landeanflügen vermessen. Diese Messungen fanden im Vergleich mit den übrigen Messflugphasen in Schadstofffahnen bei geringer Entfernung zu den Quellen statt. Ansonsten betrug die Distanz zu den anderen Quellregionen (mit Ausnahme von Manila) mehr als 500 km. Die Messflüge starteten meist am frühen Morgen (zwischen 00 und 01 UTC) und endeten am späten

Nachmittag Ortszeit (07 bis 09 UTC). In Abbildung 5.9 sind die HCOOH- und SO₂-Konzentrationen aller Flüge während der EMeRGe-Asien Kampagne abgebildet. Die maximalen Mischungsverhältnisse von Ameisensäure und Schwefeldioxid wurden überwiegend in folgenden Gebieten beobachtet: im Abwind Manilas, über dem Ostchinesischen Meer stromabwärts der Ostküste Chinas sowie an der Westküste Taiwans. Zusätzlich wurden im Süden Japans starke Erhöhungen in den SO₂-Mischungsverhältnissen und kleinere Erhöhungen im HCOOH-Signal detektiert.

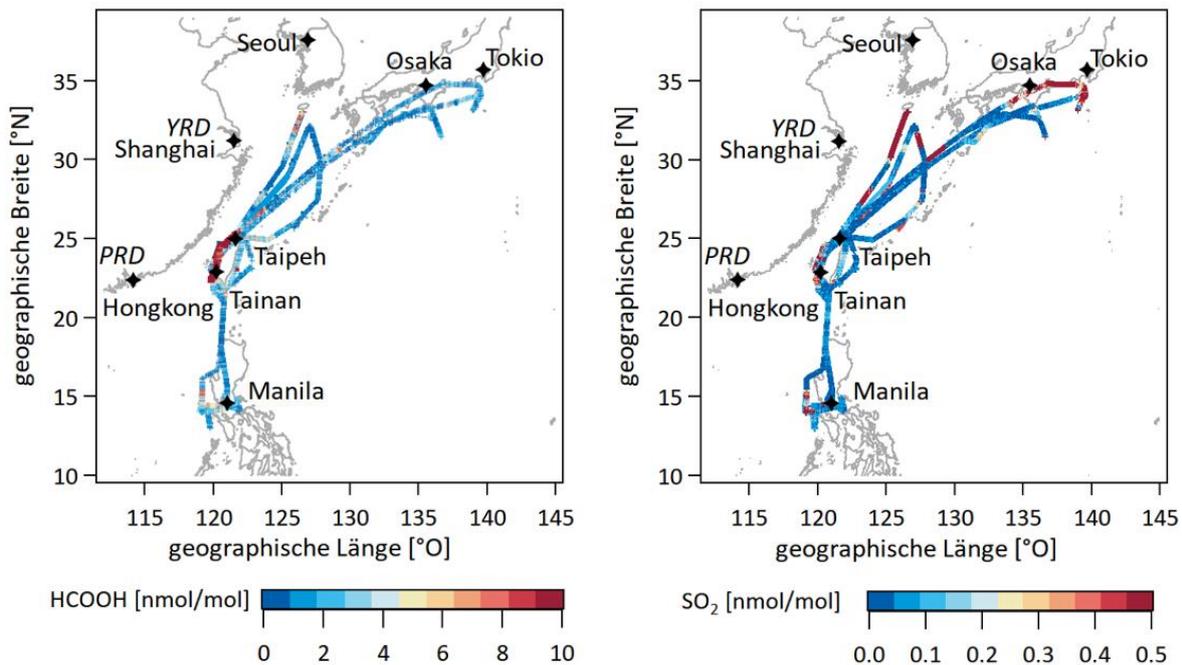


Abbildung 5.9: HCOOH (links) und SO₂ (rechts) Mischungsverhältnisse während EMeRGe-Asien. Die Kampagnen-Basis war in Tainan, im Südwesten Taiwans.

Bei beiden Kampagnen wurde versucht die Flugrouten so zu optimieren, dass eine Untersuchung der regionalen Ausbreitung und der Transformation von Spurenstoffen aus MPCs bestmöglich umsetzbar war. Wie bereits in Kapitel 3 erwähnt, können kurzlebige Spurengase innerhalb weniger Tage durch chemische Umwandlung oder durch Ablagerungsprozesse aus der Schadstofffahne entfernt werden (z.B. Li et al., 2007). Andererseits können sich während des Transports sekundäre Spurengase und Aerosole bilden. Aus diesen Gründen wurde bei der Flugplanung darauf geachtet, Emissionsfahnen mit einem unterschiedlichen Alter seit der Freisetzung zu vermessen. Um komplexe Wolken- und Niederschlagsprozesse jedoch zu vermeiden, wurde bevorzugt in regen- und wolkenfreien Gebieten geflogen. Zudem wurden die maximalen Entfernungen zu den Quellen anhand der Vorhersagen so gewählt, dass die erhöhten Mischungsverhältnisse in den Schadstofffahnen gegenüber den Hintergrundkonzentrationen noch unterscheidbar waren. Während eines HALO Messfluges werden verschiedene Lufträume durchquert für die unterschiedliche Flugverkehrskontrollstellen (*Air Traffic Control (ATC)*) zuständig sind. Diese ATCs sprechen eine Reihe von Flugeinschränkungen auf Basis der vorab eingereichten Flugpläne aus. Das hat zur Folge, dass die Flugrouten am Messtag festliegen und nicht spontan und flexibel während der Messung angepasst werden können, um auf die an Bord anhand von Quicklook-Daten beobachtete Lage der Schadstofffahnen zu reagieren. Demzufolge war eine Beprobung der

gesamten Ausdehnung einer Emissionsfahne in vertikaler und horizontaler Richtung in vielen Fällen durch die ATC-Vorgaben zum Teil eingeschränkt. Des Weiteren war es das Ziel während der Kampagnen möglichst viele verschiedene Messregionen in Mittel-, Süd- und West-Europa bzw. Süd- und Ost-Asien anzufliegen. Dadurch konnten einzelne MPCs nicht öfter als zwei Mal beprobt werden. Insgesamt wurde dennoch ein umfassender Datensatz auf zwei Kontinenten gesammelt, der die Untersuchung der Auswirkungen urbaner Emissionen auf das regionale Budget der Spurenstoffe erlaubt.

Ein Vergleich der in Europa und Asien aufgenommenen Ameisensäure- und Schwefeldioxid-Daten zeigt, dass sich die europäischen und asiatischen HCOOH- und SO₂-Konzentrationen im Abwind urbaner Ballungsräume ähneln, obwohl die asiatischen Messungen in größeren Entfernungen zur Quelle (bis zu 2000 km) stattgefunden haben als ihr europäisches Pendant (<500 km). Außerdem dominiert Ameisensäure sowohl in den europäischen als auch in den asiatischen Emissionsfahnen über Schwefeldioxid und reaktive Stickstoffverbindungen (NO_y). Die Vorläufer von anorganischen Säuren, SO₂ und NO_y, sind also in geringeren Konzentrationen in den Emissionsfahnen vorzufinden, als die organische Säure HCOOH. Dieses Ergebnis unterstreicht die Wichtigkeit der Erforschung der Emissionen und Verteilung organischer Säuren in urbanen Gebieten. Diese Verbindungen wirken sich direkt auf die menschliche Gesundheit und indirekt, durch die Bildung und Veränderung der Eigenschaften von Aerosolen und Wolken, auf Ökosysteme und Klima aus.

Im folgenden Kapitel 5.2.2 werden die EMeRGe-Europa Messungen in den Emissionsfahnen der Po-Ebene, Roms (E_EU_F#6) sowie der Megacity London und der BeNeRuhr-Region (E_EU_F#8) im Detail diskutiert. In Kapitel 5.2.3 werden dann die Messungen bei EMeRGe-Asien in der Emissionsfahne der Megacity Manila (E_AS_F#6) und die Messungen in den Schadstofffahnen der Megacity-Cluster Jangtse-Flussdelta und Pearl-Flussdelta in China vorgestellt (E_AS_F#9).

5.2.2 Fallbeispiele EMeRGe-Europa

Für die EMeRGe-Kampagne in Europa wurde der Monat Juli (2017) ausgewählt. Der Sommer in Europa verspricht hohe Temperaturen und Sonneneinstrahlung, welche die photochemischen Umwandlungsprozesse in Luftmassen begünstigen.

Die Temperatur in Europa war im Jahr 2017 durchschnittlich 0.8 °C höher als im Mittel des Referenzzeitraums der Jahre von 1981 – 2010 (Abbildung 5.10a, Copernicus, 2018, 2020). Insbesondere die Sommermonate (Juni, Juli, August (JJA)) waren vor allem im Südwesten Europas gekennzeichnet durch hohe Temperaturen und trockene Böden (Abbildung 5.11a, b). Die europäischen Niederschlagswerte lagen im jährlichen Mittel nicht weit unter dem Durchschnitt des Referenzzeitraumes (-0.02 mm Tag⁻¹, Abbildung 5.10c), doch fielen sie durch große regionale Variabilität auf. Besonders im Norden Deutschlands, in den Alpen und in Südtirol waren starke Regenereignisse zu beobachten, wohingegen in mediterranen Gebieten (Italien, Südfrankreich, westliche Iberische Halbinsel/Portugal) vergleichsweise wenig Niederschlag zu verzeichnen war (Abbildung 5.11c). Das Zusammenspiel trockener Böden, geringen Niederschlags und hoher Temperaturen hatte eine Vielzahl an Wald- und Flurbränden mit Einfluss auf die EMeRGe-Messungen zur Folge (Abbildung 5.11d).

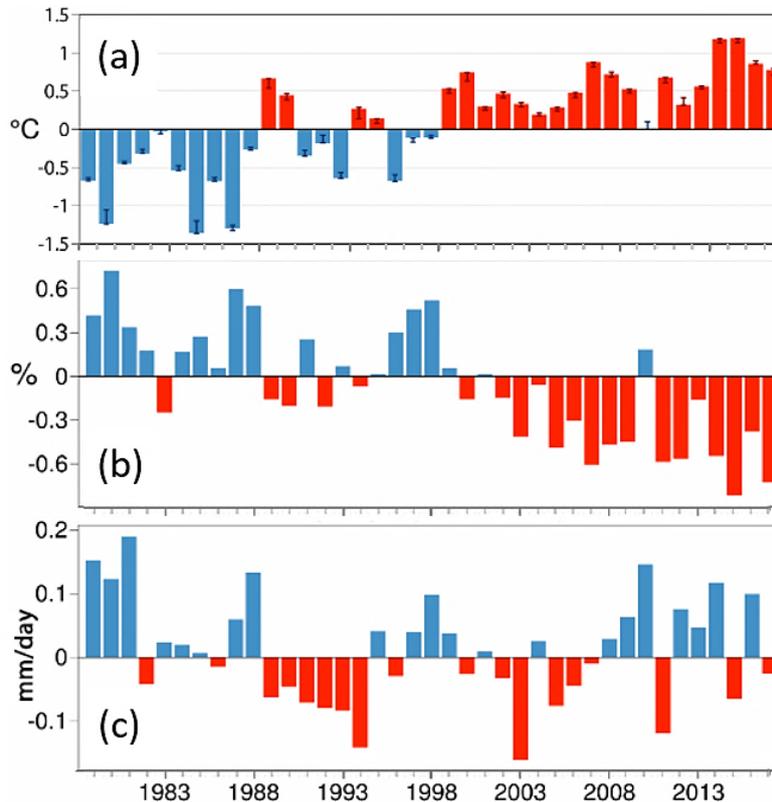


Abbildung 5.10: Differenz der mittleren jährlichen ERA-Interim Erdoberflächen-Lufttemperatur (a), Bodenfeuchtigkeit (obere 7 cm des Bodens) (b) und Niederschlagsrate (c) der jeweiligen Jahre von 1979 bis 2017 im Vergleich zum Referenzzeitraum 1981 – 2010 für Europa (Copernicus, 2018).

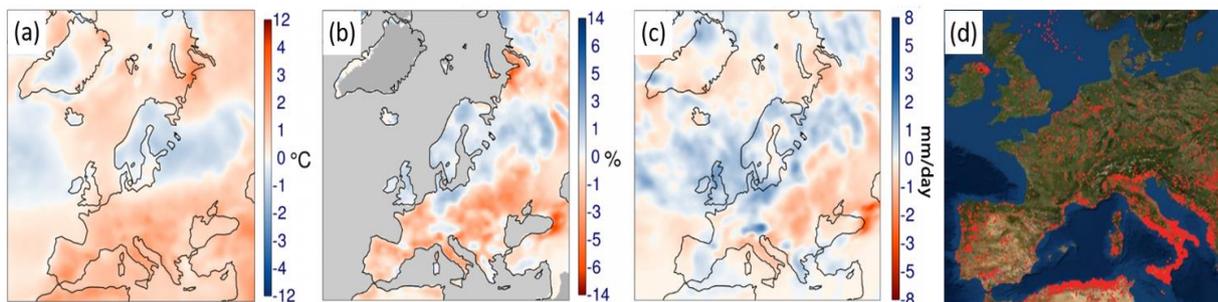


Abbildung 5.11: Differenz der mittleren ERA-Interim Erdoberflächen-Lufttemperatur (a), Bodenfeuchtigkeit (obere 7 cm des Bodens) (b) und Niederschlagsrate (c) der Sommermonate JJA 2017 im Vergleich zum Referenzzeitraum 1981 – 2010 (Copernicus, 2018). Waldbrände im Juli 2017 (d) aufgenommen mit den beiden satellitengetragene Sensoren VIIRS (Visible Infrared Imaging Radiometer Suite) und MODIS (MODerate resolution Imaging Spectroradiometer) (<https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/>, letzter Zugriff 10.03.2021).

In Tabelle 5.3 ist eine Übersicht über ausgewählte Flüge während der EMERGE-Europa Messkampagne gegeben. Darin sind die jeweiligen Zielregionen aufgelistet und das zugehörige Alter der vermessenen Luftmassen angegeben, welches über die PFC-Tracer-Freisetzung und das HYSPLIT Trajektorien Modell bestimmt wurde, oder, falls kein Tracer Experiment stattgefunden hat, allein über die HYSPLIT-Simulationen berechnet wurde. Außerdem sind die maximal gemessenen Mischungsverhältnisse von Ameisensäure und Schwefeldioxid in den Emissionsfahnen angegeben, wobei der aufgeführte Wert über 90 Sekunden gemittelt ist und die Angabe in Klammern der maximalen ungemittelten Konzentration bei der höchsten

Auflösung des Instruments (~ 1 s) entspricht. Des Weiteren wurden zur generellen Charakterisierung der Emissionsfahnen VOC-Daten des HKMS-Instruments als Tracer herangezogen (E. Förster, KIT).

Tabelle 5.3: Übersicht über ausgewählte EMERGe-Europa Zielregionen. Aufgelistet sind das ungefähre Alter der Luftmasse, das jeweilige maximale Mischungsverhältnis (90 s und 1 s Werte) für Ameisensäure (HCOOH) und Schwefeldioxid (SO₂), sowie eine Bestimmung der Art der Luftmasse über VOC-Tagging: AP = anthropogen (Benzol), BB = biomass burning (Acetonitril), BIO = biogen (Isopren). X steht für Haupteinfluss, (X) bedeutet geringfügiger oder vorübergehender Einfluss, aber Wert über Grenzwert.

Zielregion	Alter der Luftmasse [h]	max. Mischungsverhältnis [nmol/mol]		VOC-Tagging		
		HCOOH	SO ₂	AP	BB	BIO
London (17.7.17)	14 – 17	6.7 (16)	1.5 (7.2)	-	-	-
Paris (17.7.17)	28 – 32	14.9 (29.2)	0.1 (0.2)	-	-	-
Po-Ebene (20.7.17)	12 – 24	16.5 (31.4)	2.7 (6.2)	X		X
Rom (20.7.17)	22 – 28	25.3 (48.2)	1.1 (1.9)	X	(X)	(X)
London (26.7.17)	5 – 7	6.9 (15.2)	0.4 (1.5)	X		
BeNeRuhr (26.7.17)	2 – 12	8.7 (20.7)	1.9 (6.5)	X		X

Um einen hauptsächlichen Einfluss bestimmter Emissionen auf die Schadstofffahnen zu bestimmen, wurden für ausgewählte VOC-Spezies (Benzol, Acetonitril, Isopren) Grenzwerte festgelegt (E. Förster, KIT). Sobald eine Luftmasse einen solchen Grenzwert überschreitet, wurde ein Haupteinfluss von anthropogenen Emissionen (AP, Überschreitung des Benzol-Grenzwerts (BEN)), Biomasseverbrennung (*biomass burning*, BB, Überschreitung des Acetonitril-Grenzwerts (ACN), z.B. de Gouw et al., 2003, Warneke et al., 2010) oder biogener Quellen (BIO, Überschreitung des Isopren-Grenzwerts (ISO), z.B. Alwe et al., 2019; Millet et al., 2015) angenommen. Dabei muss beachtet werden, dass sowohl anthropogene Prozesse (Paz et al., 2015) als auch BB den Benzolwert beeinflussen können (Simpson et al., 2011, Andreae, 2019), weshalb der BEN-Grenzwert für AP-Einfluss nur betrachtet werden sollte, wenn der ACN-Grenzwert zu diesem Zeitpunkt nicht überschritten ist. Für den Flug am 17.07.2017 liegen keine VOC-Daten des HKMS vor.

5.2.2.1 Po-Ebene und Rom

Die Po-Ebene im Norden Italiens zählt zu den meist verschmutzten MPCs in Europa. Hier haben die besonderen orographischen Gegebenheiten einen großen Einfluss auf den Transport und die Ausbreitung von Schadstoffen. Die Po-Ebene ist auf drei Seiten von Gebirgszügen umgeben. Im Norden und Westen wird sie durch die Alpen (mit teils über 4500 m Höhe) und im Süden durch die Apenninen (2000 m Höhe) begrenzt, was zusammen mit den häufig

niedrigen Windgeschwindigkeiten in dieser Region (www1.wetter3.de) zu Akkumulationen der in der Ebene emittierten Schadstoffe und zu einem Transport über den orographisch bevorzugten Pfad nach Osten führt. Mit fast 30 Millionen Einwohnern gilt die Po-Ebene als das am dichtesten bevölkerte Gebiet Italiens (UN, 2018b). 18 der 32 italienischen Städte mit mindestens 300 000 Einwohnern sind dort zu finden (UN, 2018b). Außerdem ist ca. 40% der gesamten Industrie des Landes in diesem Bereich angesiedelt und die Region trägt mit etwa 50% zum italienischen Bruttoinlandsprodukt bei (Zhu et al., 2013). Als die primären SO_2 -Quellen der Po-Ebene gelten Mineralöl- und Gasraffinerien (~48%), chemische Industrie (~43%) sowie sonstige Industrie- und Produktionsprozesse (~9%) (E-PRTR, 2017). In Abbildung 5.12 sind die Emissionen aus dem EDGAR-Inventar für das Jahr 2015 dargestellt. Sie zeigen die Po-Ebene, die beiden MPCs Rom (~4.2 Mio. Einwohner, UN, 2018b) und Neapel (~2.2 Mio. Einwohner, UN, 2018b) im Süden des Landes sowie die Haupt-Schiffverkehrrouten in der Adria als klare Emissions-Hotspots. Zusätzlich sind SO_2 -Punktquellen angegeben, die mindestens 0.15 kt a^{-1} emittieren (E-PRTR, 2017). Sie sind großenskaliert nach ihrer Emissionsstärke von 0.15 bis 30 kt a^{-1} und ebenfalls in Abbildung 5.13b dargestellt. Die SO_2 -Emissionen im Großraum Roms (quadratische Markierung in Abbildung 5.12) stammen zu etwa 77% aus dem Energieproduktionssektor; die restlichen Einträge (~23%) entstammen sonstigen Industrie- und Produktionsprozessen (E-PRTR, 2017).

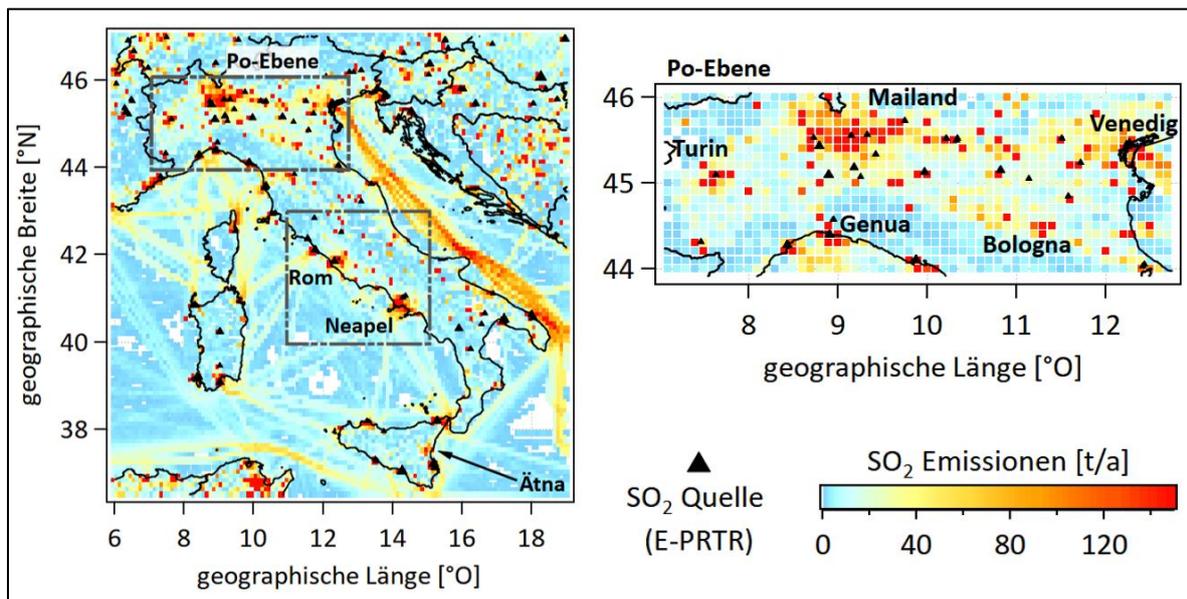


Abbildung 5.12: SO_2 -Emissionen (EDGAR v5.0) in Tonnen pro Jahr für das Jahr 2015 (farbkodiert). Die für die HYSPLIT Tagged-Plume-Simulationen (CO_{HYS}) festgelegten Quellregionen Po-Ebene und Großraum Rom liegen innerhalb der markierten Rechtecke. Rechts ist der Bereich der Po-Ebene in einem größeren Maßstab dargestellt. E-PRTR (2017) SO_2 -Punktquellen sind mit Dreiecken gekennzeichnet. Europas höchster aktiver Vulkan Ätna ist im linken Bild in der unteren rechten Ecke gezeigt.

Am 20. Juli 2017 fand ein HALO Messflug (E_EU_F#6) über Italien statt. Abbildung 5.13 zeigt den Flugweg mit den jeweils gemessenen Konzentrationen von Ameisensäure und Schwefeldioxid. Nachdem die Alpen überquert waren, sank das Flugzeug schrittweise auf 500 m ab und flog dabei ein erstes Shuttle (S1) (Abbildung 5.14), das heißt den gleichen Abschnitt entlang der Westküste Istriens (Kroatien) auf drei unterschiedlichen Höhen (etwa 3.2, 1.6 und 0.5 km), um dort die durch den schwachen West-Nord-West-Wind transportierte

Emissionsfahne der Po-Ebene über der Nordadria zu vermessen. In der Kartenansicht (z.B. Abbildung 5.13) ist nur das zuletzt geflogene Fluglevel (hier 0.5 km) zu sehen, da die Teilstrecken übereinander liegen. An der Ostküste Italiens folgte direkt das zweite Shuttle (S2: ~0.5, ~1.6 und ~3.2 km Höhe), bevor HALO auf rund 800 m von Ost nach West durch die Po-Ebene flog. Das Flugzeug drehte dann südwärts, überquerte die Apenninen und flog an der Westküste über dem Meer in Richtung Rom, wo es vor der Küste das dritte Shuttle (S3: ~0.5, ~1.3 und ~3.2 km) im Luv Roms (Abbildung 5.14b) durchführte. Rom wurde auf dem Level von 3.2 km überflogen, anschließend die Apenninen ein weiteres Mal passiert und an der Ostküste das vierte Shuttle (S4: ~3.2, ~1.6 und ~0.5 km) geflogen, um die Abwindfahne von Rom zu vermessen. Wie in Abbildung 5.13 zu sehen, wurden durch die erfolgten Shuttles (mit Ausnahmen von S3) sowohl erhöhte SO_2 als auch erhöhte HCOOH -Konzentrationen gemessen. Auf die erhöhten SO_2 -Mischungsverhältnisse kurz vor S3 zwischen Korsika und der Westküste Italiens wird in Abschnitt 5.2.2.3 näher eingegangen.

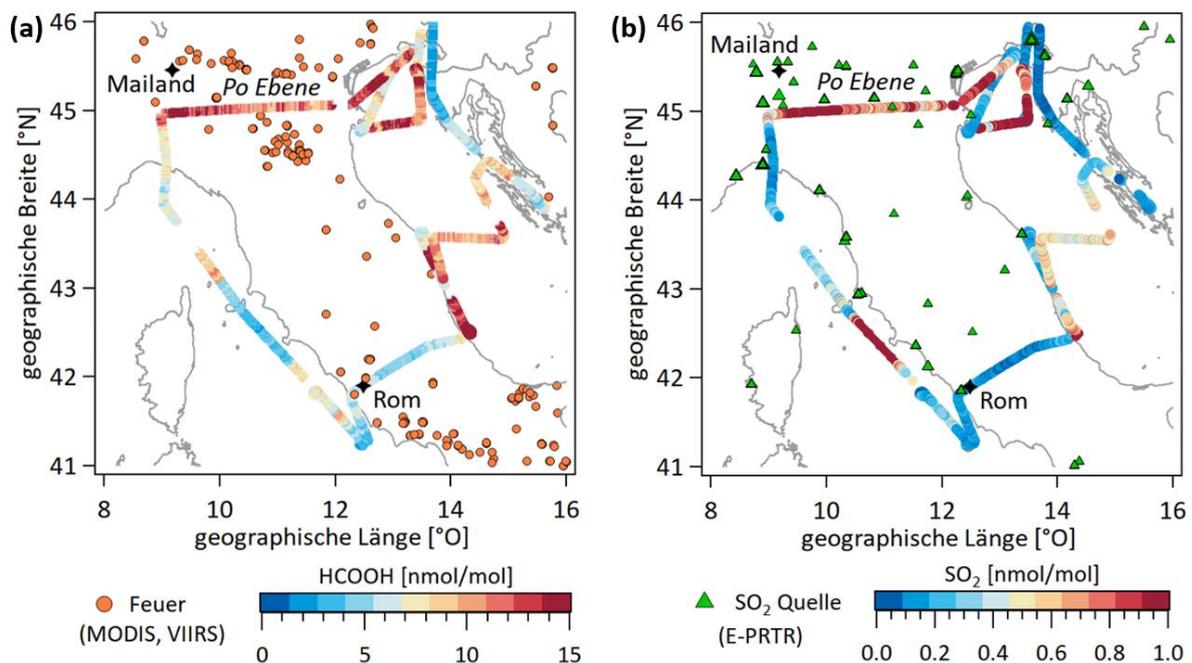


Abbildung 5.13: Gemessene HCOOH -Konzentrationen und detektierte Brände (MODIS & VIIRS, <https://firms2.modaps.eosdis.nasa.gov/download/>, letzter Zugriff 21.03.2021) (a) und gemessene SO_2 -Konzentrationen auf dem HALO-Flugweg und SO_2 -Punktquellen (E-PRTR, 2017) (b).

In Abbildung 5.14a sind die Zeitreihen verschiedener Messgrößen aufgetragen, die während des Fluges auf HALO aufgenommen wurden, sowie die Grenzschichthöhe (BLH), die aus den in HYSPLIT verwendeten ECMWF-Daten extrahiert wurde. Zudem sind die HYSPLIT Tagged-Plume-Simulationen (CO_{HYS}) dargestellt, d.h. mit HYSPLIT berechnete CO -Mischungsverhältnisse basierend auf den regionalen CO -Emissionen in der Po-Ebene sowie Roms, die ohne Berücksichtigung des CO -Hintergrundes auf den Flugweg interpoliert sind. Sowohl der Flugabschnitt der Po-Ebene als auch der Teil bezüglich Roms ist mit einer farbigen Markierung hinterlegt. Außerdem ist die auf HALO gemessene Windgeschwindigkeit und -richtung abgebildet sowie die durchgeführten Shuttles (S1 – S4) markiert (Abbildung 5.14b). Die gemessenen Erhöhungen der Mischungsverhältnisse werden zur vereinfachten Beschreibung mit E1 bis E3 benannt. Während der ersten Vermessung (E1) der Emissionsfahne

(im Folgenden auch *Plume* genannt) der Po-Ebene von etwa 09:45 UTC bis 11 UTC, erfolgten die beiden Shuttles S1 und S2, auf deren unterstem Level (~0.5 km) sich HALO knapp über der marinen Grenzschicht (MBL) bewegte. Dabei lässt sich mit abnehmender Flughöhe eine Zunahme der gemessenen Spurengaskonzentrationen feststellen. Von ca. 11:15 UTC bis 12:15 UTC fand die Durchquerung der Po-Ebene auf 800 m Flughöhe und laut ECMWF-Daten innerhalb der kontinentalen BL statt (E2). Die ECMWF-Grenzschichthöhen entsprechen typischen Werten über dem Ozean bzw. über Land (vgl. Kapitel 2). E3 beginnt mit dem zweiten Level (~1.6 km) im vierten Shuttle und markiert den Rom-Plume von ca. 14:30 UTC bis 16:00 UTC. Das simulierte CO_{HYS} gibt den Konzentrationsverlauf der gemessenen Spurengase relativ gut wieder, mit Ausnahme der Messungen zwischen 12:45 UTC und 13:00 UTC, die im Abschnitt 5.2.2.3 weiter erläutert werden. Die gemessenen CO-Molfaktionen weisen in allen ausgewählten Plumes (E1 – E3) ähnliche Werte auf (130 – 135 nmol mol^{-1}).

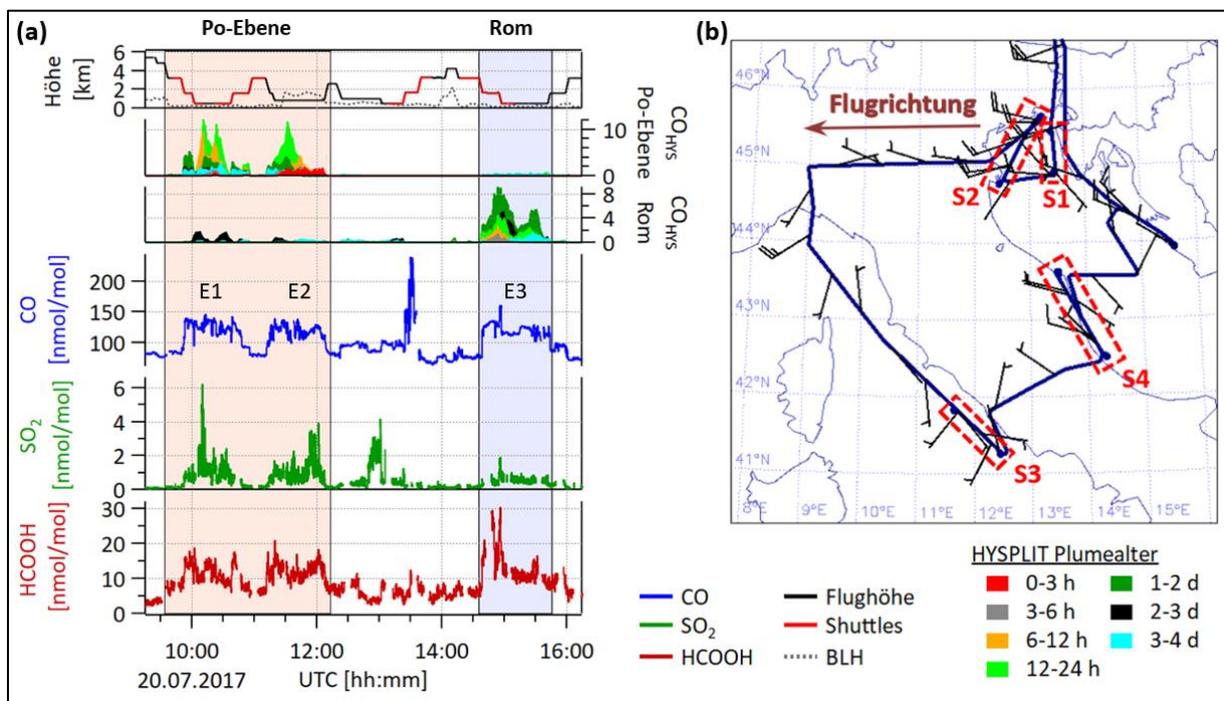


Abbildung 5.14: Zeitreihen der auf HALO gemessenen Parameter HCOOH, SO_2 , CO, HYSPLIT Tagged-Plume-Simulationen (CO_{HYS} Po-Ebene und Rom), Flughöhe und Grenzschichthöhe (BLH) in den Emissionsfahrten der Po-Ebene (rot hinterlegt) und Roms (blau hinterlegt) (a). Flugweg mit der auf HALO gemessenen Windgeschwindigkeit und Windrichtung sowie die Gebiete in denen Mess-Shuttles (S1 – S4) durchgeführt wurden (b).

Im ersten Plume der Po-Ebene (E1) folgen sowohl die Ameisensäure- als auch die Schwefeldioxidkonzentrationen den CO_{HYS} -Simulationen. Die maximale Konzentration von HCOOH ($\sim 17 \text{ nmol mol}^{-1}$) wurde zu Beginn und am Ende von E1 beobachtet (jeweils im zweiten Level von S1 bzw. S2: 1.6 km), wo die Luftmasse laut CO_{HYS} bereits etwas gealtert ist (Transportzeit von den Quellen in der Po-Ebene: ein bis zwei Tage). Die SO_2 -Mischungsverhältnisse hingegen zeigen ein Maximum in der Mitte von E1, am Ende des ersten ($\sim 6 \text{ nmol mol}^{-1}$) bzw. zu Beginn des zweiten Shuttles ($\sim 2.5 \text{ nmol mol}^{-1}$), wo laut CO_{HYS} jüngere Luftmassen zu finden sind (Transportzeiten von den Quellen: 6 bis 24 h). Bei den vermessenen Luftmassen handelt es sich um einen Schadstoff-Plume aus der Po-Ebene, der laut HYSPLIT-Rückwärtstrajektorien mit älteren Luftmassen aus dem Großraum Roms und der Ostküste

Italiens vermischt ist. An der Ostküste zwischen Ravenna und Ancona ist chemische Industrie angesiedelt, die jährlich rund 5 kt SO₂ emittiert (E-PRTR, 2017). In diesen gemischten Plume am nördlichen Ende des Adriatischen Meeres ist HALO von Norden kommend vertikal eingetaucht, hat ihn in verschiedenen Höhen in Nord-Süd-Richtung durchquert und anschließend am südlichen Ende des Shuttles S1, bei unverändertem Fluglevel (~0.5 km), das Shuttle S2 etwa 70 km westlich versetzt begonnen. Bei S2 wurde der Plume auf verschiedenen Höhen in SSW-NNO-Richtung durchflogen, sodass das nördliche Ende von S2 nur etwa 30 km westlich des nördlichen Endes von S1 lag. Deshalb ist der Verlauf der Spurengaskonzentrationen entlang S1 und S2 nahezu symmetrisch. Durch das Aufsteigen auf das oberste Level des Shuttles S2 (3.2 km) hat HALO die Emissionsfahne wieder verlassen.

Weitere Informationen können Korrelationsplots liefern. Dass die SO₂- und HCOOH-Maxima nicht in denselben Luftmassen beobachtet wurden, spiegelt sich auch in einem Korrelationsplot von SO₂ gegen HCOOH wider, mit einem Pearson-Korrelationskoeffizienten (Pr) von nur 0.2 (Abbildung 5.15, E1 in rot). Der Pearson-Korrelationskoeffizient beschreibt den Grad eines linearen Zusammenhangs zweier Parameter. Er ist eine dimensionslose Zahl zwischen -1 (vollständig negativer linearer Zusammenhang) und +1 (vollständig positiver linearer Zusammenhang). Auch in den beiden anderen Plumes E3 und E2 korrelieren SO₂ und HCOOH nur schwach (Pr = 0.4, blau), bzw. mäßig (Pr = 0.5, orange). Somit kann angenommen werden, dass die beiden Gase nicht von denselben Quellen stammen, oder während ihres Transports unterschiedliche Transformationsprozesse erfahren haben. Die gute Korrelation von SO₂ mit Benzol (Pr = 0.8) ist ein Hinweis für Luftmassen die durch anthropogene Verbrennungsemissionen beeinflusst sind. SO₂ korreliert auch in den beiden anderen Plumes (E2, E3) gut mit Benzol (Pr = 0.6 bzw. 0.7). In Plume E2 treten die Peaks von SO₂ und Ameisensäure zeitversetzt zu denen der CO_{HYS}-Simulation auf. Beim Verlassen des obersten Fluglevels (3.2 km) erfolgt der Eintritt in den Plume. Die größte Erhöhung in den Molfraktionen von HCOOH und SO₂ ist am Ende von E2 südlich des Großraums Mailand, bzw. für HCOOH in einzelnen Spitzen ebenfalls am Anfang von E2 zu finden. Im Großraum Mailand befinden sich zwei Öl- und Gasraffinerien, die zusammen jährlich 5.5 kt SO₂ emittieren (E-PRTR, 2017). An der Küste vor Venedig sind ebenfalls eine Öl- und Gasraffinerie sowie ein Wärmekraftwerk angesiedelt, die in Summe 1.2 kt a⁻¹ SO₂ ausstoßen (E-PRTR, 2017). Die weiteren Plots in Abbildung 5.15 zeigen für den Plume E3 (blau) eine starke Korrelation von HCOOH mit Benzol (Pr = 0.8) und CO (Pr = 0.7), die beide ein Indikator für einen Einfluss von Emissionen aus anthropogenen Verbrennungsprozessen sind. Außerdem steigt die Korrelation von HCOOH und Isopren mit zunehmendem Alter der Luftmasse, was auf sekundäre HCOOH-Bildung aus Isopren-Vorläufern hinweist (E2: Alter = 12-24 h, Pr = 0.3; E1: Alter = 1-2 d, Pr = 0.5; E3: Alter = 1-3 d, Pr = 0.6). Die Korrelation von HCOOH und organischem Aerosol in den Plumes E1 und E3 (Pr = 0.8 bzw. 0.7) spricht außerdem für eine Interaktion zwischen diesen beiden Spurenstoffen in gealterten Schadstofffahnen. Dafür spricht auch, dass während des Fluges durch die Po-Ebene, bei welchem frische Emissionen vermessen wurden, Ameisensäure weder mit Isopren noch mit der organischen Aerosolmasse korreliert.

