



Doctoral Thesis

Peroxyacetylnitrate (PAN) and NO_y at the interface of free troposphere and planetary boundary layer at Jungfraujoch

Author(s):

Pandey, Shubha

Publication Date:

2011

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006651481> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 19609

**Peroxyacetylnitrate (PAN) and NO_y at the
interface of free troposphere and planetary
boundary layer at Jungfraujoch**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

presented by

SHUBHA PANDEY

M.Sc. Environmental Sciences

born 7 March 1981

Citizen of India

Prof. Dr. Johannes Staehelin, examiner

Prof. Dr. Thomas Peter, co-examiner

Dr. Dominik Brunner, co-examiner

Dr. Prodromos Zanis, co-examiner

2011

Abstract

Peroxy acetyl nitrate (PAN) and ozone (O_3) are formed by photo-oxidation from their precursors nitrogen oxides (NO_x : $NO+NO_2$) and volatile organic compounds (VOCs). PAN is a reactive nitrogen species, which enables long range transport of NO_x . Within the work of this thesis, PAN was measured at the high alpine observatory Jungfraujoch (JFJ, 3580 m a.s.l.) for four months in 2008 and continuously for one year in 2009 - 2010. The site provides an opportunity to sample air masses from both, the polluted European boundary layer and from long range transport.

PAN measurements at JFJ show a strong seasonal variation with peaking values in spring confirming earlier measurements. This is in agreement with measurements at Zugspitze, a high mountainous site in the southern Germany. The spring PAN maximum of the year 2008 was studied with continental scale trajectories using the trajectory model LAGRANTO driven by COSMO (Consortium for Small-scale Modeling) model data, which cover the European domain with a horizontal resolution of $7\text{ km} \times 7\text{ km}$. Four day backward trajectories were calculated and regionally clustered based on their recent boundary layer contact. The results indicate that high PAN mixing ratios of May 2008 strongly connected with anticyclonic conditions persisting in central Europe for several days. The analysis reveals that PAN spring maxima at both sites are attributable to European boundary layer sources, rather than the free troposphere.

To evaluate the impact of long range (intercontinental) transport on the PAN mixing ratios at Jungfraujoch, twenty day backward trajectories were calculated using LAGRANTO based on global ECMWF ERA Interim reanalysis data with a horizontal resolution of $1^\circ \times 1^\circ$. Based on the trajectories most recent boundary layer contacts, measurements were attributed to three continental source regions: Europe, North America and Asia and free troposphere. The analysis was applied to PAN, NO_x and NO_y (sum of all the oxidized nitrogen species) including other trace gases (ozone and carbon monoxide) for the period 2008, 2009 – 2010 and earlier published measurements of the years 1997-1998. The results show that the mixing ratios of PAN, NO_x and NO_y were largest in air advected from the European planetary boundary layer (EUPBL). Our results from trajectory analysis indicate that the springtime (April/May) maximum in PAN and NO_y mixing ratios largely originates from the European PBL whereas free tropospheric origin and intercontinental transport are less obvious. This suggests that the “classical theory” of springtime PAN maximum due to wintertime hydrocarbon accumulation in the free troposphere followed by photochemical PAN production in spring, is not the dominant

factor explaining the observed spring maximum at Jungfraujoch. Rather the analysis clearly indicates that the springtime maximum at Jungfraujoch is caused by a combination of strong photochemical activity in spring and summer with enhanced vertical transport from the European PBL. PAN and NO_y mixing ratios transported from North American source regions were generally a factor of 2 lower than those in European air masses suggesting that a large fraction of NO_y has been removed during the intercontinental transport due to washout of soluble species such as HNO_3 . The seasonal contributions from different source regions affecting PAN mixing ratios at JFJ were evaluated for both time periods using a weighting with boundary layer exposure time. The average contribution from European source regions is highest during the warm seasons with 40-57 % in 1997-1998 and 58-68 % in 2009-2010. The maximum contribution of North American air was observed in summer particularly for O_3 and CO with averaged contributions up to 13-14 % in both periods. The contribution of North American air masses to NO_x , PAN and NO_y in spring and summer season ranged from 5-7 % in 1997-1998 and from 6-10 % in 2009-2010. The air from the Asian source regions did not show significant source strength at JFJ since the frequency of these air masses is very small. However, if observed these air masses contain significant mixing ratios of pollutants.

Long term NO_y measurements at JFJ were evaluated for the period 1998-2010, which show decreasing mixing ratios in the recent years (2004-2009). However, no significant overall trend can be deduced when considering whole data series. The NO_x measurements reveal a large variability in seasonal mean values which are mainly influenced by short episodes of pollution events and therefore do not represent a robust measure for the trend evaluation. Additional NO_y measurements were performed during a campaign in 2009-2010 to assess the accuracy and precision of the routinely used NO_y measurements of Empa (the Swiss institution responsible for the long-term air quality monitoring) in comparison with the high sensitivity instrument of ETHZ. A separate sampling inlet was designed for the campaign measurements in order to avoid HNO_3 losses. The results indicate on average 10 % lower values in Empa's instrument, which might suggest losses of HNO_3 in the inlet of this instrument.

