

Doctoral Thesis ETH No. 15949

CHARACTERIZATION OF HIGH ALPINE POLLUTION PLUMES

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
STEPHAN HENNE
Dipl. Meteorologe, University of Hamburg
born 28.04.1975
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Johannes Staehelin, examiner
Dr. André S. H. Prévôt, co-examiner
Prof. Dr. Thomas Peter, co-examiner
Prof. Dr. Jos Lelieveld, co-examiner

2005

Abstract

Vertical export of air masses and air pollution from the atmospheric boundary layer to the free troposphere by thermally induced flow systems over the Alps and its influence on the chemical composition in the free troposphere has been characterized by means of field experiments, climatological analyses, and a Lagrangian chemistry model.

Most anthropogenic and biogenic ozone (O_3) precursors are emitted in the atmospheric boundary layer. The lifetimes of O_3 and its precursor nitrogen oxides (NO_x) are longer in the free troposphere. Therefore, exchange between the atmospheric boundary layer and the free troposphere can strongly influence the tropospheric ozone budget and the global pollutant dispersion. This exchange takes place on all scales of atmospheric dynamics: entrainment at the atmospheric boundary layer top, shallow cloud venting, deep convection, and synoptic scale venting. These processes are represented in global and continental scale chemistry transport models, but parameterizations of sub-grid scale processes were developed for homogeneous terrain. During summertime, fair-weather conditions, thermally induced wind systems evolve over complex and mountainous terrain and increase the exchange between the atmospheric boundary layer and the free troposphere by locally penetrating the atmospheric boundary layer inversion (mountain venting). Global chemistry transport models are not able to resolve the topography in mountainous areas in any realistic way nor thermally induced flow systems. Transport of air pollutants by thermally induced flow systems needs to be better understood and quantified. Furthermore, its influence on the chemical composition in the free troposphere has to be analyzed.

During field experiments, the structure of the Alpine atmospheric boundary layer in two valleys in southern Switzerland was investigated. Under fair-weather daytime conditions, a two-layered atmospheric boundary layer structure was observed. The lower layer was well mixed, rather shallow and similar to the convective boundary layer over flat terrain. The up-valley flow was confined to this lower layer (valley wind layer). A second layer, separated by a region of enhanced stability, was observed above the valley wind layer showing increased aerosol backscatter ratios and reaching up to 4000 m MSL. This second layer was termed "injection layer", because it receives injections of air from the convective boundary layer in the form of thermal plumes rising with the up-slope flow. The injection layer was capped by another inversion that marked the transition to the undisturbed free troposphere. Mass budget calculations of

the up-valley flow were used to derive the net export rate from the valley atmosphere into the injection layer. Convergence of the up-valley flow was balanced by upward transport within the slope flow. An average export rate of 30 % of the valley wind layer air mass per hour was calculated. With a duration of the up-valley flow of 7 – 9 hours per day, 2.3 – 3 times the valley wind layer air mass was exported per day.

In order to analyze the representativeness of the results of the field experiments, a climatological study was carried out. A data set of 12 years of humidity vertical profile measurements in Payerne, Switzerland, and Milano, Italy, was analyzed. Only situations that are favorable for thermally induced air flow were selected by using threshold values for the total diurnal incoming shortwave radiation and sunshine duration. Furthermore, days showing precipitation or lightning activity in the Alpine region between the sounding stations were excluded from the analysis. During daytime of the remaining fair-weather days, a significant increase in specific humidity was observed following the same air mass from Payerne to Milano across the Alps, for a layer ranging from 2500 – 4000 m MSL. The average atmospheric boundary layer height above Milano was about 1200 m MSL. Therefore the elevated layer of increased humidity became part of the free troposphere when leaving the Alpine region. No increase of specific humidity was found for the same selection of days when studying nighttime advection across the Alps. Therefore, thermally-induced flow systems were held responsible for the increase in specific humidity during daytime and the elevated layers were recognized to correspond to the injection layer as observed during the field experiments. The occurrence of these elevated moisture layers dominated the summertime (June, July, August) free troposphere over Milano. The fraction of atmospheric boundary layer air in the elevated layer was determined to be 10 – 30 % with the largest values at lower altitudes, by taking specific humidity measurements from surface sites within the Alpine atmospheric boundary layer into account. Information on Alpine atmospheric boundary layer height, horizontal wind speeds in the elevated layer, and specific humidity in the Alpine atmospheric boundary layer were used to derive an atmospheric boundary layer export rate similar to the one used in the field experiment. Thirty percent of the atmospheric boundary layer air mass was estimated to be exported per hour to altitudes larger than 2500 m MSL. Furthermore, larger export rates were observed in situations with enhanced global radiation and reduced atmospheric stability. The results of the climatological study agree very well with the observations of the field experiments.