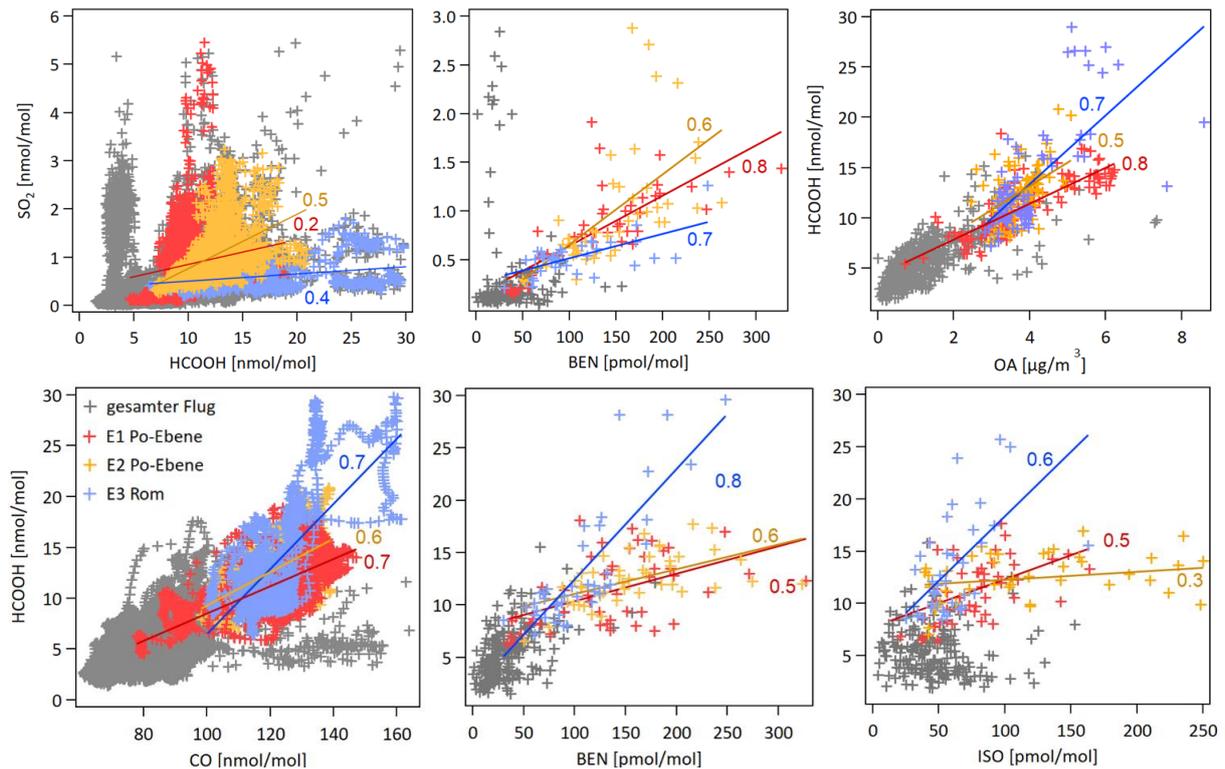


Abbildung 5.15: Korrelationsplots von SO₂ gegen HCOOH, SO₂ und HCOOH gegen Benzol (BEN) sowie HCOOH gegen organisches Aerosol (OA), Kohlenstoffmonoxid (CO) und Isopren (ISO). Die drei farblich unterschiedlich markierten Plumes (E1 – E3) sind in Zusammenhang mit Abbildung 5.14 erklärt. Die angegebenen Zahlen kennzeichnen den jeweiligen Pearson-Korrelationskoeffizienten (Pr), gerundet auf eine Nachkommastelle. Die zeitliche Auflösung der VOC-Daten (BEN, ISO) beträgt 2 min und die der Aerosol-Daten 30 s, weshalb die CIMS-Daten jeweils auf diese Zeitschritte gemittelt wurden.

Im dritten und letzten ausgewählten Plume (E3), der mit dem zweiten Level des vierten Shuttles (1.6 km) beginnt, stimmen die CO_{HYS}-Peaks wieder mit den Erhöhungen der Spurengaskonzentrationen überein. Für alle Spurengase (HCOOH, SO₂, CO) wurden maximale Konzentrationen zu Beginn des Plumes (30, 1.9, 160 nmol mol⁻¹) beobachtet. Hier zeigen die CO_{HYS}-Simulationen, dass die Emissionsfahne 3 Stunden bis 3 Tage gealtert ist. Trajektorien-Berechnungen zeigen, dass die Messungen in älteren Luftmassen (1-3 Tage) aus der Millionenstadt Rom sowie eingemischten jüngeren Luftmassen (3-24 Stunden) von der Ostküste Italiens im Bereich Anconas und südlicher durchgeführt wurden. Die allgemein hohe Hintergrundkonzentration von HCOOH während des gesamten Fluges kann mit einem Luftmassen- und Aerosoltransport aus Nordafrika in Verbindung gebracht werden. Wie in Kapitel 3.1.1 erläutert, kann eine Degradation von Aerosolen eine Quelle von Ameisensäure sein. Darauf deutet auch die starke Korrelation (Pr = 0.9) von HCOOH und organischem Aerosol während des gesamten Fluges hin.

Zusammenfassung des Abschnitts: Es konnten erfolgreich Messungen in Schadstofffahrten von verschiedenen Emissionsgebieten durchgeführt werden. Im Osten der Po-Ebene, über dem Adriatischen Meer, sowie in der Po-Ebene wurden erhöhte SO₂- und HCOOH-Mischungsverhältnisse in jungen und gealterten verschmutzten Luftmassen detektiert. Die vermessenen Schadstofffahrten lassen sich auf Emissionen der stark industrialisierten Po-Ebene und Venedigs sowie industrieller Quellen an der Ostküste Italiens zurückführen. Zudem konnte die Emissionsfahne von Rom stromabwärts des Großraums an der Ostküste von Italien

gemessen werden, erkennbar an erhöhten SO_2 - und HCOOH -Konzentrationen. Die Po-Ebene und Rom sind gemäß dem EDGAR-Emissionskataster Regionen mit großen SO_2 -Quellen. Für HCOOH konnte mit Hilfe der HYSPLIT Tagged-Plume-Simulationen (CO_{HYS}) sowie der VOC- und Aerosol-Daten gezeigt werden, dass die gemessenen Konzentrationen mit zunehmendem Plumealter ansteigen und dass diese sekundäre Produktion mit Isopren bzw. organischem Aerosol in Verbindung steht. Diese wird in den Kapiteln 5.2.4 und 5.2.6 für die Messungen in Europa und Asien zusammen diskutiert.

5.2.2.2 London und BeNeRuhr-Gebiet

London und die Region um Belgien, die Niederlande und das Ruhrgebiet im Westen Deutschlands (BeNeRuhr), wie auch das restliche Europa (mit Ausnahme einiger Staaten in Süd- und Osteuropa), verzeichnen seit über drei Jahrzehnten einen fortwährenden Rückgang bei den atmosphärischen Konzentrationen von SO_2 und anderen Schadstoffen (z.B. Crippa et al., 2019; Janssens-Maenhout et al., 2016). Dennoch zeigen die im EDGAR-Inventar gelisteten SO_2 -Emissionen für das Jahr 2015 eindeutig herausragende Quellgebiete, bei welchen insbesondere der Großraum London und das BeNeRuhr-Gebiet ins Auge stechen (Abbildung 5.16). Auch der Schiffsverkehr in der Nordsee, speziell im Ärmelkanal, trägt einen erheblichen Anteil zu den gesamten Schwefeldioxidemissionen in Europa bei. Zudem befindet sich in der Nordsee eine Vielzahl von Bohrseln (OSPAR, 2017, Abbildung 5.17), die bei der Öl- und Gasförderung ebenfalls SO_2 -Emissionen freisetzen (z.B. Papailias und Mavroidis, 2018).

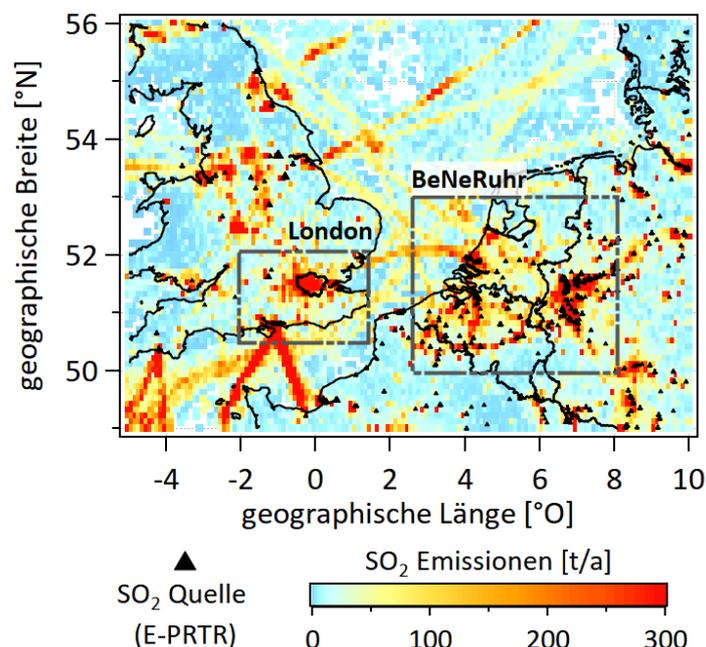


Abbildung 5.16: SO_2 -Emissionen (EDGAR v5.0) in Tonnen pro Jahr sind für das Jahr 2015 farbkodiert dargestellt. Die CO_{HYS} -Quellregionen (HYSPLIT Tagged-Plume-Simulation) Großraum London und BeNeRuhr sind als Rechtecke gekennzeichnet. Die Stadtgrenze von London ist mit einer schwarzen Linie markiert. SO_2 -Punktquellen sind durch Dreiecke abgebildet (E-PRTR, 2017).

Im Zentrum Europas gehören die Benelux-Staaten zusammen mit dem Ruhrgebiet zu den Regionen mit der höchsten Bevölkerungsdichte (~40 Millionen Einwohner, UN, 2019a) und sind geprägt durch Industrie- und Energieproduktions-Prozesse, die erheblich zur

Luftverschmutzung in der Region beitragen. Als primäre SO_2 -Quellen des BeNeRuhr-Gebiets (Region definiert durch Rechteck in Abbildung 5.16) gelten der Energieproduktionssektor ($\sim 29\%$), Mineralöl- und Gasraffinerien sowie die Metallproduktion und -verarbeitung (je $\sim 24\%$), die Mineralindustrie ($\sim 14\%$) und die chemische Industrie ($\sim 9\%$) (E-PRTR, 2017). Die SO_2 -Beiträge der einzelnen Länder und Regionen variieren hierbei von etwa 0.7 kt a^{-1} (Luxemburg) über rund 22.5 kt a^{-1} in den Niederlanden bis hin zu 56.7 kt a^{-1} bzw. $\sim 70 \text{ kt a}^{-1}$ (Belgien und Ruhrgebiet) (E-PRTR, 2017). Die bestimmenden SO_2 -Quellen im Großraum Londons (Rechteck in Abbildung 5.16) sind Mineralöl- und Gasraffinerien ($\sim 50\%$) sowie die Mineralindustrie ($\sim 49\%$) (E-PRTR, 2017). Weiter nördlich in Großbritannien (GB) zählen vor allem die Energieproduktion ($\sim 54\%$), ebenfalls Mineralöl- und Gasraffinerien ($\sim 27\%$) sowie die Mineralindustrie ($\sim 16\%$) zu den primären SO_2 -Emittenten (E-PRTR, 2017). SO_2 -Punktquellen ($>0.15 \text{ kt a}^{-1}$) auf dem Festland aus dem E-PRTR-Kataster sind größenskaliert nach ihrer Emissionsstärke (0.15 bis 30 kt a^{-1}) in Abbildung 5.17b und Abbildung 5.16 dargestellt.

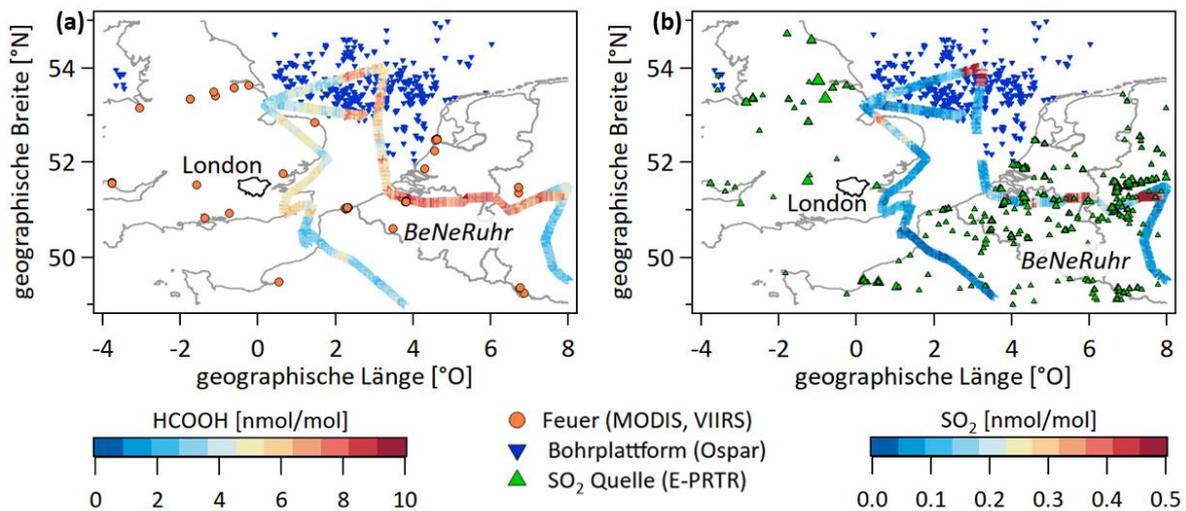


Abbildung 5.17: Gemessene HCOOH-Konzentrationen und detektierte Brände (a) (MODIS & VIIRS, <https://firms2.modaps.eosdis.nasa.gov/download/>, letzter Zugriff 21.03.2021) sowie gemessene SO_2 -Konzentrationen auf dem HALO-Flugweg und SO_2 -Punktquellen (b) (E-PRTR, 2017). Bohrplattformen sind in (a) und (b) mit blauen Dreiecken markiert.

Ziel des EMERGe-Messfluges (E_EU_F#8) am 26. Juli 2017 waren die Emissionsfahnen von London und der BeNeRuhr-Region. Der Flugweg und die gemessenen Mischungsverhältnisse von HCOOH (a) und SO_2 (b) sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Nach dem Transfer ins Zielgebiet sank HALO vor der Südküste Englands auf 700 m ab und passierte London gegen 10 UTC in einer Entfernung von 50 bis 70 km östlich. Die Emissionsfahne Londons wurde von ca. 09:45 UTC bis 11:50 UTC in zwei verschiedenen Höhen und entlang vier Teilstrecken vermessen. Die beiden mittleren Teilstrecken fanden als Shuttle (S1) statt, was bedeutet, dass der gleiche Abschnitt auf zwei unterschiedlichen Höhen (ca. 1.3 und 0.7 km) geflogen wurde. In der Kartenansicht (z.B. Abbildung 5.18b) ist nur ein Fluglevel (0.7 km) zu sehen, da diese Teilstrecken übereinander liegen. Im Allgemeinen herrschen in Zentraleuropa Westwinde vor, die saubere Luft vom Atlantik mit mittleren bis hohen Windgeschwindigkeiten sowohl nach GB als auch in das Benelux-Rhein-Ruhrgebiet bringen (z.B. Zhu et al., 2013). Auch am

Messtag waren im Bereich GBs Süd-Südwest-Winde vorzufinden sowie aufgrund eines Teiltiefs, das ostwärts über Deutschland hinweg zog, Südwest- bis Nordwestwinde im BeNeRuhr-Gebiet (Abbildung 5.18b). Nach den Messabschnitten im Abwind von London drehte HALO südwärts und flog auf ca. 1 km Höhe in Richtung der belgischen Küste, um anschließend von 12:45 UTC bis 13:55 UTC über dem Festland die Emissionen der BeNeRuhr Region zu vermessen. Über dem Ruhrgebiet folgte dann ein zweites Shuttle (S2: ~1, 1.6 und 2.5 km). Die Abbildung 5.17 zeigt Konzentrationen von SO₂ und HCOOH entlang des Flugweges in den Emissionsfahnen der ausgewählten MPCs.

Abbildung 5.18 zeigt Zeitreihen verschiedener Messparameter, die während des Fluges aufgenommen wurden. Die Darstellung ist analog zu Abbildung 5.14 aufgebaut, CO_{HYS} markiert hier die Lage und das Alter der Emissionen von London und der BeNeRuhr-Region. Zusätzlich ist die Konzentration eines PFC-Tracers entlang des Flugweges dargestellt. Das Tracer-Experiment wurde unter der Leitung von H. Schlager (DLR-IPA) durchgeführt. Es dient dazu, eine eindeutige Lagrange-Verbindung zwischen einer Quellregion und der Messung in der Schadstofffahne stromabwärts herzustellen. Hierzu wurde am 26. Juli vor dem geplanten Messflug (05:00 – 05:33 UTC) eine kleine Menge (5.3 kg) des PMCH-Tracers (vgl. Kapitel 5.2.1) im Zentrum Londons nahe dem Hyde Park (siebte Etage des Imperial College) freigesetzt.

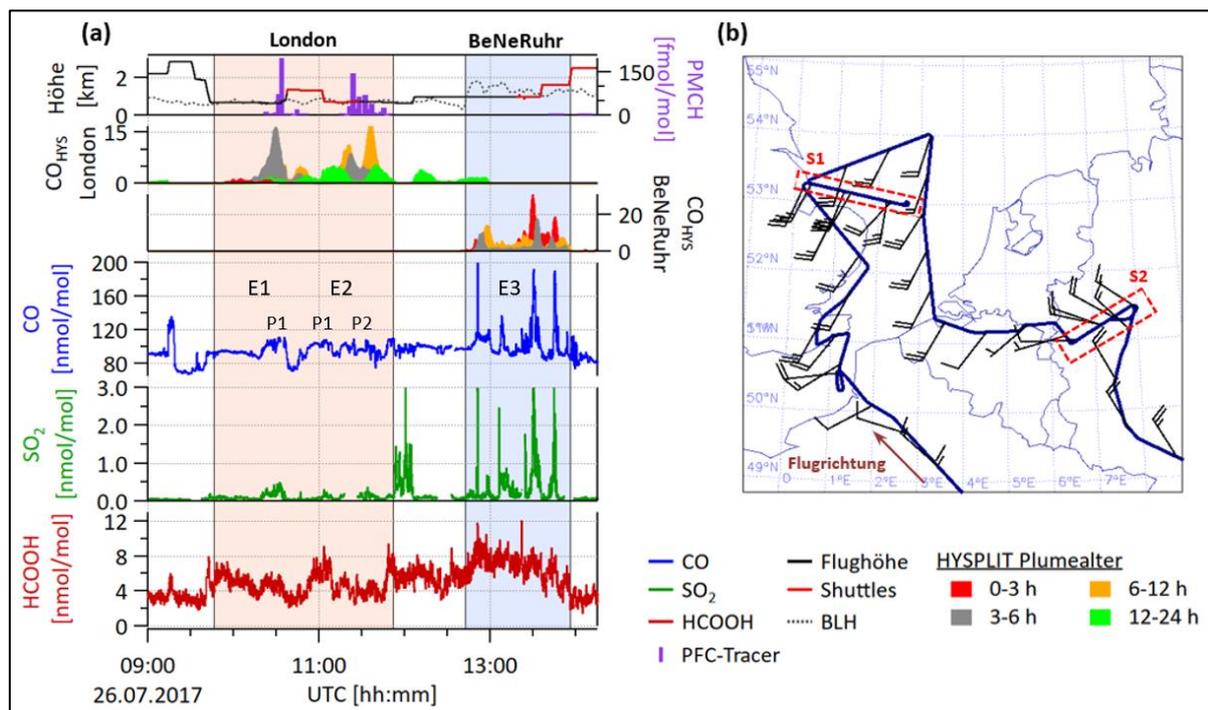


Abbildung 5.18: Zeitreihen der auf HALO gemessenen Parameter HCOOH, SO₂, CO, HYSPLIT Tagged-Plume-Simulationen (CO_{HYS} BeNeRuhr und London), PMCH-Tracer, Flughöhe und der aus ECMWF-Daten extrahierten Grenzschichthöhe (BLH) in der Emissionsfahne Londons (rot hinterlegt) und der BeNeRuhr-Region (blau hinterlegt) (a). Flugweg mit der auf HALO gemessenen Windgeschwindigkeit und Windrichtung sowie den markierten Shuttles (S1 und S2) (b).

Dieser Tracer wurde in der Folge mit der Luftmasse des Stadtplumes vermischt und über mehrere Stunden hinweg zum Messort transportiert (vgl. oberste Zeitreihe in Abbildung 5.18).

Die mit dem Tracer markierte Emissionsfahne entspricht natürlich nur einem Teil der Schadstofffahne von London, die eine größere horizontale und vertikale Ausdehnung hat.

Die Zeitabschnitte mit den erhöhten Mischungsverhältnissen werden zur vereinfachten Beschreibung wieder mit E1 bis E3 benannt und folgendermaßen definiert: Von etwa 09:45 UTC bis 10:35 UTC erfolgte die erste Vermessung (E1) der Emissionsfahne Londons. Sobald das Flugzeug an der südlichen Küste von GB absank, konnte ein Anstieg in den Spurengasen registriert werden. HALO flog dabei von der Südküste GBs entlang der Ostküste bis zum Beginn des ersten Shuttles bei konstantem Fluglevel von ~0.7 km Höhe. Diese Höhe entspricht gemäß der ECMWF-Daten dem oberen Rand der Grenzschicht (BLH) zu dieser Zeit. Durch den Anstieg auf das obere Level des ersten Shuttles wurde der Plume verlassen, was durch die Abnahme der gemessenen Spurengaskonzentrationen zu sehen ist. E2 beginnt mit dem oberen Fluglevel (1.3 km) des ersten Shuttles (S1) um 10:45 UTC und reicht bis etwa 11:50 UTC, dem Ende der vierten Teilstrecke, bevor HALO Richtung Süden drehte. Sowohl auf dem unteren Fluglevel von S1 (dritte Teilstrecke) als auch auf der vierten, nördlichsten und letzten Teilstrecke, flog HALO im oberen Randbereich der Grenzschicht. Die Vermessung der Emissionen aus der BeNeRuhr-Region fand von 12:45 UTC bis 13:55 UTC auf einer Flughöhe von ~1 km innerhalb der BL statt. Am Ende von E3 stieg HALO gegen 13:35 UTC auf 1.6 km an und verließ damit die Grenzschicht. Der Verlauf der Spurengaskonzentrationen entspricht weitgehend dem simulierten Konzentrationsverlauf von CO_{HYS}. Eine Ausnahme bilden die Konzentrationspeaks während dem Zeitintervall von etwa 11:50 UTC bis 12:05 UTC nach E2, gut erkennbar vor allem im SO₂-Signal. Die gemessenen Schadstoffkonzentrationen im BeNeRuhr-Plume sind generell höher und weisen, verglichen mit der Emissionsfahne von London, schmalere Konzentrationsspitzen auf.

Gemäß der CO_{HYS}-Simulation sollten gegen 10:20 UTC zum ersten Mal im London-Plume (E1) erhöhte Spurengaskonzentrationen mit einem Alter zwischen 3 und 6 Stunden gemessen worden sein. Tatsächlich ist zu dieser Zeit ein Anstieg in den Spurengaskonzentrationen (P1) zu sehen und auch der PMCH-Tracer detektiert worden, was die Herkunft der Luftmassen aus London bestätigt. Abbildung 5.19 zeigt verschiedene Spurengas-Korrelationsplots für die Messabschnitte im London-Plume. Der Pearson-Korrelationskoeffizient (Pr) von SO₂ und HCOOH beträgt nur 0.5 in P1 (in Abbildung 5.19 rot dargestellt). Dies deutet darauf hin, dass die beiden Gase nicht von denselben Quellen stammen oder unterschiedliche Transformationsprozesse erfahren haben. Anhand der Korrelationsplots (Abbildung 5.19) ist erkennbar, dass HCOOH in E1-P1 am ehesten mit Isoprenen und organischem Aerosol (beide Pr = 0.5) korreliert, was auf eine sekundäre HCOOH-Bildung hinweist. Die Korrelation von SO₂ mit Benzol (Pr = 0.6) und NO_y (Pr = 0.6) ist indes ein Hinweis auf Luftmassen, die von Emissionen anthropogener Verbrennungsprozesse beeinflusst sind. Auch in E2-P2 (Bezeichnung nachfolgend erklärt) korreliert SO₂ mit diesen beiden Tracern (Pr = 0.6 bzw. 0.7). Im Abschnitt E2 scheint keines der Gase dem Verlauf von CO_{HYS} zu folgen. Deshalb wurde E2 in zwei weitere Plumes (P1 und P2 in Abbildung 5.19 schwarz und blau dargestellt) für die Korrelationsanalyse unterteilt. Während der Messung in E2-P1 (ca. 10:50 – 11:10 UTC) zeigt vor allem HCOOH erhöhte Mischungsverhältnisse in einer Luftmasse, die nach CO_{HYS} 12 bis 24 Stunden alt ist. In der Folge kommt es gemäß CO_{HYS} zur Einmischung jüngerer Luftmassen (3–12 h), was die Konzentration von HCOOH zu reduzieren scheint. Für den letzten Plume

(E2-P2, blau) korreliert HCOOH stark mit organischem Aerosol (Pr = 0.9), was wieder ein Indikator für die sekundäre Bildung von Ameisensäure in gealterten Luftmassen ist. Die weiteren Plots in Abbildung 5.15 zeigen auch für die beiden anderen Peaks E2-P1 und E2-P2 keine signifikante Korrelation von Ameisensäure und Schwefeldioxid (Pr = 0.5, schwarz, bzw. Pr = 0.3, blau). Dennoch wurde die Emissionsfahne von London in beiden Messabschnitten (E1 und E2) durchgeflogen, was durch den PMCH-Tracer angezeigt wird. Generell sind die SO₂-Konzentrationen im Abwind von London auf einem niedrigen Level, verglichen mit den Mischungsverhältnissen in der BeNeRuhr-Region oder der Po-Ebene (Abschnitt 5.2.2.1). Dies ist durchaus plausibel, da auch im E-PRTR Kataster (2017) innerhalb der Stadtgrenze und auch im Großraum Londons keine, bzw. wenige starke SO₂-Quellen (>0.15kt a⁻¹) verzeichnet sind.

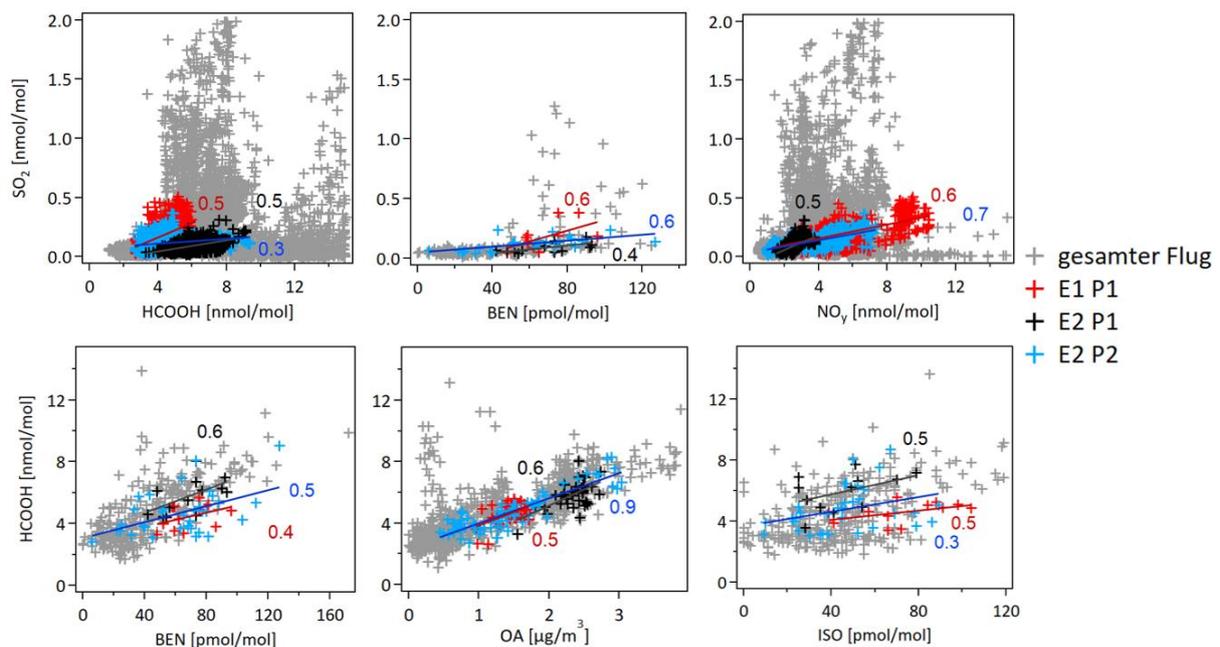


Abbildung 5.19: Korrelationsplots von SO₂ gegen HCOOH, Benzol (BEN) und NO_y sowie von HCOOH gegen Benzol, organisches Aerosol (OA) und Isopren (ISO). Die drei farblich unterschiedenen Peaks (E1 P1, E2 P1 und E2 P2) sind im Text erläutert. Die im Plot angegebenen Zahlen geben den jeweiligen Pearson-Korrelationskoeffizienten (Pr) wieder, gerundet auf eine Nachkommastelle. Die zeitliche Auflösung der VOC-Daten (BEN, ISO) beträgt 2 min und die der Aerosol-Daten 30 s, weshalb die CIMS-Daten jeweils auf diese Zeitschritte gemittelt wurden.

Direkt im Anschluss an die E2-Messung (11:50 – 12:05 UTC), was in Abbildung 5.17b der Kurve an der nördlichsten Ecke entspricht, wurden hohe SO₂-Konzentrationen registriert. Diese fallen wieder abrupt mit der Änderung des Fluglevels ab, wenn HALO vermutlich die Emissionsfahne verlässt. Dieser starke Peak von SO₂ ist bei den anderen Spurengasen in Abbildung 5.18 nicht zu sehen. HALO befand sich in diesem Bereich in niedriger Höhe (0.7 km) über einem Areal mit vielen Bohrplattformen (Abbildung 5.17). Vermutlich wurden SO₂-Emissionen aus der Öl- und Gasförderung gemessen. Anhand berechneter HYSPLIT-Rückwärtstrajektorien würden auch die industriellen Gebiete nördlich des Großraums London als mögliche Quellen in Frage kommen, jedoch deutet die Struktur der Peaks (scharf, schmal) auf jüngere Emissionen und somit die Bohrinseln hin.

In der Emissionsfahne des BeNeRuhr-Gebiets folgen sowohl die SO_2 - als auch die CO-Konzentrationen dem Verlauf der CO_{HYS} -Simulation. Für HCOOH wurden hier generell hohe Mischungsverhältnisse gemessen, einzelne Plumes können jedoch nicht ausgemacht werden. Die Peaks zu Beginn von E3 lassen sich auf individuelle Quellen zurückführen. So stammen die Erhöhungen in den SO_2 - ($\sim 6.5 \text{ nmol mol}^{-1}$) und CO-Messwerten ($\sim 500 \text{ nmol mol}^{-1}$), die gegen 12:50 UTC über Belgien aufgenommen wurden, vermutlich von einer Eisen- und Stahlproduktionsstätte nahe Gent, die jährlich rund 6 kt SO_2 und 94 kt CO ausstößt (E-PRTR, 2017). Die große Erhöhung gegen 13:05 UTC geht auf eine Ansammlung verschiedener Industrien (Metall, Mineral, Chemie) im Nordosten Brüssels (südwestlich des Flugweges) zurück, die laut E-PRTR (2017) gemeinsam jährlich rund 3.6 kt SO_2 emittieren. Diese Agglomeration verschiedener kleinerer Emittierer führt zu einem breiten SO_2 -Peak mit einer maximalen SO_2 -Konzentration von $2.5 \text{ nmol mol}^{-1}$. Die Peaks am Ende des markierten Bereichs (E3) beim Shuttle (S2) über dem Ruhrgebiet auf unterschiedlichen Höhenlevels (1 und 1.6 km) gehören zu demselben Plume und lassen sich auf dieselbe Quelle zurückführen. Im Nordwesten (passend zur gedrehten Windrichtung) der auf dem Flugweg detektierten Peaks von $190 \text{ nmol mol}^{-1}$ CO und 3.5 bzw. $3.1 \text{ nmol mol}^{-1}$ SO_2 liegen mehrere Kraftwerke, die jährlich insgesamt ca. 20 kt SO_2 und 12.5 kt CO ausstoßen.

Zusammenfassung des Abschnitts: Die Schadstofffahne von London mit erhöhten HCOOH- und SO_2 -Konzentrationen konnte erfolgreich vermessen werden. Im Vergleich zu den Messungen in der Po-Ebene und bei Rom sind die beobachteten Konzentrationen von Schwefeldioxid und Ameisensäure im London-Plume niedriger, was teilweise auch an der weiteren Entfernung zur Quelle bei den Messungen liegen kann. In der BeNeRuhr-Region lassen sich die erhöhten SO_2 -Signale auf individuelle Emissionsquellen zurückführen. Die HCOOH-Messwerte sind dagegen über den gesamten BeNeRuhr-Messbereich erhöht und weisen nur kleinere Peaks auf, die expliziten Quellen zugeordnet werden können. Die generell hohen HCOOH-Werte deuten auf eine sekundäre Bildung von HCOOH aus Vorläufern hin, die nicht von den anthropogenen Quellen in den Städten kommen, z.B. biogene Emissionen. Darauf wird in Kapitel 5.2.4 näher eingegangen.

5.2.2.3 Messungen in den Emissionsfahnen eines großen Waldbrandes und des Ätna

Neben den MPC-Emissionsfahnen konnten während der EMeRGe-Europa Kampagne auch weitere interessante Emissionsfahnen anderer Quellen ungeplant vermessen werden. In diesem Abschnitt werden Messungen im Abwind eines großen Waldbrandes nahe Marseille am 24. Juli 2017 (E_EU_F#7) sowie in der Emissionsfahne des Ätna (20. Juli, E_EU_F#6), dem höchsten aktiven Vulkan Europas, vorgestellt.

Wie bereits in Kapitel 5.2.2 angesprochen, war der Sommer 2017 in Südwest-Europa geprägt von hohen Temperaturen und trockenen Böden, wodurch außergewöhnlich viele Waldbrände zu verzeichnen waren (Abbildung 5.11). Beim Messflug am 24. Juli wurden die Emissionsfahnen von Barcelona und Marseille vermessen. Dabei passierte HALO zwischen seinem Startpunkt in Oberpfaffenhofen und dem Ziel an der spanischen Ostküste zwei Mal die Südküste Frankreichs. Beim Hinflug erfolgte gegen 12 UTC ein Shuttle zur Vermessung der Abwindfahne von Marseille. Dabei wurden Erhöhungen der SO_2 -Konzentrationen im untersten

Level von Emissionen aus Marseille (nicht abgebildet) und im oberen Level bei etwa $\sim 43^\circ$ Nord und 7° Ost erhöhte HCOOH-Konzentrationen detektiert (Abbildung 5.20c).

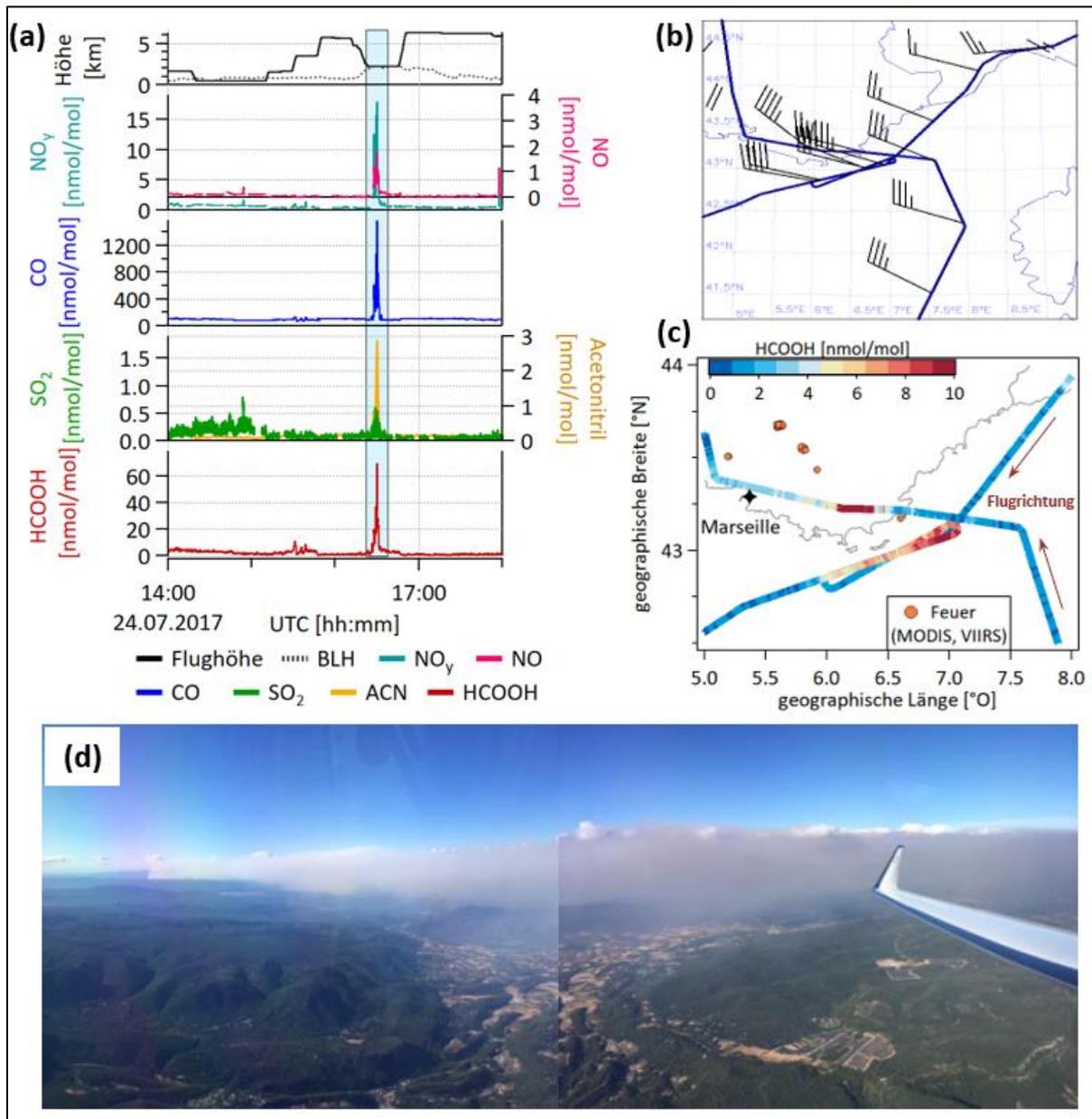


Abbildung 5.20: Zeitreihen von HCOOH, SO_2 , Acetonitril (ACN), CO, NO_y , NO, Flughöhe und Grenzschichthöhe (BLH) (a). Flugweg mit der auf HALO gemessenen Windgeschwindigkeit und Windrichtung (b) sowie der gemessenen HCOOH-Konzentrationen und den am 24.07.2017 durch MODIS und VIIRS detektierten Bränden (c) (<https://firms2.modaps.eosdis.nasa.gov/download/>, letzter Zugriff 21.03.2021). Foto des BB-Plumes (d) (aufgenommen von E. Förster auf HALO).

