

# **Schadstoffe in der Luftfahrt**

**Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben**

## **Massenspektrometrische Spurengasmessungen in Abgasfahnen von Düsentriebwerken zur Untersuchung des Einflusses des Luftverkehrs auf die Atmosphäre**

gefördert durch

**Bundesministerium für Bildung und Forschung**

**Förderkennzeichen 01LL9516/2**

**Laufzeit: 01.04.96 - 31.12.98**

**Projektleiter: F. Arnold**

**Wissenschaftler: S. Aberle, J. Curtius, S. Eichkorn, F. Grimm, T.  
Hauler, A. Kiendler, M. Klemm, B. Sierau, T. Stilp, V. Wiedemer, K.-H.  
Wohlfrom**

**Techniker: A. Jung, B. Preissler**

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

**Mai 1999**

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart Abschlussbericht	
3a. Titel des Berichts Massenspektrometrische Spurengasmessungen in Abgasfahnen von Düsentriebwerken zur Untersuchung des Einflusses des Luftverkehrs auf die Atmosphäre		
3b. Titel der Publikation		
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Arnold, Frank; Aberle, Steffen; Curtius, Joachim; Eichkorn, Sven; Grimm, Frank; Hauler, Thorsten; Kiendler, Astrid; Klemm, Matthias; Sierau, Berko; Stilp, Thilo; Wiedemer, Volker; Wohlfrom, Karl-Heinz; Jung, Achim; Preissler, Bernhard		5. Abschlußdatum des Vorhabens 31.12.1998
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n))		6. Veröffentlichungsdatum
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Max-Planck-Institut für Kernphysik Bereich Atmosphärenphysik Saupercheckweg 1  69117 Heidelberg		7. Form der Publikation
13. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  53170 Bonn		9. Ber.Nr. Durchführende Institution
		10. Förderkennzeichen *) 01LL9516/2
		11a. Seitenzahl Bericht 13
16. Zusätzliche Angaben Fortsetzung von 01 LL9213/0 (AAMAS – Messungen von Flugzeugemissionen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre)		11b. Seitenzahl Publikation
		12. Literaturangaben 24
		14. Tabellen 1
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		15. Abbildungen 7
		18. Kurzfassung Um die Auswirkungen des zunehmenden Luftverkehrs auf Atmosphäre und Klima beurteilen zu können, sind detaillierte Kenntnisse erforderlich über die Zusammensetzung, Verteilung und chemisch-physikalische Entwicklung der Düsentriebwerksabgase in Reiseflughöhe, d.h. im Bereich der oberen Troposphäre, Tropopause und unteren Stratosphäre. Hierzu wurden massenspektrometrische Messungen von Spurengasen (SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , HNO <sub>2</sub> , HCN, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, CH <sub>3</sub> CN), Ionen und Aerosolpartikeln sowohl direkt hinter Verkehrsflugzeugen in Reiseflughöhe oder am Boden als auch großräumig im nordatlantischen Flugkorridor durchgeführt. Erstmals konnte die Anwesenheit von Schwefelsäure, größtenteils als Aerosolbestandteil, im Abgasstrahl eines Flugzeugs in Reiseflughöhe direkt nachgewiesen werden. Der Umwandlungsgrad des Treibstoffschwefels in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> beträgt mindestens 0.4%. Im jungen Abgasstrahl finden sich außerdem erhöhte Konzentrationen von HNO <sub>3</sub> , HNO <sub>2</sub> und SO <sub>2</sub> . Die Daten zeigen, dass ca. 1.3% des in der Verbrennung gebildeten NO <sub>2</sub> bzw. NO mit OH-Radikalen zur entsprechenden Säure reagiert. Die Gesamtzahl positiver Ionen dürfte am Triebwerksauslass größer als 10 <sup>9</sup> cm <sup>-3</sup> sein und nimmt mit zunehmendem Abgasalter, bedingt durch Ionenrekombination, stark ab. Bereits im sehr jungen Abgas (wenige m hinter dem Triebwerk) existieren massereiche Ionen mit bis über 8500 amu; dabei unterscheiden sich die Verteilungen positiver und negativer Ionen deutlich. Die Konzentration negativer Ionen schwerer als 450 amu ca. 100 m hinter einem Flugzeug in Reiseflughöhe ist etwa 1000 mal höher als im atmosphärischen Hintergrund. Großräumig deutlich erhöhte Spurengaskonzentrationen im nordatlantischen Flugkorridor waren nicht nachweisbar. Es wurden aber verschmutzte Luftmassen entdeckt, die wahrscheinlich aus der planetaren Grenzschicht stammen.
19. Schlagwörter Düsentriebwerksemissionen, Schwefelsäure, Aerosolbildung, Spurengase, Chemiionen, Massenspektrometrie		
20. Verlag		21. Preis

