

Ableitung von CH₄ und N₂O aus MIPAS - ENVISAT-Beobachtungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN (Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Physik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl. Met. Johannes Felix Plieninger

Tag der mündlichen Prüfung:	2. 6. 2017
Referent:	Prof. Dr. Johannes Orphal
Korreferent:	PD Dr. Michael Höpfner



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz (CC BY 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

Abstract

Das Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS) war ein Fernerkundungsinstrument, das auf dem Satelliten ENVISAT betrieben wurde. Es maß von 2002 bis 2012, wobei es die zwei Messperioden FR und RR gab, die sich in technischen Details unterscheiden. Vergangene Versionen von MIPAS-ENVISAT CH_4 und N_2O -Profilen haben einen positiven Bias im unteren Teil der Profile für beide MIPAS-Messperioden. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, diesen Bias zu reduzieren. Dies geschieht unter Einsatz eines neueren spektroskopischen Datensatzes, der verbesserten Berücksichtigung von Kontinuumsbeiträgen, dem zusätzlichen Bestimmen von H_2O und HNO_3 während des Retrievals, sowie Anpassungen der Regularisierung und des spektralen Auswertebereichs. Durch diese physikalisch begründeten Änderungen verringern sich die Mischungsverhältnisse der Gase unterhalb von 20 km bei CH_4 im Mittel um 0,1 ppmv in der MIPAS-FR-Periode und um 0,17 ppmv während der RR-Periode. Die mittleren N_2O -Profile nehmen durch die Änderungen unterhalb von 20 km für die FR-Periode um 10 ppbv und für die RR-Periode um 27 ppbv ab.

Mit diesen Maßnahmen wird ein globaler Datensatz abgeleitet. Im Rahmen einer Validierung werden die Profile mit verschiedenen Profilen, die von anderen satellitenbasierten Instrumenten gemessen wurden, verglichen. Dabei wurde darauf geachtet, Verfälschungen durch die unterschiedliche Verteilung der Messungen in Raum und Zeit sowie durch die verschiedenen vertikalen Auflösungen der Instrumente auszuschließen. Es wird eine insgesamt hohe Übereinstimmung zu den Vergleichsinstrumenten gefunden. Der Bias unterhalb von etwa 25 km wurde erheblich reduziert. Der verbliebene positive Bias beträgt für CH_4 zwischen 3 und 13 % während der FR-Periode, während der RR-Periode liegt er in der Größenordnung von 10 %. Für N_2O findet sich für die FR-Periode ein verbliebener Bias von 2 bis 5 % und für die RR-Periode von 3 bis 10 %. Neben dem Bias werden auch die Form der Profile, ihre Variabilität sowie die Fehlerabschätzungen verglichen und insgesamt eine gute Übereinstimmung zu den Referenzinstrumenten gefunden. In 14 km findet sich bei mittleren tropischen Profilen von CH_4 und N_2O ein Maximum im Bezug auf die Höhe. Es handelt sich dabei vermutlich um ein verbliebenes Artefakt in den Daten, das durch die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verbesserungen nicht behoben werden konnte.

Die Zeitreihen von CH_4 und N_2O werden im Hinblick auf lineare Änderungen (Trends), den Einfluss der Quasi-Zweijährigen Oszillation (QBO) und der El-Niño-Southern-Oscillation (ENSO), sowie von saisonalen und halbjährlichen Einflüssen in Abhängigkeit von der Höhe sowie der geographischen Breite untersucht. Dabei finden sich wesentliche Abhängigkeiten der Spurengasverteilungen von der QBO mit einem Maximum im Bereich des Äquators in etwa 40 km Höhe. Die ENSO-Signatur in den Daten ist sowohl höhen- als auch breitenabhängig; ihr größter Einfluss findet sich zwischen 35 und 50 km. Dabei werden Hinweise auf retardierte Effekte gefunden, das heißt die Variation der Mischungsverhältnisse ist phasenverschoben gegenüber den QBO- und ENSO-Zeitreihen. Auch für die Verschiebungen selbst findet sich eine Höhen- und Breitenabhängigkeit. Eine Nachweis, ob sich die Signatur des solaren 11-jährigen Sonnenzyklus in den Zeitreihen findet, scheidet

aufgrund der zu kurzen Zeitreihe. Signifikante Trends für CH_4 und N_2O finden sich vor allem zwischen 20 und 40 km Höhe. Auch hier liegt eine hohe Höhen- und Breitenabhängigkeit vor. Dabei finden sich in der Südhemisphäre überwiegend positive Trends, auf der Nordhalbkugel finden sich in einem Band von etwa 32 bis 37 km in den Tropen bis in zu etwa 13 bis 24 km in den Polargebieten negative Trends. Die Beträge der Trends liegen in der Größenordnung von 10 \% dec^{-1} . Diese Trends lassen sich durch die von Stiller et al. (2017) gefundenen meridionalen Verschiebungen der Brewer-Dobson-Zirkulation erklären.

Ferner werden Zeitreihen von globalem stratosphärischem Inhalt von CH_4 und N_2O untersucht. Dabei finden sich lediglich insignifikante Trends in der Größenordnung eines Prozents, obwohl die Mischungsverhältnisse am Boden im entsprechenden Zeitraum zunehmen. Der Verlauf der CH_4 und N_2O -Volumenmischungsverhältnisse gleichen Eintrittsdatums mit dem Luftalter ist ebenfalls Gegenstand der Arbeit und wird für die Profile der RR-Periode untersucht. Für beide Gase findet sich ein Verlauf, der ungefähr einer logistischen Funktion entspricht. Es werden Zeitreihen von stratosphärische Eintrittswerten, sowie mittlere, rein stratosphärische, Lebensdauern und lokale Änderungsraten in Abhängigkeit vom Luftalter bestimmt. Es wird die Summe aus $2 \cdot [\text{CH}_4] + [\text{H}_2\text{O}]$ untersucht. Sie ist ab einem Luftalter von drei Jahren und darüber näherungsweise konstant. Eine Zeitreihe von $2 \cdot [\text{CH}_4] + [\text{H}_2\text{O}]$ von 1992 bis 2009 wird aus den Daten abgeleitet.

Insgesamt wird durch diese Arbeit klar, dass die Zeitreihen der Mischungsverhältnisse von CH_4 und N_2O in der Stratosphäre nicht immer direkt dem Verlauf am Boden folgen. Denn sie unterliegen lokal starken Trends, die ihre Ursache in den meridionalen Verschiebungen der Brewer-Dobson-Zirkulation haben. Die Beträge dieser Trends liegen deutlich über den am Boden beobachteten Änderungen. Der gesamte Gehalt der Spurengase in der Stratosphäre sowie ihr Eintrag in die Stratosphäre sind dagegen ungefähr konstant im betrachteten Zeitraum.

Abstract - English version

Retrieval of CH₄ and N₂O from MIPAS-ENVISAT observations

The Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS) was a remote sensing instrument operated on the ENVISAT satellite. It was active from 2002 to 2012 during two measurement periods with different technical details. Older versions of the MIPAS-ENVISAT CH₄ and N₂O retrievals had a positive bias in the lower part of the profiles for both MIPAS measurement periods. One aim of this thesis is to reduce this bias. This is achieved by using newer spectroscopic data, an improved treatment of continuum radiation, an additional co-fitting of H₂O and HNO₃, by adjustments of the retrieval constraint as well as by an improved selection of the spectral areas used by the retrieval. Due to these physically justified changes, mean CH₄ mixing ratio below 20 km is being reduced by 0.1 ppmv for the MIPAS FR period and by 0.17 ppmv for the RR period. Mean N₂O mixing ratio in that altitude range is reduced by 10 ppbv in the FR and by 27 ppbv in the RR period.

A global data set is retrieved using this improved retrieval strategy. To validate the profiles, they are compared to profiles measured by different satellite-borne instruments. Considerable effort is put into eliminating sampling artefacts in space and time and caused by the different vertical resolutions of the profiles. In general a good agreement with the comparison data is found. The positive bias below 25 km was reduced considerably. For methane, the remaining positive bias is between 3 and 13 % in the FR period and in the order of 10 % in the RR period. For N₂O the bias in the FR period is between 2 and 5 % and between 3 and 10 % in the RR period. A generally good agreement with the comparison instruments is found for the form of the profiles, their variability as well as for the error estimates. Mean MIPAS profiles in the tropics show a maximum with respect to altitude at 14 km. This probably is a remaining artefact in the data, which could not be eliminated by the improvements developed during this study.

Time series of CH₄ and N₂O are analysed with respect to linear changes (trends), the influence of the quasi-biennial oscillation (QBO) and the El-Niño-Southern-Oscillation (ENSO), as well as seasonal and half-seasonal oscillations. This analysis is carried out considering altitude and latitude dependences. The trace gas mixing ratios are found to be heavily influenced by the QBO with a maximum of the QBO amplitude in the profiles around the equator at 40 km altitude. ENSO signature in the data sets proves to be dependent on altitude and latitude. It is largest between 35 and 50 km. Evidence is found for time shifts between the QBO and ENSO proxy time series and their signatures in the mixing ratios. This time shift is also a function of altitude and latitude. An effort to determine, whether the 11-year solar cycle has any influence on the mixing ratios, fails, because the time series is too short. Significant trends for CH₄ are found chiefly between 20 and 40 km altitude. Again altitude and latitude dependences are found. In the southern hemisphere the trends are mainly positive. In the northern hemisphere, negative trends are found in a region extending from 32 to 37 km in the tropics to 13 to 24 km near the pole. The absolute values

of those trends are in the order of 10 % dec⁻¹. These trends are in accordance with the meridional shifts of the Brewer-Dobson circulation found by Stiller et al. (2017).

In addition time series of global stratospheric CH₄ and N₂O content are derived and analysed. Even though surface CH₄ and N₂O is increasing over the same time period, insignificant trends in the order of 1 % are found in the stratosphere. Mixing ratios of parcels of the same stratospheric entry date dependent on their mean age of air are investigated for the RR period. Both for CH₄ and N₂O a dependence is found, which can be described roughly as a logistic function. Time series for stratospheric entry values are derived as well as mean stratospheric lifetimes and rates of changes in dependence on the age of air. The sum of 2*[CH₄]+[H₂O] is derived and turns out to be nearly constant for an age of air of three years and above. A time series of 2*[CH₄]+[H₂O] from 1992 to 2009 is derived from the data set.

This study reveals that time series of stratospheric mixing ratios do not always reproduce those of surface data. They are influenced locally by strong trends caused by the meridional shifts of the Brewer-Dobson circulation. The absolute values of these trends exceed the changes observed near the surface. The global content of the trace gases in the stratosphere as well as stratospheric entry values are near-constant during the measurement periods.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Wissenschaftliche Grundlagen	3
2.1. Die Atmosphäre	3
2.1.1. Aufbau	3
2.1.2. Die Brewer-Dobson-Zirkulation	4
2.1.3. Die Quasi-Zweijährige Oszillation	4
2.1.4. El Niño	5
2.2. Spektroskopie	5
2.2.1. Einführung	5
2.2.2. Vibrationsübergänge	6
2.2.3. Rotationsübergänge	6
2.2.4. Schwingungs-Rotationsübergänge	7
2.2.5. Linienform	8
2.2.6. Spektroskopiedatenbanken	9
2.3. Strahlungsübertragungsgleichung	10
2.4. Inversionstheorie	12
2.5. Methan	14
2.6. Distickstoffmonoxid	17
3. Messungen und Auswerte-Prozessor	19
3.1. MIPAS-ENVISAT	19
3.2. Der Level-2-Prozessor	23
3.3. Stand des CH ₄ und N ₂ O-Retrievals zu Beginn der Arbeit	28
4. Die Verbesserung der Auswertestrategie	31
4.1. Übersicht und Testdaten	31
4.1.1. Übersicht über die Entwicklung der Auswertestrategie	31
4.1.2. Beschreibung des Testdatensatzes	31
4.2. Optimierung der Auswertestrategie, Teil I	34
4.2.1. Behandlung des künstlichen Kontinuums und des radiometrischen Offsets	34
4.2.2. Aktualisierte Spektroskopiedaten	37

4.3.	Optimierung der Auswertestrategie, Teil II	39
4.3.1.	Regularisierung nach Tikhonov	39
4.3.2.	Regularisierung der Kontinuumsprofile zwischen den Micro- windows	41
4.3.3.	Verbesserung der Auswahl der Microwindows	43
4.3.4.	Jointfit von H ₂ O	44
4.3.5.	Jointfit von HNO ₃	47
4.4.	Adaption des RR-Setup auf FR-Spektren	49
4.5.	Verfeinerung des vertikalen Retrievalgitters für die RR-Profile	51
4.6.	Vergleich der neu entwickelten Retrieval-Setups mit älteren Versionen	51
5.	Die Charakterisierung des Datensatzes	55
5.1.	Fehlerabschätzungen	55
5.2.	Vertikale Averaging Kernel und Auflösung	64
5.3.	Problemfälle	69
5.3.1.	Oszillationen und Konvergenzausfälle bei FR	69
5.3.2.	Diskontinuitäten im Datensatz	73
6.	Validierung	77
6.1.	Methode der Validierung	77
6.1.1.	Kollokationen	77
6.1.2.	Vertikale Gitter und Averaging Kernels	78
6.1.3.	Abschätzungen der Unsicherheiten	81
6.1.4.	Breitenmittel und saisonale Mittel	82
6.2.	ACE-FTS	82
6.2.1.	Beschreibung des Instruments	82
6.2.2.	Vergleich zu MIPAS-CH ₄ für die FR-Periode	84
6.2.3.	Vergleich zu MIPAS-CH ₄ für die RR-Periode	86
6.2.4.	Vergleich zu MIPAS-N ₂ O für die FR-Periode	88
6.2.5.	Vergleich zu MIPAS-N ₂ O für die RR-Periode	90
6.2.6.	Zusammenfassung des MIPAS-ACE-FTS-Vergleichs	92
6.3.	HALOE	93
6.3.1.	Beschreibung des Instruments	93
6.3.2.	Vergleich zu MIPAS-CH ₄ für die FR-Periode	93
6.3.3.	Vergleich zu MIPAS-CH ₄ für die RR-Periode	95
6.4.	Aura-MLS	98
6.4.1.	Beschreibung des Instruments	98
6.4.2.	Vergleich zu MIPAS-N ₂ O für die RR-Periode	98
6.5.	NDACC	101

6.6.	SCIAMACHY	101
6.6.1.	Beschreibung des Instruments	101
6.6.2.	Vergleich zu MIPAS-CH ₄ für die FR-Periode	102
6.6.3.	Vergleich zu MIPAS-CH ₄ für die RR-Periode	103
6.7.	Odin-SMR	106
6.7.1.	Beschreibung des Instruments	106
6.7.2.	Vergleich zu MIPAS-N ₂ O für die FR-Periode	107
6.7.3.	Vergleich zu MIPAS-N ₂ O für die RR-Periode	108
6.8.	Maxima in tropischen Profilen	111
6.9.	Variabilität des MIPAS-CH ₄ -Mischungsverhältnisses in der UTLS . .	113
6.10.	Zusammenfassung der Validierung	115
7.	Klimatologien	117
7.1.	Breitenabhängigkeit und hemisphärische Symmetrie	117
7.2.	Der jahreszeitliche Verlauf	121
7.3.	Abhängigkeit der Messungen von der geographischen Länge	125
7.4.	Tropische UTLS	127
7.4.1.	Übersicht	127
7.4.2.	Biomasseverbrennung als Quelle von CH ₄	129
8.	Untersuchungen der Zeitreihen	133
8.1.	Motivation und Methode	133
8.2.	Bias zwischen der FR- und RR-Periode	135
8.3.	Quasi-Zweijährige Oszillation	140
8.3.1.	Behandlung im Trendprogramm	140
8.3.2.	Ergebnisse	141
8.4.	El-Niño-Southern-Oscillation	143
8.4.1.	Behandlung im Trendprogramm	143
8.4.2.	Interpretation der Ergebnisse	147
8.5.	Periodische Anteile	153
8.6.	Solarer Zyklus	157
8.7.	Trends	160
8.7.1.	Trends von Methan	160
8.7.2.	Trends von Distickstoffmonoxid	163
8.7.3.	Reduktion der Trends um Bodenwerte	166
8.7.4.	Diskussion	167
9.	Global gemittelte stratosphärische Volumenmischungsverhältnisse	171

10. Verlauf der Volumenmischungsverhältnisse mit dem Luftalter	177
10.1. Methode	177
10.2. CH ₄ in Abhängigkeit vom Luftalter	178
10.2.1. Verlauf	178
10.2.2. Stratosphärische Eintrittswerte	180
10.2.3. Lebensdauer und Halbwertszeit in der Stratosphäre	182
10.2.4. Änderungsraten	183
10.2.5. Logistischer Fit	184
10.3. Summe aus doppeltem CH ₄ und H ₂ O-Mischungsverhältnis	187
10.3.1. Abhängigkeit vom Luftalter	187
10.3.2. Zeitreihe der Mittelwerte	190
10.4. N ₂ O in Abhängigkeit vom Luftalter	191
10.4.1. Verlauf	191
10.4.2. Stratosphärische Eintrittswerte	191
10.4.3. Lebensdauer und Halbwertszeit in der Stratosphäre	191
10.4.4. Änderungsraten	193
10.4.5. Logistischer Fit	194
10.5. Zusammenfassung	194
11. Überblick über die Ergebnisse	197
Literaturverzeichnis	205
A. Berechnung des globalen atmosphärischen Volumenmischungsverhältnisses	223
B. Logistische Funktion	227
Liste eigener Publikationen	229

1. Einleitung

CH₄ und N₂O sind Treibhausgase, deren Beiträge zur globalen Erwärmung nach CO₂ unter den Spurengasen am größten sind (IPCC, 2013). Ihr Vorkommen in der Atmosphäre zu quantifizieren ist daher für Klimavorhersagen unerlässlich. Dabei unterliegt ihr gesamtes Vorkommen sowie ihre Verteilungen innerhalb der Atmosphäre unaufhörlich einem Wandel. Zwar befinden sich die größten Massen an CH₄ und N₂O in der Troposphäre, jedoch findet sich auch ein nicht zu vernachlässigender Anteil in der Stratosphäre. Dort haben CH₄ und N₂O Senken. N₂O wird sogar hauptsächlich in der Stratosphäre abgebaut. Es finden zahlreiche chemische Reaktionen der Gase mit anderen Spurengasen statt. Stratosphärisches CH₄ und N₂O zu quantifizieren, ist daher für viele Untersuchungen chemischer Vorgänge in der Stratosphäre bedeutsam. Zum Beispiel ist N₂O die wichtigste Quelle für stratosphärisches NO, was in einer katalytischen Reaktion Ozon abbaut. Aber auch um andere Messungen, die nicht zwischen Troposphäre und Stratosphäre unterscheiden können (Säulenmessungen), besser interpretieren zu können, ist es hilfreich, stratosphärische Spurenstoffvorkommen zu kennen. Beispielsweise verwenden Ostler et al. (2016) CH₄-Messungen von MIPAS um die Behandlung von CH₄ in Chemie-Transport-Modellen im Bereich der Stratosphäre zu überprüfen.

Das *Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding* (MIPAS) war ein satellitenbasiertes Fernerkundungsinstrument, das auf ENVISAT betrieben wurde. MIPAS-Messungen fanden sowohl am Tag als auch in der Nacht mit einer globalen Abdeckung statt. Somit wurde eine relativ gleichmäßige Abdeckung der Profile erzielt. Für CH₄ gibt es kein Satelliteninstrument, das eine vergleichbare Datendichte bei globaler Abdeckung erreicht. Dabei erzielte MIPAS-ENVISAT eine Lebensdauer von etwa zehn Jahren.

In mehreren Arbeiten (Glatthor et al., 2005; von Clarmann et al., 2009b; Höpfner et al., 2007) wurde festgestellt, dass die aus MIPAS-Spektren abgeleiteten CH₄ und N₂O-Daten verglichen mit anderen Instrumenten einen positiven Bias im unteren Teil der Profile aufwiesen. Diesen Bias zu reduzieren, war ein maßgebliches Ziel der vorliegenden Arbeit. Daneben sind der zeitliche Verlauf der Gaskonzentrationen sowie seine räumliche Verteilung von Interesse.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Zu Beginn werden einige

theoretische Grundlagen, die für diese Arbeit eine Rolle spielen, erklärt (Kap. 2). In Kap. 3 werden das Messinstrument MIPAS sowie der Auswerte-Prozessor beschrieben. Außerdem wird auf den Stand der CH_4 und N_2O -Auswertung zu Beginn der Arbeit eingegangen. Kapitel 4 beschreibt die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Verbesserungen an der Auswertung von CH_4 und N_2O . Eine Analyse zur Charakterisierung der ausgewerteten Datensätze findet sich in Kap. 5. Die Inhalte aus Kap. 3 und 5 sind größtenteils in Plieninger et al. (2015) veröffentlicht.

Ausführliche Vergleiche mit den Profilen anderer Satelliteninstrumente werden in Kap. 6 besprochen. Die meisten Inhalte dieses Kapitels wurden bereits in Plieninger et al. (2016) publiziert. Neu hinzugekommen sind die Abhängigkeit des Biases von der geographischen Breite und von den Jahreszeiten, die Diskussion der Variabilität des Datensatzes im Vergleich zu Modellergebnissen sowie die Untersuchung der Maxima in den mittleren tropischen Profilen.

Eine Übersicht über die Klimatologien von CH_4 und N_2O findet sich in Kap. 7. Kapitel 8 behandelt eine ausführliche Diskussion der breiten- und höhenabhängigen Zeitreihen. In Kap. 9 wird ein Ansatz beschrieben, zu ermitteln, wie sich der komplette stratosphärische Gehalt an CH_4 und N_2O über den Messzeitraum hinweg verhält. Kapitel 10 behandelt den Verlauf der CH_4 und N_2O Volumenmischungsverhältnisse mit dem Luftalter, sowie Änderungsraten und Lebensdauern.

2. Wissenschaftliche Grundlagen

2.1. Die Atmosphäre

An dieser Stelle sollen die für die vorliegende Arbeit wichtigsten Prozesse in der Atmosphäre besprochen werden.

2.1.1. Aufbau

Die Atmosphäre kann anhand ihres Temperaturverlaufs in mehrere Schichten eingeteilt werden. In der untersten Schicht, der *Troposphäre*, nimmt die Temperatur mit der Höhe ab. Die Ursache dafür sind zum einen die adiabatischen Prozesse: Luftpakete, die angehoben werden, dehnen sich aufgrund der Druckabnahme aus und kühlen sich ab. Andererseits sorgt auch die Absorption des sichtbaren Lichtes am Erdboden für eine Erwärmung und ein Temperaturmaximum am Erdboden, weshalb mitunter auch eine über-adiabatische Temperaturabnahme mit der Höhe zu beobachten ist. Da eine solche Schichtung labil ist, führen ausgleichende Vertikalbewegungen dann bald wieder zu einer adiabatischen Schichtung. In der Troposphäre finden die allermeisten Prozesse statt, die das Wetter bestimmen. Sie erstreckt sich bis zur *Tropopause*, die das Temperaturminimum bildet. Die Tropopause befindet sich typischerweise zwischen etwa 8 km in den Polargebieten und etwa 15 km Höhe in den Tropen. In der *Stratosphäre* nimmt die Temperatur mit der Höhe zu, weil sich dort die Ozonschicht befindet. Dort wird fast die gesamte ultraviolette Strahlung der Sonne absorbiert, was für eine Erwärmung sorgt. Dadurch entsteht ein Temperaturmaximum in etwa 50 km Höhe, welches die *Stratopause* bestimmt. Darüber nimmt die Temperatur wieder wie in der Troposphäre ab. Die Gründe dafür sind die Abnahme der Ozonkonzentration mit der Höhe und damit die Abnahme der durch UV-Absorption aufgenommenen Energie, die zunehmende Netto-Abstrahlung von CO₂ sowie die Adiabasie. Dieser Teil der Atmosphäre heißt *Mesosphäre*. Sie erstreckt sich bis zur *Mesopause* in etwa 90 km Höhe. Darüber gibt es in der *Thermosphäre* eine erneute Zunahme der Temperatur, die der Absorption solarer Röntgenstrahlung geschuldet ist. Oberhalb von etwa 800 km befindet sich die *Exosphäre*. Aus dieser Schicht können Atome das Gravitationsfeld der Erde verlassen. Der Bereich von der

oberen Troposphäre über die Tropopause bis zur unteren Stratosphäre wird häufig als *Upper Troposphere Lower Stratosphere* (engl. für obere Troposphäre und untere Stratosphäre, UTLS) bezeichnet.

2.1.2. Die Brewer-Dobson-Zirkulation

Zu Beginn der Erforschung der Stratosphäre wurde davon ausgegangen, dass diese Schicht von der Troposphäre komplett entkoppelt sei und somit keinen Einfluss auf das Wetter habe. Diese Sichtweise ist jedoch widerlegt und allenfalls für kurze Zeitskalen als Vereinfachung zulässig. Vielmehr kommt es im Rahmen von hoher Konvektion und von Tropopausenfaltungen zu einem Austausch von Masse und Impuls zwischen den Schichten. Außerdem wird durch bestimmte vertikale Wellen ebenfalls Impuls zwischen Troposphäre und Stratosphäre ausgetauscht.

Die Brewer-Dobson-Zirkulation (Brewer und Dobson, 1949) ist die wichtigste Zirkulation in der Stratosphäre und unteren Mesosphäre. Sie wird durch die Dissipation von Wellen angetrieben. Dabei steigt die Luft, die in den Tropen im Bereich der *Intertropischen Konvergenzzone* (ITCZ, für den englischen Ausdruck Inter-Tropical Convergence Zone) in die Stratosphäre eingetragen wurde, langsam nach oben auf. Dann wandert sie im Bereich der Stratopause polwärts nach beiden Seiten. Über den Polen kommt es zum Absinken. Ein Teil der in der Sommerhemisphäre aufgestiegenen Luft durchdringt auch die Stratopause und wandert in die Mesosphäre. In der Winterhemisphäre kommt es daher zu zusätzlichem Absinken durch diese Luftmassen. Dort kommt es zur Bildung des *Polarwirbels* mit starken stratosphärischen Westwinden, die einen Austausch mit der restlichen Stratosphäre verhindern. Die Brewer-Dobson-Zirkulation spielt sich auf einer Zeit-Skala von etwa 5 a ab, das heißt es dauert etwa solange, bis ein in der tropischen Tropopause aufgestiegenes Luftpaket wieder im Bereich der Polarregionen in die Troposphäre absinkt. Somit wird also nicht die komplette Zirkulation innerhalb eines Jahres durchlaufen, sondern die Luftpakete bewegen sich allmählich weiter.

2.1.3. Die Quasi-Zweijährige Oszillation

Die Quasi-Zweijährige Oszillation (engl. Quasi-Biennial Oscillation, QBO) ist eine dem regulären mittleren stratosphärischen Wind überlagerte Störung, die mit einer Periode zwischen 24 und 30 Monaten zwischen Ost- und Westwinden oszilliert (Holton, 2004). Die Störung entsteht am Äquator und pflanzt sich dann etwa symmetrisch in Richtung der Pole fort. Sie wird von sich vertikal ausbreitenden Kelvin- und Rossbywellen angetrieben.

2.1.4. El Niño

Die El-Niño-Southern-Oscillation (ENSO, engl. für El Niño-südliche-Oszillation) ist ein wiederkehrende Struktur der Witterung im Bereich des äquatorialen südlichen Pazifiks. Mit dem Begriff El-Niño wird im engeren Sinne die extreme Ausprägung der Schwankung bezeichnet. Dabei kommt es am Boden zur Schwächung südwestlicher Passatwinde zwischen Indonesien und Südamerika. Die *Walker*-Zirkulation, bei der die Luft über Südamerika absinkt und über Indonesien aufsteigt, schwächt sich damit ebenfalls ab oder kehrt sich sogar um. Das umgekehrte Phänomen einer starken Walker-Zelle wird meist als La-Niña bezeichnet. Das Phänomen ist keine Oszillation im eigentlichen Sinne, da die auftretenden Anomalien keine feste Periodizität aufweisen. Die ENSO hat auch Einfluss auf weitere Gebiete (z. B. Graf und Zanchettin, 2012). So gibt es zum Beispiel auch einen Zusammenhang mit dem Polarwirbel (z. B. Graf et al., 2014, sowie darin enthaltene Referenzen).

2.2. Spektroskopie

2.2.1. Einführung

Allgemein wechselt ein Molekül bei der Emission eines Photons von einem energetisch höheren in einen niedrigeren Zustand. Die Energiedifferenz zwischen den beteiligten Zuständen entspricht der Energie des emittierten Photons. Bei der Absorption ist es umgekehrt, das Molekül wechselt von einem niedrigeren Zustand in einen um die Energie des absorbierten Photons höheren Zustand. Weil die möglichen Zustände der Moleküle diskret sind, sind auch die emittierten oder absorbierten Energiemengen diskret. Ist man in der Lage, die Spektren der Strahlung zu messen, die mit Molekülen interagiert hat, dann erlaubt dies, Rückschlüsse über die Moleküle selbst zu ziehen. Die dafür erforderliche qualitative und quantitative Kenntnis der beteiligten Prozesse wird als *Spektroskopie* bezeichnet.

Elektronenübergänge finden dann statt, wenn die Elektronen der Moleküle ihre Energiezustände wechseln. Sie finden bei Strahlung im Sichtbaren oder Ultravioletten statt. Wechselt ein Molekül seinen Schwingungszustand, so entstehen *Schwingungsübergänge*, auch *Vibrationsübergänge* genannt. Diese Übergänge finden im nahen und mittleren infraroten Bereich statt. *Rotationsübergänge* entstehen, wenn ein Molekül seinen Rotationszustand ändert. Die dabei umgesetzten Energien sind nochmals wesentlich geringer und liegen im fernen Infrarot- oder im Mikrowellenbereich. Da ein Photon einen Drehimpuls hat, muss sich beim Übergang auch der Drehimpuls des Moleküls ändern. Daher gibt es in der Regel keine reinen Schwingungsüber-

gänge, sondern nur kombinierte Vibrations- und Rotationsübergänge. Ausnahmen davon gibt es dann, wenn zwei Schwingungen in verschiedene Richtungen eine Rotation ergeben. Dies ist zum Beispiel bei der Knickschwingung des CO₂-Moleküls (ν_2 -Mode) der Fall.

Außerdem gibt es noch die *Ionisierung* und die *Dissoziation* der Moleküle. Hierbei werden noch größere Energiebeträge als bei den Elektronenübergängen umgesetzt. Dabei muss aber die Energie lediglich größer als eine Schwellenenergie sein, die absorbierte oder emittierte Strahlung ist daher nicht diskret, sondern kontinuierlich. Sie spielen deshalb meist keine Rolle in der Spektroskopie. Eine Ausnahme davon gibt es dann, wenn die Dissoziation über metastabile Zustände, die gequantelt sind, abläuft.

Da MIPAS im mittleren Infrarotbereich misst, spielen die Schwingungs-Rotations-Übergänge die wichtigste Rolle. Daher wird hier ein kurzer Überblick zu diesen beiden Arten der Übergänge gegeben.

2.2.2. Vibrationsübergänge

Bei Schwingungsübergängen schwingen Teile des Moleküls gegeneinander. Welche Schwingungen möglich sind, hängt von der Geometrie des jeweiligen Moleküls ab. Die rückstellende Kraft ist dabei die Bindungskraft zwischen den Atomen. Dabei kann die Schwingung sowohl parallel als auch orthogonal zur Bindung verlaufen. In letzterem Fall sind die auftretenden Kräfte (und damit auch die Übergangsenergien) geringer als bei den Schwingungen parallel zur Bindung. Für Moleküle mit einem einfachen Aufbau kann man näherungsweise eine harmonischen Oszillation annehmen. Für die Zustandsenergie der Vibrationsquantenzahl K gilt dann für zwei Atome mit den Massen m_1 und m_2 und der Federkonstante der Bindung k :

$$E_K = \left(K + \frac{1}{2}\right) 2\hbar \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad (2.1)$$

Dabei ist $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ mit dem Planck'schen Wirkungsquantum h .

2.2.3. Rotationsübergänge

Ein starres Molekül hat in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J die Rotationsenergie E_J :

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1) \quad (2.2)$$

mit dem Trägheitsmoment I . Aufgrund quantenmechanischer Auswahlregeln darf sich die Rotationsquantenzahl nur um $\Delta J = \pm 1$ oder 0 ändern. Aus Gl. 2.2 folgt für die Energiedifferenz zweier benachbarter Zustände J und $J + 1$:

$$\Delta E_{J,J+1} = 2 \frac{\hbar^2}{2I} (J + 1) \quad (2.3)$$

Wechselt ein starres Molekül seinen Rotationszustand, dann ist also die Energiedifferenz und damit die Energie des absorbierten oder emittierten Photons proportional zur Rotationsquantenzahl J . Moleküle müssen bei Übergängen ihr Dipolmoment ändern. Daher sind die Rotationsübergänge allein nur für Moleküle zu beobachten, die selbst im Grundzustand ein Dipolmoment haben.

2.2.4. Schwingungs-Rotationsübergänge

Häufig kommt es zu kombinierten Wechseln sowohl des Schwingungs- als auch des Rotationszustandes. Die dabei umgesetzte Energie entspricht der Summe der jeweiligen Energiedifferenzen. Da die Vibrationsenergien wesentlich höher sind, wechselt bei Emission das Molekül in einen niedrigeren Vibrationszustand. Dabei kann sich der Rotationszustand ebenfalls verringern ($\Delta J = -1$), gleich bleiben ($\Delta J = 0$) oder aber auch erhöhen ($\Delta J = +1$). Die gesamte emittierte Energie ist dann im erstem Fall größer als die des reinen Vibrationsübergangs, im letztem Fall kleiner. Wegen Gl. 2.3 sind die insgesamt umgesetzten Energiedifferenzen des gleichen Vibrationsübergangs aber unterschiedlicher Rotationsübergänge proportional zu J . Die Linien im Spektrum sind daher äquidistant und formen eine *Bande*. Linien mit $\Delta J = -1$ werden als *P-Zweig*, mit $\Delta J = 0$ als *Q-Zweig* und solche mit $\Delta J = 1$ als *R-Zweig* der Bande bezeichnet. Weil in Gl. 2.3 das Trägheitsmoment umgekehrt proportional zur Energiedifferenz ist, liegen die Linien von schweren und komplizierten Molekülen einer Bande dichter beieinander als diejenigen von leichten und einfach aufgebauten.

Moleküle benötigen für die Emission oder Absorption eines Photons ein sich änderndes Dipolmoment. Bei linearen Molekülen muss es eine Komponente orthogonal zur Molekülachse aufweisen. Manche Moleküle haben zwar im ruhendem Zustand kein Dipolmoment, aber wenn sie in bestimmten Moden schwingen existiert doch eines. Ein Beispiel dafür ist das CO_2 Molekül. Bei der symmetrischen Streckschwingung (ν_1 -Mode) tritt gar kein Dipolmoment auf, dementsprechend spielt sie für die Emission und Absorption keine Rolle. Bei der symmetrischen Biegeschwingung (ν_2 -Mode) weist das Molekül ein Dipolmoment orthogonal zur Achse auf, das sich bei einem Schwingungsübergang ändert. Diese Mode kann deshalb auch ohne einen Rotationsübergang stattfinden, dementsprechend gibt es zusätzlich zu den P- und R-Zweigen auch einen Q-Zweig. Die asymmetrische Streckschwingung (ν_3 -Mode) weist

zwar ein Dipolmoment auf, es liegt aber in Richtung der Achse. Eine Änderung des Dipolmoments orthogonal zur Achse gibt es daher nur dann, wenn gleichzeitig ein Rotationsübergang stattfindet. Deshalb weist diese Mode lediglich einen P- und R-Zweig auf.

Grundsätzlich hat jedes Atom drei Freiheitsgrade, die auf atomarer Basis immer für die Translation zur Verfügung stehen. Mehratomige Moleküle aus N Atomen haben insgesamt genauso viele Freiheitsgrade wie die Summe ihrer Atome, also $3 * N$ (N ist hier die Anzahl der Atome im Molekül). Aufgrund ihrer Bindungen sind nur drei dieser Freiheitsgrade für die Translation verfügbar. Für die Rotation können zwei oder drei Freiheitsgrade verfügbar sein. Alle linearen Moleküle haben näherungsweise zwei Rotationsfreiheitsgrade. Zwar können sie sich theoretisch auch um ihre eigene Achse drehen, wegen des durch den geringen Atomdurchmesser sehr kleinen Trägheitsmoments sind die dafür benötigten Energien aber sehr groß (siehe Gl. 2.2), so dass diese Übergänge nur äußerst selten auftreten. Nichtlineare Moleküle besitzen drei Freiheitsgrade. Die restlichen Freiheitsgrade entfallen dann auf Schwingungen. Je nach Geometrie besitzen die Moleküle verschiedene Schwingungsmoden. Dabei können auf eine Schwingungsmode auch mehrere (n) Freiheitsgrade entfallen, man spricht dann von n -facher Entartung. Ein Beispiel dafür ist bei dreiatomigen linearen Molekülen die Knickschwingung, weil es sie in zwei Ebenen geben kann. Aufgrund der Symmetrie gibt es dann jeden Übergang doppelt. Da die entarteten Übergänge jedoch häufig wegen Trägheitseffekten nicht exakt gleiche Energien haben, kommt es zu geringen Unterschieden in der Position der Linien.

2.2.5. Linienform

Die Form der Emissions- oder Absorptionssignatur eines einzelnen Übergangs entspricht aus mehreren Gründen nicht genau einer Deltafunktion, sondern weist eine gewisse Breite in ihrer Verteilung im Bezug auf die Wellenzahl auf. Zwar sind die Energien der einzelnen umgesetzten Photonen diskret, die Verteilung der Energien der Photonen schwankt jedoch um den theoretischen Wert des Übergangs. Dies kann dann mit einer spektralen Häufigkeitsverteilung beschrieben werden. Dafür hat sich der Begriff der *Linienform* eingebürgert.

Nach der Heisenberg'schen Unschärferelation ist das Produkt aus der Unsicherheit der umgesetzten Energie und der Lebensdauer des Zustandes konstant. Für langlebige Zustände ergeben sich daher nur geringe Unsicherheiten in der Übergangsenergie. Dadurch wird eine sehr geringe Verbreiterung der Linien verursacht. Die dabei entstehende Form der Linien wird als *natürliche Linienform* bezeichnet. Durch Stoßprozesse werden die Lebensdauern verkürzt. Dadurch steigt die Unsicher-

heit der Energien der Übergänge. Bei Stößen zwischen Molekülen desselben Gases wird die dabei entstehende Verbreiterung als *Selbstverbreiterung* bezeichnet. Bei der *Fremdverbreiterung* handelt es sich dagegen um Stöße des Moleküls mit Molekülen anderer Gase. Sie tritt beispielsweise bei Spurenstoffen in der Atmosphäre auf. Weil die durch Stoßprozesse entstehende Verbreiterung druckabhängig ist, wird sie auch als *Druckverbreiterung* bezeichnet. Die Druckverbreiterung kann mittels einer Lorentzfunktion beschrieben werden. Die *Dopplerverbreiterung* wird durch Dopplerverschiebungen der Wellenzahlen verursacht, welche von den bewegten Molekülen absorbiert oder emittiert werden. Sie ist von der Molekülgeschwindigkeit und damit von der Temperatur abhängig.

Mit der *Voigt-Funktion* kann die Linienform unter Berücksichtigung dieser überlagerten Verbreiterungen beschrieben werden:

$$g(\nu - \nu_0) = \frac{\alpha_L}{\pi^{\frac{3}{2}} \alpha_D} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left(-\left(\frac{\nu - \nu'}{\alpha_D}\right)^2\right)}{(\nu' - \nu_0)^2 + \alpha_L^2} d\nu' \quad (2.4)$$

Dabei ist ν die Wellenzahl, ν_0 die Wellenzahl des Übergangs, α_L der Verbreiterungskoeffizient der Lorentzfunktion und α_D der Doppler-Verbreiterungskoeffizient.

Übergänge, deren Energien sehr nahe beieinander sind, unterliegen aufgrund von Stoßprozessen dem *Line-Mixing*. Dabei wechseln die beteiligten Moleküle ihre Zustände, ohne dass es zu einer Wechselwirkung mit Strahlung kommt. Daher sind diese Prozesse im Spektrum auch nicht zu sehen. Die daraus resultierende Linie kann also nicht vollständig als die Summe der Linien der beiden Übergänge beschrieben werden.

2.2.6. Spektroskopiedatenbanken

Um die Übergangsenergien exakt zu berechnen, reichen die hier vorgestellten vereinfachten Modelle nicht aus, weil die Oszillationen nicht harmonisch und die Rotoren nicht starr sind sowie sich die angeregten Zustände gegenseitig beeinflussen. So kommt es zum Beispiel zu Resonanzen zwischen verschiedenen Schwingungsmoden, die näherungsweise die selbe Energie haben (z. B. von Clarmann, 2003). Dabei überträgt sich Energie zwischen den Banden, so dass beispielsweise statt zweier Banden mit stark unterschiedlichen Intensitäten dann zwei Banden zu beobachten ist, deren Intensitäten sich nur wenig voneinander unterscheiden.

Aus diesen Gründen müssen die Bewegungsgleichungen der Atome in numerischen Modellen beschrieben werden. Dabei wird meist die *Born-Oppenheimer-Approximation* verwendet. Sie postuliert, dass man die Atomkerne und die Elektronen in den Kernhüllen getrennt behandeln kann. Dennoch gelang es erst in neuerer Zeit, die

einfacheren Übergänge einfacherer Moleküle in einer den Experimenten ebenbürtiger Genauigkeit zu ermitteln. Daher werden die Liniendaten meist experimentell bestimmt und in Spektroskopiedatenbanken gesammelt. Zu diesen Daten gehören die Position der Linien, ihre Intensität, ihre Verbreiterungskoeffizienten, den Temperaturabhängigkeiten sowie Angaben zur Genauigkeit. Mit ihrer Hilfe lassen sich dann mit den in Kap. 2.2.5 beschriebenen Methoden die Linien rekonstruieren.

2.3. Strahlungsübertragungsgleichung

Die *Strahlungsübertragungsgleichung* erlaubt es zu berechnen, wie sich die Strahlung beim Zurücklegen eines bestimmten Weges durch Materie verhält. Sie ist damit ein wesentlicher Bestandteil jeder Fernerkundungsmessung auf elektromagnetischer Basis. Sie geht auf Chandrasekhar (1960) zurück. Ihre Ableitung soll hier kurz erklärt werden. Die folgenden Ausführungen finden sich bei Liou (1980).

Die von der Wellenzahl ν abhängige Änderung der Strahldichte dI über den Weg ds besteht aus einem Absorptionsteil, der proportional zur Strahldichte I ist, einem ebenfalls zur I proportionalen Streuteil und einer Quellfunktion j , die sich ihrerseits aus einem Emissions- und einem Streuteil zusammensetzt. Damit sieht die Gleichung für die Änderung der Strahldichte längs eines Wegabschnitts ds folgendermaßen aus:

$$dI(\nu) = [-\sigma_{ext}(\nu)I(\nu) + j] ds \quad (2.5)$$

Der Volumenextinktionskoeffizient $\sigma_{ext}(\nu)$ (umfasst Streuung und Absorption) ist proportional zur Dichte der strahlenden Atmosphäre ρ und zum Massenextinktionskoeffizient $k_{ext}(\nu)$: $\sigma_{ext}(\nu) = k_{ext}(\nu)\rho$. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich in erster Linie mit Messungen im Infraroten. Dort kann die Streuung an Gasen vernachlässigt werden. Dann entspricht der Massenextinktionskoeffizient dem Massenabsorptionskoeffizient $k(\nu)$.

Das Planck'schen Strahlungsgesetz gibt die Emission B eines Schwarzkörpers im thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur T , sowie der Wellenzahl an:

$$B(\nu, T) = \frac{2hc^2\nu^3}{\exp \frac{hc\nu}{k_B T} - 1} \quad (2.6)$$

mit dem Planck'sche Wirkungsquantum h , der Lichtgeschwindigkeit c und der Boltzmannkonstante k_B . Entfällt der Streuteil, lässt sich mit ihrer Hilfe die Quellfunktion j in Gl. 2.5 beschreiben:

$$j = k(\nu)\rho B(\nu, T) \quad (2.7)$$

Damit lässt sich Gl. 2.5 zur *Schwarzschildgleichung* umschreiben:

$$\frac{1}{k(\nu, s)\rho(s)} \frac{dI(\nu)}{ds} = -I(\nu) + B(\nu, T(s)) \quad (2.8)$$

Zwischen zwei Punkten s_a und s_b lässt sich die optischen Dicke $\tau(\nu, s_a, s_b)$ definieren:

$$\tau(\nu, s_a, s_b) = \int_{s_a}^{s_b} k(\nu, s')\rho(s')ds' \quad (2.9)$$

Die Transmission $\vartheta(\nu, s_a, s_b)$ definiert sich als:

$$\vartheta(\nu, s_a, s_b) = e^{-\tau(\nu, s_a, s_b)} \quad (2.10)$$

Damit kann die Schwarzschildgleichung zur Strahlungsübertragungsgleichung integriert werden:

$$I(\nu, s_1) = I(\nu, s_0)\vartheta(\nu, s_0, s_1) + \int_{s_0}^{s_1} B(\nu, T(s))\vartheta(\nu, s, s_1)k(\nu, s)\rho(s)ds \quad (2.11)$$

Sie gibt die Strahlung am Punkt s_1 an, wenn $I(\nu, s_0)$ die Strahlung am Punkt s_0 ist.

Die Strahlungsübertragungsgleichung kann nicht ohne weiteres analytisch berechnet werden. Dies liegt daran, dass der atmosphärische Zustand eine räumliche Verteilung der Größen T , ρ und k ist, der sich in der Regel nicht durch einfache analytische Funktionen beschreiben lässt. Daher wird die Strahlungsübertragungsgleichung für wissenschaftliche Anwendungen in numerischen Modellen diskretisiert. Solche Modelle werden auch *Strahlungsübertragungsmodelle* genannt. Neben der Berechnung des Spektrums ist es auch ihre Aufgabe, die Ableitung der Spektren nach den Spurenstoffkonzentrationen beziehungsweise nach der Temperatur (*Jacobimatrix*) zur Verfügung zu stellen.

Soll die Strahlungsübertragungsgleichung dazu genutzt werden, ein Spektrum eines atmosphärischen Zustandes mit einem von einem Fourier-Transformationspektrometer gemessenen Spektrum zu vergleichen, so muss auch berücksichtigt werden, dass ein Instrument die Linien des Spektrums aufgrund der endlichen Ausdehnung des gemessenen Interferogramms nicht korrekt beschreibt. Die *Apparaturfunktion* (engl. Instrumental Line Shape, ILS) gibt an, wie die gemessenen Linien eines Spektrums vom Instrument wiedergegeben werden können. Eine infinitesimal dünne Linie wird wegen der durch den maximalen Gangunterschied, den ein Instrument erzeugen kann, von diesem Instrument als eine $\frac{\sin x}{x}$ -Funktion dargestellt. Durch Faltung des realen (modellierten) Spektrums mit der ILS kann das Spektrum erzeugt werden, wie es vom Instrument gemessen wird. Weil ein Instrument auch eine Blende hat, die nicht infinitesimal klein ist, weicht die tatsächliche ILS von der oben genannten Form ab. Die ILS eines realen Instrumentes muss deshalb experimentell bestimmt werden.

2.4. Inversionstheorie

Bei der Fernerkundung wird in der Regel an einem Detektor gemessen, welche Strahlung nach dem Zurücklegen eines bestimmten Weges zwischen zwei Punkten s_0 und s_1 (also an eben diesem Detektor) ankommt. Mittels der Strahlungsübertragungsgleichung (Gl. 2.11), beziehungsweise einer adäquaten Diskretisierung derselben, lässt sich genau dies vorhersagen, vorausgesetzt der Zustand der Atmosphäre in Form von T , ρ und k ist über den kompletten Sehstrahl bekannt. Um aber das umgekehrte Problem zu lösen und von den Messungen auf den atmosphärischen Zustand zu schließen, muss man die Strahlungsübertragungsgleichung invertieren. Dies ist aufgrund ihrer Komplexität aber nicht analytisch möglich, weshalb man einen iterativen Ansatz verfolgen muss (Rodgers, 1976). An dieser Stelle wird die Methode der Inversion kurz erklärt. Die folgenden Ausführungen orientieren sich überwiegend an von Clarmann (2003). Die Anwendung der Inversionstheorie wird auch häufig als *Retrieval* (engl. für Rückgewinnung) bezeichnet.

Die Messungen seien durch den m -dimensionalen Vektor \vec{y} gegeben und die Unsicherheit der Messungen durch den ebenfalls m -dimensionalen Vektor $\vec{\epsilon}_y$. Der gesuchte Zustand sei durch den n -dimensionalen Vektor \vec{x} und die vektorwertige Funktion, die den Zustand auf die Messung abbildet, durch \vec{f} gegeben. Dabei ist der Funktionswert von \vec{f} ein m -dimensionaler Vektor.

$$\vec{y} = \vec{f}(\vec{x}) + \vec{\epsilon}_y \quad (2.12)$$

Für \vec{f} wird auch der Begriff Vorwärtsmodell verwendet. Bei dem hier betrachteten Problem ist \vec{x} der Zustand der Atmosphäre, \vec{y} die am Detektor gemessene Strahlung und \vec{f} die Strahlungsübertragungsgleichung. Das Vorgehen ist aber hier allgemein geschildert, da es auch auf andere Probleme angewandt werden kann.

Um Gl. 2.12 invertieren zu können, wird linear um einen Zustand \vec{x}_0 entwickelt. Dazu wird die Jacobimatrix $\mathbf{K} = \left. \frac{\partial \vec{f}}{\partial \vec{x}} \right|_{\vec{x}_0}$ benötigt. Es ergibt sich:

$$\vec{f}(\vec{x}) \approx \vec{f}(\vec{x}_0) + \mathbf{K}(\vec{x} - \vec{x}_0) \quad (2.13)$$

Der Zustand \vec{x}_0 heißt *Initial Guess* (engl. für ersten Schätzwert) und ist der Zustand, der ohne weitere Kenntnis der Situation am plausibelsten scheint, also beispielsweise ein klimatologisches Mittel. Im linearen Fall ist das Ergebnis aber vom Initial Guess unabhängig.

Vorausgesetzt das Problem ist überdeterminiert ($m > n$), kann die Methode der kleinsten Quadrate angewandt werden. Dabei werden die Messungen noch mit der Inversen ihrer Fehlerkovarianzmatrix \mathbf{S}_y gewichtet. Die Kostenfunktion χ^2 ist dann

durch folgende Gleichung gegeben:

$$\chi^2 = \left(\vec{y} - (\vec{f}(\vec{x}_0) + \mathbf{K} \cdot (\vec{x} - \vec{x}_0)) \right)^T \mathbf{S}_y^{-1} \left(\vec{y} - (\vec{f}(\vec{x}_0) + \mathbf{K} \cdot (\vec{x} - \vec{x}_0)) \right) \quad (2.14)$$

Zur Minimierung von χ^2 setzt man $\frac{d\chi^2}{d\vec{x}}$ Null und erhält durch Umformung die optimale Schätzung für \vec{x} :

$$\vec{x} = \vec{x}_0 + (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} (\vec{y} - \vec{f}(\vec{x}_0)) \quad (2.15)$$

Da sich das Problem im allgemeinen nicht hinreichend linear verhält, muss Gl. 2.15 in einem iterativen Verfahren mehrmals hintereinander gelöst werden. Dabei wird das Ergebnis des ersten Schritts als Schätzwert \vec{x}_0 für die nächste Iteration verwendet. Die Gleichung für die $i + 1$ -ten Iteration ist dann folgendermaßen:

$$\vec{x}_{i+1} = \vec{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i)^{-1} \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} (\vec{y} - \vec{f}(\vec{x}_i)) \quad (2.16)$$

Gleichung 2.16 wird dann solange gelöst, bis die gewünschte Genauigkeit erreicht ist.

Levenberg (1944) und Marquardt (1963) schlagen zusätzlich noch einen *Dämpfungsterm* $\lambda \mathbf{E}$ mit dem Dämpfungsparameter λ und der Einheitsmatrix \mathbf{E} vor. Dies stellt sicher, dass das Verfahren den linearen Bereich nicht verlässt:

$$\vec{x}_{i+1} = \vec{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i + \lambda \mathbf{E})^{-1} \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} (\vec{y} - \vec{f}(\vec{x}_i)) \quad (2.17)$$

Zwar ist das Inversionsproblem meist formal überdeterminiert, jedoch sind die bestimmenden Gleichungen in Gl. 2.17 oft linear abhängig. Es ist dann insgesamt doch zu wenig Information vorhanden, um das Problem zu lösen. Dann wird die Matrix $\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i + \lambda \mathbf{E}$ singulär und kann nicht invertiert werden. Daher werden Nebenbedingungen eingeführt, die diese Matrix regulär machen und daher *Regularisierung* genannt werden. Für diese Nebenbedingungen muss aber auf *a priori* Information zurück gegriffen werden. Die abgeleiteten Zustände sind dann nicht mehr allein von den Messungen (und der hinreichenden Beschreibung des Vorwärtsmodells \vec{f}) abhängig, sondern auch von dem *a priori* Wissen. Eine lineare Nebenbedingung lässt sich folgendermaßen formulieren:

$$\mathbf{B}(\vec{x} - \vec{x}_a) = \vec{r} \quad (2.18)$$

Hierbei wird die Differenz zwischen dem Zustandsvektor und einem *a priori* Zustand \vec{x}_a durch die Regularisierungsmatrix \mathbf{B} transformiert und dafür ein bestimmtes Ergebnis \vec{r} gefordert. Da die Differenz zwischen Zustand und *a priori* möglichst klein

sein sollte, wird \vec{r} meist gleich Null gesetzt. Gleichung 2.18 lässt sich nach Null auflösen und dann quadriert zur Kostenfunktion χ^2 (Gl. 2.14) addieren:

$$\chi^2 = \left(\vec{y} - (\vec{f}(\vec{x}_0) + \mathbf{K} \cdot (\vec{x} - \vec{x}_0)) \right)^T \mathbf{S}_y^{-1} \left(\vec{y} - (\vec{f}(\vec{x}_0) + \mathbf{K} \cdot (\vec{x} - \vec{x}_0)) \right) + \gamma \left(\mathbf{B}(\vec{x} - \vec{x}_a) \right)^2 \quad (2.19)$$

Hierbei ist γ ein Parameter, der den Grad der Regularisierung regelt. Je größer γ , desto höher ist das Gewicht des *a priori* Wissens im Vergleich zu den Messungen. Damit folgt dann die Gleichung für die Berechnung des nächsten Iterationsschrittes:

$$\vec{x}_{i+1} = \vec{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i + \lambda \mathbf{E} + \gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} \left(\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} (\vec{y} - \vec{f}(\vec{x}_i)) - \gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B}(\vec{x}_i - \vec{x}_a) \right) \quad (2.20)$$

Die Regularisierungsmatrix \mathbf{B} kann verschiedene Formen annehmen. Die einfachste Form ist die, dass lediglich die Diagonalelemente besetzt sind. In diesem Fall werden die einzelnen Elemente von \vec{x} einfach in Richtung der entsprechenden Elemente des *a priori* Vektors gezwungen. Durch unterschiedliche Zahlenwerte in den verschiedenen Diagonalelementen kann eine variablenabhängige Regularisierung erreicht werden (z. B. eine Höhenabhängigkeit). Es lassen sich aber prinzipiell beliebige Querabhängigkeiten definieren, indem man die nicht-diagonalen Elemente besetzt. Es ist also festzuhalten, dass neben dem *a priori* Zustand \vec{x}_a selbst, auch die Regularisierungsmatrix \mathbf{B} sowie γ zum *a priori* Wissen in weiterem Sinne gehören, weil man darüber die Art und Stärke der Abhängigkeiten definiert. Der Regularisierungsterm $\gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B}$ in Gl. 2.20 wird oft zu \mathbf{R} abgekürzt.

