

## 6 Messung von Schwefelsäure im Abgas von Düsenflugzeugen im Flug

Neben der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Messung von Aerosol-Schwefelsäure in der Freien Troposphäre, stand die Messung von Schwefelsäure, die im Abgas von Düsentriebwerken gebildet wird, im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit. Die Messungen mit dem VACA-System während der Meßkampagnen SULFUR 5 und SULFUR 6 werden in diesem Kapitel beschrieben. Es konnte mit den Messungen erstmalig Schwefelsäure im Flugzeugabgas direkt nachgewiesen werden. Die hier vorliegende Darstellung der SULFUR 5 Messungen ist eine ausführliche Fassung der in [Cur98] vorgestellten Ergebnisse. Kleine Unterschiede in den Ergebnissen rühren daher, daß in [Cur98] noch der alte Ratenkoeffizient von  $2.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  zur Reaktion R(3.5) benutzt wurde [Vig82], während jetzt der effektive Ratenkoeffizient ( $\sim 1.77 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) nach [Vig97] zur Bestimmung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen.

### 6.1 Die Meßkampagnen SULFUR 5 und SULFUR 6

Im April 1997 und im September/Oktober 1998 wurden die beiden Meßkampagnen SULFUR 5 und SULFUR 6 bei der DLR in Oberpfaffenhofen durchgeführt. Schwefel-, Ionen- und Partikelemissionen von Düsenflugzeugen standen im Mittelpunkt der Untersuchungen dieser beiden Meßkampagnen. Im Rahmen der SULFUR 5 Meßkampagne wurden zwei Meßflüge mit dem Forschungsflugzeug Falcon Mystere der DLR durchgeführt, bei denen das Düsenflugzeug ATTAS (Advanced Technology Testing Aircraft System, ebenfalls DLR) verfolgt wurde. Bei der SULFUR 6 Meßkampagne wurde das VACA-System bei einem Flug der Falcon hinter einer B-737-300 der Lufthansa eingesetzt. Einen Überblick über die Meßsituationen der drei Flüge gibt Tabelle 6.1, die auf der Falcon eingesetzten Meßsysteme sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

	S5-1: SULFUR 5, Flug 1	S5-2: SULFUR 5, Flug 2	S6-2: SULFUR 6, Flug 2
Datum	16.4.97	18.4.97	30.9.98
UTC	12:17-14:36	8:05-10:47	10:21-12:42
verfolgtes Flugzeug	ATTAS, DLR	ATTAS, DLR	B-737-300, LH
Triebwerke	RR/SNCEMA M45H Mk501	RR/SNCEMA M45H Mk501	CFM56-3B1
FSC	22 ppmm	22 und 2700 ppmm	2.6 und 56 ppmm
Flughöhen	8 und 9.5 km	8 und 9.5	5.6, 7.9, 10.7, 11.2 km
Kondensstreifen	8 km nein, 9.5 km ja	8 km nein, 9.5 km ja	5.6 und 7.9 km nein, 10.7 und 11.2 km ja
Besonderheiten	$\text{H}_2\text{SO}_4$ -Injektion		

Tabelle 6.1: Daten der drei Verfolgungsflüge, bei denen das VACA-System eingesetzt wurde.



Abbildung 6.1: B-737 vom Falcon-Cockpit aus gesehen. Der Abstand beträgt etwa 25 m, als rot-weißer Stab ragt der auf der Nase der Falcon montierte Turbulenzsensor ins Bild.

Alle Meßflüge fanden über Süddeutschland statt, Operationsbasis war die DLR, Oberpfaffenhofen. Die Flugflächen waren so gewählt, daß sich bei allen Flügen auf der oberen Fläche jeweils ein sichtbarer Kondensstreifen ausbildete, auf der unteren Flugfläche nicht. Sowohl die ATTAS als auch die B-737 besitzen zwei verschiedene Treibstofftanks. So besteht die Möglichkeit in diese Tanks Kerosin mit unterschiedlichem Schwefelgehalt zu tanken. Es kann im Flug geschaltet werden, aus welchem Tank die Triebwerke mit Treibstoff versorgt werden. Die Fluggeschwindigkeiten betragen zwischen 140 und 200 m/s, der Abstand zwischen den beiden Flugzeugen wurde zwischen 60m-2km (S5-1), 70m-3km (S5-2), und 25m-5km (S6-2) variiert.

Die Abbildung 6.1 zeigt ein Photo von der Verfolgung der B-737, aus der Perspektive des Falcon-Cockpits.

Meßgröße	Meßsystem	Institution	eingesetzt bei Flug:		
			S5-1	S5-2	S6-2
Partikel >6 und >14nm, volatil und non-volatil	CN-Counter und Heizstrecke	DLR-IPA, Deutsches Zentrum für Luft- u. Raumfahrt, Institut für Physik d. Atmosphäre, Oberpfaffen- hofen	X	X	X
Partikel > 3 nm	Ultrafine CN-Counter	DLR-IPA			X
Partikel >4, >8, >13, >30, >55	N-MASS, CN- Counter-Kaskade	DU, University of Denver, USA			X
Partikel > 100nm	OPC PCASP-100	DLR-IPA	X	X	X
Partikel > 300 nm	FSSP-300	DLR-IPA	X	X	X
Rußteilchen	Soot Photometer	DLR-IPA	X	X	X
Partikel-Streulicht	Nephelometer	DLR-IPA	X	X	X
CO <sub>2</sub>	Infrarot-CO <sub>2</sub> -Sensor	DLR-IPA	(X)	X	X
H <sub>2</sub> O	Taupunktspiegel	DLR-IPA	X	X	X
Temperaturen	Pt-100-Fühler	DLR-IPA	X	X	X
Flugzeugabstand	differentielles GPS	DLR-IPA	X	X	(X)
NMHC, non-methane hydrocarbons	Flaschensammler	ifu, Fraunhofer-Inst. f. Umweltforschung, Garmisch- Partenk.	X	X	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	VACA	MPI-K, Heidelberg	X	X	X
Chemi-Ionen	IOMAS	MPI-K, Heidelberg	X	(X)	

Tabelle 6.2: Meßsysteme, die während der drei Verfolgungsflüge eingesetzt wurden.

## 6.2 Messungen

### 6.2.1 Die Verfolgungsflüge S5-1 und S5-2 im Abgasstrahl der ATTAS

Der erste Meßflug der SULFUR 5 Kampagne war ein sogenannter "Kalibrationsflug". Bei diesem Flug wurde von den ATTAS-Triebwerken (Rolls-Royce/SNCEMA M45H Mk501 Turbofan-Triebwerke) nur Kerosin mit einem niedrigen Schwefelgehalt verbrannt (Fuel Sulfur Content (FSC) von 22 mg S pro kg Treibstoff ~22 ppmm S). Zusätzlich wurde in einigen Phasen des Fluges mit Hilfe einer kleinen Edelstahlrohrleitung (4 mm) ein Schwefelsäure-Wasser-Gemisch (Batterie-Säure, 38 Gew.-% Schwefelsäure) direkt hinter den beiden ATTAS-Triebwerken ("exit plane") in die Mitte des Abgasstrahls injiziert. Der Fluß der eingespritzten Schwefelsäure betrug 0.161 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro Sekunde pro Triebwerk, bei einem Kerosinverbrauch von 164 g s<sup>-1</sup> pro Triebwerk im unteren und 151 g Kerosin s<sup>-1</sup> im oberen Flugniveau (7.5 km und 9.2 km Höhe). Diese eingespritzte Menge entspricht etwa der Menge Schwefelsäure, die gebildet würde, wenn bei einem Schwefelgehalt von 3000 ppmm S die Konversionseffizienz  $\epsilon$  10% betragen würde. Durch die Injektion in den etwa 350°C heißen Abgasstrahl sollte die Schwefelsäure vernebelt und zum Teil verdampft werden. Die Planung und die Durchführung der Schwefelsäureinjektion in das ATTAS-Abgas lag bei der DLR. Das Ziel dieses Kalibrationsfluges war es, sicherzustellen, daß das VACA-System im Abgasstrahl in der Lage ist, Aerosol-Schwefelsäure zu messen. Eine wirkliche Kalibration der VACA-Messungen wurde leider nicht erreicht, da die eingespritzte Schwefelsäure auch große

Tröpfchen bildete<sup>14</sup>, die nicht vom rückwärtsgerichteten VACA-Einlaß gesammelt wurden. Weiterhin ist es möglich, daß ein Teil der eingespritzten Schwefelsäure thermisch zerfällt. Die Messung teilt sich in acht etwa zehnmünütige Meßphasen. In diesen Phasen wurde entweder in kurzem Abstand SD hinter der ATTAS (ca. 100 m) oder in langem Abstand LD (ca. 300m-2000m) gemessen. Die Tabelle 6.3 gibt einen Überblick über die verschiedenen Meßphasen des Fluges.

Phase	Höhe (km)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Einspr.	Abstand	Beginn UTC	Ende UTC
1	8		SD	12:36:30	12:45:30
2	8		LD	12:48:00	12:56:30
3	8	+SA	LD	12:56:30	13:06:30
4	8	+SA	SD	13:06:30	13:17:20
5 Aufstieg				13:18:30	13:27:00
6	9.5	+SA	SD	13:27:50	13:36:40
7	9.5	+SA	LD	13:40:00	13:49:20
8	9.5		LD	13:49:20	13:48:50
9	9.5		SD	14:00:00	14:10:30

Tabelle 6.3: Überblick über die verschiedenen Meßphasen des Fluges S5-1 vom 16.4.1997 im Rahmen der SULFUR 5 Kampagne.

Im zweiten S5-Meßflug wurde keine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingespritzt, stattdessen wurde mit zwei unterschiedlichen Schwefelgehalten des Treibstoffs geflogen: 22 und 2700 ppm. Um den hohen Schwefelgehalt zu realisieren, wurde dem 22 ppm Treibstoff eine entsprechende Menge Dibutylsulfid beigemischt. Es wurden 31 kg Dibutylsulfid (22 Gew.-% S) mit 2227 kg Kerosin vermischt, was rechnerisch 3048 ppm S ergibt. Die chemische Analyse (ausgeführt von der Firma Petro Lab GmbH) von einer Treibstoffprobe, die direkt nach dem Flug aus dem Flächentank entnommen wurde, ergab jedoch nur einen Schwefelgehalt von 2381 ppm. Da für die Diskrepanz keine eindeutige Erklärung gefunden wurde, wird der Mittelwert von 2700 ppm für die weiteren Rechnungen verwendet und es wird ein Fehler von 350 ppm angenommen.

Phase	Höhe (km)	FSC	Abstand	Beginn UTC	Ende UTC
1 Start Fal				8:05:30	
2 Start AT				8:15:46	
3	8	L	SD	8:41:00	8:49:10
4	8	L	LD	8:50:30	9:00:40
5	8	H	LD	9:01:00	9:11:10
6	8	H	SD	9:12:20	9:22:20
7 Aufstieg				9:23:30	9:28:20
8	9.5	H	SD	9:29:30	9:39:30
9	9.5	H	LD	9:40:00	9:49:50
10	9.5	L	LD	9:49:50	10:00:00
11	9.5	L	SD	10:00:00	10:10:15

Tabelle 6.4: Überblick über die verschiedenen Meßphasen des Meßfluges S5-2 vom 18.4.1997 im Rahmen der SULFUR 5 Kampagne.

<sup>14</sup> die Falcon-Cockpitfenster waren nach dem Flug mit einem klebrigen Film überzogen.

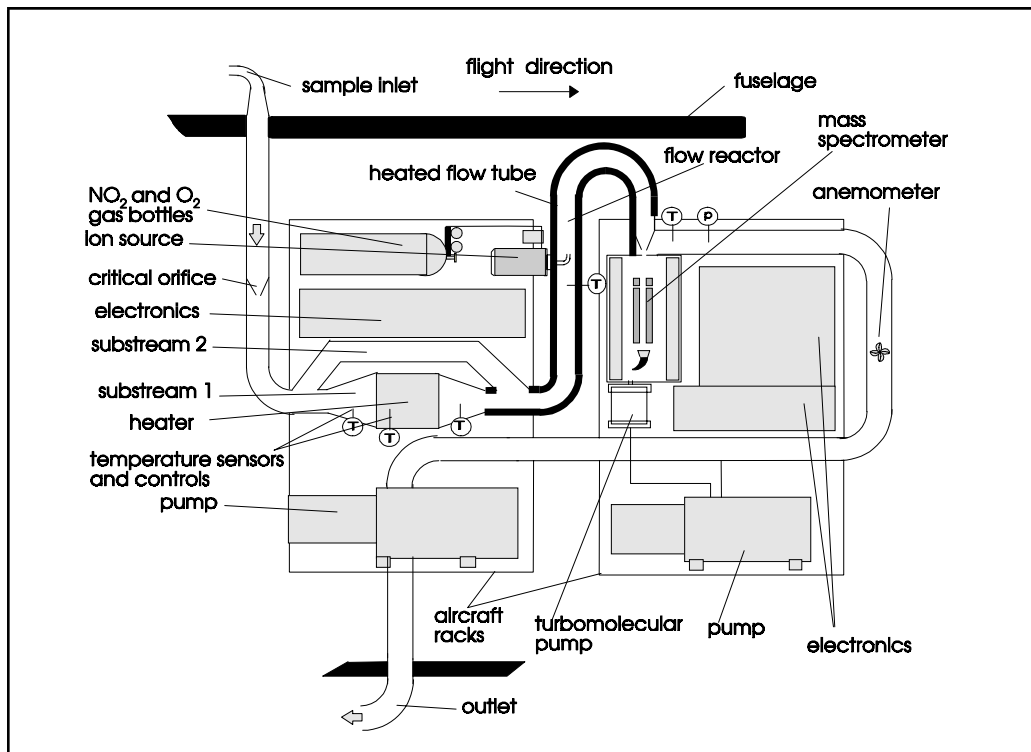


Abbildung 6.2: Meßaufbau des VACA-Systems für die SULFUR-5 Flüge. Es wurde hier - abweichend von den sonstigen VACA-Messungen dieser Arbeit - ein Heizblock zum effektiven Aufheizen von einem Teil des Probengases verwendet.

Für die Sulfur 5 VACA-Messungen wurde der in Abbildung 6.2 dargestellte Aufbau benutzt. Er entspricht dem Aufbau, wie er für die anderen VACA-Messungen verwendet wurde, bis auf die Tatsache, daß bei den S5-Flügen noch der in Abschnitt 3.3 beschriebene Heizblock eingebaut war. Nachdem das Probengas die kritische Öffnung passiert hat, teilt sich der Gasstrom auf. Eine Hälfte (substream 1 in der Abbildung) fließt durch den Heizblock und wird auf etwa 190°C erwärmt. Die zweite Hälfte fließt durch eine kalte Umleitung (substream 2). Aufgrund der großen Wandoberfläche der kleinen Kanäle im Heizblock, der hohen Temperatur des Blocks und der langsamen Strömungsgeschwindigkeit des Probengases (1-4 m/s) geht die Schwefelsäure im Heizblock fast vollständig verloren. Dies wurde durch Laborexperimente überprüft. Die Schwefelsäuresignale bei ausschließlichem Fluß durch den Heizblock sind um mehr als 95% kleiner, als bei der Anordnung mit den zwei Teilströmen. Hinter dem Heizblock werden die beiden Teilströme wieder vereinigt und von dort an wird auch das KF-40-Stömungsrohr durch Heizleiter beheizt. Die Temperatur des Gases, gemessen etwa 30 cm hinter dem Punkt, an dem die beiden Teilströme zusammentreffen, betrug während der Flüge etwa 120°C. 5 cm nach dem Temperaturfühler schließt sich die Ionenquelle an, die Reaktionsstrecke beträgt 40 cm. Der Druck im Strömungsrohr betrug etwa 100 hPa, die Strömungsgeschwindigkeit ~3 m/s, die verwendete kritische Öffnung hatte einen Durchmesser von 2.5 mm. Die zeitliche Auflösung der VACA-Messung war 3.2 s. Der Heizblock und die etwas komplizierte Führung des Probengases mit den zwei Teilströmen wurde verwendet, weil erst unmittelbar vor der Meßkampagne klar wurde, daß im Heizblock große H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Verluste auftreten, und andererseits nicht genügend Heizleiter direkt am Strömungsrohr installiert werden konnten<sup>15</sup>, um das Probengas ohne den Block nur über die

<sup>15</sup> Es wurden kurzfristig zwei 220V-Heizbänder mit insgesamt 240 W Heizleistung am Strömungsrohr angebracht. Mehr Leistung für das VACA-Experiment konnte von der 220V-Bordversorgung des Flugzeugs nicht zur Verfügung gestellt werden.

