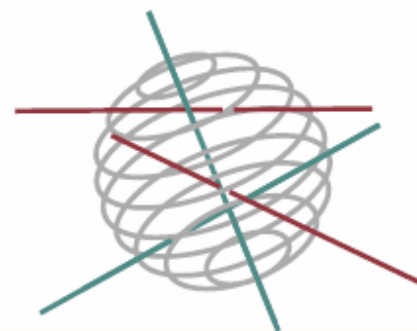


SSD

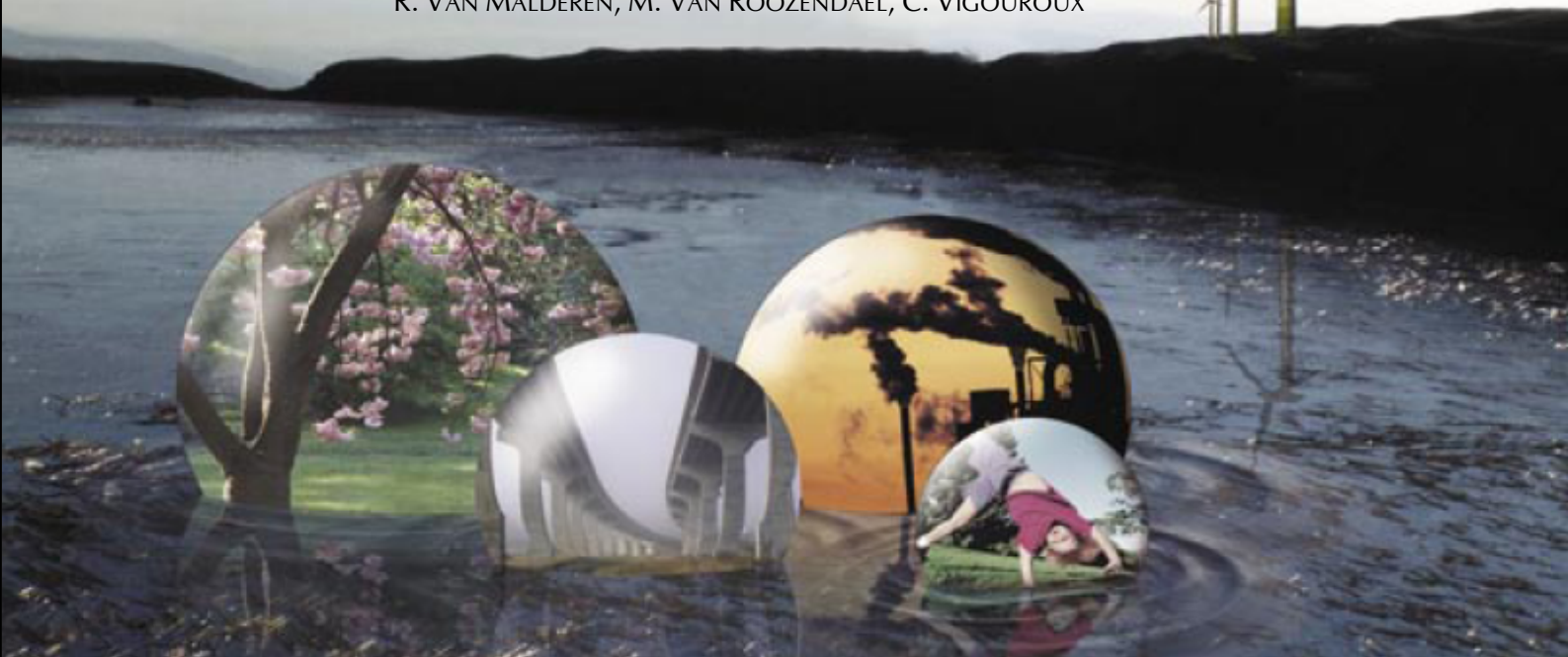
SCIENCE FOR A SUSTAINABLE DEVELOPMENT



GEVORDERDE EXPLOITATIE VAN GRONDWAARNEMINGEN VOOR TOEPASSING IN ATMOSFERISCHE CHEMIE-EN KLIMAATSTUDIES

«AGACC»

M. DE MAZIERE, H. DE BACKER, M. CARLEER, E. MAHIEU,
P. DEMOULIN, P. DUCHATELET, A. CHEYMOL, K. CLEMER, P.F. COHEUR, B. DILS, S. FALLY,
F. HENDRICK, C. HERMANS, M. KRUGLANSKI, A. MANGOLD, J. VANDER AUWERA,
R. VAN MALDEREN, M. VAN ROOZENDAEL, C. VIGOUROUX