Weitere Beispiele für Anwendungen der Inversionstheorie sind die Berechnung von bodennahen Quellen (\vec{x}) atmosphärischer Spurengase mithilfe von Messungen der Gaskonzentrationen in der Atmosphäre (\vec{y} ; in situ am Boden, per bodengestützter Fernerkundung oder von Satelliten aus) unter Verwendung atmosphärischer Transportmodelle (\vec{f}) (z. B. Bousquet et al., 2006) oder die Ableitung der stratosphärischen Transportfelder (\vec{x}) aus Zeitreihen von Feldern von Spurenstoffkonzentrationen (\vec{y}) mittels der Kontinuitätsgleichung (\vec{f}) (von Clarmann und Grabowski, 2016).

2.5. Methan

Methan ist das Molekül mit der Summenformel CH_4 . Dabei sind die vier Wasserstoffatome in einem Tetraeder um das Kohlenstoffatom angeordnet. Im ruhenden Zustand besitzt es kein Dipolmoment. Seine molare Masse beträgt $16,04 \text{ g mol}^{-1}$. Siedepunkt und Schmelzpunkt liegen bei 111 und 91 K, weshalb das Molekül auf der Erde praktisch nur im gasförmigen Zustand anzutreffen ist. Es ist allgemein als der Hauptbestandteil von Erdgas bekannt.

CH₄ hat insgesamt $3 * N = 15$ Freiheitsgrade. Davon fallen je drei auf die Translation und die Rotation. Also gibt es neun Schwingungsmoden. Aufgrund von Symmetrien besitzen jedoch einige Moden die gleichen Energiezustände. Es bleiben dann Schwingungsmoden mit vier verschiedenen Energiezuständen: die ν_1 -Mode, bei der es zu einer symmetrischen Streckung der Wasserstoffatome um das Kohlenstoffatom kommt (2916 cm^{-1} , nicht entartet). Sowie die ν_2 , mit einer Biegung der Wasserstoffatome (1533 cm^{-1} , zweifach entartet). Bei diesen Moden entsteht auch während der Schwingung kein Dipolmoment. Ferner gibt es mit der ν_3 -Mode eine asymmetrische Streckung (3019 cm^{-1} , dreifach entartet), sowie die ν_4 -Mode, eine weitere Biegungsmode (1311 cm^{-1} , dreifach entartet). Da lediglich die ν_3 - und ν_4 -Moden im angeregten Zustand Dipolmomente aufweisen, sind sie die am häufigsten beobachtbaren Übergänge. Aufgrund von Trägheitskräften bei der Rotation bildet sich aber auch für die ν_1 - und ν_2 -Moden ein Dipolmoment, so dass sie dennoch auftreten, jedoch wesentlich schwächer sind.

Methan ist einerseits natürlicher Bestandteil der Atmosphäre und andererseits das nach CO₂ wichtigste anthropogene Treibhausgas (IPCC, 2007). Letzteres liegt daran, dass Teile seines Spektrums im atmosphärischen Fenster liegen. Methan kann also dort sehr viel Strahlung absorbieren. Seit der Industrialisierung (etwa 1750) bis in neuere Zeit hat sich sein Volumenmischungsverhältnis etwa um den Faktor 2,5 erhöht (Etheridge et al., 1998). Der direkte Beitrag von Methan zum *Radiative Forcing* (engl. für Strahlungsantrieb), also der Erhöhung des Energiebudgets der Erde durch Strahlung, als (hauptsächlich troposphärisches) Treibhausgas beträgt $0,48 \text{ W m}^{-2}$ (Myhre et al., 2013). Dabei wurde die CH₄-Erhöhung zwischen 1750 und 2011 zu Grunde gelegt. In der Troposphäre trägt die Reaktion von CH₄ mit OH dazu bei, dass der katalytische Abbau von O₃ durch OH gemindert wird. Weil dadurch mehr O₃ in der Troposphäre verbleibt, führt troposphärisches CH₄ zu einer indirekten Erhöhung des Radiative Forcing. In der Stratosphäre wird über chemische Reaktionen CH₄ abgebaut und dabei Wasserdampf erzeugt, was ebenfalls einen indirekten Beitrag zum Radiative Forcing leistet. Diese indirekten Beiträge liegen bei $0,2 \text{ W m}^{-2}$ (Hansen und Sato, 2001). Der Beitrag von CH₄ zum gesamten emissionsbedingten Radiative Forcing liegt bei 30 % (Shindell et al., 2005). In neueren Publikationen wird sogar ein noch höheres Radiative Forcing von insgesamt $0,97 \text{ W m}^{-2}$ für die Summe aus direktem und indirekten Anteil angegeben (IPCC, 2013).

Grundsätzlich entsteht Methan entweder bei anaeroben Zersetzungsprozessen oder Schwelbränden, oder es wird bereits existierendes CH₄ in die Atmosphäre freigesetzt. Natürliche Quellen für atmosphärisches Methan sind Feuchtgebiete wie tropische Regenwälder oder Permafrostböden in der Tauphase, das Tauen von Methanhydraten im Bereich der Kontinentalschelfe, außerdem Termiten sowie natürlich vorkommende Wiederkäuer. Anthropogene Quellen sind feuchter Ackerbau (hauptsächlich Rei-

sanbau), der Bergbau, und der Abbau fossiler Brennstoffe sowie ihr Transport und Verarbeitung. Die Zucht von Wiederkäuern und die Verbrennung von Biomasse sind weitere anthropogene Quellen atmosphärischen Methans. Auch auf Mülldeponien entsteht bei Zerfallsprozessen CH_4 . Die Variabilität in den Quellen entsteht hauptsächlich durch Bioverbrennungen und die natürliche Feuchtgebiete (z. B. Bader et al., 2017). Ausführlichere Informationen zu den Quellen finden sich bei O'Connor et al. (2010); Dlugokencky et al. (2011) und Kirschke et al. (2013).

Zwar wird Methan auch im Boden und im Ozean durch bestimmte Bakterien zersetzt, jedoch spielen diese Prozesse keine Rolle in der Atmosphäre. Das atmosphärische Methan wird vorwiegend durch chemische Reaktionen mit anderen Gasen abgebaut. Dabei spielt die Reaktion mit OH die Hauptrolle; etwa 90 % des CH_4 wird so abgebaut (Kirschke et al., 2013). Bei dieser Reaktion entsteht als Endprodukt Wasser. Obwohl die Hauptsenke von CH_4 in der Troposphäre ist, spielt diese Reaktion auch in der Stratosphäre eine große Rolle. Sie ist dort die Hauptquelle für Wasserdampf. Außerdem spielen noch die Reaktion von CH_4 mit angeregtem atomarem Sauerstoff sowie die mit atomarem Chlor eine nennenswerte Rolle. Letztere ist die Hauptsenke für atomares Chlor (Bader et al., 2017). Auch die Photodissoziation baut in der Stratosphäre (und darüber) CH_4 ab.

Die Lebensdauer τ eines Gases ist als Quotient aus gesamter atmosphärischer Masse des Gases und seinen Senken definiert. Bei CH_4 beträgt die Lebensdauer in etwa neun Jahre. Stevenson et al. (2006) geben 8-9 a an, O'Connor et al. (2010) 8,4 a und bei IPCC (2013) findet sich 9,1 a. Die stratosphärische Lebensdauer von CH_4 wird oft als Quotient zwischen gesamter atmosphärischer Masse und den stratosphärischen Senken definiert. Diese Lebensdauer ist mit größeren Unsicherheiten behaftet. Es finden sich Werte von 93 a (Volk et al., 1997) und 195 a (Brown et al., 2013).

Die Rückkopplung zwischen Methan und der Temperatur an der Erdoberfläche ist positiv. Durch die globale Erwärmung, zu der das anthropogen eingetragene CH_4 beiträgt, tauen mehr Permafrostböden, in denen dann wieder mehr Methan freigesetzt wird. Vermutlich gibt es auch eine positive Rückkopplung aufgrund der Biomassebrände. Sie treten bei höheren Temperaturen häufiger auf und können dann mehr CH_4 freisetzen.

Eine Verhinderung von CH_4 -Emissionen kann aus zwei Gründen einen effektiven Beitrag dazu leisten, die globale Erwärmung einzudämmen. Das hohe Radiative Forcing von Methan macht es zu einem sehr wirksamen Treibhausgas, dementsprechend ist auch eine Reduktion der Emissionen sehr wirksam. Außerdem führt eine signifikante Reduktion der Emissionen aufgrund der relativ geringen Lebensdauer zu einem schnellen Abfall des atmosphärischen Methans (Shindell et al., 2012). Dann ist

auch das vormals für den CH_4 -Abbau benötigte OH frei, um weitere Treibhausgase abzubauen.

Der Anstieg von CH_4 in der Troposphäre ist in den letzten 30 a gut durch bodennahe in-situ Messungen dokumentiert (z. B. Dlugokencky et al., 2011, 2015). Bis etwa 1991 herrschte ein gleichmäßiger Anstieg, der ab etwa 1992 etwas flacher verlief. Dieser Knick ist wohl teilweise durch den Zusammenbruch der Industrie in der ehemaligen Sowjetunion sowie den Pinatubo-Vulkanausbruch (Erhöhung der globalen Albedo und damit verringerte Temperaturen sowie niedrigere Emissionen der nördlichen Feuchtgebiete, Dlugokencky et al. 1996) verursacht. Zwischen 2000 und etwa 2006 gab es ein Plateau, in dem es keine nennenswerte Zunahme des CH_4 Vorkommen gab (Dlugokencky et al., 2003, 2009).

Ab 2007 kam es erneut zu einem Anstieg (Rigby et al., 2008; Dlugokencky et al., 2009), welcher bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt anhält. Kirschke et al. (2013) führen das Plateau in der CH_4 Konzentration auf eine Reduktion oder Stagnation der Emissionen durch die Verarbeitung und Verbrennung fossiler Brennstoffe zurück. Das Wiedererstarke seit 2007 schreiben sie höheren Emissionen in Feuchtgebieten sowie einem erneuten Erstarke der Emissionen durch die fossilen Brennstoffe zu. Die erneute CH_4 -Zunahme ist Gegenstand zahlreicher Studien, die teilweise zu unterschiedlichen Erklärungen gelangen. So unterstützen Franco et al. (2016) die Hypothese von den erhöhten CH_4 -Quellen aufgrund einer Zunahme des Abbaus und der Verarbeitung fossiler Brennstoffe. Die Arbeit von Schaefer et al. (2016) findet dagegen die Landwirtschaft und andere biologische Quellen im Zusammenhang mit dem Klimawandel als Ursache für den Anstieg. Rigby et al. (2017) stellten fest, dass die Lebensdauer (und damit der Abbau durch OH) von CH_4 nicht so konstant ist wie oft angenommen wird. Die Studie legt nahe, dass sich die abrupten Änderungen der bodennahen Methankonzentration auch ohne ähnlich abrupte Veränderungen in den Emissionen erklären lassen. Letztlich ist diese Frage nach der Ursache für den Verlauf der CH_4 Konzentration am Boden noch nicht abschließend geklärt.

2.6. Distickstoffmonoxid

Distickstoffmonoxid ist ein Molekül mit der chemischen Summenformel N_2O . Schmelz- und Siedepunkt liegen bei 189 und 191 K, weshalb es auf der Erde nur im gasförmigen Aggregatzustand auftritt. Seine molare Masse ist $44,01 \text{ g mol}^{-1}$. Es wird umgangssprachlich auch als Lachgas bezeichnet.

N_2O ist ein asymmetrisches lineares Molekül. Seine $3N = 9$ Freiheitsgrade verteilen sich auf drei für die Translation, zwei auf die Rotation und vier auf die

Schwingungen. Bei den Schwingungen gibt es die symmetrische Streckschwingung (ν_1 , 1298,3 cm^{-1}), die zweifach entartete Knickschwingung (ν_2 , 596,3 cm^{-1}) sowie die asymmetrische Streckschwingung (ν_3 , 2282,2 cm^{-1}). Da N_2O auch im ruhendem Zustand ein Dipolmoment besitzt, sind alle Vibrationsmoden strahlungswirksam. Allerdings weist nur die Knickschwingung auch ein Dipolmoment orthogonal zur Molekularachse auf. Deshalb hat nur diese Mode einen Q-Zweig.

N_2O ist ein natürlich in der Atmosphäre vorkommendes Treibhausgas. Vor Einsetzen der Industrialisierung betrug sein Volumenmischungsverhältnis 265-270 ppbv (Flückiger et al., 2002). Seitdem ist es etwa um 20 % angestiegen. N_2O nahm seit den 1970er Jahren relativ stetig um 0,75 ppbv a^{-1} zu (IPCC, 2013). Sein Radiative Forcing ist das drittgrößte nach CO_2 und CH_4 (Elkins und Dutton, 2009) und beträgt etwa 0,16 W m^{-2} (IPCC, 2007).

Quellen für N_2O sind biologische Prozesse in der Erde sowie in den Oberflächen von Gewässern. Besonders in tropischen Regenwäldern finden sich große Teile der N_2O -Quellen (Melillo et al., 2001). Diese Prozesse im Boden sind sowohl von der Temperatur als auch von der Bodenfeuchte abhängig (Griggs und Noguer, 2002). Etwa 20 % der globalen Quellen kommen durch Prozesse in Gewässern zustande (Kroeze et al., 2005). Anthropogene Quellen sind die Düngung von Ackerböden, die industrielle Produktionen (z. B. von Nylon) und der Ausstoß von mit fossilen Brennstoffen betriebenen Kraftfahrzeugen sowie von Kohlekraftwerken. Während sogenannter Solarer-Protonen-Ereignisse (erhöhter Protonen Ausstoß durch die Sonne) kann es auch in der Atmosphäre zur Bildung von N_2O kommen, wie Funke et al. (2008) in der oberen Stratosphäre und unteren Mesosphäre beobachteten.

Die wesentliche Senke von N_2O ist die Photolyse in der Stratosphäre (90 %). Sie ist auch gleichzeitig die wichtigste stratosphärische Quelle für die Gase NO und NO_2 . Außerdem trägt noch die Reaktion mit atomarem Sauerstoff zum Abbau von N_2O bei. In der Troposphäre hat N_2O keine Senken. Daher ist seine atmosphärische Lebensdauer mit seiner stratosphärischen Lebensdauer identisch. Volk et al. (1997) fanden 122 a, während neuere Forschungen 131 a angeben (IPCC, 2013). Seit 1978 liegen kontinuierliche Messungen am Boden vor, die einen recht gleichmäßigen Anstieg des troposphärischen N_2O -Volumenmischungsverhältnisses um 0,25 bis 0,31 % dokumentieren (Prinn et al., 2000).

3. Messungen und Auswerte-Prozessor

3.1. MIPAS-ENVISAT

Das Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS, Fischer und Oelhaf (1996); Fischer et al. (2008)) war ein Fourier-Transformations-Spektrometer auf dem Environmental Satellite (ENVISAT) der Europäischen Weltraumorganisation (ESA), das Strahlung im Infraroten maß. Der Satellit hatte eine nahezu polumlaufernde Umlaufbahn. Somit erreichte MIPAS eine nahezu vollständige räumliche Abdeckung der Erde.

MIPAS maß die von der Atmosphäre emittierte Strahlung in Horizontsondierung. Es wurden also die Strahlung in verschiedenen Elevationswinkeln aufgenommen. Das Instrument schaute dabei durch die Atmosphäre hindurch. Die Blickrichtung war nach hinten relativ zur Umlaufbahn. Eine schematische Darstellung der MIPAS-Messgeometrie ist in Abb. 3.1 zu sehen. Dort sind beispielhaft die Sehstrahlen dreier Blickrichtungen gezeigt. Jede Blickrichtung sieht die entlang eines Sehstrahls emittierte Strahlung, abzüglich dessen, was im weiteren Verlauf des Sehstrahls absorbiert wird. Der Hintergrund (oder „Beginn“) des Sehstrahls ist der Weltraum. Genau genommen folgt der Sehstrahl keiner Geraden, sondern ist wegen des vertikalen Dichtegradienten in der Atmosphäre und der daraus resultierenden Brechung gekrümmt. Die Höhe des tiefsten Punkts des Sehstrahls wird mit dem Begriff *Tangentenhöhe* bezeichnet. Der dortige atmosphärische Zustand prägt die am Instrument gemessene Strahlung in besonderem Maße. Einerseits weil der Sehstrahl länger in diesem Höhenbereich verläuft als in höheren Schichten. Andererseits auch weil dort die Dichte am größten ist. Letzteres gilt insbesondere für Schichten, bei denen die darüber liegenden Teile der Atmosphäre optisch dünn sind. Im Falle großer optischer Dicke der Atmosphäre längs des Sehstrahls (große Dichte des beteiligten Gases oder große Linien- oder Bandenintensitäten im betrachteten Spektralintervall) spielen auch die Absorption und Emission in höheren Schichten eine nicht unerhebliche Rolle. Befinden sich Wolken im Sehstrahl, dann überdeckt deren kontinuierliche Emissivität das

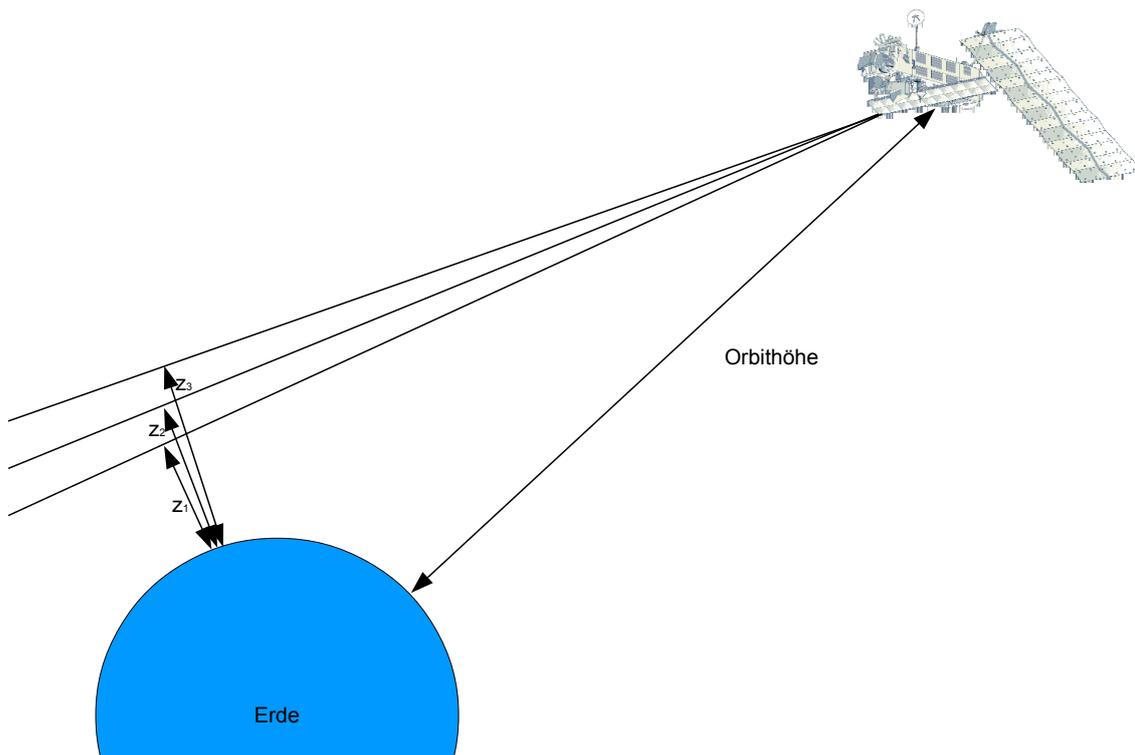


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Geometrie der Horizontsondierung bei MIPAS. Oben rechts ist der Satellit mit dem Instrument. Die Geraden, die am Instrument zusammenlaufen, symbolisieren die Sehstrahlen. Weiter sind die Orbithöhe und die Tangentenhöhen z_i der Sehstrahlen eingezeichnet. Quelle der ENVISAT Darstellung: ESA.

spektral aufgelöste Signal der Gase in der Regel so, dass keine Auswertung dieser Sehstrahlen mehr möglich ist.

Für jede Blickrichtung wurde ein Interferogramm aufgenommen, aus dem dann im Rahmen der Level-1-Prozessierung durch eine Fouriertransformation ein Spektrum abgeleitet wird. Die Aufnahme des Interferogramms erfolgte mittels Strahlteiler und zweier beweglicher Spiegel wodurch dann ein variabler optischer Gangunterschied erzeugt wurde. Die Strahlenbündel mit Gangunterschied wurden wieder zusammengeführt und trafen dann auf mehrere Detektoren, die auf unterschiedliche Spektralbereiche optimiert sind. Eine Skizze des Interferometers ist in Abb. 3.2 gezeigt. Diese Detektoren waren zu Kanälen zusammen geschaltet. Eine Übersicht dieser Kanäle mit der Schaltung der Detektoren sowie ihrer spektralen Abdeckung ist in Tab. 3.1 gegeben.

MIPAS maß von Juni 2002 bis April 2012. Dabei kam es im März 2004 zu einem Ausfall des Instrumentes wegen eines Defekts des Interferometerschlittens. Dieser war daraufhin nicht mehr voll beweglich. Es gelang jedoch, das Instrument ab Janu-

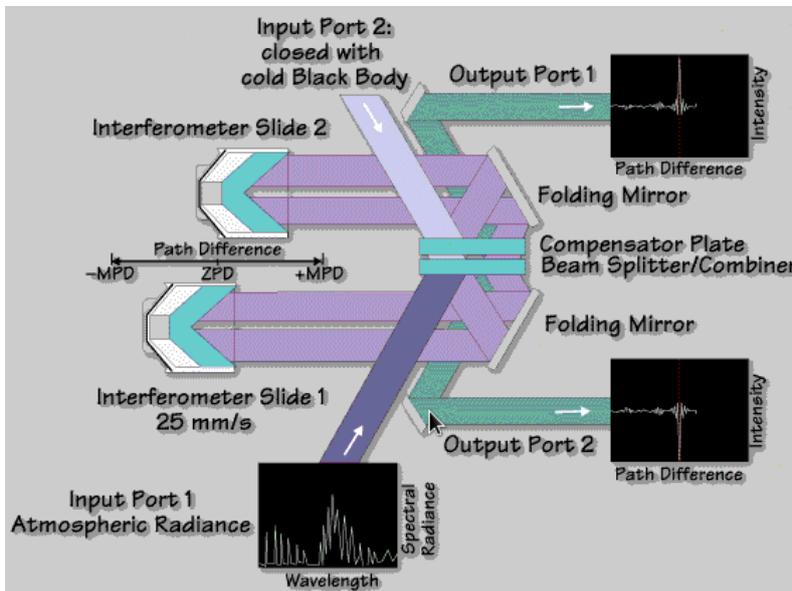


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers, wie es bei MIPAS umgesetzt ist. Die atmosphärische Strahlung trifft auf den Strahlteiler und wird dann auf die beiden beweglichen Spiegel umgelenkt. Danach werden die beiden Komponenten wieder am Strahlteiler zusammengeführt. Die überlagerten Strahlenbündel treffen dann auf die beiden Detektorenfelder. Quelle: ESA.

Tabelle 3.1.: Übersicht über die Kanäle von MIPAS. Quelle: ESA

Kanal	Detektoren	Spektrale Abdeckung	
		Wellenzahl in cm^{-1}	Wellenlänge in μm
A	A1 und A2	685 - 970	10,3 - 14,6
AB	B1	1020 - 1170	8,5 - 9,8
B	B2	1215 - 1500	6,7 - 8,2
C	C1 und C2	1570 - 1750	5,7 - 6,4
D	D1 und D2	1820 - 2410	4,1 - 5,4

ar 2005 wieder mit einem verringerten maximalen optischen Gangunterschied von 8 cm anstelle von vormals 20 cm in Betrieb zu nehmen. Dies führte dann zu einer reduzierten spektralen Auflösung von 0.0625 cm^{-1} anstelle von 0.025 cm^{-1} . Die erste Messperiode wird daher Full Resolution (FR, engl. für volle Auflösung), die zweite Messperiode Reduced Resolution (RR, engl. für reduzierte Auflösung) genannt. Diese Bezeichnungen beziehen sich auf die spektrale Auflösung. Da sich durch den kürzeren maximalen Gangunterschied auch die Zeit verringerte, in der ein Interferogramm gemessen wurde, konnte für die RR-Periode die Anzahl an im Nominalmodus aufgenommenen Sehstrahlen pro Profil von 17 (während der FR-Periode) auf 27 erhöht werden. Die Sequenz der verschiedenen Sehstrahlen wird auch als Limb-Scan bezeichnet. Für die RR-Periode wurde auch die Anzahl der Limb-Scans pro Orbit von etwa 71 auf ungefähr 96 erhöht. Somit weisen die RR Messungen eine höhere räumliche Auflösung sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung auf. MIPAS wurde in verschiedenen Messmoden betrieben. Über 80 % der Profile wurden im sogenannten Nominalbetrieb gemessen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit Messungen, die in diesem Modus ermittelt wurden. Durch ein nicht näher bekanntes technisches Versagen kam die Kommunikation von ENVISAT zum Boden am 8. April 2012 zum Erliegen.

Die im Nominalmodus gemessenen Limb-Scans wiesen für die FR-Periode eine Abdeckung von 6 bis 68 km auf. Dabei waren die 17 Tangentenhöhen selbst konstant. Während der RR-Periode wurde zunächst nur die Anzahl der gemessenen Sehstrahlen erhöht, nach etwa einem Jahr wurde aber auch der Messmodus so angepasst, dass die Tangentenhöhen der Sehstrahlen zum Äquator hin zu nahmen. Dadurch wurde der Verlauf der Tropopausenhöhe mit der Breite berücksichtigt.

Die horizontale Auflösung von MIPAS ist durch den Abstand der einzelnen Limb-Sequenzen zueinander gegeben. Dieser Abstand entspricht der Distanz, die der Satellit während der Aufnahme eines Scans zurücklegt. Deshalb hängt die Auflösung von der Bahngeschwindigkeit des Satelliten sowie von der Dauer der Limbmessung ab. Bei der FR-Periode beträgt sie etwa 510 km, bei der RR-Periode 410 km.

Die Messungen repräsentieren jeweils einen horizontalen Bereich. Dies liegt zum einen daran, dass die Strahlung nicht in einem einzelnen Punkt, sondern über den gesamten Sehstrahl hinweg emittiert wird. Dadurch ist die Information horizontal verschmiert. Diese Verschmierung beträgt etwa 200 bis 400 km (von Clarmann et al., 2009a). Zum anderen wandert der Tangentenfusspunkt während der Limb-Sequenz. Einerseits weil der Satellit sich weiterbewegt, was zu einer horizontalen Verschiebung von etwa 410 km während der RR-Periode (510 km bei der FR-Periode) zwischen dem untersten und obersten Tangentenfusspunkt führt. Andererseits aber auch, weil sich bei einem (fiktiven) unbeweglichen Beobachter der Tangenten-

fusspunkt mit zunehmender Tangentenhöhe in Richtung des Beobachters verlagert (Dies ist in Abb. 3.1 erkennbar). Dies führt zu einer Verschiebung um etwa 190 km. Damit sich diese Effekte teilweise kompensieren, wird die Limb-Sequenz von oben nach unten durchgeführt. Infolgedessen beträgt die effektive Verschiebung zwischen dem untersten und dem obersten Tangentenfusspunkt etwa 220 km während der RR-Periode (320 km während der FR-Periode).

Die Wandlung der gemessenen Interferogramme (Level-0-Daten) in Spektren (Level 1b Daten) wird am Boden von der ESA betrieben. Bei dieser Prozessierung werden laufend Verbesserungen gemacht, etwa durch eine optimierte Anwendung der Kalibrierung. Daher stellt die ESA immer wieder neue Versionen derselben Messungen bereit. Die in dieser Arbeit verwendeten Spektren sind Version MIPAS/5.02-5.06.

3.2. Der Level-2-Prozessor

Um aus den von der ESA bereitgestellten MIPAS-Spektren Profile der Temperatur und den Spurenstoffkonzentrationen zur Verfügung stellen zu können, wurde am *Institut für Meteorologie und Klimaforschung - Atmosphärische Spurengase und Fernerkundung* in Gemeinschaft mit dem *Instituto de Astrofísica de Andalucía (CSIC)* ein Level-2-Prozessor entwickelt (von Clarmann et al., 2003). Dabei werden in dem iterativen Verfahren nach Rodgers (2000) (siehe Kap. 2.4) solange Strahlungsübertragungsrechnungen mit immer neuen Schätzungen für den tatsächlichen Zustand der Atmosphäre gemacht, bis die Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Spektren konvergieren.

Als Strahlungsübertragungsmodell dient der *Karlsruhe Optimized and Precise Radiative Transfer Algorithm* (KOPRA, Stiller, 2000). Dieses Modell berechnet die Strahlungsübertragung sowie die Jacobi-Matrizen nach der in Kap. 2.3 vorgestellten Methode. Zunächst wird der optische Weg durch die Atmosphäre bestimmt. Dieser folgt wegen der nach oben hin abnehmenden Dichte und der daraus resultierenden Änderungen des Brechungsindizes nicht einer Geraden, sondern ist gekrümmt. Wenn der optische Weg bekannt ist, kann die eigentliche Strahlungsübertragungsrechnung längs dieses Weges beginnen. Dabei wird die Atmosphäre in vertikale Schichten geteilt, damit die Berechnung des Integrals über eine numerische Summation erfolgen kann. Die Absorptionskoeffizienten werden dabei Linie für Linie berechnet, mithilfe experimentell bestimmter spektroskopischer Parameter, zum Beispiel aus der HITRAN Datenbank (z. B. Rothman et al., 2003). Für die Linienform bestehen verschiedene Möglichkeiten, in der Regel wird eine Voigt-Funktion eingesetzt. Die

Absorptionskoeffizienten aller Linien aller Gase werden dann einzeln für die spektralen Stützstellen addiert. Zwar ist KOPRA dazu in der Lage, auch Streuung zu berechnen, jedoch wird dies für MIPAS-Retrievals in der Regel nicht genutzt, da die Berechnungen numerisch aufwändig sind und der Anteil der Streuung im Infraroten vernachlässigbar ist sofern keine Wolken vorhanden sind. Da MIPAS einen endlichen Öffnungswinkel hat, entsprechen die gemessenen Spektren einem Integral über alle möglichen Sehstrahlen in diesem Winkel. Für die Simulation eines von MIPAS gemessenen Spektrums werden daher Spektren für mehrere Strahlen berechnet und diese anschließend mittels einer Gewichtungsfunktion summiert.

Um Rechenzeit zu sparen und um den Einfluss der Beiträge von unbekanntem Gasen im Spektrum gering zu halten, werden anstelle des kompletten von MIPAS gemessenen Spektralbereichs nur verhältnismäßig kleine Teile der Spektren zur Auswertung herangezogen (von Clarmann und Echle, 1998). Diese spektralen Bereiche werden im Folgenden als *Microwindows* (engl. für Mikro-Fenster) bezeichnet. Sie sind im allgemeinen von der Tangentenhöhe der Messungen abhängig. Ihre genaue Position ist jeweils Teil der Auswertestrategie.

Der MIPAS-IMK/IAA-Prozessor berechnet die Profile mittels eines globalen Fits (Carlotti, 1988), das heißt, alle Tangentenhöhen eines Scans werden benutzt um simultan das komplette Profil der jeweilige(n) Größe(n) zu ermitteln.

Die Auswertung der verschiedenen Zielgrößen erfolgt überwiegend sequentiell. Das bedeutet, zunächst wird eine Größe bestimmt. Diese kann dann bei der Bestimmung der nächsten Größe als bekannt vorausgesetzt werden. Sie wird in diesem Zusammenhang dann häufig als *Prefit* bezeichnet. Allerdings ist der Prozessor dazu in der Lage, mehrere Größen in einem Schritt simultan zu bestimmen. Die Auswertesequenz beginnt beim IMK/IAA-Prozessor mit der Bestimmung einer Verschiebung des Signals im Wellenzahlraum (Korrektur der Frequenzkalibrierung). Sie wird an verschiedenen spektralen Stützstellen bestimmt, dazwischen wird interpoliert. Im nächsten Schritt wird die Temperatur gemeinsam mit der Tangentenhöhe des Sehstrahls bestimmt. Letztere sind zwar theoretisch bereits bekannt, es zeigte sich jedoch, dass die von der ESA bestimmten Werte zu ungenau sind. Weil bei diesem Retrievalschritt die CO₂-Linien verwendet werden, muss das CO₂-Profil dafür als bekannt angenommen werden. In diesem Schritt wird auch das Druckprofil aus dem Temperaturprofil unter Annahme der Hydrostatik bestimmt. Danach folgen in weiteren Auswerteschritten die Volumenmischungsverhältnisse (engl. volume mixing ratio, abgekürzt VMR) verschiedener Gase. Das Volumenmischungsverhältnis kann in Parts per Million (10^{-6} ; ppmv), Parts per Billion (10^{-9} ; ppmb) oder Parts per Trillion (10^{-12} ; pptv) angegeben werden.

Wie bereits erwähnt, können mit dem IMK/IAA-Prozessor mehrere Größen gleich-

zeitig abgeleitet werden. Dabei müssen zwei Fälle unterschieden werden. Einmal sollen tatsächlich mehrere Größen gleichzeitig bestmöglich bestimmt werden. Dies ist dann sinnvoll, wenn die Auswirkungen dieser Größen auf die Spektren nicht voneinander unabhängig sind. Ein Beispiel dafür wurde bereits erwähnt: das Bestimmen der Temperatur in einer bestimmten Höhe gelingt nur bei gleichzeitiger Kenntnis der geometrischen Höhe der gemessenen Spektren. Wird diese Höhe etwa als zu niedrig eingeschätzt, dann wird die berechnete Strahlung, die am Instrument ankommt, zu hoch sein, und damit höher als die Messung, weshalb man dann, um dies zu kompensieren, eine zu hohe Temperatur annehmen würde. Wegen dieser direkten Abhängigkeiten ist nur eine gemeinsame Schätzung von Temperatur und Tangentenhöhe sinnvoll.

In manchen Fällen kann es sinnvoll sein, bei der Auswertung einer Größe zusätzlich eine weitere Größe zu bestimmen, aber nicht um die Ergebnisse für diese zweiten Größe zu benutzen, sondern nur um den Fit und damit das Ergebnis für die eigentliche Zielgröße zu verbessern. Dieses Vorgehen wird als *Jointfit* bezeichnet. In der Regel handelt es sich dann bei der zweiten Größe um ein Gas, das in den Microwindows ebenfalls Signaturen besitzt. Es wird dann als Störgas bezeichnet. Der *Jointfit* des Störgases wird dann angewandt, wenn zwar Information über das zweite Gas im verwendeten Spektralbereich vorhanden ist und eine Fehlerfortpflanzung auf die Zielgröße verursachen kann, aber gleichzeitig diese Information zu gering ist, um eine sinnvolle Schätzung abgeben zu können. Die Anpassung des Zielgases wird aber dennoch verbessert, wenn der Beitrag des anderen Gases zu den Spektren besser beschrieben wird. Mitunter ist das Volumenmischungsverhältnis eines Störgases zwar aus vorangegangenen Auswerteschritten bekannt, aber die spektroskopischen Daten des Bereichs der eigentlichen Auswertung sind nicht konsistent mit denen des für die Auswertung des Störgases selbst benutzten Bereichs. Dann wird das für das Störgas abgeleitete Volumenmischungsverhältnis zwar eine schlechtere Schätzung für das wahre Profil des Störgases darstellen als das ursprünglich bestimmte. Aber weil Inkonsistenzen in der Spektroskopie damit behoben werden können, dient dieses Vorgehen dennoch der Verbesserung der Beschreibung der emittierten Strahlung durch das Störgas und führt damit auch zu einer besseren Bestimmung der eigentlichen Zielgröße.

Da die radiometrische Offset-Kalibrierung der Spektren mit Unsicherheiten behaftet ist, wird sie bei jedem Retrieval für jedes Microwindow separat mitbestimmt (von Clarmann et al., 2003). Neben diversen Spurengasen mit linienförmigen Emissionen finden sich in der Atmosphäre auch diverse feste und flüssige Aerosole, die ein kontinuierliches Spektrum emittieren. Um ihre Beiträge zu den MIPAS-Spektren zu berechnen, wird ein Profil eines Absorptionskoeffizienten zusätzlich bei jedem Auswerteschritt berechnet (von Clarmann et al., 2003). Dieser Parameter wird

als *künstliches Kontinuum* bezeichnet, um es von anderen kontinuierlichen Beiträgen, deren Physik im Vorwärtsmodell direkt beschrieben wird, zu unterscheiden. Um Rechenzeit zu sparen, werden bei der Strahlungsübertragungsrechnung nur Linien innerhalb der Microwindows plus einen Puffer von etwa 20 cm^{-1} berücksichtigt. Da aber die Linienflügel eigentlich unendlich breit sind, fehlen die Beiträge der Flügel entfernter Linien. Sie sind einzeln für sich betrachtet zwar vernachlässigbar gering, ist die Liniendichte aber hoch, so kann ihre Summe durchaus einen nennenswerten Beitrag zum Spektrum leisten. Weil diese Beiträge nur sehr schwache spektrale Abhängigkeiten aufweisen, können sie ebenfalls mit dem künstlichen Kontinuum beschrieben werden. Wie auch der radiometrische Offset werden die Kontinuumsprofile für die verschiedenen Microwindows separat bestimmt.

Der IMK/IAA-MIPAS-Prozessor leitet die Größen auf einem zeitlich konstantem Gitter zwischen 0 und 120 km ab, das heißt das Gitter wird nicht den aktuellen Tangentenhöhen angepasst. Der Gitterabstand beträgt dabei 1 oder 2 km und ist damit deutlich geringer als die Abstände zwischen den Tangentenhöhen der Spektren und somit auch der erzielbaren vertikalen Auflösung. Da also für die zu bestimmenden Variablen zu wenig Information vorhanden ist, wird eine Regularisierung benötigt. Der IMK/IAA-Prozessor ist dazu in der Lage, verschiedene Regularisierungsterme \mathbf{R} anzuwenden. Meist kommt eine Tikhonov-Regularisierung erster Ordnung (Tikhonov, 1963) zum Einsatz. \mathbf{R} ist durch $\gamma\mathbf{B}\mathbf{B}^T$ bestimmt, wobei \mathbf{B} in diesem Fall die Form von Gl. 3.1 annimmt:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Dadurch werden die Profile nicht an die absoluten Werte des *a priori* Profils gekoppelt, sondern an seine Profilform. Es wird in der Regel dann ein konstantes *a priori* Profil gewählt; die Regularisierung hat dann insgesamt einen glättenden Effekt auf das Profil. Da die vertikale Ausdehnung des ermittelten Profils in der Regel die Höhenabdeckung durch die Messungen überschreitet, weisen die errechneten Profile an ihren Rändern dann meist konstante Werte auf, die dort keine physikalische Bedeutung mehr haben. Für manche Größen werden aber auch die Regularisierungsmatrizen mit einfachen Diagonalelementen verwendet. Hier werden die Profile dann folglich in Richtung der absoluten Werte des *a priori* Profils korrigiert. Mitunter kommt auch eine Kombination beider Ansätze zum Einsatz.

Die Ableitung der vom Prozessor bestimmten VMR-Profils nach dem realen Profil ist eine zweidimensionale Matrix \mathbf{A} und wird als *Averaging Kernel* (AK; engl. für

Auflösungsmatrix) bezeichnet. Sie ist nach Rodgers (2000):

$$\mathbf{A} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} \quad (3.2)$$

Grundsätzlich gibt es horizontale und vertikale Averaging Kernels. Die Änderungen der Spurengasfelder in horizontaler Richtung sind aber vergleichsweise gering, so dass die Betrachtung der horizontalen AKs hier nicht nötig ist. Eine Untersuchung der horizontalen AKs der Profile findet sich bei von Clarmann et al. (2009a). Der Übersichtlichkeit halber werden im Folgenden die vertikalen AKs schlicht als AKs bezeichnet. Die vertikalen AKs werden vom Prozessor auf dem Retrievalgitter berechnet und sind für jede Messung verfügbar. Mithilfe der AKs lässt sich feststellen, wie und wo der atmosphärische Zustand in die berechneten Profile eingeht. Die AKs sind damit ein wichtiges diagnostisches Werkzeug um das Retrieval zu charakterisieren. Außerdem leisten sie nützliche Dienste bei der Interpretation der Ergebnisse.

Sind Wolken im Sehstrahl der Messungen, dann emittieren sie einen kontinuierlichen Beitrag gemäß ihrer Temperatur. Weil sie die Strahlung unter oder vor den Wolken absorbieren und selbst als nahezu schwarzer Strahler entsprechend ihrer Temperatur emittieren, steckt lediglich noch spektrale Information über die Spurengase aus dem Teil des Sehstrahls über oder nach den Wolken in den Spektren. Daher werden die von Wolken beeinflussten Spektren beim IMK/IAA-Prozessor nicht verwendet um Spurenstoffprofile abzuleiten. Dies betrifft in der Regel die Tangentenhöhen, die unterhalb der oberen Wolkengrenze sind. In den Ergebnissen zeigt sich das derart, dass die abgeleiteten Profile am Unterrand abgeschnitten sind. Dieses Vorgehen führt dann aber dazu, dass alle bereitgestellten Datensätze in tiefen Schichten lediglich solche meteorologische Szenarien umfassen, bei denen es keine Wolken gibt. Daher wird in klimatologischen Mitteln ein Bias zu wolkenfreien Situationen erzeugt.

Da die abgeleiteten Profile eine höhere vertikale Ausdehnung haben als der Bereich, aus dem die tatsächliche Information der Messung kommt, muss die wissenschaftlichen Verwendung der Profile auf den Bereich beschränkt werden, der auch tatsächlich von gemessenen Daten bestimmt ist. Hierfür werden vom IMK/IAA-Prozessor zwei Größen zur Verfügung gestellt. Zum einen wird empfohlen, nur diejenigen Profilpunkte zu benutzen, bei denen das zugehörige Diagonalelement des AK einen Schwellwert überschreitet. Zusätzlich wird mit der *Visibility Flag* (engl. für Sichtbarkeitsmarkierung) eine Größe bereitgestellt, die angibt, ob der entsprechende Profilpunkt im Bereich des Tangentpunkts eines verwendeten Sehstrahls liegt.

Die ESA liefert neben den Spektren auch Angaben zum Rauschen des Spektrums in Abhängigkeit von der Wellenzahl in Form der Kovarianzmatrix \mathbf{S}_y der Spektren. Der IMK/IAA-Prozessor berechnet daraus mittels Fehlerfortpflanzung, wie sich das

Rauschen auf die einzelnen Profile auswirkt. Die Kovarianzmatrix des Rauschfehlers der Profile wird nach von Clarmann (2003) durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\mathbf{S}_{x,Rausch} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1} (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y \mathbf{K}) (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1} \quad (3.3)$$

Die Versionierung der vom IMK/IAA-Prozessor berechneten Datensätzen sei anhand des folgenden Beispiels erläutert. Ein Datenprodukt heißt z. B. V5R_CH4_220. Der erste Teil V5R bezeichnet die Version der verwendeten Spektren. Die Ziffer steht für die Major-Version der ESA, das R steht für Spektren der RR-Periode. Die Bedeutung des letzten Buchstabens hat sich allerdings erst ab Version 5 etabliert. Davor trugen die FR-Spektren die Versionsnamen V0, V1, V2 und V3O. Die RR-Spektren werden V4O und V5R bezeichnet. Der zweite Teil beschreibt den Name des Produktes, in diesem Falle das Gas CH₄. Der dritte Teil 220 beschreibt die Version der Auswerte-Setups.

3.3. Stand des CH₄ und N₂O-Retrievals zu Beginn der Arbeit

Zum Zeitpunkt des Beginns der vorliegenden Arbeit gab es bereits Auswerte-Setups für CH₄ und N₂O sowohl für die FR-Periode (Glatthor et al., 2005) als auch für die RR-Periode (von Clarmann et al., 2009b). Im Folgenden wird die Auswertestrategie für das CH₄ und N₂O-Retrieval auf dem letzten Stand vor dem Beginn dieser Arbeit beschrieben. Dies entspricht den Versionen V5R_CH4_220, V5R_CH4_221, V5R_N2O_220 und V5R_N2O_221. Die beiden Gase werden zusammen im spektralen Bereich zwischen 1220 und 1310 cm⁻¹ abgeleitet. Hier befinden sich der P- und Q-Zweig der ν_4 -Bande von CH₄, sowie die ν_1 -Bande von N₂O. Aus vorangegangenen Retrievalschritten sind die Profile von Temperatur, H₂O, O₃ und HNO₃ bekannt und stehen für die Strahlungsübertragungsrechnung zur Verfügung. In horizontaler Richtung wird Homogenität angenommen. Lediglich für die Temperatur wird ein linearer Verlauf in horizontaler Richtung angenommen. Das Profil des Temperaturgradienten wurde zusammen mit der absoluten Temperatur und den Tangentenhöhen in einem Retrievalschritt ermittelt. Außer den genannten Gasen werden noch Profile von CO₂, SO₂, NO₂, HOCl, HCN, H₂O₂, C₂H₂, COF₂, CFC-14, N₂O₅ und ClONO₂ für die Rechnungen verwendet. Ihre Profile stammen aus klimatologischen Datensätzen (Remedios et al., 2007). Das künstliche Kontinuum wird bis zu einer Höhe von 32 km berechnet. Der radiometrische Offset wird für jede Tangentenhöhe separat bestimmt. Für die Spektroskopie kommen verschiedene Datensätze zum Einsatz. Für N₂O wird die HITRAN 2000-Spektroskopiedatenbank mit Aktualisierungen aus

2001 (Rothman et al., 2003) benutzt. Für CH₄ wird HITRAN 2004 (Rothman et al., 2005) verwendet.

Hauptkritikpunkt an dem bestehendem Setup für das CH₄ und N₂O-Retrieval aus MIPAS-Spektren war, dass sich in verschiedenen Studien herausgestellt hatte, dass die CH₄ und N₂O-Profile in der UTLS höhere Werte aufweisen als die Messungen von anderen Satellitenexperimenten. Sie sind also mit einem positiven *Bias* behaftet. So verglichen Glatthor et al. (2005) die höchsten von MIPAS gemessenen Werte aus der FR-Periode mit klimatologischen Daten aus der oberen Troposphäre, und fanden für MIPAS Werte die bei CH₄ um 0,7 ppmv oder 39 % sowie bei N₂O um 80 ppbv (25 %) über dem jeweiligen klimatologischen Mittel lagen.

Die Studie von Höpfner et al. (2007) vergleicht MIPAS-FR-CH₄ und N₂O-Profile der Versionen V3O_CH4_9 und V3O_N2O_9 mit denen von ACE-FTS in Version 2.2. Diese Arbeit konzentriert sich auf im arktischen Winter gemessene Profile. Dabei wurde herausgefunden, dass die MIPAS-CH₄-Profile in den Schichten zwischen 15 und 18 km einen positiven Bias von 0,2 ppmv (etwa 15 %) aufweisen. Für N₂O fanden Höpfner et al. (2007) ebenfalls einen positiven Bias von 25 ppbv (10 %) in der Schicht zwischen 15 und 18 km. Von Clarmann et al. (2009b) stellten fest, dass der positive Bias von MIPAS-CH₄ und N₂O in der RR-Periode geringer ist als in der FR, aber immer noch vorhanden ist. Untersucht wurden dort die Produkte V4O_CH4_201 und V4O_N2O_201.

4. Die Verbesserung der Auswertestrategie

4.1. Übersicht und Testdaten

4.1.1. Übersicht über die Entwicklung der Auswertestrategie

Die Entwicklung der Auswertestrategie, im Folgenden auch *Setup* (engl. für Konfiguration) genannt, erfolgte in der vorliegenden Arbeit in mehreren Schritten. In einem ersten Schritt wurden das Setup für die RR-Periode verbessert. Diese Verbesserungen flossen in die Prozessierung des kompletten MIPAS-Datensatzes ein, dies sind die Produkte der Versionen V5R_CH4_222, V5R_CH4_223, V5R_N2O_222 und V5R_N2O_223. Die Änderungen werden in Kap. 4.2 besprochen. Da noch weitere Verbesserungen am Setup für die RR-Periode durchgeführt wurden, erfolgte erneut eine Reprozessierung des CH₄ und N₂O-Retrievals für die Versionen V5R_CH4_224, V5R_CH4_225, V5R_N2O_224 und V5R_N2O_225. Diese Änderungen im Setup werden in Kap. 4.3 diskutiert. Schließlich wurde das Setup an die Spektren der FR-Periode angepasst. Die dabei gemachten Änderungen werden in Kap. 4.4 beschrieben und führten zu den Versionen V5H_CH4_21 und V5H_N2O_21. Dabei wurde unter anderem das Retrievalgitter verfeinert. Diese Änderung floss dann auch wieder in das Setup für die RR-Periode ein, was kurz in Kap. 4.5 ausgeführt ist. Sie ist in den erwähnten Versionen V5R_CH4_224, V5R_CH4_225, V5R_N2O_224 und V5R_N2O_225 ebenfalls enthalten.

4.1.2. Beschreibung des Testdatensatzes

Um die Auswirkungen von Änderungen am Retrieval-Setup zu überprüfen, wurden je ein Testdatensatz aus der MIPAS-FR und RR-Periode verwendet. Für die FR-Periode wurden 16 Orbits mit insgesamt etwas über 1000 Profilen benutzt. Die Messungen fanden zwischen dem 10. Januar und dem 20. Februar 2004 statt. Dementsprechend wurden Profile auf der Südhemisphäre während des Sommers gemessen, auf der Nordhalbkugel war Winter.

Der Testdatensatz für die RR-Periode wurde zwischen dem 5. Juni und dem 18. August 2010 gemessen. Daher zeigen die Profile aus der Südhalbkugel die Situation im Winter, die auf der Nordhalbkugel im Sommer. Der Datensatz umfasst 110 Orbits mit insgesamt über 10000 Messungen.

Die aktuellen Versionen des Setups zu Beginn dieser Arbeit waren V3O_CH4_12.5 und V3O_N2O_12.5 für die FR-Periode sowie V5R_CH4_220, V5R_CH4_221, V5R_N2O_220 und V5R_N2O_221 für die RR-Periode. Dabei unterscheiden sich die Versionen V5R_CH4_220 und V5R_CH4_221 sowie die entsprechenden N₂O-Versionen jeweils lediglich in den verschiedenen Analysen des Europäischen Zentrums für mittelfristige Wettervorhersage (EZMW, auch bekannt unter der englischen Abkürzung ECMWF), die für die Ableitung des Temperaturprofils verwendet wurden. Dies hat aber keine bemerkbaren Auswirkungen auf die Temperatur- oder gar die Gasprofile. Dasselbe gilt auch für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Versionen V5R_CH4_222, V5R_CH4_223, V5R_N2O_222 und V5R_N2O_223 sowie für V5R_CH4_224, V5R_CH4_225, V5R_N2O_224 und V5R_N2O_225.

Die Profile des Testdatensatzes der RR-Periode sind in Abb. 4.1 gemittelt in Abhängigkeit von der geographischen Breite dargestellt. Dabei sind hier und in allen ähnlichen Abbildungen die weißen Bereiche Stellen, an denen kein Mittel gebildet werden konnte. Dort gab es keine Profile, die eine Abdeckung in diesem Bereich haben. Allgemein ist die Anzahl der gemittelten Datenpunkte eine Funktion der Höhe und Breite. An den in Abb. 4.1 dargestellten Isolinien lässt sich erkennen, dass die Anzahl der Datenpunkte im Mittel im unteren Teil der Profile mit der Höhe zunimmt. Das liegt daran, dass viele Profile am Unterrand beschnitten sind, weil sich dort Wolken befanden. Nur dort, wo die auch von der niedrigsten Tangentenhöhe gemessene Luft komplett frei von Wolken ist, können die abgeleiteten Profile ihren theoretisch möglichen Unterrand (die unterste Tangentenhöhe) erreichen. Man erkennt leicht, dass die CH₄ und N₂O-Profile generell mit der Höhe recht stetig abnehmen. Außerdem nehmen die CH₄ und N₂O-Volumenmischungsverhältnisse zu den Polen hin ab. Letzteres liegt daran, dass die troposphärische Luft mit höheren Gaskonzentration zunächst im Bereich des Äquators in die Atmosphäre eintritt und sich erst allmählich über die Brewer-Dobson-Zirkulation in Richtung der Pole fortsetzt. Währenddessen unterliegen die Gase Abbauprozessen (Siehe Kap. 2.5 und 2.6), wodurch sich ihre Konzentration verringert.