Strömungsrohrheizung ausreichend zu erwärmen. Es wurde angenommen, daß die beiden Teilströme etwa gleich groß sind, da das Anemometer genau gleiche Strömungsgeschwindigkeiten anzeigt, unabhängig davon, ob das Gas nur durch den Block oder nur durch die Kaltleitung geleitet wird. Um die durch den Heizblock verursachten Verluste zu korrigieren, wurden die gemessenen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen mit einem Faktor 2 multipliziert. Um sicherzustellen, daß bei Messungen im Abgasstrahl keine zusätzliche Schwefelsäure aus dem reichlich vorhandenem Schwefeldioxid und von der Ionenquelle erzeugten OH-Radikalen künstlich produziert wird (s. R(2.1)-R(2.3)), wurde in einer Labormessung  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , und  $\text{NO}$  mit  $\text{N}_2$  als Trägergas eingelassen. Die Konzentrationen im Strömungsreaktor wurden so gewählt, daß sie das ein- bis fünfzig-fache der im Abgasstrahl maximal vorhandenen Konzentrationen betragen.  $\text{NO}$  wurde zugegeben, da es über einen chemischen Verstärkungsmechanismus (s. [Rei97], [Rei94a], [Han99]) die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Produktion noch erhöhen kann. Bei dieser Labormessung zeigte sich, daß das  $\text{NO}_2$  in der Ionenquelle ausreicht, um die von der SIQ produzierten OH-Radikale in  $\text{HNO}_3$  umzuwandeln, bevor sie in das Strömungsrohr gelangen. Es entsteht keine Schwefelsäure im Instrument. Man braucht also auch bei Messungen im Abgasstrahl nicht zu befürchten, daß selbstproduzierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das Meßsignal erzeugt.  $\text{SO}_2$  selbst reagiert nicht mit  $\text{NO}_3^-$  oder  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{HNO}_3$ )-Ionen, da diese Reaktion endotherm ist.

Leider konnte für das während der SULFUR 5 Messungen eingesetzte VACA-System keine Laboreichung, wie sie für das VACA-ACE- und das VACA-S6-System in Kapitel 4 beschrieben wurde, durchgeführt werden. Dies lag daran, daß das Heizsystem mit dem Kupferblock nach der Meßkampagne SULFUR 5 ausgemustert und ausgeschlachtet wurde. Durch die schnelle zeitliche Abfolge der Meßkampagnen POLSTAR 1 (Jan./Feb 97), SULFUR 5 (April 97), ACE 2 (Juni/Juli 97) und SONEX/POLINAT (Aug.-Okt 97) standen Massenspektrometer und sonstige benötigte Komponenten nicht für eine Eichung direkt vor oder direkt nach der Kampagne zur Verfügung. Wie in Kapitel 4 diskutiert, führen verschiedene Prozesse zu einer Unterschätzung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen durch das VACA-System. Diese Prozesse sind die Wandverluste von  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{gas})}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ae})}$ , und die Mischungszeiten der SIQ-Ionen, hinzu kommen Verluste durch den Einlaß und eine Unterschätzung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die an Rußteilchen adsorbiert ist und die bei den verwendeten Temperaturen möglicherweise nicht von den Rußpartikeln abdampft. Daher werden alle aus den SULFUR 5 Daten abgeleiteten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen als Untergrenzen angesehen. Ebenso sind die abgeleiteten  $\epsilon$ -Werte nur Untergrenzen. Wegen der langen Kaltstrecke des Strömungsrohres bei den SULFUR 5 Messungen (324 cm) und der hohen Diffusionsverluste von sehr kleinen Partikeln und von  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{gas})}$  im Strömungsrohr dürften die zu erwartenden Korrekturfaktoren eher noch etwas größer sein, als die ACE 2- und die SULFUR 6-Korrekturen unter sonst gleichen Bedingungen.

Die Messung von  $\text{CO}_2$  wurde von der DLR mit einem Infrarot-Sensor durchgeführt [Schu97b]. Um den Meßbereich des Instruments zu erweitern, wird der Probengasfluß des  $\text{CO}_2$ -Instruments bei  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen von mehr als 600 ppmv verdünnt. Aus der  $\text{CO}_2$ -Messung kann durch Abziehen des durchschnittlichen Hintergrundmeßwerts von 366 ppmv die Größe  $\Delta\text{CO}_2$  ermittelt werden.  $\Delta\text{CO}_2$  stellt die Überhöhung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration über dem atmosphärischen Hintergrund dar.  $\text{CO}_2$  wird als "inert Plume-Tracer" im Abgas nicht mehr chemisch umgewandelt, sondern nur noch mit der Umgebungsluft verdünnt. Da der Emissionsindex von  $\text{CO}_2$  gut bekannt ist, können die Emissionsindizes anderer Substanzen durch Vergleich mit der gleichzeitig am gleichen Ort gemessenen  $\text{CO}_2$ -Konzentration ermittelt werden. Leider fiel die  $\text{CO}_2$ -Messung während des Kalibrationsfluges S5-1 durch einen technischen Defekt vollständig aus.

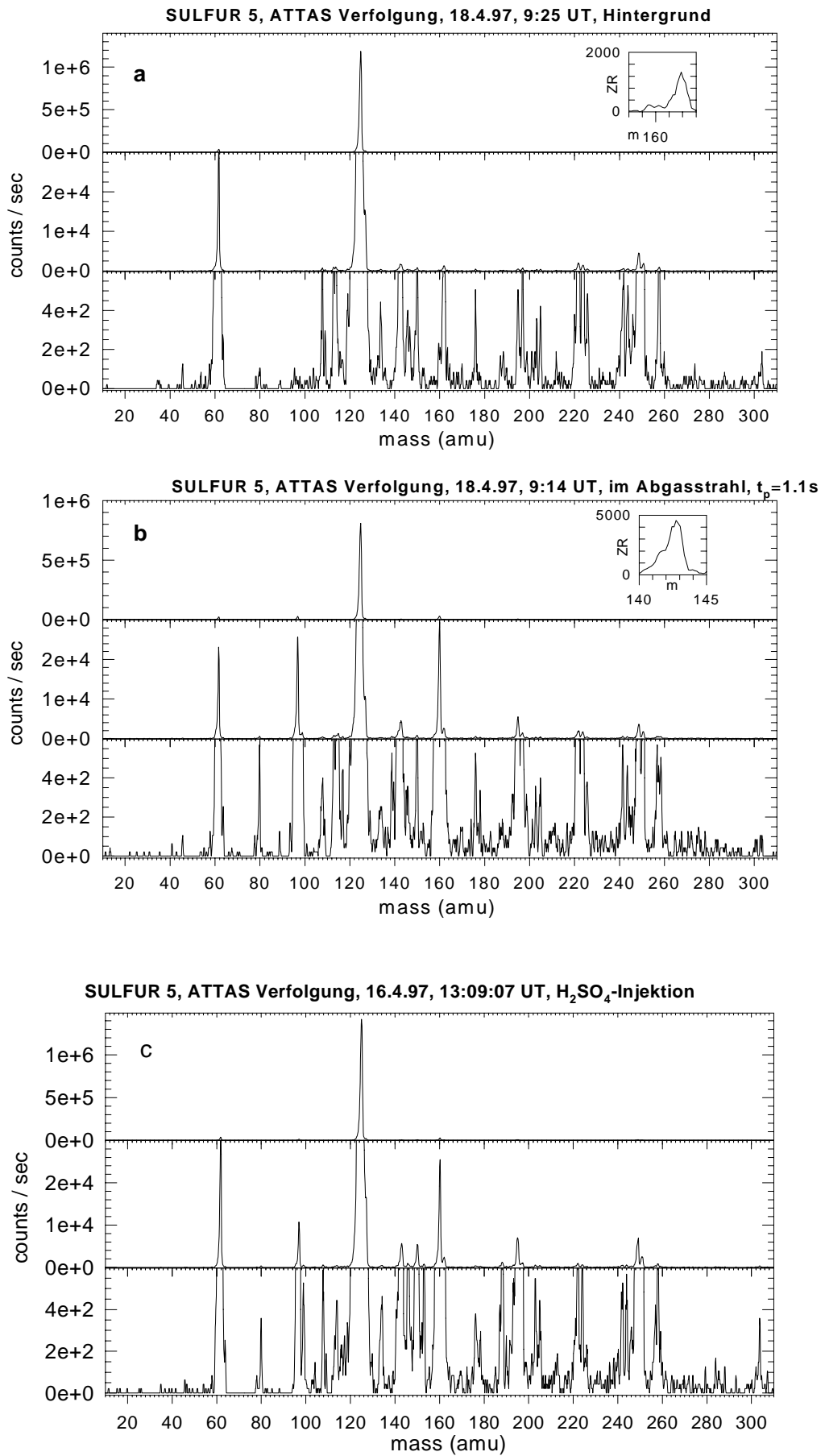


Abbildung 6.3: Massenspektren der VACA-Messung: (a) außerhalb des Abgasstrahls im atmosphärischen Hintergrund (Flug S5-2, 18.4.1997); (b) im Abgasstrahl bei hohem Schwefelgehalt des Treibstoffs (FSC=2700 ppm); (c) im Abgasstrahl während Schwefelsäure an der exit plane der ATTAS injiziert wurde. Es besteht ein markanter Unterschied in den Zählraten der Schwefelsäurelinien m97, m160 und m195 zwischen (a) und (b).

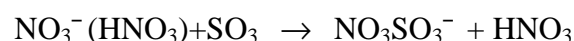
Wie *Schumann et al.*, 1998, zeigen, verhält sich auch die Überhöhung der Temperatur  $\Delta T$  im Abgasstrahl gegenüber der atmosphärischen Hintergrundtemperatur wie ein inerte Plume-Tracer. Die Bestimmung von  $\Delta T$  erfolgt durch Abziehen der von der ATTAS gemessenen Außentemperatur von der Temperatur, die von der Falcon gemessen wird, unter Berücksichtigung der leicht zeitversetzten Messung am selben Ort. Die Temperaturmessung, die Messung des horizontalen Abstands zwischen den beiden Flugzeugen mit Hilfe von differentielltem GPS (Global Positioning System) und die umfangreichen Methoden der Messung von Partikeleigenschaften sind in [Pet97] beschrieben. Die GPS-Messung fiel während des Fluges S5-1 zeitweilig aus. Die Zeitauflösung der  $\text{CO}_2$ - und der Temperaturmessung ist eine Sekunde. Die Messungen von  $\Delta \text{CO}_2$ ,  $\Delta T$ , und  $d$  wurden vom Institut für Physik der Atmosphäre (IPA) der DLR durchgeführt.

Die Abbildung 6.3 zeigt Massenspektren, die während der beiden SULFUR 5 Flüge aufgenommen wurden. Spektrum (a) ist eine Addition von 10 Einzelspektren, die um 9:25 UTC im atmosphärischen Hintergrund, außerhalb des Abgasstrahls der ATTAS gemessen wurden (Meßhöhe ca. 8.5 km). Das Spektrum ähnelt stark dem in Abbildung 5.7 gezeigten Spektrum. Man sieht die schon bekannten Eduktlinien der  $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_n (\text{H}_2\text{O})_m$ -Ionen und in Spuren die  $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)_n (\text{H}_2\text{SO}_4)_m$ -Produkt-Ionen. Die Linie m62 ( $\text{NO}_3^-$ ) ist in Relation zur m125 ( $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)$ ) deutlich kleiner als während der ACE-Flüge. Der Grund ist, daß während der SULFUR 5 Messungen noch eine höhere Gegenspannung am Stabsystem des Quadrupol-Massenspektrometers eine stärkere Massendiskriminierung kleiner Massen verursachte (vgl. 10.1). Als unbekannte Massen treten auf: m108, m113, m114, m134, m146, m150, m162, m177, m195, m197, m203, m205, m222, m224, m226, m242, m244, m249, m251 und m258. Ein Großteil dieser Linien wurde auch in den ACE- und den Labor-Spektren (vgl. Abbildung 4.2) beobachtet. Insbesondere die größten unbekannt Linien (m249 und m251) wurden bereits in Abschnitt 5.3.1 diskutiert. Für keine der unbekannt Linien konnte eine Korrelation mit Schwefelsäure beobachtet werden. Die Linienhöhen ändern sich auch im Abgasstrahl nicht gegenüber außerhalb. Es ist wahrscheinlich, daß die Linien selbstproduziert sind.

Das Spektrum (b) wurde im Abgasstrahl der ATTAS im zweiten Meßflug gemessen (FSC=2700 ppm, 9:14 UTC, 220-180 m Abstand entspricht  $\approx 1.1$  s Abgasalter). Die Zählraten der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Linien m97 und m160 nehmen gegenüber der Hintergrundsituation um einen Faktor 150 zu, auch die m195 nimmt deutlich zu.

Spektrum (c) ist ein Spektrum aus dem Kalibrationsflug, aufgenommen, während  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in das Abgas injiziert wurde (13:10 UTC,  $d \approx 100$  m,  $t_{pl} \approx 0.55$  s). Auch hier sind die Linien m97, m160 und m195 sehr deutlich, während diese Linien ohne Einspritzung ähnlich klein sind, wie in dem in (a) gezeigten Spektrum. Damit beweist diese Kalibration die chemische Identität der Schwefelsäurelinien weitestgehend. Sie belegt auch die Eignung des VACA-Systems für Messungen der Schwefelsäure im Abgasstrahl im Flug.

Die Spektren der SULFUR-Flüge wurden auch auf die Linie m142 hin untersucht. Diese Linie wurde von unserer Gruppe als  $\text{SO}_3$ -Signatur identifiziert [Rei93], [Rei94a], [Rei94b]:





Einerseits könnte es sein, daß von den Triebwerken produzierte  $\text{SO}_3$  noch nicht zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  weiterreagiert hat (s. Abschnitt 2.3), andererseits ist es möglich, daß  $\text{SO}_3$  im Heizblock aus thermisch zerfallender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht. Leider wird die Linie m142 in den Spektren von der Schulter der m143 ( $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ ) überdeckt, so daß die Linie erst deutlich sichtbar wird, wenn sie mindestens eine Höhe von 30% der Linienhöhe der m143 übersteigt. Es wurde festgestellt, daß die m142 gelegentlich in der Schulter der m143 zu erkennen ist, sie bleibt aber auch im Abgasstrahl immer um mindestens einen Faktor 30 kleiner, als die Schwefelsäurelinien m160 und m97. Durch den Einfluß der m143 ist eine vollständige Auswertung der  $\text{SO}_3$ -Konzentration nicht möglich.