The export rate derived in both the field and climatological study was used to simulate the influence of mountain venting on the chemistry in the injection layer within a Lagrangian chemical model concept. Ambient air measurements taken within the Alpine atmospheric boundary layer during the field experiments and average fair-weather background mixing ratios as observed at Jungfraujoch, Switzerland (3580 m MSL) were used to initialize the Lagrangian chemistry model that consisted of an atmospheric boundary layer air parcel and a free tropospheric parcel. Mixing from the atmospheric boundary layer parcel into the free tropospheric parcel was simulated according to the export rate derived before. On day 0 of the simulation, when export from the atmospheric boundary layer was active, strong net production of O_3 was simulated in the free troposphere. Net O_3 production was enhanced with increased $NO_x + PANs$

(peroxyacyl nitrates), decreased water vapor, or decreased O₃ mixing ratios in the atmospheric boundary layer, while an increase in overhead O₃ column led to a reduction in the net O₃ production. A decrease in the initial PAN_s/NO_x ratio and in the PAN formation rate, and an increase in the PAN decomposition rate on the one hand led to enhanced net O₃ production on day 0 of the simulation, when PAN mixing ratios were reduced and therefore NO_x increased. On the other hand, increased PAN mixing ratios led to an increase in net O₃ production from day 1 onward. Initial volatile organic compound mixing ratios in the atmospheric boundary layer had only a small influence on net O₃ production. In all simulations, PANs served as the most important reservoir species for NO_x. The O₃ production efficiency with respect to NO_x was about 20 molecules O₃ produced per molecule of NO_x consumed during day 0 of the simulation. Analysis of forward trajectories, initialized on fair-weather days over the Alps, indicated three major pathways for pollutants that reached the injection layer. The first pathway led eastward at rather constant altitudes and with slow velocities. On the second pathway air ascended in the free troposphere reaching altitudes of 6000 m MSL and moved quickly north-eastward. The third pathway was directed southward and air was descending within the Mediterranean high pressure system. The release of NO_x from PAN due to increasing temperature on the latter trajectory type led to enhanced O₃ production, influencing the Mediterranean and North Africa. The O₃ production efficiency was between 6 and 11 on the southward moving trajectory until all injected oxidized nitrogen species minus nitric acid (NO_y – HNO₃) were converted to HNO₃, yielding a considerable enhancement of ozone mixing ratios in these elevated layers over the Mediterranean and North Africa.

The annual export of NO_y by mountain venting in the Alps was estimated to be in the range 0.009 – 0.015 Tg(N) yr⁻¹. Taking other European mountains into account, export of NO_y by mountain venting is similar to export by isolated thunderstorms in Europe and should therefore be considered in chemistry transport models.

Zusammenfassung

Vertikaler Luftmassen- und Luftschadstofftransport aus der atmosphärischen Grenzschicht in die freie Troposphäre durch thermisch induzierte Strömungen in den Alpen und deren Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der freien Tropospäere wurde mit Hilfe von Feldexperimenten, klimatologischen Analysen und eines Lagrangen Chemie-modells charakterisiert.

Einerseits wird der Grossteil der anthropogenen und biogenen Ozon (O_3) Vorläuferstoffe in der atmosphärischen Grenzschicht emittiert. Andererseits ist die Lebenszeit von O_3 und Stickoxiden (NO_x) in der freien Troposphäre erhöht. Der Luftmassenaustausch zwischen der atmosphärischen Grenzschicht und der freien Troposphäre hat daher starken Einfluss auf die troposphärische O_3 Bilanz und globale Luftschadstoffausbreitung. Dieser Austausch findet auf allen Skalen atmosphärischer Strömungen statt: Turbulentes Mischen an der Grenzschichtinversion, flache Konvektion, hoch reichende Konvektion, und Vertikaltransport in synoptischen Systemen. Diese Prozesse sind in globalen Chemietransportmodellen abgebildet, allerdings wurden die Parametrisierungen subskaliger Prozesse für homogenes Gelände entwickelt. Während sommerlicher Schönwettertage entwickeln sich im komplexen und bergigen Gelände thermisch induzierte Strömungen, die den Austausch zwischen der atmosphärischen Grenzschicht und der freien Troposphäre erhöhen können, indem sie lokal die Grenzschichtinversion durchbrechen (mountain venting). Globale Chemietransportmodelle sind weder in der Lage die Topographie im Gebirge realistisch abzubilden, noch die thermisch induzierten Strömungen auf zu lösen. Luftschadstofftransport in thermisch induzierten Strömungen bedarf weiterer Charakterisierung und muss quantifiziert werden. Zusätzlich muss der Einfluss dieses Prozesses auf die chemische Zusammensetzung der freien Troposphäre analysiert werden.