Das CH₄-Volumenmischungsverhältnis ist etwa um den Faktor sechs höher (man beachte die verschiedenen Einheiten) als das von N₂O. Über den südlichen Polargebieten sind für beide Gase sehr niedrige Volumenmischungsverhältnisse zu erkennen. Dies liegt daran, dass sich im Winter der Polarwirbel gebildet hat und es dort zu

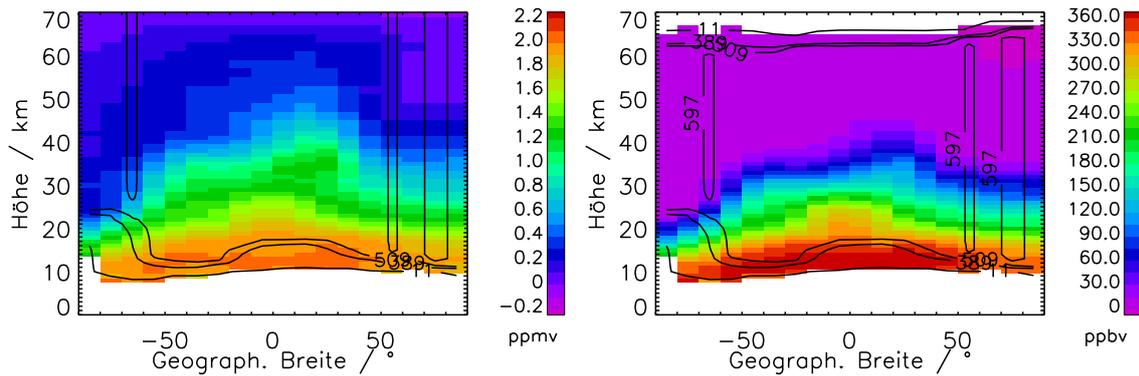


Abbildung 4.1.: Mittlere Volumenmischungsverhältnis-Profile vom Referenz-Setup V5R_CH4_220 (links) und V5R_N2O_220 (rechts). Jeweils in Abhängigkeit von der geographischen Breite und der Höhe. Die Isothermen geben die Anzahl der gemittelten Datenpunkte an. Die Volumenmischungsverhältnisse sind für CH_4 in ppmv angegeben, für N_2O in ppbv.

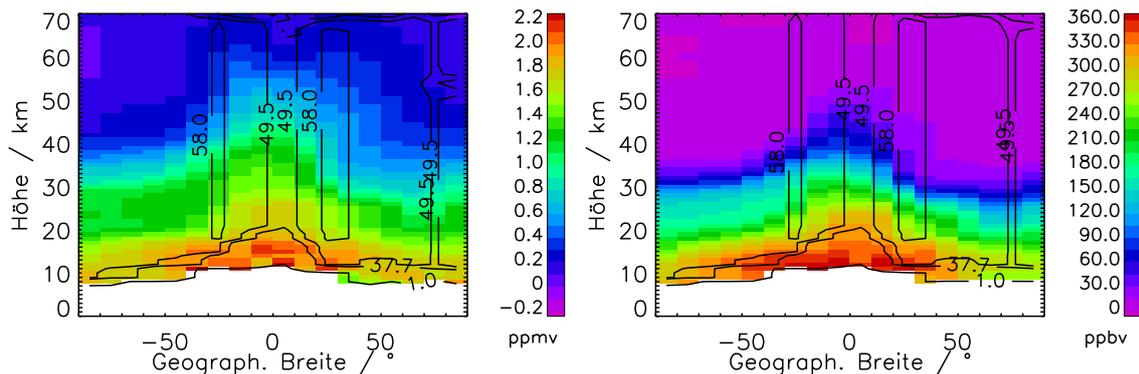


Abbildung 4.2.: Mittlere Profile vom Referenz-Setup V30_CH4_12.5 (links) und V30_N2O_12.5 (rechts). Details wie in Abb. 4.1.

großräumigem Absinken von Luft aus höheren Schichten mit niedrigeren Gaskonzentrationen kommt.

Die mittleren Profile des Testdatensatz für die FR-Periode sind in Abb. 4.2 dargestellt. Auch hier lässt sich eine generelle Abnahme der Volumenmischungsverhältnisse mit der Höhe sowie zu den Polen verzeichnen. Da der Datensatz im Nordwinter gemessen wurde, würde man eigentlich über den nördlichen Polargebieten deutlich niedrigere Volumenmischungsverhältnisse erwarten. Jedoch war der Polarwirbel in dieser Zeit durch eine Stratosphärenenerwärmung stark gestört, so dass nur noch geringfügig niedrigere Werte zu erkennen sind.

4.2. Optimierung der Auswertestrategie, Teil I

4.2.1. Behandlung des künstlichen Kontinuums und des radiometrischen Offsets

In den Retrievals des IMK/IAA-Prozessor wird neben dem radiometrischen Offset noch ein Absorptionskoeffizient (künstliches Kontinuum) mitberechnet. Dieser Absorptionskoeffizient wird für jedes Microwindow separat bestimmt. Innerhalb eines Microwindows ist er aber nicht von der Wellenzahl abhängig. Der Absorptionskoeffizient soll den Beitrag von Aerosolen und entfernten Linienflügeln zu den Spektren beschreiben. Dabei ist das Ziel nicht, eine möglichst gute Schätzung des Absorptionskoeffizienten selbst zu erlangen, sondern lediglich die Spektren besser zu beschreiben, damit die eigentlichen Zielgrößen (im vorliegenden Fall die CH_4 und N_2O -Profile) zuverlässiger ermittelt werden. In bisherigen Retrievals wurde davon ausgegangen, dass oberhalb von 30 km kein Aerosol mehr vorhanden ist (von Clarmann et al., 2003). Daher wurde das künstliche Kontinuum oberhalb von 32 km auf Null gesetzt. Diese Annahme stellte sich aber als zu optimistisch heraus. In einigen Arbeiten (z. B. Neely III et al., 2011, Bardeen et al., 2008) werden inzwischen auch nennenswerte Aerosolkonzentrationen in Schichten darüber diskutiert. Daher erscheint es angebracht, den Bereich, in dem das künstliche Kontinuum angepasst wird, nach oben hin zu erweitern. Dieser Ansatz wird auch beim SF_6 -Retrieval von Haenel et al. (2015) verfolgt.

In Abb. 4.3 sind die mittleren Profile des künstlichen Kontinuums und des Offsets jeweils für die verschiedenen Microwindows dargestellt. Dabei sind die absoluten Werte der beiden Größen nicht vergleichbar, das Kontinuum steht als Absorptionskoeffizient im Exponent der Transmission und hat daher einen ebenfalls exponentiellen (für kleine Änderungen näherungsweise linearen) Zusammenhang mit dem Spektrum (Gl. 2.11), während der radiometrische Offset dagegen näherungsweise konstant ist.¹

Bei der Betrachtung von Abb. 4.3 finden sich eine Reihe von Auffälligkeiten. Das Kontinuum nimmt mit der Höhe ab, aber wird ab etwa 28 km negativ. Darüber

¹Bei der Darstellung des künstlichen Kontinuums ist darauf zu achten, dass die gezeigte Größe den komplette Term $k(\nu, s)\rho(s)$ in der optischen Dicke (Gl. 2.9) repräsentiert. Hier ist die Dichte also bereits mit einbezogen. Das muss bei einem Vergleich mit einem Volumenmischungsverhältnis-Profil beachtet werden, da die Profile der Volumenmischungsverhältnisse nur in $k(\nu, s)$ eingehen. Die Profile des künstlichen Kontinuums nehmen nach oben hin stärker ab als ihr Anteil zum Spektrum verglichen mit den Anteilen eines Volumenmischungsverhältnis-Profiles. Somit kann ein oben scheinbar geringeres Kontinuum dort immer noch den selben relativen Beitrag zum Spektrum leisten.

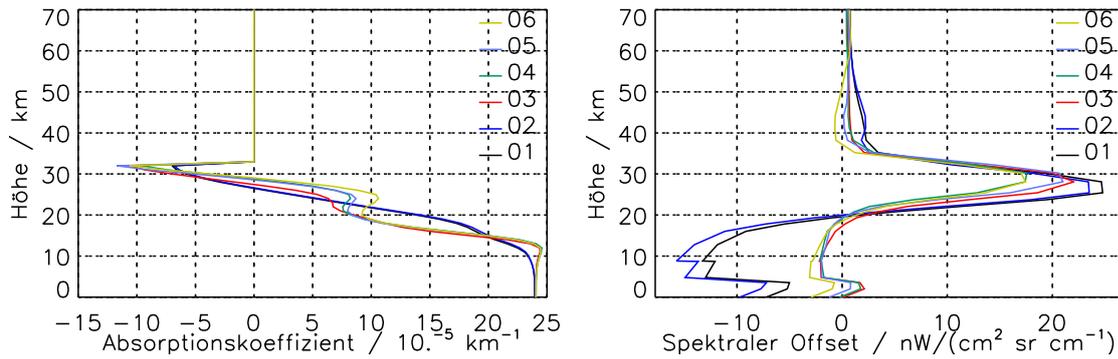


Abbildung 4.3.: Links: Mittlere Profile des künstlichen Kontinuums von Setup 220 in 10^{-5} km^{-1} . Rechts: Mittlere Profile des radiometrischen Offsets von Setup 220 in $\text{nW} / (\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$. Jeweils farblich für die verschiedenen Microwindows.

nähert es sich nicht allmählich an Null an, sondern macht einen scharfen Knick. Während die Abnahme noch zu erwarten ist, ist ein im Mittel negatives Kontinuum nicht physikalisch plausibel erklärbar. Der Offset nimmt im Bereich unter 20 km überwiegend negative Werte an. Darüber ist er positiv, zwischen 20 und 35 km findet sich ein breiter Bereich mit hohen Werten mit einem Maximum bei etwa 28 km. Da der Offset den Charakter einer Kalibrierung hat, sind sowohl positive als auch negative Werte plausibel. Der Vorzeichenwechsel bei etwa 20 km ist jedoch merkwürdig. Außerdem würde man aus anderen Retrievals absolute Werte in der Größenordnung von $1 \text{ nW} / (\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$ erwarten, die hier gefundenen Beträge liegen aber etwa um den Faktor 10 darüber.

Auffällig ist in Abb. 4.3 auch, dass der Höhenbereich, in dem das Kontinuum negativ ist, mit einem hohen positiven Offset zusammenfällt. Offenbar kann das Retrieval nicht klar zwischen Kontinuum und Offset unterscheiden. Zwar beschreiben diese beiden Größen völlig unterschiedliche Prozesse. Allerdings ist der Beitrag der Kontinuumsstrahlung bei kurzen Ausschnitten aus den Spektren (Microwindows), fast konstant mit der Wellenzahl. Somit kann es unter Umständen dazu kommen, dass beide Größen nicht im Spektrum unterschieden werden können, sie sind dann bei der Inversion der Strahlungsübertragungsgleichung linear abhängig.

Durch die eingangs erwähnte Ausweitung des künstlichen Kontinuums nach oben wird die Situation noch verschärft und es entstehen Oszillationen in den Profilen des Kontinuums und des Offsets. Daher wurde dazu übergegangen, nur einen einzigen Wert für den Offset für alle Tangentenhöhen zu ermitteln, wie es von der Kalibrierungs-Prozedur her auch zu erwarten wäre. Dadurch konnten die wechselseitigen Abhängigkeiten zwischen Kontinuum und Offset unterbunden werden. Das

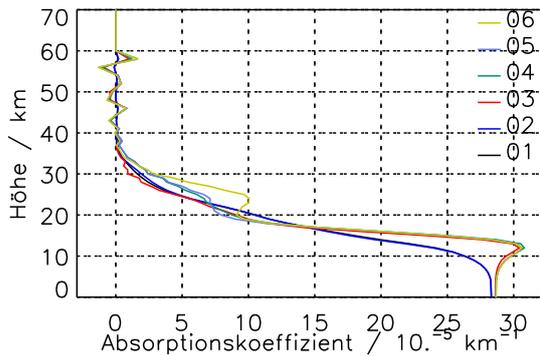


Abbildung 4.4.: Mittlere Profile des künstlichen Kontinuums in 10^{-5}km^{-1} . Bei neuer Behandlung des Kontinuums und des radiometrischen Offsets. In Farbe für die verschiedenen Microwindows.

künstliche Kontinuum wird nun bis in 60 km angepasst. Somit bleibt stets noch mindestens eine Tangentenhöhe außerhalb des Bereichs des künstlichen Kontinuums, deren Information über kontinuierliche Beiträge somit alleine für die Berechnung des Offsets verwendet werden kann.

Abbildung 4.4 zeigt die mittleren Profile des künstlichen Kontinuums mit diesen Einstellungen. Es ist zu erkennen, dass zum einen die negativen Bereiche zwischen 28 und 32 km verschwunden sind. Stattdessen finden sich noch bis in etwa 35 km signifikante positive Beiträge. Darüber befinden sich noch geringfügige Oszillationen. Insgesamt wirkt das Profil deutlich plausibler und ist damit als Verbesserung anzusehen. Der mittlere radiometrische Offset nimmt je nach Microwindow Beträge zwischen 1 und 2,2 $\text{nW} / (\text{cm}^2 \text{sr cm}^{-1})$ an, was ebenfalls deutlich plausiblere Werte sind.

In Abb. 4.5 wird die Auswirkung der Änderung an der Behandlung des künstlichen Kontinuums und des radiometrischen Offset gezeigt. Es findet sich in tieferen Schichten unterhalb von 25 km (20 km in den Polargebieten) eine Reduktion der Volumenmischungsverhältnisse beider Gase. Darüber sind dagegen bis in etwa 30 km positive Änderungen in den Volumenmischungsverhältnis-Profilen zu verzeichnen. Dies deutet darauf hin, dass die in den Profilen des Offsets und des künstlichen Kontinuums beobachteten Artefakte sich in der alten Version auch auf die CH_4 und N_2O -Profile selbst ausgewirkt haben.

Die Zahl der Freiheitsgrade der Profile, berechnet als die Spur der Auflösungsmatrix (Rodgers, 2000), von CH_4 und N_2O hat sich je um 0,5 erhöht. Das Root Mean Square (RMS, engl. für das quadratische Mittel) der Residuen zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum hat sich leicht um etwa 4 % erhöht. Beides liegt wohl daran, dass dem Retrieval durch den Wegfall der Höhenabhängigkeit des Offsets ins-

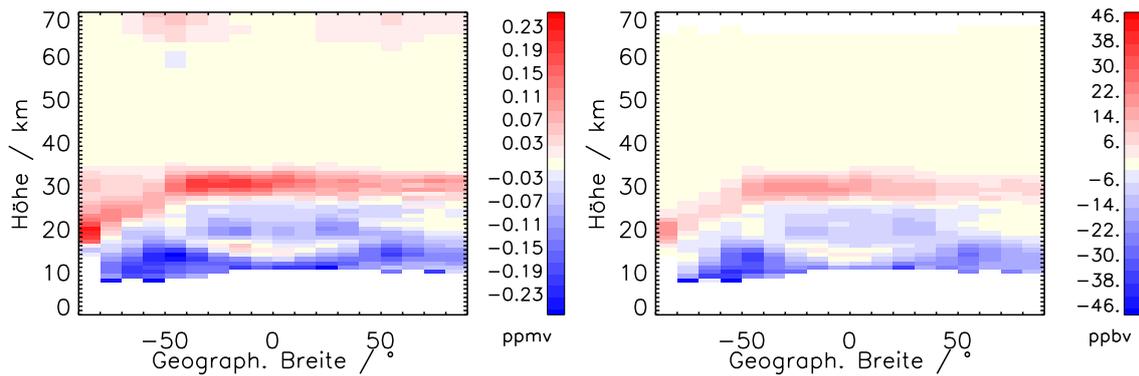


Abbildung 4.5.: Mittlere Differenzen zwischen den Profilen mit neuer Behandlung von Kontinuum und radiometrischem Offset und Referenz Setup. Links für CH_4 , rechts für N_2O . Jeweils in Abhängigkeit von der geographischen Breite und der Höhe. Die Volumenmischungsverhältnisse sind für CH_4 in ppmv angegeben, für N_2O in ppbv.

gesamt deutlich weniger Freiheitsgrade zur Verfügung stehen (34 % weniger), was einerseits die Reproduktion des gemessenen Spektrums erschwert, aber andererseits mehr Information für die eigentlich interessanten Zielgrößen lässt.

4.2.2. Aktualisierte Spektroskopiedaten

Für das Retrieval der Versionen 220/221 wurden für N_2O die HITRAN 2000-Spektroskopiedatenbank mit Aktualisierungen aus 2001 (Rothman et al., 2003), sowie HITRAN 2004 (Rothman et al., 2005) für CH_4 verwendet. Seither gab es einige Verbesserungen der CH_4 -Spektroskopie. So wurden im Spektralbereich von MIPAS die Intensitäten und Positionen der $^{12}\text{CH}_4$ -Bande aktualisiert (Albert et al., 2009), sowie eine Bande von $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ mithilfe einer von Tarrago und Delaveau (1986) entwickelten Methode eingeführt.

Die Spektroskopie von N_2O wurde für HITRAN 2004 fast komplett neu berechnet (Rothman et al., 2005). In Rothman et al. (2005) finden sich folgende Details: Die Druckverbreiterungskoeffizienten wurden durch den Fit von Polynomen an die experimentellen Ergebnisse von Toth (2000), Lacome et al. (1984) und Nemtchinov et al. (2003) ermittelt. Die Ergebnisse von Toth (1993) wurden benutzt, um ebenfalls über Polynomfits an die Selbstverbreiterungskoeffizienten zu kommen. Für den Exponent der Temperaturabhängigkeit der Breite der Druckverbreiterung wurde der Werte 0,75 angenommen, was auf die Arbeiten von Lacome et al. (1984) und Nemtchinov et al. (2003) zurückgeht. Die Druckverschiebung der Linien wurde von Toth übernommen.

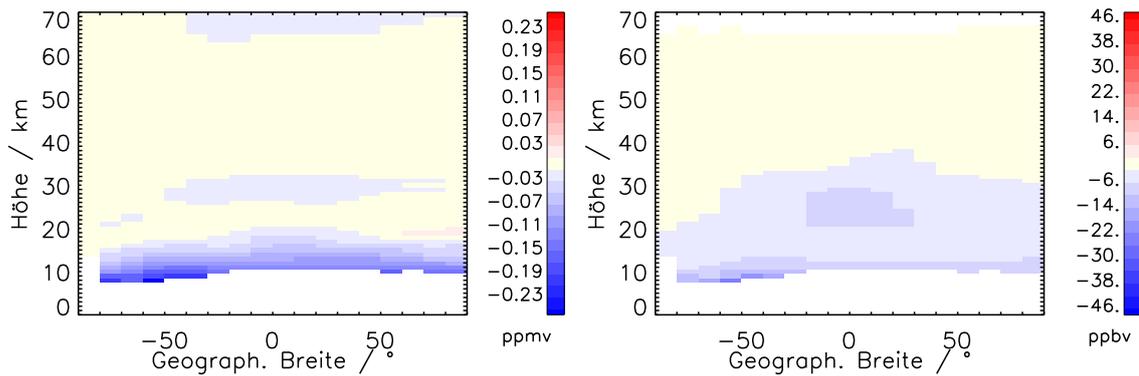


Abbildung 4.6.: Mittlere Differenzen zwischen den Profilen mit neuem spektroskopischen Datensatz zum Referenz-Setup. Links für CH_4 , rechts für N_2O . Details wie in Abb. 4.5.

All diese Änderungen sind in der aktualisierten HITRAN 2008-Datenbank (Rothman et al., 2009) enthalten. Daher wurde diese Datenbank in der neuen Retrieval Version verwendet. Abb. 4.6 zeigt die Änderungen, die sich durch die Verwendung dieses neueren Spektroskopie-Datensatz für die Profile von CH_4 und N_2O ergeben. Dabei kommt es zu einer Verringerung des Volumenmischungsverhältnisses beider Gase. Bei CH_4 betrifft dies im besonderen Maße die Schichten unter 15 (in den Polargebieten) beziehungsweise 20 km (in den Tropen). Dabei sind die Profile mit den neuen Spektroskopiedaten bis zu 0,18 ppmv niedriger als die mit HITRAN 2004 errechneten Profile. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit Alvarado et al. (2015), die den Einfluss der HITRAN 2008-Spektroskopie auf CH_4 -Retrievals des *NASA Aura Tropospheric Emission Spectrometer* (TES, Beer et al., 2001) untersuchten und dabei ebenfalls niedrigere Volumenmischungsverhältnisse bei Benutzung der neueren Spektroskopie fanden. Auch bei N_2O sind die Differenzen im unteren Teil der Profile größer, es finden sich aber bis hinauf in 35 km nennenswerte Unterschiede. Das RMS hat sich durch die Benutzung der neuen Spektroskopie praktisch nicht verändert, ebenso wenig die Anzahl der Freiheitsgrade von CH_4 und N_2O .

Um herauszufinden, ob die Volumenmischungsverhältnis Änderungen bei CH_4 durch Änderungen an der Spektroskopie von CH_4 oder aber von N_2O verursacht wurden, sowie welche der Änderungen in der Spektroskopie die Differenzen in N_2O verursachen, wurden Testretrievals durchgeführt, bei denen jeweils nur für ein Gas der aktuellere Spektroskopiedatensatz verwendet wurden. Dabei stellte sich heraus, dass die Änderungen des CH_4 -Volumenmischungsverhältnisses nahezu komplett durch die Änderungen in der CH_4 -Spektroskopie verursacht werden. Der größte Teil der N_2O Änderungen wird von der Änderung an der N_2O -Spektroskopie bestimmt, aber die erhöhten Änderungen am Unterrand der Profile in südlichen Breiten (siehe

Abb. 4.6) werden durch die Änderungen an der CH₄-Spektroskopie verursacht.

Es wurde auch untersucht wie sich die nochmals neueren spektroskopischen Datensätze von HITRAN 2012 (Rothman et al., 2013) von CH₄ und N₂O auf die Profile auswirken. Dabei wurden aber nur geringe Differenzen ausgemacht. Da zu diesem Zeitpunkt die Auswertung des kompletten MIPAS-Datensatz mit dem neuen Setup bereits begonnen hatte, wurde darauf verzichtet, den kompletten Datensatz erneut mit den neueren Spektroskopiedaten zu prozessieren.

4.3. Optimierung der Auswertestrategie, Teil II

Nachdem im vorangegangenen Kapitel (Optimierung der Auswertestrategie, Teil I) die Verbesserungen besprochen wurden, die in die Datenversionen V5R_CH4_222, V5R_CH4_223, V5R_N2O_222 und V5R_N2O_223 einfließen, werden an dieser Stelle diejenigen Änderungen diskutiert, die neu für die Versionen V5R_CH4_224, V5R_CH4_225, V5R_N2O_224 und V5R_N2O_225, sowie V5H_CH4_21 und V5H_N2O_21 eingeführt wurden.

4.3.1. Regularisierung nach Tikhonov

Im 220/221 sowie im 222/223 Setup wird die Regularisierung nach Steck (2002) benutzt. Dieses Verfahren ist eine spezielle Implementierung einer höhenabhängigen Regularisierung nach Tikhonov, bei der zusätzlich am oberen Ende des Profils das Ergebnis in Richtung des *a priori* Profils gelenkt wird. Zwischenzeitlich wurde der Prozessor so angepasst, dass auch mehrere unterschiedliche Regularisierungsmatrizen verwendet werden können. Daher kann man die Wirkung der Steck-Regularisierung auch durch die Kombination von einer Tikhonov-Regularisierung (siehe Gl. 3.1) und einem Diagonalterm in \mathbf{B} in größerer Höhe erreichen.

Um dieses Verfahren am Retrieval von CH₄ und N₂O auszuprobieren, wurde zunächst lediglich eine Regularisierung nach Tikhonov ohne Diagonalterm angewendet. Dadurch erhöhen sich die Anzahl der Freiheitsgrade von CH₄ und N₂O etwas. Die anderen Kennzahlen des Retrievals sind unverändert. Auch die mittleren Profile zeigen lediglich geringe Abweichungen. Dies ist in Abb. 4.7 gezeigt: CH₄ und N₂O sind in einem eng begrenzten Höhenbereich um 16 km geringfügig niedriger als die Referenz. CH₄ ist oberhalb von 70 km deutlich geringer (im Bild nicht zu sehen). Dort sind die Volumenmischungsverhältnisse negativ.

Fügt man der Regularisierung noch einen Diagonalterm in größerer Höhe hinzu, der das Ergebnis gegen Null zieht, dann bekommt man ein CH₄-Profil, das über

4. Die Verbesserung der Auswertestrategie

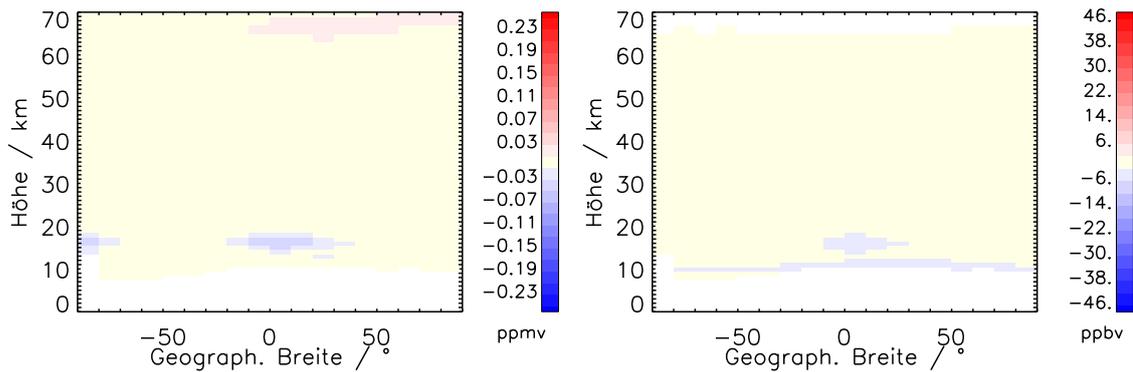


Abbildung 4.7.: Mittlere Differenz Rechnung mit Tikhonov-Regularisierung minus Referenz; für CH_4 (links) und N_2O (rechts). Details wie in Abb. 4.5.

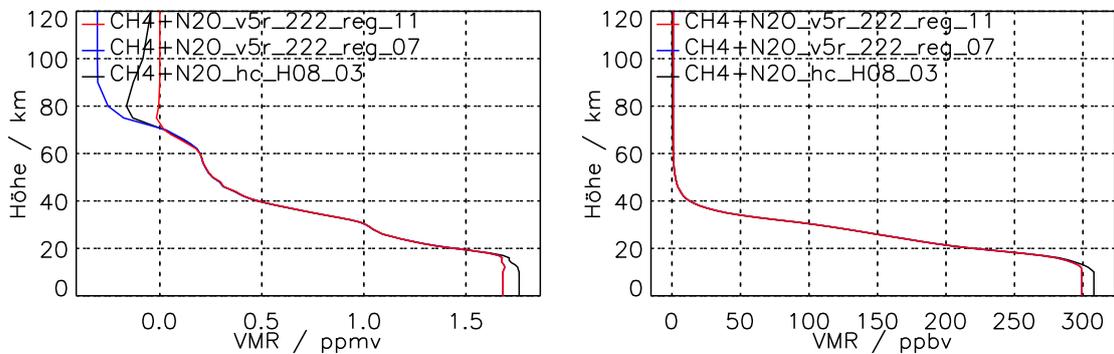


Abbildung 4.8.: Mittlere Profile der Rechnung mit Regularisierung nach Steck (Referenz, schwarze Kurve), reiner Tikhonov (blaue Kurve) und Tikhonov mit zusätzlichem Diagonalterm über 70 km. Für CH_4 in ppmv (links) und N_2O in ppbv (rechts). Im unteren Bereich liegt die blaue jeweils unter der roten Kurve.

70 km weniger negative Werte aufweist. In Abb. 4.8 sind die Profile für die drei Tests für CH_4 und N_2O dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass hier, im Gegensatz zu den breitenabhängigen Mitteln (Abb. 4.7), nicht die Filterkriterien Sichtbarkeit und Mindestwerte bei den Diagonalelementen des Averaging Kernels angewandt wurden. Damit löst sich auch der scheinbare Widerspruch auf, dass in Abb. 4.7 unter 20 km kaum Differenzen sichtbar sind, in Abb. 4.8 die Rechnungen mit Tikhonov-Regularisierung aber deutlich kleinere Werte aufweisen als die Referenz. Offenbar unterscheiden sich lediglich Werte im Profil, bei denen keine oder kaum Information aus der Atmosphäre vorliegt und die daher nicht in die Mittelung von Abb. 4.7 eingingen. Dies ist nicht allzu verwunderlich, da ja eben diese Werte allein von der Regularisierung bestimmt sind. Das RMS wird durch diese Änderungen nicht beeinflusst. Die Zahl der Freiheitsgrade steigt für beide Gase um etwa 0,3 an.

Vergleicht man die Rechnung mit Tikhonov-Regularisierung und dem zusätzlichen Diagonalelement über 70 km mit der reinen Tikhonov-Regularisierung (Abb. 4.8), so lassen sich lediglich bei den Profilpunkte über 70 km Unterschiede erkennen: der Diagonalterm zieht das Ergebnis in Richtung Null. Dieses Vorgehen funktioniert also ohne unerwartete Nebeneffekte. Daher wird es in die neue Setup übernommen. Dass die verschiedenen Behandlungen der Regularisierung im oberen Teil der Profile keine Unterschiede bei den Profilpunkte darunter bewirken, ist auch ein Beleg dafür, dass die negativen Werte oberhalb von 70 km allgemein keine Verfälschungen des Profils im eigentlich interessanten Bereich bewirken. Und zwar unabhängig davon, wie man diese Bereiche regularisiert. Sie bleiben damit zwar grundsätzlich unverstanden, sind aber harmlos im Bezug auf die Interpretation des relevanten Teil der Profile.

4.3.2. Regularisierung der Kontinuumsprofile zwischen den Microwindows

Zusätzlich zu der vertikalen Regularisierung der Profile des Kontinuums wird eine weitere Regularisierung angewandt, die die Profile der Kontinua der verschiedenen Microwindows aneinander angleicht. Dabei ist die Intensität dieser Regularisierung von der Distanz der beiden Microwindows im Wellenzahlraum abhängig. Dies wird damit begründet, dass Kontinuumsbeiträge durch Aerosole, Beiträge entfernter Linien sowie durch breitbandige Störgase zwar alle wellenzahlabhängig sind, aber eben kontinuierlich sind. Zwei völlig verschiedene Profile bei zwei eng benachbarten Microwindows sind daher nicht plausibel. Um den Effekt und die Notwendigkeit dieser Regularisierung festzustellen, wurden Tests durchgeführt, bei denen die Querregularisierung des Kontinuums reduziert wurde.

Dabei wurde festgestellt, dass sich diese Regularisierung um den Faktor 10^4 reduzieren lässt, ohne zu anderweitigen Problemen zu führen. Die meisten Retrievalparameter bleiben dabei weitgehend unverändert. Lediglich die Anzahl der Freiheitsgrade der Kontinua erhöht sich von 82,16 auf 96,34. Allerdings reduziert sich die Anzahl der konvergierten Messungen um zwei (10400 von 10439, anstatt 10402 bei der Referenz). In Abb. 4.9 sind die Profile des Kontinuums für diese Rechnung und die Referenz gezeigt. Man erkennt, dass sich die Profile mit der gelockerten Regularisierung von Microwindow zu Microwindow erheblich voneinander unterscheiden, während sie bei der Referenz annähernd gleich sind. Weiterhin befindet sich in der Referenz in ca. 12 km Höhe ein Maximum in den Profilen der Microwindows 3 - 6. Ein ähnliches Maximum befindet sich in der Rechnung mit lockerer Regularisierung nur im Microwindow 6. Er ist aber deutlich geringer ausgeprägt und befindet sich etwas höher in ca 16 km Höhe. Ein weiterer Unterschied zwischen der Referenz und

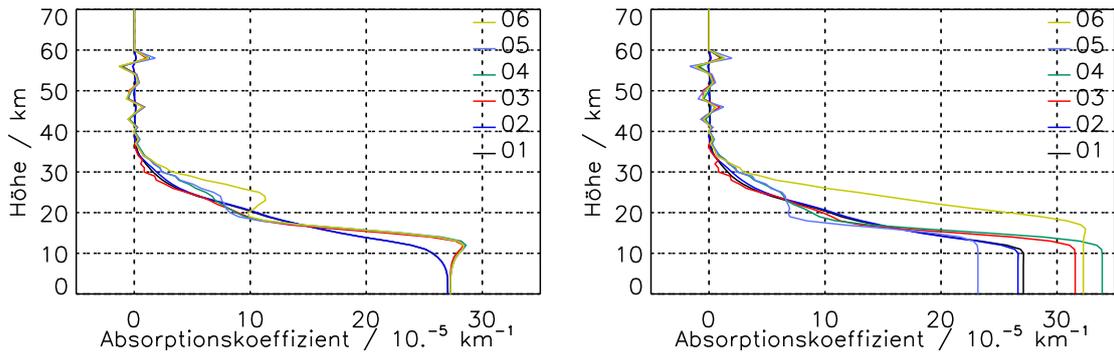


Abbildung 4.9.: Mittlere Kontinuum-Profile in 10^{-5} km^{-1} der verschiedenen Microwindows. Für Setup 222 (links) und die Rechnung mit um den Faktor 10^4 gelockerter Querregularisierung des Kontinuums (rechts).

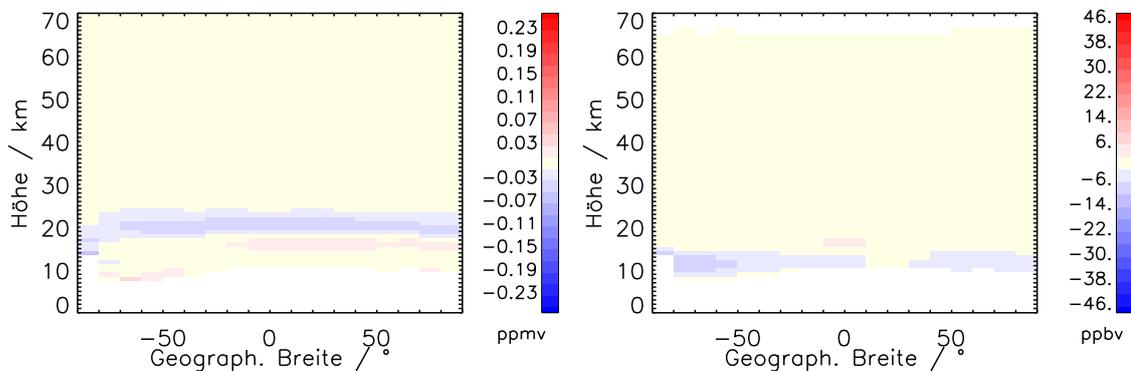


Abbildung 4.10.: Mittlere Differenz Rechnung mit reduzierter Kontinuum Querregularisierung minus Referenz, für CH_4 (links) und N_2O (rechts). Details wie in Abb. 4.5.

der Rechnung mit geringerer Regularisierung ist, dass sich in ersterer im Microwindow 6 ein lokales Maximum bei ca. 24 km befindet, in letzterer fehlt diese. Insgesamt scheint es sinnvoll zu sein, die Querregularisierung des Kontinuums zu lockern, denn die Profile die dabei ermittelt werden sehen ärmer an Artefakten aus.

Das RMS bleibt durch die Anpassungen unverändert, ebenso die Anzahl der Freiheitsgrade der CH_4 und N_2O -Profile. Wie zu erwarten, stieg die Anzahl der Freiheitsgrade der Kontinuumsprofile an (um 12 %). Abb. 4.9 zeigt die mittleren Differenzen zwischen der Rechnung mit reduzierter Querregularisierung des Kontinuums von CH_4 und N_2O . Die Werte von CH_4 sind in einem schmalen Band um 20 km Höhe etwas reduziert. N_2O ist unterhalb von 15 km ebenfalls etwas reduziert. Die Reduzierung der Querregularisierung ist daher nicht nur aus retrievaltechnischen Gründen wie der Verminderung von Artefakten sinnvoll, sondern trägt auch geringfügig zur Reduzierung des Bias in unteren Schichten bei. Daher wurde sie in das neue Setup

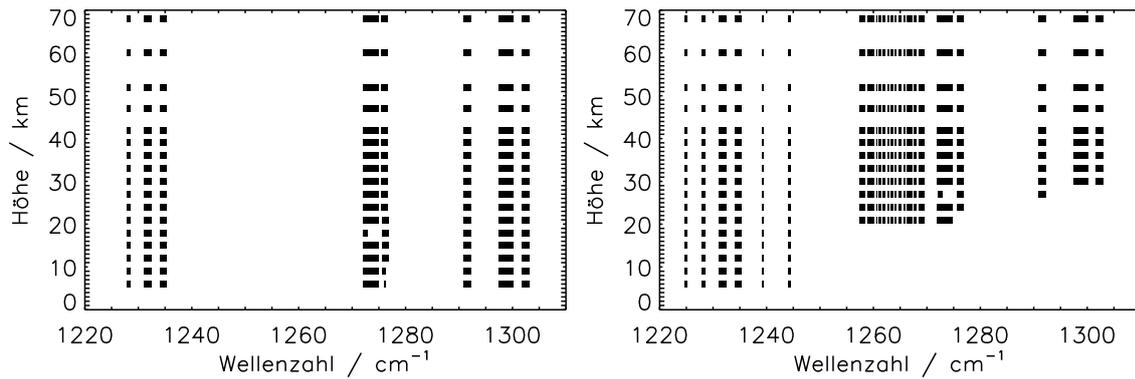


Abbildung 4.11.: Microwindows für die FR-Periode in Abhängigkeit von der Tangentenhöhe und der Wellenzahl. Die schwarzen Markierungen visualisieren, dass die entsprechenden Spektren für die Retrievalrechnung verwendet wurde. Links für das ursprüngliche Setup, rechts die neue Version.

übernommen.

4.3.3. Verbesserung der Auswahl der Microwindows

Im Zuge der Entwicklung des neuen Setups für das CH_4 und N_2O -Retrieval wurden auch die bisher verwendeten Microwindows untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass in den Microwindows oberhalb von etwa 1270 cm^{-1} in den niedrigen Tangentenhöhen Anzeichen von Sättigung zu verzeichnen sind. Daher wurden diese Microwindows für das neue Setup im unteren Bereich beschnitten. Um den dadurch entstehenden Informationsverlust auszugleichen, wurden zusätzliche Microwindows im Bereich zwischen 1257 und 1270 cm^{-1} eingeführt. Weiterhin wurden noch Microwindows bei 1225 , 1239 und 1245 cm^{-1} verwendet, um das in Kap. 4.3.4 beschriebene Ableiten von H_2O -Profilen als Jointfit zu stabilisieren. Die Microwindows sind mit ihrer Höhenabhängigkeit in Abb. 4.11 gezeigt, links für das alte Setup, rechts für das neue.

Die Auswirkungen der neuen Microwindowauswahl auf die Profile sind in Abb. 4.12 gezeigt. Dabei sind unterhalb von etwa 20 km für beide Gase Reduzierungen des Volumenmischungsverhältnisses zu verzeichnen. Zwischen 20 und 25 km kommt es dagegen zu einer Erhöhung, vor allem im Bereich der Tropen. Das CH_4 -Profil ist um 35 km noch einmal etwas reduziert, während bei N_2O eine leichte Erhöhung zu erkennen ist. Die Anzahl der Freiheitsgrade der Profile ist nur unwesentlich verändert. Bei CH_4 ist sie leicht erhöht (um $2,3\%$), bei N_2O etwas reduziert (um $2,7\%$). Die Anzahl der nicht konvergierten Messungen geht deutlich zurück.

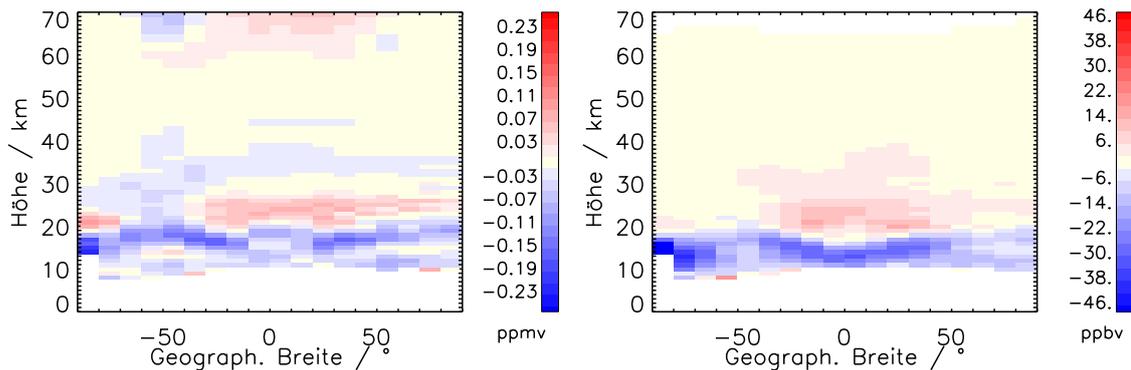


Abbildung 4.12.: Mittlere Differenz Rechnung mit neuen Microwindows minus Referenz, für CH_4 (links) und N_2O (rechts). Details wie in Abb. 4.5.

Die Methansignaturen im Spektrum unterliegen auch dem Line-Mixing. In manchen Fällen hat es sich als hilfreich erwiesen, das Line-Mixing bei der Vorwärtsrechnung zu berücksichtigen. So konnten Boone et al. (2011) die Genauigkeit des CH_4 -Retrievals aus ACE-FTS Spektren durch die Beschreibung des Line-Mixings verbessern. Allerdings sind die CH_4 -Line-Mixing-Parameter in dem für MIPAS relevanten Spektralbereich nicht ausreichend bekannt, so dass eine direkte Beschreibung des Line-Mixings in der Strahlungsübertragungsrechnung nicht möglich ist. Daher wurde versucht, Bereiche, bei denen die CH_4 -Linien dem Line-Mixing unterliegen, vom Retrieval auszuschließen. Dadurch erhält man eine andere Auswahl an Microwindows. Jedoch nehmen die damit errechneten Profile von CH_4 und N_2O im Bereich unter 25 km ähnliche Werte an, wie die mit der alten Microwindowauswahl. Daher kann die fehlende Behandlung des CH_4 -Line-Mixings nicht als Erklärung für den hohen Bias der Gase dienen.

4.3.4. Jointfit von H_2O

Da sich in den gemessenen Spektren tiefer Tangentenhöhen viele Linien von CH_4 und N_2O mit den dort recht breiten Wasserdampflinien überlagern, können Fehler im bereits angepassten Wasserprodukt (Prefit) die retrievalten Ergebnisse für Methan und N_2O verfälschen. Eine andere Fehlerquelle im Zusammenhang mit H_2O sind spektroskopische Inkonsistenzen zwischen den Wasserlinien aus dem H_2O -Retrieval und denen in den hier verwendeten Microwindows. Dies legt es nahe, im Rahmen des CH_4 und N_2O -Retrievals auch das Profil für Wasserdampf mit zu fitten.

Als erster Versuch wurde H_2O auf dem selben Gitter, auf dem CH_4 und N_2O ermittelt wird, mit-gefittet. Wie auch beim regulären Wasserprodukt (Milz et al., 2009) wird das Profil logarithmisch angepasst. Das hat den Vorteil, dass besser auf

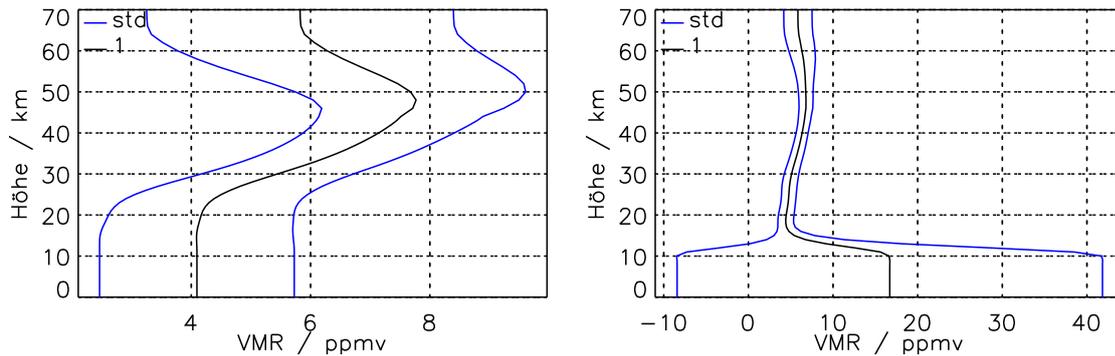


Abbildung 4.13.: Mit-gefittetes H_2O aus dem CH_4 und N_2O -Retrieval in ppmv. Die schwarze Kurve zeigt den Mittelwert aus allen konvergierten Profilen an, die blauen Kurven geben die Standardabweichungen addiert zum Mittelwert wieder. Links für den Fall mit den Standardmicrowindows, rechts unter Berücksichtigung zusätzlicher Microwindows aus dem regulären H_2O -Retrieval.

den großen Wertebereich, den die H_2O -Konzentration annehmen kann, eingegangen werden kann. Die Regularisierung entsprach dabei der aus der V5R_H2O_220, einem Tikhonov-Ansatz. Als Referenz wurde aus technischen Gründen der Test mit den in Kap. 4.3.1 beschriebenen Änderungen verwendet. Mit dem beschriebenen Ansatz gelang es, ein Ergebnis für das H_2O -Profil zu erhalten. Die Konvergenz lag bei 10133 von 10439 Profilen, und damit deutlich unter der Konvergenz bei der Referenz (10399 / 10439). Das RMS und die Anzahl der Iterationen sind vergleichbar mit der Referenz. Die Anzahl der Freiheitsgrade der Zielgase und des Kontinuums sind ebenfalls fast unverändert. Jedoch weist das Retrieval für das mit-gefittete Wasserdampfprofil nur 2,43 Freiheitsgrade auf. Betrachtet man dann das errechnete H_2O -Profil (Abb. 4.13, links), so erkennt man, dass kaum Strukturen abgebildet sind. Zwar findet sich in der Stratosphäre ein Anstieg mit der Höhe und im Bereich der Tropopause ein Minimum, aber in der Troposphäre, wo das abgeleitete Profil ein konstantes und sehr niedriges Volumenmischungsverhältnis zeigt, wären eigentlich deutlich höhere Wasserdampfkonzentrationen zu erwarten, die nach unten hin zunehmen.

Offenbar reichen die Informationen der Spektralbereiche, die für die Auswertung herangezogen werden, nicht aus, um ein sinnvolles Profil von Wasserdampf zu ermitteln. Um dennoch den Ansatz weiter verfolgen zu können, bietet es sich an, den spektralen Auswertebereich noch etwas auf Bereiche mit klareren Wassersignaturen auszudehnen. Dadurch ist ein sinnvollerer Wasserprofil zu erwarten, das auch tatsächlich die Möglichkeit bietet, das Ergebnis für CH_4 und N_2O zu verbessern.

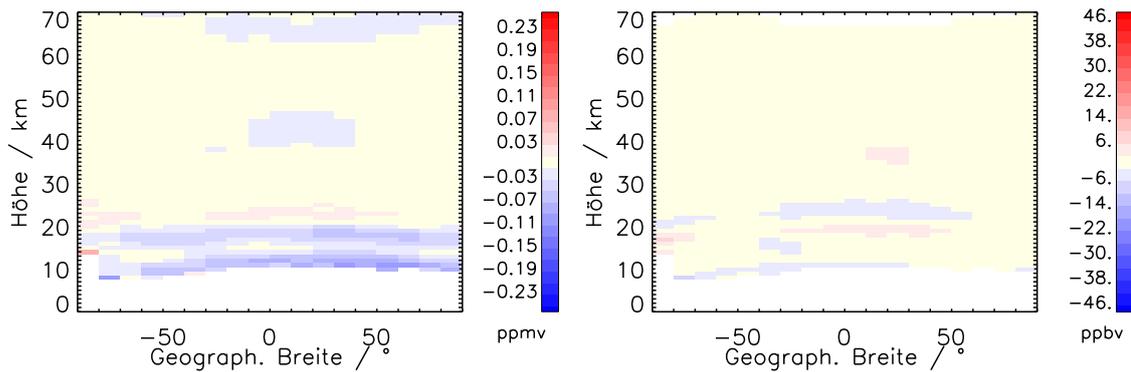


Abbildung 4.14.: Mittlere Differenz Rechnung mit H₂O-Jointfit minus Referenz für CH₄ (links) und N₂O (rechts). Details wie in Abb. 4.5.

Im Kanal B von MIPAS, in dem die Auswertung stattfindet, befinden sich auch Bereiche, die in der Ableitung von Wasserdampf herangezogen werden. Es handelt sich dabei um folgende Microwindows: 1224,7500 - 1225,2500 cm⁻¹, 1239,1250 - 1239,4375 cm⁻¹ und 1244,0000 - 1244,4375 cm⁻¹. Diese Bereiche wurden zusätzlich zu den bestehenden Microwindows in einem weiteren Versuch verwendet. Dann beträgt die Anzahl der Freiheitsgrade für H₂O 8,05. Die der Zielgase gehen jeweils um 0,3 Freiheitsgrade zurück. Die Zahl der Konvergenzen beträgt 10388 von 10439 Messungen. Damit konvergiert genau ein Profil weniger als bei der Referenz. Das RMS geht im Mittel geringfügig zurück. Im Abb. 4.13 (rechts) ist das berechnete Profil des Wasserdampfs dargestellt. Es weist nun deutlich feinere Strukturen auf. Knapp unter 20 km befindet sich ein Minimum in der Wasserdampfkonzentration, die Hygropause. Darunter nimmt die Konzentration wieder zu. Unterhalb von 10 km ist die Konzentration konstant. Das liegt daran, dass dort wohl kaum noch Information vorhanden ist und die Werte ausschließlich von der Regularisierung bestimmt sind.

Abb. 4.14 zeigt die mittleren Differenzen der bei diesem Test errechneten Spurenstoffkonzentrationen von CH₄ und N₂O und der Referenz dar. Dabei wird deutlich, dass die Werte für Methan im Bereich unter 20 km deutlich zurückgehen. Für N₂O sind kaum Änderungen zu verzeichnen, lediglich zwischen 80°S und 20°S sind die Werte an Unterrand etwas geringer.

Es lässt sich also sagen, dass das Mit-fitten von H₂O einerseits technisch gut funktioniert. Es sind jedoch zusätzliche Bereiche im Spektrum mit Wasserdampfsignaturen dafür erforderlich. Die für Wasserdampf errechneten Profile erscheinen plausibel, die Freiheitsgrade von CH₄ und N₂O werden nur unwesentlich eingeschränkt. Andererseits wird der Bias von Methan im Bereich unter 20 km durch diese Maßnahme deutlich reduziert. Daher erscheint es gerechtfertigt, diese Methode in das Retrieval

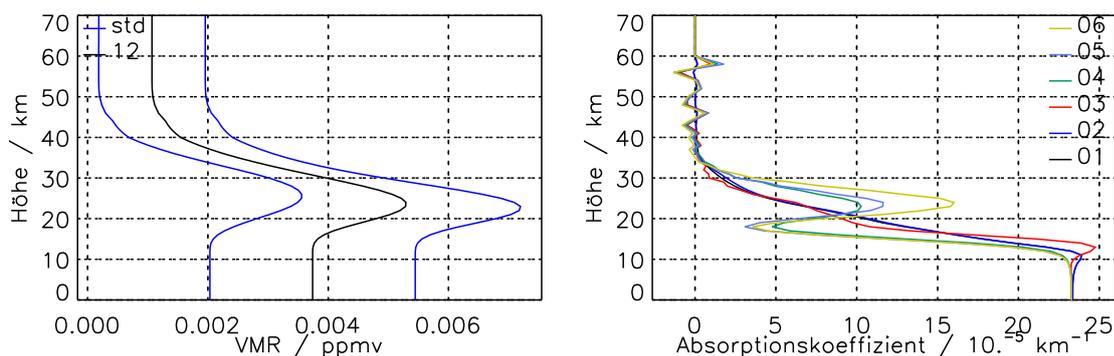


Abbildung 4.15.: Links: Mit-gefittetes HNO_3 aus dem CH_4 und N_2O -Retrieval in ppmv. Die schwarzen Kurven zeigen den Mittelwert aus allen konvergierten Profilen an, die blauen Kurven geben die Standardabweichungen addiert zum Mittelwert wieder. Rechts: Mittleres Profil des künstlichen Kontinuums in den verschiedenen Microwindows in 10^{-5} km^{-1} .

von CH_4 und N_2O aufzunehmen.

4.3.5. Jointfit von HNO_3

Die Spektroskopie von HNO_3 ist recht komplex und so ist es nicht überraschend, dass sich in den spektroskopischen Daten noch Inkonsistenzen finden lassen (z. B. Plieninger et al., 2012). Dies könnte auch Auswirkungen auf das Retrieval von CH_4 und N_2O haben. Sind beispielsweise die Spektroskopiedaten im Bereich, in dem HNO_3 ausgewertet wird, nicht mit denen der spektroskopischen Daten von HNO_3 im Bereich der Auswertung von CH_4 und N_2O konsistent, dann würde die Verwendung des (vermutlich richtigeren) HNO_3 -Profils aus der operationellen Auswertung unter Umständen zu etwas veränderten spektralen Beiträgen von HNO_3 und dadurch eventuell zu Artefakten bei den Ergebnissen von CH_4 und N_2O führen. Daher könnte es sinnvoll sein, die Profile von HNO_3 bei der Auswertung von CH_4 und N_2O mit zu fitten.

Zunächst wurde versucht, HNO_3 mit der gleichen Regularisierung mit zu fitten, mit der es auch in Version V5R_HNO3_220 abgeleitet wird. Als Referenz dient der Test mit der in Kap. 4.3.1 besprochenen Regularisierung. Es konvergierten 10401 von 10439 Profilen, zwei mehr als bei der Referenz. Das RMS und die Anzahl der Iterationen sind etwas erhöht. Die Anzahl der Freiheitsgrade von CH_4 und N_2O ist unverändert. Jedoch weist das mitgerechnete HNO_3 lediglich 2,91 Freiheitsgrade auf. Das Profil ist in Abb. 4.15 (links) dargestellt: es ist leicht erkennbar, dass

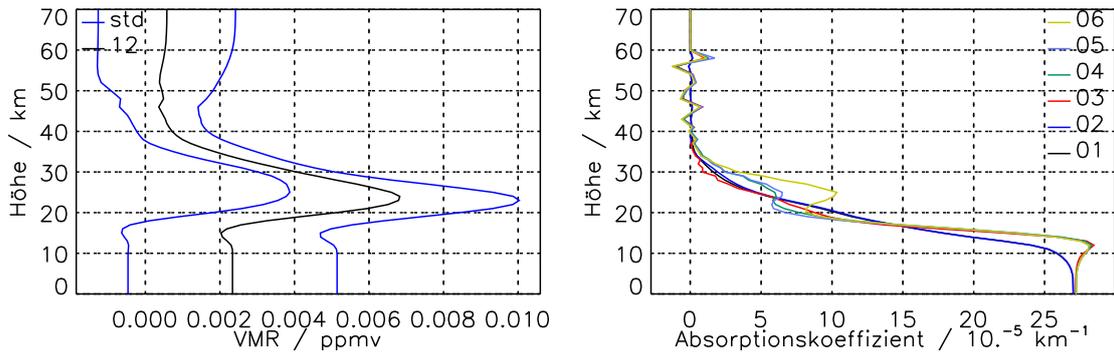


Abbildung 4.16.: Wie Abb. 4.15, jedoch mit um den Faktor 10 schwächerer Regularisierung von HNO_3 .

es wenig Strukturen aufweist. Dafür weisen die Profile des künstlichen Kontinuums in den spektralen Bereichen, in denen sich HNO_3 -Signaturen befinden, Oszillationen auf. Dies sind die Microwindows 1290.8125 bis 1292.2500 cm^{-1} , 1297.4375 bis 1300.2500 cm^{-1} und 1301.6250 bis 1303.1250 cm^{-1} . Dies kann man Abb. 4.15 (rechts) entnehmen, denn dort ist das Profil des künstlichen Kontinuums für die verschiedenen Microwindows gezeigt. Diese Oszillationen deuten darauf hin, dass die Regularisierung des HNO_3 -Profils zu stark ist. Strukturen, die eigentlich HNO_3 zugeschrieben werden müssten, können nicht dargestellt werden, weil die Regularisierung ein glattes Profil erzwingt. Statt dessen versucht das Retrieval sie mithilfe des künstlichen Kontinuums zu beschreiben.