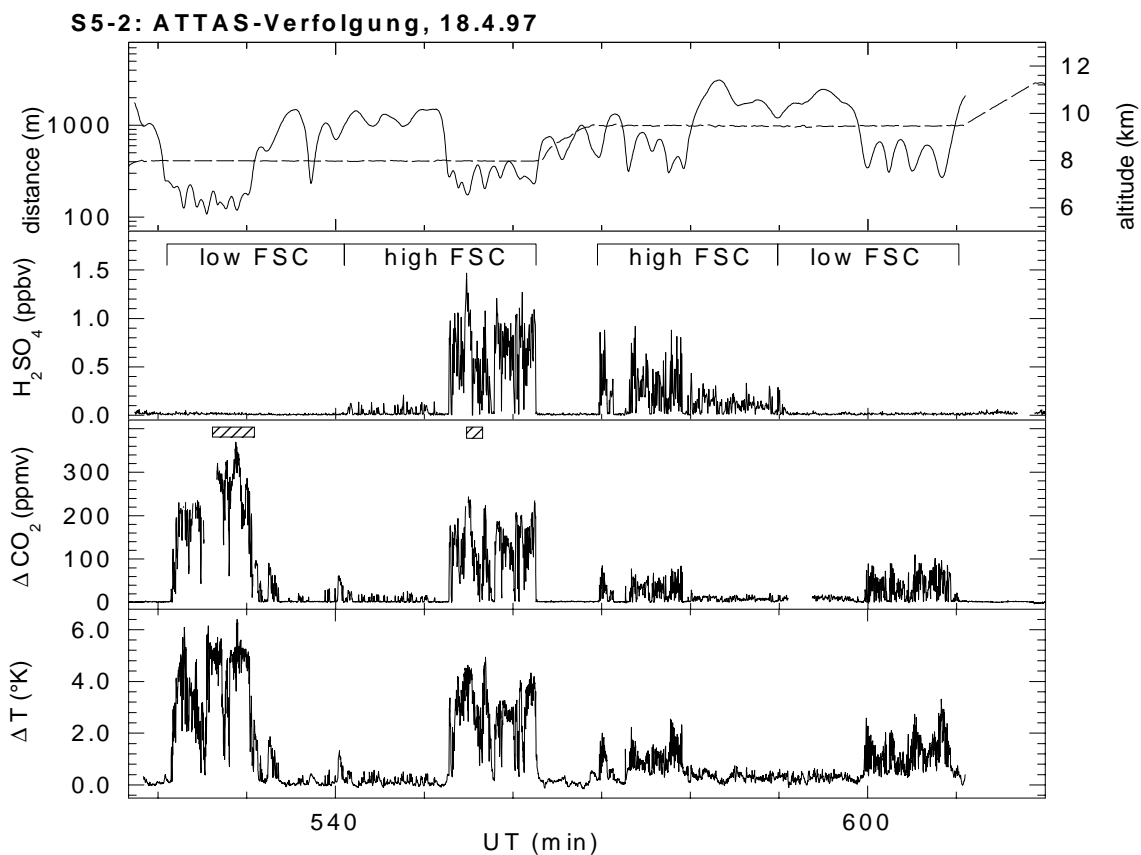


Abbildung 6.4: Meßflug S5-2 vom 18.4.1997. Messung des Abstandes  $d$  zwischen den beiden Flugzeugen (durchgezogene Linie) und der Flughöhe (gestrichelte Linie) im zeitlichen Verlauf (a), Untergrenze des Mischungsverhältnisses der Gesamtschwefelsäure (b), Plume-Tracer  $\Delta\text{CO}_2$  (c) und  $\Delta T$  (d). Die Zeitabschnitte, in denen Treibstoff mit hohem (2700 ppm) bzw. niedrigem (22 ppm) Schwefelgehalt verbrannt wurde, sind in (b) eingetragen. Abschnitte mit einer Verdünnung für die  $\text{CO}_2$ -Messung sind in (d) als gestrichelte Kästen markiert.

Abbildung 6.4 zeigt im Teil (b) die Ergebnisse der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Messung vom Meßflug S5-2 (18.4.97) zusammen mit einigen weiteren Meßgrößen. Abgebildet sind (a) die Flughöhe und der Abstand zwischen den Flugzeugen, (c) die Größe  $\Delta\text{CO}_2$ , und (d) die Temperaturdifferenz  $\Delta T$ . Die Messung zeigt, daß in den Verfolgungsabschnitten, in denen Kerosin mit hohem Schwefelgehalt verbrannt wurde (HFSC = high fuel sulfur case = 2700 ppm), die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -VMRs auf Werte bis zu 1.5 ppbv ansteigen, gegenüber 10-40 pptv im atmosphärischen Hintergrund. Die Schwefelsäuremessung ist im HFSC hervorragend mit der  $\Delta\text{CO}_2$ - und der

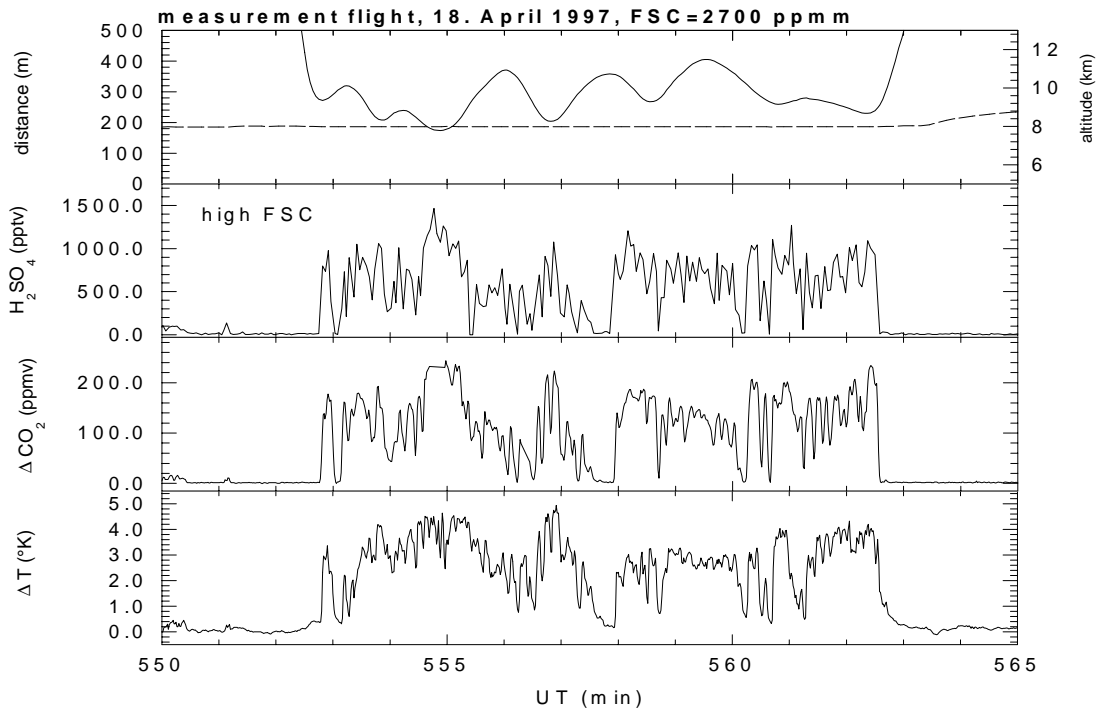


Abbildung 6.5: vergrößerter Ausschnitt der Abbildung 6.4 für den Meßabschnitt 9:10- 9:25 UTC, bei kleinem Abstand der Flugzeuge im HFSC.

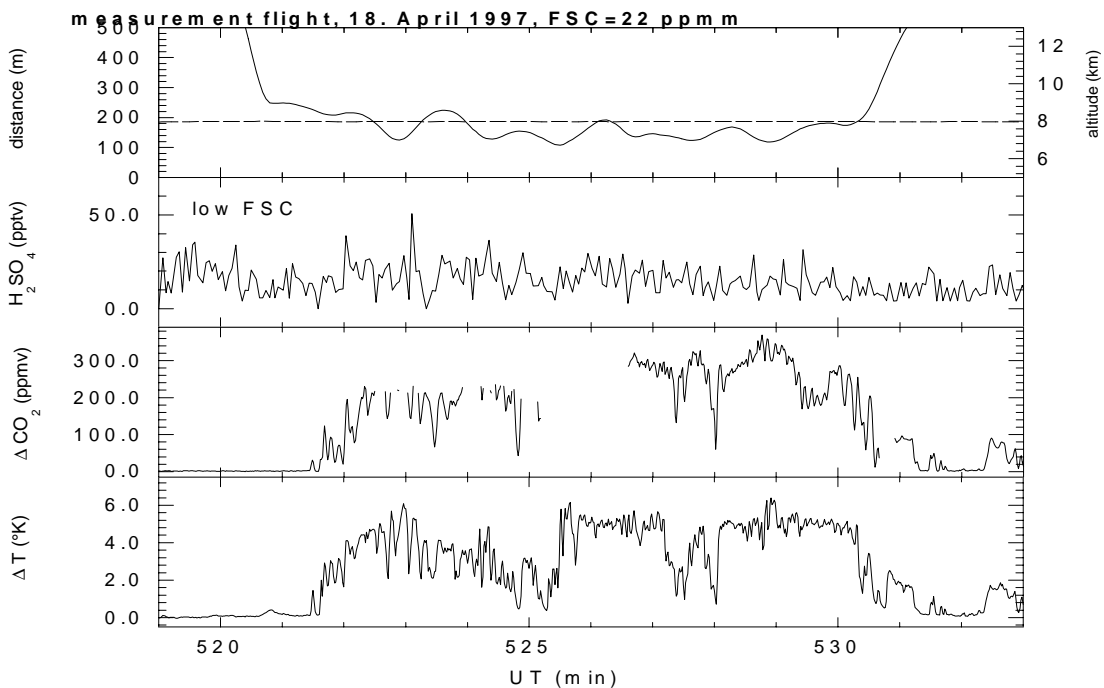


Abbildung 6.6: vergrößerter Ausschnitt der Abbildung 6.4 für den Meßabschnitt 8:39- 8:53 UTC, bei kleinem Abstand der Flugzeuge im LFSC.

$\Delta T$  Messung korreliert. Die sehr schnellen, starken Schwankungen werden von allen drei Systemen gleichermaßen abgebildet. Abbildung 6.5 zeigt die Flugphase von 9:10 - 9:25 (~550-565 min) UTC im Detail, die Übereinstimmung in den kleinskaligen Strukturen ist bestechend. Man führe sich auch vor Augen, daß die  $H_2SO_4$ -VMRs von einigen hundert pptv um mehr als fünf Größenordnungen kleiner sind als die  $\Delta CO_2$ -VMRs von einigen hundert ppmv. An dieser Messung wird weiter deutlich, daß im VACA-System keinerlei Memory-Effekte auftreten. Das Meßsignal wird nicht verschliffen, wie es z.B. durch Wandadsorptionsprozesse mit anschließender Desorption möglich wäre. Beispielsweise um 9:22:30 (~562.5 min UT) fallen innerhalb von drei Sekunden  $\Delta CO_2$  und  $H_2SO_4$  auf die Hintergrundwerte zurück. Die Temperaturmessung zeigt hier hingegen einen kleinen Memory-Effekt. Abbildung 6.6 zeigt eine weitere Detailvergrößerung des Meßfluges S5-2, diesmal von einer Niedrigschwefelphase (LFSC = low fuel sulfur case = 22 ppm) der Verfolgung in kurzem Abstand. Obwohl das Hintergrundsignal der  $H_2SO_4$ -Messung nur um Werte von 5-30 pptv schwankt, läßt sich auch bei  $CO_2$ -Überhöhungen von mehr als 350 ppmv keine Korrelation der Signale feststellen.

Zum Vergleich werden in Abbildung 6.7 die Meßwerte des Kalibrationsfluges S5-1 gezeigt. Man sieht auch hier eine starke Überhöhung im  $H_2SO_4$ -Meßsignal von bis zu 3 ppbv gegenüber den Hintergrundwerten. Allerdings ist die Messung bei weitem nicht so gut mit  $\Delta T$  korreliert, wie während des Fluges S5-2. Die in der exit plane eingespritzte Schwefelsäure verteilt sich offensichtlich im Abgasstrahl wesentlich inhomogener als ein inerter Tracer. Insbesondere bei großer Annäherung der Falcon an die ATTAS ist die Korrelation schlecht. Allein die fehlende Korrelation verbietet bereits eine quantitative Kalibration des VACA-Systems.

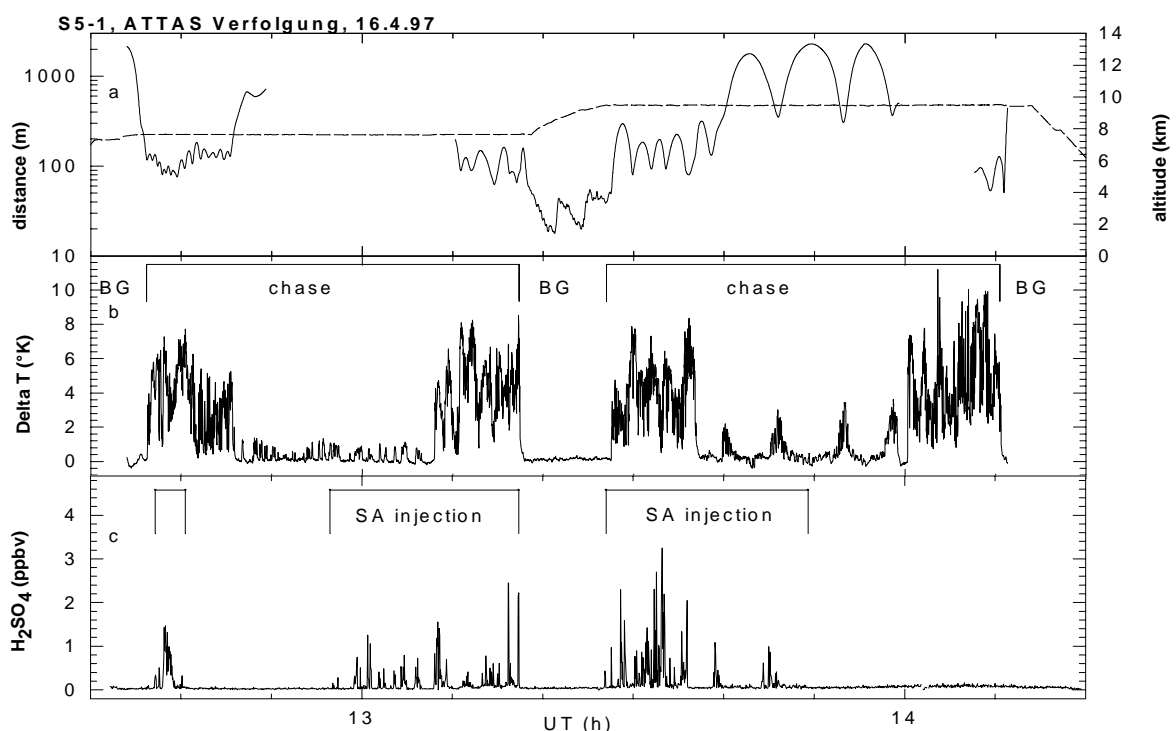


Abbildung 6.7: Meßflug S5-1 vom 16.4.1997. Messung des Abstandes  $d$  zwischen den beiden Flugzeugen (durchgezogene Linie) und der Flughöhe (gestrichelte Linie) im zeitlichen Verlauf (a), Plume-Tracer  $\Delta T$  (b), Untergrenze des Mischungsverhältnisses der Gesamtschwefelsäure (c). Die Zeitabschnitte, in denen Schwefelsäure injiziert wurde, sind in (c) eingetragen. Die Abschnitte, in denen die ATTAS verfolgt wurde, sind in (b) gekennzeichnet.