ENERGY

TRANSPORT AND MOBILITY

AGRO-FOOD

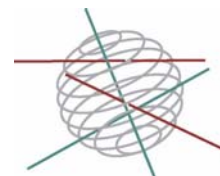
HEALTH AND ENVIRONMENT

CLIMATE

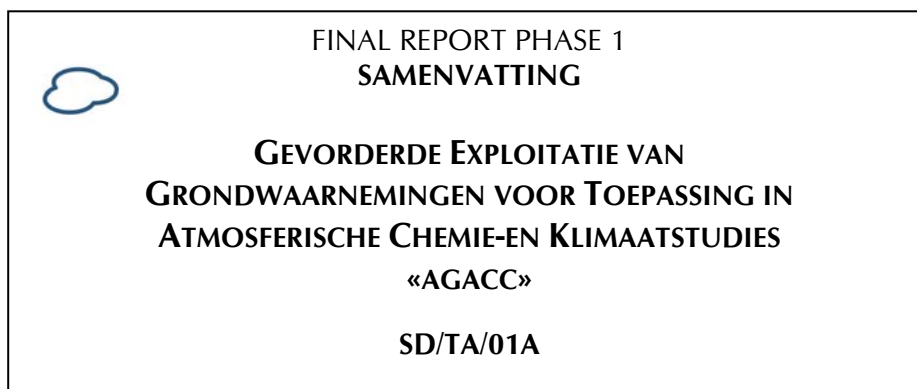
BIODIVERSITY

ATMOSPHERE AND TERRESTRIAL AND MARINE ECOSYSTEMS

TRANSVERSAL ACTIONS



Atmosfeer



Promotoren

Martine De Mazière

Belgisch Instituut voor Ruimte Aeronomie (BIRA-IASB)
Ringlaan 3 – 1180 Brussel
Tel: 02/373.03.63 - Fax: 02/374.84.23
martine.demaziere@aeronomie.be



Hugo De Backer

Koninklijk Meteorologisch Instituut van België (KMI-IRM)

Michel Carleer

Université Libre de Bruxelles (ULB) – Service de Chimie Quantique et
Photophysique (SCQP)

ULB

Emmanuel Mahieu

Institut d'Astrophysique & Géophysique
Université de Liège (ULg)
Groupe Infra-Rouge de Physique Atmosphérique et Solaire (GIRPAS)



Auteurs

Martine De Mazière

met bijdrage van

**K. Clemer, B. Dils, F. Hendrick, C. Hermans,
M. Kruglanski, M. Van Roozendael, C. Vigouroux**
BIRA-IASB

A. Cheymol, H. De Backer, A. Mangold, R. Van Malderen
KMI-IRM

M. Carleer, P.F. Coheur, S. Fally, J. Vander Auwera
ULB

P. Demoulin, P. Duchatelet, E. Mahieu
ULg



BELGIAN SCIENCE POLICY



Rue de la Science 8
Wetenschapsstraat 8
B-1000 Brussels
Belgium
Tel: +32 (0)2 238 34 11 – Fax: +32 (0)2 230 59 12
<http://www.belspo.be>

Contact person:
Mrs Martine Vanderstraeten : +32 (0)2 238 36 10
Project Website: <http://www.oma.be/AGACC/Home.html>

Neither the Belgian Science Policy nor any person acting on behalf of the Belgian Science Policy is responsible for the use which might be made of the following information. The authors are responsible for the content.

No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without indicating the reference:

M. De Mazière, H. De Backer, M. Carleer, E. Mahieu, P. Demoulin, P. Duchatelet, A. Cheymol, K. Clemer, P.F. Coheur, B. Dils, S. Fally, F. Hendrick, C. Hermans, M. Kruglanski, A. Mangold, J. Vander Auwera, R. Van Malderen, M. Van Roozendael, C. Vigouroux, ***Gevorderde exploitatie van grondwaarnemingen voor toepassing in atmosferische chemie-en klimaatstudies «AGACC»***. Final Report Phase 1 - Samenvatting. Brussels : Belgian Science Policy 2009 – 6 p. (Research Programme Science for a Sustainable Development)