Zusammenfassung

Peroxyacetylnitrat (PAN) und Ozon (O_3) werden durch Photooxidation von Stickoxiden (NO_x : $NO+O_2$) und flüchtigen organische Verbindungen (VOCs) gebildet. PAN ist chemisch sehr reaktiv und spielt eine wichtige Rolle beim interkontinentalen Transport von NO_x . Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden im Zeitraum 2008 (vier Monate) und 2009-2010 kontinuierliche Messungen der PAN-Konzentration an der hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch (JFJ, 3580 m a.s.l.) durchgeführt. Die besondere Lage der Forschungsstation erlaubt es sowohl Luftmassen der belasteten europäischen Grenzschicht wie auch aus dem Ferntransport zu erfassen.

Die PAN-Messungen an der Station JFJ zeigen einen starken Jahresgang mit Spitzen im Frühjahr. Dies wird bestätigt durch frühere Messungen und ist in guter Übereinstimmung mit Messdaten der alpinen Forschungsstation Zugspitze (Süddeutschland). Die PAN Höchstwerte während des Frühlings 2008 wurden mittels einer Trajektorienanalyse basierend auf dem COSMO-Modell (Consortium for Small-scale Modeling) untersucht. COSMO umfasst den gesamten Europäischen Raum in einer horizontalen Auflösung von 7 km x 7 km. 4-Tages-Rückwärtstrajektorien wurden berechnet und in Anhängigkeit des Kontakts mit der Grenzschicht untersucht. Wobei auch Clusteranalysen verwendet wurden, die Ergebnisse zeigten, dass die höchsten PAN-Konzentrationen im Frühjahr 2008 in direktem Zusammenhang mit persistenten Hochdrucklagen über Zentraleuropa stehen und an beiden Messstationen durch den Transport aus der europäischen Grenzschicht bestimmt sind und nicht Prozessen in der freien Troposphäre oder interkontinentalem Transport zugerechnet werden können.

Um den Beitrag des Ferntransports an den PAN-Konzentrationen am Jungfraujoch zu untersuchen wurden 20-Tages-Rückwärtstrajektorien mittels des Lagranto-Modells berechnet. Lagranto ist ein globales Modell mit einer horizontalen Auflösung von $1^\circ \times 1^\circ$. Die PAN-Messungen wurden in Abhängigkeit des zeitlichen Kontakts der Luftmasse mit der Grenzschicht in drei Quellregionen unterteilt: Europa, Nordamerika und Asien. Diese Analyse wurde für PAN-Messungen in den Zeiträumen 2009-2010 (diese Arbeit) und 1997-1998 (frühere Messungen von Zellweger et al. [2003]) durchgeführt. In der Analyse wurden auch kontinuierliche Spurengasmessungen des EMPA berücksichtigt. Die Ergebnisse zeigten, dass die PAN-, NO_x -, NO_y - (Summe aller Stickoxide), CO und O_3 Konzentrationen am höchsten sind, wenn die Luftmasse aus der Europäischen Grenzschicht stammt. Des Weiteren zeigte sich, dass in Luftmassen welche Kontakt mit der nordamerikanischen Quellregion hatten, die Konzentrationen der Stickoxidverbindungen um einen Faktor 2 niedriger

liegen als für jene aus dem europäischen Quellgebiet. Hieraus kann geschlossen werden, dass ein Grossteil von NO_y während des interkontinentalen Transports in Form von HNO_3 aus der Luft entfernt wurde. Der saisonale Beitrag der verschiedenen Quellregionen zu den Messwerten am JFJ wurde, unter Gewichtung der Kontaktzeit der Luftmassen mit den verschiedenen Quellregionen für beide Messzeiträume untersucht. Der Beitrag von Luftmassen aus der europäischen Quellregion ist am grössten in der warmen Jahreszeit mit Werten von 40 bis 57 Prozent im Zeitraum 1997-1998 und 58 bis 68 Prozent im Zeitraum 2009-2010. Der Beitrag der nordamerikanischen Quellregion machte sich vor allem für O_3 und CO im Sommer, mit Werten bis zu 14 Prozent, bemerkbar. Der Beitrag der nordamerikanischen Quellregion an den NO_x -, PAN- und NO_y -Konzentrationen betrug während des Frühling und Sommers 5 bis 7 Prozent im Zeitraum 1997-1998 und 6 bis 10 Prozent im Zeitraum 2009-2010. Da die Auftrittshäufigkeit von Luftmassen aus der asiatischen Quellregion sehr gering ist trägt dieser Quelltyp anteilmäßig nur wenig zu den Messungen am JFJ bei. Es sei jedoch angemerkt, dass dieser Luftmassentyp wenn beobachtet sehr schadstoffreich ist.

Untersuchungen der Langzeitmessungen von NO_y an der Station JFJ für den Zeitraum 1998-2010 zeigten abnehmende Konzentrationen in jüngster Zeit (2004-2009). Jedoch ist kein signifikanter Trend über die Gesamtreihe ersichtlich. Die NO_x -Messungen zeigen eine grosse Variabilität, welche massgeblich durch kurze Verschmutzungsperioden dominiert wird. Die Messreihe ist aber für Trendanalysen wenig geeignet. Im Rahmen einer Feldkampagne wurden im Zeitraum 2009-2010 zusätzlich zur kontinuierlichen NO_y -Reihe der EMPA hochsensitive Messungen mit einem Instrument der ETHZ durchgeführt. Hierfür wurde eine spezielle Einlassöffnung entwickelt, welche den Verlust von HNO_3 verhindert. Die Messergebnisse zeigten im Durchschnitt 10 Prozent niedrigere Werte für das EMPA Instrument, was darauf hindeutet, dass bei diesem Instrument HNO_3 in der Einlassöffnung verloren geht.