Um ein genaueres HNO_3 -Profil zu erhalten, wurde die Regularisierung von HNO_3 um den Faktor 10 reduziert. In Abb. 4.16 sind die Profile für HNO_3 und das Beispiel für das Kontinuum für diesen Test gezeigt. Es ist zu erkennen, dass das HNO_3 -Profil feinere Strukturen aufweist. Die Oszillationen im Kontinuum sind weitgehend verschwunden. Die Anzahl der Freiheitsgrade für HNO_3 beträgt jetzt 9,55. Die Freiheitsgrade der Zielgase, das RMS, sowie die Anzahl der Iterationen entsprechen ungefähr den Werten der Referenz.

Die mittleren Differenzen in CH_4 und N_2O zwischen diesem Test und der Referenz sind in Abb. 4.17 dargestellt. Zwar erhält man überwiegend etwas geringere Werte mit dem HNO_3 -Jointfit, jedoch sind die Differenzen sehr klein. Bei CH_4 betragen sie bis zu 0,5%, bei N_2O bis zu einem Prozent.

Zwar ist es gelungen, HNO_3 im Rahmen des CH_4 und N_2O -Retrievals mitzurechnen. Die Verbesserung für CH_4 und N_2O ist jedoch äußerst gering, so dass sich diese Maßnahme als nicht unbedingt notwendig erweist. Jedoch spricht auch nichts dagegen, den HNO_3 -Fit in die nächste Version zu übernehmen, da die Spektren dafür genügend Informationen beinhalten.

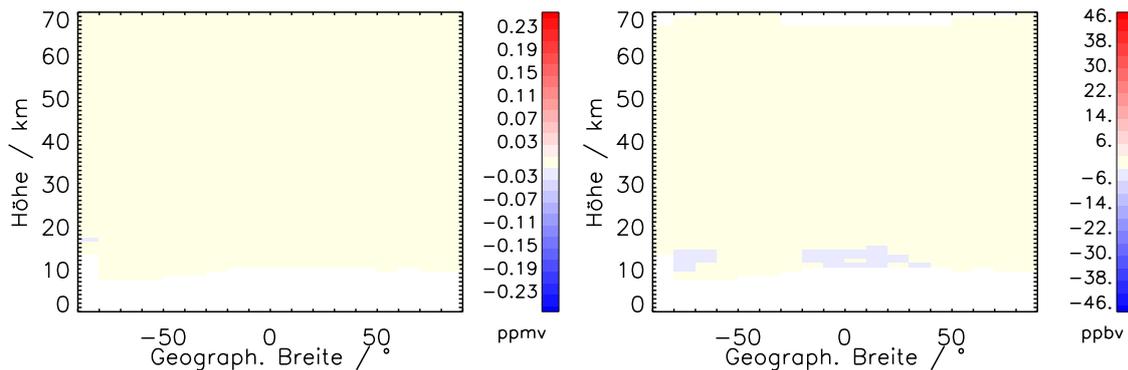


Abbildung 4.17.: Mittlere Differenz Rechnung mit HNO_3 -Jointfit minus Referenz für CH_4 (links) und N_2O (rechts). Details wie in Abb. 4.5.

4.4. Adaption des RR-Setup auf FR-Spektren

Es wurde bei der Entwicklung des Setups für die FR-Periode zunächst von dem neuen RR-Setup ausgegangen unter Verwendung der in den vorangegangenen Kapiteln besprochenen Verbesserungen. Einerseits um die Profile aus den FR-Spektren (V5H) möglichst gut vergleichbar zu machen mit denen, die aus den RR-Spektren (V5R) abgeleitet wurden. Andererseits auch um von den bei der Retrievalentwicklung gemachten Erkenntnissen zu profitieren. Dabei stieß man aber auf ein paar Probleme, die es nötig machten, einige Dinge für die FR-Periode anzupassen.

Im Rahmen der Routineprozessierung wurden aber auch gleichzeitig bereits Profile aus den V5H-Spektren abgeleitet, dabei wurde die Einstellungen von 222/223 benutzt. Diese Setups tragen die Namen V5H_CH4_20 und V5H_N2O_20. Für die folgenden Untersuchungen wurde jedoch von einem RR-Setup ausgegangen, das bereits fast der endgültigen Version 224/225 entspricht. Es beinhaltet alle Änderungen, die in Kap. 4.3 eingeführt wurden, mit Ausnahme des verfeinerten Vertikalgitters über 45 km.

Zunächst wurde also das RR-Setup 224/225 benutzt, um die Profile aus den FR-Spektren zu berechnen. Bei der Untersuchung von mittleren Profilen von CH_4 (hier nicht gezeigt), fiel in 47 km ein spitzes Maximum auf. Die Konzentration ist an dieser Stelle etwas erhöht im Vergleich mit den Werten direkt darunter und darüber. Dies ist in dem alten Setup nicht der Fall. Plottet man alle Profile einzeln und nach der geografischen Breite sortiert, dann stellt man fest, dass dieser Haken fast ausschließlich in den südlichen polaren Breiten auftritt. In Abb. 4.18 (links) ist dies dargestellt. Auffällig ist dabei, dass die Zacke sich in allen Profilen in der gleichen Höhe befindet. Dies deutet darauf hin, dass es sich dabei um ein Artefakt handelt. Anhand von zusätzlichen Rechnungen im Juli konnte festgestellt werden, dass die

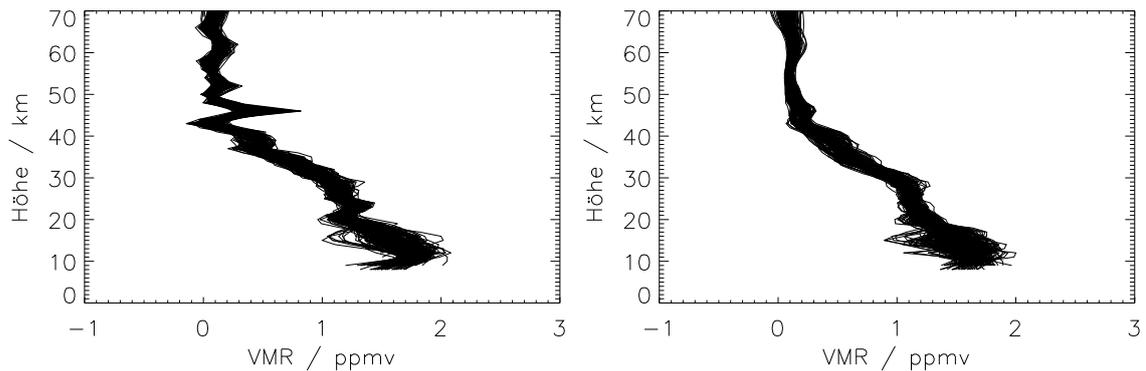


Abbildung 4.18.: Alle CH₄-Profile der FR-Periode im Januar/Februar 2004 in ppmv. Links für den Testdatensatz mit dem unangepassten Setup der Versionen 224/225. Rechts das neue FR-Setup Version 21. Jeweils im Bereich zwischen 90°S und 60°S.

Zacke auch im nördlichen Polarsommer auftritt.

Durch Sensitivitätsrechnungen wurde festgestellt, dass das Problem nur bei Benutzung der neuen Microwindows zwischen 1290 und 1303 cm⁻¹ auftritt. Da beim Weglassen dieses Bereichs sich die Freiheitsgrade der Profile stark reduzieren, wurden diese Microwindows durch andere ersetzt. Dadurch konnte die Zacke in 47 km deutlich reduziert werden.

In 45 km Höhe wird die Schrittweite des vertikalen Retrievalgitters von 1 km unterhalb auf 2 km darüber umgestellt. Um zu prüfen, ob diese Umstellung im Zusammenhang mit der oben beschriebenen Zacke im Profil steht, wurden die Rechnungen mit einem neuen Retrievalgitter, bei dem es keine Änderung der Schrittweite in 45 km gibt, wiederholt. Dieses Gitter weist im kompletten Bereich zwischen 4 und 70 km eine konstante Schrittweite von 1 km auf. Tatsächlich geht der Haken dadurch deutlich zurück, allerdings verschwindet er nicht komplett. Also hat er eine andere Ursache, wird aber wohl durch den Wechsel auf die gröbere vertikale Auflösung verstärkt.

Das Setup für die FR-Periode, das für die in der vorliegenden Arbeit diskutierten Ergebnisse zur Prozessierung herangezogen wurde, setzt sich dann aus dem RR-Setup 224/225, aber mit den oben besprochenen Änderungen an den Microwindows zusammen. Weiter wurden noch die Microwindows zwischen 1224.75 und 1239.45 cm⁻¹ oberhalb von 33 km abgeschaltet. Die Profile der südlichen polaren Regionen sind in Abb. 4.18 (rechts) gezeigt. Zwar hat man noch immer eine kleine Delle bei 47 km, diese ist jedoch erheblich geringer. Die mittlere Anzahl der Freiheitsgrade im Methanprofil beträgt 11,8 das Profil ist damit noch ganz gut aufgelöst. Zwar hat das Profil aus der Messperiode mit reduzierter spektraler Auflösung deutlich mehr Frei-

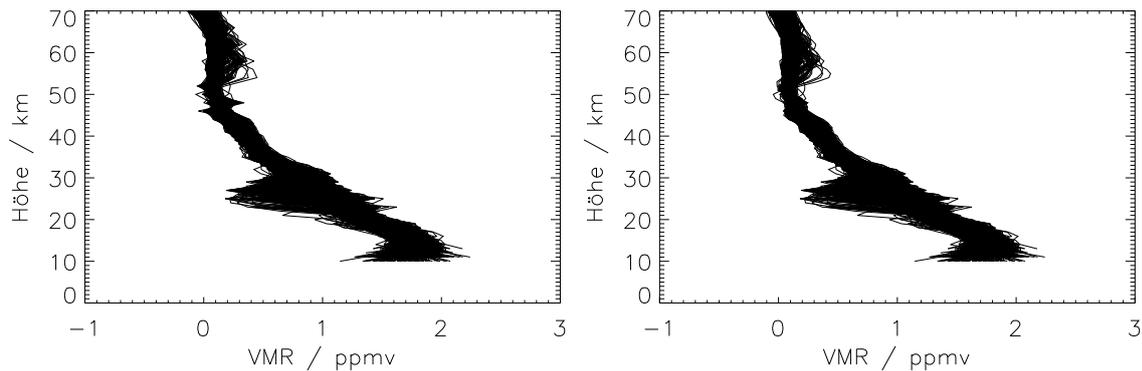


Abbildung 4.19.: Alle CH_4 -Profile des Testdatensatzes der RR-Periode in ppmv im Bereich zwischen 60°N und 90°N . Links mit dem normalen vertikalen Gitter, rechts mit dem feineren vertikalen Gitter.

heitsgrade, dies kann aber damit erklärt werden, dass die Anzahl der Tangenten dort auch deutlich größer ist. Statt 17 wie bei den V5H-Daten, besteht eine Messung des V5R-Datensatzes aus 27 Tangentenhöhen.

4.5. Verfeinerung des vertikalen Retrievalgitters für die RR-Profile

Die Oszillation bei 47 km, die bereits in Kap. 4.4 besprochen wurden, tritt auch in der RR-Periode auf. Sie ist hier jedoch wesentlich geringer ausgeprägt. Da die Verfeinerung des Gitters im allgemeinen keine Nachteile haben sollte, wurden sie auch auf die RR-Daten angewandt. In Abb. 4.19 sind alle Profile des Polarsommers, bei diesem Testdatensatz den nördlichen polaren Breiten, gezeigt. Die Profile, die auf dem normalen Gitter berechnet wurden, weisen in 47 km ein lokales Minimum auf, in 48 km findet sich ein lokales Maximum. Dieses Verhalten verschwindet nahezu komplett, wenn man das Retrievalgitter oberhalb von 45 km ebenfalls auf 1 km Abstand verfeinert.

4.6. Vergleich der neu entwickelten Retrieval-Setups mit älteren Versionen

In den Kapiteln 4.2 bis 4.4 wurden die einzelnen Änderungen im Setup detailliert besprochen. Hier soll nochmal der Unterschied des im Rahmen der vorliegenden Arbeit

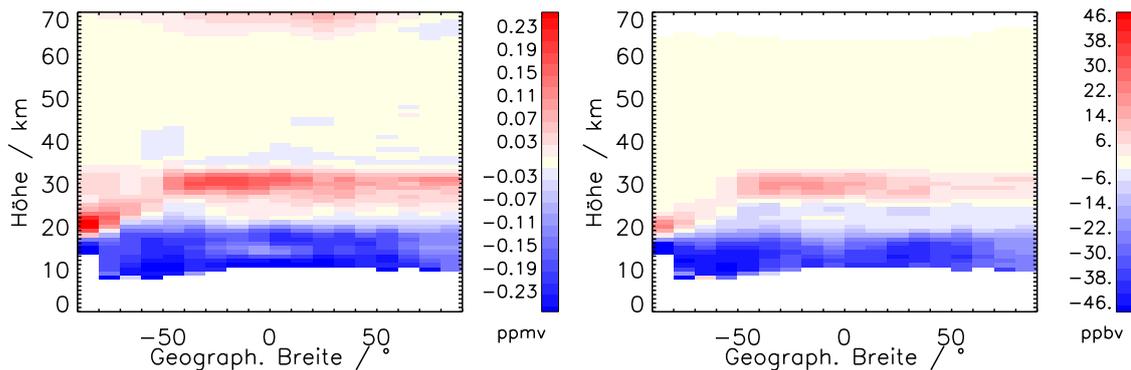


Abbildung 4.20.: Mittlere Differenz Setup 224 minus 220 für CH₄ (links) und N₂O (rechts). Details wie in Abb. 4.5.

entwickelten Setups zu den vorherigen Versionen des CH₄ und N₂O-Retrievals zusammengefasst und bewertet werden. In Abb. 4.20 sind die Differenzen zwischen dem neuen Setup Version V5R_CH4_224 und der vorherigen Version V5R_CH4_220, sowie die entsprechenden Differenzen für N₂O gezeigt. Während die neue Version zwischen 20 und 35 km häufig höhere Volumenmischungsverhältnisse aufweist, finden sich darunter niedrigere Werte. Dabei ist für CH₄ eine mittlere Verringerung von 0,17 ppmv unterhalb von 20 km zu verzeichnen. Bei N₂O beträgt die mittlere Reduktion des Volumenmischungsverhältnisses in diesem Höhenbereich 27 ppbv. Je nach Breite finden sich aber noch deutlich höhere Beträge in den Differenzen. In der neuen Version geht die Anzahl der nicht konvergierten Profile deutlich zurück. Während bei der Version V5R_CH4_220 1,02 % aller Profile des Testdatensatzes nicht konvergierten, sind es bei der Version V5R_CH4_224 nur noch 0,37 %. Dies liegt an der neuen Auswahl der Microwindows.

Für die FR-Periode sind die Differenzen zwischen den Testrechnungen mit dem neuen Setup für CH₄ V5H_CH4_21, zu denen des letzten Setups zu Beginn der vorliegenden Arbeit (V30_CH4_12) sowie die entsprechenden Versionen für N₂O in Abb. 4.21 dargestellt. Hier sind die Änderungen negativ bis in Höhen von 35 km. Darüber finden sich bei CH₄ im neuen Setup höhere Volumenmischungsverhältnisse; bei N₂O finden sich bei etwa 40 km ebenfalls höhere Werte, aber bei etwa 50 km finden sich in den Tropen nochmals Bereiche mit niedrigeren Volumenmischungsverhältnissen. Die mittlere Verringerung unterhalb von 20 km beträgt bei CH₄ 0,1 ppmv und bei N₂O 10 ppbv.

Die deutliche Verringerung der Volumenmischungsverhältnisse von CH₄ und N₂O im Bereich unterhalb von 20 km beziehungsweise 35 km sollte dem in vergangenen Produkten vorhandenen positivem Bias entgegenwirken. Dieses wesentliche Ziel der Arbeit konnte mit physikalisch sinnvollen Maßnahmen erreicht werden wie der besse-

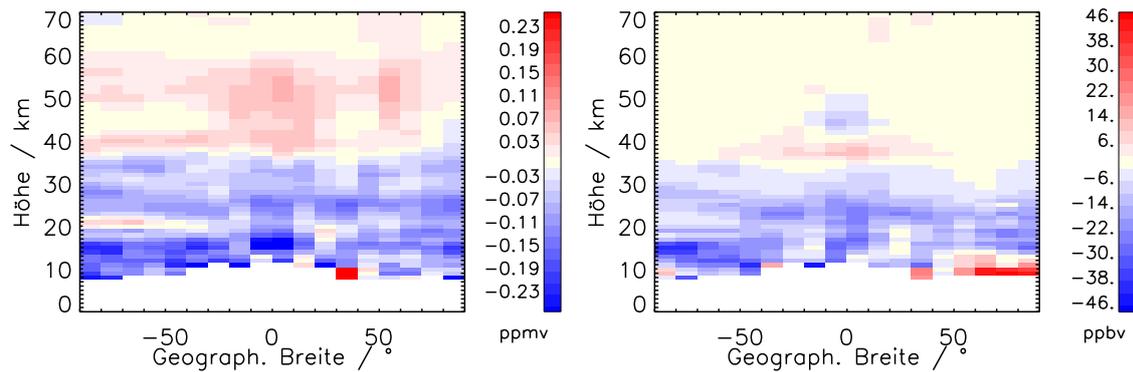


Abbildung 4.21.: Mittlere Differenz Setup 21 minus 12 für CH₄ (links) und N₂O (rechts). Details wie in Abb. 4.5.

ren Offset- und Kontinuumsbehandlung, der Verwendung von verbesserten spektroskopischen Labordaten, der Vermeidung gesättigter Microwindows sowie den Joint-fits von H₂O und HNO₃. Die Verwendung des feineren Retrievalgitters über 45 km kann zwar keinen Beitrag zur Bias-Reduktion leisten, doch stellt sie eine weitere Verbesserung dar, weil sie den unphysikalischen Zacken im Bereich des Auflösungswechsel eindämmt.

5. Die Charakterisierung des Datensatzes

Unter den Begriff der Charakterisierung des Datensatzes fällt hier die Diskussion der Unsicherheiten der Profile sowie der vertikalen Informationsverteilungen in Form der AKs mit den daraus abgeleiteten vertikalen Auflösungen. Letzteres ist nötig, da das feinere Retrievalgitter im Vergleich zur realen Auflösung ohne weitere Information schnell zu Fehlschlüssen über den Informationsgehalt der Profile führen könnte. Wegen der Regularisierung beinhalten die ermittelten Profilpunkte auch Information aus anderen Höhen. Unter Umständen können diese Teile sogar bestimmenden Einfluss auf die Profilpunkte haben. Für eine erfolgreiche Interpretation der Profile ist es daher essenziell zu verstehen, was genau sie repräsentieren. Außerdem werden noch einige speziellen Problemfälle diskutiert.

5.1. Fehlerabschätzungen

Bei der Auswerteprozessierung der Profile werden für alle Gase Fehlerabschätzungen für das Rauschen der Messung mit prozessiert. Dabei wird das von der ESA mit den Spektren bereitgestellte Rauschen der Spektren auf die abgeleiteten Gasprofile abgebildet (Gl. 3.3). Es gibt aber davon abgesehen noch weitere bekannte Ursachen für Fehler in den Gasprofilen. Um dem Rechnung zu tragen, wurde die Sensitivität der ermittelten Profile auf diese Fehlerquellen ermittelt. Es ist darauf zu achten, dass die dafür verwendeten Fehlerquellen selbst auch von bestimmten Annahmen abhängen, die wiederum mit Unsicherheiten behaftet sind. Dementsprechend sind die auf solche Weise gewonnen Fehler nicht absolut sicher und werden daher als Fehlerabschätzungen bezeichnet.

Für die Abschätzung der Fehler wurden die folgenden Annahmen verwendet:

- Tangentenhöhe: 0,15 km (von Clarmann et al., 2003), auch als Unsicherheit des Sehstrahls bezeichnet
- Spektrale Verschiebung: $0,005 \text{ cm}^{-1}$

- Fehler der Kalibrierung des Instrumentes (Gain): 1 % (Kleinert et al., 2007)
- Fehler der Linienform des Instrumentes (ILS): 3 % (Hase, 2015)
- Unsicherheit des horizontalen Temperaturverlaufs (Temperaturgradient):
0,01 K km⁻¹

Ein Sonderfall sind die Fehler der spektroskopischen Datensätze. Die verwendeten Unsicherheiten wurden aus der HITRAN 2008-Datenbank (Rothman et al., 2009) übernommen. Für die Abhängigkeit des Fehlers von der Rotationsquantenzahl J wurde die von Flaud und Piccolo (2001) vorgeschlagene Korrektur benutzt. Allerdings ist in Rothman et al. (2009) nicht angegeben, inwieweit die Fehler voneinander abhängen. Um auf der sicheren Seite zu sein, wurde hier davon ausgegangen, dass die Fehler komplett korreliert sind, weil es naheliegend ist, dass ein Großteil der Liniendaten nur aus wenigen Messungen stammen. Für niedrige Rotationsquantenzahlen J betragen die Unsicherheiten der Linienintensität für CH₄ zwischen 2 und 4 %, bei N₂O zwischen 4 und 7 %. Für die Unsicherheiten der Druckverbreiterungskoeffizienten wurde bei CH₄ 15 % und für N₂O 3,5 % verwendet.

Außer den genannten Fehlerquellen wurden auch die Sensitivität auf Fehler in der Temperatur und in Gasprofilen, die für das Retrieval von CH₄ und N₂O als bekannt vorausgesetzt werden, untersucht. Für die aus vorherigen Retrievals bekannten Profile von Temperatur und O₃ wurden die routinemäßig ermittelten Fehler verwendet. Sie stammen ihrerseits wieder aus dem Instrumentenrauschen. Hier wurden also die weiteren Fehlerquellen, die oben beschrieben wurden, und die selbstverständlich auch auf die Temperatur und das O₃-Profil wirken, vernachlässigt.

Für die weiteren beim CH₄ und N₂O-Retrieval berücksichtigten Gase (CO₂, SO₂, NO₂, HOCl, HCN, H₂O₂, C₂H₂, COF₂, CFC-14, N₂O₅ und ClONO₂), deren Volumenmischungsverhältnis-Profile aus klimatologischen Quellen stammen, wurden jeweils die von Remedios et al. (2007) bestimmten 1 σ -Profile als Unsicherheiten verwendet.

Die verschiedenen Fehlerabschätzungen wurden zu einem Gesamtfehler kombiniert. Dabei wurde angenommen, dass die verschiedenen Fehlerquellen zueinander unkorreliert sind. Sie wurden daher gemäß der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung quadratisch summiert.

Da die beschriebenen Fehlerrechnungen numerisch aufwändig sind und nicht im Rahmen der Routineprozessierung durchgeführt werden, wurden sie nur für repräsentative Profile durchgeführt. Ein Beispielpprofil für CH₄ aus der FR-Periode und seine einzelnen Fehlerkomponenten, sowie die absoluten und relativen Gesamtfehler sind in Abb. 5.1 gezeigt. Zwischen 10 und 30 km treten die größten absoluten Fehler auf. Die relativen Fehler steigen zwischen 10 und 28 km von etwa 8 auf 15 %,

darüber schwanken sie mit hoher Amplitude um etwa 15 %. Bis in 35 km wird der Gesamtfehler von den spektroskopischen Unsicherheiten dominiert. Die nächstgrößeren Fehler sind der durch die Unsicherheit des Sehstrahls sowie der durch das Instrumentenrauschen. Die weiteren Fehlerkomponenten weisen deutlich geringere Beträge auf. Zwischen 10 und 30 km gibt es noch einen nennenswerten Beitrag des Temperaturfehlers. Zwischen 35 und 50 km spielt neben dem Instrumentenrauschen auch die Linienform des Instrumentes eine große Rolle im Fehlerbudget.

Die Fehler für das Beispielprofile für N_2O in der FR-Periode ist in Abb. 5.2 gezeigt. Auch hier dominiert in weiten Teilen der Fehler durch die Unsicherheiten des spektroskopischen Datensatzes. Allerdings ist der Fehler des Sehstrahls bei N_2O deutlich stärker ausgeprägt und zwischen 28 und 35 km genauso groß wie der Fehler des spektroskopischen Datensatzes. Der durch das Instrumentenrauschen verursachte Fehler ist dagegen deutlich geringer. Danach folgen die Fehler der Temperatur selbst sowie der durch die horizontalen Temperaturgradienten. Die absoluten Gesamtfehler nehmen zwischen 10 und 13 km stark zu, darüber fallen sie erst allmählich, dann ab 24 km stark ab. Dieser Abfall des Fehlers ist auch mit einem starken Rückgang des Profils verbunden. Der relative Fehler nimmt dagegen unter 24 km stetig zu, darüber schwankt er (mit dem Profil) zwischen 7 und 20 %, nimmt aber im Mittel immer noch zu. Wie auch bei CH_4 macht zwischen 35 und 50 km der Fehler der instrumentellen Linienform einen nennenswerten Beitrag im Fehlerbudget aus.

Abbildung 5.3 zeigt das Fehlerbudget für das Beispielprofil für CH_4 in der RR-Periode. Auch hier dominiert der Fehler des spektroskopischen Datensatzes in weiten Teilen der vertikalen Abdeckung. Zwischen 20 und 40 km ist er so groß, dass er fast den kompletten Gesamtfehler ausmacht (bedingt durch die quadratische Summation). Deutlich geringer sind die Beiträge aus dem Instrumentenrauschen, welche aber unterhalb von 20 km das Fehlerbudget bestimmen. Der Fehler durch die Unsicherheit des Sehstrahls ist im unteren Bereich gering, nimmt aber nach oben etwas zu, so dass zwischen 15 und 20 km nennenswerte Beiträge in der Höhe des Instrumentenrauschens anzutreffen sind. Darüber nimmt er schnell wieder ab. Unterhalb von 18 km gibt es auch deutliche Beiträge aus der Unsicherheit der Kalibrierung. Über das komplette Profil hinweg ist ein deutlicher Fehler aus der instrumentellen Linienform zu erkennen. Die relativen Fehler schwanken über das komplette Profil gesehen zwischen 5 und etwas über 15 %.

Die Fehlerabschätzung für ein N_2O -Profil der RR-Periode ist in Abb. 5.4 zu sehen. Auch hier macht der spektroskopische Fehler den größten Anteil am Gesamtfehler aus. Aber auch die durch die Unsicherheiten des Sehstrahls bedingten Fehler, sowie der Rauschfehler der Messung weisen beträchtliche Beiträge zum Gesamtfehler auf. Etwas geringere Beiträge, aber immer noch recht deutlich zum Gesamtfehler

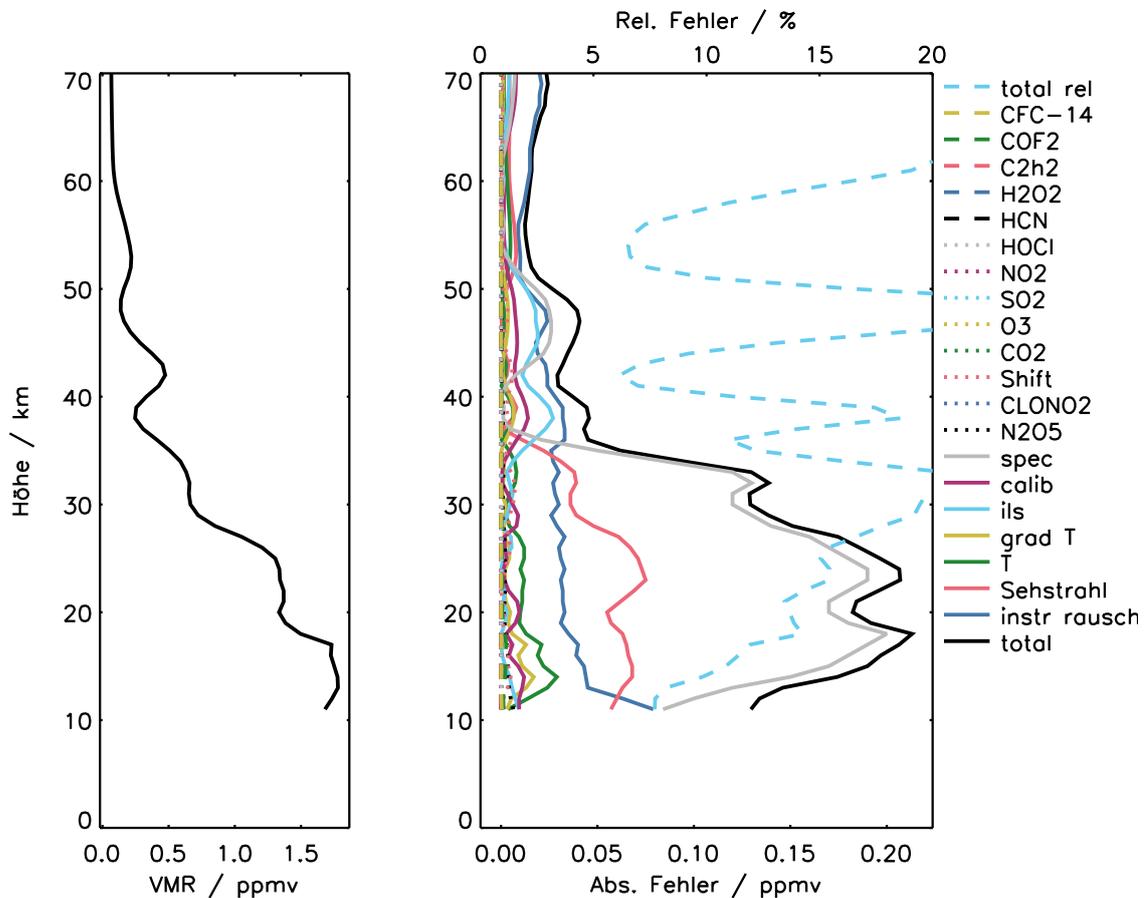


Abbildung 5.1.: Zusammensetzung des geschätzten Fehlers für die CH₄-Messung am 20. Februar 2004, 7:48:31 UTC in ppmv. Links: CH₄-Profil. Rechts: Gesamtfehler (schwarz durchgezogen), und folgende Fehlerkomponenten: Instrumentenrauschen (blau durchgezogen), Sehstrahl (rot durchgezogen), Temperatur (grün durchgezogen), Temperaturgradient (gelb durchgezogen), Linienform (cyan durchgezogen), Kalibrierung (pink durchgezogen), spektroskopischer Datensatz (grau durchgezogen), sowie folgende Gase: N₂O₅ (schwarz gepunktet), ClONO₂ (blau gepunktet), Spektrale Verschiebung (rot gepunktet), CO₂ (grün gepunktet), O₃ (gelb gepunktet), SO₂ (cyan gepunktet), NO₂ (pink gepunktet), HOCl (grau gepunktet), HCN (schwarz gestrichelt), H₂O₂ (blau gestrichelt), C₂H₂ (rot gestrichelt), COF₂ (grün gestrichelt), CFC-14 (gelb gestrichelt). Gesamter relativen Fehler (cyan gestrichelt, obere Achse).

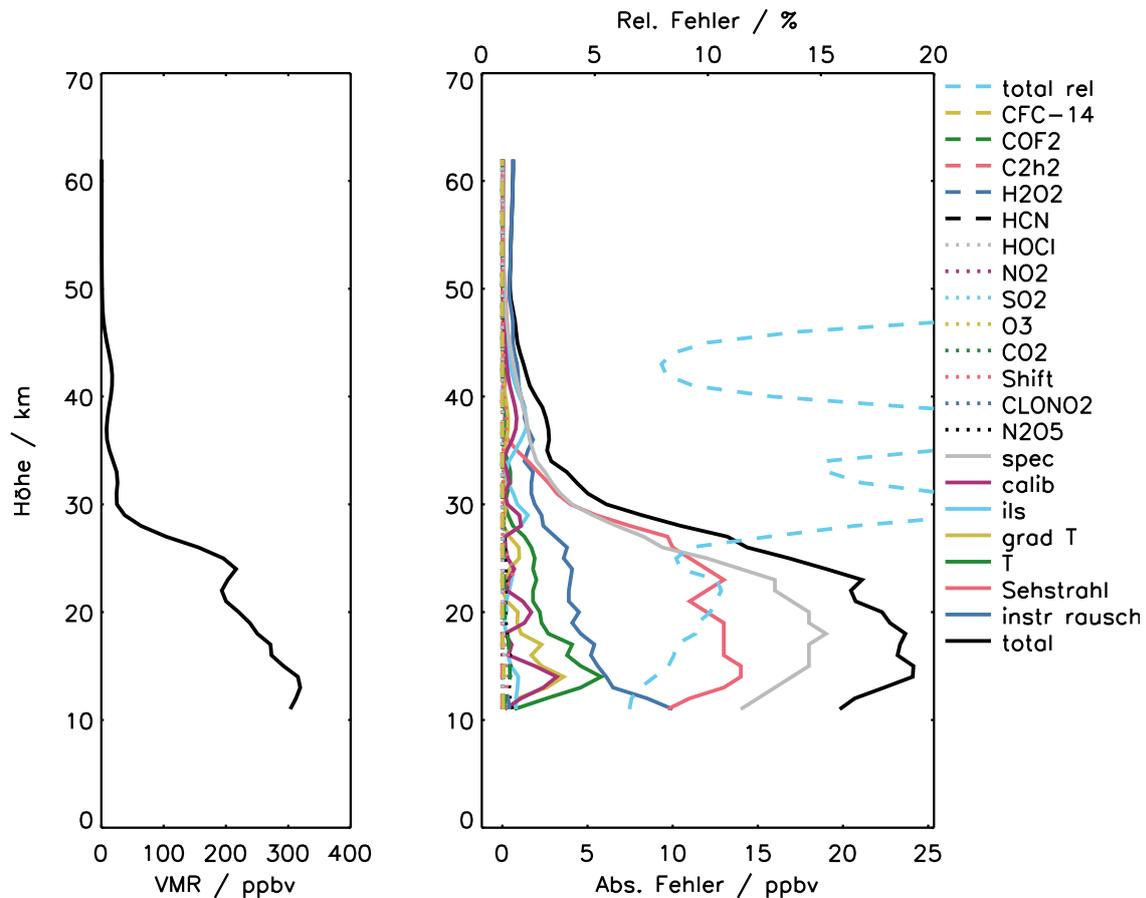


Abbildung 5.2.: Zusammensetzung des geschätzten Fehlers für die N₂O-Messung am 20. Februar 2004, 7:48:31 UTC in ppbv. Details wie Abb. 5.1.

beitragend, kommen von der Unsicherheit der Kalibrierung und der instrumentellen Linienform. Wie auch bei dem Beispielpprofil für N₂O der FR-Periode nehmen die relativen Fehler über das komplette Profil gesehen nach oben hin zu, wobei diese Zunahme mit Schwankungen verbunden ist.

Insgesamt sind die Fehler sehr stark vom Fehler des spektroskopischen Datensatzes dominiert. Für N₂O gilt das etwas weniger als für Methan. Wie bereits erwähnt, wurden die Fehler der einzelnen Linien als voll korreliert angenommen. Das mag innerhalb der selben Banden recht wahrscheinlich sein, ob die Annahme aber darüber hinaus auch gilt, ist zweifelhaft. Vermutlich ist der Fehler des spektroskopischen Datensatzes daher überschätzt.

Um zu prüfen, wie stark sich die Fehler verschiedener Profile unterscheiden, wurden die Rechnungen für verschiedene Beispiele zu bestimmten atmosphärischen Szenarien durchgeführt. Die Szenarien wurden so ausgewählt, dass sortiert nach Brei-

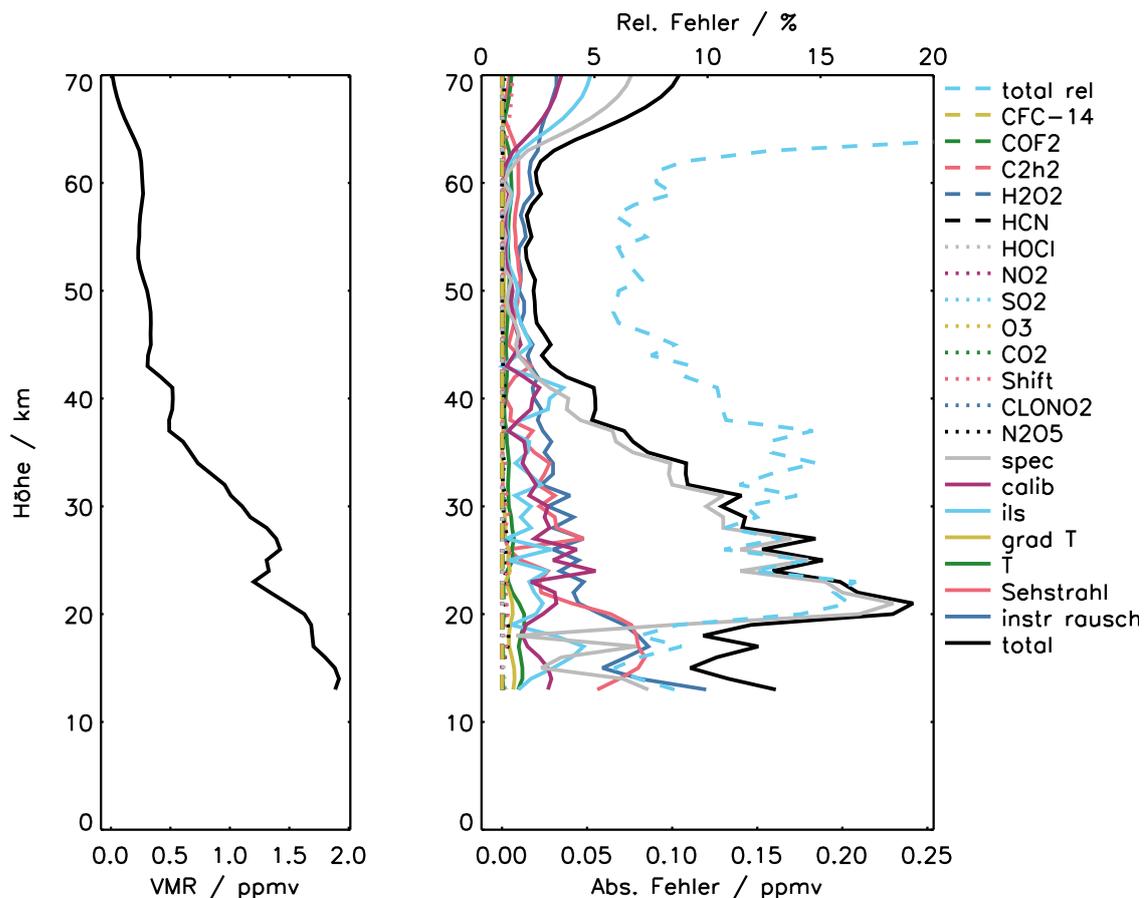


Abbildung 5.3.: Zusammensetzung des geschätzten Fehlers für die CH_4 -Messung am 5. Juni 2010, 5:02:29 UTC. Details wie Abb. 5.1.

tenbereichen, zunächst Mittel über den Testdatensatz gebildet wurden, und dann die Profile mit der geringsten quadratischen Abweichung von diesen Mitteln heraus gesucht wurden. Es wurden Beispiele aus den südlichen und nördlichen mittleren Breiten und den Tropen jeweils für Tag und Nacht sowie je ein im Polarwinter und Polarsommer gemessenes Profil ausgewählt.

In Abb. 5.5 sind die Gesamtfehler der Fehlerbudgets für die im vorigen Absatz beschriebenen Szenarien nebst den eigentlichen Profilen für CH_4 der FR-Periode dargestellt. Insgesamt ist die Streuung meist eher gering. Die tropischen Profile weisen höhere absolute Unsicherheiten auf, was wohl den dort höheren absoluten Volumenmischungsverhältnisse geschuldet ist, die relativen Fehler sind ähnlich. Die relativen Fehler sind dagegen bei den polaren Profilen mit niedrigeren Volumenmischungsverhältnisse höher. Dies liegt daran, dass nicht alle Fehlerkomponenten linear zum Volumenmischungsverhältnis selbst sind, beispielsweise das Rauschen.

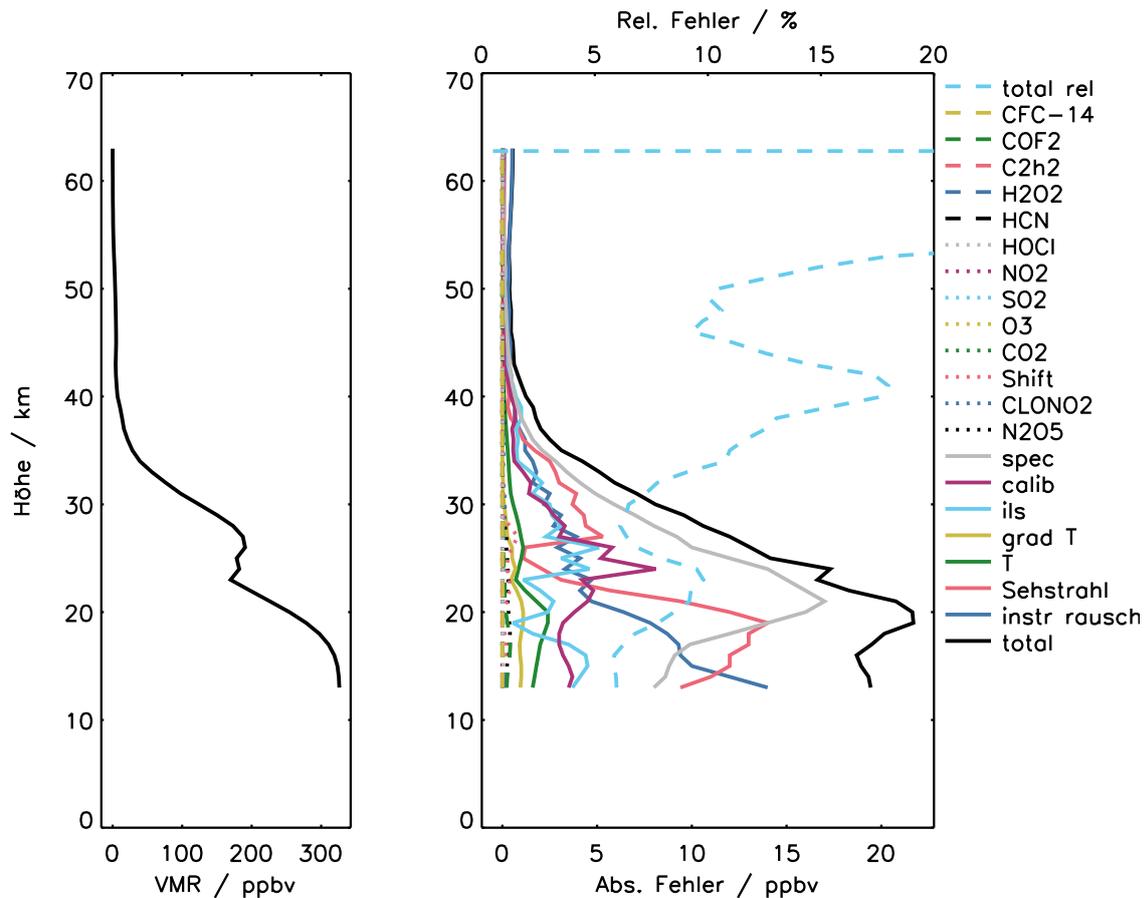


Abbildung 5.4.: Zusammensetzung des geschätzten Fehlers für die N_2O -Messung am 5. Juni 2010, 5:02:29 UTC in ppbv. Details wie Abb. 5.1.

Die Gesamtfehler für die verschiedenen Szenarien für N_2O der FR-Periode sind in Abb. 5.6 gezeigt. Hier ist eine ähnliche Streuung wie bei CH_4 festzustellen. Das nächtliche Profil aus den Tropen weist etwas höhere Fehler auf als das am Tag gemessene, die relativen Fehler weisen aber zumindest im unteren Teil recht ähnliche Werte von etwa 10 % auf. Oberhalb von 30 km, wo die absoluten Profile deutlich zurück gehen, finden sich dann in den relativen Fehlern größere Schwankungen.

Die Fehler für die verschiedenen atmosphärischen Szenarien für CH_4 aus der RR-Periode finden sich in Abb. 5.7. Die Gesamtfehler der meisten Profile zeigen ähnliche Profile. Das Profil des polaren Winters weist sehr geringe Volumenmischungsverhältnisse auf, daher finden sich trotz niedrigerer absoluter Fehler (verglichen mit den restlichen Profilen) hohe relative Unsicherheiten. Das zeigt, dass sich nicht alle Fehler streng linear zu den Gaskonzentrationen verhalten. Für das Profil im Polarwinter dominiert das Rauschen und ist deutlich größer als der nächstgrößere Fehler, nämlich der aus der Unsicherheit des spektroskopischen Datensatzes.

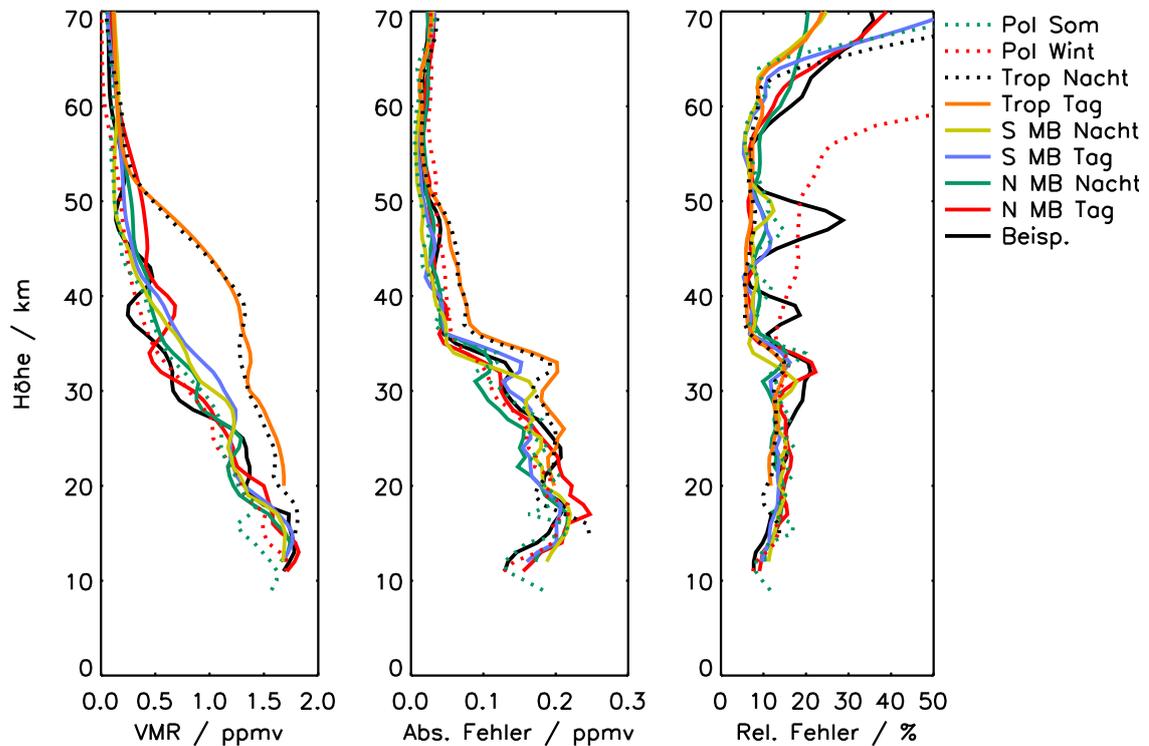


Abbildung 5.5.: Fehlerabschätzungen für verschiedene Beispiele von CH_4 -Profilen der FR-Periode in ppmv. Links: Profile von CH_4 , Mitte: absoluter Gesamtfehler, rechts: relativer Gesamtfehler. Für die in Abb. 5.1 gezeigte Messung (schwarz), eine der mittleren nördlichen Breiten am Tag (rot, durchgezogen), eine der mittleren nördlichen Breiten nachts (grün, durchgezogen), eine der mittleren südlichen Breiten am Tag (blau, durchgezogen), eine der mittleren südlichen Breiten nachts (gelb, durchgezogen), eine der tropischen Breiten am Tag (orange, durchgezogen), eine der tropischen Breiten nachts (schwarz gestrichelt), eine des polaren Winters (rot gestrichelt), und eine des polaren Sommers (grün gestrichelt).

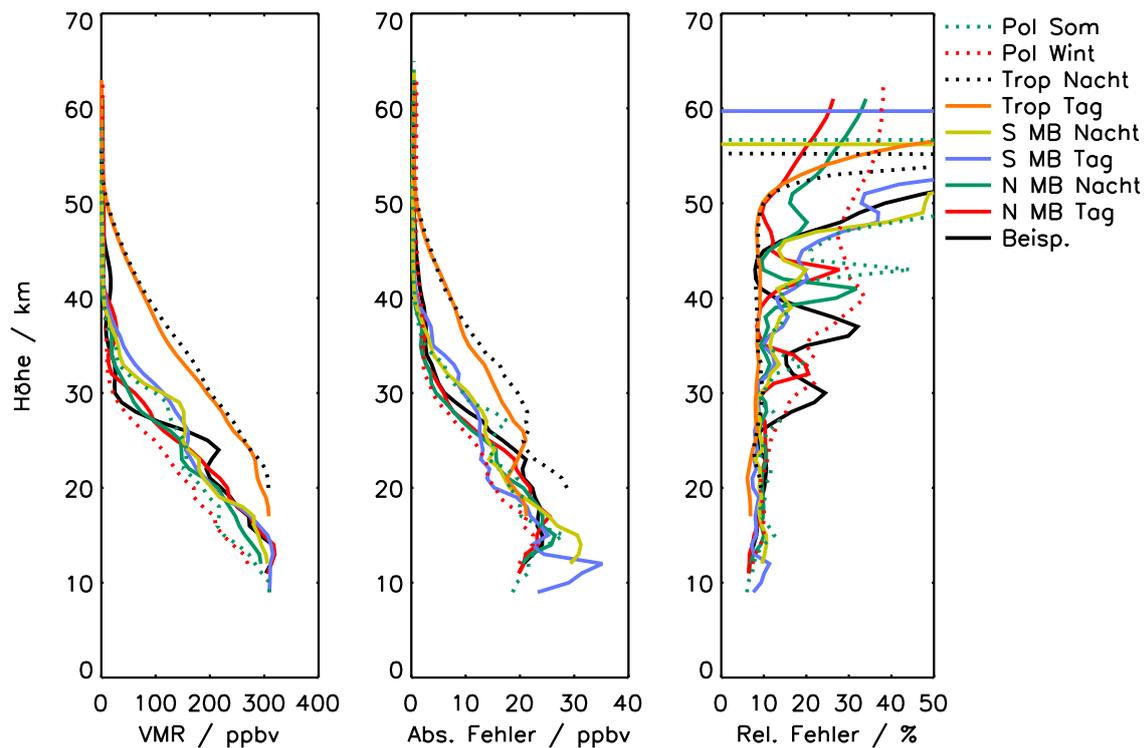


Abbildung 5.6.: Fehlerabschätzungen für verschiedene Beispiele von N_2O -Profilen der FR-Periode in ppbv. Details wie in Abb. 5.5.

Abbildung 5.8 zeigt die Gesamtfehler der verschiedenen Szenarien für N_2O der RR-Periode. Wie beim CH_4 -Profil für diese Messperiode weist auch hier das Profil im polaren Winter sehr niedrige Volumenmischungsverhältnisse auf. Die entsprechenden absoluten Fehler sind zwar deutlich geringer als bei den anderen Profilen, jedoch sind die relativen Fehler größer. Die anderen Profile weisen eine eher geringere Streuung der Fehler auf.

Insgesamt lässt sich sagen, dass die Fehlerabschätzungen zeigen, dass nicht allein das Instrumentenrauschen die Unsicherheit der Profile bestimmt. Zumindest die Unsicherheit der Tangentenhöhe weist meist vergleichbare Beträge auf. Weitere nicht zu vernachlässigende Fehlerquellen sind die Unsicherheit der instrumentellen Linienform, die der Temperatur und ihres Gradienten sowie der Kalibrierung des Instrumentes. Die Unsicherheiten des spektroskopischen Datensatzes sind gesondert zu bewerten. Zwar weisen sie hohe Beträge auf, die in vielen Fällen den Gesamtfehler dominieren, doch ist letztlich nicht gesichert, inwiefern der hier verfolgte Ansatz der vollen Korrelation der spektroskopischen Unsicherheiten gerechtfertigt ist. Gilt diese Annahme nicht, dann würden diese Fehlerabschätzungen deutlich geringer ausfallen.