In Feldexperimenten in zwei Tälern im Süden der Schweiz wurde die Struktur der atmosphärischen Grenzschicht untersucht. Tagsüber wurde an Schönwettertagen eine zwei-geteilte Struktur der atmosphärischen Grenzschicht beobachtet. Die untere Schicht war gut durchmischt, relativ flach und ähnlich der konvektiven Grenzschicht über ebenem Gelände. Der Talaufwind war auf diese untere Schicht beschränkt (Talwindschicht). Eine zweite Schicht, getrennt durch eine Inversion, wurde oberhalb der Talwindschicht beobachtet, die erhöhte Aerosol Rückstreuverhältnisse aufwies und bis in eine Höhe von 4000 m NN reichte. Dieser zweiten Schicht wurde der Name "Injektions-

schicht" gegeben, da Grenzschichtluft in Form von thermischen "Plumes", die in der Hangwindschicht aufsteigen, in sie injiziert werden. Die Injektionsschicht wurde durch eine weitere Inversionsschicht von gegenüber der darüber liegenden, ungestörten freien Troposphäre abgeschlossen. Massenbilanzrechnungen des Talaufwindsystems wurden angewandt, um die Netto-Exportrate aus der Talwindschicht in die Injektionsschicht zu bestimmen. Die Konvergenz des Talaufwindes wurde von Aufwärtstransport im Hangwind ausgeglichen. Eine mittlere Exportrate von 30 % der Talwindluftmasse pro Stunde wurde berechnet. Bei einer Dauer des Talaufwindes von 7 – 9 Stunden pro Tag, wird die Talwindschicht 2.3 – 3 mal pro Tag exportiert.

Um die Repräsentativität der aus den Feldexperimenten gewonnenen Ergebnisse zu überprüfen, wurde eine klimatologische Untersuchung durchgeführt. Eine 12 Jahre umfassende Datenreihe von vertikalen Feuchteprofilmessungen von Payerne, Schweiz, und Mailand, Italien, wurde analysiert. Lediglich Wettersituationen, die die Bildung von thermisch induzierten Windsystemen begünstigen, wurden berücksichtigt, indem Tage ausgewählt wurden, die eine Summe der täglichen Globalstrahlung oder der Sonnenscheindauer oberhalb eines definierten Schwellenwertes aufwiesen. Desweiteren wurden Tage ausgeschlossen, die durch Niederschlag oder Blitzaktivität im Alpenraum gekennzeichnet waren. An den verbleibenden Tagen konnte tagsüber eine Feuchtezunahme in einer Luftmasse beobachtet werden, die sich von Payerne nach Mailand über die Alpen bewegte. Diese Zunahme war signifikant in einer Schicht von 2500 – 4000 m NN, während die mittlere Grenzschichthöhe in Mailand lediglich 1200 m NN betrug. Beim Verlassen der Alpen konnte die abgehobene Schicht erhöhter Feuchte daher als Teil der freien Troposphäre betrachtet werden. Für die selbe Auswahl an Schönwettertage konnte kein Anstieg der Feuchte für nächtliche Advektion über die Alpen festgestellt werden. Deswegen, wurden thermisch induzierte Windsysteme für den Anstieg der Feuchte während des Tages verantwortlich gemacht und die Schicht erhöhter Feuchte mit der im Feldexperiment beobachteten Injektionsschicht gleich gesetzt. Das Auftreten dieser abgehobenen Feuchteschichten dominiert die sommerliche (Juni, Juli, August) freie Troposphäre oberhalb von Mailand. Der Anteil an Grenzschichtluft in der abgehobenen Schicht wurde mit Hilfe von Feuchtemessungen in der Alpenen Grenzschicht berechnet und betrug 10 – 30 %, wobei die höheren Werte in geringeren und die kleineren Werte in grösseren Höhen berechnet wurden. Zusätzlich wurden Informationen über die Alpine Grenzschichthöhe, horizontale Windgeschwindigkeit in der abgehobenen Schicht und erneut Feuchtemessungen in der Alpenen Grenzschicht verwendet, um eine Grenzschicht-Exportrate, ähnlich der aus den Feldexperimenten, zu berechnen. Dreissig Prozent der Alpenen Grenzschichtluftmasse wurden pro Stunde in Höhen grösser 2500 m NN transportiert. Weiterhin wurden höhere Exportraten in Situationen mit erhöhter globaler Einstrahlung und reduzierter atmosphärischer Stabilität beobachtet. Die Ergebnisse dieser klimatologischen Untersuchung stimmen sehr gut mit denen des Feldexperiments überein.