\*) Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. Type of Report final report		
3a. Report Title Massenspektrometrische Spurengasmessungen in Abgasfahnen von Düsentriebwerken zur Untersuchung des Einflusses des Luftverkehrs auf die Atmosphäre			
3b. Title of Publication			
4a. Authors of the Report (Family Name, First Name(s)) Arnold, Frank; Aberle, Steffen; Curtius, Joachim; Eichkorn, Sven; Grimm, Frank; Hauler, Thorsten; Kiendler, Astrid; Klemm, Matthias; Sierau, Berko; Stilp, Thilo; Wiedemer, Volker; Wohlfrom, Karl-Heinz; Jung, Achim; Preissler, Bernhard		5. End of Project 31.12.1998	6. Publication Date
4b. Authors of the Publication (Family Name, First Name(s))		7. Form of Publication	
8. Performing Organization(s) (Name, Address) Max-Planck-Institute for Nuclear Physics Division Atmospheric Physics Saupfercheckweg 1  69117 Heidelberg		9. Originator's Report No.	
		10. Reference No. 01LL9516/2	
		11a. No. of Pages Report 13	
		11b. No. of Pages Publication	
13. Sponsoring Agency (Name, Address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  53170 Bonn		12. No. of References 24	
		14. No. of Tables 1	
		15. No. of Figures 7	
16. Supplementary Notes Continuation of 01 LL9213/0 (AAMAS – Messungen von Flugzeugemissionen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre)			
17. Presented at (Title, Place, Date)			
18. Abstract To estimate the influence of airtraffic on the atmosphere and climate, detailed knowledge is required about the composition, distribution, and the chemical and physical evolution of jet engine exhaust at cruise altitude, i.e., in the region of the upper troposphere, tropopause, and lower stratosphere. For this purpose we performed mass spectrometric measurements of trace gases (SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , HNO <sub>2</sub> , HCN, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, CH <sub>3</sub> CN), ions, and aerosol particles directly behind aircraft at cruise altitude or at ground, as well as inside the North Atlantic flight corridor. The presence of sulfuric acid, in major part as an aerosol component, in the exhaust plume of an aircraft at cruise altitude could be demonstrated for the first time. The conversion efficiency of fuel sulfur to H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> amounts to at least 0.4%. Increased concentrations of HNO <sub>3</sub> , HNO <sub>2</sub> , and SO <sub>2</sub> were also found in young exhaust plumes. The data indicate the conversion of about 1.3% of the NO <sub>2</sub> and NO formed by combustion to the respective acid by reaction with OH radicals. The total number of positive ions probably exceeds 10 <sup>9</sup> cm <sup>-3</sup> at the engine exit and steeply decreases with increasing plume age due to ion-ion recombination. Massive ions with masses up to above 8500 amu were detected already in the very young plume, i.e., at a distance of a few m behind the engine. The mass distributions of positive and negative ions differ markedly. The abundance of negative ions above 450 amu about 100 m behind an aircraft at cruise altitude is about 1000 times higher than in the background atmosphere. Large-scale measurements in the North Atlantic flight corridor did not reveal significantly enhanced concentrations of trace gases. Polluted air masses, probably originating from the planetary boundary layer, were detected above the Atlantic.			
19. Keywords Jet engine exhaust, sulfuric acid, aerosol formation, trace gases, chemiions, mass spectrometry			
20. Publisher		21. Price	