### 6.2.2 Der Verfolgungsflug S6-2 im Abgasstrahl der B-737

Im Rahmen der SULFUR 6 Kampagne wurde das VACA-System im Flug S6-2 im Nachlauf hinter einer B-737 der Lufthansa eingesetzt. Bei diesem Flug wurde auf den Heizblock verzichtet und es wurde ein Aufbau realisiert, wie er auch bei den ACE-2 Messungen eingesetzt wurde. Das Strömungsrohr wurde so kurz wie möglich gehalten, um Verluste zu minimieren (s. Tabelle 4.1). Zu Beginn des Meßfluges fiel unglücklicherweise die Datenaufzeichnung der VACA-Messungen auf Videoband durch einen technischen Defekt aus. Dieser Ausfall wurde erst nach dem Flug festgestellt. Daher standen für die Auswertung nur die Massenspektren selbst (diese werden redundant von einem PC aufgezeichnet) und die etwa alle 15 Minuten von Hand protokollierten Housekeeping-Daten wie Temperaturen und Druck im Strömungsrohr zur Verfügung. Ursprünglich war geplant diesen Meßflug mit einem extrem niedrigen Schwefelgehalt in einem Tank der B-737 und mit einem durchschnittlichen<sup>16</sup> Schwefelgehalt von ca. 300 ppm im anderen Tank durchzuführen. Wie die Laboranalysen des Treibstoffs zeigten, wurde leider nur der extreme Niedrigschwefel realisiert (2.6 ppm). Der "normale" Schwefelgehalt lag mit 56 ppm gerade einmal einen Faktor zwei über dem Niedrigschwefel der SULFUR 5 Kampagne. Die genauen Strömungsbedingungen im VACA-S6-System während des Verfolgungsfuges wurden bereits in der Tabelle 4.2 angegeben. Zur  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Auswertung wurden die in dieser Tabelle aufgeführten Korrekturfaktoren verwendet. Unter den Annahmen, daß der in Abbildung 4.11 beobachtete Rückgang in der Nachweiseffizienz ein Artefakt ist und daß die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Verluste am rückwärtsgerichteten Einlaß vernachlässigbar sind, ist die Messung quantitativ; treffen diese Annahmen nicht zu, so geben auch diese Messungen nur Untergrenzen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen und der abgeleiteten Konversionsfaktoren.

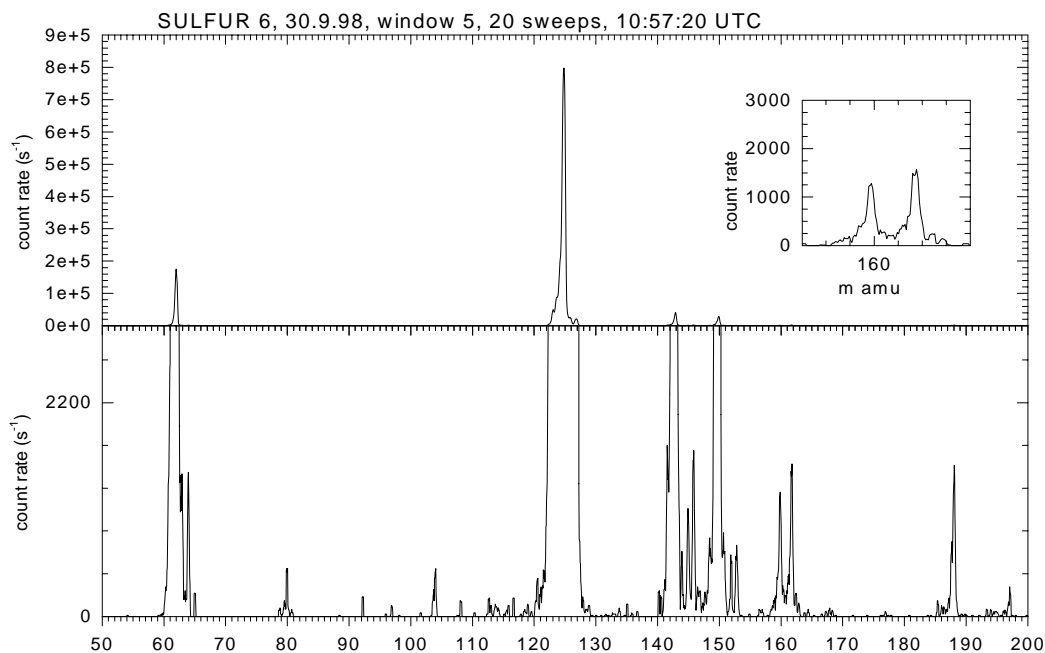


Abbildung 6.8: Massenspektrum, das während der Nachlaufmessungen hinter der B-737 aufgezeichnet wurde.

<sup>16</sup> [Bus95] zeigten durch Stichproben, daß der durchschnittliche Schwefelgehalt von in Deutschland verwendetem Kerosin bei etwa 400 ppm liegt.

Abbildung 6.8 zeigt ein Massenspektrum aus dem Flug S6-2. Das Spektrum wurde um 10:57 UTC (~657 min) auf 6 km Höhe im Abgasstrahl bei Verwendung des 56 ppmm-S-Treibstoffs aufgenommen. Aufgrund des niedrigen Schwefelgehalts im Treibstoff ist die Zählrate der m160 wesentlich kleiner als in Abbildung 6.3 (b), die Linie ist aber immer noch deutlich. Da bei dieser Meßkampagne aus logistischen Gründen das AAMAS 2 Massenspektrometer<sup>17</sup> eingesetzt wurde, ist der Massenbereich auf 214 amu beschränkt. Als unbekannte Massen treten auf: m104, m145, m146, m150, m152, m153, m162 und m197 (Diskussion der größten Massenlinien m150, und m162 s. Abschnitt 5.3.1). In der linken Schulter der m143 scheint

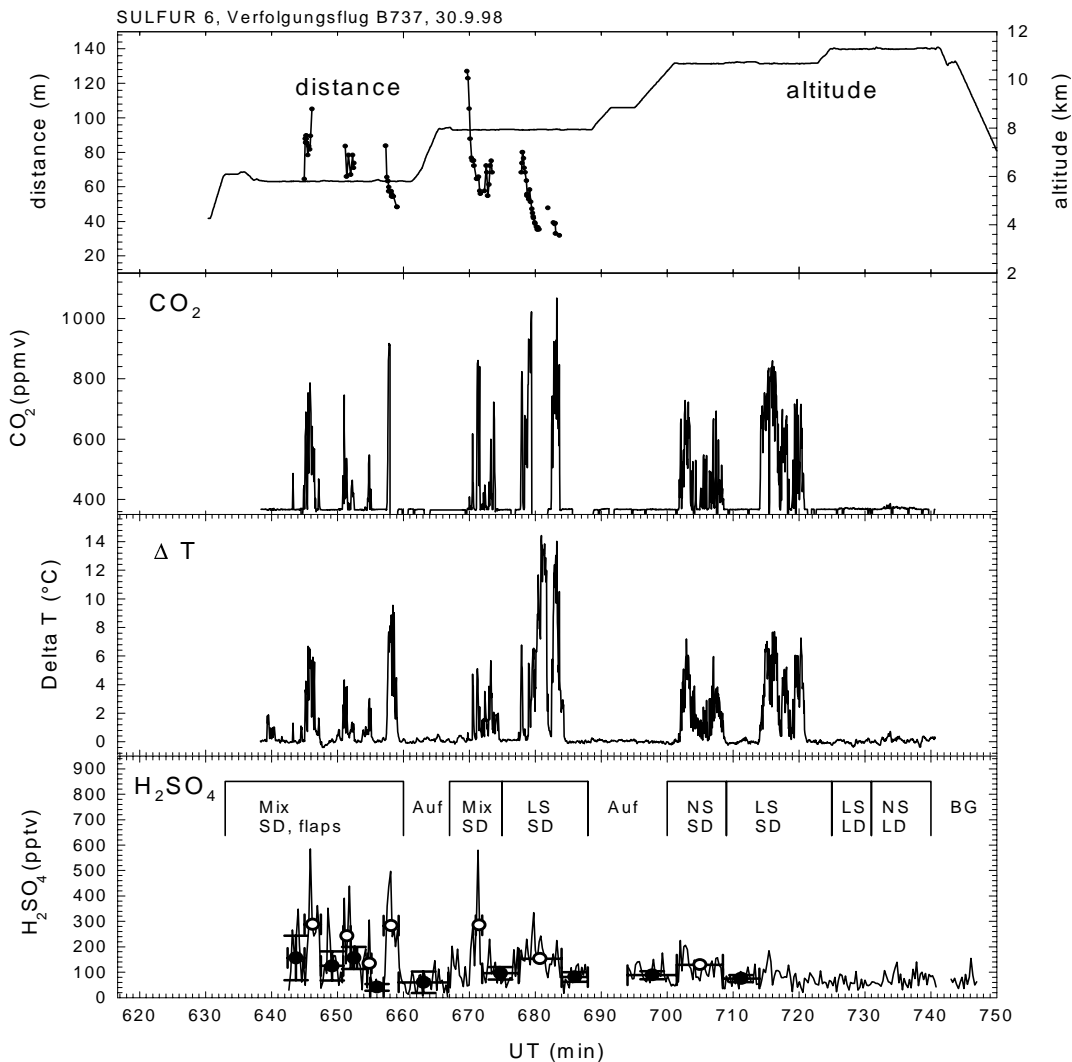


Abbildung 6.9: Meßflug S6-2 vom 30.9.1998. Messung des Abstandes  $d$  zwischen den beiden Flugzeugen (Meßpunkte) und der Flughöhe (durchgezogene Linie) im zeitlichen Verlauf (a), Plume-Tracer  $\Delta\text{CO}_2$  (b),  $\Delta T$  (c), und Mischungsverhältnisse der Gesamtschwefelsäure (d). Verfolgungsphasen sind durch die Klammern gekennzeichnet. Zeitabschnitte, in denen unterschiedliche Schwefelgehalte des Treibstoffs benutzt wurden, sind gekennzeichnet: LS = low sulfur = 2.6 ppmm; NS = normal sulfur = 56 ppmm; Mix = Backbordtriebwerk NS und Steuerbordtriebwerk LS; Die Akronyme SD und LD stehen für short distance und long distance und bezeichnen den ungefähren Abstand der beiden Flugzeuge.

<sup>17</sup> Während der Meßkampagnen ACE 2, SULFUR 5 und POLSTAR wurde das AAMAS 3 Spektrometer (Automatic Airborne Mass Spectrometer 3) eingesetzt, welches einen anderen Oszillator, einen größeren Massenbereich und eine charakteristisch unterschiedliche Massendiskriminierung besitzt. Ansonsten sind beide Spektrometer baugleich.

eine m142 (SO<sub>3</sub>-Signatur) zu existieren, die größer ist als die Schwefelsäurelinie m160. Dies ist aber nur ein instrumenteller Artefakt: alle Massenspektren haben bei diesem Spektrometer einen relativ breiten Fuß und es bildet sich ungefähr ein amu vor der eigentlichen Linie ein sogenannter Vorläuferpeak (vgl. z. B. m150, m160, m162 und m188 im unteren Abschnitt der Abbildung). Wegen der niedrigen Zählraten der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Linien wurden für die Auswertung jeweils fünf Massenspektren addiert, was die zeitliche Auflösung verschlechtert. Die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Messung im zeitlichen Verlauf ist in Abbildung 6.9 zusammen mit den Größen ΔCO<sub>2</sub>, ΔT, Abstand und Flughöhe dargestellt. Da die B-737 nicht mit einem präzisen, differentiellen GPS-System ausgestattet war, wurde der Abstand zwischen den beiden Flugzeugen für einzelne Meßabschnitte aus den Videoaufzeichnungen der Falcon-Cockpit-Kamera abgeleitet (DLR-IPA). Im untersten Abschnitt der Abbildung ist vermerkt, welcher Treibstoff zu welcher Zeit verbrannt wurde (LS= low sulfur = 2.6 ppm; NS = normal sulfur = 46ppm). In den mit Mix bezeichneten Flugphasen wurde das linke Triebwerk (Backbord) aus dem linken Flächentank, das rechte Triebwerk (Steuerbord) aus dem rechten Flächentank versorgt. Der Schwerpunkt der Messung auf diesem Flugniveau war eine Turbulenzmessung an Bord der Falcon während einer Variation der Klappenstellungen der B-737, daher wurde kein spezieller Treibstoff ausgewählt. Der Pilot der Falcon flog in dieser Phase aber fast ausschließlich im Abgas des linken Triebwerks (NS).

Die Schwefelsäuremessung zeigt auf dem untersten Flugniveau (6 km) vier Peaks, die mit den vier Maxima der Plume-Tracer ΔCO<sub>2</sub> und ΔT zeitlich koinzident sind. Allerdings heben sich die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Meßwerte nicht besonders deutlich von den Hintergrundmessungen ab, so treten z.B. bei 644 min UT und 648 min UT ebenfalls H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Peaks auf, die nicht mit entsprechenden CO<sub>2</sub>- oder Temperaturerhöhungen verbunden sind. Für diese vier Peaks, wie auch den Peak bei 671.5 min UT wurde mit Hilfe der Videoaufzeichnungen verifiziert, daß sich die Falcon im linken, schwefelreicheren Abgasstrahl befand. Ab 672 min UT flog die Falcon dann im schwefelarmen Abgas. Die weißen Kreise geben jeweils die Mittelwerte der Messungen im Abgasstrahl an. Die schwarzen Kreise entsprechen den Mittelwerten im Hintergrund, vor und nach dem jeweiligen Eintauchen in den Abgasstrahl. Der horizontale "Fehlerbalken" kennzeichnet die Zeitabschnitte über die gemittelt wurde. Der vertikale Fehlerbalken ist die Standardabweichung der Meßwerte im Hintergrund vom Mittelwert. Im Falle des Niedrigschwefels ist in einem Fall (681 min UT) bei sehr kurzem Abstand eine Überhöhung gegenüber dem Hintergrund zu sehen.

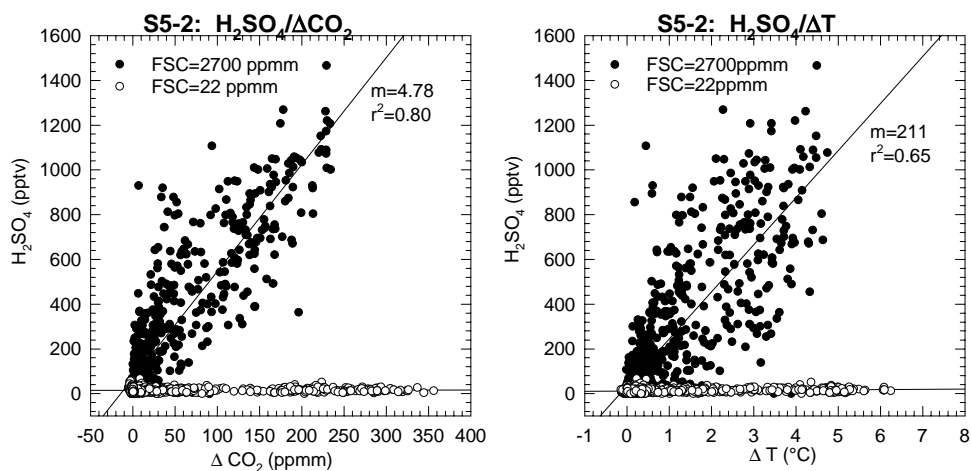


Abbildung 6.10: Korrelationen von ΔCO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (links) und von ΔT und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (rechts).