Die Schwankungen der Fehler für die verschiedenen untersuchten Fälle ist weitgehend in dem Bereich, den man erwartet. Der Rauschfehler ist, wie man an den

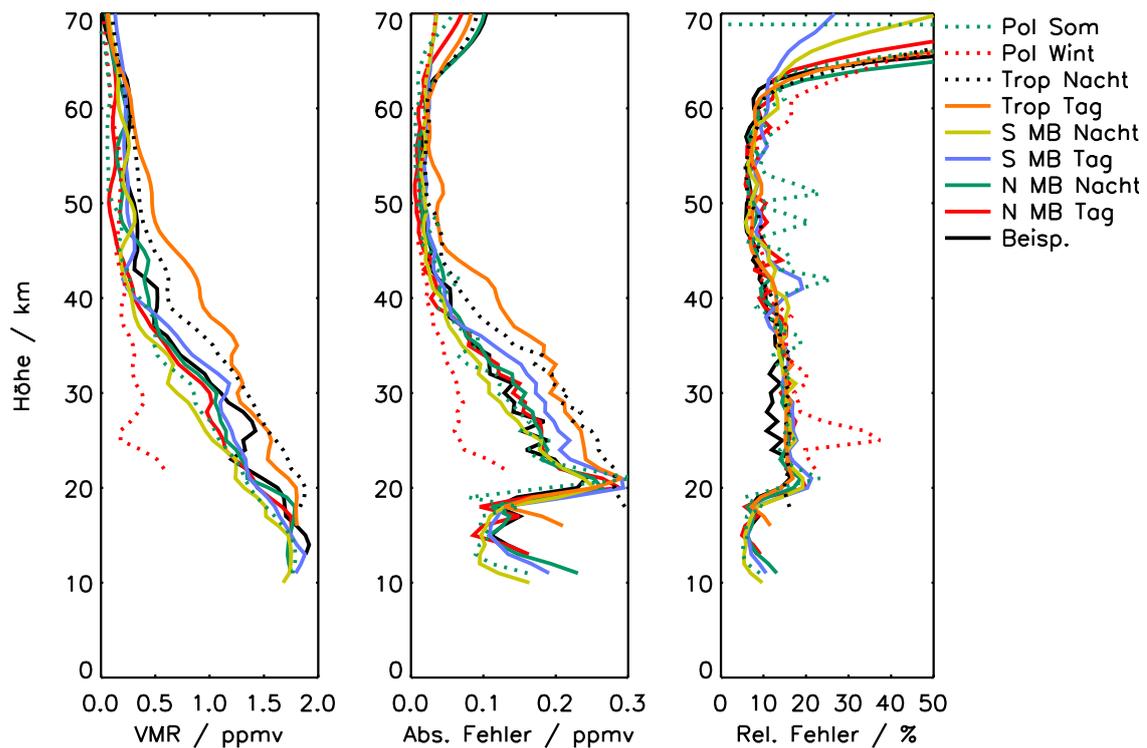


Abbildung 5.7.: Fehlerabschätzungen für verschiedene Beispiele von CH_4 -Profilen der RR-Periode. Details wie in Abb. 5.5.

Beispielen des Polarwinters erkennen kann, zwar mit dem absoluten Volumenmischungsverhältnis korreliert. Allerdings ist diese Korrelation nicht linear, denn Profile mit niedrigen Gaskonzentrationen weisen meist hohe relative Rauschfehler auf, während bei Profilen mit höheren Konzentrationen andere Fehlerquellen überwiegen.

5.2. Vertikale Averaging Kernel und Auflösung

Die vertikalen Averaging Kernels (AKs) geben darüber Aufschluss, aus welchen Höhen die Information für die abgeleiteten Profile kommen, und helfen damit bei der Beurteilung des Informationsgehalts der Profile. Ist die Regularisierungsmatrix \mathbf{B} nur in den Diagonalelementen besetzt, dann kann man an den Summen der AK-Zeilen leicht ablesen, wie groß der Informationsbeitrag der Messung zu den Absolutwerten des Profils ist. Bei einem reinen Tikhonov-Ansatz jedoch kommt alle Information über die Absolutwerte des Profils aus der Messung, so dass die AK-Zeilensummen stets eins sind. Da hier für CH_4 eine Kombination aus Tikhonov-Regularisierung mit zusätzlichen Diagonaltermen in großen Höhen angewandt wurde, wurde auch die Zeilensummen der AKs untersucht.

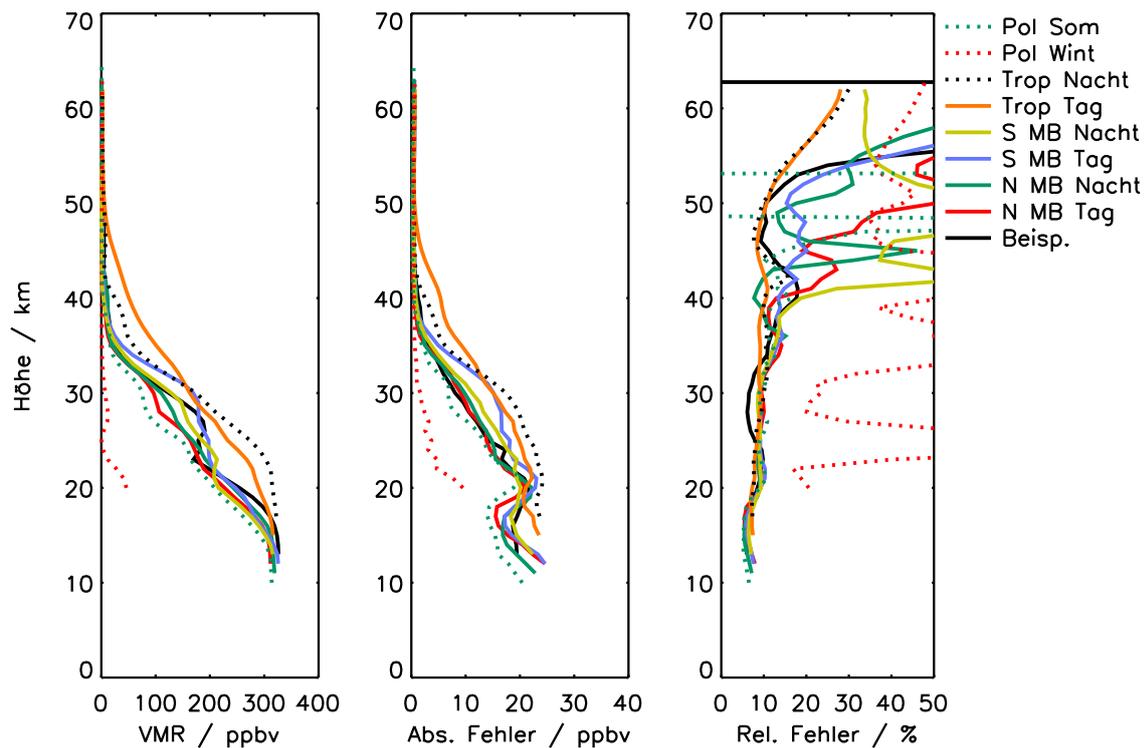


Abbildung 5.8.: Fehlerabschätzungen für verschiedene Beispiele von N_2O -Profilen der RR-Periode in ppbv. Details wie in Abb. 5.5.

Als Beispiel für die Profile der FR-Periode sind in Abb. 5.9 ausgewählte Zeilen der Averaging Kernels für CH_4 und N_2O gezeigt. Um die Darstellung übersichtlich zu halten, wurde immer nur jede dritte Zeile gezeigt. Eine Kurve in der Darstellung gibt an, wo die Information für einen Gitterpunkt im Profil zu welchem Anteil her kommt. Der Gitterpunkt selbst ist mit einem schwarzen Kreuz markiert. Liegt der Gitterpunkt genau auf der Spitze der Kurve für eine Zeile, heißt das, dass die Höhe des Gitterpunkts den größten Informationsbeitrag zum Profilpunkt an dieser Stelle liefert. Liegt er dagegen nicht da, dann ist die Interpretation des Profils etwas schwieriger. Besonders Profilpunkte, die außerhalb der Abdeckung durch die Tangentenhöhen der Spektren (in der Abbildung sind die verwendeten Tangentenhöhen mit blauen Kreuzen markiert) liegen, beziehen ihre Information nicht aus ihrer Gitterhöhe, weil dort ja keine Information vorliegt. Dies ist für CH_4 und N_2O besonders im unteren Teil des Profils zu beobachten. Aber auch in Bereichen mit geringer Dichte der Tangentenhöhen, hier im Beispiel ab etwa 42 km, finden sich Dezentrierungen. Im Bereich zwischen 50 und 70 km liegen bei den N_2O -AKs mehrere AK-Zeilen praktisch übereinander, da sie ihre Information aus den gleichen Messungen beziehen. Im Abb. 5.9 (rechts) erkennt man klar eine Doppelspitze in den Zeilen. Die Spitzen fallen dann in etwa auf die Tangentenhöhen der Spektren.

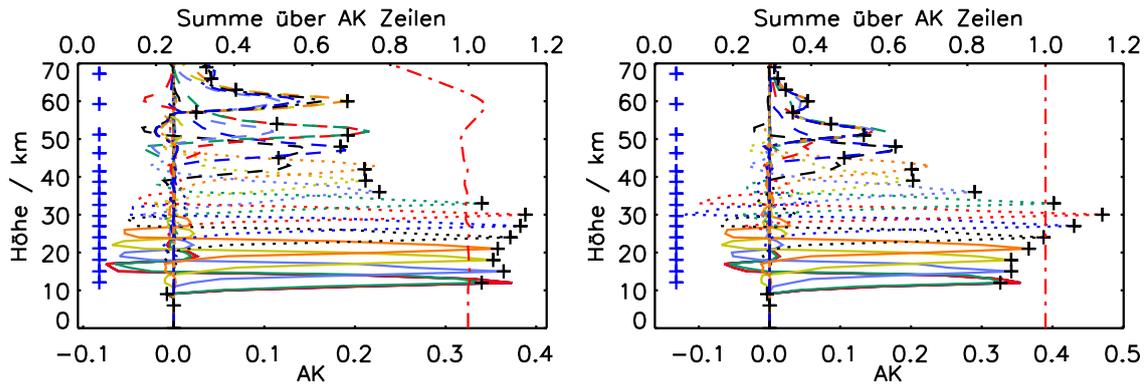


Abbildung 5.9.: Ausgewählte Zeilen der Averaging Kernels für die Messung am 20. Februar 2004, 7:48:31 UTC (farbig). Die schwarzen Kreuze markieren die Diagonalelemente der AKs. Die blauen Kreuze geben die Tangentenhöhen der verwendeten Sehstrahlen an. Die rote halbgestrichelte Kurve gibt die Summe über die Zeilen an (obere Achse). Links für CH_4 , rechts für N_2O .

Dass diese Übereinstimmung nicht perfekt ist, liegt daran, dass die AKs nur auf dem Retrievalgitter selbst vorliegen, welches im Allgemeinen die Tangentenhöhen selbst nicht beinhaltet. Dass in höheren Schichten die meiste Information direkt aus der Tangentenhöhe kommt, liegt an der dort geringeren Dichte. Die emittierte Strahlung wird in Schichten darüber kaum noch absorbiert oder von dort emittierter Strahlung überdeckt. In tieferen Schichten finden sich dagegen noch mehr Informationen zur Luft in Schichten über der Tangentenhöhe, weil die Dichte dort größer ist und es zu teils erheblichen Absorptionen und Emissionen oberhalb der Tangentenhöhe kommt.

Die Summe über die AK-Zeilen ist ebenfalls in Abb. 5.9 dargestellt. Sie gibt an, wie viel Information über die Absolutwerte direkt aus den gemessenen Spektren kommt. Die Differenz zu eins spiegelt dann den Einfluss des *a priori* Profils wieder. Bis in etwa 50 km finden sich bei CH_4 -Zeilensummen von knapp unter eins. Dies liegt daran, dass bei der Tikhonov-Regularisierung der komplette Informationsgehalt über die Absolutwerte ausschließlich aus der Messung kommt. Darüber gibt es ein Maximum, die Summe liegt etwas über eins. Oberhalb von 68 km nimmt die Zeilensumme ab. Dies liegt an den Diagonalelementen der Regularisierungsmatrix. Das Profil wird dort gegen Null (das *a priori*) gezogen. Über die Tikhonov-Beiträge in der Regularisierung wirkt auch der Einfluss des *a priori* in niedrigeren Höhen, erkennbar daran, dass die Zeilensumme dort nicht genau eins beträgt. Dass bei einer reinen Tikhonov-Regularisierung die Zeilensummen tatsächlich genau eins werden, erkennt man an den AKs für N_2O (Abb. 5.9, rechts).

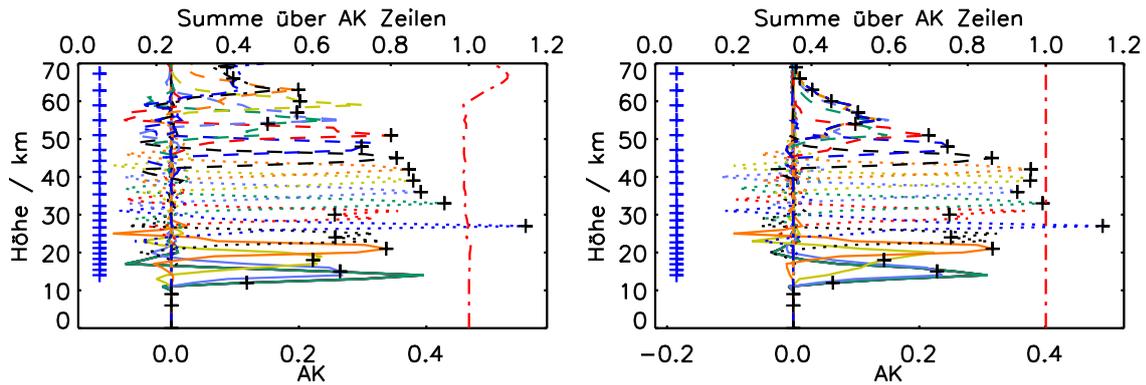


Abbildung 5.10.: Ausgewählte Zeilen der Averaging Kernels für die Messung am 5. Juni 2010, 5:02:29 UTC. Details wie in Abb. 5.9.

Die AKs der RR-Periode (Abb. 5.10) sind zwischen 15 und 50 km symmetrisch um die nominellen Gitterpunkte. Außerhalb dieses Bereichs sind sie meist dezentriert. Da in der RR-Periode mehr Spektren für ein Profil aufgenommen wurden, ist auch die vertikale Auflösung besser. Besonders im oberen Teil des Profils weisen die AK-Zeilen einen schmäleren Verlauf auf. Die AK-Zeilensumme beim RR-N₂O-Profil ist auch hier eins. Bei CH₄ finden sich bis etwa 60 km Summen von knapp unter eins. Zwischen 60 und 75 km sind die Summen deutlich größer. Darüber sind sie wie auch bei der FR-Periode abnehmend und kleiner als eins (hier nicht gezeigt). In etwa 16 km findet sich eine Informationslücke: Aus dieser Höhe kommt deutlich weniger Information als den Höhen darunter und darüber.

In einem mittleren Bereich der Profile sind die meisten AKs recht zentriert und symmetrisch um die Gitterhöhe. Außerhalb dieses Bereichs ist dies nicht mehr der Fall. Besonders N₂O weist im oberen Teil des Profils grob asymmetrische AK-Zeilen auf. Allerdings ist das N₂O-Vorkommen in diesem Bereich auch sehr klein, weshalb dies nicht allzu verwunderlich ist. Im Allgemeinen empfiehlt es sich aber, bei Vergleichen der hier abgeleiteten CH₄ und N₂O-Profile mit anderen Messungen oder Modelldaten die AKs zu berücksichtigen oder zumindest zu prüfen, ob die Aussagen des Vergleichs auf die Berücksichtigung der AKs robust sind. Für den mittleren Bereich der Profile wird das vermutlich nicht nötig sein, doch der genaue Bereich, in dem die AKs symmetrisch um die Gitterhöhe sind, wird von Profil zu Profil verschieden sein, weshalb hierzu eine allgemeine Aussage nicht getroffen werden kann.

Die Informationslücke in 16 km wurde noch etwas genauer untersucht. Dazu wurden Mittel über die AK-Zeilen gebildet. Dabei wurden lediglich die Zeilen von Profilen verwendet, die an dieser Stelle valide Werte verzeichneten. Betrachtet man diese AK-Mittel in Abhängigkeit von der geographischen Breite (hier nicht gezeigt), so stellt man fest, dass dieses Loch insbesondere in den südlichen polaren Gebieten

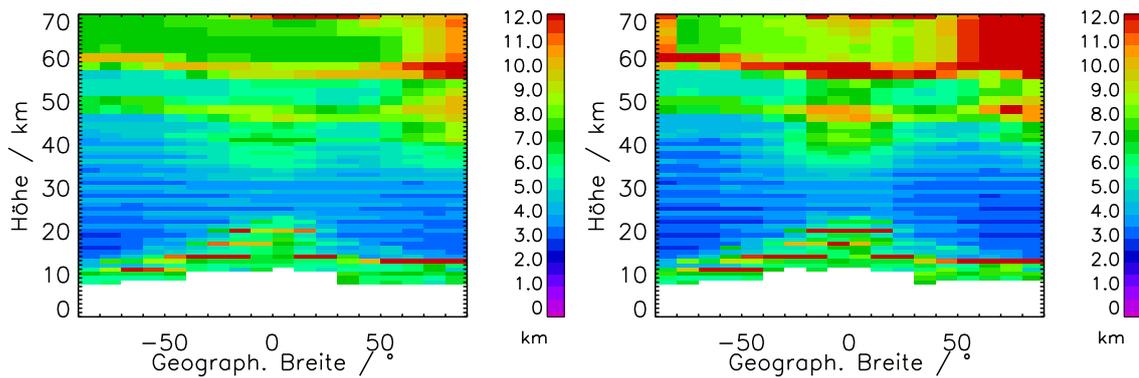


Abbildung 5.11.: Mittlere vertikale Auflösung für den Testdatensatz der FR-Periode in km^{-1} . Links für CH_4 , rechts für N_2O . Jeweils in Abhängigkeit von der geographischen Breite und der Höhe.

(Polarwinter) sowie in den Tropen auftritt. In gemäßigten Breiten sowie in den nördlichen Polargebieten ist es kaum auszumachen. In den Tropen befindet sich in dieser Höhe die Tropopause. Dort treten sehr niedrigere Temperaturen auf, die dann gemäß dem Planck'schen Strahlungsgesetz zu niedrigen Emissionen führen. Darüber nimmt die Temperatur zu, infolgedessen stammt ein guter Teil der Emission aus den Schichten oberhalb des Tropopausenbereichs. Deshalb ist die Strahlung, die direkt aus der Tropopausenregion stammt, selbst in denjenigen Messungen, deren Tangentenhöhe in die Tropopause fällt, eher gering. In den Profilen im Polarwinter treten ebenfalls sehr niedrige Temperaturen in diesem Höhenbereich auf (auch wenn es oft keine richtige Tropopause mehr gibt). Auch hier ist der niedrige Informationsgehalt auf die tiefen Temperaturen in diesen Schichten zurückzuführen. Etwas weniger ausgeprägt lässt sich die Informationslücke auch in den tropischen Profilen des Datensatz der FR-Periode ausmachen. In den Profilen des nördlichen Polarwinters wurde das nicht beobachtet, vermutlich aufgrund der schwächeren Ausprägung des nördlichen Polarwirbels.

Die vertikale Auflösung lässt sich als Halbwertsbreite der AKs definieren. Sie wurde für die Testdatensätze aus den Zeilen der AKs ermittelt und ist in Abb. 5.11 für die FR-Periode in Abhängigkeit von der Höhe und der geographischen Breite gezeigt. Dabei lassen sich in der Auflösung auch leichte Oszillationen feststellen. Diese lassen sich dadurch erklären, dass das Retrievalgitter feiner ist als die Abstände der Tangentenhöhen des Scans. Die Auflösung an Gitterpunkten in der Nähe der Tangentenhöhen der gemessenen Spektren ist höher als dort, wo Gitterpunkte eher weiter von den Tangentenhöhen entfernt sind. Die Lage der Oszillationen ist über die Breiten konstant, da auch die Tangentenhöhen während der MIPAS-FR-Periode konstant waren. Die Auflösung selbst ist im mittleren Bereich der Profile am

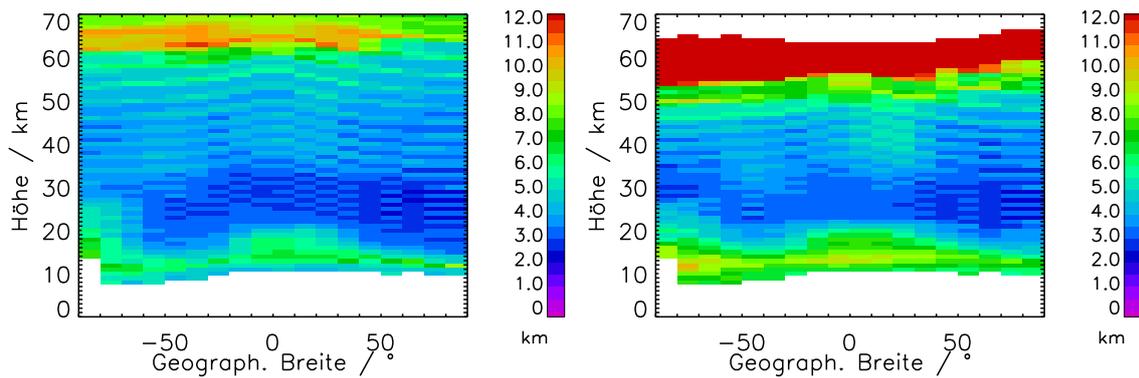


Abbildung 5.12.: Mittlere vertikale Auflösung für den Testdatensatz der RR-Periode. Details wie in Abb. 5.11.

besten. An den Rändern nimmt sie stark ab. In den Tropen ist der gut aufgelöste Höhenbereich recht gering (ca 22 bis 35 km), zu den Polen hin nimmt seine vertikale Ausdehnung zu und erreicht am Südpol eine Abdeckung zwischen 15 und 45 km. Die Auflösung beider Gase nimmt meist Werte zwischen 3 und 6 km an.

Abbildung 5.11 zeigt die vertikale Auflösung für die RR-Periode. Die durch die Tangentenhöhen bedingten Oszillationen sind hier in ihrer Höhe mit der Breite variabel, da auch die Tangentenhöhen selbst eine Funktion der Breite sind. Insgesamt lässt sich leicht feststellen, dass die Auflösung der Profile deutlich feiner ist als bei der FR-Periode. Besonders wird das in den tropischen Bereichen zwischen 35 und 55 km deutlich. Während bei der FR-Periode hier Auflösungen von etwa 6 km anzutreffen sind, finden sich an dieser Stelle bei der RR-Periode Auflösungen von um die 4 km. Die Auflösung von CH_4 insgesamt bewegt sich zwischen 2,5 und 7 km, bei N_2O zwischen 2,5 und 6 km.

5.3. Problemfälle

Einige CH_4 und N_2O -Profile weisen ein auffälliges Verhalten auf. An dieser Stelle werden die betroffenen Messungen untersucht. Es wird versucht, die Ursachen zu ergründen, um eventuell durch den Retrieval-Ansatz entstandene Probleme zu identifizieren und gegebenenfalls lösen zu können. Die Fälle, für die dies nicht möglich ist, sollten von der weiteren wissenschaftlichen Auswertung ausgeschlossen werden.

5.3.1. Oszillationen und Konvergenzausfälle bei FR

Bei der operationellen Auswertung der FR-Spektren V5H der Version V5H_CH4_20 und V5H_N2O_20 wurden einige Orbits mit geringer Konvergenzrate sowie mit

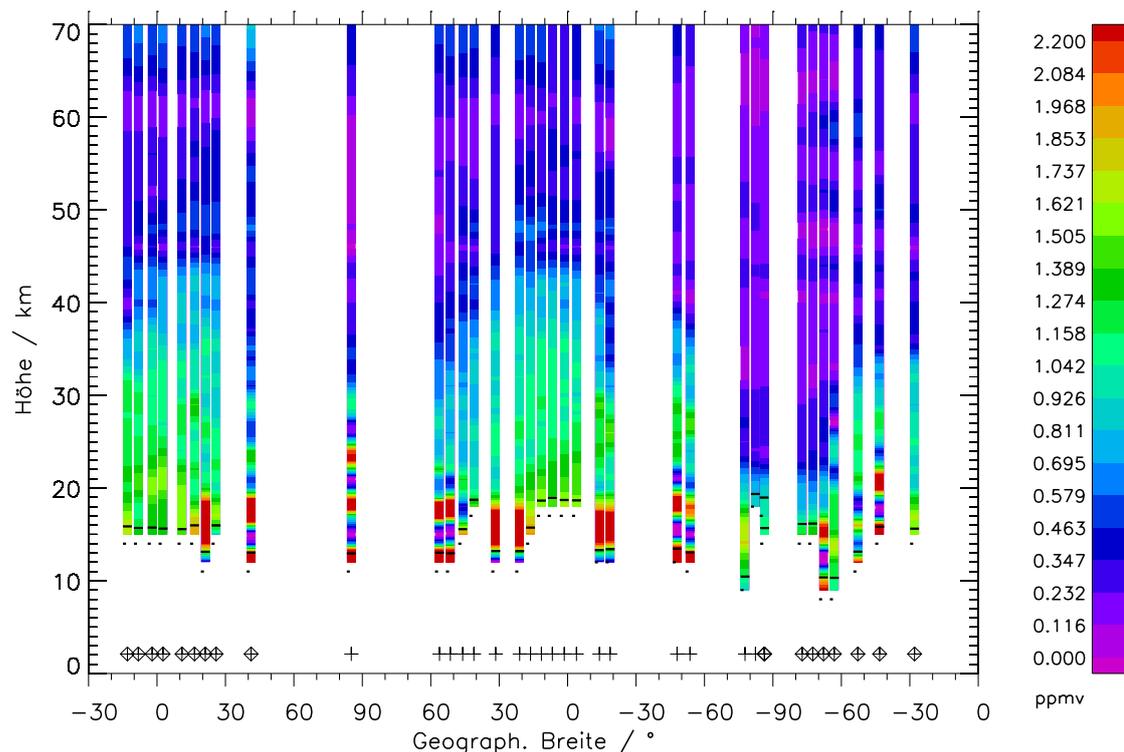


Abbildung 5.13.: CH_4 -Profile der Version V5H_CH4_20 längs des Orbit 07969. Abhängig von der geographischen Breite in ppmv. Der Orbit beginnt in 30°S auf der Nachtseite im aufsteigenden Ast. Die Rauten markieren Profile, die nachts gemessen wurden, die Kreuze Profile, die tags gemessen wurden. Die Punkte geben die Höhen an, in denen die Diagonalen des AK von unten ausgehend zum ersten mal größer als 0,03 sind. Die horizontalen Linien geben die Tangentenhöhe des untersten verwendeten Sehstrahls an.

deutlich oszillierenden CH_4 und N_2O -Profilen in den restlichen Messungen entdeckt. Die Orbits 07965 bis 07971 sind davon betroffen. In den Orbits unmittelbar davor liegen keine Messungen vor, der nächste Orbit davor mit Messungen ist 07913, dieser sieht normal aus. Ebenso unauffällig sind Orbit 07972 und die folgenden. In Abb. 5.13 sind die CH_4 -Profile des Orbits 07969 als Beispiel für die problematischen Stellen gezeigt. Die Oszillationen im unteren Höhenbereich sind deutlich zu erkennen, beispielsweise bei 60°N . Auch finden sich viele Stellen ohne Daten, bei denen keine Konvergenz des Retrievals erreicht wurde.

Untersucht man die Ergebnisse der Version V3O_CH4_12, abgeleitet aus den älteren V3O-Spektren, dann findet man diese Strukturen nicht, wie in Abb. 5.14 zu erkennen ist. Auch konvergieren hier fast alle Profile, wie man daran erkennen kann, dass es kaum Datenlücken gibt. Nach einigen Testrechnungen konnte die Ursache für

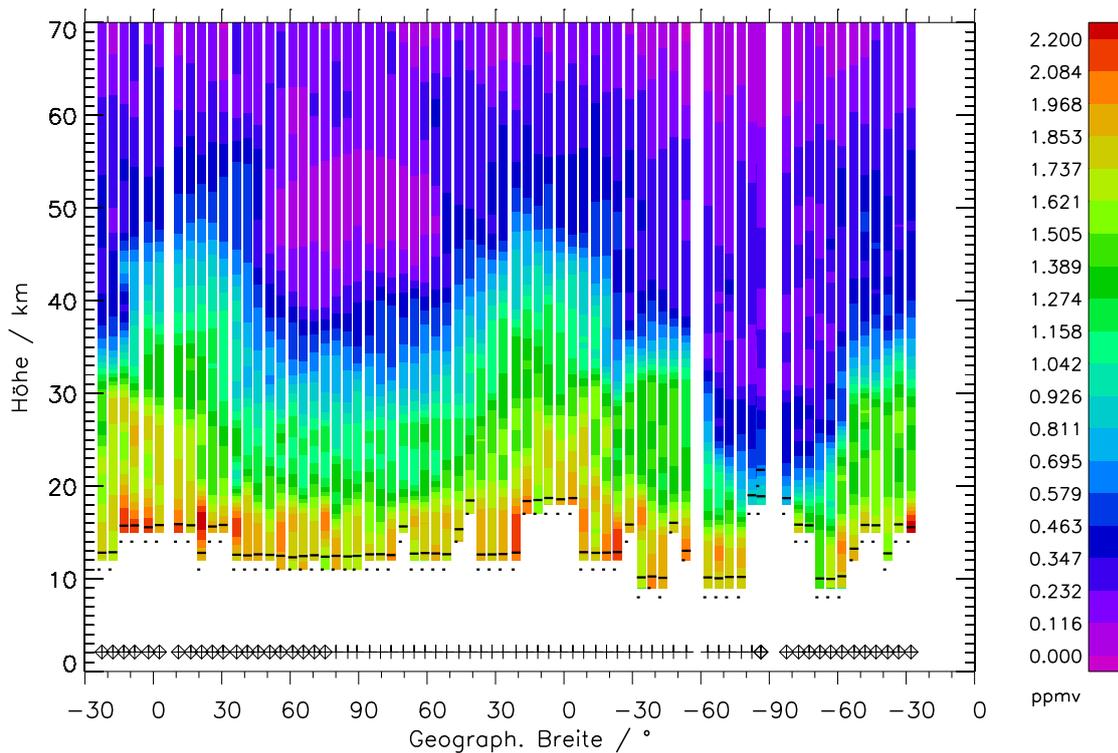


Abbildung 5.14.: CH₄-Profile der Version V30_CH4_12 längs des Orbit 07969. Details wie in Abb. 5.13.

die Oszillationen in CH₄ auf den Prefit der Temperatur eingegrenzt werden. Berechnet man die Version V5H_CH4_20 neu und verwendet als einzige Änderung die aus den V3O-Spektren berechneten Ergebnisse für die Temperatur und den Luftdruck (Version V3O_TLOS_10), dann konvergieren fast alle Messungen und die starken Oszillationen verschwinden. Die dabei errechneten CH₄-Profile sind in Abb. 5.15 dargestellt.

Bildet man die Differenz aus den Temperaturen aus den V5H-Spektren (Version V5H_TLOS_20) und V3O_TLOS_10, dann zeigt sich, dass die Orbits, bei denen CH₄ durch geringe Konvergenz und Oszillationen auffallen, auch bei der Temperatur seltsam aussehen: das V5H-Produkt ist deutlich wärmer in allen Höhen-Bereichen. Unterhalb von 20 km beträgt der Unterschied ungefähr fünf Kelvin, zwischen 20 und 50 km dann nur ein bis zwei Kelvin. Darüber sind die Differenzen nochmals deutlich höher. Dieser Sachverhalt ist ausschließlich bei den Orbits 07965 bis 07971 zu finden. In den restlichen Orbits ist dies nicht der Fall: Die Temperatur-Differenzen haben kein vorherrschendes Vorzeichen. In 20 und 40 km Höhe finden sich je zwei Bänder mit geringeren Werten bei der V5H-Temperatur; dazwischen ist es mal in dem einen und mal im anderen Produkt wärmer.

Zwar sind die Probleme damit über das Temperaturretrieval auf die Spektren

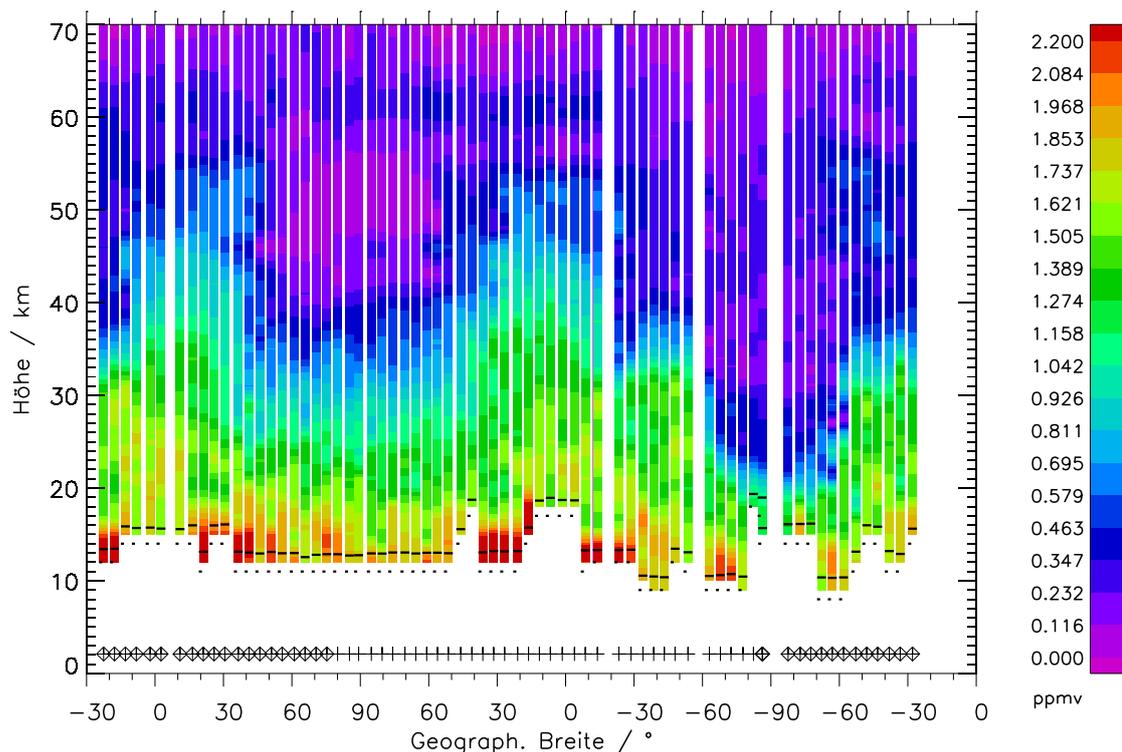


Abbildung 5.15.: Wie Abb. 5.13, aber unter Verwendung von Temperatur Version V3O_TLOS_10.

zurückzuführen, jedoch ist festzuhalten, dass das Retrieval von CH_4 und N_2O im Gegensatz zu dem anderer Gase sensibler auf die verwendete Temperatur reagiert. Dieses Verhalten ist jedoch nicht allein von Setup 20 abhängig, sondern findet sich ebenso bei Verwendung des älteren 12 Setup: rechnet man dieses Setup mit den Temperaturprofilen der Version V5H_TLOS_20, so treten die Oszillationen und die nicht konvergierenden Profile ebenso auf.

In der neueren Setup-Version für V5H_CH4_21 und V5H_N2O_21 finden sich die Oszillationen nicht. Vermutlich haben die Änderungen an den Microwindows dazu geführt, dass sie nicht mehr auftreten. Aber die CH_4 und N_2O -Profile selbst sind im unteren Teil der Profile noch immer deutlich verschieden von den vorausgehenden und den nachfolgenden Orbits. Und da auch die Temperatur unplausibel ist, wurden im Folgenden auf die Verwendung der betroffenen Orbits verzichtet. Die Oszillationen in den Profilen der Versionen V5H_CH4_20 und V5H_N2O_20 sind daher eher als Indikator für die eigentlichen Probleme der Spektren dieser Orbits zu verstehen.

Es lässt sich zusammenfassen, dass die Spektren der betroffenen Orbits fehlerhaft sind. Fehler im Retrievalansatz konnten dagegen als Ursache für die starken Oszillationen ausgeschlossen werden. Vermutlich handelt es sich um ein Problem bei der

Kalibrierung der Spektren. Die ESA wurde über die Problematik informiert. Auch andere aus den V5H-Spektren abgeleiteten Gase weisen dieses Verhalten auf. Die betroffenen Orbits sollten bei allen diesen Produkten von wissenschaftlichen Analysen ausgeschlossen werden.

5.3.2. Diskontinuitäten im Datensatz

In Arbeiten der MIPAS Arbeitsgruppe am Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) wurden Diskontinuitäten in den von der ESA abgeleiteten MIPAS-CH₄ und N₂O-Zeitreihen entdeckt (Raspollini et al., 2016). Durch die Quality Working Group (QWG) der ESA wurde bei einigen dieser Stellen Auffälligkeiten in der entsprechenden Kalibrierfunktion (Gain) festgestellt (Laurentis et al., 2016). Dabei stellte sich heraus, dass diese Stellen insbesondere nach bestimmten Operationen am Instrument auftraten. Dazu zählen neben gewöhnlichen Unterbrechungen der Operation des Instrumentes und Bahnmanövern (des Satelliten) auch die Enteisungsperioden, die während der RR-Periode durchgeführt wurden. Dabei wurde die Kühlung des Instrumentes abgestellt, wodurch es sich erwärmt, damit sich gefrorene Partikel lösen konnten. Diese Partikel hatten eine Veränderung der Eigenemission des Instrumentes zur Folge. Allerdings wurden diese Enteisungen nicht immer unmittelbar vor den zur Instrumentenkalibrierung notwendigen Schwarzkörpermessungen durchgeführt. Da sich die Emissionscharakteristik durch die Enteisungen änderte, passten die Kalibrierungen nach der Enteisung nicht mehr, so dass die Messungen unter Umständen ein paar Tage bis zur nächsten Kalibrierung etwas verfälscht waren. Offenbar war der Kanal B von MIPAS besonders von diesem Phänomen betroffen, denn in Zeitreihen von Gasen, die in anderen Kanälen gemessen wurden, konnten diese Unregelmäßigkeiten nicht gefunden werden.

Um zu prüfen, ob diese Diskontinuitäten auch in den hier abgeleiteten Zeitreihen zu finden sind, wurden Tagesmittel der CH₄-Profile untersucht. Die Untersuchung wurde in Abhängigkeit von der geographischen Breite durchgeführt. Über die geographische Länge hingegen wurde gemittelt, um eine ausreichende Abdeckung zu erzielen.

Zunächst wurden nur die in Laurentis et al. (2016) gefundenen Zeiträume untersucht. An einigen dieser Stellen fanden sich Auffälligkeiten in den Zeitreihen, an anderen jedoch nicht. Als Beispiel sind in Abb. 5.16 die Tagesmittel für den Mai 2008 gezeigt. Die Volumenmischungsverhältnisse der Periode zwischen dem 19. und 21. Mai fallen durch etwas andere Werte als die Bereiche unmittelbar davor beziehungsweise danach auf.

Beim Betrachten der Zeitreihen fielen darüber hinaus noch deutlich mehr Tage

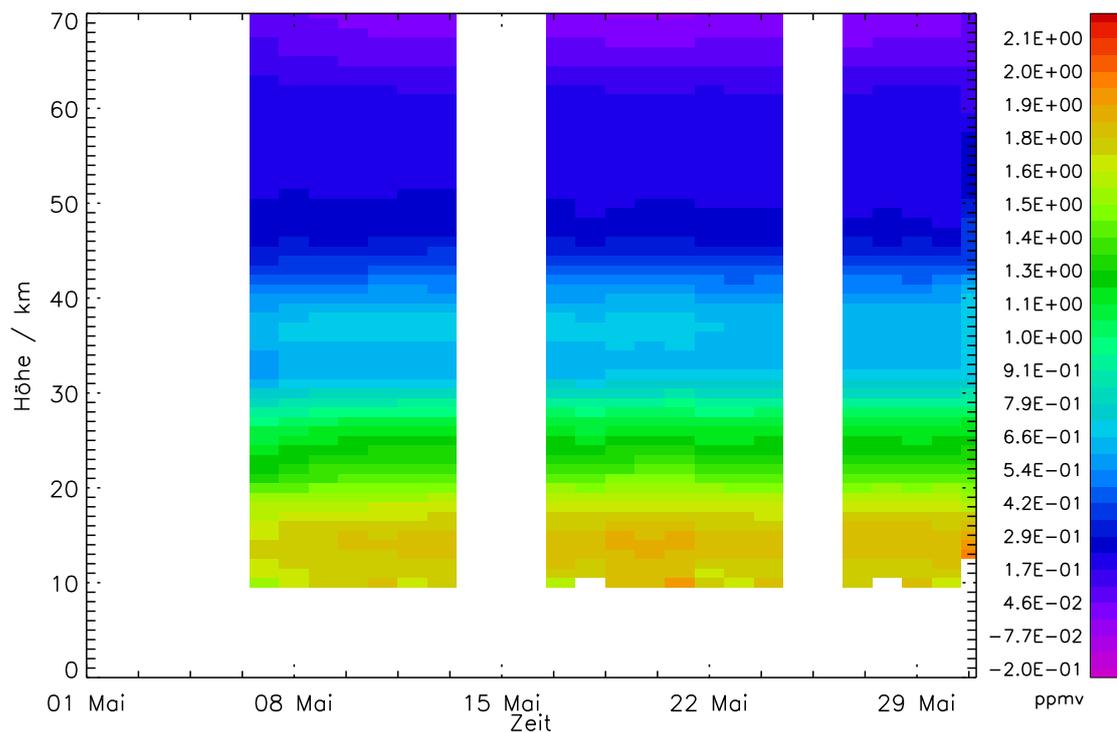


Abbildung 5.16.: Über Tage und alle geographischen Längen gemittelten CH_4 -Profile im Mai 2008 zwischen 30°N und 50°N in ppmv. In Abhängigkeit von der Zeit und der Höhe.

auf, an denen sich die Mittel von bestimmten Tagen signifikant von den benachbarten Tagesmitteln unterschieden. Die meisten davon konnten auf Sampling-Effekte zurückgeführt werden. Wählte man die Mittel so, dass sie aus im Bezug auf die geographische Breite und Länge ähnlichen Stichproben ermittelt wurden, verschwanden die Differenzen zwischen den auffälligen Mitteln und denen der Nachbartage.

Insgesamt wurden so über 180 Tagesmittel überprüft. Letztlich blieben dann 14 verdächtige Perioden mit insgesamt 30 Tagen übrig. Sie sind in Tab. 5.1 aufgezählt. Als Beispiel für einen auffälligen Tag ist der 19. März 2003 in Abb. 5.17 gezeigt. Trotz der Anpassung der Abdeckung im Bezug auf die Länge (rechte Darstellung) finden sich noch erhebliche Differenzen. Insbesondere die heftige Oszillation im unteren Teil des Profils für den 19. März findet sich am 20. März nicht wieder. Untersucht man für diese Tage die einzelnen Profile (hier nicht gezeigt), so findet man am 19. März diese Oszillation in fast allen Profilen. Sie wird im Tagesmittel also nicht von einem einzelnen Ausreißer verursacht.

Die von Laurentis et al. (2016) bemerkten Diskontinuitäten in den Zeitreihen der ESA CH_4 -Profile finden sich häufig auch in den in dieser Arbeit abgeleiteten Profilen wieder. Darüber hinaus wurden noch weitere problematische Stellen gefunden.

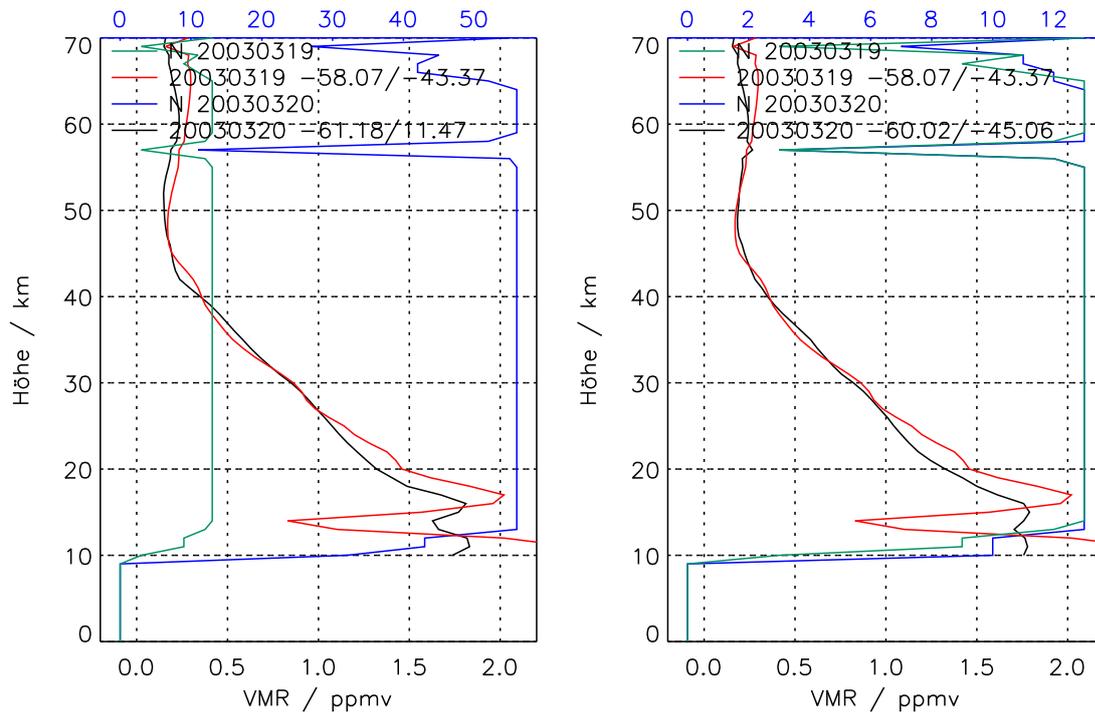


Abbildung 5.17.: Gemittelte CH_4 -Profile am 19. (rot) und 20. (schwarz) März 2003 zwischen 70°S und 50°S , sowie die Anzahl der gemittelten Punkte (blau für den 20. und grün für den 19. Oktober, obere Achse) in ppmv. Links jeweils für die Mittel aus allen Profilen, rechts die Mittel, bei denen auf eine gleiche Abdeckung der Tagesmittel im Bezug auf die geographische Länge geachtet wurden. In der Legende ist die mittlere geographische Breite (1. Wert) sowie die mittlere Länge (2. Wert) der Stichproben angegeben.

Hinweise auf Fehler bei der Retrievalstrategie fanden sich nicht. Die Ursache der Auffälligkeiten ist in Unzulänglichkeiten bei der Kalibrierung der Spektren zu suchen. Es wurde eine Liste von Tagen bereitgestellt, die von der weiteren wissenschaftlichen Untersuchung ausgeschlossen werden sollten.

Tabelle 5.1.: Übersicht über die in den CH₄ Zeitreihen aus Tagesmitteln gefundenen Auffälligkeiten, die nicht durch die unterschiedliche Abdeckung in der Breite und Länge erklärt werden konnten. Die zweite Spalte gibt an, ob die Stelle auch in der Arbeit von Laurentis et al. (2016) untersucht wurde. Falls ja, findet sich in der dritten Spalte die Erklärung, die dort zu finden ist.

Zeitraum	auch bei Laurentis et al. (2016)	Erklärung nach Laurentis et al. (2016)
21/11/2002	Ja	Operationelle Unterbrechung
23/02/2003	Ja	nur Gain
19/03/2003	Nein	-
10/01/2004	Nein	-
01/12/2006 - 07/12/2006	Ja	Reduzierte Operation
22/05/2007	Nein	-
22/06/2007	Nein	-
03/10/2007	Nein	-
19/05/2008 - 21/05/2008	Ja	Operationelle Unterbrechung
13/10/2008 - 18/10/2008	Ja	Enteisung
11/11/2009	Ja	Enteisung
22/01/2010	Nein	-
12/05/2010 - 19/05/2010	Ja	Enteisung
20/10/2010	Ja	Enteisung

6. Validierung

6.1. Methode der Validierung

Um die Gültigkeit der aus den MIPAS-Spektren abgeleiteten Spurengasverteilungen und den geschätzten Unsicherheiten zu testen, werden diese mit unabhängigen Daten verglichen (von Clarmann, 2006).

6.1.1. Kollokationen

Für die Vergleiche der MIPAS-Profile mit den von anderen Instrumenten gemessenen Daten wurden jeweils Profilpaare von MIPAS und den Vergleichsinstrumenten gebildet. Um die natürliche Variabilität der gemessenen Zustandsgrößen als Ursache für Abweichungen weitgehend auszuschließen, dürfen diese Paare festgesetzte maximale Abweichungen in Raum und Zeit nicht überschreiten. Für diese Kollokationskriterien wurden eine räumliche Distanz von maximal 500 km und eine zeitliche Abweichung von maximal 5 h gewählt.

Zunächst wurden für alle Profile des Referenzinstrumentes diejenigen MIPAS-Messungen ermittelt, für die die Kollokationskriterien erfüllt sind. In einem zweiten Schritt wurden die Kollokationen aussortiert, bei denen dieselbe MIPAS-Messung im Zusammenhang mit unterschiedlichen Referenzprofilen gefunden wurde. Dabei wurde ein globaler Ansatz gewählt mit dem primären Ziel, keine Profile doppelt zu erhalten und den Nebenzielen, erstens möglichst viele und zweitens möglichst wenig voneinander entfernte Profile zu erhalten. Dieser Optimierungsprozess wurde formalisiert, indem eine Besetzungsmatrix eingeführt wurde, deren Zeilen und Spalten die den Messungen von MIPAS bzw. des Referenzinstrumentes repräsentieren. Soweit möglich wurde die Besetzungsmatrix der Kollokationen in mehrere voneinander unabhängige Matrizen zerlegt. Durch Verwendung von dünn besetzten Matrizen sowie durch Parallelisierung konnte die optimale Lösung des Problems in fast allen Fällen ermittelt werden. Lediglich für eine Submatrix für Aura-MLS (insgesamt ursprünglich über 2,3 Millionen voneinander abhängige Kollokationen), bei der über 56000 Kollokationen sich in einer Matrix der ungefähren Größe 9000 (MIPAS) mal 28000

Tabelle 6.1.: Anzahl und zeitliche Abdeckung der Kollokationen zwischen den Referenzinstrumenten und den verschiedenen MIPAS-Messperioden und Gasen.

Instrument	MIPAS Messperiode	Anzahl Koll.	Zeitliche Abdeckung
ACE-FTS	CH ₄ FR	253	02/2004-03/2004
ACE-FTS	CH ₄ RR	8301	01/2005-04/2012
ACE-FTS	N ₂ O FR	253	02/2004-03/2004
ACE-FTS	N ₂ O RR	8307	01/2005-04/2012
HALOE	CH ₄ FR	2820	07/2002-03/2004
HALOE	CH ₄ RR	157	01/2005-08/2005
SCIAMACHY	CH ₄ FR	1970	07/2002-03/2004
SCIAMACHY	CH ₄ RR	7440	01/2005-04/2012
Odin-SMR	N ₂ O FR	48169	07/2002-03/2004
Odin-SMR	N ₂ O RR	174198	01/2005-03/2012
Aura-MLS	N ₂ O RR	830575	01/2005-04/2012

(Aura-MLS) befanden, wurden die Rechnungen aufgrund des hohen Rechenzeitbedarfs mit einem nicht globalen Ansatz verfolgt, und somit vermutlich die optimale Anzahl an Kollokationen nicht erreicht. Die genauen Anzahlen der Kollokationen sind für alle Instrumente und Messperioden in Tab. 6.1 aufgezählt.

6.1.2. Vertikale Gitter und Averaging Kernels

Um die Profile direkt vergleichen zu können, wurden alle Referenzprofile auf das MIPAS-Höhengitter interpoliert. Für Daten, die auf einem geometrischen Gitter vorliegen, wurde eine lineare Interpolation gewählt. Lagen die Profile dagegen auf einem Druckgitter vor, dann wurde eine logarithmische Interpolation mithilfe der Druck-Höhen-Beziehung des entsprechenden MIPAS-Profils angewandt.

Fast alle Vergleichsinstrumente weisen im Großen und Ganzen eine ähnliche Höhengauflösung wie MIPAS auf. Jedoch ist speziell am Unterrand der MIPAS-Profile die Auflösung reduziert. Da vergangener Versionen des MIPAS-CH₄ und N₂O-Retrievals speziell am Unterrand der Profile einen Bias aufweisen, ist dieser Teil des Profils für die vorliegende Arbeit von besonderem Interesse. Um hier Artefakte aufgrund der unterschiedlichen vertikalen Auflösung auszuschließen, wurden die MIPAS-Averaging Kernels (AKs) auf die Profile der besser auflösenden Vergleichsinstrumente angewandt.

Bei einigen Vergleichsinstrumenten lagen die Profile auf einem gröberen Gitter vor

als die MIPAS-Messungen. Um die MIPAS-AKs \mathbf{A}_{MIP} anwenden zu können, wurden die größeren Profile $\overrightarrow{vmr}_{\text{ref}}$ mittels der Interpolationsmatrix \mathbf{W} auf das MIPAS-Gitter interpoliert. Da die AKs mit ihrer höheren Auflösung als die ursprünglichen Profile unter Umständen künstliche feinere Strukturen in die Profile einfügen könnten, wurden die Profile nach der Anwendung der AKs noch mit dem Inversen der Interpolationsmatrix

$$\mathbf{V} = (\mathbf{W}^T \mathbf{W})^{-1} \mathbf{W}^T \quad (6.1)$$

geglättet. Um die Differenzen zu MIPAS ermitteln zu können, wurde schließlich die Interpolationsmatrix \mathbf{W} noch einmal angewandt. Insgesamt ergibt sich somit für das Profil des Referenzprofils unter Anwendung des MIPAS-AK $\overrightarrow{vmr}_{\text{ref,AK}}$:

$$\overrightarrow{vmr}_{\text{ref,AK}} = \mathbf{W} \mathbf{V} \mathbf{A}_{\text{MIP}} \mathbf{W} \overrightarrow{vmr}_{\text{ref}} \quad (6.2)$$

In entsprechender Darstellung in der Literatur (z. B. Rodgers, 2000) findet sich in dieser Gleichung noch ein Summand für das *a priori*-Profil. Dies entfällt hier jedoch, da dieser Term linear mit dem *a priori* ist und letzteres in unserem Fall Null ist.