Die aus den Feldexperimenten und der klimatologischen Studie berechneten Exportraten wurden verwendet, um den Einfluss von "mountain venting" auf die Chemie in der Injektionsschicht mit Hilfe eines Lagrangen Chemiemodells zu simulieren. Luftschadstoffmessungen innerhalb der Alpenen Grenzschicht während der Feldexperimente und

mittlere Hintergrund-Mischungsverhältnisse der freien Troposphäre, gemessen am Jungfraujoch, Schweiz (3580 m NN), wurden verwendet, um das Model zu initialisieren. Das Model simulierte zwei Luftpaketes, eines in der Grenzschicht und eines in der Injektionsschicht. Das Einmischen aus dem Grenzschichtpaket in das Injektionsschichtpaket erfolgte entsprechend der zuvor berechneten Exportrate. Am Tag 0 der Simulation, wenn der Export aus der Grenzschicht aktiv war, konnte eine starke Netto-Produktion von O_3 festgestellt werden. Diese Netto-Produktion war verstärkt für erhöhte $NO_x + PANs$ (Peroxyakylnitrate), reduzieren Wasserdampf oder reduziertes O_3 Mischungsverhältnis in der atmosphärischen Grenzschicht, während eine Erhöhung der stratosphärischen O_3 Säule zu einer Verringerung der Netto- O_3 -Produktion führte. Eine Verringerung des Anfangswerts von $PANs/NO_x$, der PAN Bildungsrate, und eine Vergrößerung der PAN Dekompositionsrate führte einerseits zu einer verstärkten Netto- O_3 -Produktion an Tag 0 der Simulation, weil damit das PAN Mischungsverhältnis reduziert und das NO_x Mischungsverhältnis erhöht wurde. Andererseits führten erhöhte PAN Mischungsverhältnisse zu verstärkter Netto- O_3 -Produktion von Tag 1 an. Die Anfangsmischungsverhältnisse von reaktiven organischen Verbindungen in der Grenzschicht hatten lediglich einen geringen Einfluss auf die Netto- O_3 -Produktion. In allen Simulationen spielten PANs die wichtigste Rolle als NO_x Reservoir. Die O_3 Produktionseffizienz bezüglich NO_x war circa 20 produzierte Moleküle O_3 pro verbrauchtes Molekül NO_x während Tag 0 der Simulation. Die Analyse von Vorwärtstrajektorien, die an Schönwettertagen über den Alpen gestartet wurden, zeigte drei Haupttransportwege für Luftschadstoffe, die die Injektionsschicht erreicht haben. Der erste Weg war auf nahezu konstanter Höhe ostwärts gerichtet, und Transportgeschwindigkeiten waren relativ gering. Luftmassen auf dem zweiten Transportweg stiegen weiter in der freien Troposphäre auf bis zu einer Höhe von 6000 m NN und bewegten sich relativ schnell nord-ostwärts. Der dritte Transportweg war nach Süden gerichtet und beschrieb Luftmassen die langsam innerhalb des Mittelmeerran Hochdruckgebiets absanken. Auf letzterem Transportweg führte die Freisetzung von NO_x aus PAN aufgrund steigender Temperaturen zu einer verstärkten O_3 Produktion, die den Mittelmeerraum und Nordafrika beeinflussten. Die O_3 Produktionseffizienz auf der südwärts gerichteten Trajektorie lag zwischen 6 und 11 bis zu dem Zeitpunkt, an dem alle zusätzlich injezierten Stickstoffverbindungen abzüglich Salpetersäure ($NO_y - HNO_3$) zu HNO_3 konvertiert waren. Dies führte zu einer erheblichen Erhöhung des O_3 Mischungsverhältnisses in den abgehobenen Schichten über dem Mittelmeer und Nordafrika.

Der jährliche Export von NO_y durch "mountain venting" in den Alpen wurde auf $0.009 - 0.015 \text{ Tg(N) yr}^{-1}$ abgeschätzt. Berücksichtigt man zusätzlich andere Europäische Gebirge, so ist der NO_y Export durch "mountain venting" ähnlich stark wie der durch hohe Konvektion in isolierten Gewittern. Mountain venting sollte deshalb in Chemietransportmodellen berücksichtigt werden.