Het AGACC project (Gevorderde exploitatie van grondwaarnemingen voor toepassing in atmosferische chemie- en klimaatstudies) sluit zich aan bij het internationaal wetenschappelijk onderzoek betreffende belangrijke milieukwesties, zoals de verandering van ons klimaat en de degraderende luchtkwaliteit. Het is bewezen dat er een sterk verband bestaat tussen de chemische samenstelling van de atmosfeer – zowel de troposfeer als de stratosfeer - en het klimaat. Luchtkwaliteit wordt gedomineerd door de samenstelling van de grenslaag en de lagere troposfeer, alsook de onderliggende emissies. AGACC maakt daarom gebruik van vroegere en huidige grondwaarnemingen in Ukkel (50.5°N, 4°E), Jungfraujoch (ISSJ, 46.5°N, 8°E) en Ile de La Réunion (21°S, 55°E) om chemische veranderingen in de atmosfeer te onderzoeken, die een impact op het klimaat van de Aarde en/of op de luchtkwaliteit kunnen hebben. Meer bepaald zal het project zich toespitsen op de detectie en kwantificatie van een aantal atmosferische bestanddelen die tot nu toe nog niet in detail bestudeerd zijn, omdat geavanceerde detectiemethodes vereist zijn.

Het AGACC Consortium beheerst diverse gevorderde detectiemethodes. Bovendien bestaat er een goede synergie tussen de verschillende observatiemethodes die in het project geëxploiteerd worden, zoals dit rapport zal aantonen. Er moet ook vermeld worden dat AGACC baat vindt bij de internationale gemeenschap waar de partners bij betrokken zijn – meer bepaald bij NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change), en bij de COST Actie WAVACS (Atmospheric Water Vapour and the Climate System; Action ES0604) gestart in 2007.

Het project werd gestructureerd volgens een aantal activiteiten en “werkpakketten”: De bijzondere doelstellingen hiervan worden hierna gegeven, samen met de hieraan verbonden resultaten die tot zover tijdens de eerste fase van het project behaald werden (15/12/2005 - april 2008).

WP1000 Atmosferische waterdamp

Waterdamp is het belangrijkste broeikasgas. Er zijn aanwijzingen dat de hoeveelheid waterdamp in de atmosfeer verandert. Meer onderzoek is nodig om deze verandering en de oorsprong ervan op te helderen. WAVACS is een voorbeeld van de aandacht die momenteel op de internationale scène aan dit bestanddeel gegeven wordt. Eén van de grote uitdagingen is de meting van waterdamp in de hogere troposfeer/lagere stratosfeer, waar grote verticale gradiënten bestaan. Een andere complicatie is het feit dat de hoeveelheid waterdamp sterk variabel is in tijd en ruimte. De waarneming van de waterdamp isotopen kan licht werpen op de processen die aan de basis liggen van de verdeling van waterdamp in de atmosfeer.

Teledetectie met hoge resolutie Fourier Transformatie Infrarood (FTIR) spectrometrie is één van de methodes die gebruikt kan worden om deze isotopen waar te nemen. Strategieën werden ontwikkeld om de hoeveelheid en verticale distributie van atmosferische waterdamp boven Ukkel, Jungfraujoch en Ile de la Réunion af te leiden uit FTIR metingen op deze locaties. Veelbelovende resultaten werden verkregen in alle sites, zowel voor de primaire als secundaire isotopen ($H_2^{16}O$, $H_2^{18}O$, HDO). Voorlopige vergelijkingen met gegevens van het satellietexperiment IASI hebben aangetoond dat de gegevens complementair zijn en dat er nood is aan een gemeenschappelijke data analyse. De precieze bepaling van waterdamp met behulp van de FTIR techniek is een activiteit die moet voortgezet worden, omdat deze techniek de mogelijkheid biedt eveneens de isotopen van water te bepalen, die waardevolle informatie leveren betreffende transport en dynamische processen.

In Ukkel werden profielen (tot ongeveer 8 tot 12 km hoogte) en geïntegreerde hoeveelheden waterdamp vergeleken met gegevens van verschillende andere instrumenten (radiosondes, CIMEL data, GPS metingen). De waargenomen afwijkingen tussen de meetresultaten zijn altijd kleiner dan 20%. Het onderzoek naar de oorzaken voor deze afwijkingen zal vervolgd worden, en optimale strategieën voor de analyse van de metingen zullen bepaald worden.