Auf dem Rückweg nach Oberpfaffenhofen sah man eine deutliche Rauchfahne des Waldbrandes bei Marseille aus einer Entfernung von etwa 70 km und in einer Flughöhe von ~ 2.2 km (Abbildung 5.20d). Beim Durchflug der Waldbrandfahne über eine Zeitspanne von 7 Minuten, was einer Strecke von etwa 35 km entspricht, sind sehr starke Erhöhungen der gemessenen Spurengaskonzentrationen zu sehen (Abbildung 5.20a). Laut dem *Forest Fires in Europe, Middle East and North Africa 2017 Report* der Europäischen Union (San-Miguel-Ayanz et al., 2018) war dieser Waldbrand einer der sechs schwerwiegendsten Brände

Frankreichs im Jahr 2017, bei welchem mehr als 1100 ha Waldfläche verbrannt sind. Die Schwierigkeit das Feuer unter Kontrolle zu bekommen war unter anderem dadurch bedingt, dass starke Winde von bis zu 80 m s^{-1} vorherrschten (www1.wetter3.de). Bei den Spurengasen HCOOH und SO_2 , spielt die Verbrennung von Biomasse als direkte Emissionsquelle nur eine untergeordnete Rolle (vgl. Kapitel 3). SO_2 zeigt auch im Vergleich zu den anderen Gasen beim Durchflug des Waldbrand-Plumes nur einen geringen Anstieg von $0.6 \text{ nmol mol}^{-1}$. Dem gegenüber wurden in MPC-Plumes Schwefeldioxidkonzentrationen von bis zu 7 nmol mol^{-1} gemessen (Tabelle 5.3). Anders verhält es sich bei der Ameisensäure. Hier wurden im Waldbrand-Plume extrem hohe Werte gemessen (bis zu 70 nmol mol^{-1}). Dies sind deutlich höhere HCOOH-Werte als die beobachteten Konzentrationen in den urbanen Emissionsfahnen mit maximalen Mischungsverhältnissen von $\sim 30 \text{ nmol mol}^{-1}$. Die hohen HCOOH-Werte in der Waldbrandfahne ergeben sich wahrscheinlich durch eine sekundäre Bildung von HCOOH aus den Isopren-Emissionen des Feuers. Eine sekundäre HCOOH-Produktionsrate wird in Kapitel 5.2.4 abgeschätzt.

In Abschnitt 5.2.2.1 ist der Flug vom 20. Juli (E_EU_F#6) bereits ausführlich beschrieben. Jedoch gibt es in Abbildung 5.13b und Abbildung 5.14a (bei ca. 13 UTC) eine Erhöhung in den SO_2 -Messwerten, die noch nicht näher erläutert wurde. Dieser Peak ist in keinem der anderen betrachteten Spurengase (HCOOH, CO, CH_4 , CO_2 , NO, NO_y , ACN, ISO, BEN) zu sehen.

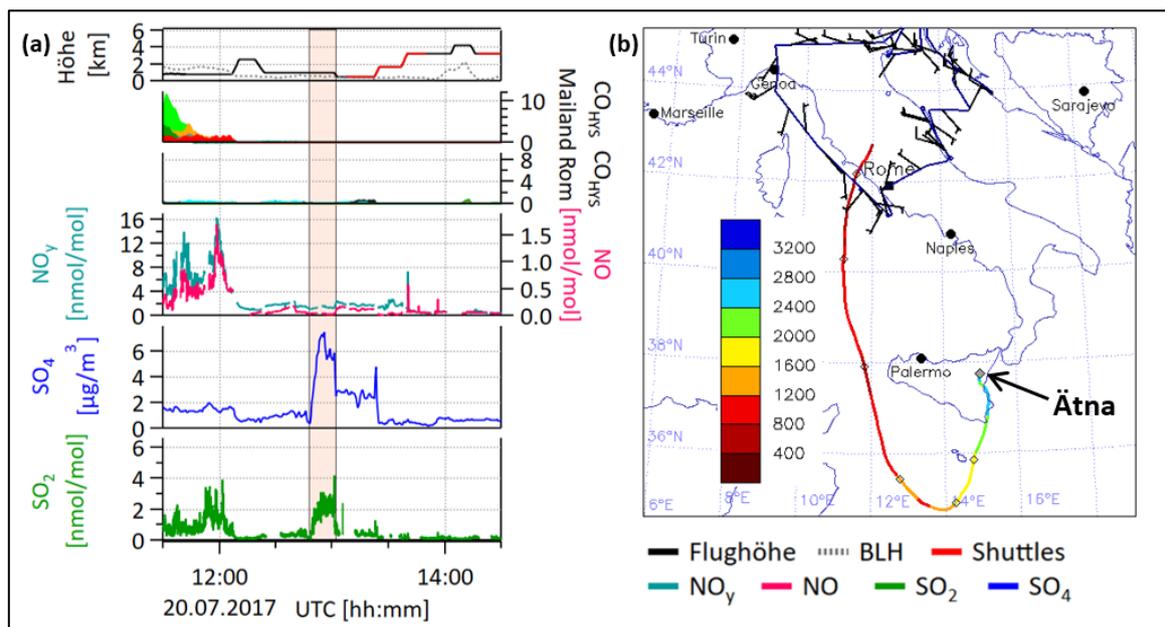


Abbildung 5.21: (a) Zeitreihen von SO_2 und SO_4 (Sulfat-Aerosol). Die detektierte Ätna-Emissionsfahne ist rot hinterlegt. Weiter sind exemplarisch NO, NO_y und HYSPLIT Tagged-Plume-Simulationen (CO_{HYS}) aufgetragen, die keine erhöhten Messwerte zeigen. Zur Orientierung sind Flughöhe und Grenzschichthöhe (BLH) angegeben. (b) HYSPLIT-Vorwärtstrajektorie ausgehend vom Gipfel des Ätna (3323 m , 37.75°N , 14.99°O) über 80 Stunden gerechnet. Kleine Markierungen auf der Trajektorie stellen 12 h Zeitschritte dar. Die Farbskalierung entspricht der Höhe über Meereshöhe. In der oberen Hälfte der Abbildung (b) ist der Flugweg von HALO in schwarz sowie die gemessene Windgeschwindigkeit und -richtung entlang des Flugweges angegeben.

Alleine das Sulfat-Aerosol und Schwefeldioxid zeigen eine Erhöhung der Konzentrationen (Abbildung 5.21 und Abbildung 5.13b). Da auch kein erhöhtes NO und NO_y gemessen wurde, lässt sich ein Schiffsplume als Quelle ausschließen. Außerdem spricht die Breite der

detektierten Emissionsfahne ebenfalls gegen Schiffsabgase. Demnach kam die Vermutung auf, dass diese Signatur durch SO_2 -Emissionen des Ätna verursacht sein könnte. Der Ätna gehört weltweit zu den drei Vulkanen mit dem höchsten kontinuierlichen Ausgasen von SO_2 in nicht-eruptiven Phasen. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde mit HYSPLIT eine Vorwärts-Trajektorien-Rechnung durchgeführt, mit dem Krater des Ätna als Ursprung (Abbildung 5.21b). Die am 17.7. um 14:30 UTC gestarteten Trajektorien treffen den HALO-Flugweg nach fast 3 Tagen an exakt der Stelle und zu der Zeit, zu welcher in Abbildung 5.13b die erhöhten SO_2 Werte gemessen wurden. Auch in der MECO(n) Simulation ist eine SO_2 -Erhöhung zu erkennen (Abbildung 5.33), zwar etwas später als in den Messdaten, aber vermutlich auch auf die Ätna-Emissionen zurückzuführen.

5.2.3 Fallbeispiele EMeRGe-Asien

Die EMeRGe-Asien Kampagne fand im Frühjahr 2018, vom 10. März bis 9. April, statt. Die großräumige Wetterlage im Winter und Frühjahr ist allgemein geprägt von häufigen Kaltfronten, die über den Norden Chinas süd-ostwärts ziehen (Bey et al., 2001). In der Folge werden die kontinentalen chinesischen Emissionen in diesem Zeitraum innerhalb der Grenzschicht bzw. in der unteren freien Troposphäre über das Ostchinesische Meer transportiert (z.B. Yang et al., 2016; Liu et al., 2003; Bey et al., 2001), wo sie während der EMeRGe-Asien Kampagne vermessen wurden (Abbildung 5.9). Aufgrund des Flugverbots für unser Forschungsflugzeug HALO im chinesischen Luftraum, konnten die chinesischen Emissionen ausschließlich über dem Ozean in gealterten Schadstofffahnen vermessen werden. Der Transportweg von Emissionen aus China über den Ozean wurde in einer Studie von Liu et al. (2003) mit Hilfe von Modellsimulationen von anthropogenem Kohlenstoffmonoxid (CO) für das Jahr 1996 untersucht und mit flugzeuggetragenen CO -Messungen verifiziert. Abbildung 5.22 zeigt den horizontalen Transport in der Grenzschicht und unteren freien Troposphäre in Höhen zwischen 1000 und 750 hPa für die Winter- (DJF) und Frühjahrsmonate (MAM). Auf Basis dieser und anderer früherer Arbeiten wurde für die EMeRGe-Kampagne März/April als Zeitraum und Taiwan als Basis für den HALO-Einsatz ausgewählt.

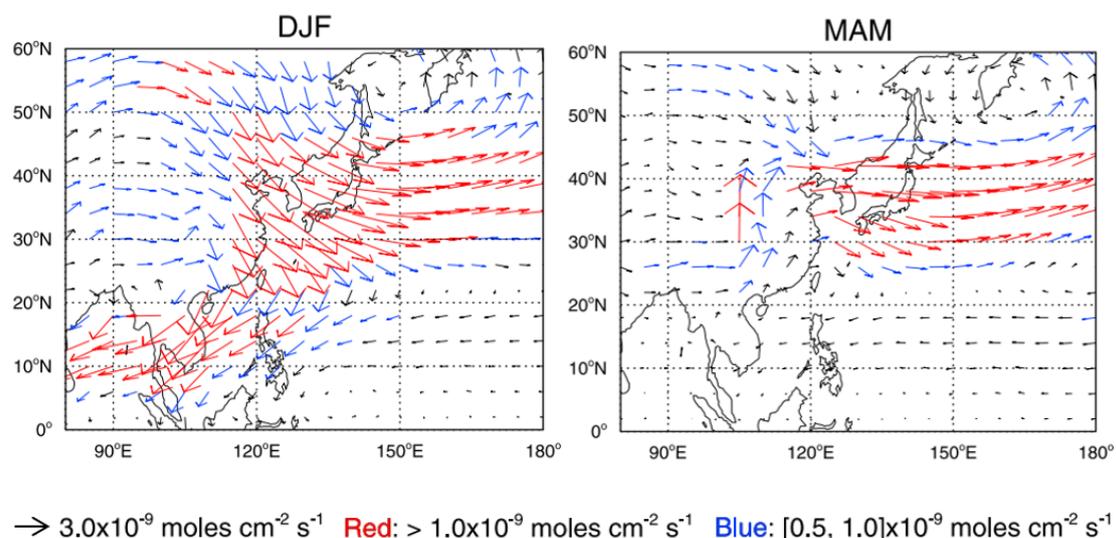


Abbildung 5.22: Mittlerer jahreszeitlicher horizontaler Fluss von anthropogenem CO in Asien für das Jahr 1996. Dargestellt sind die Werte für die Höhe zwischen 1000 und 750 hPa (adaptiert von Liu et al., 2003).

Eine Übersicht über ausgewählte EMeRGe-Asien-Flüge, deren jeweilige Zielregion und das zugehörige Alter der vermessenen Luftmassen ist in Tabelle 5.4 aufgelistet. Darin sind außerdem die maximal gemessenen Mischungsverhältnisse von Ameisensäure und Schwefeldioxid angegeben, sowohl als 90 Sekunden-Mittelwert als auch in der maximalen Zeitauflösung (~ 1 s) des Massenspektrometers. Das Alter der sondierten Luftmassen wurde über die PFC-Tracer-Freisetzung (vgl. Kapitel 5.2.1) und das HYSPLIT Trajektorien Modell (vgl. Kapitel 4.2.1) bestimmt. Des Weiteren wurden zur Analyse die ebenfalls während des Fluges aufgenommenen VOC-Daten des HKMS-Instruments herangezogen (E. Förster, KIT). In Kapitel 5.2.2 wird eine Erläuterung der Charakterisierung von Luftmassen mittels VOC-Tracern (VOC-Tagging) gegeben.

Tabelle 5.4: Übersicht über ausgewählte EMeRGe-Asien Zielregionen. Aufgelistet sind das ungefähre Alter der Luftmasse, das jeweilige maximale Mischungsverhältnis (90 s und 1 s Werte) für Ameisensäure (HCOOH) und Schwefeldioxid (SO₂) sowie eine Bestimmung der Art der Luftmasse über VOC-Tagging: AP = anthropogen (Benzol), BB = biomass burning (Acetonitril), BIO = biogen (Isopren). Für eine Erklärung zum VOC-Tagging siehe Kapitel 5.2.2.

Zielregion	Alter der Luftmasse [h]	max. Mischungsverhältnis [nmol/mol]		VOC-Tagging		
		HCOOH	SO ₂	AP	BB	BIO
Manila (20.3.18)	19 – 22	8.2 (14.7)	1.9 (4)	X	(X)	
China YRD (20.3.18)	24 – 28	4.4 (10.6)	0.4 (0.8)	X	X	
China (26.3.18)	70 – 90	9.4 (30.8)	4.2 (16.9)	X	(X)	(X)
Manila (28.3.18)	14 – 16	7.4 (32.9)	1 (6.3)	X	X	
China PRD (28.3.18)	45 – 55	12.2 (34)	1 (13)	X	(X)	

5.2.3.1 Manila

Manila, die Hauptstadt der Philippinen, gehört mit rund 13.5 Millionen Einwohnern (Angabe für 2018 für die gesamte Metropolregion) zu den größten (Platz 17, UN, 2018b) und am dichtesten besiedelten Städten weltweit. Die besondere Topographie hat einen großen Einfluss auf die Verteilung von Schadstoffen. Manila liegt am südlichen Ende einer Ebene, die im Osten und Westen durch Bergketten (bis zu 2800 m Höhe) begrenzt ist (Topographische Karte in Abbildung 5.23), was niedrige Windgeschwindigkeiten in der Ebene bedingt und eine lokale Schadstoffakkumulation begünstigt. Manila selbst ist von der Manilabucht im Westen und dem Laguna de Bay, dem größten See der Philippinen, im Osten eingeschlossen. Das Flachland nördlich von Manila beheimatet das Hauptstraßennetz, wo eine Vielzahl an veralteten Kraftfahrzeugen verkehrt sowie der Großteil der Industrie und Bevölkerung angesiedelt ist (Stahl et al., 2020; Alas et al., 2018). Manila hat mit sehr hohen Emissionen und folglich schlechter Luftqualität zu kämpfen, da bis heute wenige Restriktionen bzgl. Schadstoffemissionen existieren. Das spiegelt sich in den SO₂-Werten des EDGAR-

Emissionsinventars für das Jahr 2015 wider, die in Abbildung 5.23 abgebildet sind. Die Metropolregion Manila sowie das Flachland im Norden und die ebene Region südlich des MPCs sind gekennzeichnet durch erhöhte SO₂-Emissionen. Laut dem Statusreport zur nationalen Luftqualität (DENR, 2020) stammen nur noch rund 10% der SO₂-Emissionen aus dem Verkehrs- und Transportsektor und der Hauptanteil (88%) wird durch Industrie- und Energieproduktionsprozesse sowie häusliche Prozesse verursacht.

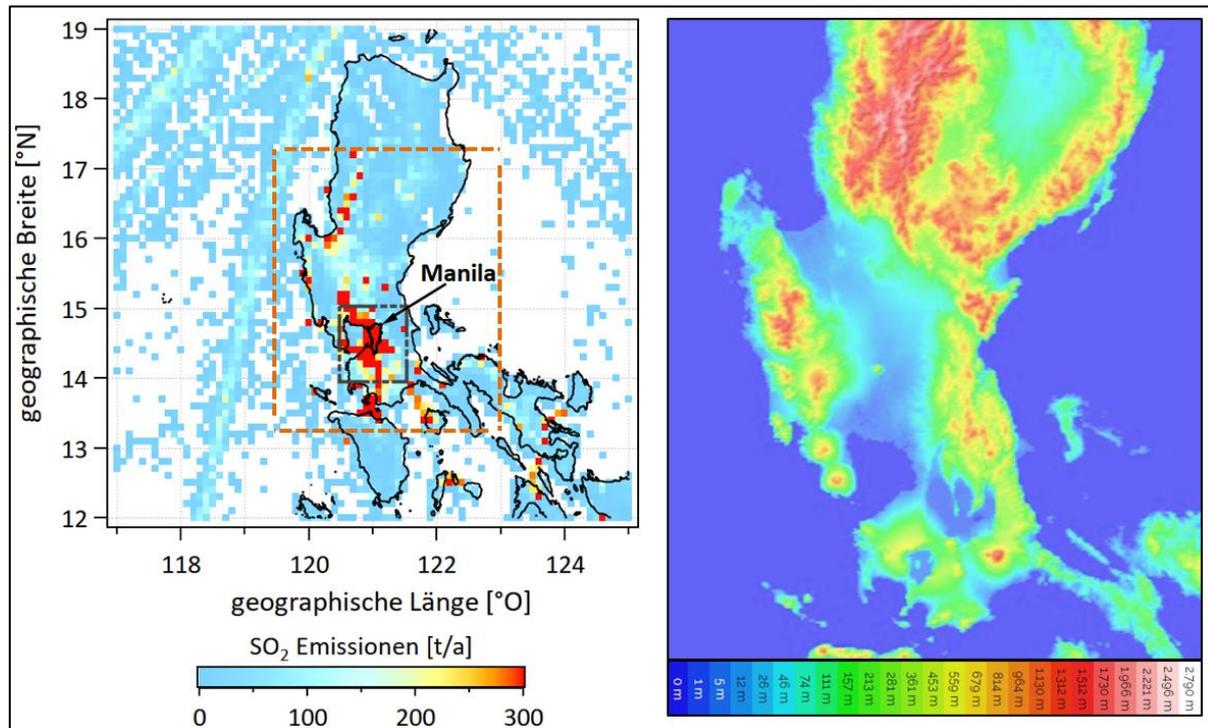


Abbildung 5.23: SO₂-Emissionen aus EDGAR v5.0 in Tonnen pro Jahr für das Jahr 2015 farbkodiert (links). Die Metropolregion Manila wird durch die schwarze Linie markiert. Die Quellregion der HYSPLIT Tagged-Plume-Simulation (CO_{HYS}) für den Großraum Manila liegt innerhalb des grauen Rechtecks. Die topographische Karte rechts entspricht dem mit dem orangefarbenen Rechteck markierten Ausschnitt im linken Bild (Topographische Daten von Yamazaki et al., 2017).

Am 20. März 2018 wurde die Emissionsfahne von Manila während des sechsten HALO-Messfluges in Asien (E_AS_F#6) vermessen. Der Flugweg mit den gemessenen Mischungsverhältnissen von HCOOH (a) und SO₂ (b) ist in Abbildung 5.24 dargestellt. Die Messstrecken in der Emissionsfahne westlich von Manila sind an den erhöhten Messwerten erkennbar. HALO sank vor dem Erreichen Manilas auf ca. 2.6 km Höhe ab und überquerte die Hauptstadt gegen 01 UTC (09 Uhr Ortszeit). Anschließend folgte das erste Shuttle (S1) im Osten der Insel, auf der Luv-Seite des MPCs, in 1.6 und 2 km Höhe. Dabei wurde der gleiche Abschnitt in zwei unterschiedlichen Höhen geflogen, weshalb in Abbildung 5.24 nur die zuletzt geflogenen Höhe (2 km) zu sehen ist. Die Emissionsfahne Manilas wurde von 02:35 UTC bis 03:45 UTC in drei verschiedenen Höhen (ca. 1.7, 1.5 und 1.3 km) während des zweiten Shuttles (S2) vermessen. In Abbildung 5.25a sind die Zeitreihen verschiedener Messgrößen gezeigt, die während des Fluges auf HALO aufgenommen wurden, und die Grenzschichthöhe (BLH), die aus ECMWF-Daten extrahiert wurde, sowie die HYSPLIT Tagged-Plume-Simulationen (CO_{HYS}).

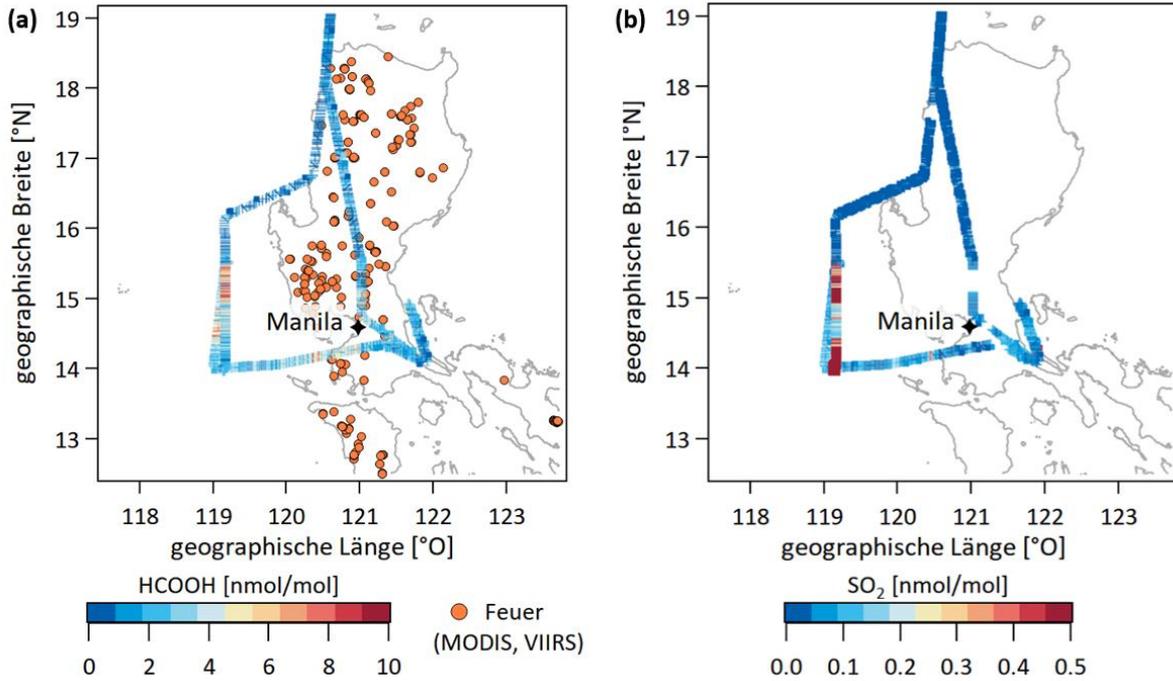


Abbildung 5.24: Gemessene HCOOH-Konzentrationen und detektierte Brände (a) (MODIS & VIIRS, <https://firms2.modaps.eosdis.nasa.gov/download/>, letzter Zugriff 21.03.2021) sowie gemessene SO₂-Konzentrationen auf dem HALO-Flugweg (b).

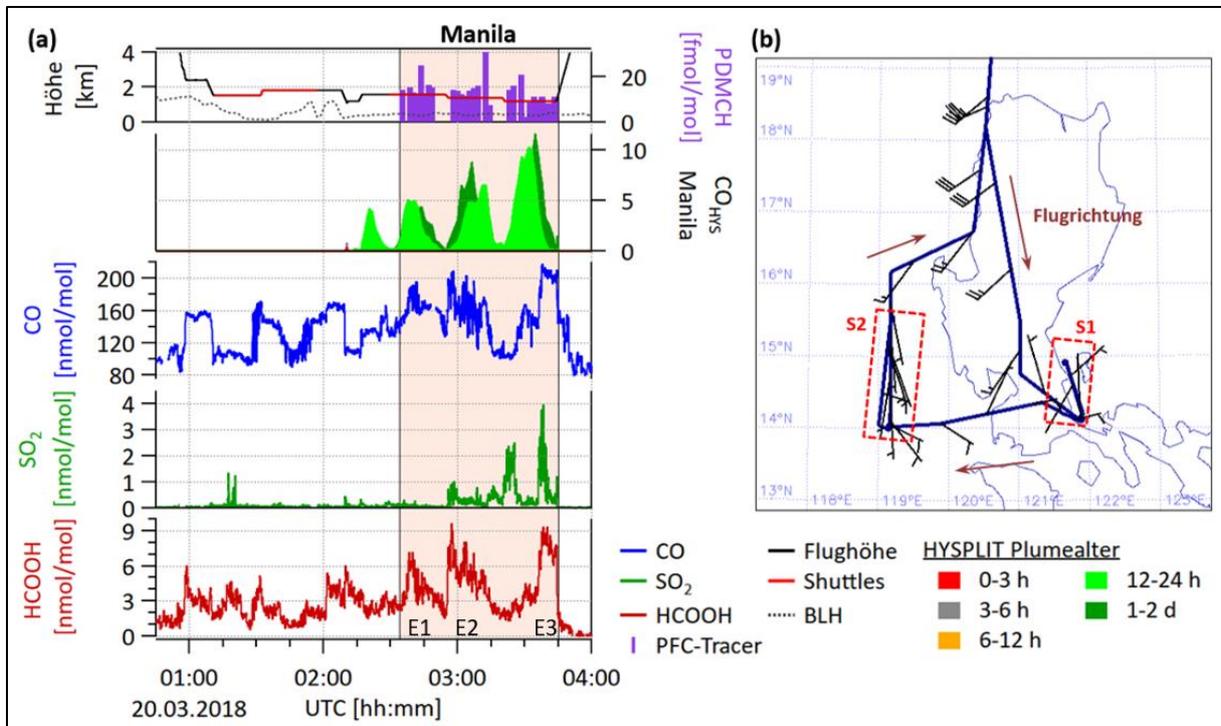


Abbildung 5.25: Zeitreihen der auf HALO gemessenen Parameter HCOOH, SO₂, CO, HYSPLIT Tagged-Plume-Simulationen (CO_{HYS} Manila), PDMCH-Tracer, Flughöhe und der aus ECMWF-Daten extrahierten Grenzschichthöhe (BLH) in der Emissionsfahne Manilas (rot hinterlegt) (a). Flugweg mit der auf HALO gemessenen Windgeschwindigkeit und Windrichtung sowie Messgebiete mit den Shuttles (S1 und S2) (b).

Zu dem Messflug wurde auch ein PFC-Tracer-Experiment (H. Schlager, DLR-IPA) durchgeführt. Hierzu wurde am Tag vor dem geplanten Messflug (19. März) von 05:05 UTC – 06:11 UTC eine kleine Menge (5.6 kg) eines PDMCH-Tracers (vgl. Kapitel 5.2.1) im Zentrum von Manila auf dem Dach (210 m Höhe) des One Corporate Centers (14.58°N, 121.06°O) freigesetzt. Dieser Tracer vermischte sich in der Folge mit den Emissionen der Stadt und wurde über einen Zeitraum von fast 24 Stunden mit der Emissionsfahne nach Westen transportiert, bevor er am Folgetag beim HALO-Flug detektiert wurde (oberste Zeitreihe in Abbildung 5.25). Wie in Abschnitt 5.2.2.2 beschrieben, repräsentiert ein solcher Tracer natürlich nicht die gesamte Emissionsfahne einer Stadt, da er schließlich nur an einem Punkt freigesetzt wurde. Der Flugabschnitt im Abwind Manilas ist in Abbildung 5.25a mit einer farbigen Markierung hinterlegt. Außerdem sind die auf HALO gemessene Windgeschwindigkeit und -richtung abgebildet sowie die durchgeführten Shuttles (S1 und S2) markiert (Abbildung 5.25b).

Für die Beschreibung der Messergebnisse werden die Zeitabschnitte mit erhöhten Mischungsverhältnissen im zweiten Shuttle mit E1 bis E3 benannt und wie folgt definiert: Von 02:35 UTC bis 02:45 UTC erfolgte die erste Vermessung (E1) der Manila-Emissionsfahne auf dem obersten Level (~1.7 km) des zweiten Shuttles (S2). E2 schließt direkt mit Beginn des mittleren Levels an (02:55 – 03:15 UTC, 1.5 km Höhe). Am Ende des niedrigsten Levels von S2 (1.3 km) wurde E3 detektiert (03:35 – 03:45 UTC). Dabei lässt sich mit abnehmender Flughöhe eine Zunahme bei den gemessenen Spurengaskonzentrationen feststellen. Direkt zu Beginn (03:20 – 03:25 UTC) des untersten Levels, an der südwestlichsten Ecke des Flugweges, ist zwischen E2 und E3 eine Erhöhung im Schwefeldioxid zu sehen, die bei keinem der anderen Spurengase beobachtet wurde. Ausschließlich in der Sulfat-Aerosol-Konzentration ist ebenfalls ein Peak zu sehen. Ähnlich wie in Abschnitt 5.2.2.3 beschrieben, könnte auch dieser Peak auf vulkanische Aktivität zurückzuführen sein, denn am 18. März 2018 kam es zum Ausbruch des Mayon (PhiVolcs, 2021), einem Vulkan der sich etwa 330 km südöstlich von Manila befindet. Die restlichen lokalen Maxima auf allen drei Fluglevels (zunehmend mit abnehmender Flughöhe) sind gemäß der simulierten CO_{HYS} -Werte auf die Emissionsfahne von Manila zurückzuführen, mit einem berechneten Alter der vermessenen Luftmasse von 12 bis 48 Stunden. In E1 und E2 erreichen die Mischungsverhältnisse aller gezeigten Spurengase ihr Maximum zu Beginn des jeweiligen Fluglevels. Bezüglich E3 ist in allen Spurengasen die größte Erhöhung in den Konzentrationen am Ende des letzten Fluglevels zu beobachten. In E2 zeigen die Spurengase ihr Maximum etwa 8 Minuten bevor für CO_{HYS} eine Erhöhung simuliert wird, in E3 hingegen 5 min später. Das unterstützt die Annahme, dass E2 und E3 zur gleichen Luftmasse auf unterschiedlichen Höhen gehören, da die maximalen Werte durch HYSPLIT zweimal weiter südlich berechnet werden und in den Messungen beide Male etwas weiter nördlich in den übereinanderliegenden Fluglevels detektiert wurden. Auch der am Vortag in Manila freigesetzte PFC-Tracer wurde auf allen drei Fluglevels während des zweiten Shuttles in den Plumes (E1, E2 und E3) wiedergefunden. Er zeigt sein jeweiliges Maximum jedoch antikorreliert zu den Maxima der Spurengase und sein durchschnittliches Mischungsverhältnis pro Fluglevel sinkt mit abnehmender Höhe (15.6, 13.9, 8.2 fmol mol^{-1}). Da es sich bei dem verwendeten PFC-Tracer um einen chemisch inerten Stoff handelt, kann man argumentieren, dass ein niedrigeres Mischungsverhältnis in Zusammenhang mit einer Verdünnung durch eine andere Luftmasse, als der aus dem Manila-Plume herrühren muss. Hierbei könnte es sich um die Einmischung von Luft aus dem Flachland im Norden Manilas handeln, die in der Folge im

nördlichen Teil des zweiten Shuttles auf den unteren beiden Fluglevels vermessen wurde. Für diese These spricht, dass die Spurengase in diesen vermischten Luftmassen höhere Konzentrationen anzeigen, als im reinen Manila Plume, da sich die Emissionen aus zwei großflächigen Quellen summieren. Da in der Ebene kein PFC-Tracer freigesetzt wurde, führt die Vermischung mit dieser Luftmasse zu einer Verdünnung des Tracers.

Zusammenfassung des Abschnitts: Die Emissionsfahne von Manila konnte nach einer Transportzeit von fast 24 Stunden erfolgreich vermessen werden. Das zeigen die beobachteten Konzentrationserhöhungen bei den Spurengasmessungen, HYSPLIT-Trajektorien- und Dispersionsrechnungen sowie auch zweifelsfrei die Messungen des im Stadtzentrum von Manila freigesetzten PFC-Tracers. Die gemessenen HCOOH-Konzentrationen und auch die beobachteten HCOOH/CO-Verhältnisse sind jedoch deutlich niedriger als bei den in Europa vermessenen Abgasfahnen. Darauf wird in Kapitel 5.2.4 näher eingegangen. Die beobachteten Korrelationen zwischen HCOOH, SO₂ und den gemessenen Aerosoleigenschaften in der Manila-Schadstofffahne werden in Kapitel 5.2.6 diskutiert.

5.2.3.2 China

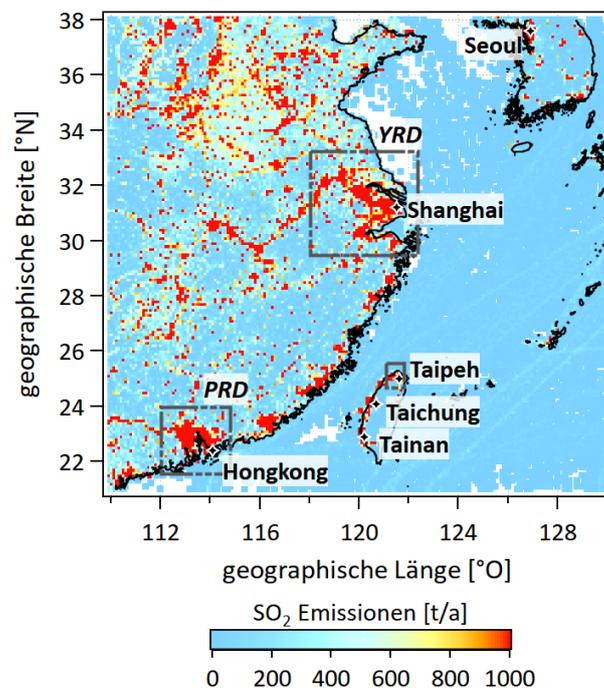


Abbildung 5.26: Farbkodierte EDGAR v5.0 SO₂-Emissionen in Tonnen pro Jahr für das Jahr 2015. Die Quellregionen der HYSPLIT Tagged-Plume-Simulationen (CO_{HYS}) für Taipeh, den Großraum des Pearl-Flussdeltas (PRD) und des Jangtse-Flussdeltas (YRD) liegen jeweils innerhalb der grauen Rechtecke.

Sieben der zehn Megacities, deren Bevölkerung im Zeitraum von 1990 bis 2018 am schnellsten gewachsen ist, befinden sich im Osten Chinas (UN, 2019b). Mit Shanghai ist auch die größte Megacity Chinas und das global drittgrößte urbane Ballungszentrum an der Ostküste Chinas angesiedelt (UN, 2019b). Entlang dieser Küste ist die höchste Bevölkerungsdichte des gesamten Landes vorzufinden. Diese enorme Populationsdichte und das stete Wachstum bringen erhöhten Schadstoffausstoß durch die erforderliche Energieproduktion, wirtschaftliche und industrielle Aktivität sowie das hohe Verkehrsaufkommen mit sich. Die SO₂-Emissionen für das Jahr 2015 aus dem EDGAR-Emissionsinventar sind in Abbildung 5.26 dargestellt und

spiegeln den erhöhten Schwefeldioxideintrag in die Atmosphäre aus den Agglomerationen im Osten Chinas wider. Besonders das Pearl-Flussdelta (PRD) an der südlichen Ostküste bei Hongkong und das Jangtse-Flussdelta (YRD) bei Shanghai stechen durch auffallend hohe Emissionen hervor. Dies sind sogenannte Megacity-Cluster. Der PRD-Cluster umfasst 11 Großstädte mit insgesamt 118 Mio. Einwohner, der YRD-Cluster 26 Großstädte mit 222 Mio. Einwohner. Der größte Anteil der SO_2 -Emissionen in China entsteht durch Kohleverbrennung, in erster Linie in Kohlekraftwerken (Kurokawa und Ohara, 2020). Jedoch sinken die SO_2 -Konzentrationen in der Atmosphäre aufgrund der Einführung diverser Restriktionen und Auflagen (schwefelarme Kraftstoffe, Rauchgasentschwefelung, etc.) seit dem Jahr 2006 langsam, aber kontinuierlich (z.B. Kurokawa und Ohara, 2020; McDuffie et al., 2020).

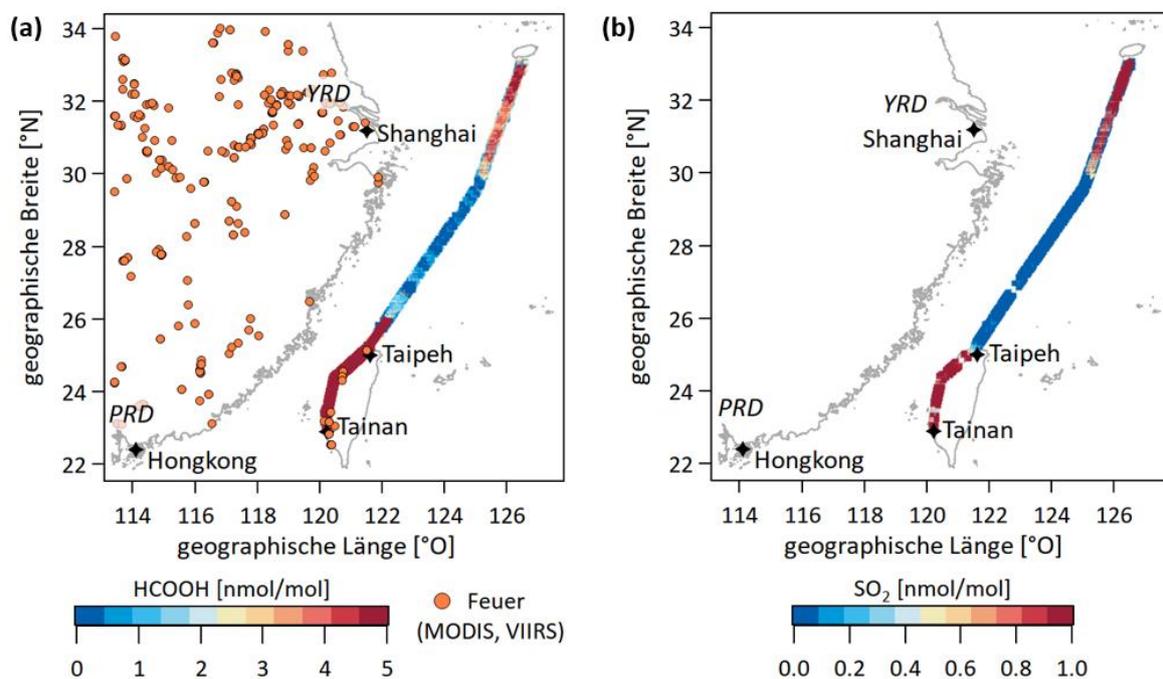


Abbildung 5.27: Gemessene HCOOH-Konzentrationen und detektierte Brände (a) (MODIS & VIIRS, <https://firms2.modaps.eosdis.nasa.gov/download/>, letzter Zugriff 21.03.2021) sowie gemessene SO_2 -Konzentrationen auf dem HALO-Flugweg (b).

Beim HALO-Messflug am 26. März 2018 (E_AS_F#9) wurden die aus China über das Ostchinesische Meer transportierten Emissionen vermessen. Dazu führte der HALO-Flugweg von Tainan in Richtung Nordosten entlang der chinesischen Küste. Am nördlichen Ende des Flugweges wurden zwei Shuttles (S1 und S2) in 300 bis 500 km Entfernung zur Küste durchgeführt, bevor HALO ab ca. 05:10 UTC auf selber Strecke den Rückweg nach Tainan antrat. Abbildung 5.27 zeigt die gemessenen HCOOH- und SO_2 -Konzentrationen entlang des Flugweges. Zusätzlich sind die am Flugtag mit den beiden satellitengetragenen Instrumenten VIIRS und MODIS detektierten Feuergebiete in Abbildung 5.27a angegeben. Da sich die Flugwege bei Hin- und Rückweg überlagern, ist jeweils allein der Abschnitt mit der höchsten Spurengaskonzentration abgebildet.