Liegt die Messung des Referenzinstrumentes auf einem feineren Gitter als der AK vor, dann müssen die Profile auf das gröbere Gitter gebracht werden. Dazu wird die verallgemeinerte Inverse \mathbf{V} der Interpolationsmatrix \mathbf{W} vom groben aufs feine Gitter verwendet:

$$\overrightarrow{vmr}_{\text{ref,AK}} = \mathbf{A}_{\text{MIP}} \mathbf{V} \overrightarrow{vmr}_{\text{ref}} \quad (6.3)$$

NDACC ist ein Netzwerk aus bodengebundenen Fourier-Transformations-Infrarotspektrometern (FTIR, z. B. Bader et al. 2017). Diese Instrumente messen neben dem Säulengehalt auch Profile, die die Stratosphäre teilweise abdecken. Ihre reale Auflösung ist gröber als die der MIPAS-Profile. Daher werden zum Vergleich die NDACC-AKs auf die MIPAS-Profile angewandt. Die vertikalen Gitter der NDACC-Profile sind im unteren Teil feiner aufgelöst als das MIPAS-Gitter, oben aber gröber. Daher wurde die Interpolation in zwei Teile aufgeteilt. Im unteren Teil wird die Matrix \mathbf{W}_1 verwendet, die vom MIPAS-Gitter auf das NDACC-Gitter interpoliert. Im oberen Teil wird die Interpolationsmatrix \mathbf{W}_2 benutzt, die von NDACC nach MIPAS interpoliert. Es werden die entsprechenden Rücktransformationen \mathbf{V}_1 und \mathbf{V}_2 gemäß Gl. 6.1 gebildet. Die Transformationsmatrix für den gesamten Höhenbereich von MIPAS zu NDACC wird dann durch \mathbf{Q} gebildet, hier sind \mathbf{W}_1 und \mathbf{V}_2 die beiden diagonalen Submatrizen. Die nicht-diagonalen Submatrizen sind Null. Entsprechendes gilt für die Transformation von NDACC zu MIPAS (\mathbf{U} , mit den diagonalen Submatrizen \mathbf{V}_1 und \mathbf{W}_2). Da das *a priori*-Profil für die NDACC-Profile $\overrightarrow{vmr}_{\text{NDACC,ap}}$ nicht Null ist, muss es bei der Anwendung der AKs ebenfalls berücksichtigt werden.

Das mit dem NDACC AK $\mathbf{A}_{\text{NDACC}}$ geglättete MIPAS-Profil $\overrightarrow{vmr}_{\text{MIP}_{\text{AK}}}$ ergibt sich dann durch:

$$\overrightarrow{vmr}_{\text{MIP}_{\text{AK}}} = \mathbf{U} \mathbf{A}_{\text{NDACC}} \mathbf{Q} \overrightarrow{vmr}_{\text{MIP}} + \mathbf{U} (\mathbf{A}_{\text{NDACC}} - \mathbf{I}) \overrightarrow{vmr}_{\text{NDACC}_{\text{ap}}} \quad (6.4)$$

Hierbei ist $\overrightarrow{vmr}_{\text{MIP}}$ das ursprüngliche MIPAS-Profil.

Die Anwendung des MIPAS-AKs auf ein Profil ist nur dann erfolgreich, wenn die vertikale Abdeckung des Referenzinstrumentes ausreichend ist. Möchte man den Wert eines bestimmten Profilverpunkts $\overrightarrow{vmr}_{\text{ref}_{\text{AK}i}}$ ermitteln, so errechnet man die Summe zwischen der Matrixprodukt mit dem AK und dem ursprünglichen Profil. Dazu müsste das Referenzprofil $\overrightarrow{vmr}_{\text{ref}}$ jedoch theoretisch über den kompletten Profilbereich des MIPAS-AKs gegeben sein (0-120 km). Diese Bedingung kann jedoch keines der Referenzinstrumente erfüllen. Wären dagegen diejenigen Elemente des AK, die mit Profilverpunkten der Referenz multipliziert werden, Null, dann würden die entsprechenden Profilverpunkte nicht benötigt werden. Die Anwendung des AKs ist dann auch möglich, wenn diese Punkte des Referenzprofils fehlen. Da aber die AK Elemente meist nicht genau Null sind, wurde bei der Operation nur diejenigen Elemente betrachtet, bei denen das entsprechende Matrixelement betragsmäßig größer als 0,01 ist. Falls für diesen Teil der Matrix ein Profilverpunkt der Referenz fehlte, dann wurde die Berechnung für diese Höhe $\overrightarrow{vmr}_{\text{ref}_{\text{AK}i}}$ nicht durchgeführt und im Folgenden als fehlend behandelt. Durch dieses Vorgehen verringert sich der verwertbare Bereich des Referenzprofils etwas. Entsprechendes gilt auch für den Fall, dass MIPAS höher aufgelöst ist als das Referenzprofil und der AK des Referenzinstrumentes auf das MIPAS-Profil angewandt wird. Dabei reduziert sich die vertikale Abdeckung des MIPAS-Profiles.

Da die Profile der verschiedenen Instrumente, aber auch die einzelnen Messungen, jeweils eine unterschiedliche vertikale Abdeckung haben, wurden bei den Kollokationspaaren jeweils nur der Höhenbereich der Profile benutzt, den beide Instrumente abdecken. Erst danach wurden die Mittelungen durchgeführt, so dass Artefakte durch eine verschiedene vertikale Abdeckung der Instrumente ausgeschlossen werden können.

Aus den kollokierten Datenpunkten werden dann mittlere Profile $\overline{\overrightarrow{vmr}}$ gebildet:

$$\overline{\overrightarrow{vmr}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \overrightarrow{vmr}_i \quad (6.5)$$

Aus oben genannten Gründen ist die Anzahl der gemittelten Punkte n in einem solchen mittleren Profil dann eine Funktion der Höhe. Zu beachten ist, dass daher das mittlere Profil nicht notwendigerweise die typische Form eines Einzelprofils annehmen muss. Um die Notwendigkeit für die Anwendung der AK abschätzen zu können, werden die Profile zusätzlich noch ohne die Anwendung der AKs gezeigt.

Der Vergleich der Standardabweichungen der Profile $\vec{\sigma}$ liefert Aussagen darüber, ob die Variabilität der von den Instrumenten gemessenen Größe übereinstimmt. Sie wird nach Gl. 6.6 ermittelt.

$$\vec{\sigma} = \frac{1}{n-1} \sqrt{\sum_{i=1}^n (\overrightarrow{vmr}_i - \overline{\overrightarrow{vmr}})^2} \quad (6.6)$$

Der Bias zwischen den Datensätzen zweier Instrumente kann als mittlere absolute Differenz der Profile $\overline{\Delta\overrightarrow{vmr}}$ ausgedrückt werden:

$$\overline{\Delta\overrightarrow{vmr}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\overrightarrow{vmr}_{MIP_i} - \overrightarrow{vmr}_{ref_i}) \quad (6.7)$$

Der relative Bias $\overline{\Delta\overrightarrow{vmr}}_{rel}$ wird hier folgendermaßen definiert:

$$\overline{\Delta\overrightarrow{vmr}}_{rel} = \frac{\overline{\Delta\overrightarrow{vmr}}}{\overline{\overrightarrow{vmr}}_{ref}} \quad (6.8)$$

Die Standardabweichung der Differenz ist durch $\vec{\sigma}_{diff}$ gegeben:

$$\vec{\sigma}_{diff} = \frac{1}{n-1} \sqrt{\sum_{i=1}^n (\overrightarrow{vmr}_{MIP_i} - \overrightarrow{vmr}_{ref_i} - \overline{\Delta\overrightarrow{vmr}})^2} \quad (6.9)$$

Am mittleren statistischen Fehler der Differenz $\vec{\sigma}_{diff}$ lässt sich die statistische Signifikanz der Differenzen messen. Sind letztere groß gegenüber dem mittleren Fehler, dann ist das Zustandekommen der Differenzen nicht durch zufällige Schwankungen erklärbar. Der mittlere statistische Fehler der Differenz errechnet sich folgendermaßen:

$$\vec{\sigma}_{diff} = \frac{\vec{\sigma}_{diff}}{\sqrt{n}} \quad (6.10)$$

Um die mittleren Differenzen auf Signifikanz zu testen, werden sie daraufhin geprüft, dass ihr Betrag größer als das zweifache des mittleren statistischen Fehlers ist. Damit hat man ein Konfidenzintervall von 95 %.

6.1.3. Abschätzungen der Unsicherheiten

Für MIPAS steht für jedes einzelne Profil die Abschätzung des auf die Profile propagierten Rauschens der Messung zur Verfügung. Für die Vergleichsinstrumente stehen meist ähnliche statistische Fehler zur Verfügung. Da aber neben dem Rauschen noch weitere Fehler im Budget statistische Charakteristiken aufweisen, wurden für MIPAS zusätzlich Teile des Fehlerbudgets addiert. Details dazu finden sich in Kap. 5.1.

Zwar wurden diese Budgets nur für einzelne repräsentative Messungen bestimmt, doch können sie dennoch dazu beitragen, das Verständnis über die Unsicherheiten zu erweitern. Addiert man die Abschätzungen der statistischen Varianzen, erhält man die Varianz die den mittleren statistischen Fehler repräsentiert.

Um zu überprüfen, ob die geschätzten statistischen Fehler realistisch sind, wurden sie mit der Standardabweichung der Differenz nach Gl. 6.9 verglichen. Da die Vergleiche auf Kollokationen basieren, sollten sich in den Differenzen die natürlichen Schwankungen weitgehend heraus kürzen, weshalb die Standardabweichung ein gutes Maß für die statistischen Fehler ist.

6.1.4. Breitenmittel und saisonale Mittel

Um die Breiten- und die saisonale Abhängigkeit der Differenzen zwischen MIPAS- und den Referenzprofilen zu untersuchen, wurden die kollokierten Profilpaare anhand ihrer mittleren geographischen Breite und ihres mittleren Messzeitpunkts in Breiten- und saisonale Zellen eingeteilt. Visualisiert sind sie dann in Abhängigkeit von der Breite und der Höhe. Auch hier wurde wiederum darauf geachtet, dass in die Differenzen immer die entsprechenden Profilmittel beider Instrumente gleichermaßen eingehen.

6.2. ACE-FTS

6.2.1. Beschreibung des Instruments

Das Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer (ACE-FTS) ist ein Fouriertransformationspektrometer an Bord des kanadischen Satelliten SCISAT-1. Es misst seit dem 21. Februar 2004 in einer solaren Okkultationsgeometrie. Das heißt, es misst jeweils einmal pro Orbit bei Sonnenaufgang und einmal bei Sonnenuntergang in einem Limb-Scan das Spektrum der Sonnenstrahlen, die durch die Atmosphäre auf das Instrument treffen. Die spektrale Abdeckung des Instrumentes beträgt 750 bis 4400 cm^{-1} . Näheres zu ACE-FTS findet man bei Bernath et al. (2005).

Über die spektrale Information der von den atmosphärischen Gasen absorbierte Strahlung lassen sich mittels Inversionsrechnung die Temperatur und die Konzentrationen etlicher Spurengase bestimmen. Dabei werden als Retrievalgitter die jeweiligen Tangentenhöhen des Scans verwendet. Die Retrievalstrategie ist bei Boone et al. (2005, 2013) beschrieben. Die Profile selbst sind einerseits auf einem fein

aufgelösten und regelmäßigen interpolierten Gitter verfügbar. Dies ist von Messung zu Messung konstant. Andererseits kann man auch die Daten auf dem originalen Tangentenhöhengitter verwenden.

Als Fehlerabschätzung wird eine Größe bereitgestellt, die aus dem Residuum des Fits der kleinsten Quadrate berechnet wird. Sie stellt den Einfluss des Instrumentenrauschens auf die gemessenen Profile dar. Außerdem enthält der geschätzte Fehler einen CO_2 -Term, der aus der relativen Differenz zwischen errechnetem und a priori- CO_2 ermittelt wird. Diesem Ansatz liegt die Idee zugrunde, dass das Mischungsverhältnis von CO_2 gut bekannt ist und deshalb jede Abweichung der aus der Messung abgeleiteten CO_2 -Mischungsverhältnisse von den bekannten Werten Rückschlüsse auf die Qualität der Messung zulässt.

Unter den aus ACE-FTS abgeleiteten Spurengasen sind auch CH_4 und N_2O . Die vertikale Auflösung der Profile ist in der Größenordnung von 4 km. Hier wurden die Profile auf dem originalen Tangentenhöhengitter verwendet. Für N_2O wurde Profile der ACE-FTS-Datenversion 3.5 verwendet. Für CH_4 stand noch eine neuere Version (3.5 Research) zur Verfügung, die sich von Version 3.5 in einer verbesserte Behandlung der Isotopomeren unterscheidet. Die Profile der Version 3.5 Research weisen in Regionen unter 25 km etwas geringere Konzentrationen auf als die der Version 3.5. Die größten Differenzen von etwa 0,03 ppmv finden sich in 15 km Höhe.

Zwar finden sich zu beiden MIPAS-Messperioden Kollokationen mit ACE-FTS, da aber der Beginn der ACE-FTS-Messungen nur kurz vor dem Ende der ersten MIPAS-Periode liegt, gibt es deutlich weniger Kollokationen in der FR-Periode. Diese Messungen fanden alle im Februar und März 2004 in nördlichen höheren Breiten statt.

Die CH_4 -Profile der ACE-FTS-Datenversion 2.2 wurden bereits von De Mazière et al. (2008) mit HALOE-v19-Profilen (siehe Kap. 6.3) verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass die von HALOE gemessenen CH_4 -Konzentrationen zwischen 5 und 10 % niedriger waren als die von ACE-FTS. Die ACE-FTS-Profile späterer Versionen wurden im Zuge einiger Verbesserungen eher niedriger. Von Version 2.2 auf Version 3.0 gibt es einen Vergleich von Waymark et al. (2013), die Version 3.5 Research wiederum kommt auf niedrigere Werte als 3.5 beziehungsweise 3.0 (die Versionen 3.0 und 3.5 unterscheiden sich für CH_4 in den Konzentrationen nicht). Daher sollten die neueren Versionen der ACE-FTS-Profile besser zu denen passen, die von HALOE gemessen wurden.

6.2.2. Vergleich zu MIPAS-CH₄ für die FR-Periode

In Abb. 6.1 sind die Vergleiche zwischen CH₄-Profilen, die von MIPAS und ACE-FTS gemessen wurden, für die FR-Periode dargestellt. Die mittleren Profile der beiden Instrumente zeigen bezüglich des Verlaufs und der absoluten Werte eine gute Übereinstimmung. Die Mittel aus den Profilen, bei denen die AKs angewendet wurden, weisen meist deutlich weniger Datenpunkte auf (vgl. Kap. 6.1.2). Lediglich zwischen 15 und 30 km finden sich fast genauso viele Punkte im Mittel wie ohne die AK-Anwendung. Auch die Standardabweichungen als weiteres Charakteristikum für die Verteilungen der Profile der beiden Instrumente stimmen meist gut überein. Lediglich unterhalb von 20 km nehmen sie bei ACE-FTS nach unten hin stärker ab als bei MIPAS. Die MIPAS-Profile weisen dort eine höhere Variabilität auf. Zwischen den ACE-FTS-Profilen ohne die AK-Anwendung und denen, bei denen die MIPAS-AKs berücksichtigt wurden, finden sich nur kleine Differenzen am Unterrand der Profile.

Die Differenzen zwischen den Profilen sind in Abb. 6.1 (Mitte) gezeigt. Unterhalb von 10 km weist das MIPAS-Profil etwas geringere Werte als das ACE-FTS-Profil auf. Zwischen 10 und 20 km finden sich die größten Differenzen. Das MIPAS-Profil zeigt etwas höhere Werte als das von ACE-FTS gemessene. Meist beträgt die Differenz etwa 5 %. Das Maximum der Differenzen liegt bei etwa 17 km Höhe und beträgt etwa 0,12 ppmv (10 %). Da der Bias der früheren MIPAS-Version (V3O_CH4_12) zu den aktuellen ACE-FTS-Profilen in diesem Bereich um 0,2 ppmv beträgt (ohne Bild), wurde der Bias mit der neuen Version deutlich reduziert. Zwischen 20 und 40 km finden sich geringe Differenzen in der Größenordnung von etwa 0,02 ppmv (unter 3 %). Darüber sind die relativen Abweichungen deutlich größer. Sie bleiben bis etwa 55 km unter 10 %, MIPAS weist hier etwas geringere Werte auf als ACE-FTS. Zwischen 55 und 68 km finden sich Abweichungen von bis zu 20 %, auch hier misst MIPAS etwas weniger CH₄ als ACE-FTS. Oberhalb davon, am Oberrand der Profile, sind die von MIPAS gemessenen Werte deutlich höher als die von ACE-FTS. Die doppelten statistischen Fehler der mittleren Differenz sind für nahezu alle Profilmomente geringer als die Differenzen selbst. Daher sind die Differenzen signifikant in dem Sinne, dass sie sich nicht aufgrund von statistischen Schwankungen erklären lassen.

In Abb. 6.1 (rechts) sind die Standardabweichungen der Differenz der Profile mit der kombinierten Fehlerabschätzungen beider Instrumente verglichen. Letztere wurden dabei einmal lediglich unter Einbeziehung des MIPAS-Rauschens und einmal unter Berücksichtigung des erweiterten Fehlerbudgets erzeugt (vgl. Kap. 5.1). Außer am Unterrand übertreffen die Standardabweichungen die geschätzten Fehlerbudgets. Daher ist anzunehmen, dass die Abschätzungen für die statistisch verteilten Fehler

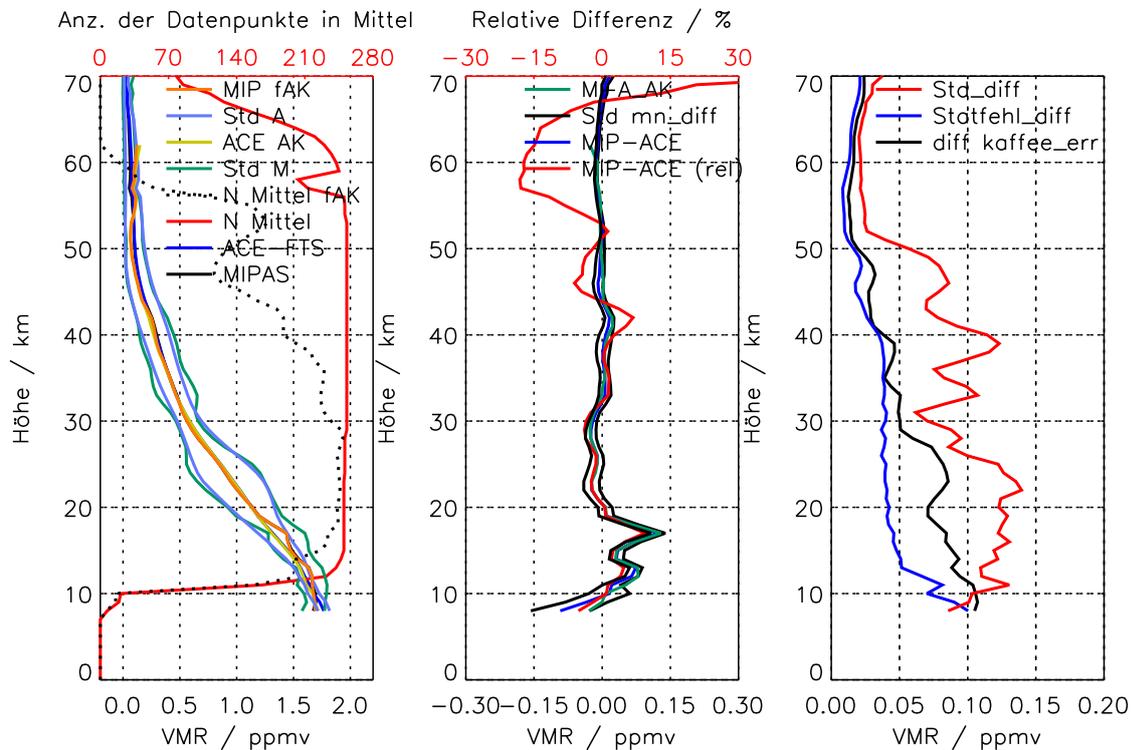


Abbildung 6.1.: Vergleich zwischen gemittelten CH₄-Profilen von ACE-FTS und MIPAS für die FR-Periode in ppmv. Links: Mittlere Profile von MIPAS (schwarz durchgezogen) und ACE-FTS (dunkelblau), Standardabweichungen von MIPAS (grün) und ACE-FTS (hellblau), Anzahl der gemittelten Punkte im Profil (rot, obere Achse), Mittlere Profile von ACE-FTS nach Anwendung des MIPAS-AKs (gelb) und von MIPAS (orange, mit denselben gemittelten Datenpunkten wie ACE-FTS mit AKs), Anzahl der gemittelten Punkte in den Profilen mit AK (schwarz gepunktet, obere Achse). Mitte: Mittlere absolute Differenzen ohne den AK (dunkelblau) und für die Profile mit Anwendung des AK (grün), statistischer Standardfehler der mittleren Differenz multipliziert mit zwei (schwarz), relative Differenzen ohne den AK (rot, obere Achse). Rechts: Abschätzung für den kombinierten mittleren Messfehler der Einzelmessungen für beide Instrumente (dunkelblau, enthält für MIPAS nur den Fehler aus dem Instrumentenrauschen), Abschätzung mit erweitertem Fehlerbudget für MIPAS (schwarz), Standardabweichung der Differenz zwischen den beiden Instrumenten (rot).

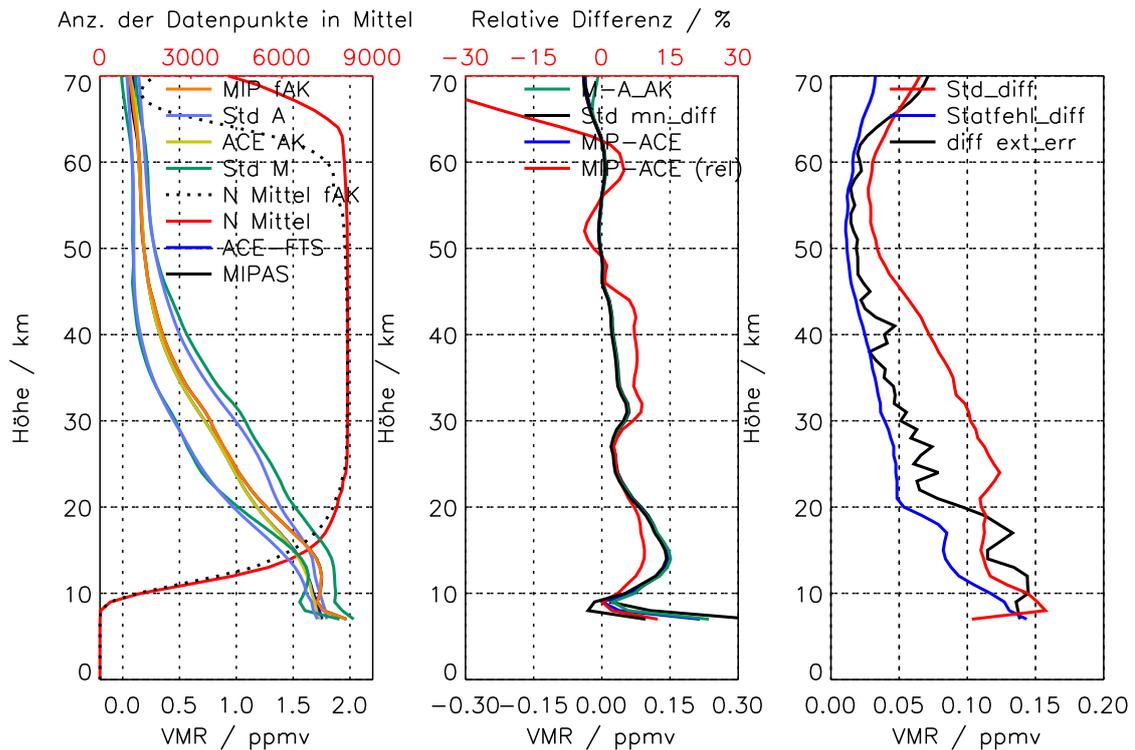


Abbildung 6.2.: Vergleich zwischen gemittelten CH_4 -Profilen von ACE-FTS und MIPAS für die RR-Periode. Details wie in Abb. 6.1.

zu gering sind. Die Berücksichtigung des erweiterten MIPAS-Fehlerbudgets führt zu einer deutlichen Reduktion der Diskrepanzen, besonders unterhalb von 30 km. Darüber nimmt die Bedeutung des erweiterten Budgets im Vergleich zu den Beiträgen des Instrumentenrauschens ab. Die verbliebenen Diskrepanzen können dadurch erklärt werden, dass die Fehlerabschätzung für ACE-FTS keine weiteren Beiträge von Parameterfehlern aufweist. Daher kann eine vollständige Übereinstimmung der Abschätzung mit der Standardabweichung der Differenz nicht erwartet werden.

Da die Kollokationen zwischen ACE-FTS und der MIPAS-FR-Periode lediglich Profile der nördlichen Breiten im Winter umfassen, sind keine saisonalen und breitenabhängigen Vergleiche möglich.

6.2.3. Vergleich zu MIPAS- CH_4 für die RR-Periode

Für die RR-Periode gibt es wesentlich mehr Kollokationen zwischen MIPAS und ACE-FTS. Die gemittelten CH_4 -Profile sind in Abb. 6.2 dargestellt. Der Verlauf der beiden Profile (linke Darstellung der Abbildung) stimmt gut überein. Die absoluten Werte des MIPAS-Profiles sind etwas höher als die von ACE-FTS gemessenen Profile. Die Anzahl der gemittelten Punkte in den mittleren Profilen ist durch die

Anwendung der AKs nur unwesentlich reduziert. Die Standardabweichungen der MIPAS-Profile sind etwas höher als die von ACE-FTS, besonders im unteren Teil der Profile. Vermutlich liegt dies an dem etwas höheren Rauschen von MIPAS.

Anhand der in Abb. 6.2 (Mitte) dargestellten Differenzen ist zu erkennen, dass die von MIPAS gemessenen Profile größere Volumenmischungsverhältnisse aufweisen als die ACE-FTS-Profile. Die größten Abweichungen finden sich am Unterrand des Profils bei 7 km. Dort ist das MIPAS-Profil über 0,2 ppmv höher als das von ACE-FTS. Allerdings ist die Anzahl der Punkte im Mittel dort recht gering. Unmittelbar darüber finden sich eher geringe Differenzen um 0,02 ppmv, welche dann bis in 14 km wieder auf bis zu 0,15 ppmv ansteigen. Darüber findet sich bis in ca. 27 km ein erneuter Abfall. Die relativen Differenzen zwischen 8 und 64 km betragen weniger als 10 %. Die doppelten mittleren statistischen Fehler der Differenzen zeigen, dass die Differenzen über das komplette Profil signifikant sind. Dies gilt auch für die hohen Differenz am Unterrand der Profile. Der Bias der alten Versionen V5R_CH4_220 und V5R_CH4_221 unterhalb von 20 km beträgt etwa 0,3 ppmv. Dementsprechend hat sich der Bias durch die Entwicklung der neuen Versionen etwa um die Hälfte reduziert.

Die Fehlerabschätzung ohne das erweiterte MIPAS-Fehlerbudget liegt mit Ausnahme des untersten Profilverpunkts deutlich unter der Standardabweichung der Differenz (Abb. 6.2, rechts). Unter Berücksichtigung des erweiterten Budgets ist die Abschätzung des Fehlers unterhalb von 20 km und oberhalb von 65 km in etwa in der Größenordnung der Standardabweichung. Damit ist die Abschätzung der Fehler in diesem Bereich durchaus befriedigend. Zwischen 20 km und 65 km jedoch sind auch die Abschätzungen mit erweitertem Fehlerbudget für MIPAS deutlich kleiner als die beobachteten Standardabweichungen der Differenzen. Vermutlich liegt das an den fehlenden erweiterten Behandlung der Parameterfehler von ACE-FTS.

In Abb. 6.3 sind nach Jahreszeiten getrennt breitenabhängige Mittel der Differenzen zwischen den ACE-FTS-Profilen und denen der MIPAS-RR-Periode gezeigt. Die Breitenabhängigkeit der Differenzen ist insgesamt eher gering. Man erkennt, dass sich der vertikale Verlauf mit den Maxima, die sich im gesamten Mittel (Abb. 6.2) bei 14 und 31 km befinden, und dem Minimum bei etwa 28 km in verschiedenen Breite etwas höhenverschoben ist. In den tropischen und subtropischen Regionen ist die Struktur in größerer Höhe anzutreffen, in polaren Regionen ist die Struktur der Extrema etwas tiefer zu finden. Dies spiegelt ungefähr den Verlauf der generellen Schichtung der Atmosphäre wieder (Tropopausen- und Stratopausenhöhe). Also könnten eventuell unterschiedliche Behandlung von vertikalen und horizontalen Temperaturgradienten eine Ursache der Strukturen in den Differenzen sein. Andererseits können für MIPAS auch geometrische Gründe nicht komplett ausgeschlossen

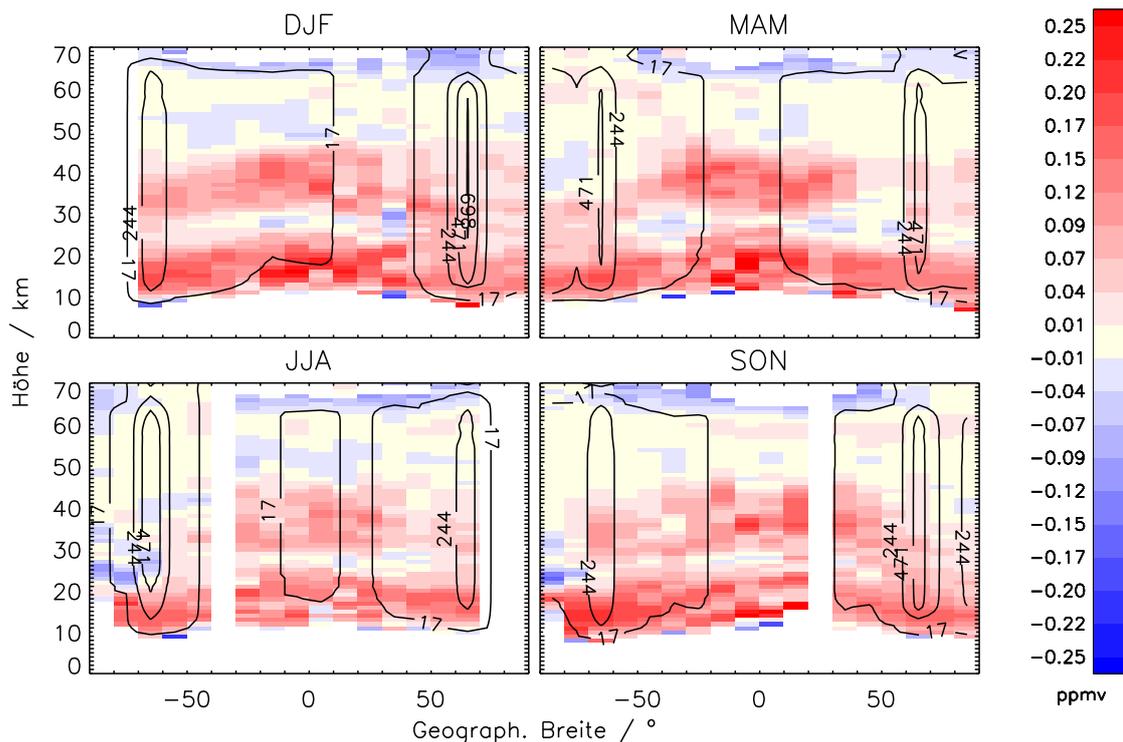


Abbildung 6.3.: Differenzen zwischen gemittelten CH_4 -Profilen von ACE-FTS und MIPAS (MIPAS - ACE-FTS) für die RR-Periode in ppmv, in Abhängigkeit von der Höhe und der geographischen Breite. Oben links für die Monate Dezember bis Februar, oben rechts für März bis Mai, unten links für Juni bis August und unten rechts für September bis November. Die schwarzen Kurven sind Isolinien der Anzahl der gemittelten Punkte in den Zellen.

werden, da die Tangentenhöhen der Messungen ebenfalls eine an die Schichtung der Atmosphäre angelehnte Breitenabhängigkeit aufweisen.

Im südlichen Polarwinter (Juni bis August) sind die Differenzen zwischen 25 und 30 km vom Vorzeichen her vertauscht: hier misst MIPAS niedrigere Werte als ACE-FTS. Zwischen dem Äquator und 30°N finden sich im Mittel für den September bis November leichte Schwankungen am Unterrand der Differenzen. Dort bestehen die Mittel aus lediglich einem Profilpaar und sind somit wenig repräsentativ.

6.2.4. Vergleich zu MIPAS- N_2O für die FR-Periode

Die N_2O -Profile der MIPAS-FR-Periode sind in Abb. 6.4 mit denen von ACE-FTS verglichen. Wie auch bei CH_4 ist der Profilverlauf insgesamt bei beiden Instrumenten etwa gleich. Unterhalb von etwa 18 km weist MIPAS eine deutlich höhere Standard-

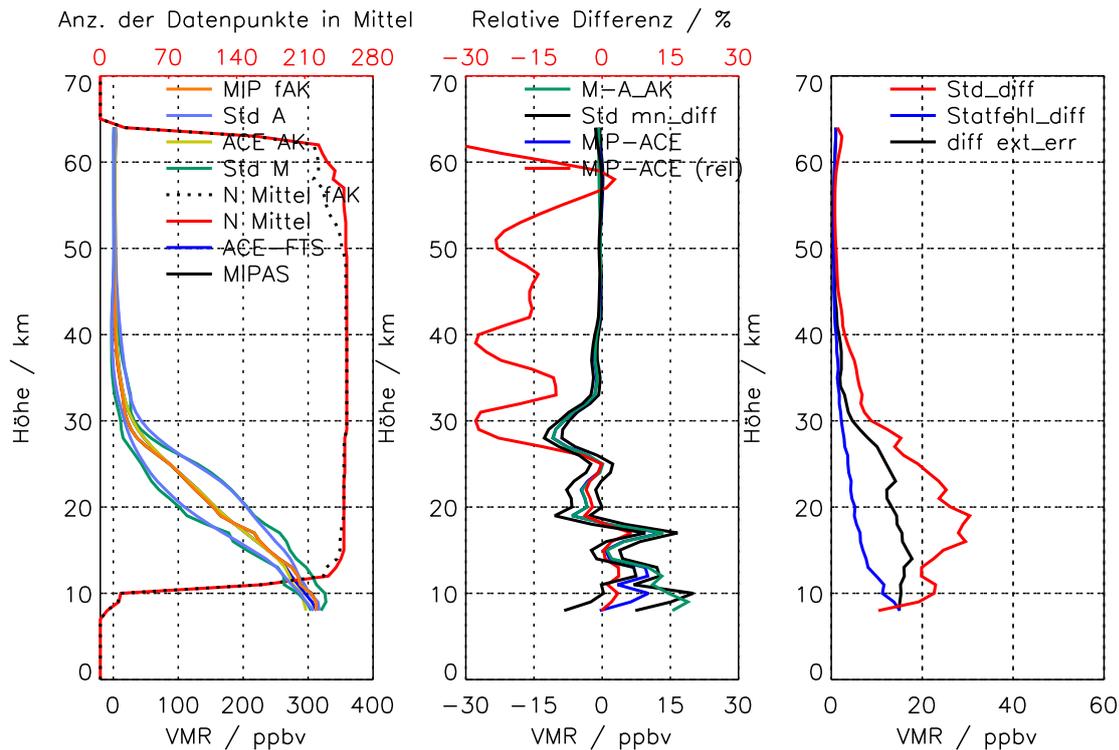


Abbildung 6.4.: Vergleich zwischen gemittelten N_2O -Profilen von ACE-FTS und MIPAS für die FR-Periode in ppbv. Details wie in Abb. 6.1.

abweichung auf, darüber gibt es kaum Unterschiede. Das mittlere MIPAS-Profil weist eine leicht zackigere Struktur auf, als das von ACE-FTS. Die Anzahl der gemittelten Punkte im Profil verringert sich durch die Anwendung der AKs kaum. Unterhalb von 13 km weisen die ACE-FTS-Profile nach der AK-Anwendung etwas geringere Werte auf als ohne. Dies wird auf die Asymmetrie der Kernels am Unterrand der Profile zurückgeführt: der größere Teil der Information kommt aus etwas höheren Schichten als der nominellen Höhe. Da das Profil nach oben hin abnimmt, verringern sich die Werte mit der Anwendung der AKs.

Die Differenzen (Abb. 6.4, Mitte) weisen ein oszillierendes Profil auf. Unterhalb von 19 km überwiegen Bereiche, in denen die MIPAS-Profile höhere Werte aufweisen als ACE-FTS. Im Mittel betragen diese Differenzen etwa 10 ppbv (3 %). Am Unterrand kommt es zu Differenzen von bis zu 15 ppbv (5 %, bei Berücksichtigung der AKs). Zu ähnlichen Differenzen kommt es auch in einem schmalen Bereich bei 17 km. Die alte Version der MIPAS-Profile (V3O_N2O_12) weist unterhalb von 17 km einen Bias zu den ACE-FTS-Profilen auf, der zwischen 25 und 42 ppbv liegt (ohne Bild). Somit hat sich auch bei N_2O der Bias im Zuge der Verbesserungen des Retrievals erheblich reduziert. Zwischen 18 und 25 km finden sich geringere Differenzen, hier sind die MIPAS-Profile etwa 5 ppbv (um die 5 %) niedriger als die von

ACE-FTS. Auch darüber weisen die MIPAS-Profile ebenfalls etwas niedrigere Volumenmischungsverhältnisse auf als ACE-FTS. Es kommt zu erheblichen relativen Abweichungen, die zwischen 15 und 30 % pendeln. Die Differenzen sind überwiegend statistisch signifikant. Lediglich unterhalb von 12 km nehmen sie ähnliche Werte an, wie ihre doppelten mittleren Standardfehler.

Über das komplette Profil hin übertreffen die Standardabweichungen der Differenz die kombinierten Fehlerabschätzungen. Die Berücksichtigung des erweiterten Fehlerbudgets von MIPAS führt zu einer Erhöhung der Schätzung der Fehler um den Faktor 2 bis 3. Dennoch sind die Standardabweichungen der Differenzen selbst noch einmal bis zu Faktor 2 größer, was vermutlich am unvollständigen Fehlerbudget von ACE-FTS liegt.

Wie auch bei CH₄ ist die Untersuchung eine breiten- und saisonalen Abhängigkeit der Differenzen zwischen ACE-FTS und den MIPAS-Profilen der FR-Periode nicht möglich.

6.2.5. Vergleich zu MIPAS-N₂O für die RR-Periode

Abbildung 6.5 zeigt den Vergleich zwischen den mittleren MIPAS-N₂O Profilen der RR-Periode mit den von ACE-FTS gemessenen N₂O-Profilen. Die Form der Profile beider Instrumente stimmt überein. Im unteren Teil des Profils weisen die MIPAS-Profile eine etwas höhere Standardabweichung auf als die von ACE-FTS.

Die Anzahl der gemittelten Punkte wurde durch die Anwendung der AKs nur leicht reduziert. Aber die ACE-FTS-Profile selbst zeigen unterhalb von 18 km zunehmend geringere Volumenmischungsverhältnisse nach der Anwendung der AKs. Auch hier ist die Ursache die Asymmetrie der AK-Spalten für die untereren Gitterpunkte. Die Beiträge aus höheren Schichten mit geringeren N₂O-Konzentrationen haben ein höheres Gewicht als die aus tieferen Schichten mit höheren Volumenmischungsverhältnissen.

Unter 30 km sind die von MIPAS gemessenen Volumenmischungsverhältnisse höher als die von ACE-FTS. Unter Berücksichtigung der MIPAS-AKs treten Differenzen von bis zu 30 ppbv (10 %) in 7 km Höhe auf. Nach oben hin nehmen diese Differenzen gleichmäßig ab. Auch in diesem Falle konnte der Bias durch die Verbesserungen am Retrieval stark reduziert werden. In den alten Versionen (V5R_N2O_220 und V5R_N2O_221) betrug er 15 bis 55 ppbv, und war damit knapp doppelt so hoch wie bei der aktuellen Version. Oberhalb von 25 km sind die MIPAS-Profile niedriger als die ACE-FTS-Profile. Die relativen Differenzen bleiben dabei bis in etwas 42 km im Bereich von 10 % oder darunter. Oberhalb davon steigen sie immer mehr an, wobei in diesem Teil des Profils die absoluten Konzentrationen sehr klein

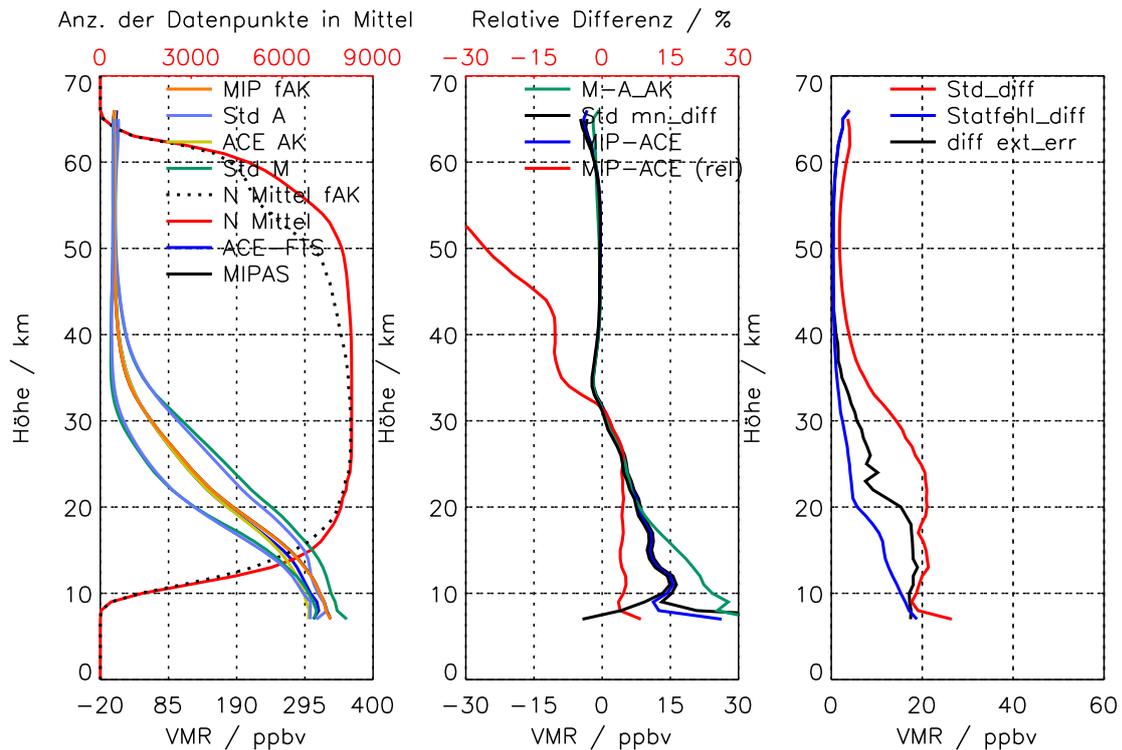


Abbildung 6.5.: Vergleich zwischen gemittelten N₂O-Profilen von ACE-FTS und MIPAS für die RR-Periode in ppbv. Details wie in Abb. 6.1.

sind. Die Differenzen sind fast über das komplette Profil hinweg signifikant, lediglich in den untersten Gitterpunkten (7-8 km) treten doppelte statistische Fehler der Differenz in der Größenordnung der Differenzen selbst auf.

Die kombinierten Fehlerabschätzungen der Instrumente sind in Abbildung 6.5 (rechts) zusammen mit der Standardabweichung der Differenz gezeigt. Unterhalb von 10 km passen die Fehlerabschätzungen etwa zu den ermittelten Standardabweichungen. Darüber liegen die Standardabweichungen deutlich oberhalb der Fehler. Wird das erweiterte Fehlerbudget für MIPAS berücksichtigt, dann kommt man unter 20 km auf eine passable Übereinstimmung zwischen Standardabweichungen und Fehlerabschätzung. Die verbliebenen Differenzen lassen sich leicht dadurch erklären, dass das Fehlerbudget von ACE-FTS nicht komplett ist. Über 20 km dagegen unterscheiden sich auch die Abschätzungen mit dem erweiterten MIPAS-Fehlerbudget erheblich von den Standardabweichungen.

Die Differenzen zwischen den Instrumenten in Abhängigkeit von der Breite sowie von den Jahreszeiten ist in Abb. 6.6 gezeigt. Wie auch bei CH₄ lässt sich eine geringfügige Breitenabhängigkeit ausmachen, die sich auf die Verteilung der Absolutwerte zurückführen lässt. Insgesamt ist die Variabilität aber eher gering.

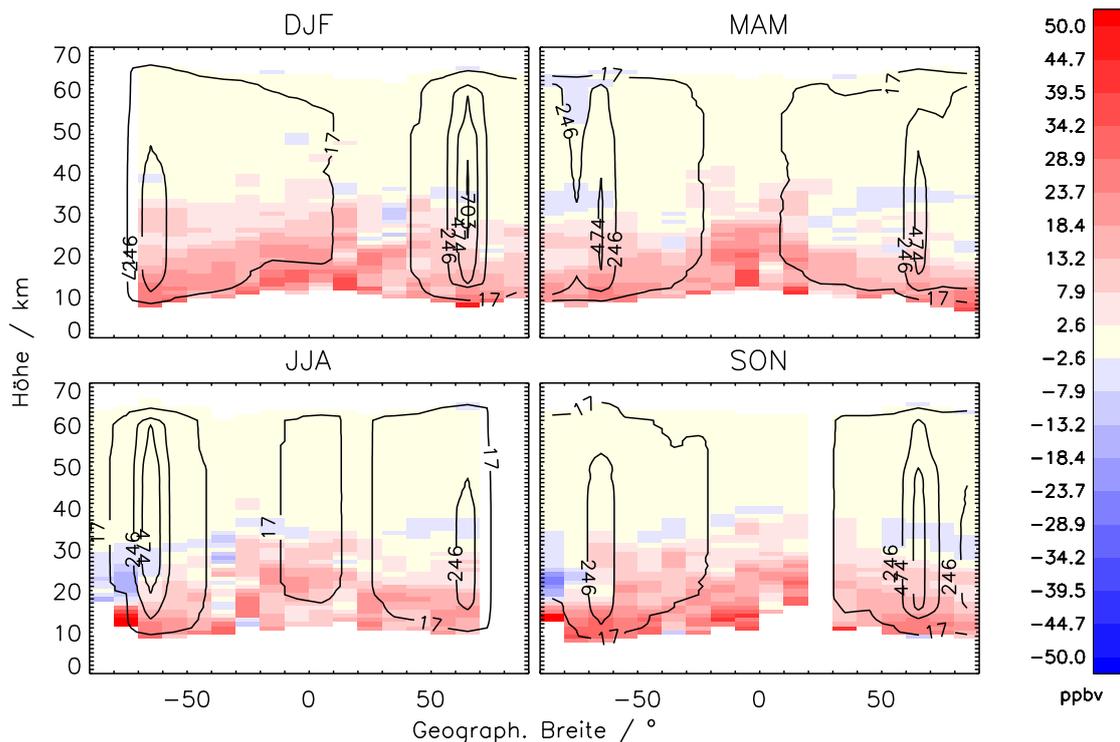


Abbildung 6.6.: Differenzen zwischen gemittelten N_2O -Profilen von ACE-FTS und MIPAS für die RR-Periode in ppbv. Details wie in Abb. 6.3.

Im Bereich des südlichen Polarwirbels kommt es über 20 km zu Bereichen, in denen die MIPAS-Messungen niedrigere Volumenmischungsverhältnisse aufweisen als ACE-FTS.

Die Bereiche, bei denen es über 32 km zu starken relativen Abweichungen zwischen den Instrumenten (mit niedrigeren N_2O -Konzentrationen bei MIPAS) kommt, sind in der Darstellung in Abb. 6.6 nicht erkennbar, da die absoluten Differenzen zu klein sind, um von der Farbskala aufgelöst zu werden. Daher wurde das selbe Bild für die relativen Differenzen erzeugt (hier nicht gezeigt). Eine Breitenabhängigkeit, die nicht auf die Breitenabhängigkeit der absoluten Werte selbst zurückzuführen war, wurde dabei nicht gefunden.

6.2.6. Zusammenfassung des MIPAS-ACE-FTS-Vergleichs

Die Form der Profile der beiden Instrumente, sowie ihre Standardabweichung (und damit auch die Fähigkeit die natürliche Varianz in der Atmosphäre abzubilden) stimmen gut überein. Durch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Verbesserungen am Retrieval von CH_4 und N_2O aus MIPAS-Spektren konnte der positive Bias der MIPAS-Profile unterhalb von 20 km zu ACE-FTS für beide Gase

und in beiden MIPAS-Messperioden erheblich reduziert werden. Der verbliebene Bias beträgt etwa 3-10 %. Die Abhängigkeit der Differenzen von der Jahreszeit und der geographischen Breite während der RR-Periode ist gering, so dass jahreszeitlich oder breitenabhängig isolierte Phänomene nicht als Ursache für den Bias in Frage kommen. Die Berücksichtigung der erweiterten Fehlerbudgets für MIPAS ist sinnvoll. Trotzdem kann der kombinierte Fehler beider Instrumente die Standardabweichungen der Differenz noch nicht vollständig erklären. Das spricht für die Hypothese, dass es bei ACE-FTS ähnliche Parameterfehler gibt, die aber nicht bekannt sind.

6.3. HALOE

6.3.1. Beschreibung des Instruments

Auf dem von der Weltraumorganisation der Vereinigten Staaten (NASA) betriebene Upper Atmospheric Research Satellite (UARS) befand sich das Instrument HALOgen Occultation Experiment (HALOE). Es maß für verschiedene spektrale Kanäle in einer solaren Okkultationsgeometrie. Eine Beschreibung des Instrumentes findet sich bei Russell III et al. (1993). Für die Vergleiche mit MIPAS wurden CH₄-Daten der Version v19 benutzt. Details zur Auswertung findet man bei McHugh et al. (2005). Die zeitliche Abdeckung des Instrumentes reicht vom September 1991 bis zum 21. November 2005. Die Zeit, in der sowohl MIPAS als auch HALOE gemessen haben, beträgt also für die RR-Periode 11 Monate. Allerdings wurden Kollokationen nur in einem Zeitraum zwischen Januar und August 2005 gefunden. Diese 157 Kollokationen sind jedoch über fast alle geographische Breiten verteilt. Letzteres trifft auch auf die Kollokationen zu, die für die MIPAS-FR-Periode gefunden wurden.

6.3.2. Vergleich zu MIPAS-CH₄ für die FR-Periode

In Abb. 6.7 sind die mittleren Profile von HALOE und die der MIPAS-FR-Periode dargestellt. Die Anwendung der MIPAS-AKs auf die HALOE-Profile führt unterhalb von etwa 20 km zu leicht niedrigeren mittleren Volumenmischungsverhältnissen (als ohne die Anwendung). Allerdings gilt das auch für die entsprechenden MIPAS-Profile und liegt daher in erster Linie daran, dass weniger Profilpunkte nach der AK-Anwendung übrig bleiben. Die Anwendung der AKs in diesen tieferen Schichten war wohl hauptsächlich bei den Profilen möglich, die selbst etwas niedrigere Werte aufweisen. Der grobe Verlauf der Profile ist ähnlich. Jedoch weist das MIPAS-Profil eine etwas welligere Struktur auf. Die Standardabweichungen der beiden Instrumente sind insgesamt recht ähnlich, aber bei MIPAS etwas höher als bei HALOE.

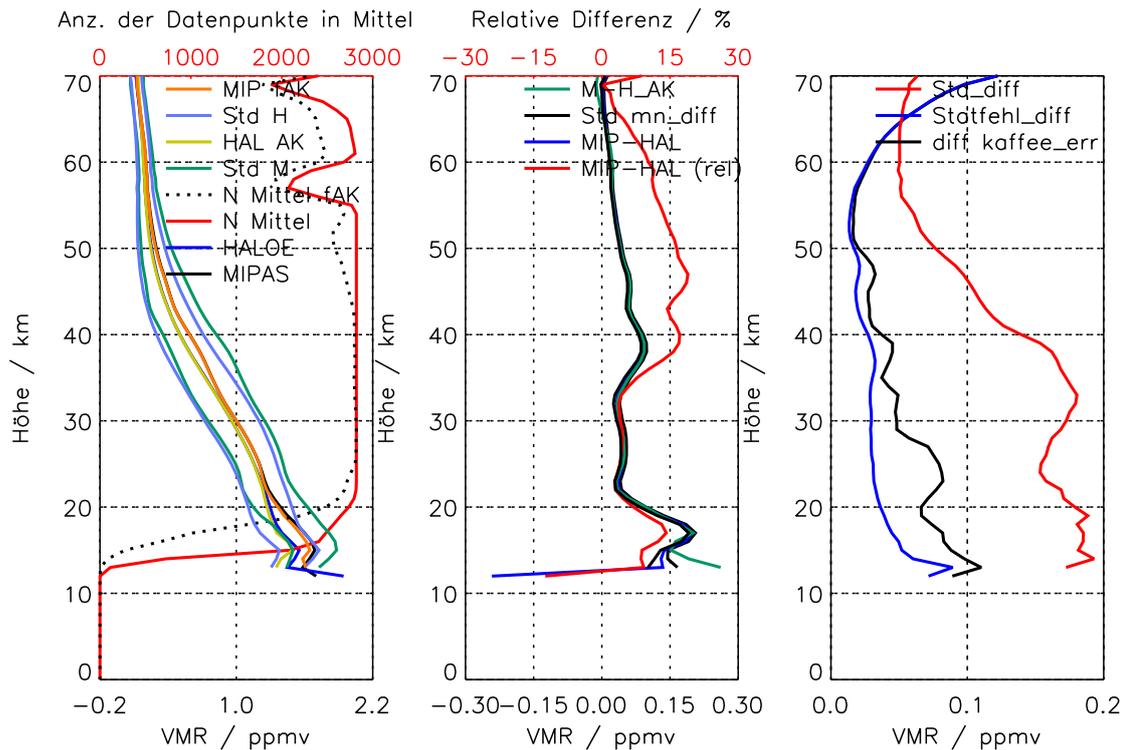


Abbildung 6.7.: Vergleich zwischen gemittelten CH_4 -Profilen von HALOE und MIPAS für die FR-Periode. Details wie in Abb. 6.1.

Die Differenzen zwischen den HALOE und MIPAS sind in Abb. 6.7 (Mitte) gezeigt. Die Differenzen sind stets größer als ihre statistische Unsicherheit. Außer am Unterrand der Profile (in 12 km) sind die von HALOE gemessenen Profile stets niedriger als die MIPAS-Profile. Die größten absoluten Differenzen treten unterhalb von 20 km auf, mit einem Maximum in 17 km (13 %). Zwischen 22 und 32 km treten eher geringe Differenzen auf. Darüber nehmen die Differenzen wieder zu. Die relativen Differenzen erreichen dabei mitunter fast 20 %.