In Ukkel bestaat een tijdsreeks van radiosonderingen die teruggaat tot 1990. Het is bekend dat zulke metingen behept zijn met een aantal artefacten. De methode ontwikkeld door Leiterer (2005) blijkt de beste te zijn voor de correctie van deze artefacten. Na de toepassing

hiervan op de peilingen in Ukkel, werden voorlopige trends in de relatieve vochtigheid in de hogere troposfeer en bij de tropopause bepaald. Na een verhoging vóór 2001 met 0.97%/jaar, nemen we een sterke daling waar na 2001 met -3.57%/jaar. De redenen hiervoor zijn nog onbekend.

Er zal verder onderzoek gebeuren naar de variabiliteit in tijd en ruimte van de hoeveelheid waterdamp in de atmosfeer.

WP 1200 Aërosol

Het CIMEL instrument werd tijdens de zomer 2006 in Ukkel geïnstalleerd (50.5°N, 4°O). De zon-fotometer werkte correct tussen juli 2006 en september 2007. Van oktober 2007 tot februari 2008 werd het instrument opnieuw geïjkt in Carpentras (44°N, 5°O). Sinds maart 2008 is de geïjkte zon-fotometer opnieuw operationeel. De verwerkte gegevens, bv. de aërosol optische dichtheid (AOD), de verdeling van de deeltjesgrootte van de aërosolen en de geïntegreerde hoeveelheid waterdamp (IWV), zijn beschikbaar op de website van AERONET (<http://aeronet.gsfc.nasa.gov>) en zijn sindsdien voor meerdere studies gebruikt, waaronder een vergelijking met aërosolgegevens afgeleid van het Brewer instrument in Ukkel.

Een nieuw MAXDOAS instrument werd gebouwd, met een geoptimaliseerde configuratie voor de meting van de optische dichtheid en optische eigenschappen van aërosolen. Het kan zowel het verstrooid als het directe zonlicht meten, dit laatste door gebruik te maken van een zonnevolger. De eerste testen zijn momenteel aan de gang in Ukkel. Een eerste versie van een inversie algoritme ter bepaling van de aerosol eigenschappen uitgaande van de MAXDOAS spectra is ontwikkeld. Het laat toe het verticale extinctieprofiel van de aërosolen af te leiden, alsook de totale optische aërosol dichtheid; het baseert zich hiervoor op de metingen van de O₄ schuine kolomdichtheden (gebruik makend van de DOAS techniek) en de relatieve intensiteitveranderingen. Een belangrijke verbetering van dit algoritme, vergeleken met voorheen gerapporteerde inversiealgoritmes, is de invoering van de stralingstransfert code LIDORT in het voorwaartse model. Dit maakt een analytische berekening mogelijk van de gewichtsfuncties. De "Optimal Estimation" methode wordt gebruikt om het inverse probleem op te lossen. Het algoritme werd met succes getest op gesimuleerde spectra. De testen geven aan dat men ongeveer 4 vrijheidsgraden verkrijgt in de bepaling van de aërosol profielen. Het algoritme zal binnenkort geverifieerd worden op echte spectra, en de resultaten zullen vergeleken worden met de CIMEL en Brewer gegevens.

WP 1300 Klimaatgerelateerde sporengassen

Formaldehyde (H₂CO) is één van de meest voorkomende carbonylverbindingen en is een centraal bestanddeel in de oxidatie van vluchtige organische stoffen (VOS). Het vertegenwoordigt de totale hoeveelheid van geoxideerde VOS. De waarneming ervan kan helpen om de emissies van VOS in modellen te bepalen en ondersteunt beleidsmaatregelen ter controle van luchtkwaliteit. Concentraties van NO_x en VOS bepalen de vorming van troposferisch ozon, een broeikasgas in de troposfeer. Bronnen van H₂CO zijn oxidatie van methaan, biogenische oxidatie van VOS (isopreen), oxidatie van antropogene koolwaterstoffen, en verbranding van biomassa. Formaldehyde wordt verwijderd uit de atmosfeer door oxidatie door het OH radicaal en door fotolyse. H₂CO is een van de voornaamste bronnen van CO.