Im Gebiet des ersten Shuttles (S1, ca. 02:30 - 03:50 UTC) wurde in ~ 3 km Höhe, im Zeitintervall von 02:15 UTC bis 02:40 UTC, eine Schadstofffahne mit erhöhten HCOOH- und CO-Konzentrationen detektiert (Abbildung 5.28). Anhand von HYSPLIT Rückwärts-

trajektorien kann deren Ursprung der über 1300 km entfernten PRD-Region zugeordnet werden. Gemäß der Trajektorien-Rechnungen wurden die vermessenen Luftmassen innerhalb 80 bis 90 Stunden (vgl. CO_{HYS} PRD in Abbildung 5.28) in niedrigen Höhen (<3 km) zum Messort transportiert. Dann wechselte HALO auf ein niedrigeres Fluglevel (0.8 km) und flog von 03 UTC bis 03:30 UTC die gleiche Flugstrecke in entgegengesetzter Richtung (von Nord nach Süd) ab. Hierbei wurde unterhalb der PRD-Emissionsfahne, in 3 km Höhe, eine weitere verschmutzte Luftmasse mit erhöhten Spurengaskonzentrationen (HCOOH , SO_2 , CO) detektiert. Gemäß der CO_{HYS} -Simulation lässt sich diese Schadstofffahne auf das YRD-Quellgebiet zurückführen und weist ein Transportalter zwischen 90 und 120 Stunden auf. Auch auf dem niedrigsten Level (~ 0.3 km) von S1 wurden verschmutzte Luftmassen im Zeitintervall 03:30 UTC bis 03:50 UTC gefunden. Diese Luftmassen lassen sich ebenfalls dem YRD-Quellgebiet und auch Quellen in den etwas nördlicher und ein wenig weiter im Landesinneren gelegenen Provinzen Shandon, Hebei und Henan zuordnen, die ebenso hohe jährliche SO_2 -Emissionen aufweisen (Abbildung 5.26).

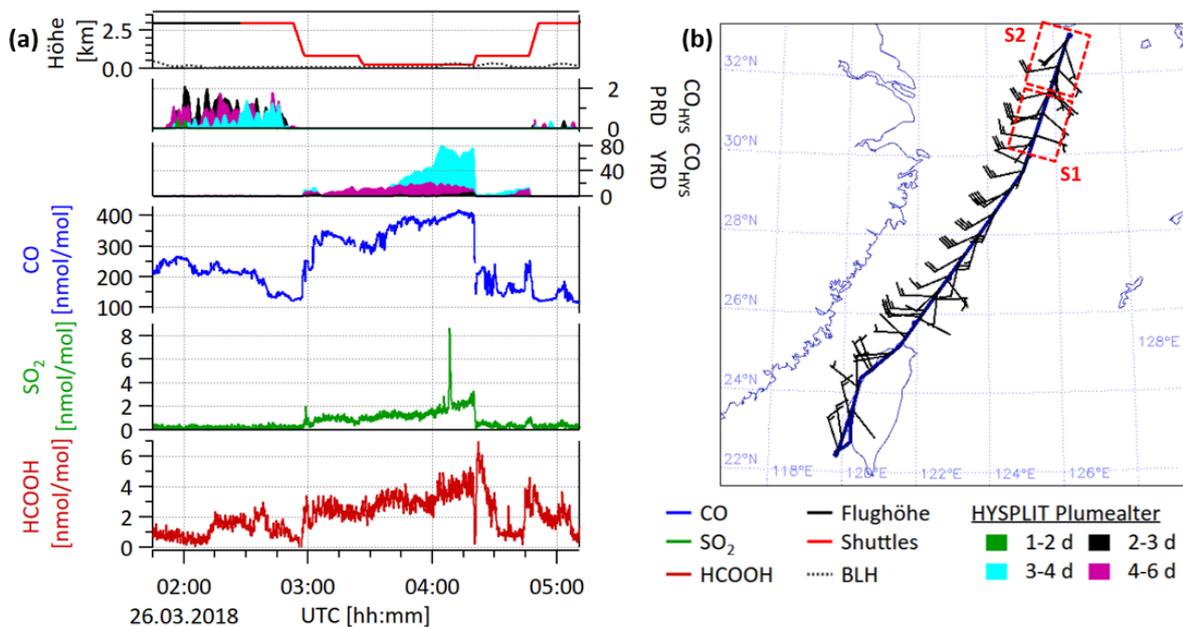


Abbildung 5.28: Zeitreihen der auf HALO gemessenen Parameter HCOOH , SO_2 , CO , HYSPLIT Tagged-Plume-Simulationen (CO_{HYS} PRD und YRD), Flughöhe und der aus ECMWF-Daten extrahierten Grenzschichthöhe (BLH) in den Emissionsfahnen Chinas (a). Flugweg mit der auf HALO gemessenen Windgeschwindigkeit und Windrichtung sowie Messgebiete mit den Shuttles (S1 und S2), rote Rechtecke (b).

Im Anschluss an S1 begann auf gleicher Flughöhe (~ 0.3 km), weiter nördlich, das zweite Shuttle mit dem untersten Fluglevel (03:50 – 04:20 UTC). Hier wurden in Richtung Norden stetig höhere Messwerte registriert, d.h. HALO bewegte sich in Richtung Zentrum einer Emissionsfahne. Durch Aufsteigen in das höhere Fluglevel verließ HALO das Zentrum dieser Schadstoffschicht. Auf dem zweiten Level von S2 (~ 0.8 km Höhe) flog HALO im Zeitintervall 04:20 UTC bis 04:50 UTC am Oberrand der Schadstofffahne, mit geringeren Spurengaskonzentrationen im Vergleich zum untersten Level, jedoch immer noch erhöhten Werten gegenüber Hintergrundbedingungen. HALO ist also von oben in die aus China transportierten Schadstoffschichten eingeflogen und hat sie in niedrigen Höhen über eine rund 400 km lange

horizontale Strecke in Nord-Süd- bzw. Süd-Nord-Richtung vermessen. Dabei waren zwei Schadstoffschichten unterschiedlicher Herkunft übereinander gelagert: die YRD-Emissionsfahne unterhalb 3 km Höhe und darüber die PRD-Emissionsfahne. Wahrscheinlich waren diese Schadstofffahnen in Nord-Süd-Richtung außerhalb der Messstrecke noch weiter ausgedehnt. Auf dem untersten Messlevel wurde auch kurzzeitig in der Emissionsfahne eines Schiffes gemessen, erkennbar an der Spitze in den SO₂-Messwerten bei 04:08 UTC. Das Schiff war an Bord von HALO auch sichtbar. In den beiden unteren Fluglevels (~0.3 und 0.8 km) in der Emissionsfahne des YRD korrelierte sowohl SO₂ (Pr = 0.8) als auch HCOOH (Pr = 0.7) mit CO, was auf Emissionen von Verbrennungsprozessen hinweist.

Zusammenfassung des Abschnitts: Über dem Ostchinesischen Meer, im Abstand von 300 km zur chinesischen Küste, konnten erfolgreich Messungen in den Emissionsfahnen des Pearl- (PRD) und des Jangtse-Flussdeltas (YRD) durchgeführt werden. Beide Regionen sind im EDGAR v5.0 Emissionsinventar (Abbildung 5.26) als großflächige Emissionsquellen zu erkennen, mit Emissionsraten, die zu den höchsten weltweit gehören. Ihre Emissionsfahnen erstrecken sich über mehrere hundert Kilometer in Nord-Süd-Richtung in der Grenzschicht und unteren freien Troposphäre. Die PRD-Schadstoffschicht wurde in einer Höhe von ~3 km oberhalb der Grenzschicht detektiert und die Schadstofffahne des YRD innerhalb der Grenzschicht in 0.3 und 0.8 km Höhe. In der Grenzschicht wurden die höchsten SO₂- und HCOOH-Konzentrationen im untersten Messlevel gefunden. Die Konzentrationsverhältnisse von HCOOH/CO liegen im Bereich 0.07 bis 0.08 und sind damit niedriger als bei den Messungen in den europäischen Schadstofffahnen. Dies wird im nachfolgenden Kapitel 5.2.4 im Detail diskutiert.

5.2.4 Sekundäre Bildung von HCOOH

Zur Analyse der sekundären Bildung von Ameisensäure in den Schadstofffahnen wurden Emissionsverhältnisse (ER (*emission ratio*)) von HCOOH zu CO berechnet. Dazu wurden von den Messungen in den Emissionsfahnen die Hintergrundwerte außerhalb der Fahnen subtrahiert und dann die entsprechenden Verhältnisse der Maximalwerte wie folgt gebildet:

$$ER = \frac{\Delta HCOOH}{\Delta CO} = \frac{(HCOOH_{Fahne} - HCOOH_{Hintergrund})}{(CO_{Fahne} - CO_{Hintergrund})} \quad (5.14)$$

Kohlenstoffmonoxid (CO) hat eine chemische Lebensdauer von mehreren Wochen bis zu Monaten und kann für die Zeitskalen, die hier betrachtet werden, als inerte Tracer zur Berücksichtigung der Verdünnung in den Emissionsfahnen verwendet werden (z.B. Streets et al., 2006).

Abbildung 5.29 zeigt die ermittelten Emissionsverhältnisse für die Messungen in den verschiedenen Schadstofffahnen in Europa und Asien als Funktion des Alters der Fahne (Plume). Das Plumealter wurde aus HYSPLIT-Dispersionsrechnungen für die CO-Emissionen in den entsprechenden Quellgebieten berechnet sowie anhand der PFC-Tracer-Experimente, wo vorhanden, ermittelt. Bei großen Emissionsgebieten ergibt sich ein entsprechend größerer Bereich für das Fahnenalter aufgrund etwas unterschiedlicher Transportwege. Mit zunehmendem Alter der während der EMERGe-Kampagnen vermessenen Schadstofffahnen urbaner Ballungsräume, wurden höhere Verhältnisse von Ameisensäure zu CO gemessen

(Abbildung 5.29). Dies ist ein Indikator für die Wichtigkeit der sekundären Bildung als Quelle von HCOOH in den Emissionsfahnen von MPCs.

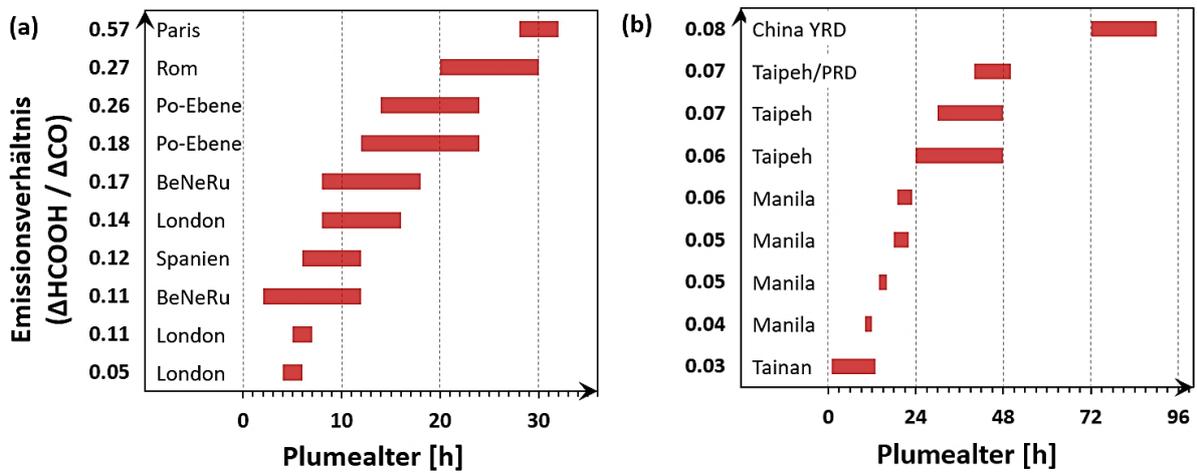


Abbildung 5.29: Gemessene Verhältnisse von Ameisensäure (HCOOH) zu Kohlenstoffmonoxid (CO) in urbanen Emissionsfahnen während EMeRGe-Europa (a) und EMeRGe-Asien (b) in Abhängigkeit des Alters der jeweiligen Luftmasse (Plumealter).

Für Schadstofffahnen mit einem sehr geringen Alter liegen die Emissionsverhältnisse bei den Messungen in Europa und Asien um etwa einen Faktor zwei auseinander. Bei älteren Fahnen jedoch sind die $\Delta\text{HCOOH}/\Delta\text{CO}$ Verhältnisse in europäischen Emissionsfahnen, bei gleichem Plumealter, um bis zu einen Faktor zehn höher (z.B. Paris verglichen mit Taipeh). Die Unterschiede bei den jüngeren Fahnen sind zum Teil auf die höheren CO-Konzentrationen in den Quellregionen in Asien gegenüber Europa zurückzuführen, nicht jedoch auf geringere Ameisensäurekonzentrationen in den Quellgebieten (durchschnittliche Werte im Plume in nmol mol^{-1} : $\Delta\text{CO}_{\text{EU}} = 41$, $\Delta\text{CO}_{\text{AS}} = 112$, $\Delta\text{HCOOH}_{\text{EU}} = 7,7$, $\Delta\text{HCOOH}_{\text{AS}} = 6$). Die unterschiedlichen Emissionsverhältnisse bei den älteren Emissionsfahnen weisen auf eine deutlich höhere sekundäre Bildung von HCOOH in den europäischen Schadstofffahnen hin.

Aus den ermittelten $\Delta\text{HCOOH}/\Delta\text{CO}$ Verhältnissen lassen sich für die Schadstofffahnen in Europa und Asien HCOOH-Bildungsraten abschätzen. Dazu kann man die $\Delta\text{HCOOH}/\Delta\text{CO}$ Verhältnisse in den Quellregionen, wo vorhanden, mit den Werten in den gealterten Schadstofffahnen in Bezug setzen (z.B. Marseille-Waldbrandfahne), oder die $\Delta\text{HCOOH}/\Delta\text{CO}$ Verhältnisse in Schadstofffahnen verschiedenen Alters, mit gleicher oder ähnlicher photochemischer Aktivität, heranziehen. Zur Einordnung der Emissionsfahnen nach photochemischer Aktivität wird die gemessene Konzentration der Peroxyradikale (RO_2) verwendet (George et al., 2021). Für Europa lassen sich die Messungen in den Schadstofffahnen Spanien und Paris (sowie London und BeNeRu) mit RO_2 -Konzentrationen im Bereich $52,4 - 55,7 \text{ pmol mol}^{-1}$ ($9,7 - 12,8 \text{ pmol mol}^{-1}$) in Bezug setzen und eine HCOOH-Bildungsrate von $21,95 \text{ pmol mol}^{-1} \text{ HCOOH} / \text{nmol mol}^{-1} \text{ CO} / \text{h}$ ($15 \text{ pmol mol}^{-1} \text{ HCOOH} / \text{nmol mol}^{-1} \text{ CO} / \text{h}$) abschätzen. Für Asien erhält man für einen Vergleich der $\Delta\text{HCOOH}/\Delta\text{CO}$ Verhältnisse in den Schadstofffahnen Tainan und Taipeh, mit RO_2 -Werten im Bereich $34,4 - 40,8 \text{ pmol mol}^{-1}$, eine HCOOH-Bildungsrate von $1,25 \text{ pmol mol}^{-1} \text{ HCOOH} / \text{nmol mol}^{-1} \text{ CO}$ pro Stunde. Die abgeschätzte mittlere HCOOH-Bildungsrate für Emissionsfahnen in Asien stimmt gut mit Werten für Schadstofffahnen aus Quellen mit Biomasseverbrennung überein (Wielgasz, 2021).

Hier wurde eine mittlere Bildungsrate von $1.5 \text{ pmol mol}^{-1} \text{ HCOOH} / \text{nmol mol}^{-1} \text{ CO} / \text{h}$ bei einem Luftmassenalter von etwa 2 h abgeschätzt. Da der Einfluss von Emissionen aus Biomasseverbrennung bei den Emissionsfahnen in Asien sehr groß war, ist diese Übereinstimmung plausibel.

Die abgeschätzte mittlere HCOOH-Bildungsrate aus den EMeRGe-Europa Messungen liegt bei $18.5 \text{ pmol mol}^{-1} \text{ HCOOH} / \text{nmol mol}^{-1} \text{ CO} / \text{h}$ und damit deutlich höher als in Asien. Dies kann mit höheren Konzentrationen von HCOOH-Vorläufern in den europäischen Quellregionen zusammenhängen und zusätzlich jahreszeitabhängig sein. Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, sind Alkene und VOCs, speziell Isopren, die Hauptvorläufer für eine sekundäre HCOOH-Bildung via Ozonolyse und photochemischer Oxidation. Isopren wird hauptsächlich von Pflanzen emittiert und die Freisetzung hängt u.a. von der Jahreszeit ab. Die Emissionsrate von Alkenen ist stark von Temperatur und Sonneneinstrahlung abhängig und somit auch abhängig von der Jahreszeit, in der die Messungen durchgeführt werden. Die Europa-Messungen fanden im Juli und die asiatischen Messungen im März bis Anfang April statt, mit entsprechend höheren Isopren-Emissionen in Europa (Guenther et al. 2006), was die um ca. eine Größenordnung höheren Isopren-Messwerte während der europäischen EMeRGe-Kampagne erklärt. Damit ergibt sich eine deutlich höhere sekundäre HCOOH-Bildung in den Emissionsfahnen in Europa im Juli gegenüber Asien im März durch die verstärkte Produktion aus dem Hauptvorläufer Isopren.

Einen Spezialfall stellt das Waldbrandereignis nahe Marseille dar. Nimmt man einen Wert von 0.002 für das HCOOH/CO Emissionsverhältnis für Waldbrände in gemäßigten Klimazonen an (Akagi et al., 2011), erhält man aus dem gemessenen $\Delta\text{HCOOH}/\Delta\text{CO}$ Wert von 0.058 in der Waldbrandemissionsfahne, nach einer Transportzeit von 1.7 Stunden, eine HCOOH-Bildungsrate von $33 \text{ pmol mol}^{-1} \text{ HCOOH} / \text{nmol mol}^{-1} \text{ CO}$ pro Stunde. Dies ist die höchste abgeschätzte HCOOH-Bildungsrate der gesamten EMeRGe-Kampagne (Europa und Asien). Der Grund dafür ist, dass bei einem Waldbrand sowohl primär Ameisensäure emittiert wird als auch hohe Emissionen der HCOOH-Vorläufergase vorliegen, aus denen sekundär zusätzlich Ameisensäure gebildet wird.

Die vorliegenden Analysen zur sekundären Bildung von HCOOH zeigen, dass die Ameisensäure-Mischungsverhältnisse während des Transports in einer Emissionsfahne mit zunehmendem Alter der Luftmasse ansteigen, solange Bildungs- gegenüber Verlustprozessen dominieren. In einer Zusammenarbeit mit der Academia Sinica in Taipeh wurde mit Hilfe von Rückwärtstrajektorien- und Chemie-Modellrechnungen die sekundäre Bildung von HCOOH für die Manila-Emissionsfahne simuliert. Ausgehend von zwei Messungen in der Manila-Emissionsfahne während des Missionsfluges E_AS_F#6, mit signifikanten HCOOH-Erhöhungen, wurden HYSPLIT-Rückwärtstrajektorien zur Bestimmung des Ursprungs der vermessenen Luftpakete in der Metropolregion Manila gerechnet. Die Detektion des PFC-Tracers im Bereich der HCOOH-Erhöhungen, der in Zusammenhang mit diesem Flug im Zentrum Manilas freigesetzt wurde, bestätigt zusätzlich zweifelsfrei die Herkunft der vermessenen Luftmassen aus dem Großraum Manila. Entlang der HYSPLIT-Trajektorien wurde mit dem WRF-Chem Modell die Bildung der Ameisensäure während ihres Transports aus dem Zentrum Manilas zum Messpunkt auf dem HALO-Flugweg simuliert (Abbildung 5.30). Die Zunahme der HCOOH-Konzentration während des Transports der Luftpakete

stromabwärts nach Westen ist klar zu erkennen. Das Modell unterschätzt die Messwerte jedoch um einen Faktor 10. Diese Diskrepanz zeigt die Schwierigkeit, die Quellen und Senken von Ameisensäure in Chemie-Transport- und Chemie-Klima-Modellen adäquat und vollständig zu berücksichtigen (vgl. Kapitel 3.1). In Kapitel 5.2.8 sind Ursachen angegeben, die einen Einfluss auf die Güte der Simulationen zu den EMERGe-Messungen bei den verwendeten Modellen haben können.

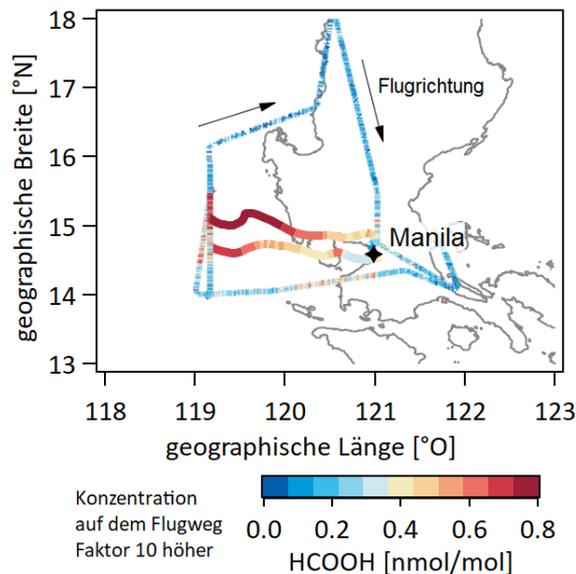


Abbildung 5.30: Gemessene HCOOH-Konzentration auf dem Flugweg während der Mission E_AS_F#6 zur Vermessung der Emissionsfahne von Manila. Die Messungen sind farbkodiert als dünne Linie dargestellt. Die dicken Linien repräsentieren zwei mit HYSPLIT erstellte Rückwärtstrajektorien ausgehend von zwei gemessenen HCOOH-Peaks in der Manila-Emissionsfahne bei 119°E. Die mit WRF-Chem simulierten HCOOH-Konzentrationen entlang dieser Trajektorien sind ebenfalls farbkodiert dargestellt. Die Konzentrationen der Messungen auf dem Flugweg sind um einen Faktor 10 höher, als die angegebene Farbskala für die WRF-Chem Simulationen.

Zusammenfassend zeigen die hier dargestellten Analysen, dass die sekundäre Bildung von Ameisensäure in den Emissionsfahnen urbaner Ballungsräume eine dominante Rolle in Bezug auf das HCOOH-Budget spielt. Je länger die Luftmasse transportiert wird, desto mehr Ameisensäure wird sekundär aus den Vorläufern gebildet und die HCOOH-Produktion übersteigt schließlich deutlich die primären HCOOH-Emissionen.

5.2.5 Abbau von SO₂

Analog zur HCOOH-Bildung, konnte während der EMERGe-Kampagnen auch ein Abbau von Schwefeldioxid während des Transports in den Emissionsfahnen beobachtet werden. In Kapitel 3.2.2 sind die Schwefeldioxid-senken ausführlich erläutert, wobei in den Schadstofffahnen die Oxidation von SO₂ zu SO₃ und dann die Reaktion mit H₂O zu H₂SO₄ als Senke dominiert. H₂SO₄ führt in der Folge zur Neubildung beziehungsweise zum Wachstum von Sulfat-Aerosol. Die Reaktion von SO₂ mit OH ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Umwandlung von SO₂ zu Schwefelsäure. Durch den hohen NO_x-Anteil in anthropogenen Schadstofffahnen, kommt es unter Sonneneinstrahlung zu einer verstärkten Bildung des Hydroxyl-Radikals (OH) in den Fahnen gegenüber dem atmosphärischen

Hintergrund (Liu et al., 2018). Somit ist auch die durchschnittliche chemische Lebensdauer von SO_2 in diesen Plumes kürzer als in der Hintergrundatmosphäre.

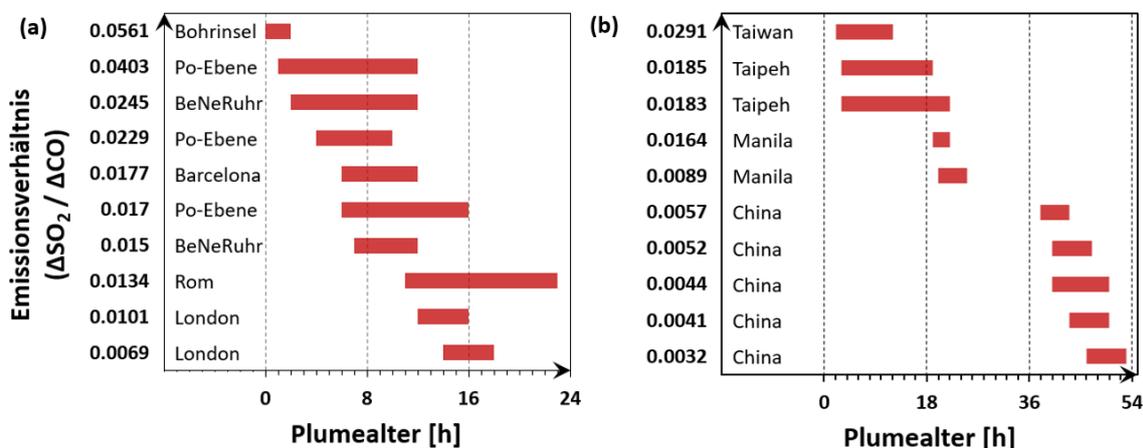


Abbildung 5.31: Gemessene Verhältnisse von Schwefeldioxid (SO_2) zu Kohlenstoffmonoxid (CO) in urbanen Emissionsfahnen während EMeRGe-Europa (a) und EMeRGe-Asien (b) in Abhängigkeit des Alters der jeweiligen Luftmasse (Plumealter).

Da es während der EMeRGe-Kampagnen nicht möglich war eine Emissionsfahne mehrmals bei unterschiedlichem Alter, quasi-Lagrange, zu vermessen, wurde die Lebensdauer aus der Gesamtheit der vermessenen Plumes mit unterschiedlichem Alter abgeschätzt. Um auch die Verdünnung der SO_2 -Konzentrationen durch Einmischung von Hintergrundluft zu berücksichtigen, wurden die in Abbildung 5.31 gezeigten $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{CO}$ Werte zur Bestimmung der Lebenszeit verwendet. Diese wurden analog zu Gleichung 5.14 bestimmt. Dabei wurde, wie bei der Bestimmung der HCOOH -Bildung, darauf geachtet, dass die betrachteten Schadstofffahnen eine ähnliche photochemische Aktivität und damit vergleichbare Bedingungen für die SO_2 -Oxidation aufweisen. Dies wurde durch die Einbeziehung der auf HALO durchgeführten Messungen von Peroxyradikalen (RO_2) (George et al., 2021) gewährleistet.

Tabelle 5.5: Lebensdauer von Schwefeldioxid (SO_2) bei EMeRGe-Messungen im Vergleich mit Literaturwerten.

Lebensdauer SO_2	Messregion	Jahreszeit	Referenz
10 – 15	Europa	Sommer	EMeRGe-EU (diese Arbeit)
4 – 12	Ost-USA	Sommer	Fioletov et al., 2015
13	Ost-USA	Sommer	Lee et al., 2011
12 – 26	Mittlerer Atlantik	Sommer	Hains, 2007
48	Ost-USA	Winter	Lee et al., 2011
30 – 43	Asien	Frühjahr	EMeRGe-AS (diese Arbeit)
31 – 45	China	Frühjahr	He, 2012

Als Lebenszeit von Schwefeldioxid wird die Zeit definiert, die verstreicht bis die Konzentration auf $1/e$ des Ausgangswertes abgefallen ist. Hier wurden aus den EMeRGe SO_2 -Messungen in europäischen Plumes 10 bis 15 Stunden und für in Asien vermessene Schadstofffahnen 30 bis

43 Stunden abgeleitet. Die für EMERGe bestimmten Lebenszeiten stimmen gut mit Werten aus der Literatur für SO_2 -Lebenszeiten in Schadstofffahnen und verschmutzten Luftmassen überein (Tabelle 5.5).

5.2.6 Korrelation von HCOOH und SO_2 mit Aerosolen

Wie bereits ausführlich in Kapitel 3 erläutert, stehen sowohl Ameisensäure als auch Schwefeldioxid in Zusammenhang mit der Bildung von organischem Aerosol bzw. Sulfat-Aerosol. Für HCOOH wird außerdem angenommen, dass es nicht nur zur Bildung von Aerosolen beiträgt (z.B. Paulot et al., 2011), sondern auch bei der Degradation bestimmter Partikel freigesetzt wird (z.B. Pospisilova et al., 2020). In Verbindung mit dem EMERGe-Europa Flug über Italien (E_EU_F#6) liefert das eine Erklärung für die hohen gemessenen HCOOH -Konzentrationen (Abbildung 5.14) während des gesamten Fluges. Am Flugtag 6 in Europa wurde ein Luftmassen- und Aerosoltransport aus Nordafrika und damit der Eintrag von Mineralstaub und anderen Partikeln in die Messregion beobachtet (EOSDIS Worldview, 2021). Der Pearson-Korrelationskoeffizient (Pr) von HCOOH und organischem Aerosol für diesen Messflug zeigt eine starke Korrelation von $\text{Pr} = 0.86$. Dies wird auch bei Messungen in den Schadstofffahnen in Asien beobachtet, wie beispielsweise dem Manila-Messflug am 20. März 2018 (E_AS_F#6, vgl. Abschnitt 5.2.3.1). Abbildung 5.32a zeigt HALO-Messungen in der Manila-Emissionsfahne nach einer Transportzeit von 24 Stunden. Man erkennt, dass die Mischungsverhältnisse der Aerosol-Vorläufergase sehr eng mit den entsprechenden Aerosolmassenkonzentrationen korreliert sind. Abbildung 5.32b zeigt den kompakten linearen Zusammenhang zwischen der gasförmigen Ameisensäure und dem organischen Aerosol in der Emissionsfahne, der einerseits durch Aufnahme von HCOOH in das Aerosol und andererseits durch Entstehung gasförmiger Ameisensäure aus dem Aerosol bedingt ist.

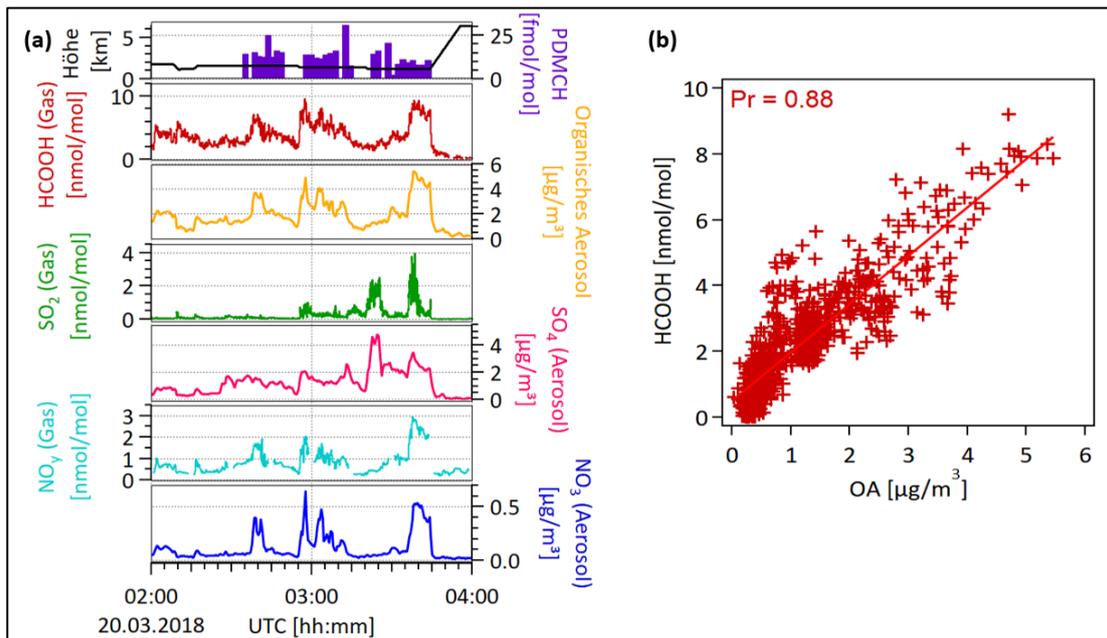


Abbildung 5.32: (a) Zeitreihen der auf HALO gemessenen Vorläufer (linke Achsenbeschriftung) und Aerosole (rechte Achsenbeschriftung) sowie des PFC-Tracers und der Flughöhe während des Manila-Messfluges (E_AS_F#6) am 20. März 2018. Abgebildet sind HCOOH , organisches Aerosol, SO_2 , Sulfat-Aerosol (SO_4), NO_y und Nitrat-Aerosol (NO_3). (b) Korrelation von Ameisensäure (HCOOH) und organischem Aerosol (OA). Pr gibt den Pearson-Korrelationskoeffizienten an.

Auch für die beiden anderen Vorläufergase SO_2 und NO_y ergibt sich eine starke Korrelation mit dem Sulfat- ($\text{Pr} = 0.7$) bzw. Nitrat-Aerosol ($\text{Pr} = 0.8$) während des Fluges E_AS_F#6. Diese Korrelationen ergeben sich bei SO_2 über die Schwefelsäurebildung und bei NO_y über die Salpetersäure (HNO_3), die beide zum Aerosolwachstum in der Schadstofffahne beitragen.

5.2.7 Vergleich mit früheren Flugzeugmessungen

Anhand der zahlreichen internationalen Studien in den letzten Jahren ist zu sehen, dass die Emissionen aus MPCs und deren Einfluss auf die Atmosphäre und Umwelt immer stärker in den Fokus der Forschung rücken (z.B. Jacob und Winner, 2008). Da die öffentliche Besorgnis über die Luftqualität und das Zusammenspiel von Umweltverschmutzung und Klimawandel zunimmt, steigt das Interesse daran, geeignete Maßnahmen zur Emissionsreduktion zu entwickeln und umzusetzen.

Flugzeugmessungen kurzlebiger Spurengase wurden in den letzten Jahren z.B. in folgenden europäischen MPCs durchgeführt: London (Le Breton et al., 2014, 2012), Paris, Po-Ebene und Rom (CityZen (Gauss et al., 2011), MEGAPOLI (Baklanov et al., 2010)). Zudem wurden Flugzeugmessungen in Nordamerika sowie in Mittel- und Süd-Amerika durchgeführt (z.B. ATom (<https://espo.nasa.gov/atom>), DISCOVER-AQ (<https://www.nasa.gov/discover-aq>), MILAGRO (Molina et al., 2010, 2004), INTEX-B (Singh et al., 2009), NEAQS (Herndon et al., 2007)). Internationale Flugzeugmesskampagnen zu Schadstofffahnen von asiatischen MPCs gibt es hingegen nur wenige (z.B. KORUS-AQ (<https://espo.nasa.gov/korus-aq/>), IMPACT (Kondo et al., 2010), TRACE-P (Jacob et al., 2003)). In Bezug auf die in dieser Arbeit behandelten kurzlebigen Spurengase liegen vor allem SO_2 -Daten für MPCs vor. Die Mischungsverhältnisse bewegen sich in der gleichen Größenordnung, wie die hier vorgestellten Messungen (z.B. Lee et al., 2019; Yang et al., 2016; Henschel et al., 2013; Squizzato et al., 2013). Flugzeugmessungen von HCOOH sind dagegen selten (z.B. Le Breton et al., 2014), oder wurden in der Hintergrundatmosphäre oder in Zusammenhang mit der Verbrennung von Biomasse (BB) aufgenommen (z.B. ATom (Chen et al., 2019)). Bei Flugzeugmessungen in der EMERGe-Messregion wurden jedoch keine HCOOH-Messungen durchgeführt (z.B. bei IMPACT (Kondo et al., 2010), CAREBeijing (Zhu et al., 2009), PRIDE-PRD (Zhang et al., 2008)). Vorliegende HCOOH-Daten in Bezug auf China stammen meist von Satellitenmessungen, die vor allem in der Grenzschicht (BL) eine nur grobe räumliche Auflösung liefern (z.B. Franco et al., 2020), sodass Untersuchungen für einzelne Emissionsfahnen kaum möglich sind, oder basieren auf lokalen Bodenmessungen und erfassen somit die räumliche Variabilität und Ausbreitung der Emissionen nicht. Zhu et al. (2013) geben eine Übersicht über einen Großteil der hier genannten Projekte. Die während der EMERGe-Kampagnen gemessenen HCOOH- und SO_2 -Werte werden mit früheren flugzeuggetragenen Messungen verglichen. In Europa gibt es nach meinem Wissen für Ameisensäure ausschließlich flugzeuggetragene Messungen von Le Breton et al. (2012 und 2014) über Großbritannien (GB). Im Messgebiet von EMERGe-Asien liegen für großräumige urbane Emissionsfahnen keine früheren Messungen vor. Vergleiche mit HCOOH-Daten aus US-amerikanischen Flugzeugkampagnen sind jedoch möglich (ATom (Chen et al., 2019), NEAQS (Herndon et al., 2007)). Bei diesen wurden ebenfalls in gealterten urbanen Luftmassen und in BB-Plumes HCOOH-Konzentrationen von bis zu 10 nmol mol^{-1} gemessen und liegen damit in der gleichen

Größenordnung wie die EMeRGe-Daten. Die Studien von Le Breton et al. (2012 und 2014) haben gezeigt, dass vor allem in der Grenzschicht, in niedrigen Höhen, hohe HCOOH-Konzentrationen gemessen wurden, die primären anthropogenen Quellen in Großbritannien zugeordnet werden konnten. Bei Bodenmessungen von Bannan et al. (2017) wurden im Sommer in London Ameisensäurekonzentrationen von bis zu 13 nmol mol^{-1} gemessen. In Südkalifornien wurden bei Bodenmessungen an zwei innerstädtischen Messstellen bis zu 20 nmol mol^{-1} gemessen (Grosjean, 1990). Die EMeRGe-Messungen sind folglich die ersten detaillierten Flugzeugmessungen von Ameisensäure in verschiedenen Emissionsfahnen urbaner Ballungsräume in Europa und Asien. Tabelle 5.6 und Tabelle 5.7 zeigen einen Vergleich der gemessenen Emissionsverhältnisse von Ameisensäure und CO in dieser Arbeit mit Werten aus der Literatur. Es zeigt sich, dass die bei EMeRGe ermittelten Emissionsverhältnisse innerhalb des Wertebereichs bei früheren Messungen liegen. Der Vergleich mit quellnahen Emissionsverhältnissen ergibt, dass die EMeRGe-Werte relativ hoch sind. Das ist aber plausibel, da durch sekundäre Bildung in den bereits etwas gealterten Emissionsfahnen mehr Ameisensäure vorhanden ist, als direkt an der Quelle gemessen wird. Bei den ATom-Messungen, die hauptsächlich in der freien Atmosphäre und nur gelegentlich in verschmutzten Luftmassen stattfanden, wurden HCOOH/CO Verhältnisse im Bereich 0.002 - 0.150 gemessen. Die EMeRGe-Messungen liegen im Mittelfeld dieser Werte. In Tabelle 5.7 sind die EMeRGe-Messungen von HCOOH/CO in urbanen Emissionsfahnen angegeben, da dies der Schwerpunkt der EMeRGe-Messkampagnen war und Emissionen aus Biomasseverbrennung meist mit den anthropogenen Emissionen in den Schadstofffahnen vermischt waren. Die Vergleiche von HCOOH/CO Verhältnissen für urbane Gebiete sind jedoch nur mit den Messungen von Bannan et al. (2014) möglich. Dabei handelt es sich um eine Bodenmessung nahe dem Stadtzentrum von London im Winter. Da die HCOOH-Emissionen im Winter niedriger sind (vgl. Kapitel 3.1) und die quellnahen Konzentrationen, wegen eines geringen Beitrags aus der sekundären Bildung, zudem niedriger sind, erklärt sich der kleine HCOOH/CO Wert für London.