Die Standardabweichung der Differenz ist unterhalb von etwa 60 km weit größer als die kombinierten Fehlerabschätzungen. Vor allem unterhalb von 50 km trägt die Berücksichtigung des erweiterten Fehlerbudgets zu einer etwas besseren Übereinstimmung zwischen dem geschätzten Fehlerbudget und der Standardabweichung bei.

Die Abhängigkeit der Differenzen von den Jahreszeiten und der geographischen Breite ist in Abb. 6.8 dargestellt. Größtenteils gibt es lediglich geringfügige Schwankungen. Vereinzelt finden sich zwischen den überwiegend positiven auch negative Differenzen.

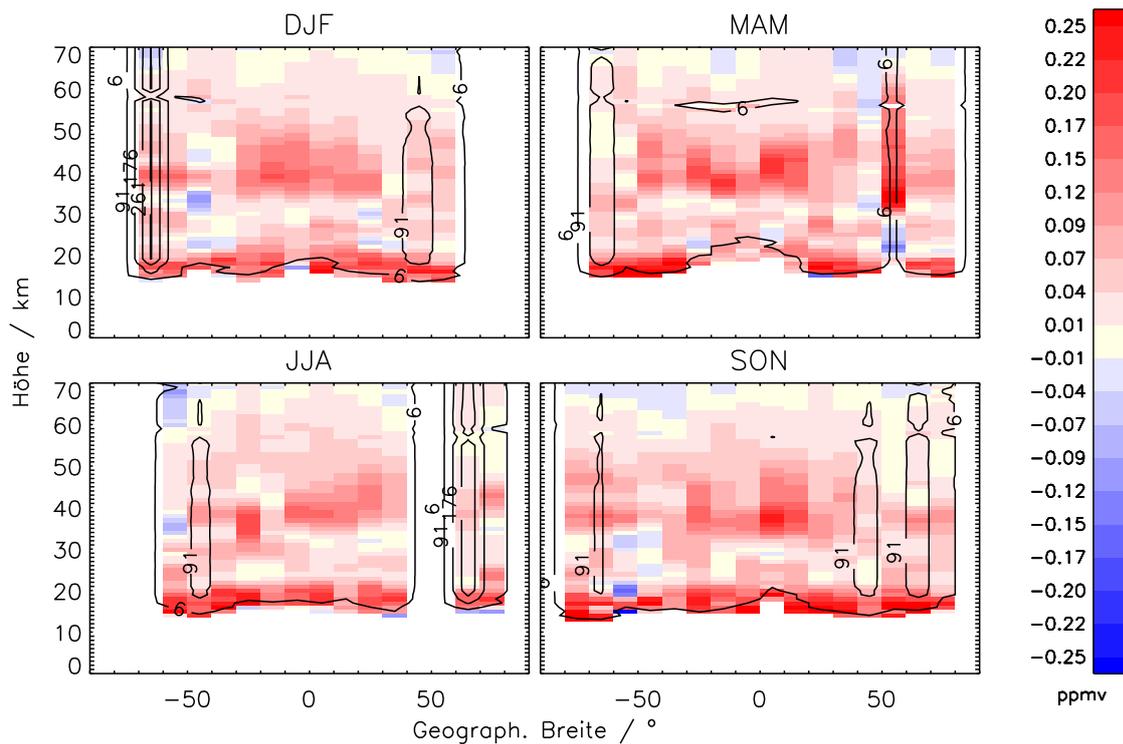


Abbildung 6.8.: Differenzen zwischen gemittelten CH_4 -Profilen von HALOE und MIPAS für die FR-Periode in ppmv. Details wie in Abb. 6.3.

6.3.3. Vergleich zu MIPAS- CH_4 für die RR-Periode

Der Vergleich zwischen MIPAS- CH_4 -Profilen der RR-Periode und HALOE ist in Abb. 6.9 gezeigt. Wie beim Vergleich für die FR-Periode weist das MIPAS-Profil eine etwas welligere Struktur auf. Ebenso bewirkt die durch die Anwendung der AKs veränderte Zusammensetzung der Mittel im unteren Bereich der Profile andere mittlere Volumenmischungsverhältnisse sowie eine etwas andere Profilform. Letztere ist auf die variable Anzahl der Datenpunkte im Mittel mit der Höhe zurückzuführen. Sie entsteht also nicht unbedingt dadurch dass die Einzelprofile diesen Verlauf haben, sondern dadurch dass Profile mit höheren und niedrigeren Konzentrationen in verschiedenen Höhen unterschiedlich stark zueinander gewichtet sind.

Meist sind die Volumenmischungsverhältnisse von HALOE etwas niedriger als bei MIPAS, besonders im unteren Bereich. Die Standardabweichungen beider Instrumente sind ähnlich, jedoch ist sie bei MIPAS unterhalb von 25 km etwas höher als bei HALOE.

Unterhalb von 15 km sind die von MIPAS gemessenen CH_4 -Konzentrationen deutlich höher als die von HALOE. Es treten Differenzen von über 0,2 ppmv auf. Zwischen 25 und 30 km ist das Profil von MIPAS etwas niedriger, darüber kehrt sich

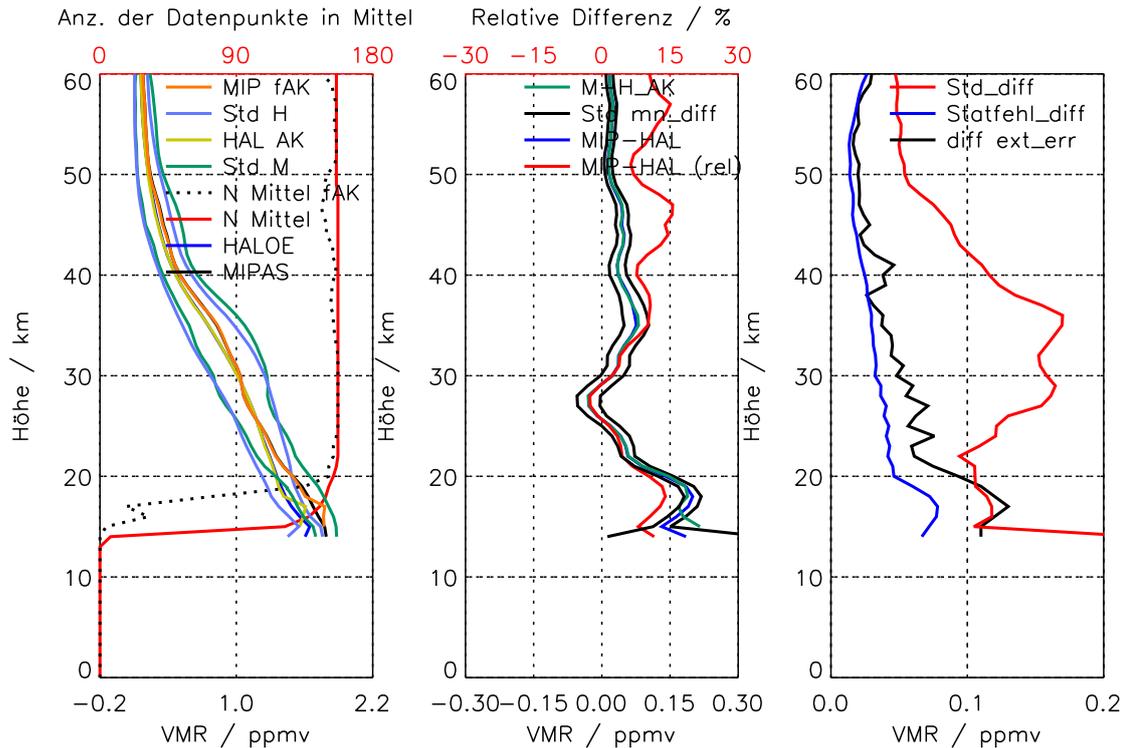
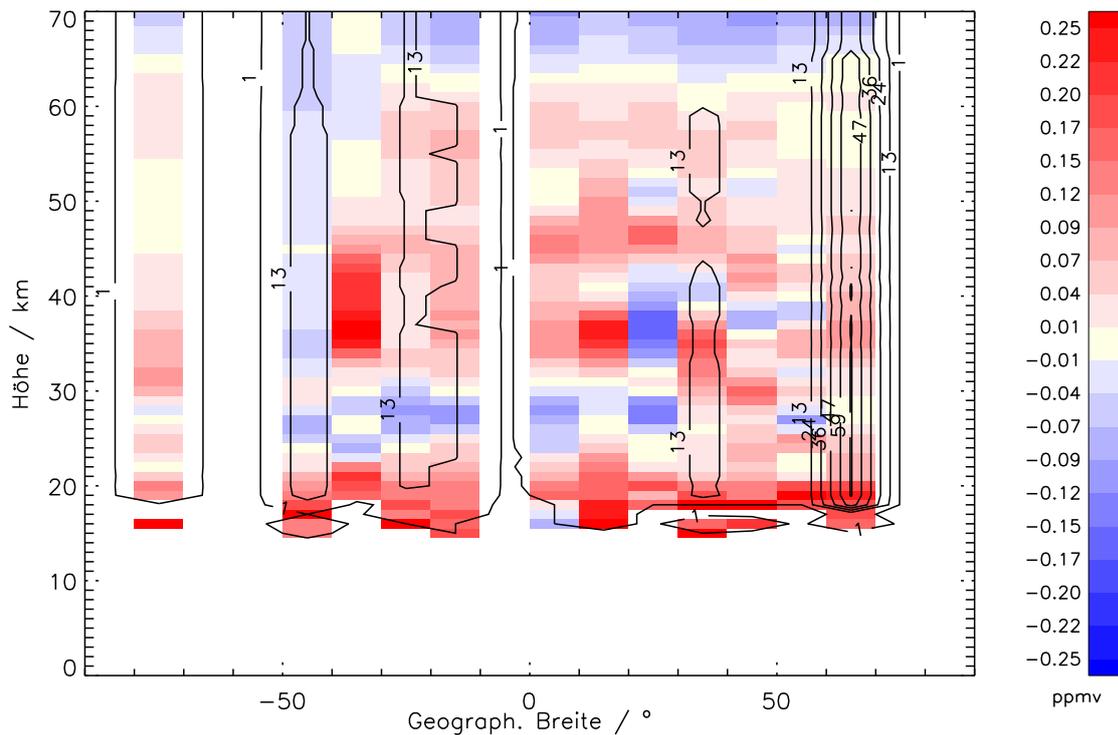


Abbildung 6.9.: Vergleich zwischen gemittelten CH_4 -Profilen von HALOE und MIPAS für die RR-Periode. Details wie in Abb. 6.1.

die Situation wieder um. Die relativen Differenzen sind etwas niedriger als für die FR-Periode und bleiben unter 15 %. Die statistischen Fehler der mittleren Differenzen sind meist kleiner als die Differenzen selbst, daher sind die Differenzen als signifikant anzusehen.

Die ermittelten Standardabweichungen der Differenzen übertreffen die kombinierten Fehlerabschätzungen der Instrumente oberhalb von etwa 20 km bei weitem, wie man Abb. 6.9 (rechts) entnehmen kann. Dies gilt auch dann, wenn das erweiterte Fehlerbudget für MIPAS berücksichtigt wird. Unterhalb von 20 km herrscht eine gute Übereinstimmung zwischen dem erweiterten Fehlerbudget und den Standardabweichungen der Differenzen.

Die Breitenabhängigkeit der Differenzen zwischen den beiden Instrumenten ist in Abb. 6.10 dargestellt. Aufgrund der geringen Überschneidung der Missionszeiträume zwischen HALOE und der MIPAS-RR-Periode, wurde auf die Darstellung der jahreszeitlichen Abhängigkeit verzichtet. Trotzdem konnten für einige Zellen keine Mittel gebildet werden. Die Differenzen sind etwas weniger homogen. Etwa finden sich zwischen 50°S und 30°N negative Differenzen im Bereich um etwa 27 km herum, während ansonsten in diesen Höhen positive Differenzen zu finden sind. Allerdings nehmen die Differenzen auch in diesen Breiten meist etwas niedrigere Werte an als



6.4. Aura-MLS

6.4.1. Beschreibung des Instruments

Der Microwave Limb Sounder (MLS, Waters et al. 2006) misst die Mikrowellen-Emission der Atmosphäre in Horizontsondierung an Bord des Satelliten Aura. Daraus werden Profile verschiedener Spurenstoffkonzentrationen auf einem konstanten Druckgitter abgeleitet (Lambert et al., 2007), darunter auch von N₂O. Es existieren Messungen seit Juli 2004, daher konnte lediglich mit den MIPAS-RR-Profilen verglichen werden. Die Profile haben eine vertikale Auflösung von 4 bis 5 km. Für die Vergleiche zu MIPAS wurden Daten der Version 3.3 verwendet; dabei wurden folgende Filterkriterien nach Livesey et al., 2013 angewendet: der relevante Höhenbereich liegt zwischen 100 und 0,46 hPa, die geschätzte Präzision („Estimated Precision“) ist positiv, der Statuswert ist eine gerade Zahl, die Variable „Quality“ ist größer als 1,4 und die Variable „Convergence“ ist kleiner als 1,01. Außerdem wurden alle Profile, bei denen in 68 hPa der Wert für N₂O 350 ppbv übersteigt, komplett außer acht gelassen.

6.4.2. Vergleich zu MIPAS-N₂O für die RR-Periode

Abbildung 6.11 zeigt die mittleren N₂O-Profile von Aura-MLS und der MIPAS-RR-Periode. Der Verlauf der Profile ist bei beiden Instrumenten ähnlich. Es findet sich jeweils ein Anstieg bis in etwa 16 km, darüber fällt das Profil gleichmäßig ab. Dieses Maximum ist jedoch nicht in Einzelprofilen anzutreffen, sondern kommt durch die höhenabhängige Anzahl der gemittelten Profile zustande. Im Bereich der Zunahme nach oben nimmt auch die Anzahl der gemittelten Profilmunkte zu. Die Profile, die weiter nach unten reichen, sind meist außerhalb der Tropen gemessen und weisen in der Regel niedrigere N₂O-Konzentrationen auf als die tropischen Profile. Mittelt man immer komplette Profile (Anzahl der gemittelten Punkte mit der Höhe konstant), dann verschwindet der Anstieg im unteren Teil des Profils sowie das Maximum. Allerdings bleiben dann entweder sehr wenige Profile übrig, oder aber die vertikale Abdeckung der Profile ist deutlich verringert. Die Standardabweichungen der Profile stimmen gut überein.

Durch die Anwendung der AKs auf die Aura-MLS-Profile reduziert sich die Anzahl der gemittelten Datenpunkte etwas, hauptsächlich am Rand der Profile. Zwischen 14 und 17 km zeigen die Profile nach der Anwendung der AKs deutlich niedrigere Werte. Dies ist wieder darauf zurückzuführen, dass Profile, die weit nach unten reichen, niedrigere Volumenmischungsverhältnisse haben. Denn die Anwendung der

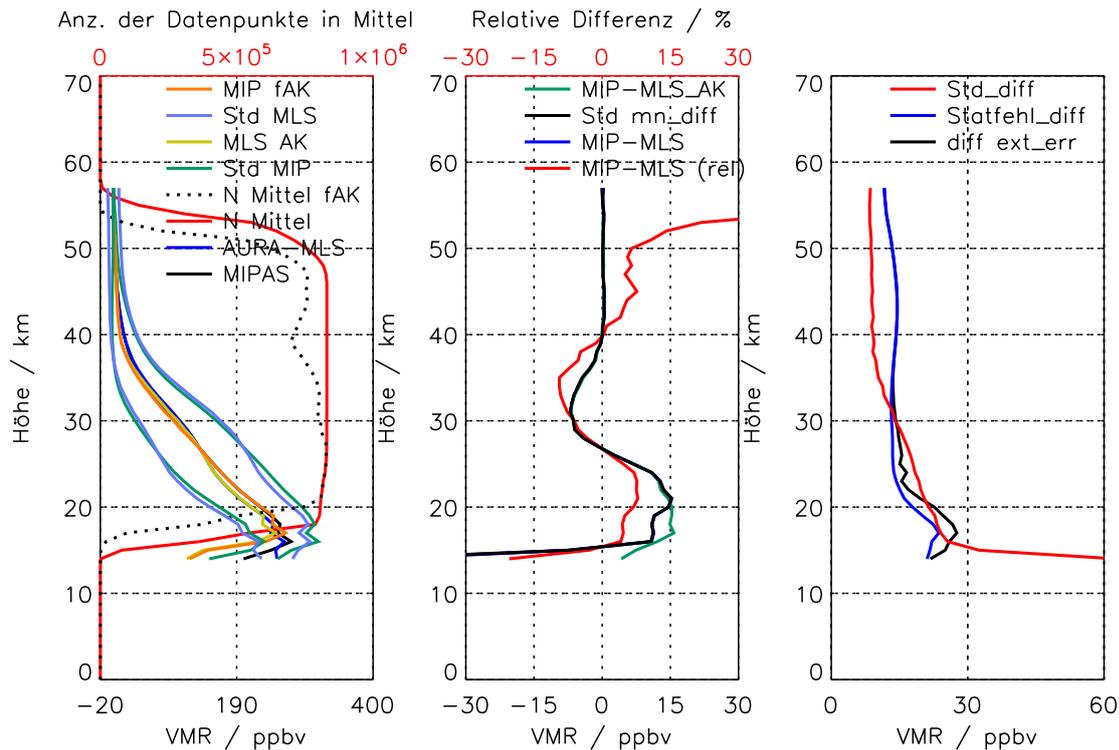


Abbildung 6.11.: Vergleich zwischen gemittelten N_2O -Profilen von Aura-MLS und MIPAS für die RR-Periode in ppbv. Details wie in Abb. 6.1.

AKs erfordert ein Profil mit einer größeren vertikalen Abdeckung nach unten, was eben hauptsächlich bei Profilen mit niedrigerer Konzentration gegeben ist.

Am Unterrand der Profile ergibt sich eine hohe Differenz von über 50 ppbv, und zwar ist die von MIPAS gemessene Konzentration niedriger als die von Aura-MLS. Dies ist aus Abb. 6.11 nicht ersichtlich, da die Skala der Differenzen etwas enger gewählt wurde. Diese Skala ist ein Kompromiss, der für alle Instrumentenvergleiche eine sinnvolle und vergleichbare Darstellung ermöglicht. Die beschriebenen Differenzen treten allerdings nur dann auf, wenn die AKs nicht berücksichtigt werden. Wendet man die MIPAS-AK dagegen auf die Aura-MLS- N_2O -Profile an, dann ist das Volumenmischungsverhältnis bei MIPAS in diesen Fällen leicht größer als bei Aura-MLS. Bis in etwa 27 km ist die von MIPAS gemessene Konzentration deutlich höher als die von Aura-MLS. Das Maximum dieser Differenz liegt in 21 km und beträgt etwa 15 ppbv (8 %). Oberhalb von 27 km sind die von MIPAS gemessenen Konzentrationen niedriger als die von Aura-MLS. Dies ist bis in 40 km Höhe der Fall, wo sich das Vorzeichen der Differenzen erneut umkehrt. Bis etwa 50 km betragen die Differenzen ungefähr 7 %, darüber nehmen die relativen Differenzen (bei sehr niedrigen absoluten Werten) stark zu. Die Differenzen sind in allen Fällen deutlich größer als die doppelten statistischen Fehler der mittleren Differenzen.

6. Validierung

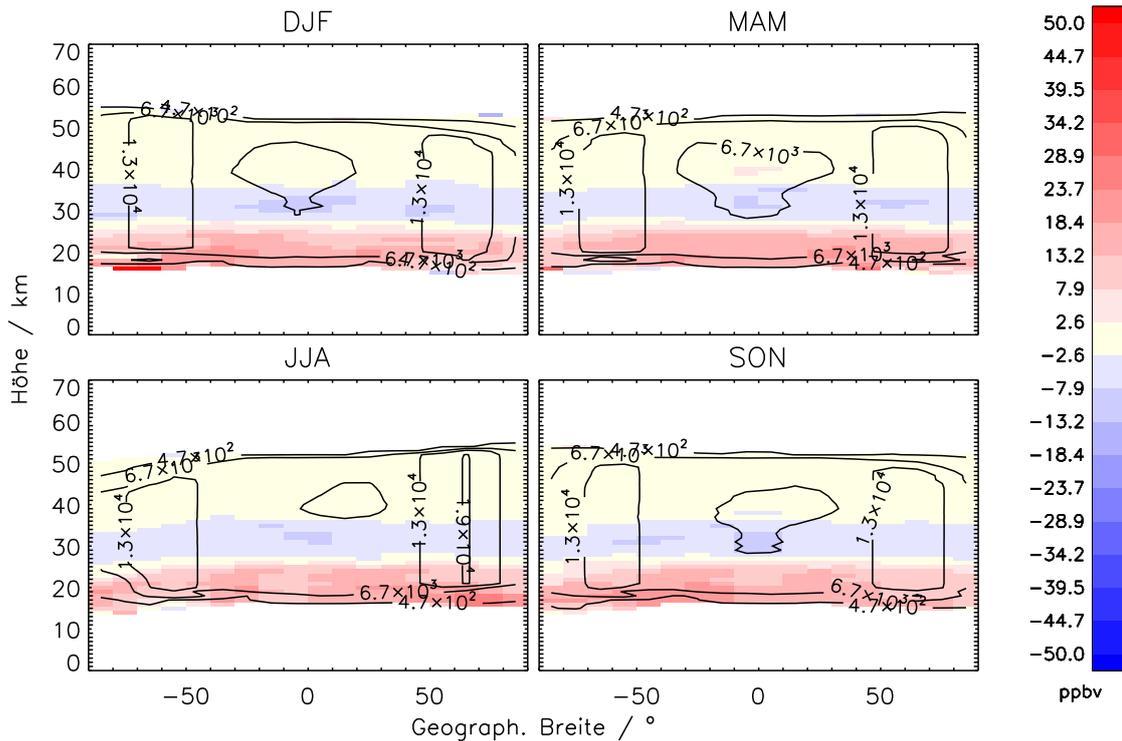


Abbildung 6.12.: Differenzen zwischen gemittelten N₂O-Profilen von Aura-MLS und MIPAS für die RR-Periode in ppbv. Details wie in Abb. 6.3.

Die Standardabweichung der Differenzen ist in Abb. 6.11 (rechts) zu sehen. Am Unterrand sind sehr hohe Werte zu beobachten. Zwischen 16 und 31 km passen die beobachteten Standardabweichungen recht gut zu den Fehlerabschätzungen, insbesondere dann, wenn für MIPAS das erweiterte Fehlerbudget berücksichtigt wird. Darüber ist die Standardabweichung sogar deutlich kleiner als die geschätzten Fehler. Offenbar sind die geschätzten Fehler etwas zu hoch. Da das erweiterte MIPAS-Fehlerbudget in diesen Höhen keine Rolle mehr spielt, und die N₂O-Vergleiche zu ACE-FTS (Kap. 6.2.4 und 6.2.5) eher auf zu niedrigere Fehlerabschätzungen hinweisen, kann man daraus schlussfolgern, dass die Aura-MLS-Fehlerabschätzung etwas zu konservativ ist.

Die Differenzen in Abhängigkeit von den Jahreszeiten sowie von der geographischen Breite sind in Abb. 6.12 gezeigt. Sowohl die Variabilität mit der Breite als auch mit den Jahreszeiten ist sehr gering. Im Bereich des südlichen Polarwirbels ist die Struktur von positiven Differenzen im unteren Teil der Profile, sowie negative Differenzen im oberen Teil in etwas niedrigeren Höhen als in den anderen Breiten anzutreffen. Außerdem ist der Betrag der negativen Differenz im Bereich von etwa 30 km in den Tropen (alle Jahreszeiten) etwas größer, was vermutlich an den höheren absoluten N₂O-Konzentrationen liegt.

6.5. NDACC

Im Rahmen des Projekts Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC) werden auch mehrere bodengestützte Fourier-Transformations-Spektrometer (FTS) betrieben (z. B. Bader et al., 2017). Neben Messungen der atmosphärischen Säulen werden an einigen Stationen auch Profile des Volumenmischungsverhältnisses von CH_4 (und anderer Gase) abgeleitet. Zur MIPAS-Validierung wurden Profile, die an den folgenden Stationen gemessen wurden, verwendet: in Arrival Heights (Ross Island in der Antarktis), im Izaña Observatorium auf Teneriffa, am Jungfraujoch (Zander et al., 2008), in Kiruna (Schweden), in Lauder (Neuseeland), auf Réunion (bei Madagaskar), und an der Zugspitze (Sussmann und Schäfer, 1997).

Da die vertikale Auflösung der NDACC-Profile deutlich geringer ist als die der MIPAS-Profile, wurde versucht, die NDACC-AKs auf die MIPAS-Profile anzuwenden. Weil die NDACC-AKs deutlich breiter sind als die von MIPAS, konnte dabei nicht mit dem dort verwendeten Schwellwert von 0,01 gearbeitet werden. Stattdessen wurde ein relativ zum Maximum in der jeweiligen AK-Spalte gebildeter Schwellwert benutzt. Wählt man einen hohen Schwellwert relativ zum AK-Maximum, dann hängen die Form der MIPAS-Profile nach den Anwendung der NDACC-AKs, sowie auch die Differenzen dieser Profile zu den NDACC-Profilen selbst im hohen Maße davon ab, welcher Schwellwert gewählt wird. Wählt man den Schwellwert zu gering, dann bleiben aber überhaupt keine Daten übrig (z. B. bei 10 % des Maximums). Daher muss man den Schluss ziehen, dass die Anwendung des AKs hier nicht mehr sinnvoll möglich ist. Da sich die mit der AK-Anwendung erhaltenen Differenzen auch deutlich von denen ohne AK-Berücksichtigung unterscheiden, ist es aber auch nicht zulässig, einfach die AKs zu vernachlässigen. Daher musste auf die Auswertung des NDACC-Vergleichs verzichtet werden.

6.6. SCIAMACHY

6.6.1. Beschreibung des Instruments

Wie MIPAS war das Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric CHartography (kurz SCIAMACHY) ein Instrument an Bord von ENVISAT. Es war ein Spektrometer, das sowohl im Ultravioletten, im sichtbaren Spektrum sowie im nahen Infrarot gemessen hat. Das Instrument maß in verschiedenen Geometrien. Mehr Informationen findet man bei Bovensmann et al. (1999).

Einmal pro Orbit wurde eine solare Okkultationsmessung durchgeführt. Dabei befand sich das Instrument zwischen 50°N und 70°N. In dieser Arbeit wurden die MIPAS-Daten mit CH₄-Profile verglichen, die an der Universität Bremen aus den SCIAMACHY-Spektren mittels eines Onion-Peeling-Retrievalverfahrens abgeleitet werden. Die Datenversion ist 4.5.2; eine Beschreibung des Retrievals findet sich bei Noël et al. (2016). Zu jedem Profil existiert eine Fehlerabschätzung, die aus den Residuen des Retrievals abgeleitet wird. Die Profile weisen eine vertikale Auflösung von etwa 4 km auf und decken einen Höhenbereich von 17 bis 45 km ab.

6.6.2. Vergleich zu MIPAS-CH₄ für die FR-Periode

Der Vergleich zwischen CH₄-Profilen von SCIAMACHY und der MIPAS-FR-Periode ist in Abb. 6.13 zu finden. Der Verlauf der Profile stimmt weitgehend überein. Am oberen Rand der Profile (über 38 km) finden sich bei SCIAMACHY leichte Oszillationen. Die Anwendung der AKs reduziert die Anzahl der Datenpunkte im Mittel erheblich. Die Absolutwerte sowie die Differenzen zwischen den Instrumenten ändern sich jedoch nur unwesentlich. Unterhalb von 21 km kommt es dann im MIPAS-Profil zu leichten Oszillationen, die ohne die Anwendung der AKs nicht zu beobachten sind. Dort ist auch die Standardabweichung von MIPAS deutlich höher als bei SCIAMACHY. Weiter oben stimmen die Standardabweichungen der Profile weitgehend überein.

Die gemittelten Differenzen, die in Abb. 6.13 (Mitte) gezeigt sind, zeigen, dass die von MIPAS gemessenen CH₄-Volumenmischungsverhältnisse unterhalb von 25 km und oberhalb von 36 km höher sind als die von SCIAMACHY. Dazwischen ist die Übereinstimmung der Profile sehr gut. Die Differenzen um 20 km Höhe betragen etwa 0,08 ppmv (8 %), um 40 km sind die MIPAS-Profile etwa 0,04 ppmv (10 %) höher.

Die ermittelten Standardabweichungen der Differenz sind über das komplette Profile höher als die Fehlerabschätzungen (Abb. 6.13, rechts). Die Berücksichtigung des erweiterten Fehlerbudgets für MIPAS schließt die Lücke zwischen Fehlerbudget und Standardabweichungen teilweise, aber nur unterhalb von 35 km.

Da die SCIAMACHY-Profile in einem schmalen Breitenband zwischen 50°N und 70°N gemessen wurden, ist eine breitenabhängige Untersuchung der Differenzen zwischen den beiden Instrumenten nicht möglich. Daher wurde lediglich die Abhängigkeit des Bias von den Jahreszeiten betrachtet. Dies ist in Abb. 6.14 dargestellt. Aufgrund der geringen vertikalen Abdeckung, die verbleibt, wenn die MIPAS-AKs auf SCIAMACHY-Profile angewandt werden, und weil die Sensitivität der Differenzen auf die Anwendung der AKs gering ist, wurde hier auf die Anwendung der AKs

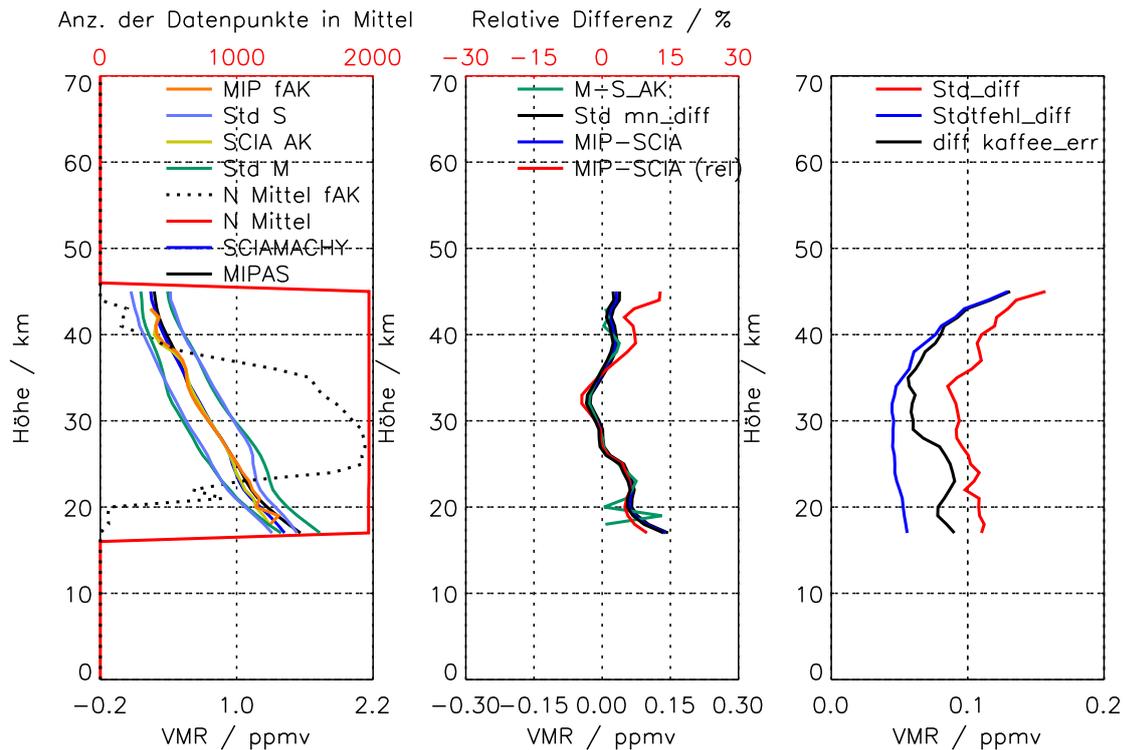


Abbildung 6.13.: Vergleich zwischen gemittelten CH_4 -Profilen von SCIAMACHY und MIPAS für die FR-Periode. Details wie in Abb. 6.1.

verzichtet. Die Differenzen sind nur leicht von der Jahreszeit abhängig. Dabei ergeben sich kaum systematische Auffälligkeiten, vielmehr schwanken die Differenzen mit der Höhe und der in Jahreszeit in der Größenordnung des Bias. Unterhalb von 27 km findet sich die größte Streuung der Differenzen. Oberhalb von 27 km ist die durch die Jahreszeiten bedingte Variabilität etwas kleiner. Die Differenzen pendeln um etwa 0,05 ppmv. Es finden sich jedoch auch hohe relative Differenzen.

6.6.3. Vergleich zu MIPAS- CH_4 für die RR-Periode

Der Vergleich zwischen SCIAMACHY und den MIPAS-Profilen der RR-Periode ist in Abb. 6.15 gezeigt. Obwohl sich die Anzahl der Datenpunkte durch die Anwendung der AKs auf die SCIAMACHY-Profile erheblich reduziert, sind die Profile selbst nahezu unverändert. Lediglich an den Rändern finden sich geringe Abweichungen. Im untersten Teil zwischen 17 und 22 km finden sich Oszillationen, die in beiden Profilen etwa gleich sind. Oberhalb von 38 km finden sich bei MIPAS ebenfalls Oszillationen. Diese Oszillationen im Profil haben ihre Ursache nicht direkt in der Anwendung der AKs, sondern kommen durch die höhenabhängige Anzahl der Datenpunkte im Mittel, die ebenfalls oszilliert, zustande. Die Profildatenpunkte, die aus

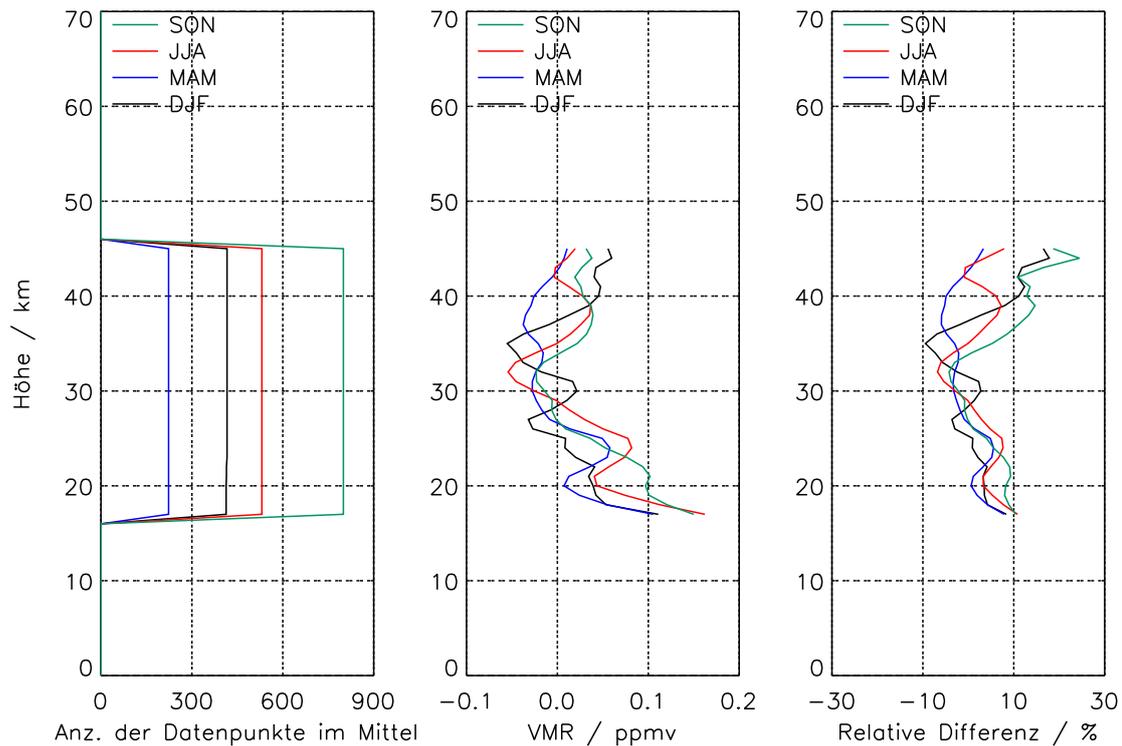


Abbildung 6.14.: Differenzen zwischen gemittelten CH_4 -Profilen von SCIAMACHY und MIPAS für die FR-Periode, jeweils für verschiedene Jahreszeiten (Dezember bis Februar, März bis Mai, Juni bis August sowie September bis November). Links: Anzahl der gemittelten Datenpunkte im Profil. Mitte: Differenz des Volumenmischungsverhältnisses von MIPAS minus SCIAMACHY. Rechts: relative Differenz MIPAS minus SCIAMACHY.

wenigen Einzelprofilen gemittelt wurden, sind aus Profilen mit höheren Volumenmischungsverhältnissen zusammen gesetzt, während bei den Profilverpunkten, bei denen es mehr gemittelte Einzelprofile gibt, die zusätzlich hinzugekommenen Profilverpunkte niedrigere Konzentrationen aufweisen.

Die Profilverformen der beiden Instrumente stimmen generell gut überein. Die Standardabweichungen der Profile passen oberhalb von etwa 25 km gut zueinander, darunter ist die Variabilität bei MIPAS höher. Unterhalb von 25 km sind die von SCIAMACHY gemessenen Werte etwas niedriger als die von MIPAS. Dies ist auch gut in der Darstellung der Differenzen zwischen den beiden Instrumenten (Abb. 6.15, Mitte) erkennbar. Meist ist das MIPAS-Profil etwa 0,1 ppmv (10 %) höher. Darüber sind sowohl die absoluten als auch die relativen Differenzen sehr gering. Die Differenzen sind über das komplette Profil hinweg deutlich größer als der doppelte statistische Fehler der mittleren Differenz.

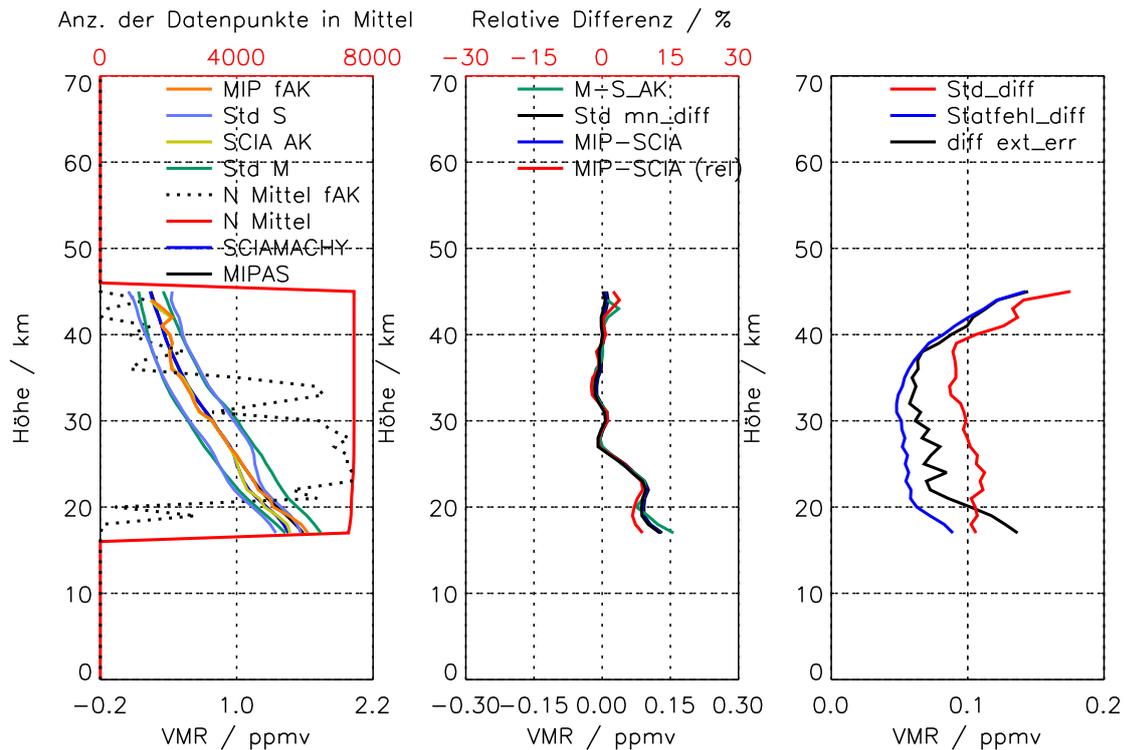


Abbildung 6.15.: Vergleich zwischen gemittelten CH_4 -Profilen von SCIAMACHY und MIPAS für die RR-Periode. Details wie in Abb. 6.1.

Die Standardabweichung der Differenz ist in Abb. 6.15 (rechts) zusammen mit den Fehlerabschätzungen gezeigt. Unterhalb von 20 km ist die Abschätzung mit dem erweiterten MIPAS-Fehlerbudget etwas größer als die Standardabweichung, darüber ist es umgekehrt. Unterhalb von 38 km führt die Berücksichtigung des erweiterten Fehlerbudgets zu einer deutlich besseren Übereinstimmung mit der Standardabweichung.

Die jahreszeitliche Abhängigkeit der Differenzen zwischen SCIAMACHY und den MIPAS-Profilen der RR-Periode ist gering, wie man Abb. 6.16 entnehmen kann. In den Monaten Dezember bis Februar finden sich unter 27 km geringfügig kleinere Differenzen zwischen MIPAS und SCIAMACHY. Die höchsten Differenzen in diesem Teil des Profils finden sich im Herbst.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Verläufe der Profile beider Instrumente für beide MIPAS-Perioden gut zusammenpassen. Auch zu den SCIAMACHY-Profilen findet sich ein deutlicher positiver Bias der MIPAS-Profile unterhalb von 25 km Höhe. Ein Teil der Standardabweichung der Differenz kann nicht ausreichend durch die Fehlerabschätzung der Instrumente erklärt werden. Auch hier liegt die Hypothese nahe, dass die SCIAMACHY-Fehlerabschätzungen mit der Vernachlässigung von weiteren Parameterfehlern unvollständig sind.

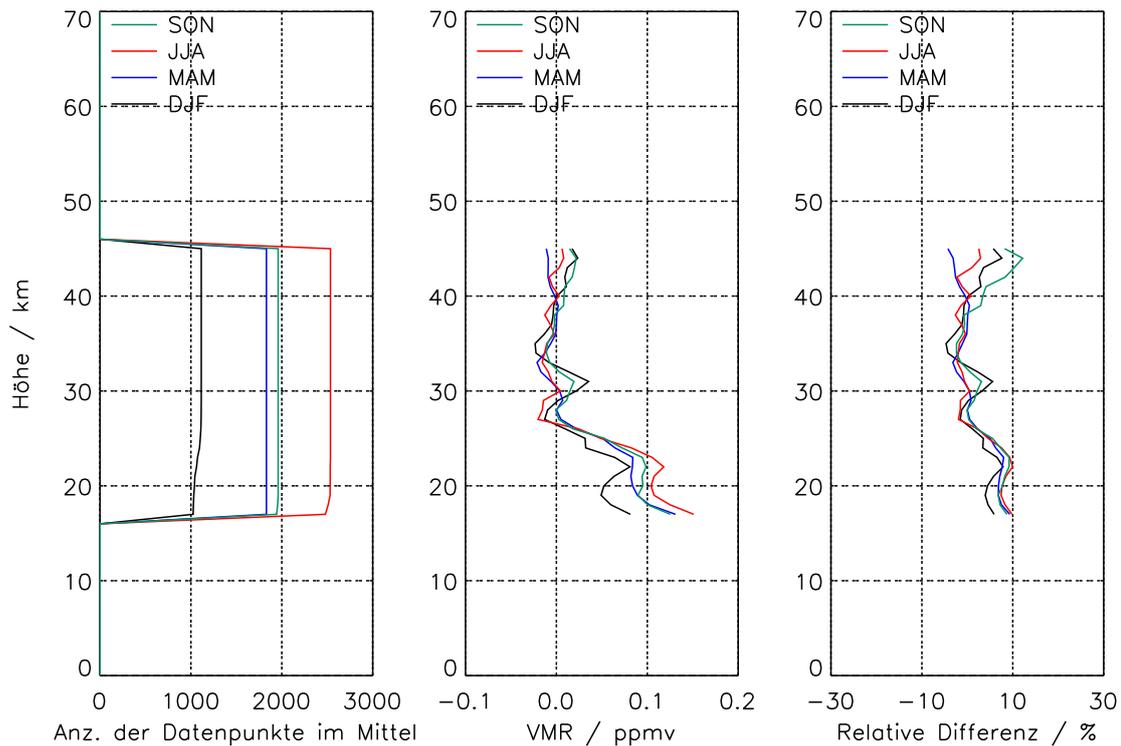


Abbildung 6.16.: Differenzen zwischen gemittelten CH_4 -Profilen von SCIAMACHY und MIPAS für die RR-Periode. Details wie in Abb. 6.14.

6.7. Odin-SMR

6.7.1. Beschreibung des Instruments

Ein weiteres Instrument, das unter anderem N_2O -Profile in der Stratosphäre misst, ist das Sub-Millimetre Radiometer (SMR) auf dem Satelliten Odin. Es benutzt dabei das 502,3-GHz-Band (Murtagh et al., 2002). Das Gerät misst seit Februar 2001 und ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch immer aktiv.

In der vorliegenden Arbeit wurden Profile, die an der Chalmers University of Technology in Göteborg abgeleitet wurden, verwendet. Sie wurden mittels eines Retrievals mit einem Optimal-Estimation-Ansatz abgeleitet (Urban et al., 2005). Die Datenversion der verwendeten Profile ist v2.1. Es wurden nur Daten genutzt, bei denen die Variable „Measurement Response“ größer als 0,9 und die Variable „Quality Flag“ 0 oder 4 ist.

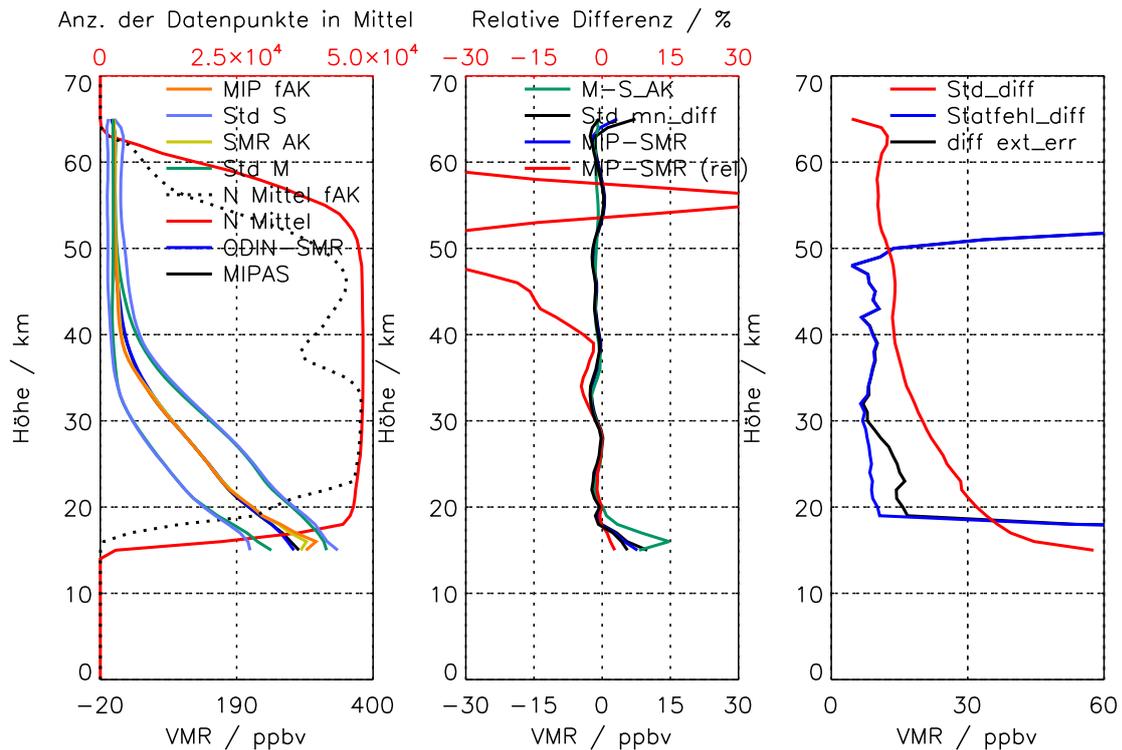


Abbildung 6.17.: Vergleich zwischen gemittelten N_2O -Profilen von Odin-SMR und MIPAS für die FR-Periode in ppbv. Details wie in Abb. 6.1.

6.7.2. Vergleich zu MIPAS- N_2O für die FR-Periode

Die mittleren N_2O -Profile von Odin-SMR und MIPAS aus der FR-Periode sind in Abb. 6.17 gezeigt. Der Verlauf der Profile ist recht ähnlich. Durch die Anwendung der MIPAS-AKs auf die Odin-SMR-Profile verringert sich die Anzahl der gemittelten Profilpunkte etwas, besonders an den Randbereichen der Profile. Die mittleren Profile selbst nehmen dann am Unterrand etwas höhere Volumenmischungsverhältnisse an. Wie auch zum Beispiel beim Vergleich mit HALOE (Kap. 6.3) liegt dies einfach daran, dass die mittleren Profile nun stärker von Profilen mit höheren Konzentrationen dominiert werden. Zwischen 18 und 40 km sind die Standardabweichungen der Profile ähnlich groß. Außerhalb dieses Bereiches sind die Standardabweichungen der Odin-SMR-Profile teilweise deutlich größer als die von MIPAS, besonders im oberen Teil des Profils. Dort übersteigen die Odin-SMR-Standardabweichungen die Volumenmischungsverhältnisse um ein Vielfaches.

Anhand der Differenzen, die in Abb. 6.17 (Mitte) dargestellt sind, erkennt man, dass die von MIPAS gemessenen Volumenmischungsverhältnisse unterhalb von 20 km etwas höher sind als die von Odin-SMR. Die Differenzen sind etwas größer, wenn die AKs berücksichtigt sind. Dann betragen sie in 16 km 15 ppbv (5 %), darunter

etwas weniger, darüber nimmt die Differenz ebenfalls rasch ab. Oberhalb von 20 km ist die absolute Differenz recht gering (bis zu 3 ppbv), bei wechselndem Vorzeichen. Mit Ausnahme des Profilabschnitts zwischen 54 und 57 km sind die von MIPAS gemessenen N₂O-Volumenmischungsverhältnisse niedriger als die von Odin-SMR. Bis in etwa 40 km Höhe bleiben die relativen Differenzen unterhalb von 5 %, darüber kommt es zu deutlich höheren relativen Differenzen. Der doppelte mittlere Fehler der Differenzen ist über das gesamte Profil deutlich größer als die Differenzen selbst.

Die Standardabweichungen der Differenzen sind zwischen 19 und 49 km größer als die geschätzten Fehler (Abb. 6.17, rechts). Außerhalb dieses Höhenabschnitts finden sich dagegen sehr hohe Fehlerabschätzungen, die so in der Standardabweichung der Differenz nicht zu beobachten sind. Da die kombinierten Fehlerabschätzungen von MIPAS-N₂O und anderen Instrumenten (siehe Kap. 6.2 und 6.4) nicht diese abrupte Zunahme an den Profilrändern aufweisen, muss sie aus der Komponente der Fehlerabschätzung von Odin-SMR resultieren. Die Berücksichtigung des erweiterten MIPAS-Fehlerbudgets führt zwischen 19 und etwa 30 km zu einer deutlichen Annäherung der Fehlerabschätzung an die Standardabweichung der Differenz. Darunter spielt sie keine Rolle, da die wesentlich höhere Fehlerkomponente von Odin-SMR bei quadratischer Wichtung die gesamte Schätzung fast komplett bestimmt.

In Abb. 6.18 ist der Bias zwischen den Instrumenten in Abhängigkeit von den Jahreszeiten und von der geographischen Breite gezeigt. Allgemein finden sich am Unterrand oft häufige Wechsel zwischen positiven und negativen Differenzen mit höherem Betrag. Dort setzten sich die mittleren Profilpunkte aus wenigen Einzelmessungspaaren zusammen. Die wechselnden Differenzen sind daher wohl eher den höheren Standardabweichungen geschuldet.

Im südlichen Polarwinter (Juni bis August südlich von 70°S, abgeschwächt auch noch im Mittel für September bis Oktober erkennbar) sind im Bereich des Polarwirbels deutlich größere Differenzen zwischen MIPAS und Odin-SMR zu verzeichnen. Hier wurde also wesentlich weniger N₂O von MIPAS als von Odin-SMR gemessen. Generell überwiegen die positive Differenzen zwischen 20 und 30 km in den Monaten Juni bis August in den meisten Breiten, während von Dezember bis Mai dort meist negative Differenzen auftreten.