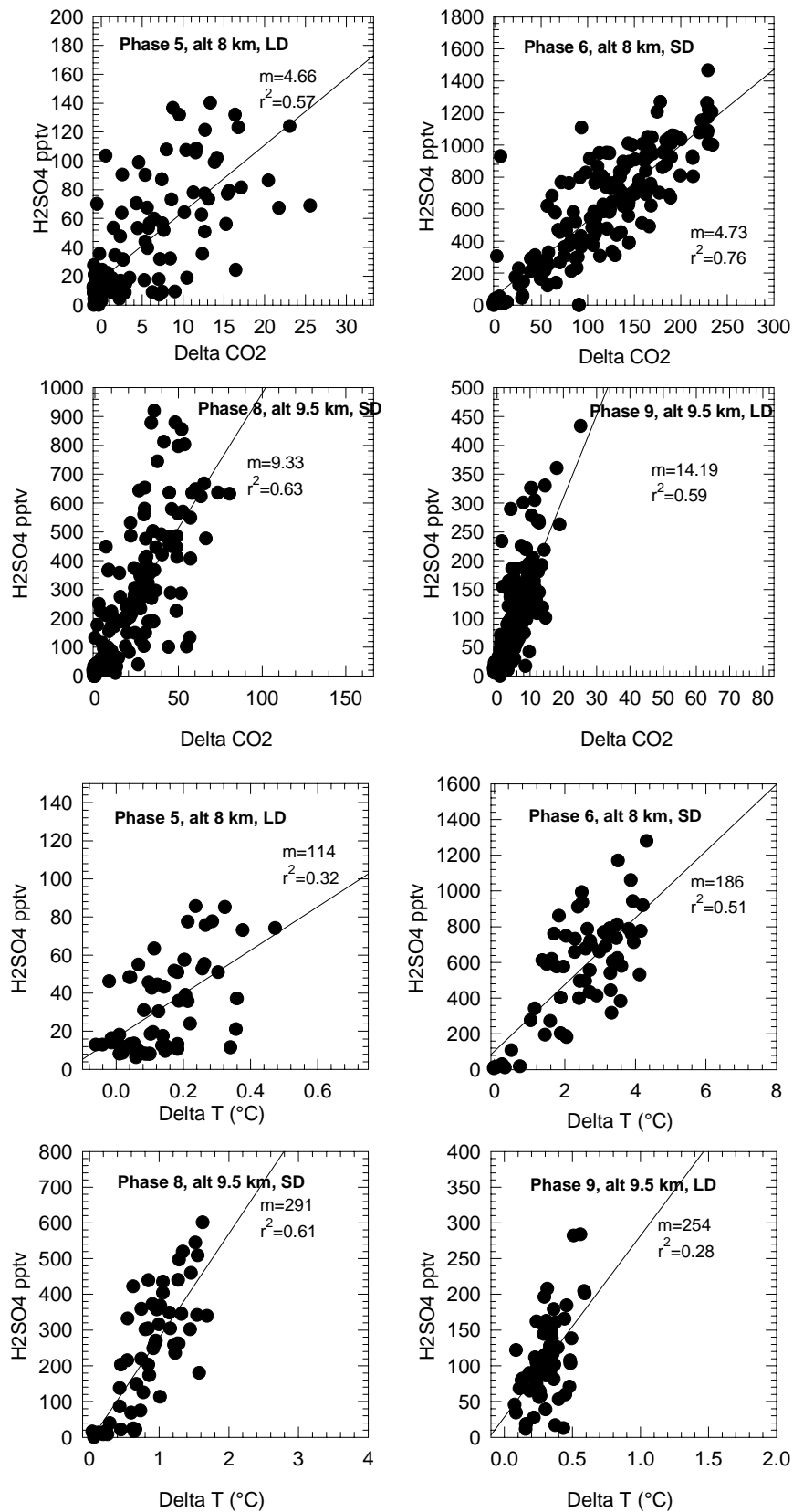


Abbildung 6.11: Korrelationen von  $\Delta\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für die einzelnen Flugphasen.

### 6.3 Diskussion und Bestimmung der Konversionsfaktoren

Zur weiteren Auswertung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Messungen im Abgasstrahl wird zunächst die Korrelation zwischen den  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -VMRs und den Plume-Tracern  $\Delta\text{CO}_2$  und  $\Delta T$  analysiert. Abbildung 6.10 sind die in S5-2 gemessenen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -VMRs gegen  $\Delta\text{CO}_2$  (links) und  $\Delta T$  (rechts) aufgetragen. Dabei sind die Messungen im HFSC durch schwarze Kreise, Messungen im LFSC und im atmosphärischen Hintergrund mit weißen Kreisen gekennzeichnet. Die lineare Regression der HFSC-Daten ergibt eine Geradensteigung von 4.78 pptv/ppmv (211 pptv/K) für die Auftragung gegen  $\Delta\text{CO}_2$  ( $\Delta T$ ).  $r^2$  beträgt 0.80 (0.65). Sieht man sich weiterhin die Korrelation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\Delta\text{CO}_2$ , bzw.  $\Delta T$  im HFSC getrennt nach den verschiedenen Flugphasen (unterschiedliche Flughöhe und unterschiedliche Abstände) an, so erhält man die in Abbildung 6.11 gezeigten Verhältnisse. Man erkennt, daß im oberen Flugniveau die Korrelationsgerade jeweils steiler ansteigt, was einer stärkeren  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konversion entsprechen würde. Da die Daten von S5-1 nicht druck- oder aufenthaltszeitabhängig korrigiert wurden, ist dieser Unterschied in den Steigungen mit Vorsicht zu interpretieren. Wahrscheinlich spiegelt die Differenz in den Steigungen nur einen Unterschied in den  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nachweiseffizienzen des VACA-Systems auf den beiden Flugniveaus wider und nicht oder nur teilweise eine Höhenabhängigkeit in der Konversionseffizienz.

Zur Ableitung der Konversionseffizienz aus den Messungen definieren wir zunächst den Emissionsindex  $EI_i$  einer chemischen Substanz  $i$ . Er beschreibt, wieviel Gramm des Stoffes pro kg Treibstoff emittiert werden, so ist z.B. der  $EI_{\text{CO}_2} = 3150 \text{ g/kg}$  (der Emissionsindex von Gesamtschwefel entspricht dem bereits definierten Treibstoffschwefelgehalt FSC). Weiterhin definiert man nach [Schu98] die Verdünnung des Abgasstrahl als

$$N = \frac{m_{\text{plume}}}{m_{\text{fuel}}},$$

was dem Verhältnis der Masse des Abgasstrahls pro Flugstrecke zum verbrannten Treibstoff pro Flugstrecke entspricht. Dann ist das Massenmischungsverhältnis  $c_i$  eines emittierten Stoffes:

$$\Delta c_i = \frac{EI_i}{N},$$

wobei das  $\Delta$  wieder für die Überhöhung des Massenmischungsverhältnisses gegenüber der Hintergrundkonzentration steht. Entsprechend gilt für das Volumenmischungsverhältnis  $r_i$ :

$$\Delta r_i = \frac{EI_i M_{\text{air}}}{N M_i}.$$

$M_i$  ist die molare Masse des Stoffes ( $M_{\text{CO}_2}=44 \text{ g/mol}$ ,  $M_{\text{S}}=32 \text{ g/mol}$ ) und  $M_{\text{air}}$  die molare Masse der Luft (29 g/mol). Analog gilt wiederum nach Schumann *et al.*, 1998, für die Temperaturüberhöhung  $\Delta T$ :

$$\Delta T = \frac{Q_{\text{eff}}}{c_p N}.$$



Hier ist  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität des Abgases bei konstantem Druck ( $c_p \approx 1004 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) und  $Q$  die spezifische Verbrennungswärme des Treibstoffs ( $Q=43 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$  Kerosin), die mit einem Wirkungsgrad  $\eta$  in kinetische Energie des Flugzeugs umgesetzt wird, womit  $Q_{\text{eff}}=Q(1-\eta)$  folgt. Für die ATTAS beträgt  $\eta$  etwa 0.13, für die B-737 ca. 0.24. Definiert man den Konversionsfaktor  $\epsilon$  als das Verhältnis von emittiertem Gesamtschwefel zu emittierter Schwefelsäure, so folgt:

$$\epsilon = \frac{EI_{CO_2} r_{\Delta H_2SO_4} M_S}{EI_S r_{\Delta CO_2} M_{CO_2}}$$

um  $\epsilon$  aus dem Vergleich von  $CO_2$ - und  $H_2SO_4$ -Messungen zu bestimmen und:

$$\epsilon = \frac{r_{\Delta H_2SO_4} M_S Q (1-\eta)}{EI_S M_{Luft} c_p \Delta T}$$

für die Bestimmung aus dem Vergleich mit  $\Delta T$ . Setzt man für die Verhältnisse  $r_{\Delta H_2SO_4}/r_{\Delta CO_2}$  und  $r_{\Delta H_2SO_4}/\Delta T$  die aus Abbildung 6.10 bestimmten Steigungen ein, so erhält man die mittleren Konversionsfaktoren. Für den Flug S5-2 ergeben sich als  $\epsilon$ -Untergrenzen für den Hochschwefelfall:  $\epsilon_{\Delta CO_2} \geq 0.41\%$  und  $\epsilon_{\Delta T} \geq 0.32\%$ . Betrachtet man die einzelnen Phasen, so erhält man die höchsten Konversionsraten aus der  $\epsilon_{CO_2}$ -Bestimmung von Phase 8 und 9, mit 0.79% und 1.2 %.

Zur Konversionsrate im Niederschwefelfall läßt sich folgende Aussage treffen: anhand von Abbildung 6.6 war keine Korrelation zu den Plume-Tracern festgestellt worden, da ein  $\Delta H_2SO_4$ -Signal sich nicht ausreichend über die Schwankungsbreite des  $H_2SO_4$ -Hintergrunds abhebt (5-40 pptv). Der Unterschied zwischen den beiden Schwefelgehalten beträgt einen Faktor 123. Das maximale  $H_2SO_4$ -Signal im Hochschwefelfall betrug 1500 pptv. Bei gleichem  $\epsilon$  für beide Fälle würde man bei gleicher maximaler Annäherung also ein Signal von 12 pptv erwarten. Wäre hingegen im Niederschwefelfall die Konversionseffizienz, wie nach *Brown et al.*, 1996, zu erwarten, ca 2.5 mal größer ( $\epsilon_{2.700ppmm} = 2.2\%$ ,  $\epsilon_{22 ppmm} = 5.5\%$ ), so würde man ein Signal von 30 pptv erwarten [Bro96a]. Ein Signal von 30 pptv sollte sich eigentlich schon deutlich vom Hinter-/Untergrund abheben. Eine Konversionsrate von 55%, wie sie nötig wäre, um die Partikelvolumina, die von *Schröder et al.*, 1998, im selben Flug gemessen wurden, nur durch Schwefelsäure und Wasser zu erklären [Schr98], [Kär98a], müßte in jedem Fall detektiert werden, wenn im Hochschwefelfall die Konversionsrate 1.8% beträgt, wie sie sich aus den Partikelmessungen ergibt. Dies stützt die These, daß auch andere Substanzen, wahrscheinlich organische Verbindungen [Kär98a], [Yu99], [Abe98], [Kie99a], [Kie99b] kondensieren und bei geringen Schwefelgehalten zu signifikanten Anteilen zur Aerosolmasse beitragen.

Vergleicht man die von [Kär98a] aus den Daten von [Schr98] im HFSC abgeleiteten 1.8% Konversionsrate mit den vom VACA gemessenen mittleren Untergrenzen von 0.4%, so ergäbe sich ein mittlerer VACA-Korrekturfaktor von 4.5 für die SULFUR 5 Messungen. Dieser Korrekturfaktor läge durchaus im Bereich der Korrekturfaktoren der ACE- und der S6-Messungen ( $k_{ACE}=3-5$ , bzw.  $k_{S6} = 2.4-6.5$ ). Für das obere Flugniveau ergäben sich Korrekturfaktoren zwischen 1.5 und 2.2, wenn man mit den  $CO_2$ -Messungen vergleicht.

Zur Bestimmung von  $\epsilon$  aus den Daten der B-737-Verfolgung, wurden die sechs Meßpunkte im NFSC (normal fuel sulfur case =56 ppmm, vgl. Abbildung 6.9), gewichtet mit der jeweiligen Meßzeit, gemittelt. Ebenso wurden alle Hintergrundmeßwerte zusammengefaßt und gemittelt und die Standardabweichung der Hintergrundwerte vom Mittelwert wurde

bestimmt. Die Temperatur- und CO<sub>2</sub>-Daten wurden auf gleiche Weise gemittelt. Hieraus folgt im NFSC ein mittleres Signal-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-VMR von 200 pptv und ein Hintergrund von 88±62 pptv. Der Wert von ±62 pptv beschreibt die typische Schwankungsbreite der Hintergrundmessung. Durch die Mittelung über mehrere Minuten Messung im Plume, wird der statistische Fehler der Gesamtzählraten (~20% bei Mittelung über 15 Sekunden) sehr klein. Ebenso ist es nicht unbedingt sinnvoll, für die in-plume-Werte die Standardabweichung vom Mittelwert anzugeben, da im Abgasstrahl die Werte je nach Abstand der Flugzeuge und dem Gradienten der Strahlverdünnung zwischen Zentrum und Randbereich des Strahls variieren, sie schwanken nicht statistisch um einen "wahren" Wert. Nimmt man also die Schwankungsbreite von 62 pptv als  $\sigma$ -Intervall an, so sieht man, daß der Wert von 200 pptv um fast zwei  $\sigma$  über dem Hintergrund liegt. Die Maxima der einzelnen "Plume-Events" liegen mehr als 3 sigma über dem Hintergrund.

Aus diesem  $\Delta H_2SO_4$  von 112 pptv folgt dann eine Konversionseffizienz von  $\epsilon_{\Delta CO_2} = 3.3\%$  und ein  $\epsilon_{\Delta T}$  von 2.9%.

Als Fehler dieser  $\epsilon$ -Werte muß zunächst der statistische Fehler durch die Unsicherheit im Abziehen des Hintergrunds berücksichtigt werden: dieser ergibt sich zu  $62/200=0.31$ . Hinzu kommt der Fehler in der Bestimmung der Korrekturfaktoren (ca. 35% s. Abschnitt 4.6), der Fehler in der Messung der Strömungsgeschwindigkeit (25%) und der Fehler des Ratenkoeffizienten (15%). Insgesamt ergibt sich ein Fehler von 55%. Es sei noch einmal betont, daß dies unter der Annahme gilt, daß die Korrekturfaktoren auf die sehr kleinen Aerosolteilchen (1-10 nm) übertragen werden können und daß der in Abbildung 4.11 beobachtete Anstieg in  $1/f$  nicht zutreffend ist. Ansonsten sind auch diese  $\epsilon$ -Werte nur eine Untergrenze.