# 1 Vorhabensbeschreibung

## 1.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Um die Auswirkungen des zunehmenden Luftverkehrs auf Atmosphäre und Klima beurteilen zu können, sind detaillierte Kenntnisse erforderlich über die Zusammensetzung, Verteilung und chemisch-physikalische Entwicklung der Düsentriebwerksabgase in Reiseflughöhe, d.h. im Bereich der oberen Troposphäre, Tropopause und unteren Stratosphäre. Die häufigsten Neutralkmoleküle in Düsentriebwerksabgasen sind  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ; daneben entstehen in den Verbrennungsreaktionen zahlreiche weitere Spurenstoffe wie z.B.  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{SO}_2$ , positive und negative Molekül- und Clusterionen (sogenannte Chemiionen), sowie Aerosolpartikel aus Ruß oder  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Tröpfchen, die möglicherweise auch organische Verbindungen enthalten. Diese Substanzen beeinflussen die Bildung von Kondensationskeimen für Wolken und Kondensstreifen wie auch die Konzentration des Ozons, das in der genannten Höhe ein effizientes Treibhausgas ist. Eine besondere Rolle bei der Aerosolbildung spielt der im Treibstoff enthaltene Schwefel, der im Verbrennungsprozess zunächst zu  $\text{SO}_2$  oxidiert wird, das danach mit den ebenfalls entstandenen OH-Radikalen bzw. O-Atomen zu  $\text{SO}_3$  und mit  $\text{H}_2\text{O}$  schließlich zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagieren kann [Reiner, Arnold 1993, 1994]. Gasförmige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bindet rasch  $\text{H}_2\text{O}$  oder lagert sich an Ionen an (homogene Keimbildung); die so gebildeten Cluster wachsen zu Tröpfchen durch Kondensation und Koagulation. Man nimmt an, dass die Tröpfchen unterkühlte wässrige Lösungen mit einem Schwefelsäuregehalt von 50-70 Gew.% (16-30 Mol%) sind. Der Einfluss von Ionen, ihrer Konzentration und chemischen Natur auf die Aerosolbildung scheint ebenfalls bedeutend zu sein; bisher war jedoch noch wenig darüber bekannt.

Das Vorhaben "Massenspektrometrische Spurengasmessungen in Abgasfahnen von Düsentriebwerken zur Untersuchung des Einflusses des Luftverkehrs auf die Atmosphäre" setzte im Rahmen des Verbundprogramms "Schadstoffe in der Luftfahrt" (koordiniert von Prof. U. Schumann, DLR-IPA) das von 1992 bis 1995 durchgeführte Vorhaben "AAMAS (Air-craft-borne automatic mass spectrometer) – Messungen von Flugzeugemissionen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre" fort. Ziel des Vorhabens war es, massenspektrometrische Messungen in von Flugzeugemissionen beeinflussten Luftmassen durchzuführen, um Erkenntnisse zu gewinnen über die direkten Emissionen von Flugzeugen und die chemischen und physikalischen Prozesse im jungen Abgasstrahl, insbesondere die Umwandlung von Treibstoffschwefel in Schwefelsäure. Spurengase wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$ , natürliche Ionen und Chemiionen, sowie die Zusammensetzung von Aerosolteilchen wurden an Bord des vom DLR betriebenen Forschungsflugzeugs Falcon (D-CMET) sowohl im nordatlantischen Flugkorridor als auch direkt hinter Verkehrsflugzeugen gemessen. Zusätzliche Messungen am Triebwerksprüfstand der Luft-hansa und hinter Flugzeugen am Boden dienten der Untersuchung des sehr jungen Abgasstrahls.

## 1.2 Ablauf des Vorhabens, Zusammenarbeit mit anderen Instituten und verwandte Projekte

In **Tabelle 1** sind die Feldmesskampagnen aufgelistet, die im Rahmen des Vorhabens, teilweise unter Beteiligung anderer Projekte, durchgeführt wurden. Begleitende Laborarbeiten dienten der Eichung der Instrumente, der Verbesserung der Auswertung und der Entwicklung eines Ionenfallen-Massenspektrometers, das bei der Kampagne im April 1998 erstmals eingesetzt wurde.