Tabelle 5.6: Emissionsverhältnisse von Ameisensäure (HCOOH) und Kohlenstoffmonoxid (CO) in Emissionsfahnen von Biomasseverbrennung (BB) aus EMeRGe-Messungen und Literaturwerte.

Emissionsverhältnis $\Delta\text{HCOOH}/\Delta\text{CO}$	Alter der Luftmasse	BB-Emission	Referenz
0.05	1 – 2 h	nahe Marseille	EMeRGe-EU
0.0064 - 0.0490	48 – 72 h	China	EMeRGe-AS
0.002 - 0.150	gealterter Plume	Nord- bis Südamerika	ATom (Chen et al., 2019)
0.005	quellnah	Südchina (Tropenwald)	Akagi et al., 2011
0.002	quellnah	Europa (Mischwald)	Akagi et al., 2011
0.00206 - 0.0134	20 min – 2 h	Nord- bis Südamerika	Wielgasz, 2021

Bei Taichung, in Tabelle 5.7, handelt es sich um ein Kohlekraftwerk mit mehreren Blocks, das sich an der Westküste Taiwans befindet. Es ist das Kohlekraftwerk mit der weltweit höchsten CO₂ Emissionsrate (~36 Mt CO₂ im Jahr 2009 laut CARMA v3.0 (CARbon Monitoring for Action)), das neben CO₂ unter anderem auch große Mengen an SO₂, NO_x und PM ausstößt. Hier konnten in dieser Arbeit erstmals HCOOH/CO Werte für ein Megakraftwerk ermittelt werden. Da HCOOH-Messungen in Abgasfahnen von anderen Kohlekraftwerken nach meiner Kenntnis bisher nicht vorliegen, sind nur Vergleiche mit den Emissionsverhältnissen in urbanen Emissionsfahnen möglich.

Tabelle 5.7: Emissionsverhältnisse von Ameisensäure (HCOOH) und Kohlenstoffmonoxid (CO) in urbanen Gebieten und Emissionsfahnen.

Emissionsverhältnis $\Delta\text{HCOOH}/\Delta\text{CO}$	Alter der Luftmasse	Urbane Emission	Referenz
0.030	~3 h	München	EMeRGe-EU
0.027	~3 h	Tainan	EMeRGe-AS
0.0079 – 0.0082	~0-2 h	Taichung	EMeRGe-AS
0.0078	quellnah	Taichung	EMeRGe-AS
0.00122	quellnah	London	Bannan et al., 2014

Man kann sehen, dass die Emissionsverhältnisse in den Fahnen in der Nähe der Quellen kleiner sind als in den etwas älteren Emissionsfahnen, in denen bereits sekundär aus den emittierten Vorläufern (z.B. VOCs) Ameisensäure gebildet wurde. Die relativ hohen Emissionsverhältnisse in den urbanen Schadstofffahnen zeigen, dass anthropogene Quellen regional durchaus eine wichtige primäre Quelle für Ameisensäure sind und zudem Vorläufer für sekundär gebildete Ameisensäure emittieren.

5.2.8 Vergleich der Messungen mit Modellsimulationen

Die Modelle HYSPLIT, MECO(n) und WRF-Chem wurden in Kapitel 4.2 bereits kurz beschrieben. Als Input für MECO(n) werden Emissionen aus monatlich gemittelten Inventaren verwendet. Für die vorliegenden Simulationen wurden die Emissionskataster EDGAR v5.0 (globale anthropogene Emissionen für das Jahr 2015, Crippa et al., 2019) sowie EDGAR v4.3.1 (globale anthropogene Emissionen für das Jahr 2010, Janssens-Maenhout et al., 2016) mit einer Auflösung von $0.1^\circ \times 0.1^\circ$ benutzt. Für EMeRGe-EU liegen Simulationen mit EDGAR v4.3.1 und für EMeRGe-Asien mit EDGAR v5.0 vor, die für Vergleiche mit den EMeRGe-Messungen genutzt werden konnten. Zudem wurden für die EMeRGe-EU Kampagne zum Vergleich Simulationsläufe mit den Emissionen des VEU2 Szenarios (für anthropogene Emissionen in Europa) durchgeführt. Das VEU2 Szenario stammt aus dem DLR Projekt „Verkehrsentwicklung und Umwelt“ mit Beteiligungen des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) sowie des Helmholtz-Zentrums Geesthacht (HZG) (<https://verkehrsforschung.dlr.de/de/projekte/veu>). Des Weiteren wurden sogenannte virtuelle diagnostische Stadt-Tracer in den MECO(n)-Modellläufen eingesetzt. Dabei handelt es sich um

chemisch inerte Substanzen, die exponentiell zerfallen und eine mittlere Lebensdauer von etwa 25 Tagen haben. Alle ausgewählten Regionen stellen für die Modell-Tracer Punktquellen dar, für welche eine Emission von je 1000 kg a^{-1} angenommen wird. Damit wird eine Ortsbestimmung der jeweiligen Stadtemissionen erleichtert. Die für die Stadt-Tracer ausgewählten europäischen und asiatischen Städte und Regionen umfassen: London, Brüssel, Berlin, Essen, Hamburg, Stuttgart, München, Paris, Marseille, Venedig, Mailand, Rom, Neapel, Barcelona, Madrid, Split, Prag, Shanghai, Hongkong, Manila, Taipeh und das Kraftwerk Taichung.

Nachfolgend werden die Flugzeugmessungen mit den Ergebnissen der MECO(n)- und WRF-Chem-Modellsimulationen beispielhaft für einen europäischen und einen asiatischen Fall verglichen. Dazu wurden die Modellergebnisse auf die entsprechenden HALO-Flugwege interpoliert.

In Abbildung 5.33 ist ein Vergleich der beiden MECO(n) Simulationsläufe mit den unterschiedlichen Emissionsinventaren VEU2 und EDGAR v4.3.1 und den auf HALO gemessenen HCOOH- und SO_2 -Konzentrationen für den Italien-Flug am 20. Juli 2017 (E_EU_F#6) gezeigt. Vor allem für HCOOH weisen die beiden Modellläufe mit den verschiedenen Katastern eine starke Korrelation ($\text{Pr} = 0.99$) auf. Der Grund hierfür kann sein, dass durch das VEU2 Kataster ausschließlich anthropogene Emissionen im Vergleich zu EDGAR v4.3.1 verändert sind. Folglich kann man aus der starken Korrelation schließen, dass HCOOH-Emissionen aus anthropogenen Quellen in beiden Inventaren kaum zum modellierten HCOOH-Budget beitragen, oder die in den Inventaren enthaltenen HCOOH-Emissionen annähernd gleiche Werte haben. Eine Kombination der beiden Möglichkeiten ist ebenfalls möglich. Auch für SO_2 ist die Übereinstimmung zwischen den beiden Simulationen mit unterschiedlichen Inventaren groß ($\text{Pr} = 0.92$). Hierbei liegt die Vermutung nahe, dass die eingehenden SO_2 -Emissionswerte in den beiden Katastern übereinstimmen, da die Quellen und jeweiligen Quellstärken von Schwefeldioxid in Europa heutzutage sehr gut bekannt sind. Anders verhält es sich bei den Vergleichen der Modellergebnisse mit den flugzeuggetragenen Messungen. Zwar korrelieren die simulierten und gemessenen Mischungsverhältnisse größtenteils in Bezug auf den Flugverlauf, jedoch unterschätzt das Modell (mit beiden Emissionsinventaren) die HCOOH-Messung um einen Faktor von etwa 30. Der lineare Zusammenhang zwischen den Simulationsergebnissen und den Messungen ist in Abbildung 5.34 dargestellt.

Die diagnostischen MECO(n) Stadt-Tracer wurden in den Zentren der folgenden Orte virtuell freigesetzt: Venedig (45.44°N , 12.32°O), Po-Ebene/Großraum Mailand (45.28°N , 9.1°O) und Rom (41.89°N , 12.49°O). Der Mailand-Tracer (blau) zeigt von 11:45 UTC bis 12:15 UTC eine starke Erhöhung, die sich mit den simulierten Mischungsverhältnissen von SO_2 und HCOOH deckt. Außerdem stimmt diese Erhöhung mit den SO_2 -Messungen überein, unterschätzt deren Maximum aber um ca. 1 nmol mol^{-1} . Auch Ameisensäure zeigt zu dieser Zeit ein lokales Maximum, jedoch wird das Mischungsverhältnis vom Modell um einen Faktor 30 unterschätzt. Die kleineren Peaks der Stadt-Tracer von Mailand und Venedig (violett) im Zeitintervall 10 UTC bis 11:30 UTC stimmen ebenfalls mit den simulierten und gemessenen SO_2 -Erhöhungen überein. Für die HCOOH-Simulation ist ein Peak etwas schwieriger auszumachen, jedoch sind diese Erhöhungen in den Messungen sichtbar. Daraus kann man schlussfolgern, dass der Transport korrekt simuliert wird, die chemische Umwandlung von SO_2 in der

Atmosphäre in der Gas- und Flüssigphase aber noch unzureichend im Modell implementiert ist, sodass die absoluten SO_2 -Werte im Schnitt um rund $0.5 \text{ nmol mol}^{-1}$ unterschätzt werden. Die Problematik hinsichtlich der Simulation von HCOOH wurde bereits in Kapitel 3.1 erläutert und bestätigt sich durch den vorliegenden Vergleich von modellierten und in-situ gemessenen Mischungsverhältnissen.

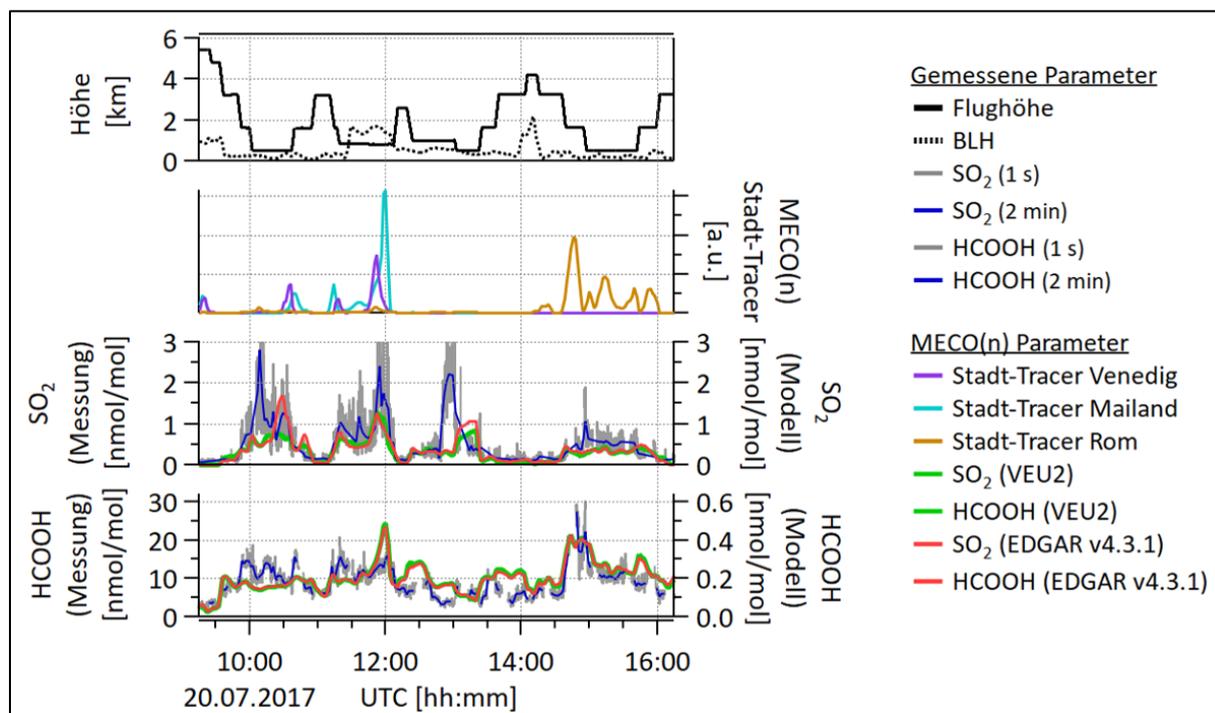


Abbildung 5.33: Zeitreihen der für den 20. Juli 2017 mit MECO(n) simulierten diagnostischen Stadt-Tracer von Venedig, Mailand und Rom sowie der simulierten SO_2 - und HCOOH-Mischungsverhältnisse – jeweils auf Grundlage zweier Emissionskataster (VEU2 und EDGAR v4.3.1). Die Modellauflösung beträgt 12 km, der Zeitschritt 2 min, die MECO(n) Daten sind auf den Flugweg interpoliert. Die auf HALO gemessenen SO_2 - und HCOOH-Werte (mit einer zeitlichen Auflösung von etwa 1 s) sind auf den Modellzeitschritt (2 min) gemittelt dargestellt. Zur Orientierung sind außerdem die Flughöhe und die aus ECMWF-Daten extrahierte Grenzschichthöhe (BLH) abgebildet. Man beachte die unterschiedlichen Skalen von HCOOH (Messung) und HCOOH (Modell).

Der dritte Stadt-Tracer, Rom (braun), zeigt von 14:30 UTC bis 16 UTC eine Erhöhung, was qualitativ in den modellierten Spurengasdaten zu erkennen ist. Um 10 UTC zeigen die gemessenen Daten, sowohl SO_2 als auch HCOOH, einen Peak, der weder von den Stadt-Tracern noch in den simulierten Spurengaswerten entsprechend wiedergespiegelt wird. Ein möglicher Grund hierfür kann der Ort der Messung sein. Die Messungen bis 10:30 UTC fanden über Wasser statt, während HALO für die restlichen Messungen (bis ca. 15:10 UTC) über Land flog. Womöglich kann das MECO(n)-Modell den Transport der Luftmassen in der Grenzschicht über der Po-Ebene beim Übergang in die marine Grenzschicht des nördlichen Adriatischen Meeres nicht korrekt simulieren.

In Abbildung 5.34 ist ein Vergleich der beiden MECO(n) Simulationsläufe mit den unterschiedlichen Emissionsinventaren VEU2 (grün) und EDGAR v4.3.1 (rot) und den auf HALO gemessenen Schwefeldioxid- bzw. Ameisensäure-Konzentrationen für den EMeRGe-Europa-Flug am 20. Juli 2017 (E_EU_F#6) gezeigt. Diese Plots verdeutlichen die Abweichungen zwischen den Modellergebnissen und den Messungen. Beide Kataster weisen

einen linearen Zusammenhang mit den SO₂-Messungen (Pr = 0.6), jedoch keine signifikante Korrelation mit HCOOH auf (Pr = 0.4).

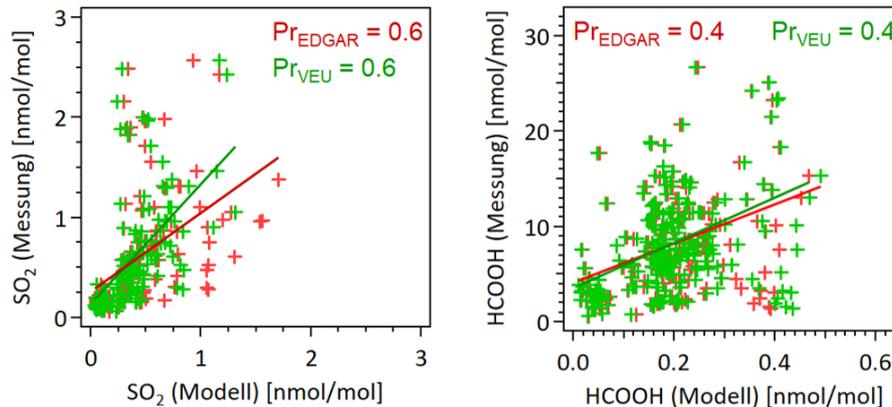


Abbildung 5.34: Korrelationen der auf HALO gemessenen und mit MECO(n) simulierten Schwefeldioxid- (SO₂) bzw. Ameisensäure- (HCOOH) Konzentrationen mit den beiden unterschiedlichen Emissionsinventaren VEU2 (grün) und EDGAR v4.3.1 (rot). Pr gibt den Pearson-Korrelationskoeffizienten an.

Abbildung 5.35 zeigt den Vergleich der HCOOH- und SO₂-Messungen des sechsten EMeRGe-Asien-Fluges (E_AS_F#6) mit Daten aus MECO(n) und WRF-Chem Modellsimulationen.

Insbesondere bezüglich der Ameisensäure-Messungen fällt auf, dass die beiden verwendeten Modelle, MECO(n) (rot) und WRF-Chem (blau), Erhöhungen der HCOOH- und SO₂-Konzentrationen zu unterschiedlichen Zeitpunkten, das bedeutet an unterschiedlichen Orten, und mit verschiedenen hohen Konzentrationen simulieren, wobei beide Simulationen die Messungen unterschätzen. Für SO₂ geben die Modelle die beobachteten erhöhten Mischungsverhältnisse für den Zeitraum der Messungen in der Emissionsfahne von Manila (02:35 – 03:45 UTC) mit Abweichungen im Bereich $\pm 0.5 - 1 \text{ nmol mol}^{-1}$ wieder, jedoch stimmt der gemessene Verlauf der Mischungsverhältnisse entlang des Flugweges mit den simulierten Daten nicht gut überein. Hierzu ist in Abbildung 5.36 die Korrelation zwischen den Modellergebnissen und den Messungen abgebildet. MECO(n) simuliert in diesem Zeitintervall für die beiden oberen Fluglevels eine beinahe gleichbleibende SO₂-Konzentration ($\sim 1 \text{ nmol mol}^{-1}$) und gibt für das niedrigste Level das geringste Mischungsverhältnis an ($0.5 \text{ nmol mol}^{-1}$), während in den Messdaten eindeutige Peaks erkennbar sind ($\sim 1 \text{ nmol mol}^{-1}$) und die höchste Konzentration auf dem niedrigsten Fluglevel gemessen wurde. Auch das WRF-Chem Modell (blau) zeigt für die oberen beiden Fluglevels keinen großen Unterschied in den SO₂-Mischungsverhältnissen ($\sim 1 \text{ nmol mol}^{-1}$), jedoch jeweils Minima während der Flughöhenänderung. Der SO₂-Peak auf dem untersten Level ist in der Modellsimulation zwar breiter als bei der Messung, stimmt zeitlich jedoch mit den Messdaten überein und die höchste Konzentration der gemittelten Werte auf diesem Level wird vom Modell nur gering unterschätzt ($\sim 1.3 \text{ nmol mol}^{-1}$ vs. $1.7 \text{ nmol mol}^{-1}$). Bezüglich Ameisensäure werden die Messwerte durch die Modellsimulationen weit unterschätzt – im Schnitt um einen Faktor 5 für WRF-Chem und einen Faktor größer 30 für MECO(n). Auch der Verlauf der Messwerte während des Fluges wird durch die Modellergebnisse nicht gut wiedergegeben, wobei der HCOOH-Peak auf dem untersten Level im WRF-Chem Modell erfasst wurde, jedoch auch hier die Messwerte um einen Faktor 8 unterschätzt werden.

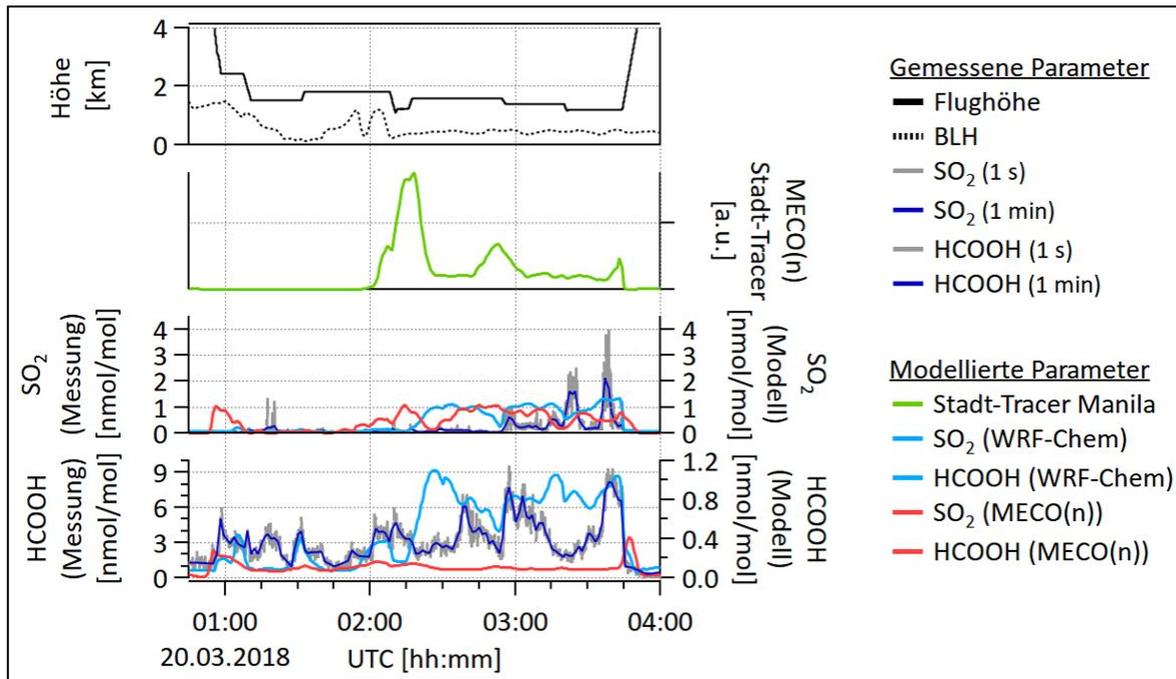


Abbildung 5.35: Zeitreihen des für den 20. März 2018 mit MECO(n) simulierten diagnostischen Stadt-Tracers von Manila sowie der jeweils mit WRF-Chem und MECO(n) simulierten SO_2 und HCOOH Mischungsverhältnisse. Modellauflösungen: MECO(n) 12 km, WRF-Chem 10 km. Zeitschritte: MECO(n) 1 min, WRF-Chem 30 s. Alle Modelldaten sind auf den Flugweg interpoliert. Die auf HALO gemessenen SO_2 und HCOOH Werte (mit einer zeitlichen Auflösung von etwa 1 s) sind auf den MECO(n) Modellzeitschritt (1 min) gemittelt dargestellt. Zur Orientierung sind außerdem die Flughöhe und die aus ECMWF-Daten extrahierte Grenzschichthöhe (BLH) abgebildet. Man beachte die unterschiedlichen Skalen von HCOOH (Messung) und HCOOH (Modell).

Der MECO(n) Stadt-Tracer von Manila weist eine große Erhöhung gegen 02:15 UTC auf, als HALO kurzzeitig (~ 5 min) von seiner Flughöhe 1.9 km auf 1.3 km absank. In den Messwerten ist auf diesem kurzen Abschnitt nur für Ameisensäure eine kleinere Erhöhung zu erkennen. Die Windmessung auf dem Fluglevel (Abbildung 5.25) zeigt, dass die dort vermessene Luftmasse aus Richtung Manila kommt und gemäß der HYSPLIT-Simulation (kleiner CO_{HYS} Peak) jünger als 12 h sein muss. Der zweite, kleinere Peak des MECO(n) Stadt-Tracers liegt bei einer Messzeit um 02:50 UTC und damit örtlich versetzt zum Peak bei den Messdaten. Auch der dritte und letzte kleine Peak des Manila Stadt-Tracers ist zeitlich und damit örtlich versetzt zu den Messpeaks. Ähnlich wie beim HYSPLIT-Tracer (Abschnitt 5.2.3.1), scheint auch das MECO(n)-Modell die Peaks in Bezug auf die gemessenen Erhöhungen zweimal weiter nördlich zu simulieren. Folglich ist der Transport der Manila-Emissionsfahne in der Simulation etwas in Richtung Norden verschoben. Ein Grund dafür könnte die komplexe Topographie sein (Abbildung 5.23).

In Abbildung 5.36 ist ein Vergleich der mit MECO(n) (rot) und WRF-Chem (blau) simulierten Modellergebnisse und den auf HALO gemessenen Schwefeldioxid- bzw. Ameisensäure-Konzentrationen für den EMERGE-Asien-Flug am 20. März 2018 (E_AS_F#6) dargestellt. Diese Plots verdeutlichen die Abweichungen zwischen den Modellergebnissen und den Messungen. Bei beiden Modellen erhält man keinen linearen Zusammenhang zwischen den Simulationen und den SO_2 beziehungsweise HCOOH-Messungen.

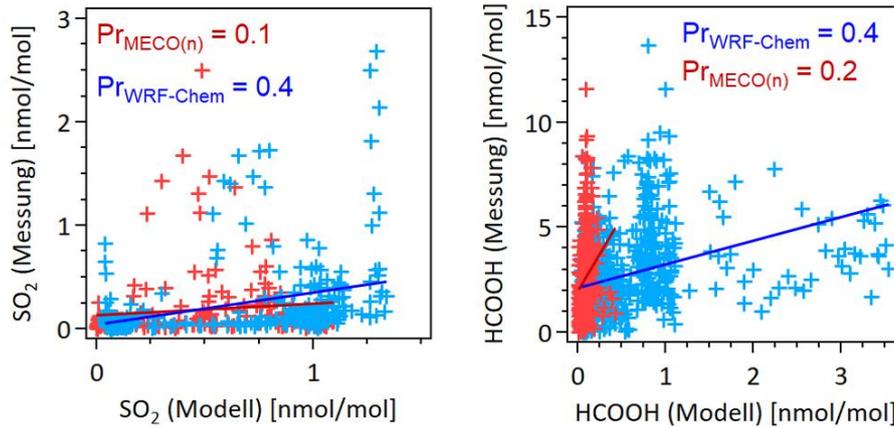


Abbildung 5.36: Korrelationen der auf HALO gemessenen und mit MECO(n) (rot) bzw. WRF-Chem (blau) simulierten Schwefeldioxid- (SO_2) und Ameisensäure- (HCOOH) Konzentrationen. Pr gibt den Pearson-Korrelationskoeffizienten an.

Während bei der Europa-Kampagne die SO_2 -Messdaten durch das MECO(n)-Modell gut wiedergegeben werden, gibt es deutliche Unterschiede bei den SO_2 -Messungen in Asien. Der Grund dafür könnte in den größeren Unsicherheiten bezüglich der SO_2 -Emissionskataster für Asien gegenüber Europa liegen. Zudem sind Parametrisierungen von Gas-Aerosolwechselwirkungen im Modell eine Herausforderung. Dies gilt auch für die Simulationen von Ameisensäure. Hinzu kommt die Größe des Rechengebiets für die asiatischen Simulationen, wodurch im Modell die Dynamik nicht mehr ausreichend durch die vorgegebenen Randbedingungen bestimmt wird. Dies kann dazu führen, dass beispielsweise die Windrichtung von den Beobachtungen abweicht. Hierdurch kann die Ausbreitung von Emissionsfahnen räumlich verschoben sein, wie im Fall der Simulation der Manila-Schadstofffahne beobachtet. Durch sogenanntes Nudging (vgl. Kapitel 4.2.2) könnte dies verhindert werden. Simulationen mit Nudging sind zukünftig für weitere Modell-Messvergleiche zu den EMerGe-Daten geplant, waren aber im Zeitrahmen dieser Arbeit nicht mehr realisierbar.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden erstmals detaillierte simultane Flugzeugmessungen von Ameisensäure (HCOOH) und Schwefeldioxid (SO₂) in Emissionsfahnen ausgewählter urbaner Ballungszentren in Europa und Ostasien durchgeführt. Die Messungen wurden während den EMeRGe (Effect of Megacities on the transport and transformation of pollutants on the Regional to Global scales) Messkampagnen auf dem Forschungsflugzeug HALO (High Altitude and Long Range) mit einem Chemischen-Ionisations-Ionenfallen-Massenspektrometer (CI-ITMS) aufgenommen. Das CI-ITMS wurde dazu um die Messung von Ameisensäure erweitert.

Motiviert waren die Messungen durch den Umstand, dass beide Gase eine wichtige Rolle in der Atmosphäre spielen, aber für HCOOH bisher nur sehr spärliche Daten vorliegen und für SO₂ nach den Emissionsminderungen in Ostasien keine aktuellen Messdaten für großräumige Schadstofffahnen vorhanden sind. Ameisensäure ist zusammen mit Essigsäure die häufigste organische Säure in der Atmosphäre (z.B. Paulot et al., 2011). Schwefeldioxid ist das Vorläufergas von Schwefelsäure, einer der wichtigsten anorganischen Säuren. Zudem stellt SO₂ den dominierenden anthropogenen schwefelhaltigen Luftschadstoff dar (z.B. Luke, 1997). Beide Gase haben einen großen Einfluss auf die Bildung und Eigenschaften von Aerosolen und Wolken und damit sowohl einen direkten als auch indirekten Einfluss auf die atmosphärische Zusammensetzung und das Klima (z.B. Huszar et al., 2016; Dang und Unger, 2015). Durch anthropogene Quellen für diese Gase in großen Ballungsräumen gebildete Partikel bedeuten eine Gefahr für die menschliche Gesundheit, da sie die Atemwege und das Herz-Kreislaufsystem schädigen können. Saurer Regen, infolge der Aufnahme von HCOOH und SO₂ in Wolken, beeinflusst das terrestrische und marine Ökosystem. Um dem entgegen zu wirken, muss eine Reduktion der Emissionen erfolgen. Dazu ist jedoch ein genaues Verständnis der Quellen, Senken, Transporte und Transformationen dieser Spurengase nötig. Für Schwefeldioxid ist das Budget heutzutage relativ gut bekannt (z.B. IPCC, 2013; Matsumi et al., 2005) und für verschiedene Regionen konnte in den vergangenen Jahrzehnten eine Reduktion der SO₂-Emissionen wirksam umgesetzt werden. Dennoch hat aktuell noch etwa 70% des troposphärischen SO₂ einen anthropogenen Ursprung (z.B. Yang et al., 2019; Klimont et al., 2013; Smith et al., 2011) und Emissionen in wichtigen Schwellenländern, wie beispielsweise Indien, steigen weiter an. Für Ameisensäure sind quantitative Angaben bezüglich der einzelnen Beiträge aus den verschiedenen Quellsektoren sehr unsicher (z.B. Chebbi und Carlier, 1996), was auf einen signifikanten Mangel an HCOOH-Messdaten zurückzuführen ist (z.B. Nguyen et al., 2015; Stavrou et al., 2012). Weiterhin ist die Parametrisierung der komplexen heterogenen Prozesse von HCOOH und SO₂ in der Atmosphäre eine Herausforderung für Chemie-Klima- und Chemie-Transport-Modelle, weshalb In-situ Messungen wertvolle Datensätze zur Modell-Evaluierung und Modell-Weiterentwicklung darstellen.

Bei EMeRGe-Europa konnten acht Emissionsgebiete (z.B. Po-Ebene und Benelux/Ruhr-Gebiet) beziehungsweise Emissionsfahnen (z.B. Rom, London) und bei EMeRGe-Asien neun Schadstofffahnen von verschiedenen Ballungsräumen (z.B. Manila und Megacity-Cluster in China) vermessen werden. In Europa (Asien) waren die zum Teil mehrfachen Sondierungen

der Emissionsfahnen in sieben (dreizehn) Fällen primär durch anthropogene Emissionen beeinflusst, vier (zwei) durch biogene Emissionen und keiner (elf) durch Emissionen von Biomasseverbrennung. Generell haben die Messungen gezeigt, dass in den Schadstofffahnen sehr stark erhöhte HCOOH- und SO₂-Konzentrationen vorliegen. Mit Hilfe weiterer auf HALO gemessener Tracer, Spurengase und Aerosol-Parameter (PFC-Tracer, CO, NO_y, chemische Aerosolzusammensetzung, ausgewählte VOCs) sowie verschiedener begleitender Modellsimulationen (HYSPLIT Dispersionsrechnungen, HYSPLIT Rückwärtstrajektorien, MECO(n) Simulationen einschließlich Städte-Tracern, WRF-Chem Simulationen) konnten die Emissionsfahnen erfolgreich identifiziert werden. So konnten die Emissionsfahnen folgenden Quellregionen zugeordnet werden: Po-Ebene, Rom, London, BeNeRuhr-Region, Manila, Festland-China. Die dabei in Europa (Asien) maximal gemessenen Molfraktionen bewegten sich in einem unerwartet hohen Bereich von 15.2 bis 48.2 nmol mol⁻¹ (10.6 – 34 nmol mol⁻¹) für HCOOH, bzw. zwischen den zu erwartenden Werten für SO₂ von 0.2 bis 7.2 nmol mol⁻¹ (0.8 – 16.9 nmol mol⁻¹). Neben den MPC-Emissionsfahnen konnten während den EMERGe-Europa und EMERGe-Asien Kampagnen auch weitere interessante Emissionsfahnen, teils ungeplant, vermessen werden. Nahe Marseille konnte die Schadstofffahne eines der größten Waldbrände in Europa im Jahr 2017 sondiert werden, mit HCOOH-Konzentrationen von bis zu 70 nmol mol⁻¹. Diese extrem hohen HCOOH-Werte sind deutlich höher als die beobachteten Konzentrationen in den urbanen Emissionsfahnen, bewegen sich jedoch im üblichen Bereich für HCOOH-Konzentrationen aus Biomasseverbrennung. Sie ergeben sich durch die Summe aus primären Ameisensäure-Emissionen und einer sekundären Bildung von HCOOH aus den Isopren-Emissionen des Feuers. Zudem wurde an der Westküste Italiens die Emissionsfahne des Ätna vermessen. Da es sich hierbei um den Vulkan mit den weltweit höchsten kontinuierlichen Ausgaswerten von SO₂ handelt, ist die Messung von SO₂ und SO₄ (Sulfat) in der Emissionsfahne, unabhängig von einem Ausbruch des Vulkans, durchaus plausibel. In Taiwan konnte in der Emissionsfahne des weltweit größten Kohlekraftwerks bei Taichung gemessen werden, wodurch erstmals HCOOH/CO-Werte für ein Kraftwerk dieser Größenordnung ermittelt wurden. Durch die Messungen und Analysen, konnten die eingangs genannten spezifischen wissenschaftlichen Fragestellungen erfolgreich beantwortet werden.

F1: Kann die massenspektrometrische Messtechnik so erweitert werden, dass simultane Ameisensäure- und Schwefeldioxidmessungen in urbanen Schadstofffahnen möglich sind?

Das verwendete Chemische-Ionisations-Ionenfallen-Massenspektrometer (CI-ITMS) ist ein seit Jahren etabliertes Messsystem für hochaufgelöste (~1 Hz) flugzeuggetragene Messungen am DLR-IPA (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt – Institut für Physik der Atmosphäre). Für die erstmalige simultane Flugzeugmessung von Ameisensäure und Schwefeldioxid wurde die Messtechnik so erweitert, dass die für die SO₂-Messung verwendeten Edukt-Ionen (CO₃⁻) ebenfalls für den HCOOH-Nachweis genutzt werden konnten. Hierzu wurden in ausführlichen Laborarbeiten die Ionen-Molekül-Reaktionen von CO₃⁻ mit Ameisensäure getestet und HCOO⁻ als das geeignetste Produkt-Ion für den Nachweis der Ameisensäure ausgewählt. Die Kalibrierung des CI-ITMS wurde nach den Kampagnen mit Hilfe einer HCOOH-Permeationsquelle als Gasstandard durchgeführt. Damit konnte eine HCOOH-Nachweisgrenze von 0.7 nmol mol⁻¹ und eine Gesamtgenauigkeit von 19% für

Mischungsverhältnisse größer 4 nmol mol^{-1} erreicht werden. Für künftige Messungen kann die Genauigkeit, durch Installation der Permeationsquelle im Flugzeug und in-flight Kalibrierungen, noch gesteigert werden.

F2: Dominieren organische Säuren (HCOOH) oder Vorläufer von anorganischen Säuren (SO_2 , NO_y) in den Emissionsfahnen?

Bei allen in Europa und Asien durchgeführten Messungen dominiert die Ameisensäure in den Emissionsfahnen von MPCs gegenüber Schwefeldioxid und reaktiven Stickstoffverbindungen (NO_y). Die in Europa (Asien) maximal gemessenen Molfraktionen bewegten sich in einem Bereich von 15.2 bis $48.2 \text{ nmol mol}^{-1}$ ($10.6 - 34 \text{ nmol mol}^{-1}$) für HCOOH, bzw. 0.2 bis $7.2 \text{ nmol mol}^{-1}$ ($0.8 - 16.9 \text{ nmol mol}^{-1}$) für SO_2 . Die Vorläufer von anorganischen Säuren, SO_2 und NO_y , sind also in geringeren Konzentrationen in den Emissionsfahnen vorzufinden, als die organische Säure HCOOH. Hier spiegeln sich die erfolgreichen Reduktionen von SO_2 und NO_x in den urbanen Ballungszentren durch die bestehenden Regulierungen wider. Dieses Ergebnis unterstreicht auch die Wichtigkeit, die Emissionen und Verteilung weiterer organischer Säuren in urbanen Gebieten zu erforschen.

F3: Können beobachtete Erhöhungen der Ameisensäure- und Schwefeldioxidkonzentrationen bestimmten Quellen zugeordnet werden?

Für alle in Europa und Asien beobachteten Schadstofffahnen konnten die Quellregionen mit Hilfe der Perfluorcarbon-Tracer-Experimente, HYSPLIT-Dispersionsrechnungen für CO-Emissionen in den verschiedenen Ballungszentren und Berechnungen von HYSPLIT-Rückwärtstrajektorien bestimmt werden. Damit konnte auch das Alter der Emissionsfahnen, beziehungsweise das Altersspektrum bei großen Quellregionen, angegeben werden. Aufgrund von Flugbeschränkungen durch das hohe Flugverkehrsaufkommen in den Messgebieten mit meistens mehreren großen internationalen Flughäfen, konnten die Emissionsfahnen der Städte und urbanen Ballungsräume nur in einer gewissen Entfernung vertikal und horizontal vermessen werden. Eine gezielte Vermessung von einzelnen Quellen in den Ballungsräumen, z.B. durch die Umrundung eines Kraftwerks oder einer industriellen Anlage, war nicht möglich. Damit resultieren die Spurengaserhöhungen in den Schadstofffahnen aus einer Mischung von verschiedenen anthropogenen Quellen und teilweise auch Emissionen von biogenen Quellen und Vegetationsbränden in den Zielgebieten. Insbesondere bei den großräumigen Schadstofffahnen von den Megacity-Clustern in China liegt diese Vermischung von vielen Emissionsquellen vor. Insgesamt wurde dennoch ein umfangreicher Datensatz von Schadstofffahnen gesammelt, der vergleichende Analysen zwischen Europa und Asien erlaubt.

F4: Spielt die sekundäre Bildung von Ameisensäure in den Emissionsfahnen eine Rolle?