Für den Niedrigschwefelfall (2.6 ppmm S) ergibt sich im Plume ein Mittelwert von 153 pptv H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Verglichen mit dem Hintergrundwert von 88±62 pptv liegt hier das Signal gerade auf der ein-sigma-Grenze, es kann also nicht als statistisch signifikant überhöht angesehen werden. Führt man die Bestimmung von  $\epsilon$  dennoch durch, so erhält man ein  $\epsilon_{\Delta T} = 16\%$ . Die CO<sub>2</sub>-Messung fiel in diesem Verfolungsabschnitt aus, da die CO<sub>2</sub>-Verdünnung der Messung nicht mehr ausreichte. Bei dieser  $\epsilon$ -Bestimmung stellt sich zusätzlich die Frage, ob in einem so kurzen Abstand hinter der exit plane ( $\approx 25m$ ) die Temperatur überhaupt schon als inerter Tracer angesehen werden darf und ob die oben angegebene Formel dann noch gültig ist.

	S5-2, ATTAS FSC=2700ppmm	S6-2, B-737 FSC=56 ppmm	S5-2, ATTAS FSC=22 ppmm	S6-2, B-737 FSC=2.6 ppmm
$\epsilon_{\Delta CO_2}$	> 0.4 %	3.3±1.8 %	$\epsilon_{22} < 2.5 * \epsilon_{2700}$	--
$\epsilon_{\Delta T}$	> 0.32 %	2.9±1.6 %	$\epsilon_{22} < 2.5 * \epsilon_{2700}$	16% ??

Tabelle 6.5: Mit dem VACA-System bestimmte  $\epsilon$ -Werte im Überblick.

Tabelle 6.5 faßt die in diesem Kapitel bestimmten Konversionsfaktoren zusammen. Insgesamt liegen die  $\epsilon$ -Werte im Bereich 0.5-4 %, im Einklang mit den Modellrechnungen [Bro96a], [Bro96b], [Kär98a], [Kär95], [Mia94], [Bro97] und den Messungen von [Schr98]. Den Messungen zufolge ist es auch durchaus möglich, daß  $\epsilon$  mit steigendem FSC abnimmt, wie von [Bro96a] berechnet. Ein hoher  $\epsilon$ -Wert von 12-46 % wie er von [Fah95] für die Concorde indirekt abgeleitet wurde, oder von 10-37 % [Pue98], 6-31 % [Mia98], 8-15 % [And98], oder 19-26 % [Hag98] für verschiedene Unterschallflugzeuge gemessen wurde, ist nicht beobachtet worden, wenn man von dem statistisch sehr unsicheren Wert  $\epsilon = 16\%$  bei 2.6 ppmm FSC absieht. Angesichts der Unsicherheiten in der Kalibration, können solch hohe  $\epsilon$ -Werte aber auch nicht endgültig ausgeschlossen werden. Außerdem ist es denkbar, daß

verschiedene Triebwerke mit unterschiedlichen Verbrennungstemperaturen auch verschiedene  $\epsilon$ -Werte liefern.

### 6.4 Zusammenfassung

Mit Hilfe des VACA-Systems gelang es im Rahmen dieser Arbeit erstmalig direkt Schwefelsäure im Abgasstrahl von Düsenflugzeugen im Flug nachzuweisen. Es wurden in zwei Meßkampagnen zwei verschiedene Düsenflugzeuge verfolgt, eine B-737, die ein typisches Passagierflugzeug heutiger Technologie darstellt, und die ATTAS, ein inzwischen schon etwas veraltetes und im Vergleich zu kommerziellen Passagierflugzeugen relativ kleines Flugzeug, dessen Emissionen aber durch die Vielzahl der Messungen an diesem Flugzeug besonders gut charakterisiert sind [Bus95], [Gie96], [Schu96], [Pet97], [Arn98a], [Kär98b], [Pet98], [Schr98], [Yu98a], [Kie99b]. Bei einem FSC von 2700 ppmm wurde eine Überhöhung gegenüber dem Hintergrund um einen Faktor 150 festgestellt. Die Schwefelsäuremessung ist in diesem Fall sehr gut mit den Plume-Tracern  $\Delta\text{CO}_2$  und  $\Delta T$  korreliert. Aus den Messungen konnten der Grad der Konversion von Treibstoffschwefel zu Schwefel der Oxidationsstufe VI im Abgas auf Werte von  $\epsilon_{2700\text{ppmm}} > 0.4\%$ , bzw.  $\epsilon_{56\text{ppmm}} = 3.3 \pm 1.8\%$  festgelegt werden. In zukünftigen Laboruntersuchungen sollte beispielsweise mit Hilfe eines Vienna-Type DMA und eines Nukleationsofens als Aerosolgenerator für sehr kleine Aerosolteilchen von 1-10 nm Größe, versucht werden, das VACA-System zu kalibrieren<sup>18</sup>. Zukünftige Messungen hinter einem Triebwerk sollten unbedingt auch bei einem durchschnittlichen Schwefelgehalt von 200-500 ppmm S im Treibstoff durchgeführt werden.

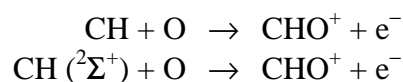
---

<sup>18</sup> Mit einem Nukleationsofen können in sehr großer Menge frisch nukleierte Aerosolteilchen produziert werden. Der Vienna-Type DMA ist in seinem Aufbau so ausgelegt, daß kleine Partikel (1-10 nm) nach der Größe klassifiziert werden, ohne allzugroße Diffusionsverluste der Teilchen und bevor die Teilchen untereinander koagulieren und damit größeren Teilchen bilden.

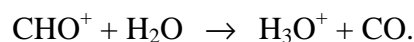
## 7 Nachweis massiver Chemi-Ionen im Abgas eines Düsenflugzeugs im Flug

### 7.1 Hintergrund

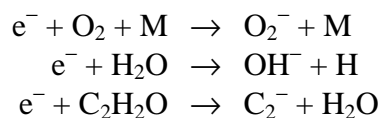
Als Chemi-Ionen bezeichnet man Ionen, die bei den Verbrennungsprozessen im Inneren eines Düsentriebwerks entstehen. Sie entstehen nicht aus thermischen Ionisationsprozessen, sondern aus chemischen Radikal-Radikal-Reaktionen wie [Cal83]:



wobei die  $\text{CHO}^+$ -Ionen schnell zu Hydronium-Ionen weiterreagieren:



Die freien Elektronen lagern sich schnell an verschiedene Moleküle an, wie z. B.:



Diese negativen Ionen reagieren dann wiederum auf verschiedenen Reaktionspfaden relativ schnell zu den stabilen  $\text{NO}_3^-$ - und  $\text{HSO}_4^-$ -Ionen weiter, die anschließend  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$ -Moleküle anlagern [Cal83], [Fre94], [Arn98a].

Erste Messungen von Chemi-Ionen aus Flugzeugtriebwerken am Boden wurden von unserer Gruppe durchgeführt [Fre93], [Fre94]. In [Fre93] wurden bereits Integralspektren negativer Ionen gezeigt, bei denen die Konzentration über den gesamten Massenbereich (bis maximal 550 amu) nicht abnimmt. Das vorliegende Kapitel beinhaltet sehr ähnliche Integralspektren von Chemi-Ionen, die während der Meßkampagne SULFUR 5 erstmals im Abgasstrahl eines Düsenflugzeugs im Flug in 8 und 9.5 km Höhe gewonnen wurden. Das Kapitel stellt eine ausführlichere Beschreibung der Meßdaten dar, die in [Arn99b] vorgestellt werden.

Messungen von Chemi-Ionen in der Spektral-Mode geben Aufschluß über die chemische Identität der Ionen. Hierzu wurden von A. Frenzel, 1993, Th. Stilp, 1996, und St. Aberle, 1998, positive wie negative Ionen aus Kerosinflammen und aus Triebwerken bei Bodenmessungen untersucht [Fre93], [Sti96], [Abe98]. Massenspektren negativer Ionen zeigen hauptsächlich Cluster der Form  $\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_n$  mit  $n=\{0,1,2,3\}$ . Aber auch die Ionen  $\text{HSO}_4^- (\text{SO}_3)$ ,  $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)$ , und  $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_m$  mit  $m=\{0,1,2\}$  wurden beobachtet [Arn98a]. Eine umfassende Diskussion der Ergebnisse würde an dieser Stelle zu weit führen. Der begrenzte Massenbereich der Messungen in der Spektral-Mode bedeutet jedoch, daß möglicherweise ein wesentlicher Anteil der Chemi-Ionen zu massereich ist, um detektiert zu werden.

Frenzel und Arnold, 1994, diskutierten erstmals die mögliche Rolle von Chemi-Ionen bei der Neubildung von Aerosolpartikeln im Abgasstrahl von Düsentriebwerken [Fre94]. In jüngster Zeit veröffentlichte, detaillierte Modellrechnungen von Yu *et al.*, 1998a, [Yu98a], wie auch

[Yu98b], [Yu97], [Kär98a] haben eine möglicherweise wichtige Rolle der Chemi-Ionen bei der Neubildung von Aerosol-Partikeln im Abgasstrahl weiter herausgearbeitet. Berücksichtigt man in den Modellen das Anwachsen von Chemi-Ionen durch Anlagerung von neutralen, polaren Molekülen, sowie die Koagulation bzw. Rekombination der Ionencluster, so stellt man fest, daß neben den zahlreichen Aerosolteilchen, die durch homogene Nukleation von neutralen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen entstehen, eine weitere Aerosolmode gebildet wird. Diese sogenannte Ionen-Aerosolmode produziert weniger zahlreiche, aber deutlich größere Aerosolteilchen. Diesen Sachverhalt veranschaulicht die Abbildung 7.1, die [Kär98a] entnommen wurde. Aufgrund der starken elektrostatischen Anziehungskräfte können Ionen wesentlich leichter als neutrale Moleküle weitere Moleküle anlagern.

Erst eine Ionen-Aerosolmode kann das Vorhandensein und die zeitliche Entwicklung der im Abgasstrahl des Forschungsflugzeugs ATTAS im Flug beobachteten Konzentrationen von volatilen Aerosolteilchen  $> 5 \text{ nm}$  und  $> 14 \text{ nm}$  Durchmesser zufriedenstellend erklären [Schr98], [Kär98a], [Yu98a]. Man erkennt in der Abbildung 7.1, daß fast keine Partikel aus der neutralen Aerosol-Mode genügend groß anwachsen, um von den CN-Countern gemessen zu werden (kleinster nachweisbarer Teilchendurchmesser von CN-Countern generell  $d_p=3 \text{ nm}$ ). Des weiteren besteht die Möglichkeit, daß die größeren Aerosolpartikel der Ionen-Mode als CCN an der Entstehung eines Kondensstreifens beteiligt sind.

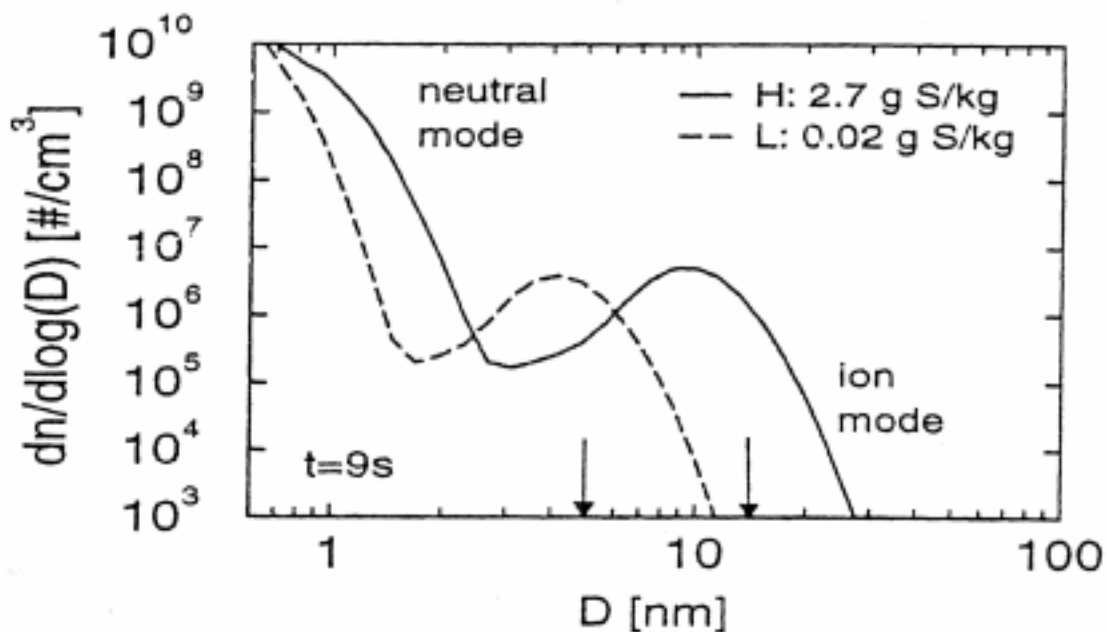


Abbildung 7.1: Modellierter Größenverteilung volatiler Partikel im Abgasstrahl der ATTAS bei einem Plume-Alter von 9 s. Durchgezogene Linie für Schwefelgehalt im Treibstoff von  $2.7 \text{ g S pro Kilogramm Treibstoff (FSC}=2.7 \text{ g S kg}^{-1})$ ; gestrichelte Linie für niedrigen Schwefelgehalt ( $0.02 \text{ g S kg}^{-1}$ ). Pfeile markieren die unteren Abschneidegrenzen der beiden für die Messung benutzten CN-Counter, aus [Kär98a].

Die Konzentration der produzierten Chemi-Ionen verringert sich sehr stark mit zunehmendem Alter des Abgases ("plume age"), denn einerseits werden die Ionen durch das Einmischen von Umgebungsluft in den Abgasstrahl verdünnt, andererseits gehen sie durch Ionen-Ionen-Rekombination verloren [Arn99a]. Die ursprüngliche Konzentration  $n_0$  der Ionen am Triebwerksausgang ("exit plane") geht entscheidend ein in die Modelle der Ionen-Aerosol-Mode. Weitere wichtige Größen für die Modellierung sind der Konversionsfaktor  $\epsilon$  für die Umwandlung von Treibstoffschwefel in Schwefel der Oxidationsstufe (VI) (s. Abschnitt 6.3 und 2.3), wie auch das Plume-Verdünnungsmodell und der Ionen-Rekombinationskoeffizient

$\alpha$ , der von der Masse der Ionen und der herrschenden Gastemperatur abhängt, und der nur unzureichend bekannt ist ( $\alpha \approx 2 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [Cal62],  $\alpha \approx 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  für atmosphärische Ionen [Bat82]). Die Ionenkonzentration  $n_0$  am Triebwerksausgang ist derzeit ebenfalls nur sehr unzureichend bekannt. Abschätzungen aus Modellrechnungen ergeben für  $n_0$  einen Wert von etwa  $1 \times 10^9$  an der exit plane [Yu97], [Yu98a], [Kär98a]. Bodenmessungen unserer Gruppe lassen Rückschlüsse auf eine Konzentration von  $n > 3 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$  bei einem Abgasalter von 10 ms zu [Arn98a]. *Stilp*, 1996, ermittelt aus Messungen mit einem Gerdien-Kondensator im Abgaskanal eines Triebwerkteststandes eine Konzentration von  $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  für ein plume age von 0.1 s [Sti96]. Neueste Untersuchungen, die mit Hilfe eines Gerdien-Kondensators diese Konzentration genauer bestimmen, sind während der Sulfur 6 Kampagne erfolgreich durchgeführt worden. Vorläufige Auswertungen ergeben eine Konzentration  $n > 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$  und einen  $\alpha$ -Wert von  $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  für ein abgeschätztes Plume-Alter von 0.01 s (eine genaue Messung des Plume-Alters ist für die nahe Zukunft geplant) [Arn99a].