Er werden strategieën ontwikkeld om H₂CO af te leiden uit MAXDOAS en FTIR spectra, boven Ukkel en Ile de la Réunion. De resultaten van de inversie van deze spectra betreffende de troposferische kolommen van H₂CO komen goed overeen in het weergeven van de dag-, etmaal- en seizoensgebonden variaties. Er is ook een goede overeenkomst met correlatieve GOME of SCHIAMACHY data, onafhankelijk afgeleid met een DOAS techniek. Een kleine afwijking waargenomen tussen de MAXDOAS of DOAS satellietgegevens en de FTIR kolommen, is waarschijnlijk afkomstig van spectroscopische onzekerheden. Op Jungfraujoch, waar de H₂CO kolommen ongeveer 4 keer kleiner zijn dan in Ile de la Réunion, heeft een speciale experimentele opstelling geleid tot betrouwbare resultaten. Tijdreeksen van december 2005 tot februari 2007 tonen een duidelijke seizoensgebonden variatie met een minimum tijdens de plaatselijke winter. Er wordt nu gewerkt aan de confrontatie tussen de gegevens van de waarnemingen en simulaties met het model IMAGES.

Methaan (CH₄) is na H₂O en CO₂ het derde belangrijkste broeikasgas. Informatie over zijn isotopen kan aanwijzingen verschaffen over de oorsprong en ouderdom van de bemonsterde luchtmassa. Verschillende succesvolle strategieën voor de bepaling van ¹³CH₄ werden ontwikkeld op Jungfraujoch, en werden onderling vergeleken. De aanbevolen strategie gebruikt 1 microvenster binnen het bereik van de MCT detector, en levert een goede gevoeligheid tot 14km hoogte. Bepalingen van CH₃D zijn moeilijker omdat er sterke interferenties zijn met waterdamp. Twee succesvolle strategieën werden ontwikkeld op Jungfraujoch. Eén van hen, gebaseerd op verschillende microvensters, werd al met succes geverifieerd op Ile de la Reunion voor spectra genomen onder grote zenitafstand van de zon, ondanks belangrijke interferenties met absorpties door waterdamp. De zo afgeleide isotoopverhouding δD lijkt zich te gedragen zoals verwacht. De tweede strategie, gebaseerd op een gelijktijdige fit van verschillende spectra, zal later onderzocht worden.

Op Jungfraujoch is het ook mogelijk gebleken tijdreeksen van kolomhoeveelheden van waterstofcyanide (HCN) af te leiden, door gebruik te maken van een strategie gebaseerd op een gelijktijdige fit van 5 spectrale absorptielijnen van HCN in de 3260-3310 cm⁻¹ spectrale band. Men gelooft dat de voornaamste bron van HCN de verbranding is van biomassa, waardoor deze molecule nuttig is voor het opsporen van vuurhaarden. Oxidatie door het OH radicaal is één van de geïdentificeerde oorzaken voor de afbraak van HCN; de hypothese bestaat evenwel dat het overheersende proces voor de verwijdering van HCN de opname door oceanen is. De tijdreeks op Jungfraujoch toont een sterk kenmerk (verhoogde hoeveelheid HCN) van de advectie van producten afkomstig van verbranding van biomassa in 1998. De vergelijking van de afgeleide tijdreeksen van gedeeltelijke kolommen tussen 7 en 20 km hoogte boven Jungfraujoch met correlatieve gegevens afgeleid uit de ACE-FTS spectra tonen een uitstekende overeenkomst. In het bijzonder de seizoensgebonden variatie, met een maximum in juli, wordt in beide tijdsreeksen identiek waargenomen. Meer werk is nodig om HCN te kunnen afleiden uit spectra genomen op Ile de la Réunion, vanwege de sterkere interferenties met waterdamp.

Acetyleen (C₂H₂), één van de niet-methaan koolwaterstoffen (NMKW's), is detecteerbaar met de FTIR techniek. Als een product van verbranding en van verbranding van biomassa, wordt het aan het aardoppervlak uitgestoten en dan verder vervoerd en vermengd in de troposfeer. Reactie met OH is het belangrijkste vernietigingsproces. We hebben aangetoond dat acetyleen afgeleid kan worden uit FTIR spectra op Jungfraujoch, door gebruik te maken van vier absorptielijnen bij 3251, 3255, 3278 en 3305 cm⁻¹. De tijdsreeksen van troposferische kolommen boven Jungfraujoch laten toe de sterke seizoensgebonden variatie van C₂H₂ te karakteriseren, met doorgaans een maximum kolomhoeveelheid waargenomen rond midden februari. Gemiddeld loopt de piek-tot-piek amplitude van de seizoensvariatie op tot 90% van de gemiddelde jaarlijks kolom.