Die Analyse der EMERGe-Messungen hat ergeben, dass eine sekundäre Bildung von Ameisensäure in den Emissionsfahnen urbaner Ballungsräume eine entscheidende Rolle in Bezug auf das HCOOH-Budget spielt. Je länger eine Luftmasse transportiert wird, desto mehr Ameisensäure wird sekundär aus Vorläuferemissionen gebildet, solange Bildungs- gegenüber Verlustprozessen (z.B. Aufnahme von HCOOH in Aerosole) dominieren. In den gealterten Schadstofffahnen übersteigt die sekundäre HCOOH-Produktion die primären HCOOH-Emissionen schließlich deutlich. Für verschiedene Emissionsfahnen mit gleicher

photochemischer Aktivität (Konzentration von RO_2 -Radikalen) konnten anhand der gemessenen Emissionsverhältnisse von HCOOH zu CO Produktionsraten für Ameisensäure abgeschätzt werden. Dabei dient CO als Tracer für die Berücksichtigung der Verdünnung in den Schadstofffahnen. Für die Emissionsfahnen werden mittlere HCOOH -Bildungsraten von $18.5 \text{ pmol mol}^{-1} \text{ HCOOH pro nmol mol}^{-1} \text{ CO pro Stunde}$ (Europa) und $1.25 \text{ pmol mol}^{-1} \text{ HCOOH pro nmol mol}^{-1} \text{ CO pro Stunde}$ (Asien) abgeleitet, die gut mit den spärlich vorhandenen Literaturwerten übereinstimmen. Höhere HCOOH -Emissionsverhältnisse in Europa gegenüber Asien scheinen zunächst den Erwartungen zu widersprechen, in asiatischen Gebieten höhere Emissionen vorzufinden. Bei den jungen Abgasfahnen sind die kleineren Verhältnisse aber zum Teil auf die höheren CO -Konzentrationen und nicht auf geringere Ameisensäurekonzentrationen in den asiatischen Quellregionen zurückzuführen. Bei den gealterten Emissionsfahnen wurde eine deutlich höhere sekundäre HCOOH -Bildung in europäischen gegenüber asiatischen Schadstofffahnen abgeleitet, was ebenfalls im ersten Moment nicht zu erwarten war, jedoch mit Bezug auf den Messzeitraum erklärbar ist. Als Grund dafür wurden die höheren Konzentrationen von HCOOH -Vorläufern, insbesondere Isopren, in den europäischen Quellregionen ermittelt, die teilweise auf den unterschiedlichen Jahreszeiten bei den Messungen basieren (Sommer in Europa gegenüber Frühjahr in Asien).

F5: Wie lang ist die Lebensdauer von SO_2 in den Schadstofffahnen in Europa und Asien?

Zur Abschätzung der SO_2 -Lebensdauern wurden die Emissionsverhältnisse von SO_2 zu CO in den Schadstofffahnen bestimmt und die Fahnen gemäß der gemessenen Konzentrationen von RO_2 -Radikalen in Gruppen gleicher photochemischer Aktivität sortiert. Die SO_2 -Lebensdauer wird durch die Oxidation von SO_2 mit OH -Radikalen bestimmt. Für die Gruppen unterschiedlich gealterter Emissionsfahnen wurden die Lebensdauern über die Abnahme der SO_2/CO -Verhältnisse mit dem Fahnenalter ermittelt. Dabei konnten für die europäischen und asiatischen Emissionsfahnen erwartungsgemäße SO_2 -Lebensdauern von 10 bis 15 Stunden, beziehungsweise 30 bis 43 Stunden abgeleitet werden. Die Unterschiede in den SO_2 -Lebensdauern ergeben sich durch die jahreszeitlich höhere photochemische Aktivität in den europäischen gegenüber den asiatischen Schadstofffahnen.

F6: Besteht ein Zusammenhang zwischen organischen Säuren (HCOOH) oder Vorläufern von anorganischen Säuren (SO_2 , NO_y) und der beobachteten Aerosolzusammensetzung in den Emissionsfahnen?

Sowohl Ameisensäure als auch die aus den Vorläufergasen Schwefeldioxid und Stickstoffoxiden gebildeten anorganischen Säuren (H_2SO_4 , HNO_3) tragen zur Bildung und zum Wachstum von Aerosolen in den Emissionsfahnen bei. Für die Messungen in der Emissionsfahne von Manila wurden die Korrelationen von HCOOH , SO_2 und NO_y mit organischem Aerosol, Sulfat-Aerosol bzw. Nitrat-Aerosol analysiert. Es wurden sehr kompakte Korrelationen mit hohen Pearson-Koeffizienten gefunden. Die Korrelation von HCOOH mit organischem Aerosol war am größten ($r = 0.9$). Dies kann damit zusammenhängen, dass HCOOH nicht nur in Aerosole aufgenommen wird, sondern durch die Degradation bestimmter Partikel auch freigesetzt werden kann (Pospisilova et al., 2020).

F7: Geben Chemie-Transport- und Chemie-Klima-Modelle die gemessenen Ameisensäure- und Schwefeldioxidkonzentrationen richtig wieder?

Es ist bekannt, dass globale und regionale Chemie-Transport und Chemie-Klima-Modelle Schwierigkeiten haben, die Konzentrationen von Ameisensäure in der Atmosphäre richtig wiederzugeben (z.B. Cady-Pereira et al., 2014). Auch die Parametrisierung der komplexen heterogenen Prozesse von Schwefeldioxid in der Atmosphäre stellt eine Herausforderung für die Modelle dar. Zum Vergleich der EMeRGe-Messungen mit Simulationen wurde für Europa das MECO(n) Modell verwendet und für Asien zusätzlich das WRF-Chem Modell. Für beide Kampagnen unterschätzen beide Modelle die HCOOH-Messungen um ein Vielfaches (Faktoren für die Konzentrationsunterschiede sind sehr variabel und liegen im Bereich: 1 - 100). Diese Diskrepanz zeigt die Schwierigkeit, die Quellen und Senken von Ameisensäure in Modellen adäquat und vollständig zu berücksichtigen. In Bezug auf die Produktions- und Senken-Prozesse von Ameisensäure gibt es noch erhebliche Wissenslücken. Die SO₂-Messungen wurden vom MECO(n)-Modell für die EMeRGe-Europa Kampagne gut wiedergegeben, es zeigten sich jedoch deutliche Unterschiede bei den SO₂-Messungen in Asien. Dasselbe gilt für das WRF-Chem Modell bei den EMeRGe-Asien Messungen. Dies beruht zum Teil auf größeren Unsicherheiten bezüglich der SO₂-Emissionskataster für Asien im Vergleich mit Europa, wo die Quellen und jeweiligen Quellstärken von Schwefeldioxid heutzutage gut bekannt sind. Zudem handelt es sich bei den Asien-Simulationen um ein sehr großes Rechengebiet. Die Dynamik im Modell könnte somit nicht mehr ausreichend durch die vorgegebenen Randbedingungen bestimmt sein. Dadurch kann beispielsweise die Windrichtung von den Beobachtungen abweichen, wodurch die Ausbreitung von Emissionsfahnen räumlich verschoben sein kann. Dies wurde für einige Messflüge bei den Vergleichen beobachtet.

Mit den EMeRGe-Messungen in dieser Arbeit konnten unterschiedliche Schadstofffahnen von urbanen Ballungsräumen in Europa und Asien hinsichtlich Ameisensäure und Schwefeldioxid erstmals detailliert charakterisiert werden und Unterschiede zwischen den Emissionsfahnen in Europa und Asien herausgearbeitet werden. Da das Bevölkerungswachstum und die Urbanisierung zukünftig weiter fortschreiten werden, werden die Emissionen von Ballungszentren und Megacities in Zukunft eine noch wichtigere Rolle in Bezug auf die lokale und regionale Verschmutzung der Luft spielen. Es wird prognostiziert, dass die Emissionen aller Luftschadstoffe im Energiesektor bis zum Jahr 2040 durch verbesserte Effizienz, striktere Maßnahmen und schärfere Vorschriften reduziert werden, SO₂ hierbei sogar um 50% im Vergleich zum Jahr 2015 (NO_x und PM_{2.5} um 27% bzw. 38%) (OECD/IEA, 2018). Organische Emissionen, wie HCOOH, werden im Vergleich zu den bereits regulierten klassischen Emissionen (SO₂ und NO_y) in Bezug auf ihren Einfluss für die Bildung und Eigenschaften von Aerosolen, Wolken und Niederschlägen zukünftig weiter an Bedeutung gewinnen. Deshalb müssen die Quellen der organischen Verbindungen besser untersucht und quantifiziert werden. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass anthropogene Quellen regional durchaus eine wichtige primäre Quelle für Ameisensäure darstellen können und zudem Vorläufer für sekundär gebildete Ameisensäure emittieren können.

Als nächster Schritt sollten die verschiedenen Quellen von Ameisensäure und anderen organischen Säuren, wie Essigsäure, in Ballungsräumen einzeln vermessen werden. Dies betrifft anthropogene Quellen wie auch biogene Quellen. Dabei sollten Messungen zu unterschiedlichen Tages- und Jahreszeiten durchgeführt werden, um die ermittelten Emissionsraten auch mit Katastern vergleichen zu können, beziehungsweise Beiträge zu Katastern liefern zu können. Eine Quantifizierung von HCOOH-Quellen aus dem Straßenverkehr wurde als Arbeitspaket für ein neues DLR-Projekt im Forschungsschwerpunkt Verkehr vorgeschlagen. Hier sind Beobachtungen an Straßen in Innenstädten und auch direkte Messungen im Abgas von Fahrzeugen vorgesehen.

7 Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
a. u.	ohne Einheit (<i>arbitrary unit</i>)
ACIMS	Aktiv CIMS
ACN	Acetonitril
AENEAS	Atmospheric Nitrogen Oxides Measuring System
AGC	automatic gain control
AMETYST	Aerosol Measurement System
AMTEX	Atmospheric Trace Experiment
amu	Atomare Masseneinheit (<i>atomic mass unit</i>)
AP	anthropogen
AS	Asien
ATC	Air Traffic Control
ATom	Atmospheric Tomography Mission
BAHAMAS	Basic HALO Measurement And Sensor System
BB	Biomasseverbrennung (<i>biomass burning</i>)
BE	Belgien
BEN	Benzol
BeNeRuhr	Belgien, Niederlande, Ruhr-Gebiet
BG	Hintergrund (<i>background</i>)
BIO	biogen
BL	Grenzschicht (<i>Boundary Layer</i>)
BLH	Grenzschichthöhe (<i>Boundary Layer Height</i>)
CAREBeijing	Campaigns of Air quality REsearch in Beijing
CARMA	CARbon Monitoring for Action
CATS	Picarro GHG analyser, Fluorescence Analyser, Tedlar Bags
CCN	Wolkenkondensationskeime (<i>cloud condensation nuclei</i>)
CH ₃ COOH	Essigsäure
CH ₃ CH ₂ COOH	Propansäure
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	Buttersäure
CH ₄	Methan
CI	Inversionsschicht (<i>Capping Inversion</i>)
CI	Chemische Ionisation

CI-ITMS	Chemisches-Ionisations-Ionenfallen-Massenspektrometer (<i>Chemical Ionization Ion Trap Mass Spectrometer</i>)
CIMS	Chemische-Ionisations-Massenspektrometrie
CityZen	megaCITY - Zoom for the Environment
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CO _{HYS}	HYSPLIT Tagged-Plume-Simulationen
COS	Carbonylsulfid
COSMO	COnsortium for Small-scale MOdeling
COSMO-CLM	COSMO model in CLimate Mode
CS ₂	Kohlenstoffdisulfid
C-ToF-AMS	Compact Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer
DE	Deutschland
DENR	Department of Environment and Natural Resources
DISCOVER-AQ	Deriving Information on Surface Conditions from COlumn and VERTically Resolved Observations Relevant to Air Quality
DJF	Dezember, Januar, Februar
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DMS	Dimethylsulfid
DOAS	Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie
ECAS	Emissions-Kontrollzonen (<i>emission control areas</i>)
ECHAM	ECMWF HAMburg General Circulation Model
ECMWF	Europäisches Zentrum für mittelfristige Wettervorhersage (<i>European Centre for Medium-Range Weather Forecast</i>)
EDGAR	Emissions Database for Global Atmospheric Research
EEA	Europäische Umweltagentur (<i>European Environment Agency</i>)
EMAC	ECHAM/MESSy Atmospheric Chemistry
EMeRGe	Effect of Megacities on the transport and transformation of pollutants on the Regional to Global scales
EOSDIS	Earth Observing System Data and Information System
E-PRTR	Schadstoffemissionsregister (<i>European Pollutant Release and Transfer Register</i>)
ER	Emissionsverhältnis (<i>Emission Ratio</i>)
ES	Spanien
EU	Europa
EZ	Einmischzone (<i>entrainment zone</i>)
FAIRO	Fast Airborne Ozone Measurements
FR	Frankreich

FT	freie Troposphäre (<i>Free Troposphere</i>)
GB	Großbritannien
GDAS	Global Data Assimilation System
H ₂ O	Wasser
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HAIDI	Heidelberg Airborne Imaging DOAS Instrument
HALO	High Altitude and Long Range (Forschungsflugzeug)
HALO-SR	HALO Solar Radiation Rack
HCl	Salzsäure
HCOOH	Ameisensäure
HEI	Health Effects Institute
HF	Hochfrequenz
HKMS	Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer
HNO ₃	Salpetersäure
HO ₂	Hydroperoxyl
HSO ₃	Schweflige Säure
HTAP	Hemispheric Transport of Air Pollution
HYSPLIT	HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory
HZG	Helmholtz-Zentrum Geesthacht
IC	Ionenchromatographie
IEA	Internationale Energieagentur (<i>International Energy Agency</i>)
IMO	Internationale Seeschiffahrtsorganisation (<i>International Maritime Organisation</i>)
IMPACT	Integrated Measurement Program for Aerosol and Oxidant Chemistry in Tokyo
INTEX-B	Intercontinental Chemical Transport Experiment-B
IPA	Institut für Physik der Atmosphäre
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (“Weltklimarat”)
IQ	Ionenquelle
ISO	Isopren
IT	Italien
IT	Ionenfalle (<i>ion trap</i>)
ITMS	Ionenfallenmassenspektrometer (<i>ion trap mass spectrometer</i>)
JJA	Juni, Juli, August

7 Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

k. A.	keine Angabe
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KORUS-AQ	An International Cooperative Air Quality Field Study in Korea
LIDAR	LIght Detection And Ranging
LU	Luxemburg
MADE	Modal Aerosol Dynamics Model for Europe
MAM	März, April, Mai
MARPOL	Vertrag zur Vermeidung der Meeresverschmutzung durch Schiffe (<i>MARine POLLution</i>)
MBL	marine Grenzschicht (<i>marine boundary layer</i>)
MECCA	Module Efficiently Calculating the Chemistry of the Atmosphere
MECO(n)	MESSy-fied ECHAM and COSMO models nested n times
MEGAPOLI	Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLLution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation
MEPC	Umweltausschuss der IMO (<i>Marine Environmental Protection Committee</i>)
MESSy	Modular Earth Submodel System
MFC	Massenflussregler (<i>mass flow controller</i>)
MICS-Asia III	Model Inter-Comparison Study for Asia Phase III
MILAGRO	Megacity Initiative: Local And Global Research Observations
MIRAH	Measurement of Stable Isotope Ratios in Atmospheric Trace Gases on HALO
ML	Durchmischungsschicht (<i>Mixed Layer</i>)
MODIS	MODerate resolution Imaging Spectroradiometer
MP	Membranpumpe
MPC	Ballungsraum (<i>Major Population Center</i>)
MPIC	Max-Planck-Institut für Chemie
NCEP	National Center for Environmental Prediction
NEAQS	New England Air Quality Study
NL	Niederlande
NMHC	Nichtmethankohlenwasserstoffe (<i>non-methane hydrocarbons</i>)
NNO	Nord-Nord-Ost
NO	Stickstoffmonoxid
NO _x	reaktive Stickstoffverbindungen (NO + NO ₂)
NO _y	Summer aller reaktiven Stickstoffverbindungen
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO ₃	Nitrat
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration

NWG	Nachweisgrenze
O ₂	Sauerstoff
O ₃	Ozon
OA	Organisches Aerosol
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (<i>Organization for Economic Cooperation and Development</i>)
OH	Hydroxyl-Radikal
OP	Oberpfaffenhofen
OSPAR	OSlo PARis (völkerrechtlicher Vertrag zum Schutz der Nordsee und des Nordostatlantiks)
PACIMS	Passiv CIMS
PAN	Peroxyacetylnitrat
PBL	Planetare Grenzschicht (<i>Planetary Boundary Layer</i>)
PDMCH	perfluorodimethylcyclohexane
PeRCEAS	Peroxy Radical Chemical Enhancement and Absorption Spectrometer
PERTRAS	Perfluorocarbon Tracer System
PFA	Perfluoralkoxy
PFC	Perfluorcarbon
PM	Feinstaub (<i>Particulate Matter</i>)
PMCH	perfluoromethylcyclohexane
PR	Permeationsrate
Pr	Pearson-Korrelationskoeffizient
PRD	Pearl Flussdelta (<i>Pearl River Delta</i>)
PRIDE-PRD	Program of Regional Integrated Experiments on Air Quality over Pearl River Delta of China
PTFE	Polytetrafluorethylen
R	Verhältnis der Ionensignale
RACM	Regional Atmospheric Chemistry Mechanism
RADAR	RAdio Detection And Ranging
RF	Strahlungsantrieb (<i>radiative forcing</i>)
RO ₂	Peroxyradikal
SL	Bodennahe Schicht (<i>Surface Layer</i>)
SO ₂	Schwefeldioxid
SO ₃	Schwefeltrioxid
SO ₄ ²⁻	Sulfat
SOA	Sekundäre organische Aerosole
SORGAM	Secondary ORGanic Aerosol Model

7 Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

SR	Strömungsrohrreaktor
SSW	Süd-Süd-West
TGI	Spurengaseinlass (<i>trace gas inlet</i>)
TMP	Turbomolekularpumpe
TRA	Temporary Reserved Airspace
TRACE-P	Transport and Chemical Evolution over the Pacific
UB-IUP	Universität Bremen – Institut für Umweltphysik
UG	Untergrund
UK	Großbritannien (<i>United Kingdom</i>)
UN	Vereinte Nationen (<i>United Nations</i>)
UNEP	Umweltprogramm der Vereinten Nationen (<i>United Nations Environment Programme</i>)
UNFCCC	Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen (<i>United Nations Framework Convention on Climate Change</i>)
UNFPA	Bevölkerungsfonds der Vereinten Nationen (<i>United Nations Population Fund</i>)
USA	Vereinigte Staaten von Amerika (<i>United States of America</i>)
UTC	Koordinierte Weltzeit (<i>Coordinated Universal Time</i>)
VEU	Verkehrsentwicklung und Umwelt
VICI	Valco Instruments Company Inc.
VIIRS	Visible Infrared Imaging Radiometer Suite
VOC	flüchtige organische Verbindungen (<i>Volatile Organic Compounds</i>)
WCB	Warm Conveyor Belt
WHO	Weltgesundheitsorganisation (<i>World Health Organization</i>)
WMO	Weltorganisation für Meteorologie (<i>World Meteorological Organization</i>)
WRF-Chem	Weather Research and Forecasting (WRF) model coupled with Chemistry
YRD	Jangtse Flussdelta (<i>Yangtze River Delta</i>)
ZA	Synthetische Luft (<i>zero air</i>)

Symbol	Bedeutung
$[A]_0$	Ausgangskonzentration des Stoffes A zum Zeitpunkt 0
(aq)	in wässriger Lösung
A	Spurengas
a	Jahr
B	Neutrales Reaktionsprodukt
c_a	Konzentration des Spurengases
c_p	Spezifische Wärmekapazität
c_s	Konzentration des Kalibriergasstandards im Probengasfluss
c_{std}	Konzentration des Kalibriergasstandards
ΔB	statistische Schwankung der Messwerte der Ionenintensitäten
Δc_a	Gesamtfehler
Δc_s	Unsicherheiten der Variablen
D_p	Partikeldurchmesser
E^\pm	Edukt-Ion
f	Coriolisparameter
h	Stunde
K	Reaktionsratenkoeffizient
K_f	Dissoziationskonstante
K_H	Henry-Konstante
$K_{ss}, K_{as}, K_{aa}, K_{sa}$	Bandy-Faktoren
M	Molmasse
m_d	Masse von trockener Luft
m_v	Masse von Wasserdampf
(m/z)	Verhältnis von Masse zu Ladung
N	Teilchenanzahl, relative Ionenanzahl
Φ	Geopotential
p	Druck
p_0	Druck auf Meereshöhe
P^\pm	Produkt-Ion
pK_s	Säurekonstante
p_{SR}	Druck im Strömungsrohr
Q	Gasfluss
q	Spezifische Luftfeuchte
R	Spezifische Gaskonstante

7 Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

$R(t)$	Reaktionsrate
RH	Relative Feuchte (<i>relative humidity</i>)
σ	Standardabweichung
slm	Standard-Liter pro Minute
θ	Potentielle Temperatur
T	Temperatur
t	Zeit
t_{SR}	Aufenthaltszeit im SR
UG	Untergrundsignal des Instruments
V_0	Molvolumen bei Standardbedingungen
V	Windgeschwindigkeit
V_{BL}	Windgeschwindigkeit in der Grenzschicht
V_g	Geostrophische Windgeschwindigkeit
w	Mischungsverhältnis
w_s	Wasserdampfgesättigtes Mischungsverhältnis

8 Literaturverzeichnis

- Ackermann, I. J., Hass, H., Memmesheimer, M., Ebel, A., Binkowski, F. S., Shankar, U. (1998): Modal aerosol dynamics model for Europe: development and first applications. *Atmospheric Environment*, 32(17), 2981-2999. DOI: 10.1016/S1352-2310(98)00006-5.
- Adams, P. J. & Seinfeld, J. H. (2002). Predicting global aerosol size distributions in general circulation models. *Journal of Geophysical Research*, 107(D19), 4370. DOI: 10.1029/2001JD001010.
- Aili, A., Xu, H., Kasim, T., Abulikemu, A. (2021): Origin and Transport Pathway of Dust Storm and Its Contribution to Particulate Air Pollution in Northeast Edge of Taklimakan Desert, China. *Atmosphere*, 12, 113. DOI: 10.3390/atmos12010113.
- Akagi, S. K., Yokelson, R. J., Wiedinmyer, C., Alvarado, M. J., Reid, J. S., Karl, T., Crouse, J. D., Wennberg, P. O. (2011): Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 4039–4072. DOI: 10.5194/acp-11-4039-2011.
- Akagi, S.; Craven, J.; Taylor, J.; McMeeking, G.; Yokelson, R.; Burling, I.; Urbanski, S.; Wold, C.; Seinfeld, J.; Coe, H.; Alvarado, M. J.; Weise, D. R. (2012): Evolution of trace gases and particles emitted by a chaparral fire in California. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(3), 1397-1421. DOI: 10.5194/acp-12-1397-2012.
- Akimoto, H. (2003): Global Air Quality and Pollution. *Science*, 302(5651), 1716–1719. DOI: 10.1126/science.1092666.
- Aksoyoglu, S., Baltensperger, U., Prévôt, A. S. H. (2016): Contribution of ship emissions to the concentration and deposition of air pollutants in Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 1895–1906. DOI: 10.5194/acp-16-1895-2016.
- Al-Hosney, H. A., Carlos-Cuellar, S., Baltrusaitis, J., Grassian, V. H. (2005): Heterogeneous uptake and reactivity of formic acid on calcium carbonate particles: a Knudsen cell reactor, FTIR and SEM study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7, 3587-3595. DOI: 10.1039/B510112C.
- Alas, H. D., Müller, T., Birmili, W., Kecorius, S., Cambaliza, M. O., Simpas, J. B. B., Cayetano, M., Weinhold, K., Vallar, E., Galvez, M. C., Wiedensohler, A. (2018): Spatial Characterization of Black Carbon Mass Concentration in the Atmosphere of a Southeast Asian Megacity: An Air Quality Case Study for Metro Manila, Philippines. *Aerosol and Air Quality Research*, 18, 2301-2317. DOI: 10.4209/aaqr.2017.08.0281.
- Albrecht, B. A. (1989): Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science*, 245(4923), 1227–1230. DOI: 10.1126/science.245.4923.1227.
- Almanza, V. H., Molina, L. T., Li, G., Fast, J., Sosa, G. (2014): Impact of external industrial sources on the regional and local SO₂ and O₃ levels of the Mexico megacity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 8483–8499. DOI: 10.5194/acp-14-8483-2014.
- Alwe, H. D., Millet, D. B., Chen, X., Raff, J. D., Payne, Z. C., Fledderman, K. (2019): Oxidation of volatile organic compounds as the major source of formic acid in a mixed forest canopy. *Geophysical Research Letters*, 46, 2940–2948. DOI: 10.1029/2018GL081526.
- Amann, M., Klimont, Z., Wagner F. (2013): Regional and Global Emissions of Air Pollutants: Recent Trends and Future Scenarios. *Annual Review of Environment and Resources*, 38, 31–55. DOI: 10.1146/annurev-environ-052912-173303.

- Andreae, M. O. & Raemdonck, H. (1983): Dimethyl Sulfide in the Surface Ocean and the Marine Atmosphere: A Global View. *Science*, 221(4612), 744–747. DOI: 10.1126/science.221.4612.744.
- Andreae, M. O., Browell, E. V., Garstang, M., Gregory, G. L., Harriss, R. C., Hill, G. F., Jacob, D. J., Pereira, M. C., Sachse, G. W., Setzer, A. W., Silva Dias, P. L., Talbot, R. W., Torres, A. L., Wofsy, S. C. (1988): Biomass-Burning Emissions and Associated Haze Layers over Amazonia. *Journal of Geophysical Research*, 93, D2, 1509-1527. DOI: 10.1029/JD093iD02p01509.
- Andreae, M. O. & Crutzen, P. J. (1997): Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry. *Science*, 276, 1052–1058. DOI: 10.1126/science.276.5315.1052.
- Andreae, M. O., & Merlet, P. (2001): Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(4), 955– 966. DOI: 10.1029/2000GB001382.
- Andreae, M. O. (2019): Emission of trace gases and aerosols from biomass burning – an updated assessment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 8523–8546. DOI: 10.5194/acp-19-8523-2019.
- Arnold, F., Krankowsky, D., Marien, K. H. (1977): First mass spectrometric measurements of positive ions in the stratosphere. *Nature*, 267, 30–32. DOI: 10.1038/267030a0.
- Arnold, F., Böhringer, H., Henschen, G. (1978). Composition Measurements of Stratospheric positive Ions. *Geophysical Research Letters*, 5(8), 653-656. DOI: 10.1029/GL005i008p00653.
- Arnold, F. & Hauck, G. (1985): Lower stratosphere trace gas detection using aircraft-borne active chemical ionization mass spectrometry. *Nature*, 315, 307–309. DOI: 10.1038/315307a0.
- Atkinson, R. (1990): Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review. *Atmospheric Environment*, 24(1), 1-41. DOI: 10.1016/0960-1686(90)90438-S.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J. (2004): Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HO_x, NO_x and SO_x species, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 1461–1738. DOI: 10.5194/acp-4-1461-2004.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J., IUPAC Subcommittee (2006): Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3625–4055. DOI: 10.5194/acp-6-3625-2006.
- Aufmhoff, H. (2004): Atmosphärische gasförmige Vorläufer von Aerosol und Ozon: Messungen mit CIMS-Methoden auf einem Flugzeug und am Boden. Dissertation. Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.
- Aufmhoff, H., Hanke, M., Uecker, J., Schlager, H., Arnold, F. (2011): An ion trap CIMS instrument for combined measurements of atmospheric OH and H₂SO₄: First test measurements above and inside the planetary boundary layer. *International Journal of Mass Spectrometry*, 308(1), 26-34. DOI: 10.1016/j.ijms.2011.07.016.
- Aufmhoff, H., Schäuble, D., Roiger, A., Arnold, F., Jurkat, T., Voigt C., Schlager, H. (2012): Chemical Ionization Mass Spectrometric Measurements of Atmospheric Trace Gases. *Atmospheric Physics. Research Topics in Aerospace*. Editor: U. Schumann, 277 – 296. DOI: 10.1007/978-3-642-30183-4_17.
- Avery Jr., G. B, Tang, Y., Kieber, R. J., Willey, J. D. (2000): Impact of recent urbanization on formic and acetic acid concentrations in coastal North Carolina rainwater. *Atmospheric Environment*, 35(19), 3353-3359. DOI: 10.1016/S1352-2310(00)00328-9.

- Ayers, G.P., Fukuzaki, N., Gillett, R.W., Selleck, P. W., Powell, J. C., Hara, H. (1998): Thymol as a Biocide in Japanese Rainwater. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 30, 301–310. DOI: 10.1023/A:1006068415125.
- Baker, L. H., Collins, W. J., Olivie, D. J. L., Cherian, R., Hodnebrog, Ø., Myhre, G., Quaas, J. (2015): Climate responses to anthropogenic emissions of short-lived climate pollutants. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 8201–8216. DOI:10.5194/acp-15-8201-2015.
- Baklanov, A. et al. (2010): MEGAPOLI. Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLLution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation. Final Report.
- Baklanov, A., Molina, L. T., Gauss, M. (2015): Megacities, air quality and climate. *Atmospheric Environment*, 126, 235–249. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2015.11.059.
- Bandy, A. R., Thornton, D. C., Driedger, A. R. (1993): Airborne measurements of sulfur dioxide, dimethyl sulfide, carbon disulfide, and carbonyl sulfide by isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Geophysical Research*, 98(D12), 23423–23433. DOI: 10.1029/93JD02407.
- Bannan, T. J., Bacak, A., Muller, J. B. A., Booth, A. M., Jones, B., Le Breton, M., Leather, K. E., Ghalaieny, M., Xiao, P., Shallcross, D. E., Percival, C. J. (2014): Importance of direct anthropogenic emissions of formic acid measured by a chemical ionisation mass spectrometer (CIMS) during the Winter ClearfLo Campaign in London, January 2012. *Atmospheric Environment*, 83, 301–310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.10.029.
- Bannan, T. J., Murray Booth, A., Le Breton, M., Bacak, A., Muller, J. B. A., Leather, K. E., Khan, M. A. H., Lee, J. D., Dunmore, R. E., Hopkins, J. R., Fleming, Z. L., Sheps, L., Taatjes, C. A., Shallcross, D. E., Percival, C. J. (2017): Seasonality of formic acid (HCOOH) in London during the ClearfLo campaign. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122, 12488–12498. DOI: 10.1002/2017JD027064.
- Bates, T. S., Lamb, B. K., Guenther, A., Dignon, J., Stoiber, R. E. (1992): Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14(1-4), 315–337. DOI: 10.1007/BF00115242.
- Beekmann, M., Prévôt, A. S. H., Drewnick, F., Sciare, J., Pandis, S. N., Denier van der Gon, H. A. C., Crippa, M., Freutel, F., Poulain, L., Ghersi, V., Rodriguez, E., Beirle, S., Zotter, P., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Bressi, M., Fountoukis, C., Petetin, H., Szidat, S., Schneider, J., Rosso, A., El Haddad, I., Megaritis, A., Zhang, Q. J., Michoud, V., Slowik, J. G., Moukhtar, S., Kolmonen, P., Stohl, A., Eckhardt, S., Borbon, A., Gros, V., Marchand, N., Jaffrezo, J. L., Schwarzenboeck, A., Colomb, A., Wiedensohler, A., Borrmann, S., Lawrence, M., Baklanov, A., Baltensperger U. (2015): In situ, satellite measurement and model evidence on the dominant regional contribution to fine particulate matter levels in the Paris megacity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 9577–9591. DOI: 10.5194/acp-15-9577-2015.
- Bey, I., Jacob, D. J., Logan, J. A., Yantosca, R. M. (2001): Asian chemical outflow to the Pacific in spring: Origins, pathways, and budgets. *Journal of Geophysical Research*, 106(D19), 23097–23113. DOI: 10.1029/2001JD000806.
- Bhargava, S. & Bhargava, S. (2013): Ecological consequences of the acid rain. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 5(4), 19–24. DOI: 10.9790/5736-0542528.
- Bohnenstengel, S. I., Belcher, S. E., Aiken, A., Allan, J. D., Allen, G., Bacak, A., Bannan, T. J., Barlow, J. F., Beddows, D. C. S., Bloss, W. J., Booth, A. M., Chemel, C., Coceal, O., Di Marco, C. F., Dubey,

- M. K., Faloon, K. H., Fleming, Z. L., Furger, M., Gietl, J. K., Graves, R. R., Green, D. C., Grimmond, C. S. B., Halios, C. H., Hamilton, J. F., Harrison, R. M., Heal, M. R., Heard, D. E., Helfter, C., Herndon, S. C., Holmes, R. E., Hopkins, J. R., Jones, A. M., Kelly, F. J., Kotthaus, S., Langford, B., Lee, J. D., Leigh, R. J., Lewis, A. C., Lidster, R. T., Lopez-Hilfiker, F. D., McQuaid, J. B., Mohr, C., Monks, P. S., Nemitz, E., Ng, N. L., Percival, C. J., Prévôt, A. S. H., Ricketts, H. M. A., Sokhi, R., Stone, D., Thornton, J. A., Tremper, A. H., Valach, A. C., Visser, S., Whalley, L. K., Williams, L. R., Xu, L., Young, D. E., Zotter, P. (2015): Meteorology, Air Quality, and Health in London: The ClearLo Project, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96(5), 779-804. DOI: 10.1175/BAMS-D-12-00245.1.
- BP (2019): BP Statistical Review of World Energy 2019. 68th edition. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>, aufgerufen am 23.01.2021.
- Burrows, J. P., Moortgat, G. K., Tyndall, G. S., Cox, R. A., Jenkin, M. E., Hayman, G. D., Veyret B. (1989): Kinetics and Mechanism of the Photooxidation of Formaldehyde. 2. Molecular Modulation Studies. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(6), 2375-2382. DOI: 10.1021/j100343a034.
- Burrows, J. P., Andrés Hernández, M. D., Koppmann, R., Pfeilsticker, K., Platt, U., Pozzer, A., Schlager, H., Schneider, J., Verkoussis, M., Zahn, A. (2016): White Paper EMeRGe: Effect of Megacities on the Transport and Transformation of Pollutants on the Regional to Global Scales. Verfügbar auf der internen Kampagnenwebseite.
- Butler, T. M. & Lawrence, M. G. (2009): The influence of megacities on global atmospheric chemistry: a modelling study. *Environmental Chemistry*, 6, 219–225. DOI: 10.1071/EN08110.
- Cady-Pereira, K. E., Chaliyakunnel, S., Shephard, M. W., Millet, D. B., Luo, M., Wells, K. C. (2014): HCOOH measurements from space: TES retrieval algorithm and observed global distribution. *Atmospheric Measurement Techniques*, 7, 2297–2311. DOI: 10.5194/amt-7-2297-2014.
- Cady-Pereira, K. E., Payne, V. H., Neu, J. L., Bowman, K. W., Miyazaki, K., Marais, E. A., Kulawik, S., Tzompa-Sosa, Z. A., Hegarty, J. D. (2017): Seasonal and spatial changes in trace gases over megacities from Aura TES observations: two case studies. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 9379–9398. DOI: 10.5194/acp-17-9379-2017.
- Cape, J. N., Fowler, D., Davison, A. (2003): Ecological effects of sulfur dioxide, fluorides, and minor air pollutants: recent trends and research needs. *Environment International*, 29, 201–211. DOI:10.1016/S0160-4120(02)00180-0.
- Carrasco, N., Doussin, J., O'Connor, M., Wenger, J., Picquet-Varrault, B., Durand-Jolibois, R., Carlier, P. (2007): Simulation chamber studies of the atmospheric oxidation of 2-methyl-3-buten-2-ol: Reaction with hydroxyl radicals and ozone under a variety of conditions. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 56, 33–55. DOI: 10.1007/s10874-006-9041-y.
- Cassiani, M., Stohl, A., Eckhardt, S. (2013): The dispersion characteristics of air pollution from the world's megacities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 9975–9996. DOI: 10.5194/acp-13-9975-2013.
- Chaliyakunnel, S., Millet, D. B., Wells, K. C., Cady-Pereira, K. E., Shephard, M. W. (2016): A Large Underestimate of Formic Acid from Tropical Fires: Constraints from Space-Borne Measurements. *Environmental Science & Technology*, 50(11), 5631-5640. DOI: 10.1021/acs.est.5b06385.
- Charlson, R. J., Lovelock J. E., Andreae, M. O., Warren, S. G. (1987): Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature*, 326(6114), 655–661. DOI: 10.1038/326655a0.