Von den im Triebwerk produzierten Chemi-Ionen zu unterscheiden sind die natürlichen Ionen der Atmosphäre. Diese werden vornehmlich durch kosmische Strahlung produziert und haben in typischen Reiseflughöhen um 10 km eine Konzentration von ca.  $5000 \text{ cm}^{-3}$ . Diese Konzentration ergibt sich als Gleichgewichtskonzentration, bestimmt durch die Produktion aus kosmischer Strahlung und den Abbau durch Ionen-Ionen-Rekombination. Die Evolution der negativen atmosphärischen Ionen ist der Entwicklung der Chemi-Ionen sehr ähnlich: auch hier werden Elektronen sehr schnell an verschiedene Moleküle angelagert, diese reagieren aber alle schnell ( $< 1 \text{ s}$ ) zu  $\text{NO}_3^-$ -Kernionen weiter, die im weiteren Verlauf lediglich mit den in der Gasphase vorhandenen Schwefelsäuremolekülen zu  $\text{HSO}_4^-$  weiterreagieren, bzw. beide Ionenspezies bilden Clusterionen durch Anlagerung von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen [Arn80], [Arn82], [Vig95]. Spektral-Moden-Messungen der chemischen Komposition von natürlichen Ionen, die in den Abgasstrahl eingemischt wurden (zu einem Zeitpunkt der Messung, in dem die Konzentration der Chemi-Ionen im Abgasstrahl durch Verdünnung und Rekombination weit kleiner ist als die Konzentration der eingemischten natürlichen Ionen), geben u. a. Aufschluß über die Konzentration gasförmiger Schwefelsäure [Kle97], [Arn98b]. Der im folgenden dargestellte erste Nachweis von zahl- und massereichen Chemi-Ionen im Abgasstrahl eines Düsenflugzeugs im Flug unterstützt die These der Bildung einer Ionen-induzierten Aerosolbildung im jungen Abgasstrahl.

## 7.2 Messung

Im Rahmen der Meßkampagne SULFUR 5, die bereits in Kapitel 5.1 ausführlich beschrieben wurde, kam auch ein Ionen Massenspektrometer (IOMAS) unserer Gruppe zum Einsatz, das in der Integral-Mode (s. Kap. 3.1.4) für negative Ionen betrieben wurde. Das IOMAS ist ein kryogen bepumptes Linear-Quadrupol-Massenspektrometer mit einem Stabradius von 8 mm, das ohne eigene Ionenquelle betrieben wird, es dient zum Nachweis von Ionen, die in der Probenluft vorhanden sind. Es wurde bei der SULFUR 5 Kampagne mit einem Massenbereich von 470 amu in der Integralmode betrieben. Um die Verluste von Ionen an den Wänden des Strömungsrohres so gering wie möglich zu halten, wurde das Strömungsrohr so kurz wie möglich gehalten (0.95 m) und die Strömung (38 m/s) wurde passiv durch den Anströmdruck erzeugt.

### 7.2.1 Der Meßflug vom 16.4.1997

Die Messung wurde auf zwei Flugniveaus durchgeführt: in 8 km Höhe ( $p=375 \text{ hPa}$ ) ohne einen sichtbaren Kondensstreifen und in 9.5 km Höhe mit sichtbarem Kondensstreifen ( $p=286 \text{ hPa}$ ). Der Kondensstreifen war im oberen Niveau gut sichtbar, aber nur kurzlebig, d.h. er löste sich nach etwa sechs Sekunden wieder auf. Wie bereits in Abschnitt 6.1 berichtet, wurde

während bestimmter Phasen des Meßfluges ein Schwefelsäure-Wasser-Gemisch direkt hinter den Triebwerken der ATTAS in das Abgas injiziert. Ein Überblick über den Meßablauf wurde bereits in Tabelle 6.3 gegeben. Den gesamten Meßflug hindurch wurde von der ATTAS Kerosin mit einem Schwefelgehalt von  $22 \pm 5$  ppmm verwendet.

### 7.2.2 Probleme der Messung

Während des Meßfluges vom 16.4.1997 war die IOMAS-Messung von einigen technischen Problemen betroffen. Eine Messung in der Spektral-Mode für negative Ionen wurde durchgeführt, die gemessenen Zählraten waren jedoch so gering, daß eine Auswertung nicht durchführbar war. Während des Meßfluges bereiteten auch die in der Falcon neu installierten Spannungskonverter große Probleme. Daher fiel im Laufe des Meßfluges die GPS-Abstandsmessung mehrfach aus, die  $\text{CO}_2$ -Messung fiel vollständig aus, die Datenaufzeichnung der IOMAS-Messung begann erst ab 12:51 UT.

Zusätzlich ergaben sich Probleme in der Datenauswertung, da in fast allen aufgezeichneten Spektren sogenannte "Spikes" (Mikroentladungen im Channeltron oder elektronische Überschläge, die zu einer hohen Zählrate führen) die Qualität der Spektren deutlich verschlechtern. Um die Auswertung der Spektren dennoch durchführen zu können, wurden die Spikes mit Hilfe eines Softwareprogramms aus den Spektren entfernt, indem die Höhe des Spikes ( $>45$  counts/Kanal, entsprechend einer Zählrate von  $3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ) auf eine Höhe von 15 Counts zurückgesetzt wurde. Diese Korrektur wird anhand von Abbildung 7.2 deutlich. Das Korrekturniveau von 15 Counts ist relativ beliebig, beeinflußt die Auswertung jedoch nicht maßgeblich. Es sollte durch die Korrektur im wesentlichen verhindert werden, daß die zahlreichen Spikes durch die Glättung die Form der Spektren deutlich verändern.

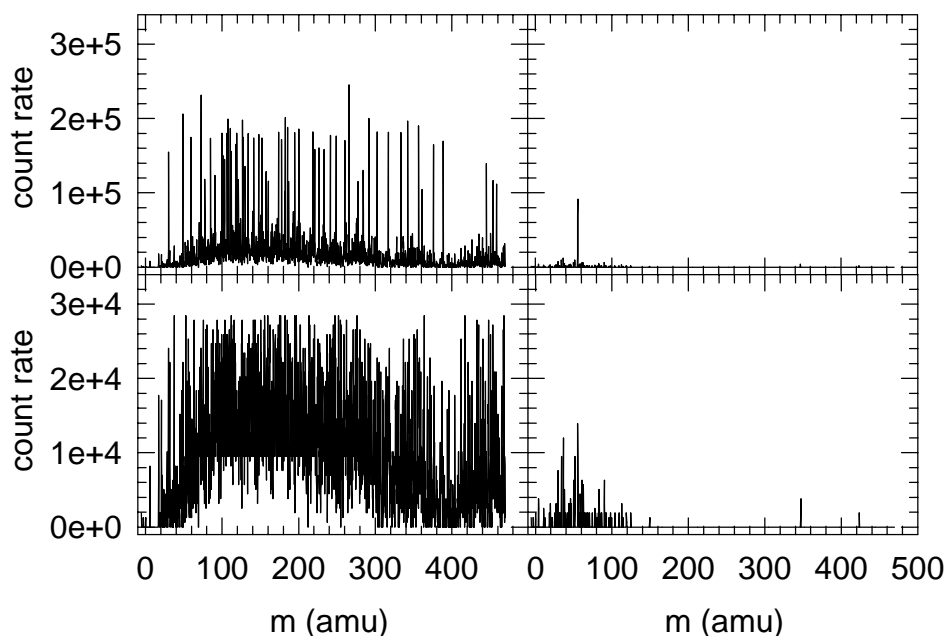


Abbildung 7.2: Korrektur zum Entfernen von Spikes: originale Integralspektren mit Spikes (oben); Zählraten von Spikes ( $>45$  Counts) werden auf 15 Counts ( $\approx 1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ) herabgesetzt (unten). links: Spektrum im Plume, rechts: atmosphärisches Hintergrundspektrum; ungeglättete Einzelspektren.

Im zweiten Meßflug der SULFUR 5 Kampagne wurde das IOMAS ebenfalls eingesetzt, die Daten wurden jedoch vollständig verworfen, da sich offensichtlich die Nachweiseffizienz des Channeltrons im Laufe des Fluges ständig verschlechterte. Es handelte sich im zweiten Flug um ein neues Channeltron, welches, wegen der häufigen Spikes des ursprünglich benutzten Channeltrons, zwischen den beiden Verfolgungsflügen eingebaut worden war.

### 7.2.3 Daten

Abbildung 7.3 zeigt Integralspektren aus drei typischen Phasen des Meßfluges. Bei allen drei Spektren wurden je zwanzig Einzelspektren addiert und es wurde eine Glättung über 55 Kanäle vorgenommen. Die rote Linie zeigt ein typisches Spektrum atmosphärischer Hintergrundionen, Der größte Teil der Ionen hat Massen kleiner als 100 amu; aus früheren Messungen von atmosphärischen Hintergrundionen im Spektralmodus wissen wir, daß es sich hierbei hauptsächlich um die Ionen  $\text{NO}_3^-$  (m62) und  $\text{HSO}_4^-$  (m97) handeln dürfte [Arn80], [Arn82], [Möh92]. Jenseits von etwa 125 amu fällt das Spektrum auf Zählraten von etwa 10 Counts pro Sekunde ab, was in diesem Fall etwa der elektronischen Dunkelzählrate entspricht. Wie in Abschnitt 3.2.2 erklärt, fängt das Spektrum nicht gleich mit dem theoretisch erwarteten Maximalwert an, sondern steigt zunächst an, da die geringe Amplitude der Wechsellspannung nicht ausreicht um die schweren Ionen, die nicht ideal ins Feld eingeschossen werden, auf stabile Bahnen zu lenken.

Die schwarze Linie zeigt ein Spektrum, wie es jeweils bei sehr jungem Abgasalter beobachtet wurde. Die Zählrate liegt wesentlich höher als im Hintergrundspektrum und fällt bis zum Ende des Massenbereichs nicht ab. Demnach scheint die große Mehrheit der Ionen eine Masse größer als 450 amu, zu besitzen.

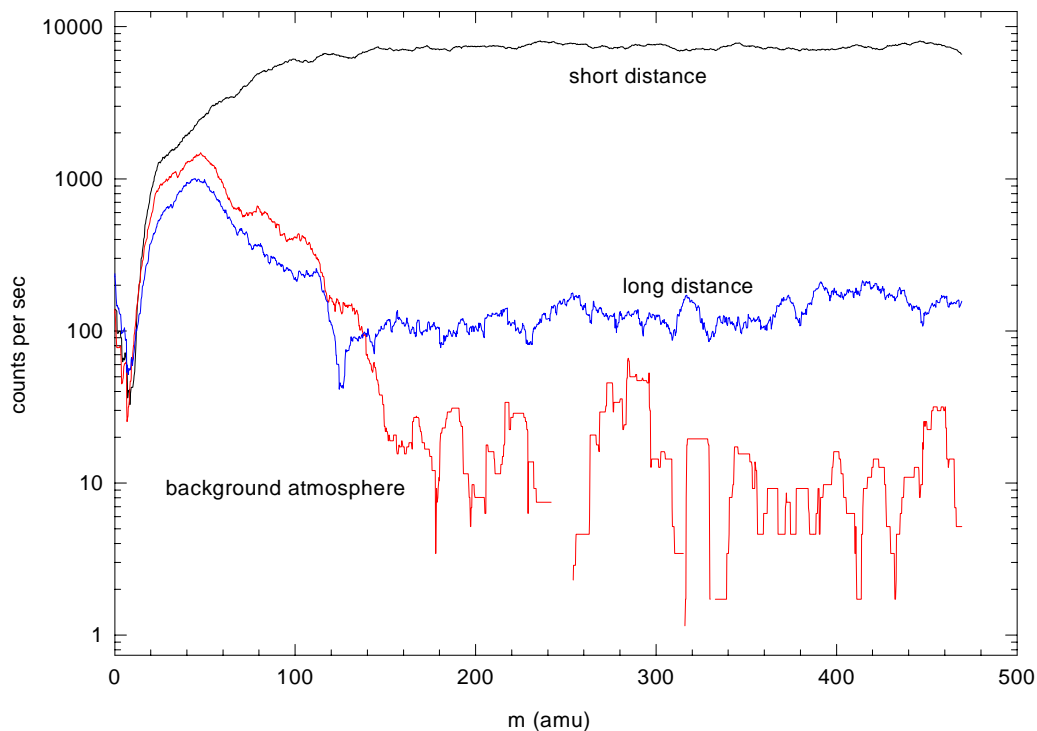


Abbildung 7.3: Integralspektren aus drei Phasen des Verfolgungsfluges vom 16. April 1997. Rot: atmosphärisches Hintergrundspektrum (UT 48321-48449 s ~13:26 h); schwarz: Spektrum im Abgasstrahl bei einem plume age von gemittelt 0.76 s (UT 47543-47671 s ~13:13 h); blau: im Abgasstrahl bei einem plume age von gemittelt 10.6 s (UT 49622-49750 s ~13:47 h). Spikes aus Einzelspektren eliminiert, 20 Spektren addiert, addierte Spektren geglättet über 55 Kanäle.



Die blaue Linie zeigt ein Spektrum, wie es bei einem Plume-Alter von etwa 10 s angetroffen wurde. Die durch die Verdünnung mit Umgebungsluft in den Plume eingemischten atmosphärischen Umgebungs-Ionen dominieren bereits die Ionenverteilung, man sieht aber immer noch deutlich, daß schwere Ionen mit Massen  $> 450$  amu vorhanden sind.

Eine Beschränkung der Messung besteht darin, daß sicherlich eine obere Grenzmasse existiert, ab welcher die Ionen so schwer werden, daß sie entweder vom Channeltron nicht mehr nachgewiesen werden, oder vom Quadrupol-Massenfilter nicht auf einer stabilen Bahn gehalten werden. Daher sind die gemessenen Zählraten jeweils nur Untergrenzen. Dies gilt für alle Plume-Alter. Hinzu kommt, daß die Ionen wahrscheinlich mit zunehmendem Plume-Alter weiter anwachsen, daher unter Umständen nur ein immer kleinerer Teil der Ionen nachgewiesen werden kann. Dies könnte ebenfalls einen Rückgang in der gemessenen Zählrate der massiven Chemi-Ionen bedeuten, neben dem erwarteten Rückgang auf Grund der Plumeverdünnung und dem Rückgang durch Ionen-Ionen-Rekombination.