De verhoging waargenomen voor HCN in 1998 als gevolg van verbranding van biomassa, gaat goed samen met de waargenomen verhoging in de C₂H₂ tijdreeks, alsook met die voor CO en C₂H₆. Vergelijkingen tussen tijdsreeksen van gedeeltelijke kolommen tussen 7 en 17 km hoogte uit de grondgebaseerde FTIR en satelliet ACE-FTS instrumenten tonen een redelijke overeenkomst, hoewel deze laatste serie hogere waarden lijkt te geven, vooral tijdens de zomer. Tot nu toe omvat de vergelijking de periode van begin 2004 tot eind 2007. Een verlenging in tijd van de ACE-FTS dataset is nodig om deze eerste conclusies te bevestigen.

WP1400 Haalbaarheidsstudies

Ethyleen (C₂H₄) heeft allerlei antropogene (bv. auto's in stedelijke omgeving) en natuurlijke (planten, vulkanen, bosbranden) bronnen. Het is moeilijk om C₂H₄ te detecteren in FTIR spectra, vanwege zijn heel korte chemische levensduur, en vooral op grote hoogte zoals op Jungfraujoch. We hebben echter kunnen aantonen dat het mogelijk is om absorpties van ethyleen te detecteren in Jungfraujoch FTIR spectra wanneer deze verhoogd zijn bij speciale

gebeurtenissen, zoals bv. bij verhoogde verbranding van biomassa, wanneer de kolomhoeveelheid ongeveer 4 maal groter is dan de gemiddelde.

Andere haalbaarheidsstudies werden gestart, waaronder de analyse van absorpties van HCFC-142b (halogeenalkaan) (CH_3CClF_2) in spectra genomen op Jungfraujoch bij lage zonnestand. Meerdere inversiestrategieën worden getest.

WP 2000 – VERWERVEN EN EXPLOITEREN VAN ONDERSTEUNENDE DATA

Spectroscopische laboratoriummetingen ter ondersteuning van de analyse van atmosferische spectra werden vervolgd. Het accent lag op waterdamp en zijn isotopen, het absorptiespectrum rond 9 micrometer van mierenzuur (H_2CO_2) en de 1-0 band van $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, bij 2096 cm^{-1} .

Een inventaris van de absorptielijnen van HDO ($11500\text{-}23000\text{ cm}^{-1}$) en D_2O ($8800\text{-}9520\text{ cm}^{-1}$) werd gegenereerd. Eveneens werd een catalogus gemaakt van de experimentele absorptielijnen van HDO en D_2O , in het brede gebied van 5600 tot 11600 cm^{-1} . Ze bevatten lijnposities, intensiteiten, verbredingscoëfficiënten (zelfverbreding en o.i.v. lucht), en verschuivingen o.i.v. de druk, en hun statistische onzekerheden. In het nabije IR spectrum ($4200\text{-}6600\text{ cm}^{-1}$) werd een complete lijst geproduceerd van de absorptielijnen van de isotopen H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O en HDO. Deze gegevens zijn voor de wetenschappelijke gemeenschap bereikbaar via internet (<http://www.ulb.ac.be/cpm>). Het continuüm van water dat onder de discrete lijnen ligt wordt onderzocht.

Een nieuwe databank voor het 9 micrometer gebied van het mierenzuurspectrum werd gegenereerd: het wordt nu verschaft als een update van de HITRAN database en zal opgenomen worden in de volgende versie van GEISA.

Onze resultaten voor de lijnintensiteiten van $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ zijn gemiddeld 1.5% hoger dan degene beschikbaar in de HITRAN databank, gekarakteriseerd door een nauwkeurigheid van 2-5%. Dit is een uitstekende overeenkomst, die aanduidt dat de nauwkeurigheid van de 1-0 band van de lijnintensiteiten van $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ waarschijnlijk dichtbij 2% ligt.

Zoals hoger aangetoond, maakte ons onderzoek waar nodig gebruik van bijkomstige en complementaire data.

WP 3000 VALORIZATIE VAN RESULTATEN

De resultaten werden meermaals gepresenteerd tijdens internationale symposia, en gedurende de jaarlijkse NDACC UV-VIS en IR werkgroepvergaderingen. Er zijn ook al een aantal gerecenseerde publicaties verschenen. We verwachten baat uit de COST Actie WAVACS. De laboratoriumresultaten werden of zullen in de internationale spectroscopische databanken HITRAN en GEISA geïntegreerd worden. Onze deelname aan Europese projecten zoals SCOUT-O3, GEOMon en HYMN toont de erkenning van onze expertise.