- Chebbi, A. & Carlier, P. (1996): Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review. *Atmospheric Environment*, 30(24), 4233-4249. DOI: 10.1016/1352-2310(96)00102-1.
- Chen, X., Millet, D. B., Neumann, J. A., Veres, P. R., Ryerson, T. B. (2019): HCOOH in the Remote Atmosphere during ATom: Surprisingly large and variable sources from fires. *American Geophysical Union, Fall Meeting 2019*, abstract #A51T-2738.
- Chhantyal-Pun, R., Rotavera, B., McGillen, M. R., Khan, M. A. H., Eskola, A. J., Caravan, R. L., Blacker, L., Tew, D. P., Osborn, D. L., Percival, C. J., Taatjes, C. A., Shallcross, D. E., Orr-Ewing, A. J. (2018): Criegee Intermediate Reactions with Carboxylic Acids: A Potential Source of Secondary Organic Aerosol in the Atmosphere. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2(8), 833-842. DOI: 10.1021/acsearthspacechem.8b00069.
- Copernicus (2018): Report on the European State of the Climate 2017. <https://climate.copernicus.eu/CopernicusESC>, aufgerufen am 03.02.2021.
- Copernicus (2020): European State of the Climate 2019. Copernicus Climate Change Service. <https://climate.copernicus.eu/ESOTC/2019>, aufgerufen am 03.03.2021.
- Cox, R. A., Ammann, M., Crowley, J. N., Herrmann, H., Jenkin, M. E., McNeill, V. F., Mellouki, A., Troe, J., Wallington, T. J. (2020): Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume VII – Criegee intermediates. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 13497–13519. DOI: 10.5194/acp-20-13497-2020.
- Crippa, M., Guizzardi, D., Muntean, M., Schaaf, E. (2019): EDGAR v5.0 Global Air Pollutant Emissions. European Commission, Joint Research Centre (JRC), <http://data.europa.eu/89h/377801af-b094-4943-8fdc-f79a7c0c2d19>.
- Crisp, T. A., Brady, J. M., Cappa, C. D., Collier, S., Forestieri, S. D., Kleeman, M. J., Kuwayama, T., Lerner, B. M., Williams, E. J., Zhang, Q., Bertram, T. H. (2014): On the primary emission of formic acid from light duty gasoline vehicles and ocean-going vessels. *Atmospheric Environment*, 98, 426-433. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.08.070.
- Crutzen, P. J. & Lawrence, M. G. (2000): The Impact of Precipitation Scavenging on the Transport of Trace Gases: A 3-Dimensional Model Sensitivity Study. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 37, 81–112. DOI: 10.1023/A:1006322926426.
- Cruz, L. P. S., Mota, E. R., Campos, V. P., Santana, F. O., Luz, S. R., Santos, D. F. (2019): Inorganic and Organic Acids in the Atmosphere of the Urban Area of the City of Salvador, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30(5), 904-914. DOI: 10.21577/0103-5053.20180227.
- Dang, H. & Unger, N. (2015): Contrasting regional versus global radiative forcing by megacity pollution emissions. *Atmospheric Environment*, 119, 322–329. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2015.08.055.
- Dasari, K. B., Cho, H., Jaćimović, R., Sun, G.-M., Yim, Y.-H. (2020): Chemical Composition of Asian Dust in Daejeon, Korea, during the Spring Season. *ACS Earth and Space Chemistry*, 4(8), 1227-1236. DOI: 10.1021/acsearthspacechem.9b00327.
- de Gouw, J. A., Warneke, C., Parrish, D. D., Holloway, J. S., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C. (2003): Emission sources and ocean uptake of acetonitrile (CH₃CN) in the atmosphere, *Journal of Geophysical Research*, 108(D11), 4329. DOI: 10.1029/2002JD002897.
- de Gouw, J. A., Middlebrook, A. M., Warneke, C., Goldan, P. D., Kuster, W. C., Roberts, J. M., Fehsenfeld, F. C., Worsnop, D. R., Canagaratna, M. R., Pszenny, A. A. P., Keene, W. C., Marchewka, M., Bertman, S. B., Bates, T. S. (2005): Budget of organic carbon in a polluted

- atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002. *Journal of Geophysical Research*, 110, D16305. DOI: 10.1029/2004JD005623.
- Denier van der Gon, H., Visschedijk, A., McLinden, C., Fioletov, V., van der Wal, L. (2013): Identification and cross-checking of large point source SO₂ emissions in Europe using OMI retrievals. 64th International Astronautical Congress, Beijing, China. International Astronautical Federation.
- DENR, Department of Environment and Natural Resources (2020): National Air Quality Status Report 2016-2018. Environmental Management Bureau, Quezon City, Philippines.
- Diehl, T., Heil, A., Chin, M., Pan, X., Streets, D., Schultz, M., Kinne, S. (2012): Anthropogenic, biomass burning, and volcanic emissions of black carbon, organic carbon, and SO₂ from 1980 to 2010 for hindcast model experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12, 24895–24954. DOI: 10.5194/acpd-12-24895-2012.
- Dimitriou, K. & Kassomenos, P. (2013): The fine and coarse particulate matter at four major Mediterranean cities: local and regional sources. *Theoretical and Applied Climatology*, 114, 375–391. DOI: 10.1007/s00704-013-0851-y.
- Dimitriou, K. & Kassomenos, P. (2016). The covariance of air quality conditions in six cities in Southern Germany - The role of meteorology. *Science of the Total Environment*, 574, 1611-1621. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.08.200.
- Draxler, R. R. & Hess, G. D. (1997): Description of the HYSPLIT_4 Modeling System. NOAA Technical Memorandum ERL ARL-224, Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, USA.
- Draxler, R. R. & Hess, G. D. (1998): An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition. *Australian Meteorological Magazine*, 47, 295-308. <https://www.researchgate.net/publication/235961417>.
- Du, H., Kong, L., Cheng, T., Chen, J., Du, J., Li, L., Xia, X., Leng, C., Huang, G. (2011): Insights into summertime haze pollution events over Shanghai based on online water-soluble ionic composition of aerosols. *Atmospheric Environment*, 45(29), 5131-5137. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.06.027.
- Eckhardt, S., Prata, A.J., Seibert, P., Stebel, K., Stohl, A. (2008): Estimation of the vertical profile of sulfur dioxide injection into the atmosphere by a volcanic eruption using satellite column measurements and inverse transport modeling. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(14), 3881–3897. DOI: 10.5194/acp-8-3881-2008.
- EEA, European Environment Agency (2011): Sulphur dioxide (SO₂) emissions. Indicator Assessment, Data and maps. EEA, Copenhagen, Denmark.
- EEA, European Environment Agency (2016): Air quality in Europe - 2016 report. Publications Office of the European Union, EEA Report No. 28/2016. DOI: 10.2800/80982.
- EEA, European Environment Agency (2019): Air quality in Europe - 2019 report. Publications Office of the European Union, EEA Report No. 10/2019. DOI: 10.2800/822355.
- E-PRTR, European Pollutant Release and Transfer Register, European Environment Agency (EEA) (2017): <https://prtr.eea.europa.eu/#/home> reporting for the year 2017, aufgerufen am 14.04.2021.
- Engardt, M., Simpson, D., Schwikowski, M., Granat, L. (2017): Deposition of sulphur and nitrogen in Europe 1900–2050. Model calculations and comparison to historical observations. *Tellus B*, 69(1), 1328945. DOI: 10.1080/16000889.2017.1328945.

- EOSDIS Worldview (2021): NASA Worldview application. Part of the NASA Earth Observing System Data and Information System (EOSDIS), Version 3.9.2. <https://go.nasa.gov/3xbDuc7>, aufgerufen am 14.04.2021.
- Ervens, B., Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Kreidenweis, S. M., Feingold, G. (2008): Secondary organic aerosol yields from cloud-processing of isoprene oxidation products. *Geophysical Research Letters*, 35, L02816. DOI:10.1029/2007GL031828.
- Eyring, V., Isaksen, I. S. A., Berntsen, T., Collins, W. J., Corbett, J. J., Endresen, O., Grainger, R. G., Moldanova, J., Schlager, H., Stevenson, D. S. (2009): Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping. *Atmospheric Environment*, 44, 4735–4771. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.04.059.
- Fadnavis, S., Semeniuk, K., Pozzoli, L., Schultz, M. G., Ghude, S. D., Das, S., Kakatkar, R. (2013): Transport of aerosols into the UTLS and their impact on the Asian monsoon region as seen in a global model simulation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 8771–8786. DOI: 10.5194/acp-13-8771-2013.
- Falkovich, A. H., Graber, E. R., Schkolnik, G., Rudich, Y., Maenhaut, W., Artaxo, P. (2005): Low molecular weight organic acids in aerosol particles from Rondônia, Brazil, during the biomass-burning, transition and wet periods. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 781–797. DOI: 10.5194/acp-5-781-2005.
- Faloona, I (2009): Sulfur processing in the marine atmospheric boundary layer: A review and critical assessment of modeling uncertainties. *Atmospheric Environment*, 43(18), 2841–2854. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.02.043.
- Faloona, I., Conley, S. A., Blomquist, B., Clarke, A. D., Kapustin, V., Howell, S., Lenschow, D. H., Bandy, A. R. (2010): Sulfur dioxide in the tropical marine boundary layer: dry deposition and heterogeneous oxidation observed during the Pacific Atmospheric Sulfur Experiment. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 63, 13–32. DOI: 10.1007/s10874-010-9155-0.
- Fiedler, V., Nau, R., Ludmann, S., Arnold, F., Schlager, H., Stohl, A. (2009): East Asian SO₂ pollution plume over Europe – Part 1: Airborne trace gas measurements and source identification by particle dispersion model simulations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14), 4717–4728. DOI: 10.5194/acp-9-4717-2009.
- Fioletov, V. E., McLinden, C. A., Krotkov, N., Li, C. (2015): Lifetimes and emissions of SO₂ from point sources estimated from OMI. *Geophysical Research Letters*, 42, 1969–1976, DOI: 10.1002/2015GL063148.
- Fioletov, V. E., McLinden, C. A., Krotkov, N., Li, C., Joiner, J., Theys, N., Carn, S., Moran, M. D. (2016): A global catalogue of large SO₂ sources and emissions derived from the Ozone Monitoring Instrument. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 11497–11519. DOI: 10.5194/acp-16-11497-2016.
- Fioletov, V., McLinden, C. A., Griffin, D., Theys, N., Loyola, D. G., Hedelt, P., Krotkov, N. A., Li, C. (2020): Anthropogenic and volcanic point source SO₂ emissions derived from TROPOMI on board Sentinel-5 Precursor: first results. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 5591–5607. DOI: 10.5194/acp-20-5591-2020.
- Fischer, H., de Reus, M., Traub, M., Williams, J., Lelieveld, J., de Gouw, J., Warneke, C., Schlager, H., Minikin, A., Scheele, R., Siegmund, P. (2003): Deep convective injection of boundary layer air into the lowermost stratosphere at midlatitudes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 739–745. DOI: 10.5194/acp-3-739-2003.

- Folberth, G. A., Butler, T. M., Collins, W. J., Rumbold S. T. (2014): Megacities and climate change - A brief overview. *Environmental Pollution*, 203, 235–242. DOI: 0.1016/j.envpol.2014.09.004.
- 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., van Dorland R. (2007): 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*, Hrsg.: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor M., Miller H. L., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Franco, B., Clarisse, L., Stavrakou, T., Müller, J.-F., Taraborrelli, D., Hadji-Lazaro, J., Hannigan, J. W., Hase, F., Hurtmans, D., Jones, N., Lutsch, E., Mahieu, E., Ortega, I., Schneider, M., Strong, K., Vigouroux, C., Clerbaux, C., Coheur, P.-F. (2020): Spaceborne measurements of formic and acetic acids: A global view of the regional sources. *Geophysical Research Letters*, 47, e2019GL086239. DOI: 10.1029/2019GL086239.
- Frenay, E. J., Sellegri, K., Canonaco, F., Colomb, A., Borbon, A., Michoud, V., Doussin, J.-F., Crumeyrolle, S., Amarouche, N., Pichon, J.-M., Bourianne, T., Gomes, L., Prevot, A. S. H., Beekmann, M., Schwarzenböck, A. (2014): Characterizing the impact of urban emissions on regional aerosol particles: airborne measurements during the MEGAPOLI experiment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 1397–1412. DOI: 10.5194/acp-14-1397-2014.
- Friedman, B., Link, M. F., Fulgham, S. R., Brophy, P., Galang, A., Brune, W. H., Jathar, S. H., Farmer, D. K. (2017): Primary and Secondary Sources of Gas-Phase Organic Acids from Diesel Exhaust. *Environmental Science & Technology*, 51(18), 10872-10880. DOI: 10.1021/acs.est.7b01169.
- Fu, X., Wang, S., Zhao, B., Xing, J., Cheng, Z., Liu, H., Hao J. (2012): Emission inventory of primary pollutants and chemical speciation in 2010 for the Yangtze River Delta region, China. *Atmospheric Environment*, 70, 39–50. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.12.034.
- Fulgham, S. R., Brophy, P., Link, M., Ortega, J., Pollack, I., Farmer, D. K. (2019): Seasonal Flux Measurements over a Colorado Pine Forest Demonstrate a Persistent Source of Organic Acids. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3, 2017-2032. DOI: 10.1021/acsearthspacechem.9b00182.
- Gauss, M. et al. (2011): *CityZen. megaCITY - Zoom for the Environment. Final Report*.
- George, M., Andrés Hernández, M. D., Nenakhov, V., Liu, Y., Bohn, B., Förster, E., Klausner, T., Ziereis, H., Schreiner, B., Bigge, K., Platt, U., Pfeilsticker, K., Schlager, H., Burrows, J. P. et al. (2021, in preparation): Understanding tropospheric fast photochemistry: airborne observations of peroxy radicals during the EMERGe campaign in Europe. Expected to be published in *Atmospheric Chemistry and Physics*.
- Glasius, M., Wessel, S., Christensen, C. S., Jacobsen, J. K., Jørgensen, H. E., Klitgaard, K. C., Petersen, L., Rasmussen, J. K., Stroyer Hansen, T., Lohse, C., Boaretto, E., Heinemeier, J. (2000): Sources to formic acid studied by carbon isotopic analysis and air mass characterization. *Atmospheric Environment*, 34(15), 2471-2479. DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00416-1.
- Glasius, M., Boel, C., Bruun, N., Easa, L. M., Hornung, P., Klausen, H. S., Klitgaard, K. C., Lindeskov, C., Moller, C. K., Nissen, H., Petersen, A. P. F., Kleefeld, S., Boaretto, E., Hansen, T. S., Heinemeier, J., Lohse, C. (2001): Relative contribution of biogenic and anthropogenic sources to formic and acetic acids in the atmospheric boundary layer. *Journal of Geophysical Research*, 106(D7), 7415–7426. DOI: 10.1029/2000JD900676.

- Gonzalez Abad, G., Souri, A. H., Bak, J., Chance, K., Flynn, L. E., Krotkov, N. A., Lamsal, L., Li, C., Liu, X., Chan Miller, C., Nowlan, C. R., Suleiman, R., Wang, H. (2019): Five decades observing Earth's atmospheric trace gases using ultraviolet and visible backscatter solar radiation from space. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 238, 106478. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.04.030.
- Grell, G. A., Peckham, S. E., Schmitz, R., McKeen, S. A., Frost, G., Skamarock, W. C., Eder, B. (2005): Fully coupled "online" chemistry within the WRF model. *Atmospheric Environment*, 39(37), 6957-6975. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.04.027.
- Grosjean, D. (1989): Organic acids in southern California air: ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes. *Environmental Science and Technology*, 23, 1506-1514. DOI: 10.1021/es00070a009.
- Grosjean, D. (1990): Formic Acid and Acetic Acid measurements during the southern California air quality study. *Atmospheric Environment*, 24A(10), 2699-2702. DOI: 10.1016/0960-1686(90)90151-C.
- Grosjean, D. (1992): Formic Acid and Acetic Acid: Emissions, Atmospheric Formation and Dry Deposition at two Southern California Locations. *Atmospheric Environment*, 26A(18), 3279-3286. DOI: 10.1016/0960-1686(92)90343-J.
- Grutler, M., Glatthor, N., Stiller, G., Fischer, H., Grabowski, U., Höpfner, M., Kellmann, S., Linden, A., von Clarmann, T. (2010): Global distribution and variability of formic acid as observed by MIPAS-ENVISAT. *Journal of Geophysical Research*, 115, D10303. DOI: 10.1029/2009JD012980.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., Geron, C. (2006): Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3181-3210. DOI: 10.5194/acp-6-3181-2006.
- Guerreiro, C. B. B., Foltescu, V., de Leeuw, F. (2014): Air quality status and trends in Europe. *Atmospheric Environment*, 98, 376-384. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.09.017.
- Gurjar, B. R., Butler, T. M., Lawrence, M. G., Lelieveld, J. (2007): Evaluation of emissions and air quality in megacities. *Atmospheric Environment*, 42, 1593-1606. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.10.048.
- Hains, J. C. (2007): A chemical climatology of lower tropospheric trace gases and aerosols over the mid-Atlantic region. Dissertation. University of Maryland, College Park, MD, USA.
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, Th. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R., Wildt, J. (2009): The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 5155-5236. DOI: 10.5194/acp-9-5155-2009.
- He, H. (2012): Air pollutant concentrations and trends over the eastern U.S. and China: Aircraft measurements and numerical simulations. Dissertation. University of Maryland, College Park, MD, USA.
- HEI, Health Effects Institute (2020): State of Global Air 2020. Special Report. Boston, MA, USA.
- Heitmann, H. & Arnold, F. (1983): Composition measurements of tropospheric ions. *Nature*, 306, 747-751. DOI: 10.1038/306747a0.

- Helas, G., Bingemer, H., Andreae, M. O. (1992): Organic acids over equatorial Africa: Results from DECAFE 88. *Journal of Geophysical Research*, 97, 6187-6193. DOI: 10.1029/91jd01438.
- Henschel, S., Querol, X., Atkinson, R., Pandolfi, M., Zeka, A., Le Tertre, A., Analitis, A., Katsouyanni, K., Chanel, O., Pascal, M., Bouland, C., Haluza, D., Medina, S., Goodman P. G. (2013): Ambient air SO₂ patterns in 6 European cities. *Atmospheric Environment*, 79, 236–247. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.06.008.
- Herndon, S. C., Zahniser, M. S., Nelson Jr., D. D., Shorter, J., McManus, J. B., Jiménez, R., Warneke, C., de Gouw, J. A. (2007): Airborne measurements of HCHO and HCOOH during the New England Air Quality Study 2004 using a pulsed quantum cascade laser spectrometer. *Journal of Geophysical Research*, 112, D10S03. DOI: 10.1029/2006JD007600.
- Hilboll, A., Richter, A., Burrows, J. P. (2013): Long-term changes of tropospheric NO₂ over megacities derived from multiple satellite instruments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 4145–4169. DOI: 10.5194/acp-13-4145-2013.
- Huszar, P., Belda, M., Halenka, T. (2016): On the long-term impact of emissions from central European cities on regional air quality. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 1331–1352. DOI: 10.5194/acp-16-1331-2016.
- IMO (2021): Sulphur 2020 – cutting sulphur oxide emissions. <https://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/Pages/Sulphur-2020.aspx>, aufgerufen am 23.01.2021.
- Ioannidou, A., Giannakaki, E., Manolopoulou, M., Stoulos, S., Vagena, E., Papastefanou, C., Gini, L., Manenti, S., Groppi, F. (2013): An air-mass trajectory study of the transport of radioactivity from Fukushima to Thessaloniki, Greece and Milan, Italy. *Atmospheric Environment*, 75, 163-170. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.04.008.
- IPCC (2013): *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Hrsg.: Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor M., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y, Bex, V., Midgley, P. M., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. ISBN 978-1-107-05799-1.
- Jacob, D. J. (1986): Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate. *Journal of Geophysical Research*, 91(D9), 9807–9826. DOI: 10.1029/JD091iD09p09807.
- Jacob, D. J., Crawford, J. H., Kleb, M. M., Connors, V. S., Bendura, R. J., Raper, J. L., Sachse, G. W., Gille, J. C., Emmons, L., Heald, C. L. (2003): Transport and Chemical Evolution over the Pacific (TRACE-P) aircraft mission: Design, execution, and first results. *Journal of Geophysical Research*, 108(D20), 9000. DOI: 10.1029/2002JD003276.
- Jacob, D. J. & Winner, D. A. (2008): Effect of climate change on air quality. *Atmospheric Environment*, 43(1), 51-63. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.09.051.
- Janssens-Maenhout, G., Crippa, M., Guizzardi, D., Muntean, M., Schaaf, E. (2016): JRC-EDGARv431_AP_timeseries. European Commission, Joint Research Centre (JRC), http://data.europa.eu/89h/jrc-edgar-edgar_v431_timeseries.
- Jöckel, P., Tost, H., Pozzer, A., Brühl, C., Buchholz, J., Ganzeveld, L., Hoor, P., Kerkweg, A., Lawrence, M. G., Sander, R., Steil, B., Stiller, G., Tanarhte, M., Taraborrelli, D., van Aardenne, J., Lelieveld, J. (2006): The atmospheric chemistry general circulation model ECHAM5/MESSEy1: consistent simulation of ozone from the surface to the mesosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 5067–5104. DOI: 10.5194/acp-6-5067-2006.

- Jöckel, P., Kerkweg, A., Pozzer, A., Sander, R., Tost, H., Riede, H., Baumgaertner, A., Gromov, S., Kern, B. (2010): Development cycle 2 of the Modular Earth Submodel System (MESSy2). *Geoscientific Model Development*, 3(2), 717–752. DOI: 10.5194/gmd-3-717-2010.
- Jöckel, P., Tost, H., Pozzer, A., Kunze, M., Kirner, O., Brenninkmeijer, C. A. M., Brinkop, S., Cai, D. S., Dyroff, C., Eckstein, J., Frank, F., Garny, H., Gottschaldt, K.-D., Graf, P., Grewe, V., Kerkweg, A., Kern, B., Matthes, S., Mertens, M., Meul, S., Neumaier, M., Nützel, M., Oberländer-Hayn, S., Ruhnke, R., Runde, T., Sander, R., Scharffe, D., Zahn, A. (2016): Earth System Chemistry integrated Modelling (ESCiMo) with the Modular Earth Submodel System (MESSy) version 2.51. *Geoscientific Model Development*, 9, 1153–1200. DOI:10.5194/gmd-9-1153-2016.
- Johnson, B. J. & Dawson, G. A. (1993): A Preliminary Study of the Carbon-Isotopic Content of Ambient Formic Acid and Two Selected Sources: Automobile Exhaust and Formicine Ants. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 17, 123-140. DOI: 10.1007/BF00702822.
- Jonson, J. E., Gauss, M., Schulz, M., Jalkanen, J.-P., Fagerli, H. (2020): Effects of global ship emissions on European air pollution levels, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 11399–11422. DOI: 10.5194/acp-20-11399-2020.
- Jost, C. (2004): Calibration with permeation devices: is there a pressure dependence of the permeation rates? *Atmospheric Environment*, 28(21), 3535-3538. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2003.03.003.
- Jurkat, T. (2010): Airborne ion trap CIMS using SF₅⁻ reagent ions: Atmospheric trace gas detection in the tropopause region and in aircraft exhaust plumes. Dissertation. Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.
- Jurkat, T., Kaufmann, S., Voigt, C., Schäuble, D., Jeßberger, P., Ziereis, H. (2016): The airborne mass spectrometer AIMS – Part 2: Measurements of trace gases with stratospheric or tropospheric origin in the UTLS. *Atmospheric Measurement Techniques*, 9(4), 1907–1923. DOI: 10.5194/amt-9-1907-2016.
- Kawamura, K., Ng, L.-L., Kaplan, I. R. (1985): Determination of Organic Acids (C1-C10) in the Atmosphere, Motor Exhausts, and Engine Oils. *Environmental Science & Technology*, 19(11), 1082-1086. DOI: 10.1021/es00141a010.
- Kawamura, K., Steinberg, S., Kaplan, I. R. (1996): Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in southern California wet precipitation: comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging. *Atmospheric Environment*, 30(7), 1035-1052. DOI: 10.1016/1352-2310(95)00404-1.
- Keene, W. C. & Galloway, J. N. (1988): The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: An overview of current understanding. *Tellus B*, 40, 322-334. DOI: 10.3402/TELLUSB.V40I5.15994.
- Kerkweg, A. & Jöckel, P. (2012): The 1-way on-line coupled atmospheric chemistry model system MECO(n) – Part 2: On-line coupling with the Multi-Model-Driver (MMD). *Geoscientific Model Development*, 5,111–128. DOI: 10.5194/gmd-5-111-2012.
- Kesselmeier, J., Bode, K., Gerlach, C., Jork, E.-M. (1998): Exchange of atmospheric formic and acetic acids with trees and crop plants under controlled chamber and purified air conditions. *Atmospheric Environment*, 32(10), 1765-1775. DOI: 10.1016/S1352-2310(97)00465-2.
- Khare, P., Satsangi, G. S., Kumar, N., Kumari, K. M., Srivastava, S. S. (1997): Surface measurements of formaldehyde and formic and acetic acids at a subtropical semiarid site in India. *Journal of Geophysical Research*, 102(D15), 18997-19005. DOI: 10.1029/97JD00735.

- Khare, P., Kumar, N., Kumari, K. M., Srivastava, S. S. (1999): Atmospheric Formic and Acetic Acids: An Overview. *Reviews of Geophysics*, 37(2), 227–248. DOI: 10.1029/1998RG900005.
- Khoder, M. I. (2002): Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area. *Chemosphere*, 49, 675–684. DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00391-0.
- Kiendler, A., Aberle, S., Arnold, F. (2000): Positive ion chemistry in the exhaust plumes of an air craft jet engine and a burner: investigations with a quadrupole ion trap mass spectrometer. *Atmospheric Environment*, 34(28), 4787–4793. DOI: 10.1016/S1352-2310(00)00253-3.
- Klimont, Z., Smith, S. J., Cofala, J. (2013): The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000–2011 emissions. *Environmental Research Letters*, 8, 014003. DOI: 10.1088/1748-9326/8/1/014003.
- Köhler, H. (1936): The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets. *Transactions of the Faraday Society*, 32, 1152–1161. DOI: 10.1039/TF9363201152.
- Kondo, Y., Takegawa, N., Matsui, H., Miyakawa, T., Koike, M., Miyazaki, Y., Kanaya, Y., Mochida, M., Kuwata, M., Morino, Y., Shiraiwa, M. (2010): Formation and transport of aerosols in Tokyo in relation to their physical and chemical properties: a review. *Journal of the Meteorological Society of Japan*, 88(4), 597–624. DOI: 10.2151/jmsj.2010-401.
- Koppmann, R., Bauer, R., Johnen, F.J., Plass, C., Rudolph, J. (1992): The distribution of light nonmethane hydrocarbons over the mid-Atlantic: Results of the Polarstern cruise ANT VII/1. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 15, 215–234. DOI:10.1007/BF00115395.
- Krotkov, N. A., McLinden, C. A., Li, C., Lamsal, L. N., Celarier, E. A., Marchenko, S. V., Swartz, W. H., Bucsela, E. J., Joiner, J., Duncan, B. N., Boersma, K. F., Veefkind, J. P., Levelt, P. F., Fioletov, V. E., Dickerson, R. R., He, H., Lu, Z., Streets, D. G. (2016): Aura OMI observations of regional SO₂ and NO₂ pollution changes from 2005 to 2015. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(7), 4605–4629. DOI: 10.5194/acp-16-4605-2016.
- Kuhn, U., Rottenberger, S., Biesenthal, T., Ammann, C., Wolf, A., Schebeske, G., Oliva, S. T., Tavares, T. M., Kesselmeier, J. (2002): Exchange of short-chain monocarboxylic acids by vegetation at a remote tropical forest site in Amazonia. *Journal of Geophysical Research*, 107(D20), 8069. DOI: 10.1029/2000JD000303.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., McMurry, P.H. (2004): Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations, *Journal of Aerosol Science*, 35(2), 143–176. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2003.10.003.
- Kurokawa, J. & Ohara, T. (2020): Long-term historical trends in air pollutant emissions in Asia: Regional Emission inventory in ASia (REAS) version 3. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 12761–12793. DOI: 10.5194/acp-20-12761-2020.
- Laaksonen, A., Pirjola, L., Kulmala, M., Wohlfrom, K.-H., Arnold, F., Raes F. (2000): Upper tropospheric SO₂ conversion into sulfuric acid aerosols and cloud condensation nuclei. *Journal of Geophysical Research*, 105(D1), 1459–1469. DOI: 10.1029/1999JD900933.
- Lack, D. A., Cappa, C. D., Langridge, J., Bahreini, R., Buffaloe, G., Brock, C., Cerully, K., Coffman, D., Hayden, K., Holloway, J., Lerner, B., Massoli, P., Li, S.-M., McLaren, R., Middlebrook, A. M., Moore, R., Nenes, A., Nuaaman, I., Onasch, T. B., Peischl, J., Perring, A., Quinn, P. K., Ryerson, T., Schwartz, J. P., Spackman, R., Wofsy, S. C., Worsnop, D., Xiang, B., Williams, E. (2011): Impact of Fuel Quality Regulation and Speed Reductions on Shipping Emissions: Implications for

- Climate and Air Quality. *Environmental Science & Technology*, 45(20), 9052-9060. DOI: 10.1021/es2013424.
- Lamarque, J.-F., Dentener, F., McConnell, J., Ro, C.-U., Shaw, M., Vet, R., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Dalsoren, S., Doherty, R., Faluvegi, G., Ghan, S. J., Josse, B., Lee, Y. H., MacKenzie, I. A., Plummer, D., Shindell, D. T., Skeie, R. B., Stevenson, D. S., Strode, S., Zeng, G., Curran, M., Dahl-Jensen, D., Das, S., Fritzsche, D., Nolan, M. (2013): Multi-model mean nitrogen and sulfur deposition from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP): evaluation of historical and projected future changes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 7997–8018. DOI: 10.5194/acp-13-7997-2013.
- Lawrence, M. G., Butler, T. M., Steinkamp, J., Gurjar, B. R., Lelieveld, J. (2007): Regional pollution potentials of megacities and other major population centers. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 3969–3987. DOI: 10.5194/acp-7-3969-2007.
- Le Breton, M., McGillen, M. R., Muller, J. B. A., Bacak, A., Shallcross, D. E., Xiao, P., Huey, L. G., Tanner, D., Coe, H., Percival, C. J. (2012): Airborne observations of formic acid using a chemical ionization mass spectrometer. *Atmospheric Measurement Techniques*, 5, 3029–3039. DOI: 10.5194/amt-5-3029-2012.
- Le Breton, M., Bacak, A., Muller, J. B. A., Xiao, P., Shallcross, B. M. A., Batt, R., Cooke, M. C., Shallcross, D. E., Bauguitte, S. J.-B., Percival, C. J. (2014): Simultaneous airborne nitric acid and formic acid measurements using a chemical ionization mass spectrometer around the UK: Analysis of primary and secondary production pathways. *Atmospheric Environment*, 83, 166-175. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.10.008.
- Leather, K. E., McGillen, M. R., Cooke, M. C., Utembe, S. R., Archibald, A. T., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., Shallcross, D. E., Percival, C. J. (2011): Acid-yield measurements of the gas-phase ozonolysis of ethene as a function of humidity using Chemical Ionisation Mass Spectrometry (CIMS). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 469–479. DOI: 10.5194/acp-12-469-2012.
- Lee, C., Martin, R. V., van Donkelaar, A., Lee, H., Dickerson, R. R., Hains, J. C., Krotkov, N., Richter, A., Vinnikov, K., Schwab J. J. (2011): SO₂ emissions and lifetimes: Estimates from inverse modeling using in situ and global, space-based (SCIAMACHY and OMI) observations. *Journal of Geophysical Research*, 116, D06304. DOI: 10.1029/2010JD014758.
- Lee, H.-J., Jo, H.-Y., Park, S.-Y., Jo, Y.-J., Jeon, W., Ahn, J.-Y., Kim, C.-H. (2019): A case study of the transport/transformation of air pollutants over the Yellow Sea during the MAPS 2015 campaign. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124, 6532–6553. DOI: 10.1029/2018JD029751.
- Li, C., Marufu, L. T., Dickerson, R. R., Li, Z., Wen, T., Wang, Y., Wang, P., Chen, H., Stehr, J. W. (2007): In situ measurements of trace gases and aerosol optical properties at a rural site in northern China during East Asian Study of Tropospheric Aerosols: An International Regional Experiment 2005. *Journal of Geophysical Research*, 112, D22S04. DOI: 10.1029/2006JD007592.
- Li, J., Nagashima, T., Kong, L., Ge, B., Yamaji, K., Fu, J. S., Wang, X., Fan, Q., Itahashi, S., Lee, H.-J., Kim, C.-H., Lin, C.-Y., Zhang, M., Tao, Z., Kajino, M., Liao, H., Li, M., Woo, J.-H., Kurokawa, J., Wang, Z., Wu, Q., Akimoto, H., Carmichael, G. R., Wang, Z. (2019): Model evaluation and intercomparison of surface-level ozone and relevant species in East Asia in the context of MICS-Asia Phase III – Part 1: Overview. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 12993–13015. DOI: 10.5194/acp-19-12993-2019.
- Li, S., Sarwar, G., Zhao, J., Zhang, Y., Zhou, S., Chen, Y., Yang, G., Saiz-Lopez, A. (2020): Modeling the impact of marine DMS emissions on summertime air quality over the coastal East China seas. *Earth and Space Science*, 7, e2020EA001220. DOI: 10.1029/2020EA001220.

- Liljestrand, H. M. (1985): Average rainwater pH, concepts of atmospheric acidity, and buffering in open systems. *Atmospheric Environment*, 19(3), 487-499. DOI: 10.1016/0004-6981(85)90169-6.
- Lim, Y. B., Tan, Y., Perri, M. J., Seitzinger, S. P., Turpin, B. J. (2010): Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 10521–10539. DOI: 10.5194/acp-10-10521-2010.
- Link, M. F., Nguyen, T. B., Bates, K., Müller, J.-F., Farmer, D. K. (2020): Can Isoprene Oxidation Explain High Concentrations of Atmospheric Formic and Acetic Acid over Forests? *ACS Earth and Space Chemistry*, 4(5), 730-740. DOI: 10.1021/acsearthspacechem.0c00010.
- Liu, H., Jacob, D. J., Bey, I., Yantosca, R. M., Duncan, B. N., Sachse, G. W. (2003): Transport pathways for Asian pollution outflow over the Pacific: Interannual and seasonal variations. *Journal of Geophysical Research*, 108(D20), 8786. DOI: 10.1029/2002JD003102.
- Liu, J., Zhang, X., Parker, E. T., Veres, P. R., Roberts, J. M., de Gouw, J. A., Hayes, P. L., Jimenez, J. L., Murphy, J. G., Ellis, R. A., Huey, L. G., Weber, R. J. (2012): On the gas-particle partitioning of soluble organic aerosol in two urban atmospheres with contrasting emissions: 2. Gas and particle phase formic acid. *Journal of Geophysical Research*, 117, D00V21. DOI: 10.1029/2012JD017912.
- Liu, Z., He, C., Zhou, Y., Wu, J. (2014): How much of the world's land has been urbanized, really? A hierarchical framework for avoiding confusion. *Landscape Ecology*, 29, 763–771. DOI: 10.1007/s10980-014-0034-y.
- Liu, Y., Seco, R., Kim, S., Guenther, A. B., Goldstein, A. H., Keutsch, F. N., Springston, S. R., Watson, T. B., Artaxo, P., Souza, R. A. F., McKinney, K. A., Martin S. T. (2018): Isoprene photo-oxidation products quantify the effect of pollution on hydroxyl radicals over Amazonia. *Science Advances*, 4(4), 2547. DOI: 10.1126/sciadv.aar2547.
- Lohmann, U. (2002): A glaciation indirect aerosol effect caused by soot aerosols. *Geophysical Research Letters*, 29(4), 1052, 11-1 – 11-4. DOI: 10.1029/2001GL014357.
- Luke, W. T. (1997): Evaluation of a commercial pulsed fluorescence detector for the measurement of low-level SO₂ concentrations during the Gas-Phase Sulfur Intercomparison Experiment. *Journal of Geophysical Research*, 102(D13), 16,255–16,265. DOI: 10.1029/96JD03347.
- Malecha, K. T. & Nizkorodov, S. A. (2016): Photodegradation of Secondary Organic Aerosol Particles as a Source of Small, Oxygenated Volatile Organic Compounds. *Environmental Science & Technology*, 50, 9990-9997. DOI: 10.1021/acs.est.6b02313.
- Malecha, K. T., Cai, Z., Nizkorodov, S. A. (2018): Photodegradation of Secondary Organic Aerosol Material Quantified with a Quartz Crystal Microbalance. *Environmental Science & Technology Letters*, 5, 366.371. DOI: 10.1021/acs.estlett.8b00231.
- Malhotra, S. S. (1977): Effects of aqueous Sulphur dioxide on chlorophyll destruction in *Pinus Contorta*. *New Phytologist*, 78(1), 101-109. DOI: 10.1111/j.1469-8137.1977.tb01548.x.
- March, R. E. (1997). An introduction to quadrupole ion trap mass spectrometry. *Journal Of Mass Spectrometry*, 32(4), 351–369. DOI: 10.1002/(SICI)1096-9888(199704)32:4<351::AID-JMS512>3.0.CO;2-Y.
- Mari, C., Jacob, D. J., Bechtold, P. (2000): Transport and scavenging of soluble gases in a deep convective cloud. *Journal of Geophysical Research*, 105(D17), 22255–22267. DOI: 10.1029/2000JD900211.