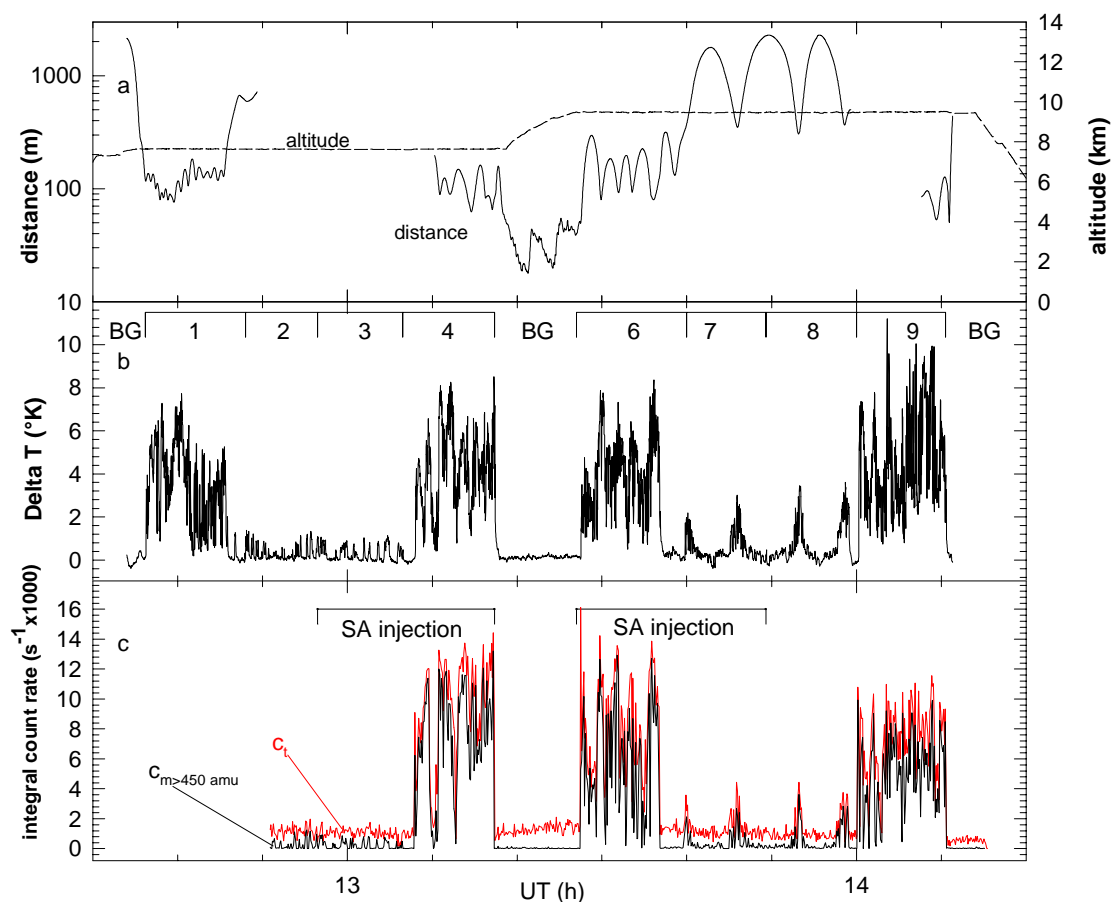


Abbildung 7.4: a) Flughöhe und horizontaler Abstand zwischen ATTAS und Falcon. b) Temperaturerhöhung  $\Delta T$  im Abgasstrahl. c) Zählraten  $c_{m450}$  bei Masse 450 amu (schwarz) und Zählraten des globalen Zählratenmaximums  $c_t$  (rot) der IOMAS-Spektren im Verlauf des Verfolgungsfluges, aufgetragen gegen die Zeit. Nachlauf-Phasen sind in b) gekennzeichnet, Abschnitte, in denen eine Einspritzung von Schwefelsäure stattfand, in c).

Abbildung 7.4 zeigt im untersten Bildabschnitt die jeweils höchste Zählrate des gesamten Spektrums  $c_t$  (globales Maximum), sowie die Zählrate der Masselinie  $m450$   $c_{m450}$ . Im Abschnitt b) ist die gleichzeitig gemessene Temperaturerhöhung im Abgasstrahl  $\Delta T$  aufgetragen, und in Abschnitt a) die Flughöhe (gestrichelte Linie) und der horizontale

Abstand zwischen den beiden Flugzeugen. Zeitintervalle, in denen eine Abgasmessung stattfand, sind mit den Phasen der Tabelle 6.3 gekennzeichnet, die restlichen Phasen mit "BG". Flugphasen in denen Schwefelsäure in den Abgasstrahl eingespritzt wurde, sind in c) eingetragen.

Die Maximalzählrate  $c_t$  liegt in den Flugabschnitten, in denen bei einem großen Plume-Alter bzw. im Hintergrund gemessen wurde (LD und BG), relativ konstant bei 1000 cts/s. In den Phasen SD steigt sie auf bis etwa 10 000 cts/s an, gut korreliert mit der Temperatur  $\Delta T$ , die als Plume Tracer dient. Noch eindrucksvoller ist das Verhalten von  $c_{m450}$ : während im atmosphärischen Hintergrund die Zählrate bei weniger als 10 cts/s liegt, steigt sie in den SD-Phasen nahezu auf den Wert von  $c_t$  an. Das heißt, in diesen Phasen sinkt die Zählrate in den Integralspektren bis zum Ende des Massenbereichs fast gar nicht ab. Fast alle Ionen haben also eine Masse  $> 450$  amu! Eine Abschätzung erlaubt eine vorsichtige Bestimmung der Ionenkonzentration im Abgasstrahl: die im atmosphärischen Hintergrund gemessene Maximalzählrate von 1000 cts/s entspricht einer Konzentration von rund 5000 Ionen/ccm [Vig95]. Dies würde eine Konzentration von rund  $5 \times 10^4$  Ionen/ccm im Abgasstrahl bedeuten. Der Vergleich zwischen der Signalhöhe von  $\Delta T$  und dem Ionensignal  $c_{m450}$  zeigt, daß die Schwefelsäureinjektion augenscheinlich keinen Einfluß auf die Ionensignale hat (z.B. Phase 6 und 9). Das Ionensignal und das Erscheinungsbild der Spektren scheint auch nicht von der Flughöhe und /oder von der Existenz des Kondensstreifens abzuhängen.

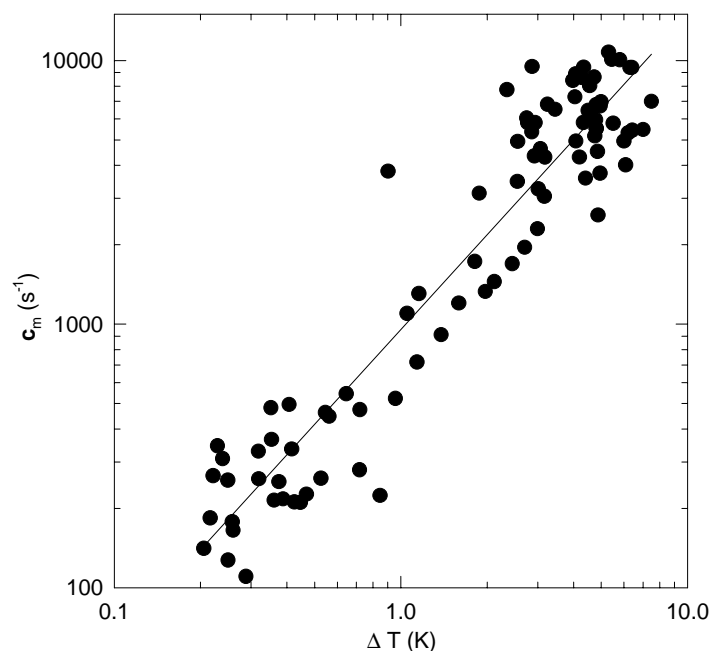


Abbildung 7.5: Korrelation zwischen  $\Delta T$  und  $c_{m450}$  mit Regressionsgerade.

### 7.3 Diskussion

Die Abbildung 7.5 zeigt die direkte Korrelation von  $c_{m450}$  und  $\Delta T$  als scatter plot. Es wurde zur Verbesserung der Statistik über je fünf Meßpunkte gemittelt, und nur solche Meßpunkte ausgewählt, bei denen beide Meßgeräte (IOMAS mit Meßeinlaß in der Decke, Temperaturfühler im Nasenmast der Falcon) sich klar im Abgasstrahl aufhielten ( $\Delta T > 0.2$  K,  $c_{m450} > 100$  cps). Angesichts der räumlichen Inhomogenität des Abgasstrahls und der schnellen zeitlichen Veränderung des Meßsignals ist die Korrelation der beiden Meßgrößen erstaunlich gut. Die

lineare Regression ergibt eine Steigung von 1.2 und einen Korrelationskoeffizienten  $r^2$  von 0.89 in doppelt-logarithmischer Auftragung. Die Korrelation belegt, daß das Auftreten der massiven Ionen eng mit dem Abgasstrahl der ATTAS verknüpft ist.

Abbildung 7.6 gibt das Verhältnis von  $c_{m450}/\Delta T$  als Funktion des Plume-Alters wieder. Das Plume-Alter wurde aus der GPS-Abstandsmessung ermittelt. Auch hier wurden die Meßwerte über je fünf Werte gemittelt und nur Werte von  $\Delta T > 0.2$  K und  $c_{m450} > 100$  cps berücksichtigt. Für kleine Abgas-Alter ( $t_p < 1$  s) liegt  $c_m/\Delta T$  bei Werten zwischen 600 und 4500  $s^{-1} K^{-1}$  bei einem Mittelwert von etwa 1800  $s^{-1} K^{-1}$ . Man sieht, daß das Verhältnis mit zunehmendem Plume-Alter deutlich abnimmt: zwischen 0.3 und 12 s um einen Faktor 5. Verhielte sich die die Konzentration der schweren Ionen wie ein inerter Spurenstoff, der sich chemisch nicht verändert, sondern nur verdünnt wird, so sollte das Verhältnis  $c_m/\Delta T$  konstant sein, da die Temperaturerhöhung  $\Delta T$  ein inerter Plume-Tracer ist [Schu98]. Dies zeigt, daß die Ionen-Konzentration nicht nur aufgrund der Verdünnung abnimmt, sondern, daß ein großer Anteil der Ionen durch weitere Prozesse verloren geht. Hierfür kommt die Ionen-Ionen-Rekombination, die Anlagerung an vorhandene Aerosolteilchen, beispielsweise Rußpartikel, die zu groß sind, um vom Channeltron detektiert zu werden, oder das Anwachsen der Ionen zu Größen, die nicht mehr vom Massenspektrometer nachgewiesen werden können, in Frage.

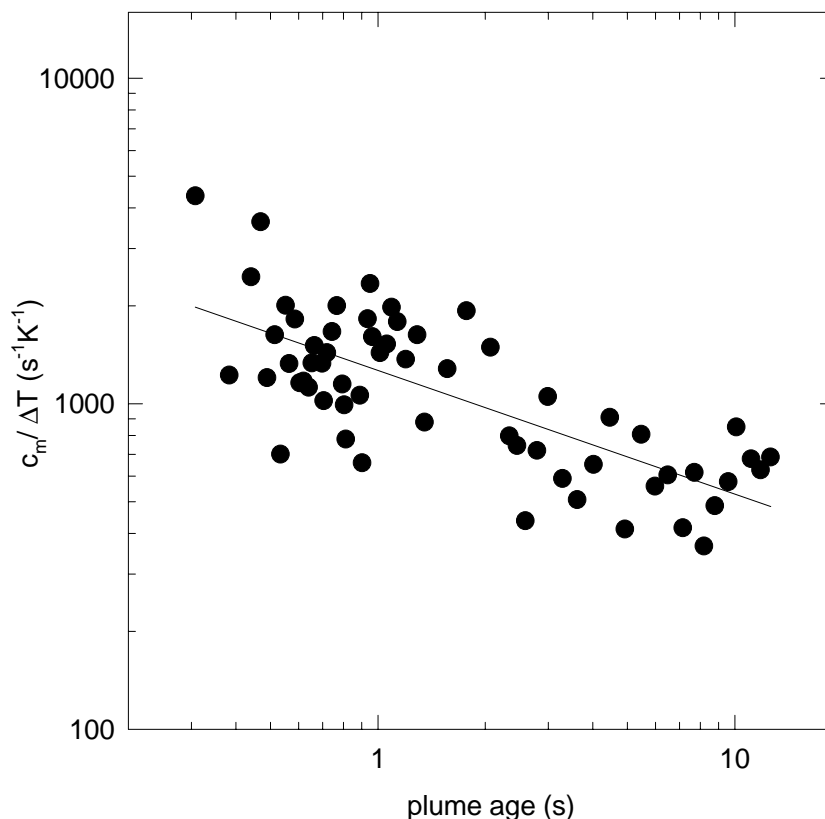


Abbildung 7.6: Verhältnis der Zählrate von m450 zu  $\Delta T$  aufgetragen gegen das Alter des Abgasstrahls.

Vergleicht man die Konzentration von  $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  bei einem Plume-Alter von einer Sekunde mit den bisher am Boden bestimmten Konzentrationen von  $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  für  $t_p=0.1$  s und  $3 \times 10^7$  für  $t_p=0.01$  s, unter Berücksichtigung der Verdünnung des Plumes und der Ionen-Rekombination [Arn99a], so scheint die hier gemessene Konzentration zu niedrig zu sein. Als Erklärung hierfür können masseabhängige Wandverluste der Ionen im Strömungsrohr, die reduzierte Nachweisempfindlichkeit für sehr massive Ionen, die insgesamt minderwertige

Leistung des IOMAS-Spektrometers in diesem Meßflug, sowie die Unzulänglichkeiten der Spike-Korrektur genannt werden.

Der Rückgang von  $c_{m450}/\Delta T$  mit zunehmendem Plume-Alter erlaubt folgende Abschätzung: bei einem Plume-Alter von einer Sekunde bestimmt man eine Konzentrationsabnahme auf  $1/e$  in  $\tau \approx 10$  s. Nimmt man Ionen-Rekombination als bestimmenden Prozeß an, so gilt  $\tau_{RK} = 1/(\alpha n)$ , was wiederum einer Konzentration von  $n \approx 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  entspricht, wenn man von einem Rekombinationskoeffizienten  $\alpha = 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ausgeht.

Über die chemische Identität der beobachteten Ionen läßt sich keine eindeutige Aussage machen. Untersuchungen von Flammenionen und Triebwerksionen haben  $\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_n^-$  Cluster als häufigstes Ion identifiziert [Fre94], [Sti96], [Abe98], [Kie99a], [Kie99b]. Die Ionen korrelieren aber nicht mit dem vom VACA gemessenen Schwefelsäuresignal, das durch die eingespritzte Schwefelsäure erzeugt wurde. Dies spricht dagegen, daß es sich bei den massereichen Ionen nur um  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Cluster handelt. Neueste Untersuchungen weisen zusätzlich darauf hin, daß – besonders bei niedrigen Schwefelgehalten des Treibstoffs – durchaus noch andere chemische Komponenten außer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  kondensieren könnten, [Kie99a], [Kie99b]. Die Hypothese, daß organische Komponenten auch an Aerosolteilchen kondensieren und an der Entstehung neuer Aerosolteilchen beteiligt sein könnten, wird in [Kär98a] genannt und in [Yu99] im Modell näher untersucht.

### 7.4 Zusammenfassung

Erstmalig konnten massereiche Chemi-Ionen im Abgasstrahl eines Düsenflugzeugs im Flug nachgewiesen werden. Eine Untergrenze für die Konzentration der Chemi-Ionen mit einer Masse größer als 450 amu von  $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  bei einem Plume-Alter von einer Sekunde wurde abgeschätzt. Die Ionen-Messung korreliert eng mit der Temperaturerhöhung im Abgasstrahl. Die Messung unterstützt die These, daß Chemi-Ionen den Ausgangspunkt für eine eigene Aerosol-Mode im Abgasstrahl bilden.