- Marmer, E., Langmann, B., Fagerli, H., Vestreng V. (2007): Direct shortwave radiative forcing of sulfate aerosol over Europe from 1900 to 2000. *Geophysical Research Letters*, 112, D23S17, DOI: 10.1029/2006JD008037.
- Maroulis, P. J. & Bandy, A. R. (1977): Estimate of the Contribution of Biologically Produced Dimethyl Sulfide to the Global Sulfur Cycle. *Science*, 196(4290), 647-648. DOI: 10.1126/science.196.4290.647.
- Marti, J. J., Jefferson, A., Cai, X. P., Richert, C., McMurry, P. H., Eisele, F. (1997): H₂SO₄ vapor pressure of sulfuric acid and ammonium sulfate solutions. *Journal of Geophysical Research*, 102(D3), 3725–3735. DOI: 10.1029/96JD03064.
- Martin, A. (1984): Estimated washout coefficients for sulphur dioxide, nitric oxide, nitrogen dioxide and ozone. *Atmospheric Environment*, 18(9), 1955–1961. DOI:10.1016/0004-6981(84)90373-1.
- Matsumi, Y., Shigemori, H., Takahashi, K. (2005): Laser-induced fluorescence instrument for measuring atmospheric SO₂. *Atmospheric Environment*, 39, 3177–3185. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.02.023.
- McDuffie, E. E., Smith, S. J., O'Rourke, P., Tibrewal, K., Venkataraman, C., Marais, E. A., Zheng, B., Crippa, M., Brauer, M., Martin, R. V. (2020): A global anthropogenic emission inventory of atmospheric pollutants from sector- and fuel-specific sources (1970–2017): an application of the Community Emissions Data System (CEDS). *Earth System Science Data*, 12, 3413–3442. DOI: 10.5194/essd-12-3413-2020.
- McLinden, C. A., Fioletov, V., Shephard, M. W., Krotkov, N., Li, C., Martin, R. V., Moran, M. D., Joiner, J. (2016): Space-based detection of missing sulfur dioxide sources of global air pollution. *Nature Geoscience*, 9(7), 496–500. DOI: 10.1038/NGEO2724.
- Menz, F. C. & Seip, H. M. (2004): Acid rain in Europe and the United States: an update. *Environmental Science & Policy*, 7, 253-265. DOI: 10.1016/j.envsci.2004.05.005.
- Mertens, M., Kerkweg, A., Jöckel, P., Tost, H., Hofmann, C. (2016): The 1-way on-line coupled model system MECO(n) – Part 4: Chemical evaluation (based on MESSy v2.52). *Geoscientific Model Development*, 9, 3545–3567. DOI: 10.5194/gmd-9-3545-2016.
- Millet, D. B., Baasandorj, M., Farmer, D. K., Thornton, J. A., Baumann, K., Brophy, P., Chaliyakunnel, S., de Gouw, J. A., Graus, M., Hu, L., Koss, A., Lee, B. H., Lopez-Hilfiker, F. D., Neuman, J. A., Paulot, F., Peischl, J., Pollack, I. B., Ryerson, T. B., Warneke, C., Williams, B. J., Xu, J. (2015): A large and ubiquitous source of atmospheric formic acid. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 6283–6304. DOI: 10.5194/acp-15-6283-2015.
- Mochizuki, T., Kawamura, K., Nakamura, S., Kanaya, Y., Wang, Z. (2017): Enhanced levels of atmospheric low-molecular weight monocarboxylic acids in gas and particulates over Mt. Tai, North China, during field burning of agricultural wastes. *Atmospheric Environment*, 171, 237-247. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2017.10.026.
- Möhler, O., Reiner, T., Arnold, F. (1992): The formation of SO₅⁻ by gas phase ion–molecule reactions. *Journal of Chemical Physics*, 97(11), 8233-8239. DOI: 10.1063/1.463394.
- Molina, M. J. & Molina, L. T. (2004): Megacities and Atmospheric Pollution. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 54(6), 644–680. DOI: 10.1080/10473289.2004.10470936.
- Molina, L. T., Madronich, S., Gaffne, J. S., Apel, E., de Foy, B., Fast, J., Ferrare, R., Herndon, S., Jimenez, J. L., Lamb, B., Osornio-Vargas, A. R., Russell, P., Schauer, J. J., Stevens, P. S., Volkamer, R., Zavala, M. (2010): An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and

- their transport and transformation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 8697–8760. DOI: 10.5194/acp-10-8697-2010.
- Mungall, E. L., Abbatt, J. P. D., Wentzell, J. J. B., Wentworth, G. R., Murphy, J. G., Kunkel, D., Gute, E., Tarasick, D. W., Sharma, S., Cox, C. J., Uttal, T., Liggio, J. (2018): High gas-phase mixing ratios of formic and acetic acid in the High Arctic. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 10237–10254. DOI: 10.5194/acp-18-10237-2018.
- Myhre, G., Samset, B. H., Schulz, M., Balkanski, Y., Bauer, S., Bernsten, T. K., Bian, H., Bellouin, N., Chin, M., Diehl, T., Easter, R. C., Feichter, J., Ghan, S. J., Hauglustaine, D., Iversen, T., Kinne, S., Kirkevåg, A., Lamarque, J.-F., Lin, G., Liu, X., Lund, M. T., Luo, G., Ma, X., van Noije, T., Penner, J. E., Rasch, P. J., Ruiz, A., Seland, Ø., Skeie, R. B., Stier, P., Takemura, T., Tsigaridis, K., Wang, P., Wang, Z., Xu, L., Yu, H., Yu, F., Yoon, J.-H., Zhang, K., Zhang, H., Zhou, C. (2013): Radiative forcing of the direct aerosol effect from AeroCom Phase II simulations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(4), 1853–1877. DOI: 10.5194/acp-13-1853-2013.
- Mylona, S. (1996): Sulphur dioxide emissions in Europe 1880–1991 and their effect on sulphur concentrations and depositions. *Tellus B*, 48(5), 662–689. DOI: 10.3402/tellusb.v48i5.15939.
- Nau, R. (2008): Weiterentwicklung eines flugzeuggetragenen CIMS-Instruments; Spurengasmessungen in der Atmosphäre und in einem Blitzlabor. Dissertation. Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.
- Neeb, P., Sauer, F., Horie, O., Moortgat, G. K. (1997): Formation of hydroxymethyl hydroperoxide and formic acid in alkene ozonolysis in the presence of water vapour. *Atmospheric Environment*, 31(10), 1417–1423. DOI: 10.1016/S1352-2310(96)00322-6.
- Ngan, F. & Stein, A. F. (2017): A Long-Term WRF Meteorological Archive for Dispersion Simulations: Application to Controlled Tracer Experiments. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 56(8), 2203–2220. DOI: 10.1175/JAMC-D-16-0345.1.
- Nguyen, T. B., Crouse, J. D., Teng, A. P., Clair, J. M. S., Paulot, F., Wolfe, G. M., Wennberg, P. O. (2015): Rapid deposition of oxidized biogenic compounds to a temperate forest. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(5), E392–E401. DOI: 10.1073/pnas.1418702112.
- Ngwabie, N. M., Schade, G. W., Custer, T. G., Linke, S., Hinz, T. (2008): Abundances and Flux Estimates of Volatile Organic Compounds from a Dairy Cowshed in Germany. *Journal of Environmental Quality*, 37(2), 565–573. DOI: 10.2134/jeq2006.0417.
- Novakov, T. & Penner, J. E. (1993): Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature*, 365, 823–826. DOI: 10.1038/365823a0.
- OECD/IEA, Organisation for Economic Cooperation and Development, International Energy Agency (2018): *World Energy Outlook 2018*, OECD/IEA, Paris, France. DOI: 10.1787/weo-2018-en.
- OSPAR, OSlo PARis Data and Information Management System (2017): *Inventory of offshore installations, version 2017_01_001*. https://odims.ospar.org/odims_data_files/, aufgerufen am 26.03.2021.
- Papailias, G. & Mavroidis, I. (2018): Atmospheric Emissions from Oil and Gas Extraction and Production in Greece. *Atmosphere*, 9(4), 152. DOI: 10.3390/atmos9040152.
- Pardini, F., Corradini, S., Costa, A., Esposti Ongaro, T., Merucci, L., Neri, A., Stelitano, D., de' Michieli Vitturi, M. (2020): Ensemble-Based Data Assimilation of Volcanic Ash Clouds from Satellite

- Observations: Application to the 24 December 2018 Mt. Etna Explosive Eruption. *Atmosphere*, 11, 359. DOI: 10.3390/atmos11040359.
- Park, S.-U. (1998): Effects of Dry Deposition on Near-Surface Concentrations of SO₂ during Medium-Range Transport. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 37(5), 486–496. DOI: 10.1175/1520-0450(1998)037<0486:EODDON>2.0.CO;2.
- Paul, W. & Steinwedel, H. (1953): Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld. *Zeitschrift für Naturforschung*, 8a(7), 448–450. DOI: 10.1515/zna-1953-0710.
- Paulot, F., Crouse, J. D., Kjaergaard, H. G., Kroll, J. H., Seinfeld, J. H., Wennberg, P. O. (2009): Isoprene photooxidation: new insights into the production of acids and organic nitrates. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 1479–1501. DOI: 10.5194/acp-9-1479-2009.
- Paulot, F., Wunch, D., Crouse, J. D., Toon, G. C., Millet, D. B., DeCarlo, P. F., Vigouroux, C., Deutscher, N. M., González Abad, G., Notholt, J., Warneke, T., Hannigan, J. W., Warneke, C., de Gouw, J. A., Dunlea, E. J., De Mazière, M., Griffith, D. W. T., Bernath, P., Jimenez, J. L., Wennberg, P. O. (2011): Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 1989–2013. DOI: 10.5194/acp-11-1989-2011.
- Paz, S., Goldstein, P., Kordova-Biezuner, L., Adler, L. (2015): Differences in Benzene Patterns Among Traffic and Industrial Areas and a Prediction Model for Benzene Rates Based on NO_x Values. *Water, Air & Soil Pollution*, 226(161), 1–11. DOI: 10.1007/s11270-015-2406-6.
- Penner, J., Lister, D., Griggs, D., Dokken, D., McFarland, M. (1999): Aviation and the global atmosphere: A special report. Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, New York, USA.
- Peterson, D. A., Hyer, E. J., Han, S.-O., Crawford, J. H., Park, R. J., Holz, R., Kuehn, R. E., Eloranta, E., Knote, C., Jordan, C. E., Lefer, B. L. (2019): Meteorology influencing springtime air quality, pollution transport, and visibility in Korea. *Elementa, Science of the Anthropocene*; 7, 57. DOI: 10.1525/elementa.395.
- PhiVolcs, Philippine Institute of Volcanology and Seismology (2021): PhiVolcs Local Active Volcanoes Archive: Eruption History. <https://wovodat.phivolcs.dost.gov.ph/volcano/erupt-history>, aufgerufen am 13.04.2021.
- Pommier, M., Clerbaux, C., Coheur, P.-F. (2017): Determination of enhancement ratios of HCOOH relative to CO in biomass burning plumes by the Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 11089–11105. DOI: 10.5194/acp-17-11089-2017.
- Pope III, C. A., Dockery, D. W. (2006): Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56, 709–742. DOI: 10.1080/10473289.2006.10464485.
- Pospisilova, V., Lopez-Hilfiker, F. D., Bell, D. M., El Haddad, I., Mohr, C., Huang, W., Heikkinen, L., Xiao, M., Dommen, J., Prevot, A. S. H., Baltensperger, U., Slowik J. G. (2020): On the fate of oxygenated organic molecules in atmospheric aerosol particles. *Science Advances*, 6(11), EAAX8922. DOI: 10.1126/sciadv.aax8922.
- Puxbaum, H., Rosenberg, C., Gregori, M., Lanzerstorfer, C., Ober, E., Winiwarter, W. (1988): Atmospheric concentrations of formic and acetic acid and related compounds in eastern and northern Austria. *Atmospheric Environment*, 22(12), 2841–2850. DOI: 10.1016/0004-6981(88)90450-7.
- Ramanathan, V., Crutzen, P. J., Kiehl, J. T., Rosenfeld, D. (2001): Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle. *Science*, 294(5549), 2119–2124. DOI: 10.1126/science.1064034.

- Reiner, T. & Arnold, F. (1994): Laboratory investigations of gaseous sulfuric acid formation via $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$: Measurement of the rate constant and product identification. *Journal of Chemical Physics*, 101(9), 7399–7407. DOI: 10.1063/1.468298.
- Reiner, T., Möhler, O., Arnold, F. (1999): Measurements of acetone, acetic acid, and formic acid in the northern midlatitude upper troposphere and lower stratosphere. *Journal of Geophysical Research*, 104(D11), 13943–13952. DOI: 10.1029/1999JD900030.
- Reiter, A. (2017): Upper Tropospheric Long Range Transport of Sulfur Dioxide from Emission Hot Spots to Remote Regions. Dissertation. Ludwig-Maximilians-Universität, München.
- Ren, Y., Baumann, R., and Schlager, H. (2015): An airborne perfluorocarbon tracer system and its first application for a Lagrangian experiment. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(1), 69–80. DOI: 10.5194/amt-8-69-2015.
- Rennenberg, H. (1984): The fate of excess sulfur in higher plants. *Annual Review of Plant Physiology*, 35, 121–153. DOI: 10.1146/annurev.pp.35.060184.001005.
- Rinsland, C. P., Mahieu, E., Zander, R., Goldman, A., Wood, S., Chiou L. (2004): Free tropospheric measurements of formic acid (HCOOH) from infrared ground-based solar absorption spectra: Retrieval approach, evidence for a seasonal cycle, and comparison with model calculations. *Journal of Geophysical Research*, 109, D18308. DOI: 10.1029/2004JD004917.
- Rockel, B., Will, A., Hense, A. (2008): The Regional Climate Model COSMO-CLM (CCLM). *Meteorologische Zeitschrift*, 17, 347–348. DOI: 10.1127/0941-2948/2008/0309.
- Rodhe, H. (1999): Human impact on the atmospheric sulfur balance. *Tellus B*, 51A-B, 110–122. DOI: 10.1034/j.1600-0889.1999.00009.x.
- Roedel, W. (1979): Measurement of sulfuric acid saturation vapor pressure; Implications for aerosol formation by heteromolecular nucleation. *Journal of Aerosol Science*, 10(4), 375–386. DOI: 10.1016/0021-8502(79)90032-6.
- Roiger, A., Aufmhoff, H., Stock, P., Arnold, F., Schlager, H. (2011): An aircraft-borne chemical ionization - ion trap mass spectrometer (CI-ITMS) for fast PAN and PPN measurements. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4(2), 173–188. DOI: 10.5194/amt-4-173-2011.
- Roiger, A., Huntrieser, H., Schlager, H. (2012): Long-Range Transport of Air Pollutants. *Atmospheric Physics. Research Topics in Aerospace*. Editor: U. Schumann, 185–202. DOI: 10.1007/978-3-642-30183-4_12.
- Rollins, A. W., Thornberry, T. D., Ciciora, S. J., McLaughlin, R. J., Watts, L. A., Hanisco, T. F., Baumann, E., Giorgetta, F. R., Bui, T. V., Fahey, D. W., Gao, R.-S. (2016): A laser-induced fluorescence instrument for aircraft measurements of sulfur dioxide in the upper troposphere and lower stratosphere. *Atmospheric Measurement Techniques*, 9, 4601–4613. DOI: 10.5194/amt-9-4601-2016.
- Rongming, H., Planton, S., Déque, M., Marquet, P., Braun, A. (2001): Why Is the Climate Forcing of Sulfate Aerosols So Uncertain? *Advances in Atmospheric Sciences*, 18(6), 1103–1120. DOI: 10.1007/s00376-001-0026-0.
- Rosenfeld, D. (2000): Suppression of Rain and Snow by Urban and Industrial Air Pollution. *Science*, 287(5459), 1793–1796. DOI: 10.1126/science.287.5459.1793.
- Russell, L. M., Maria, S. F., Myneni, S. C. B. (2002): Mapping organic coatings on atmospheric particles, *Geophysical Research Letters*, 29(16). DOI: 10.1029/2002GL014874.

- Saltzman, E. S., Yvon, S. A., Matrai, P. A. (1993): Low-Level Atmospheric Sulfur Dioxide Measurement Using HPLC/Fluorescence Detection. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 17, 73-90. DOI: 10.1007/BF00699115.
- San-Miguel-Ayanz, J., Durrant, T., Boca, R., Libertà, G., Branco, A., de Rigo, D., Ferrari, D., Maianti, P., Artés Vivancos, T., Costa, H., Lana, F., Löffler, P., Nuijten, D., Ahlgren, A. C., Leray, T. (2018): Forest Fires in Europe, Middle East and North Africa 2017. Joint Research Centre, European Union. DOI: 10.2760/663443.
- Sander, R., Baumgaertner, A., Gromov, S., Harder, H., Jöckel, P., Kerkweg, A., Kubistin, D., Regelin, E., Riede, H., Sandu, A., Taraborrelli, D., Tost, H., Xie, Z.-Q. (2011): The atmospheric chemistry box model CAABA/MECCA-3.0. *Geoscientific Model Development*, 4, 373–380. DOI: 10.5194/gmd-4-373-2011.
- Sander, R. (2015): Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 4399-4981. DOI: 10.5194/acp-15-4399-2015.
- Sanhueza, E. & Andreae, M. O. (1991): Emission of formic and acetic acids from tropical savanna soils. *Geophysical Research Letters*, 18(9), 1707-1710. DOI: 10.1029/91GL01565.
- Sanhueza, E., Santana, M., Trapp, D., de Serves, C., Figueroa, L., Romero, R., Rondón, A., Donoso, L. (1996): Field measurement evidence for an atmospheric chemical source of formic and acetic acids in the tropic. *Geophysical Research Letters*, 23(9), 1045-1048. DOI: 10.1029/96GL01038.
- Schell, B., Ackermann, I. J., Hass, H., Binkowski, F. S., Ebel, A. (2001): Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system *Journal of Geophysical Research*, 106(D22), 28275–28293. DOI: 10.1029/2001JD000384.
- Schobesberger, S., Lopez-Hilfiker, F. D., Taipale, D., Millet, D. B., D'Ambro, E. L., Rantala, P., Mammarella, I., Zhou, P., Wolfe, G. M., Lee, B. H., Boy, M., Thornton, J. A. (2016): High Upward Fluxes of Formic Acid from a Boreal Forest Canopy. *Geophysical Research Letters*, 43(17), 9342-9351. DOI: 10.1002/2016GL069599.
- Schreifels, J. J., Fu, Y., Wilson, E. J. (2012): Sulfur dioxide control in China: Policy evolution during the 10th and 11th Five-year Plans and lessons for the future. *Energy Policy*, 48, 779–789. DOI: 10.1016/j.enpol.2012.06.015.
- Schumann, U., Weinzierl, B., Reitebuch, O., Schlager, H., Minikin, A., Forster, C., Baumann, R., Sailer, T., Graf, K., Mannstein, H., Voigt, C., Rahm, S., Simmet, R., Scheibe, M., Lichtenstern, M., Stock, P., Rüba, H., Schäuble, D., Tafferner, A., Rautenhaus, M., Gerz, T., Ziereis, H., Krautstrunk, M., Mallaun, C., Gayet, J.-F., Lieke, K., Kandler, K., Ebert, M., Weinbruch, S., Stohl, A., Gasteiger, J., Groß, S., Freudenthaler, V., Wiegner, M., Ansmann, A., Tesche, M., Olafsson, H., Sturm, K. (2011): Airborne observations of the Eyjafjalla volcano ash cloud over Europe during air space closure in April and May 2010. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 2245–2279. DOI: 10.5194/acp-11-2245-2011.
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I. (2006): Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations. *Atmospheric Environment*, 41, 2477-2499. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.11.029.
- Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N. (2016): Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change. 3rd Edition, Wiley and Sons, Inc., New Jersey, USA. ISBN 978-1118947401.
- Shaw, G.E. (1983): Bio-controlled thermostasis involving the sulfur cycle. *Climatic Change*, 5, 297–303. DOI: 10.1007/BF02423524.

- Sillmann, J., Pozzoli, L., Vignati, E., Kloster, S., Feichter, J. (2013): Aerosol effect on climate extremes in Europe under different future scenarios. *Geophysical Research Letters*, 40, 2290–2295. DOI: 10.1002/grl.50459.
- Simpson, I. J., Akagi, S. K., Barletta, B., Blake, N. J., Choi, Y., Diskin, G. S., Fried, A., Fuelberg, H. E., Meinardi, S., Rowland, F. S., Vay, S. A., Weinheimer, A. J., Wennberg, P. O., Wiebring, P., Wisthaler, A., Yang, M., Yokelson, R. J., Blake, D. R. (2011): Boreal forest fire emissions in fresh Canadian smoke plumes: C1-C10 volatile organic compounds (VOCs), CO₂, CO, NO₂, NO, HCN and CH₃CN. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 6445–6463. DOI: 10.5194/acp-11-6445-2011.
- Singh, H. B., Brune, W. H., Crawford, J. H., Flocke, F., Jacob, D. J. (2009): Chemistry and transport of pollution over the Gulf of Mexico and the Pacific: spring 2006 INTEX-B campaign overview and first results. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 2301–2318. DOI: 10.5194/acp-9-2301-2009.
- Singleton, D. L., Paraskevopoulos, G., Irwin, R. S., Jolly, G. S., McKenney, D. J. (1988): Rate and mechanism of the reaction of hydroxyl radicals with formic and deuteriated formic acids. *Journal of the American Chemical Society*, 110(23), 6557–6562. DOI:10.1021/ja00231a032.
- Skamarock, W. C., Klemp, J. B., Dudhia, J., Gill, D. O., Barker, D., Duda, M. G., Huang, X.-Y., Wang, W., Powers, J. G. (2008): A Description of the Advanced Research WRF Version 3. University Corporation for Atmospheric Research, No. NCAR/TN-475+STR. DOI: 10.5065/D68S4MVH.
- Smith, S. J., Pitcher, H., Wigley, T. M. L. (2001): Global and regional anthropogenic sulfur dioxide emissions. *Global and Planetary Change*, 29, 99–119. DOI: 10.1016/S0921-8181(00)00057-6.
- Smith, S. J., Pitcher, H., Wigley, T. M. L. (2005): Future sulfur dioxide emissions. *Climatic Change*, 73, 267–318. DOI: 10.1007/s10584-005-6887-y.
- Smith, S. J., van Aardenne, J., Klimont, Z., Andres, R. J., Volke, A., Delgado Arias, S. (2011): Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(3), 1101–1116. DOI: 10.5194/acp-11-1101-2011.
- Souza, S. R., Vasconcellos, P. C., Carvalho, L. R. F. (1999): Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in São Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment*, 33(16), 2563–2574. DOI: 10.1016/S1352-2310(98)00383-5.
- Speidel, M., Nau, R., Arnold, F., Schlager, H., Stohl, A. (2007): Sulfur dioxide measurements in the lower, middle and upper troposphere: Deployment of an aircraft-based chemical ionization mass spectrometer with permanent in-flight calibration. *Atmospheric Environment*, 41(11), 2427–2437. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.07.047.
- Squizzato, S., Masiol, M., Brunelli, A., Pistollato, S., Tarabotti, E., Rampazzo, G., Pavoni, B. (2013): Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: a case study in the Po Valley (Italy). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 1927–1939. DOI: 10.5194/acp-13-1927-2013.
- Stahl, C., Cruz, M. T., Bañaga, P. A., Betito, G., Braun, R. A., Aghdam, M. A., Cambaliza, M. O., Lorenzo, G. R., MacDonald, A. B., Hilario, M. R. A., Pabroa, P. C., Yee, J. R., Simpas, J. B., Sorooshian, A. (2020): Sources and characteristics of size-resolved particulate organic acids and methanesulfonate in a coastal megacity: Manila, Philippines. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 15907–15935. DOI: 10.5194/acp-20-15907-2020.
- Stavrakou, T., Müller, J. F., Peeters, J., Razavi, A., Clarisse, L., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Hurtmans, D., De Mazière, M., Vigouroux, C., Deutscher, N. M., Griffith, D. W. T., Jones, N., Paton-Walsh, C. (2012): Satellite evidence for a large source of formic acid from boreal and tropical forests. *Nature Geoscience*, 5, 26–30. DOI: 10.1038/geo1354.

- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., Ngan, F. (2015): NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. *American Meteorological Society*, 96(12), 2059–2077. DOI: 10.1175/BAMS-D-14-00110.1.
- Stern, D. I. (2004): Global sulfur emissions from 1850 to 2000. *Chemosphere*, 58, 163–175. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.08.022.
- Stock, M., Cheng, Y. F., Birmili, W., Massling, A., Wehner, B., Müller, T., Leinert, S., Kalivitis, N., Mihalopoulos, N., Wiedensohler, A. (2011): Hygroscopic properties of atmospheric aerosol particles over the Eastern Mediterranean: Implications for regional direct radiative forcing under clean and polluted conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(9), 4251–4271. DOI: 10.5194/acp-11-4251-2011.
- Stockwell, W. R. & Calvert, J. G. (1983): The mechanism of the HO-SO₂ reaction. *Atmospheric Environment*, 17(11), 2231–2235. DOI: 10.1016/0004-6981(83)90220-2.
- Stockwell, W. R., Kirchner, F., Kuhn, M., Seefeld, S. (1997): A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research*, 102(D22), 25847–25879. DOI: 10.1029/97JD00849.
- Streets, D. G., Zhang, Q., Wang, L., He, K., Hao, J., Wu, Y., Tang, Y., Carmichael, G. R. (2006): Revisiting China's CO emissions after the Transport and Chemical Evolution over the Pacific (TRACE-P) mission: Synthesis of inventories, atmospheric modeling, and observations. *Journal of Geophysical Research*, 111, D14306. DOI: 10.1029/2006JD007118.
- Stull, R. B. (1988): *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande. DOI:10.1007/978-94-009-3027-8.
- Swain, S. C. & Padhi S. K. (2013): Effect of sulfur dioxide on growth, chlorophyll and sulphur contents of pomegranate. *Tropical Agricultural Research and Extension*, 16(1), 21–24. DOI: 10.4038/TARE.V16I1.5269.
- Talbot, R. W., Beecher, K. M., Harriss, R. C., Cofer, W. R. (1988): Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a midlatitude temperate site. *Journal of Geophysical Research*, 93(D2), 1638–1652. DOI: 10.1029/JD093iD02p01638.
- Talbot, R. W., Andreae, M. O., Barresheim, H., Jacob, D. J., Beecher, K. M. (1990): Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia: 2. Wet season. *Journal of Geophysical Research*, 95(D10), 16799–16811. DOI: 10.1029/JD095iD10p16799.
- Talbot, R. W., Mosher, B. W., Heikes, B. G., Jacob, D. J., Munger, J. W., Daube, B. C., Keene, W. C., Maben, J. R., Artz R. S. (1995): Carboxylic acids in the rural continental atmosphere over the eastern United States during the Shenandoah Cloud and Photochemistry Experiment. *Journal of Geophysical Research*, 100(D5), 9335–9343. DOI: 10.1029/95JD00507.
- Textor, C., Graf, H.-F., Herzog, M., Oberhuber, J. M. (2003): Injection of gases into the stratosphere by explosive volcanic eruptions. *Journal of Geophysical Research*, 108(D19), 4606. DOI: 10.1029/2002JD002987.
- Theys, N., De Smedt, I., van Gent, J., Danckaert, T., Wang, T., Hendrick, F., Stavrakou, T., Bauduin, S., Clarisse, L., Li, C., Krotkov, N., Yu, H., Brenot, H., Van Roozendaal, M. (2015): Sulfur dioxide vertical column DOAS retrievals from the Ozone Monitoring Instrument: Global observations and comparison to ground-based and satellite data. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120(6), 2470–2491. DOI: 10.1002/2014JD022657.
- Tuli, J. K. (2011): *Nuclear Wallet Cards*. 8th Edition. National Nuclear Data Center, Upton, NY, USA.

- Twomey, S. (1974): Pollution and the Planetary Albedo. *Atmospheric Environment*, 8, 1251–56. DOI: 10.1016/0004-6981(74)90004-3.
- Umweltbundesamt (2020): Seeschifffahrt – Luftverunreinigung. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/gewaesser/meere/nutzung-belastungen/schifffahrt#luftverunreinigung>, aufgerufen am 16.03.2021.
- UN, United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2018a): World Urbanization Prospects: The 2018 Revision. custom data acquired via website, <https://population.un.org/wup/DataQuery/>, aufgerufen am 18.03.2021.
- UN, United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2018b): World Urbanization Prospects: The 2018 Revision, Population of Urban Agglomerations with 300000 Inhabitants or more. <https://population.un.org/wup/Download/>, aufgerufen am 18.03.2021.
- UN, United Nations, World Population Prospects (2019a): Total population (both sexes combined) by region, subregion and country. <https://population.un.org/wpp/Download/Standard/Population/>, aufgerufen am 18.03.2021.
- UN, United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2019b): World Urbanization Prospects: The 2018 Revision (ST/ESA/SER.A/420). United Nations, New York, USA. ISBN 978-92-1-148319-2.
- UNEP, United Nations Environment Programme (2017): The Emissions Gap Report 2017. Nairobi, Kenya. ISBN 978-92-807-3673-1.
- UNFCCC (2015): Adoption of the Paris Agreement, FCCC/CP/2015/L.9/Rev.1. <https://unfccc.int/sites/default/files/resource/docs/2015/cop21/eng/l09r01.pdf>, aufgerufen am 05.01.2021.
- UNFPA, United Nations Population Fund (2007): State of World Population 2007. Unleashing the Potential of Urban Growth. New York, NY, USA.
- Veres, P., Roberts, J. M., Burling, I. R., Warneke, C., de Gouw, J., Yokelson, R. J. (2010): Measurements of gas-phase inorganic and organic acids from biomass fires by negative-ion proton-transfer chemical-ionization mass spectrometry. *Journal of Geophysical Research*, 115, D23302. DOI: 10.1029/2010JD014033.
- Vernon, C. J., Bolt, R., Canty, T., Kahn, R. A. (2018): The impact of MISR-derived injection height initialization on wildfire and volcanic plume dispersion in the HYSPLIT model. *Atmospheric Measurement Techniques*, 11, 6289–6307. DOI: 10.5194/amt-11-6289-2018.
- Vestreng, V., Myhre, G., Fagerli, H., Reis, S., Tarrasón, L. (2007): Twenty-five years of continuous sulphur dioxide emission reduction in Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(13), 3663–3681. DOI: 10.5194/acp-7-3663-2007.
- Viidanoja, J., Reiner, T., Arnold, F. (1998): Laboratory investigations of negative ion molecule reactions of formic and acetic acids: implications for atmospheric measurements by ion-molecule reaction mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 181(1–3), 31–41. DOI: 10.1016/S1387-3806(98)14151-9.
- Voisin, D., Legrand, M., Chaumerliac, N. (2000): Scavenging of acidic gases (HCOOH, CH₃COOH, HNO₃, HCl, and SO₂) and ammonia in mixed liquid-solid water clouds at the Puy de Dôme mountain (France). *Journal of Geophysical Research*, 105(D5), 6817–6835. DOI: 10.1029/1999JD900983.

- von Kuhlmann, R., Lawrence, M. G., Crutzen, P. J., Rasch, P. J. (2003): A model for studies of tropospheric ozone and nonmethane hydrocarbons: Model description and ozone results. *Journal of Geophysical Research*, 108, 4294. DOI: 10.1029/2002JD002893.
- Wallace, J. M. & Hobbs, P. V. (2006): *Atmospheric science: an introductory survey*. 2nd Edition, Academic Press., New York, USA. ISBN 9780080499536.
- Wang, C. & Prinn, R. G. (2000): On the roles of deep convective clouds in tropospheric chemistry. *Journal of Geophysical Research*, 105(D17), 22269–22297. DOI: 10.1029/2000JD900263.
- Wang, P., Richter, A., Bruns, M., Burrows, J. P., Scheele, R., Junkermann, W., Heue, K.-P., Wagner, T., Platt, U., Pundt, I. (2006): Airborne multi-axis DOAS measurements of tropospheric SO₂ plumes in the Po-valley, Italy. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(2), 329–338. DOI: 10.5194/acp-6-329-2006.
- Wang, Y., Wang, J., Zhou, M., Henze, D. K., Ge, C., Wang, W. (2019): Inverse modeling of SO₂ and NO_x emissions over China using multisensor satellite data – Part 2: Downscaling techniques for air quality analysis and forecasts. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 6651–6670. DOI: 10.5194/acp-20-6651-2020.
- Wang, Y., Zhou, L., Wang, W., Ge, M. (2020): Heterogeneous Uptake of Formic Acid and Acetic Acid on Mineral Dust and Coal Fly Ash. *ACS Earth and Space Chemistry*, 4(2), 202-210. DOI: 10.1021/acsearthspacechem.9b00263.
- Warneke, C., Froyd, K. D., Brioude, J., Bahreini, R., Brock, C. A., Cozic, J., de Gouw, J. A., Fahey, D. W., Ferrare, R., Holloway, J. S., Middlebrook, A. M., Miller, L., Montzka, S., Schwarz, J. P., Sodemann, H., Spackman, J. R., Stohl, A. (2010): An important contribution to springtime Arctic aerosol from biomass burning in Russia, *Geophysical Research Letters*, 37, L01801. DOI: 10.1029/2009GL041816.
- Weber, R. J., Marti, J. J., McMurry, P. H., Eisele, F. L., Tanner, D. J., Jefferson, A. (1997): Measurements of new particle formation and ultrafine particle growth rates at a clean continental site. *Journal of Geophysical Research*, 102(D4), 4375–4385. DOI: 10.1029/96JD03656.
- Welz, O., Savee, J. D., Osborn, D. L., Vasu, S. S., Percival, C. J., Shallcross, D. E., Taatjes, C. A. (2012): Direct Kinetic Measurements of Criegee Intermediate (CH₂OO) Formed by Reaction of CH₂I with O₂. *Science*, 335(6065), 204-207. DOI: 10.1126/science.1213229.
- WHO, World Health Organization (2006): *Air quality guidelines. Global Update 2005*. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark. ISBN 92 890 2192 6.
- WHO, World Health Organization (2018a): [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health), aufgerufen am 06.01.2021.
- WHO, World Health Organization (2018b): <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/household-air-pollution-and-health>, aufgerufen am 04.01.2021.
- WHO, World Health Organization (2021): *Ambient air pollution: Pollutants*, <https://www.who.int/airpollution/ambient/pollutants/en/>, aufgerufen am 06.01.2021.
- Wielgasz, C. E. (2021): Investigation of emissions and chemistry of formic acid and acetic acid in wildfire smoke. Masterarbeit. University of Montana, Missoula, MT, USA.
- Wild, O. & Akimoto, H. (2001): Intercontinental transport of ozone and its precursors in a three-dimensional global CTM. *Journal of Geophysical Research*, 106(D21), 27729–27744. DOI: 10.1029/2000JD000123.

- Wilkins, E. T. (1954): Air Pollution and the London Fog of December, 1952. *Journal of the Royal Sanitary Institute*, 74(1), 1-21.
- WMO, World Meteorological Organization (2020): WMO Statement on the State of the Global Climate in 2019. WMO-No. 1248. ISBN 978-92-63-11248-4.
- Xu, J., Chen, J., Shi, Y., Zhao, N., Qin, X., Yu, G., Liu, J., Lin, Y., Fu, Q., Weber, R. J., Lee, S.-H., Deng, C., Huang, K. (2020): First Continuous Measurement of Gaseous and Particulate Formic Acid in a Suburban Area of East China: Seasonality and Gas-Particle Partitioning. *ACS Earth and Space Chemistry*, 4(2), 157-167. DOI: 10.1021/acsearthspacechem.9b00210.
- Yajima, R., Sakamoto, Y., Inomata, S., Hirokawa J. (2017): Relative Reactivity Measurements of Stabilized CH₂OO, Produced by Ethene Ozonolysis, Toward Acetic Acid and Water Vapor Using Chemical Ionization Mass Spectrometry. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(34), 6440-6449. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b05065.
- Yamazaki, D., Ikeshima, D., Tawatari, R., Yamaguchi, T., O'Loughlin, F., Neal, J. C., Sampson, C. C., Kanae, S., P. D. Bates (2017): A high-accuracy map of global terrain elevations. *Geophysical Research Letters*, 44, 5844–5853. DOI: 10.1002/2017GL072874.
- Yang, X., Wang, X., Yang, W., Xu, J., Ren, L., He, Y., Liu, B., Bai, Z., Meng, F., Hu, M. (2016): Aircraft measurements of SO₂, NO_x, CO, and O₃ over the coastal and offshore area of Yellow Sea of China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(9), 527. DOI: 10.1007/s10661-016-5533-7.
- Yang, Y., Wang, H., Smith, S. J., Easter, R., Ma, P.-L., Qian, Y., Yu, H., Li, C., Rasch, P. J. (2017): Global source attribution of sulfate concentration and direct and indirect radiative forcing. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(14), 8903–8922. DOI: 10.5194/acp-17-8903-2017.
- Yang, L., Luo, H., Yuan, Z., Zheng, J., Huang, Z., Li, C., Lin, X., Louie, P. K. K., Chen, D., Bian, Y. (2019): Quantitative impacts of meteorology and precursor emission changes on the long-term trend of ambient ozone over the Pearl River Delta, China, and implications for ozone control strategy. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 12901–12916. DOI: 10.5194/acp-19-12901-2019.
- Yokelson, R. J., Christian, T. J., Bertschi, I. T., Hao, W. M. (2003): Evaluation of adsorption effects on measurements of ammonia, acetic acid, and methanol. *Journal of Geophysical Research*, 108(D20), 4649. DOI: 10.1029/2003JD003549.
- Yokelson, R. J., Crouse, J. D., DeCarlo, P. F., Karl, T., Urbanski, S., Atlas, E., Campos, T., Shinozuka, Y., Kapustin, V., Clarke, A. D., Weinheimer, A., Knapp, D. J., Montzka, D. D., Holloway, J., Weibring, P., Flocke, F., Zheng, W., Toohey, D., Wennberg, P. O., Wiedinmyer, C., Mauldin, L., Fried, A., Richter, D., Walega, J., Jimenez, J. L., Adachi, K., Buseck, P. R., Hall, S. R., Shetter, R. (2009): Emissions from biomass burning in the Yucatan. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 5785–5812. DOI: 10.5194/acp-9-5785-2009.
- Yu, S. (2000): Role of organic acids (formic, acetic, pyruvic and oxalic) in the formation of cloud condensation nuclei (CCN): a review. *Atmospheric Research*, 53(4), 185-217. DOI: 10.1016/S0169-8095(00)00037-5.
- Yuan, B., Veres, P. R., Warneke, C., Roberts, J. M., Gilman, J. B., Koss, A., Edwards, P. M., Graus, M., Kuster, W. C., Li, S.-M., Wild, R. J., Brown, S. S., Dubé, W. P., Lerner, B. M., Williams, E. J., Johnson, J. E., Quinn, P. K., Bates, T. S., Lefer, B., Hayes, P. L., Jimenez, J. L., Weber, R. J., Zamora, R., Ervens, B., Millet, D. B., Rappenglück, B., de Gouw, J. A. (2015): Investigation of secondary formation of formic acid: urban environment vs. oil and gas producing region. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 1975–1993. DOI: 10.5194/acp-15-1975-2015.

- Zhang, Y. H., Hu, M., Liu, S. C., Wiedensohler, A., (2008): The special issue on PRIDE-PRD2004 Campaign. *Atmospheric Environment*, 42, 6155-6156. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.07.001.
- Zhang, Y. L., Lee, X. Q., Cao, F. (2011): Chemical characteristics and sources of organic acids in precipitation at a semi-urban site in Southwest China. *Atmospheric Environment*, 45, 413-419. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.09.067.
- Zhang, Y., Li, C., Krotkov, N. A., Joiner, J., Fioletov, V., McLinden, C. (2017): Continuation of long-term global SO₂ pollution monitoring from OMI to OMPS. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10(4), 1495–1509. DOI: 10.5194/amt-10-1495-2017.
- Zhao, F., Liu, Y., Shu, L., Zhang, Q. (2020): Wildfire Smoke Transport and Air Quality Impacts in Different Regions of China. *Atmosphere*, 11, 941. DOI: 10.3390/atmos11090941.
- Zheng, Y., Zhang, Q., Tong, D., Davis, S. J., Caldeira, K. (2020): Climate effects of China's efforts to improve its air quality. *Environmental Research Letters*, 15(10), 104052. DOI: 10.1088/1748-9326/ab9e21.
- Zhong, W., Yin, Z., Wang, H. (2019): The relationship between anticyclonic anomalies in northeastern Asia and severe haze in the Beijing–Tianjin–Hebei region. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 5941-5957. DOI: 10.5194/acp-19-5941-2019.
- Zhu, L., Nenes, A., Wine, P. H., Nicovich, J. M. (2006): Effects of aqueous organosulfur chemistry on particulate methanesulfonate to non-sea salt sulfate ratios in the marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 111, D05316. DOI: 10.1029/2005JD006326.
- Zhu, T., Li, X., Hu, M., Tang, X., (2009): Air Pollution Characteristics Before, During, and After the Beijing Olympics. *Epidemiology*, 20(6). DOI: 10.1097/01.ede.0000362836.37333.86.
- Zhu, T., Melamed, M. L., Parrish, D., Gauss, M., Gallardo Klenner, L., Lawrence, M., Konare, A., Liousse, C. (2013): Impacts of Megacities in Air Pollution and Climate. WMO/IGCA. World Meteorological Organization (WMO), Global Atmosphere Watch, GAW Report No. 205. ISBN 978-0-9882867-0-2.

Danksagung

Es ist mir ein großes Anliegen mich bei all jenen zu bedanken, die mich während der Promotion und auf meinem bisherigen Weg auf unterschiedlichste Weise unterstützt haben.

Zunächst möchte ich mich herzlich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Martin Dameris für sein Interesse an flugzeuggetragenen Spurengasmessungen und deren Auswertung, die angenehme und herzliche Betreuung sowie die Begutachtung dieser Arbeit bedanken.

Prof. Dr. Mark Wenig danke ich für die sofortige Bereitschaft als Zweitgutachter für diese Arbeit zu fungieren.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Hans Schlager, der es mir ermöglicht hat diese Doktorarbeit am Institut für Physik der Atmosphäre des DLR anzufertigen, an spannenden Flugzeugkampagnen mitzuwirken sowie an interessanten Konferenzen und Workshops im In- und Ausland teilzunehmen. Mit seiner engagierten Betreuung, etlichen anregenden Diskussionen rund um die Auswertung, Beurteilung und Interpretation der gewonnen Datensätze sowie dem Korrekturlesen dieser Arbeit, hat er mich bestens unterstützt.

Vielen Dank an Dr. Anke Roiger und Dr. Heinfried Aufmhoff für die Einführung in die Arbeit mit dem CIMS-Messsystem und für jegliche fachkundige Beratung rund um die CIMS-Technik und Datenauswertung. Besonderer Dank gebührt Robert Baumann für die Bereitstellung und jegliche Erläuterungen zum HYSPLIT-Simulationstool sowie Dr. Chuan-Yao Lin und Dr. Mariano Mertens für Simulationen mit dem WRF-Chem- und dem MECO(n)-Modell, deren Bereitschaft meine Wünsche in diversen Modellläufen umzusetzen und die vielen Diskussionen zu den Ergebnissen. Weiter möchte ich Winfried Beer für die ausgezeichnete Unterstützung bei sämtlichen IT-Fragen und -Problemen danken.

Ein großer Dank geht auch an alle Kolleginnen und Kollegen der Abteilungen Atmosphärische Spurenstoffe und Wolkenphysik für das angenehme, freundschaftliche Arbeitsklima, die unterhaltsamen Kaffeepausen und die Hilfsbereitschaft jeder und jedes Einzelnen. Für die tolle Zeit während der Kampagnen möchte ich mich bei dem gesamten EMeRGe-Team bedanken.

Schließlich möchte ich ganz besonders meinen Eltern, aber auch meinem Bruder und meinen Freunden herzlich danken. Ihr seid immer an meiner Seite und habt speziell während meines Studiums und meiner Promotion mit Interesse, Verständnis und der richtigen Portion Ablenkung für die beste Unterstützung gesorgt. Patrick, dir danke ich für deine Aufmunterungen, dein Verständnis und einfach dafür, dass du für mich da bist.