6.7.3. Vergleich zu MIPAS-N₂O für die RR-Periode

Der Vergleich der Odin-SMR-Profile zu N₂O-Profilen der MIPAS-RR-Periode ist in Abb. 6.19 zu sehen. Der Verlauf der Profile ist sehr ähnlich. Am Unterrand der Profile zwischen 15 und 17 km gibt es nach Anwendung der AKs ein fast konstantes Profil, während die N₂O-Profile nach oben hin abfallen, wenn man die AKs nicht

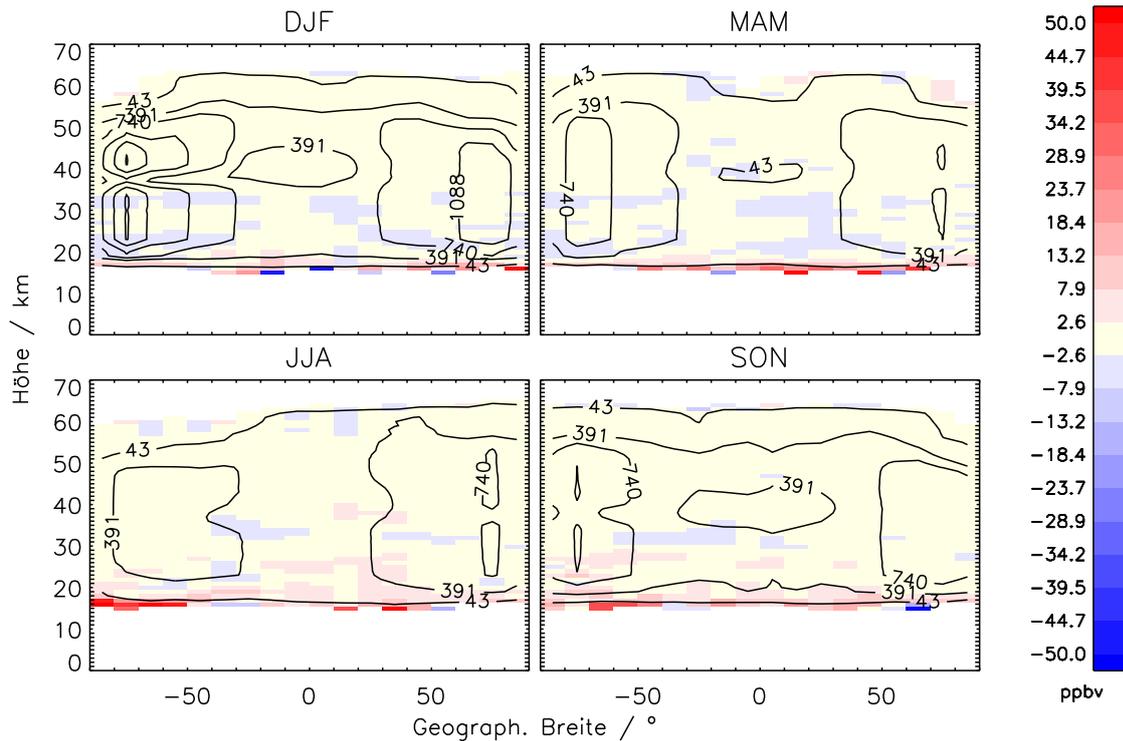


Abbildung 6.18.: Differenzen zwischen gemittelten N_2O -Profilen von Odin-SMR und MIPAS für die FR-Periode in ppbv. Details wie in Abb. 6.3.

berücksichtigt. Zu den Profilrändern hin ist die Anzahl der Datenpunkte in den Mitteln deutlich durch die Anwendung der MIPAS-AKs reduziert. Wie auch bei dem Vergleich für die FR-Periode (Kap. 6.7.2) stimmen die ermittelten Standardabweichungen der Profile im Bereich zwischen 18 und 40 km gut überein, in den anderen Profiltteilen übertrifft die Standardabweichung der Odin-SMR-Profile die von MIPAS erheblich.

Die absoluten Differenzen sind unterhalb von 20 km etwas größer, wenn man die MIPAS-AKs auf die Odin-SMR-Profile anwendet. Auch hier weisen die MIPAS- N_2O -Profile etwas höhere Volumenmischungsverhältnisse auf als Odin-SMR. Die größten Differenzen betragen bis zu 8 ppbv (3 %) in 17 bis 18 km, ansonsten etwas weniger. Oberhalb von 20 km fallen die Differenzen ab, ab etwa 26 km sind die von Odin-SMR gemessenen Werte höher als die von MIPAS. Die absoluten Differenzen bleiben recht gering, aber oberhalb von 30 km nehmen die relativen Differenzen stark zu. Der doppelte mittlere Fehler der Differenz ist über das komplette Profil deutlich kleiner als die Differenzen selbst, letztere sind somit signifikant.

Wie auch beim Vergleich für die FR-Periode sind die geschätzten Fehler unterhalb von 19 und oberhalb von 51 km deutlich größer als die beobachteten Standardabweichungen. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Fehlerabschätzung von

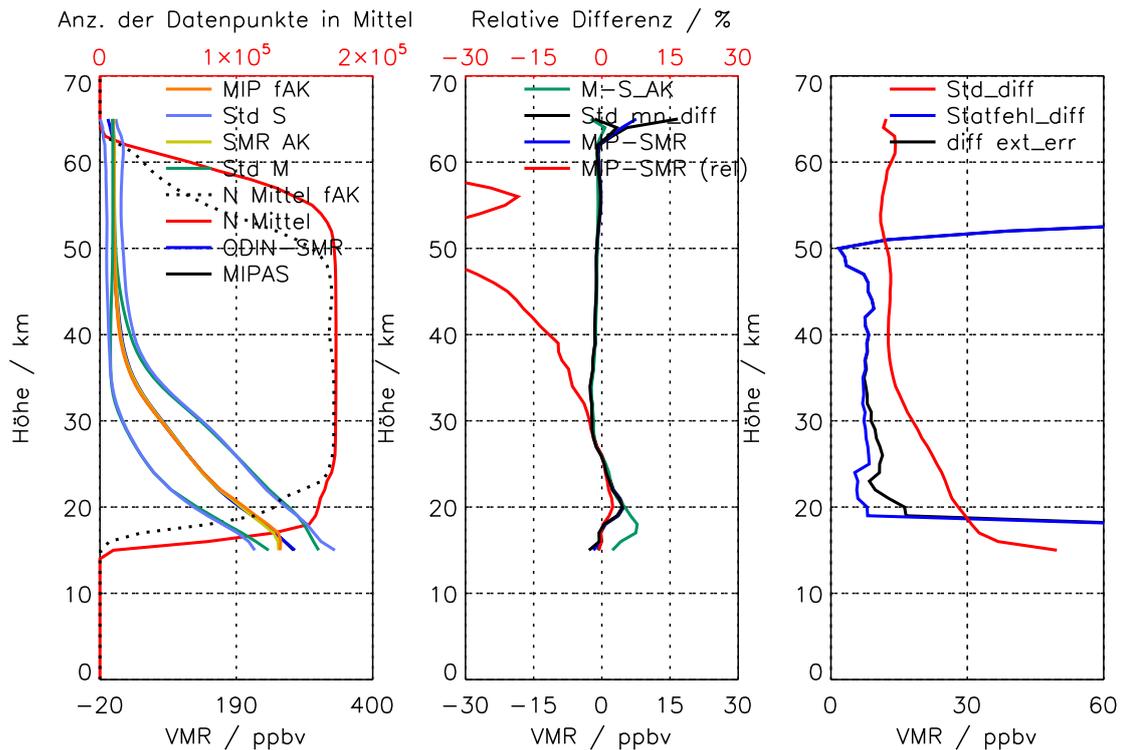


Abbildung 6.19.: Vergleich zwischen gemittelten N_2O -Profilen von Odin-SMR und MIPAS für die RR-Periode in ppbv. Details wie in Abb. 6.1.

Odin-SMR in diesem Bereich zu hoch ist. Im mittleren Teil der Profile übertrifft die Standardabweichung die Abschätzungen für die Fehler. Unterhalb von 32 km kann durch die Berücksichtigung des erweiterten Fehlerbudgets für MIPAS ein Teil der Lücke zur Standardabweichung geschlossen werden. Dennoch ist letztere dann noch immer etwa um den Faktor zwei größer.

Die Differenzen zwischen den N_2O -Profilen von Odin-SMR und MIPAS der RR-Periode sind in Abb. 6.20 in Abhängigkeit von der Breite und den Jahreszeiten dargestellt. Während der meisten Monate ist die Breitenabhängigkeit relativ gering. Im Mittel für die Monate Dezember bis Februar finden sich zwischen 25 und 40 km Stellen, bei denen MIPAS niedrigere Werte aufweist als Odin-SMR. Die genaue Höhen dieser Strukturen weisen eine leichte Breitenabhängigkeit auf: in den tropischen und subtropischen Regionen sind sie etwas tiefer anzutreffen, in Richtung der Polargebiete nimmt ihre Höhe zu.

Die besonders hohen Differenzen am Unterrand der Profile im südlichen Polarwinter, die für die FR-Periode gefunden wurden, sind beim Vergleich für die RR-Periode nicht anzutreffen. Entweder entstehen sie nur in meteorologischen Situationen, die während der FR-Periode auftraten und bei der RR-Periode eher selten anzutreffen sind und nicht dominant sind. Oder aber dies ist ein Hinweis darauf, dass es bei den

oben transportiert wird, dort verbleibt, während die Luft darunter sich wieder mit Luft geringerer Konzentration vermischt. Dazu müssten die Stärke dieser Quellen mit dem Transport in die Stratosphäre korreliert sein (wie es bei beispielsweise bei manchen Waldbränden mit Pyrokonvektion der Fall ist). Um zu prüfen, inwieweit diese Maxima realistisch sind, wurde im Folgenden die Profilform der tropischen Profile noch einmal gesondert betrachtet.

Für CH_4 stehen die Vergleiche zu ACE-FTS, HALOE und SCIAMACHY zur Verfügung. Generell wurde das Breitenband zwischen 30°S und 30°N betrachtet, dort lassen sich auch die Maxima in den mittleren MIPAS-Profilen beobachten. Da die SCIAMACHY-Profile in einem schmalen Band um 60°N gemessen wurden, gibt es hier keine Messungen in den Tropen. Ebenso wenig gibt es Kollokationen zwischen ACE-FTS und der MIPAS-FR-Periode in den Tropen. In Abb. 6.21 sind die mittleren Profile von HALOE und MIPAS für beide MIPAS-Perioden und die von ACE-FTS für die RR-Periode gezeigt. Wie in den vorangegangenen Kapiteln sind Mittel aus kollokierten Datenpunkten dargestellt, die Anzahl der Datenpunkte im Mittel ist eine Funktion der Höhe und ebenfalls gezeigt. Die MIPAS-AKs wurden auf die Referenzinstrumente angewendet.

Die Vergleiche zu HALOE reichen nur bis in etwa 14 bis 15 km. Daher kann man hier nicht untersuchen, ob sich in dieser Höhe ein Maximum befindet. Der Vergleich von ACE-FTS zu MIPAS der RR-Periode jedoch reicht bis in 10 km Höhe. Hier findet sich tatsächlich ein Maximum im MIPAS-Profil. Bei ACE-FTS ist dies nicht zu erkennen. Unterhalb von 14 km ist das Profil dort in etwa konstant. Daher ist anzunehmen, dass die Maxima durch Artefakte in der MIPAS-Messung oder Prozessierung verursacht sind und nicht dem tatsächlichen Verlauf der CH_4 -Konzentrationen entsprechen.

Die Untersuchung wurde auch für N_2O durchgeführt. Auch hier wurde lediglich für den Vergleich mit ACE-FTS ein mittleres Profil gefunden, das den relevanten Bereich abdeckt. Jedoch konnten bei diesen Mitteln weder für ACE-FTS noch bei MIPAS ein Maximum in etwa 14 km gefunden werden. Somit konnte hierbei die These, dass es sich bei den Maxima in der MIPAS Klimatologie um Artefakte handelt, weder bestätigt noch widerlegt werden. Es erscheint aber wahrscheinlicher, dass es sich wie bei CH_4 um ein Artefakt handelt. Eine Hypothese für die Ursache dafür ist, dass das Profil der Temperatur nicht hinreichend höhenaufgelöst ist.

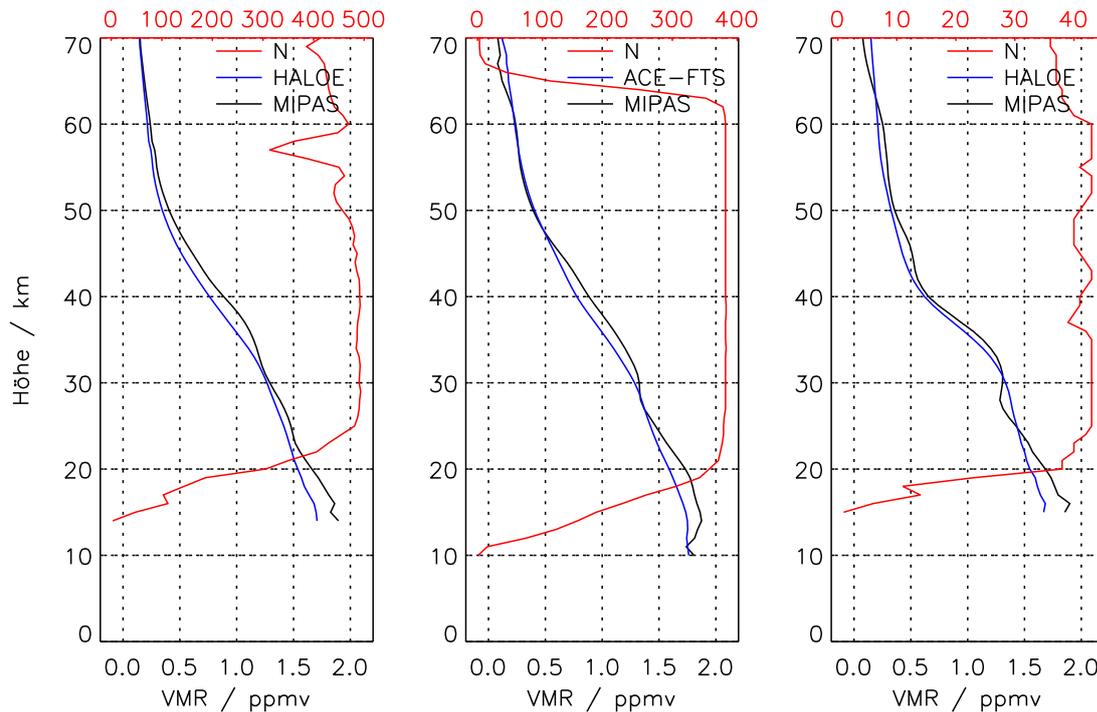


Abbildung 6.21.: Mittel aller kollozierten CH₄-Profile zwischen 30°S und 30°N von MIPAS (schwarz) und Vergleichsinstrumenten (blau), sowie Anzahl der gemittelten Datenpunkte (rot, obere Achse). Links für den Vergleich mit HALOE für die FR-Periode, in der Mitte mit ACE-FTS für die RR-Periode und rechts mit HALOE für die FR-Periode. Jeweils in ppmv.

6.9. Variabilität des MIPAS-CH₄-Mischungsverhältnisses in der UTLS

Insgesamt passt die in den vorangegangenen Kapiteln besprochene Variabilität in Form der Standardabweichungen der Profile bei den verschiedenen Instrumenten gut zu einander. Allerdings gibt es zwei Ausnahmen davon. Erstens weisen die Odin-SMR-N₂O-Profile eine deutlich höhere Variabilität oberhalb von 40 km auf. Da aber sowohl die Variabilität der N₂O-Profile von ACE-FTS als auch die von Aura-MLS mit der der MIPAS-Profile gut übereinstimmen, erscheint es wahrscheinlich, dass die von MIPAS gemessenen Variabilität realistisch ist. Im unteren Bereich der Profile weisen sowohl die ACE-FTS (gilt für CH₄ und N₂O) als auch die SCIAMACHY-CH₄-Profile deutlich geringere Standardabweichungen als MIPAS auf. Dagegen stimmen

die Vergleiche zwischen MIPAS und den anderen Instrumenten besser überein. Dies könnte einfach daran liegen, dass ACE-FTS und SCIAMACHY als solare Okkultationsinstrumente ein niedrigeres Instrumentenrauschen aufweisen. Es wäre aber auch denkbar, dass es in diesem Höhenbereich ein Problem mit dem MIPAS-Retrieval gibt. Hier soll der Frage nachgegangen werden, ob die von MIPAS gesehene Variabilität im unteren Teil der Profile abgesehen vom Rauschen die natürliche Variabilität wiedergibt.

Van Weele et al. (2011) diskutieren die Variabilität des CH_4 -Volumenmischungsverhältnisses in der UTLS. Dazu verwenden sie globale Chemie- und Transportmodelle. Als ein Beispiel dient auch die 150 hPa Fläche am 1. Februar 2003: der typische Wertebereich beträgt dabei zwischen 1,40 und 1,85 ppmv. Um zu sehen, inwiefern eine solche Variabilität im MIPAS-Datensatz enthalten ist, wurden die 0,05 und 0,95-Perzentile für die Höhe 14 km (dies entspricht etwa 150 hPa) ermittelt. Dabei wurde auf Mittel in der Abhängigkeit von Länge und Breite zurückgegriffen. Dies geschah in erster Linie um Sampling-Artefakte zu minimieren, weil damit eine gleichmäßige Gewichtung der Längen- und Breitengitterpunkte gewährleistet wird. Zwar führt die Bildung von Mitteln einerseits zu einer geringeren Variabilität in den Daten. Andererseits verringert sie aber auch den Fehler durch das Rauschen, was wiederum die Abschätzung der natürlichen Variabilität nach oben hin verfälscht. Verwendet man alle Daten von am 1. Februar 2003 gemessenen Profilen und benutzt ein Längenraster von 40° sowie ein Breitenraster von 10° Abstand, dann gehen im Mittel noch etwas über fünf Datenpunkte in die Mittel ein. Der Wertebereich des CH_4 -Volumenmischungsverhältnisses beträgt dann 1,55 bis 1,98 ppmv. Die Breite der Variabilität ist damit fast identisch mit den Ergebnissen von van Weele et al. (2011), lediglich die absoluten Beträge sind etwa 0,15 ppmv zu hoch.

Steht die gesamte Anzahl an Messungen und ihre Verteilung in Raum und Zeit fest und vergrößert man das Mittelungsintervall, so geht die Variabilität aufgrund des Instrumentenrauschens zurück. Jedoch ist zu erwarten, dass der Datensatz auch eine erhöhte natürliche Variabilität abbilden muss. Daher ist es schwer vorherzusagen, inwiefern sich die Variabilität mit der Größe des Mittelungsintervalls ändert. Um dies zu untersuchen, wurden neben den Tagesmittel auch die Monatsmittel für den Februar 2003 sowie die Mittel aller Februlare des kompletten Datensatzes gebildet. Hierfür wurden jeweils für die Länge ein 20° Gitter gebildet. Für das Monatsmittel im Februar 2004 findet sich eine Variabilität von 1,53 bis 1,94 ppmv, für das Mittel aus allen Februardaten beträgt sie 1,57 bis 1,90 ppmv. Eine Übersicht der Variabilität findet sich in Tab. 6.2. Insgesamt ergibt sich somit eine leichte Verringerung der Variabilität mit zunehmendem räumlichen und zeitlichen Mittelungsintervall. Die Änderungen sind jedoch recht gering und die Ergebnisse können näherungsweise als robust im Bezug auf das Mittelungsintervall angesehen werden. Insgesamt findet

Tabelle 6.2.: Variabilität von CH₄ in der UTLS. Von van Weele et al. (2011) (angegebener Bereich) sowie von MIPAS (berechnete 0,05 und 0,95 Perzentile). Alle Angaben in ppmv.

	van Weele et al. (2011)	MIPAS 01.02.2003	MIPAS Feb 2003	MIPAS; alle Februar Daten
Untere Angabe	1,40	1,55	1,53	1,57
Obere Angabe	1,85	1,98	1,94	1,90

sich eine gute Übereinstimmung der Variabilität mit den Modelldaten von van Weele et al. (2011). Daher kann man festhalten, dass die natürliche Variabilität gut von den MIPAS-Profilen beschrieben wird.

6.10. Zusammenfassung der Validierung

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit abgeleiteten MIPAS-Profile von CH₄ und N₂O konnten mit den Profilen verschiedener Fernerkundungsinstrumente verglichen werden. Für manche dieser Vergleiche ist die Berücksichtigung der AKs erforderlich; in vielen Fällen könnte aber auch darauf verzichtet werden. Allgemein muss dies im Einzelfall entschieden werden.

Auf die Vergleiche mit den aus Spektren der bodengestützten FTIRs des NDACC Netzwerkes musste verzichtet werden, da große Teile der Information, die hier einfließt, in Höhenbereichen gemessen wurde, die von MIPAS nicht abgedeckt sind.

Für MIPAS V5H_CH4_21 ergeben sich unterhalb von 20 bis 25 km überwiegend positive Differenzen zu den Vergleichsinstrumenten. Die Differenzen schwanken dort zwischen 3 und 13 %. Die höchsten Differenzen finden sich jeweils in 17 km. Damit erscheint ein leicht positiver Bias von MIPAS in dieser Größenordnung wahrscheinlich. Oberhalb von 25 km findet sich eine gute Übereinstimmung mit ACE-FTS und SCIAMACHY, während die von HALOE gemessenen Profile niedrigere Werte aufweisen. Bei MIPAS V5R_CH4_224 und V5R_CH4_225 finden sich unterhalb von 25 km überwiegend positive Differenzen in der Größenordnung von 10 %, weshalb es wahrscheinlich ist, dass MIPAS dort einen positiven Bias in dieser Größenordnung hat. Darüber finden sich meist gute Übereinstimmungen.

Die Profile von MIPAS V5H_N2O_21 sind unterhalb von 18 km etwa 5 % höher als die von ACE-FTS gemessenen, auch bei Odin-SMR finden sich positive Differenzen von etwa 2 %. Ein positiver Bias in der Größenordnung 2-5 % in diesen Schichten

ist damit wahrscheinlich. Darüber sind die von MIPAS gemessenen Werte häufig niedriger als die der Vergleichsinstrumente. Die gefundenen Differenzen stimmen aber nicht gut miteinander überein, so finden sich zwischen 30 und 40 km Bereiche, in denen MIPAS höhere Volumenmischungsverhältnisse misst als ACE-FTS, die Differenzen zu Odin-SMR aber sehr gering sind. Zwischen 40 und 55 km sind die Differenzen zu beiden Instrumenten negativ, aber ihre Beträge unterscheiden sich um den Faktor 2. In diesem Teil des Profils sind die Volumenmischungsverhältnisse generell so niedrig, dass auch kleine Differenzen zu hohen relativen Fehlern führen können. Diese Abweichungen, die durchaus gelegentlich 30 % überschreiten können, sind also eher generell den systematischen Ungenauigkeiten aller Instrumente geschuldet als Ausdruck des Bias eines einzelnen Instrumentes. MIPAS V5R_N2O_224 und V5R_N2O_225 weisen unterhalb von 25 km Differenzen zwischen 3 % und 10 % auf, was auf einen leichten positiven Bias von MIPAS hindeutet. Darüber kommt es zu größeren relativen Unterschieden, wobei aber die Vorzeichen je nach Vergleich verschieden sind. Auch wenn der positive Bias beider Gase unterhalb von 25 km im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht komplett eliminiert werden konnte, so wurde er doch erheblich reduziert.

Die Abhängigkeit des Bias zwischen den Instrumenten von den Jahreszeiten und von der geographischen Breite ist gering. Hieraus sind also keine Aufschlüsse über die Ursache des Bias zu erwarten. Die Standardabweichungen der Profile aller Instrumente weisen überwiegend ähnliche Werte auf. Das heißt, dass die Variabilität, die von den Messungen abgedeckt wird, sich nicht wesentlich von Instrument zu Instrument unterscheidet. Unterschiede finden sich im oberen Teil der N₂O-Profile, wo Odin-SMR eine deutlich höhere Variabilität aufweist. Im unteren Teil der Profile finden sich bei ACE-FTS und SCIAMACHY deutlich niedrigere Standardabweichungen. Die Variabilität der MIPAS-Daten passt jedoch gut zu den Ergebnissen aus Modelldaten von van Weele et al. (2011).

Die kombinierten Fehlerabschätzungen der Instrumente sind insgesamt meist geringer als die Standardabweichung der Differenz. Dies könnte eventuell daran liegen, dass die erweiterten Fehlerabschätzungen von MIPAS nur für einzelne Beispiele durchgeführt wurden. Andererseits sind für die Referenzinstrumente meist nur Fehler aus dem Instrumentenrauschen bereitgestellt. Es liegt aber nahe, dass in die Prozessierung der Referenzinstrumente weitere Unsicherheiten eingehen, die aber in der Fehlerabschätzung unberücksichtigt bleiben. Besonders die Differenzen zu HALOE weisen höhere Standardabweichungen auf; vermutlich fehlen hier Parameterfehler in der Abschätzung. Die Differenzen zu den Profilen von Aura-MLS weisen oberhalb von 32 km niedrigere Standardabweichungen als die kombinierte Fehlerabschätzungen auf. Also sind in diesem Fall die Abschätzungen für mindestens ein Instrument zu hoch.

7. Klimatologien

Im Folgenden wird der Begriff Klimatologie für Datensätze verwendet, bei denen über die komplette Zeitreihe gemittelt wurde. Dies entspricht bei den von MIPAS gemessenen Volumenmischungsverhältnissen etwa 10 Jahren.

7.1. Breitenabhängigkeit und hemisphärische Symmetrie

Abbildung 7.1 zeigt links die über den gesamten Messzeitraum gemittelten CH_4 -Profile in Abhängigkeit von der geographischen Breite. Generell sind stetige Abnahmen des CH_4 -Volumenmischungsverhältnisses mit der Höhe zu verzeichnen. Die einzige Ausnahme davon bildet das bereits in Kap. 6.8 diskutierte Maximum in der tropischen Tropopausenregion. Von den Polen zu den Tropen ist eine ebenfalls recht stetige Zunahme zu erkennen. Diese Verteilung ist durch die Brewer-Dobson-Zirkulation bedingt: die in der Troposphäre an CH_4 angereicherte Luft steigt im Bereich der tropischen Konvergenzzone nach oben und gelangt dort (teilweise) in die Stratosphäre. Beim weiteren langsamen Aufstieg nach oben, sowie dem meridionalen Transport in Richtung der Pole wird das CH_4 -Volumenmischungsverhältnis allmählich durch die Abbauprozesse reduziert. Weil neben dem Hauptzweig der Zirkulation noch ein flacherer Zweig durch die untere Stratosphäre existiert (Rosenlof et al., 1997), kommt es zu einer Einmischung methanreicher Luft im Bereich der Polargebiete. Daher ist das Volumenmischungsverhältnis dort nicht etwa niedriger als in der Luft der oberen Stratosphäre, sondern höher.

Generell ist die Verteilung des CH_4 -Volumenmischungsverhältnisses etwa symmetrisch um den Äquator. Es finden sich jedoch leichte Abweichungen davon. In Abb. 7.1 (rechts) sind die Differenzen der mittleren Volumenmischungsverhältnisse zwischen den beiden Hemisphären dargestellt. In Bereichen mit negativen Werten sind die Volumenmischungsverhältnisse auf der Nordhalbkugel geringer als auf der Südhalbkugel und umgekehrt. Die überwiegend troposphärischen Bereiche unterhalb von 10 km weisen geringfügig höhere Werte in der nördlichen Hemisphäre auf (Größenordnung 1 %). Dlugokencky et al. (2011) fanden hemisphärischen Differenzen von

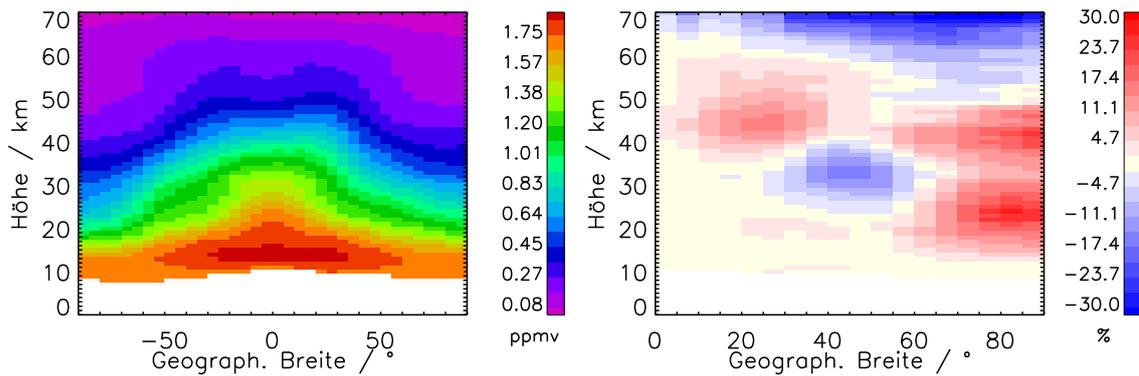
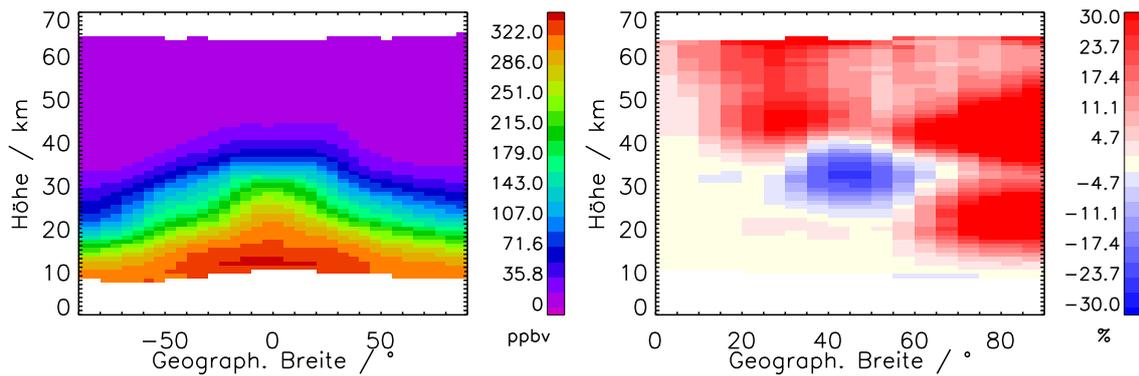


Abbildung 7.1.: Links: Mittel der CH₄-Volumenmischungsverhältnisse über den gesamten Messzeitraum und über alle Längengrade in ppmv. Rechts: Relative Differenzen zwischen den gemittelten Volumenmischungsverhältnissen in der nördlichen Hemisphäre minus denjenigen aus der südlichen Hemisphäre in Prozent. Jeweils in Abhängigkeit von der Höhe und der geographischen Breite.

troposphärischen Messungen am Boden zwischen 53° und 90° von etwa 0,130 ppmv, also etwa 8 %. Hier ist die Luft in erster Linie von den bodennahen Quellen bestimmt. Diese sind wegen der Landmassenverteilung auf der Nordhalbkugel größer. Sowohl die natürlichen als auch die anthropogenen Quellen (siehe Kap. 2.5) sind überwiegend an Land anzutreffen, bei den anthropogenen kommt noch die höhere Bevölkerungsdichte sowie das größere Vorkommen an zugänglichen Gas- und Ölfördergebieten auf der Nordhalbkugel hinzu. Bei MIPAS betragen die Differenzen am Unterrand jedoch nur etwa 1 %. Dass die hemisphärischen Differenzen von MIPAS deutlich niedriger sind, liegt daran, dass sie erstens bereits der Mischung während des Transports in der Troposphäre unterlagen, und dass zweitens aufgrund der variablen Tropopausenhöhe in die Mittel auf einem festen geometrischen Höhengitter auch stratosphärische Luft einging und drittens aufgrund der vertikalen Auflösung die Messwerte auch von den Volumenmischungsverhältnissen in höheren Schichten abhängen. Letztere sind durch den tropischen Eintrag von CH₄ in die Stratosphäre bestimmt. Dort sind aber die hemisphärischen Differenzen deutlich geringer.

In der Stratosphäre finden sich ein Muster mit höheren relativen Asymmetrien zwischen den beiden Hemisphären. Unterhalb von 35 km finden sich in den Tropen (bis 20°) keine Asymmetrien. Etwa zwischen 40 und 50 km ist das CH₄-Volumenmischungsverhältnis auf der Nordhalbkugel höher. Für die polaren Gebiete trifft dies auch für die Bereiche darunter bis in etwa 15 km hinab zu. In den gemäßigten Breiten findet sich knapp über 30 km ein Bereich, wo auf der Nordhalbkugel niedrigere Volumenmischungsverhältnisse gemessen wurden. Da die hemisphärischen Differen-

Abbildung 7.2.: Wie Abb. 7.1, aber für N_2O in ppbv.

zen im Bereich der tropischen UTLS eher gering sind, kommen Unterschiede in den Quellenstärken zwischen den Hemisphären, sowie im Eintrag in die Stratosphäre als Ursache für die höheren Differenzen in der Stratosphäre nicht in Betracht. Sie müssen daher durch Unterschiede im Methanabbau verursacht werden. Entweder durch Unterschiede in den Abbauraten, oder aber in den stratosphärischen Verweildauern. Die Bereiche mit den höheren Volumenmischungsverhältnissen in der nördlichen Hemisphäre könnten sich mit der dort schnelleren Brewer-Dobson-Zirkulation (Rosenlof, 1995) erklären lassen. Die Luftmassen haben eine kürzere Verweildauer in der oberen Stratosphäre und der Mesosphäre. Damit sind sie den Abbauprozessen kürzer ausgesetzt, bevor die Luft sich wieder mit Luft aus der unteren Stratosphäre mischt. Dass in der Nordhemisphäre die Volumenmischungsverhältnisse in mittleren Breiten niedriger sind, könnte dadurch bedingt sein, dass in diesem Bereich die *Surf-Zone* liegt. Das ist ein Bereich der Stratosphäre, in dem es zu einer hohen Durchmischung und niedrigen Gradienten kommt. Offenbar unterscheidet sich seine Lage in den beiden Hemisphären etwas. Oberhalb von etwa 60 km finden sich Bereiche, in denen das südhemisphärische Volumenmischungsverhältnis höher ist als das in der Nordhemisphäre.

In Abb. 7.2 sind links die gemittelten N_2O -Profile in Abhängigkeit von der geographischen Breite dargestellt. Wie auch bei CH_4 finden sich weitgehend stetig mit der Höhe abnehmende Volumenmischungsverhältnisse. Ausnahme ist auch hier der tropische Bereich, wo sich in etwa 14 km ein Maximum findet. Vom Äquator weg nehmen die N_2O -Volumenmischungsverhältnisse ab. Dass die Verteilungen von CH_4 und N_2O so ähnlich sind, liegt daran, dass beide Gase in der Stratosphäre keine Quellen, wohl aber Senken aufweisen. Diese Senken sind vergleichbar stark, so dass sich stratosphärische Lebensdauern in der selben Größenordnung ergeben, wie man sie etwa bei Volk et al. (1997) findet. Unterschiede in der Verteilung finden sich oberhalb von 35 bis 40 km. Dort sind bei N_2O keine Strukturen mehr erkennbar,

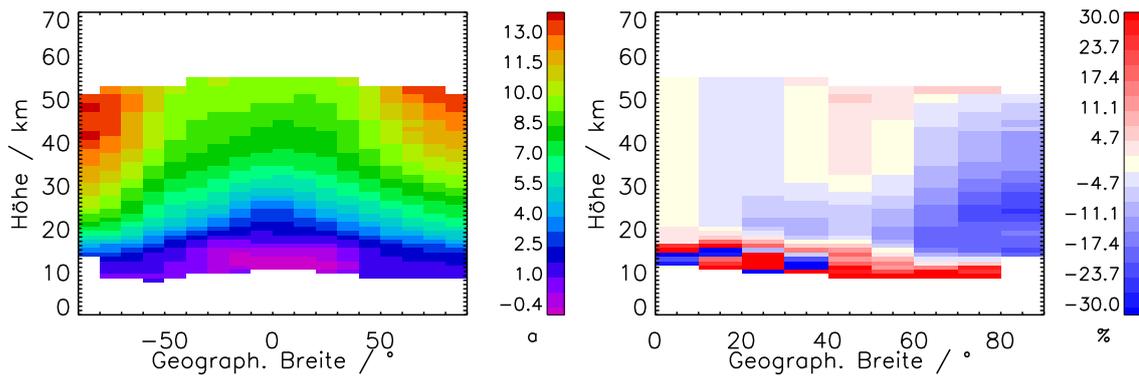


Abbildung 7.3.: Wie Abb. 7.1, aber für das Luftalter in Jahren.

da die Volumenmischungsverhältnisse und ihre Kontraste so niedrig sind, dass die Muster, obgleich in den Daten vorhanden, von der Farbskala nicht mehr aufgelöst werden können.

Auch die Strukturen der hemisphärischen Differenzen von N_2O im der rechten Darstellung von Abb. 7.2 gleichen weitgehend denen von CH_4 . Dies untermauert die These, dass die Differenzen zwischen den Volumenmischungsverhältnissen der beiden Hemisphären durch die Unterschiede in der Zirkulation zustande kommen. Unterschiede gibt es vor allem oberhalb von etwa 60 km, wo im Gegensatz zu CH_4 die nördliche Hemisphäre ein höheres Volumenmischungsverhältnis aufweist als die südliche Hemisphäre. Allerdings sind die N_2O -Profilpunkte oberhalb von 60 km stark von der Atmosphäre darunter beeinflusst, wie man in den in Kap. 5.2 gezeigten AKs (Abbildungen 5.9 und 5.10) erkennen kann. Daher sollten den Bereichen oberhalb von 60 km für N_2O nicht allzu viel Bedeutung beigemessen werden.

Um die Hypothese zu prüfen, dass die in der Nordhemisphäre schnellere Brewer-Dobson-Zirkulation für die Muster in den hemisphärischen Differenzen von CH_4 und N_2O verantwortlich ist, wurden die hemisphärischen Differenzen des aus MIPAS- SF_6 -Profilen abgeleiteten Luftalters (Haenel et al., 2015) gebildet. Diese Differenzen sind in Abb. 7.3 (rechts) gezeigt, während in der linken Darstellung die mittleren Luftalter selbst zu sehen sind. Tatsächlich finden sich im Bereich der Pole in der Nordhemisphäre deutlich niedrigere Luftalter. Die relativen Differenzen sind dort in der gleichen Größenordnung wie die von CH_4 und N_2O , was also die These von der schnelleren Brewer-Dobson-Zirkulation auf der Nordhalbkugel als Ursache für die hemisphärischen Differenzen der Gase stützt. Ebenso finden sich im Bereich in gemäßigten Breiten zwischen 20 und 25 km sowie in den Subtropen zwischen 20 und 50 km niedrigere Luftalter auf der Nordhemisphäre.

Es gibt aber Bereiche, in denen die Antikorrelation zwischen den Differenzen in Luftalter und den Gasen nicht vorliegt. So finden sich im Bereich der negativen CH_4

und N_2O -Differenzen knapp über 30 km zwar auf der Nordhalbkugel höhere Luftalter, was zu den dort niedrigeren Volumenmischungsverhältnissen passt, aber dieser Bereich ist deutlich geringer ausgedehnt. Eine genaue Korrelation ist allerdings auch nicht zu erwarten, da das Luftalter eine integrale Größe ist und nichts darüber aussagt, in welcher Höhe die Luft wie lange war. Für den Bereich über 60 km, wo das CH_4 -Volumenmischungsverhältnis auf der Nordhalbkugel deutlich niedriger ist als auf der Südhalbkugel, kann keine Aussage getroffen werden, da das Luftalter aufgrund der geringen SF_6 -Konzentration in dieser Höhe nicht mehr bestimmt werden kann (Haenel et al., 2015).

7.2. Der jahreszeitliche Verlauf

Die über alle Längengrade und über die Zeitserie gemittelten monatlichen CH_4 -Volumenmischungsverhältnisse sind in Abb. 7.4 in Abhängigkeit von der Höhe, der geographischen Breite sowie den Monaten dargestellt.

Zwischen März und Oktober (je nach Höhe) lassen sich im Bereich der Antarktis abnehmende Volumenmischungsverhältnisse beobachten. Dies ist auf den Aufbau des südlichen Polarwirbels zurückzuführen. Dort kommt es zu einem großräumigen Absinken, wodurch Luft mit niedrigeren CH_4 -Volumenmischungsverhältnissen nach unten transportiert wird. Der Wirbel hat in der unteren Stratosphäre seinen Höhepunkt im Oktober erreicht. Die horizontalen Gradienten sind dort am stärksten. Im November folgt der Zusammenbruch des Wirbels. In 30 km sind wieder etwas höhere Volumenmischungsverhältnisse zu erkennen, in etwa 25 km findet sich ein lokales Minimum. Dies deutet darauf hin, dass die Luft zunächst überwiegend in 30 km einfließt, und darunter Reste der CH_4 -armen Luftmassen verbleiben. Im Juli und August reichen in den südlichsten Breiten die Profile etwas weniger weit nach unten. Das liegt daran, dass zu diesem Zeitpunkt dort polare Stratosphärenwolken auftreten. Das Retrieval hat für diesen Bereich also nicht mehr genug Information für die Ableitung von CH_4 .

Auch der Zyklus des nördlichen Polarwirbels lässt sich in Abb. 7.4 gut beobachten. Etwa ab September sinken die CH_4 -Volumenmischungsverhältnisse im nördlichen Polarbereich in der mittleren und unteren Stratosphäre (darüber sinken sie bereits ab Juni). Es bauen sich meridionale Gradienten auf. Die niedrigsten Volumenmischungsverhältnisse und die stärksten Gradienten finden sich dann im Januar. Allerdings sind auch im Februar und März noch niedrige Volumenmischungsverhältnisse vorhanden. Im Gegensatz zum antarktischen Polarwirbel scheint die Auflösung des Wirbels weniger abrupt zu sein. Dies ist aber der Tatsache geschuldet, dass der Zeitpunkt des Zusammenbruchs des Polarwirbels im Norden eine höhere Varianz

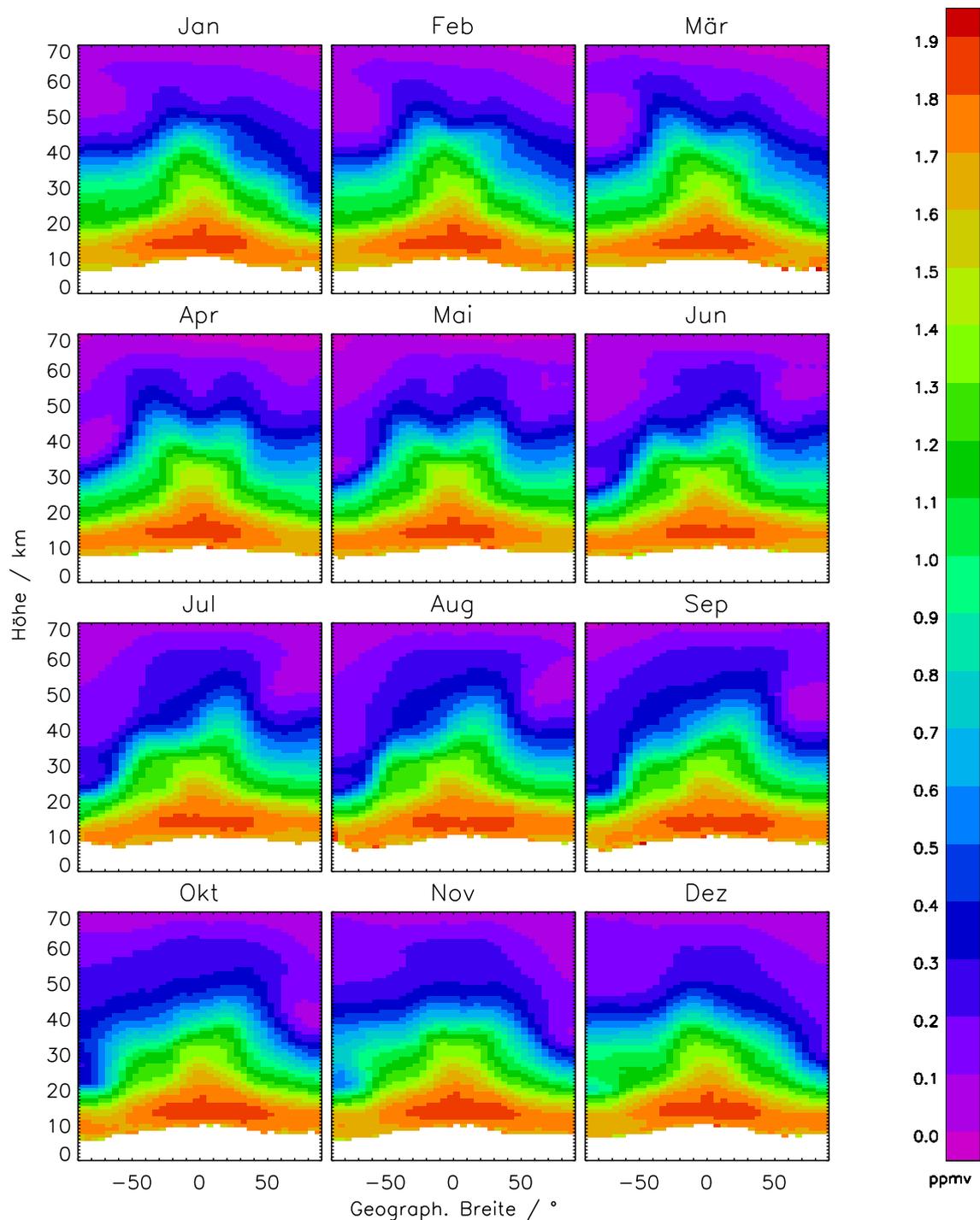


Abbildung 7.4.: Mittel des CH₄-Volumenmischungsverhältnisses über den gesamten Messzeitraum und über alle Längengrade in ppmv, in Abhängigkeit von der Höhe und der geographischen Breite, jeweils aufgeteilt für die verschiedenen Monate.

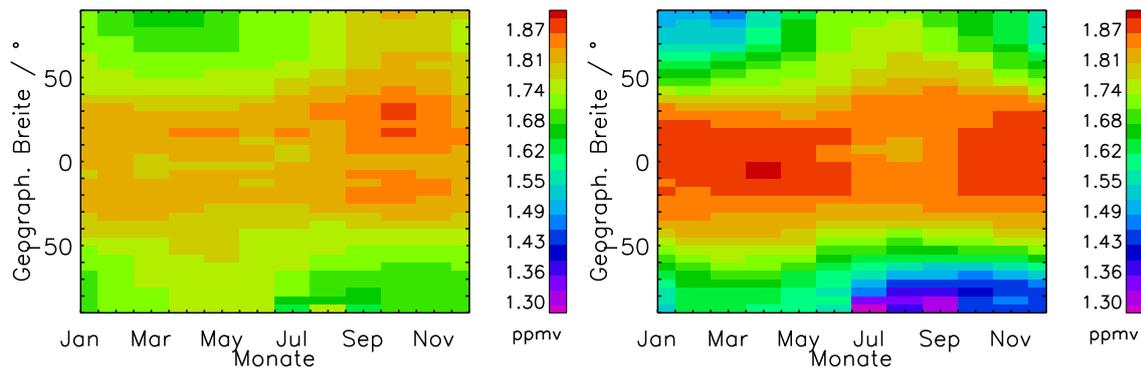


Abbildung 7.5.: Mittel des CH_4 -Volumenmischungsverhältnisses über den gesamten Messzeitraum und über alle Längengrade in ppmv, in Abhängigkeit von der geographischen Breite und den verschiedenen Monaten. Links für eine Höhe von 12 km, rechts für 15 km.

aufweist. Durch die Mittelung über die Zeitreihe verschmieren dann diese Kontraste. Auch variiert der Polarwirbel dort stärker in seiner Position als im Süden, was ebenfalls zu einem Verschmieren im Mittel führt. Und schließlich gibt es im Norden öfter eine kleinere oder größere plötzliche Stratosphärenenerwärmung (engl.: Sudden Stratospheric Warming), auch dies führt zu einem Verschmieren der mittleren Volumenmischungsverhältnisse.

In den südlichen Subtropen findet sich zwischen Oktober und März eine Zunahme der CH_4 -Volumenmischungsverhältnisse. Dies liegt an dem aufsteigenden Ast der Brewer-Dobson-Zirkulation. Von April bis September kommt es zu einem Absinken der Luft. Aufsteigen findet sich über den nördlichen Subtropen etwa ab März bis Juli, von August bis Januar ist ein Absinken zu erkennen. Auch hier macht sich der aufsteigende Ast der Brewer-Dobson-Zirkulation bemerkbar.

In den Tropen finden sich jahreszeitlich begrenzt erhöhte Werte. Dabei sind in tiefen Schichten besonders in den nördlichen Tropen und Subtropen erhöhte Werte in den Monaten September bis November zu verzeichnen, was in Abb. 7.5 (links) erkennbar ist. Etwas weiter oben, in 15 km Höhe, sind die Maxima in der Volumenmischungsverhältnis-Verteilung dagegen symmetrisch um den Äquator. In diesem Bereich finden sich in den Monaten Juni bis September absolut gesehen niedrigere Werte, aber die für die Tropen und Subtropen typischen Werte reichen dort weiter in höhere Breiten hinaus. Dies ist der Effekt des asiatischen Sommermonsuns. Überlagert sind aber wie auch in 12 km in der Nordhemisphäre von September bis November erhöhte Volumenmischungsverhältnisse erkennbar. Dies passt zu einem höheren Eintrag von CH_4 auf der Nordhalbkugel als auf der Südhalbkugel.

In Abb. 7.6 ist das Volumenmischungsverhältnis von N_2O in Abhängigkeit von

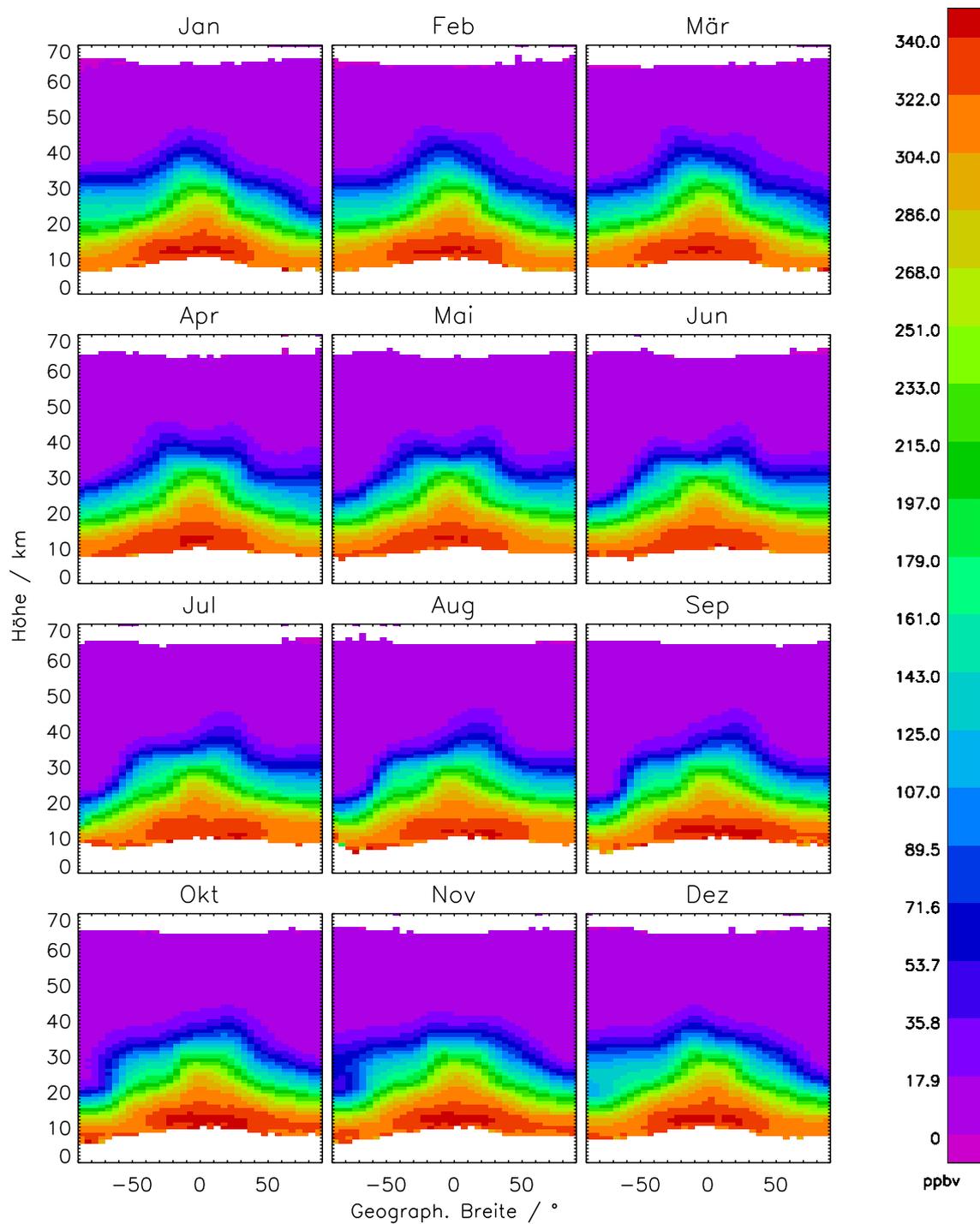


Abbildung 7.6.: Wie Abb. 7.4, jedoch für N₂O in ppbv.

der geographischen Breite und der Höhe für die einzelnen Monate dargestellt. Im wesentlichen gleichen die Verteilungen denen von CH₄, was an den bereits erwähnten Charakteristiken der Gase (keine stratosphärische Quellen, ähnliche Lebensdauer, die gegenüber den dynamischen Prozessen lang ist) liegt. Auch die Verteilung in Abhängigkeit von Jahreszeit und geographischer Breite ähnelt der von CH₄ und ist daher hier nicht gezeigt.

7.3. **Abhängigkeit der Messungen von der geographischen Länge**

Untersucht wurde auch die Variabilität im Bezug auf die geographische Länge. Im Allgemeinen ist die Abhängigkeit der Volumenmischungsverhältnisse von der Länge deutlich geringer als von der geographischen Breite oder gar der Höhe. Im Nordwinter ist die auffälligste Abhängigkeit die, dass der Polarwirbel im klimatologischen Mittel zwischen ungefähr 80° West und 120° Ost deutlich weiter nach Süden reicht, besonders zwischen 20° und 110° Ost. Dies ist in Abb. 7.7 (links oben) gezeigt. Diese Verteilung ist das Resultat einer Verschiebung des Polarwirbels vom Pol weg in Richtung des eurasischen Kontinents. Sie wurde von Zhang et al. (2016) gefunden und erstreckt sich über den Zeitraum zwischen 1980 und 2015. Die Ursachen für diese Verschiebung sind die Abnahme des arktischen Meereises sowie die Zunahme der Schneebedeckung über dem eurasischen Kontinent.

Generell finden sich an den Rändern der Polargebiete häufig leicht erkennbare Inhomogenitäten im Bezug auf die geographische Länge. Dies liegt daran, dass dort die stärksten meridionalen Gradienten anzutreffen sind und leichte meridionale Verschiebungen der Strukturen in Abhängigkeit von der Länge dann gleich stärkere Differenzen der Volumenmischungsverhältnisse bewirken. Beispielsweise sind von April von 30 bis über 50 km im Breitenband zwischen 60°S und 40°S in den westlichen Gebieten deutlich geringere CH₄-Volumenmischungsverhältnisse zu beobachten als in östlichen Gebieten. Im Mai findet sich eine ähnliche Struktur, allerdings sind die Bereiche mit etwas niedrigeren Konzentrationen leicht nach Osten verschoben. Im Juni sind sie dann soweit verschoben, dass sie fast symmetrisch um den Nullmeridian angeordnet sind. Ab September weisen in diesem Breitenband wieder die westlichen Bereiche niedrigere Volumenmischungsverhältnisse auf als die östlichen (jeweils ohne Bild).

Im klimatologischen Mittel ist der Zusammenbruch des südlichen Polarwirbels ebenfalls recht inhomogen im Bezug auf die geographische Länge. Bereits im Oktober (Abb. 7.7 links unten) finden sich im Breitenband zwischen 80°S und 70°S

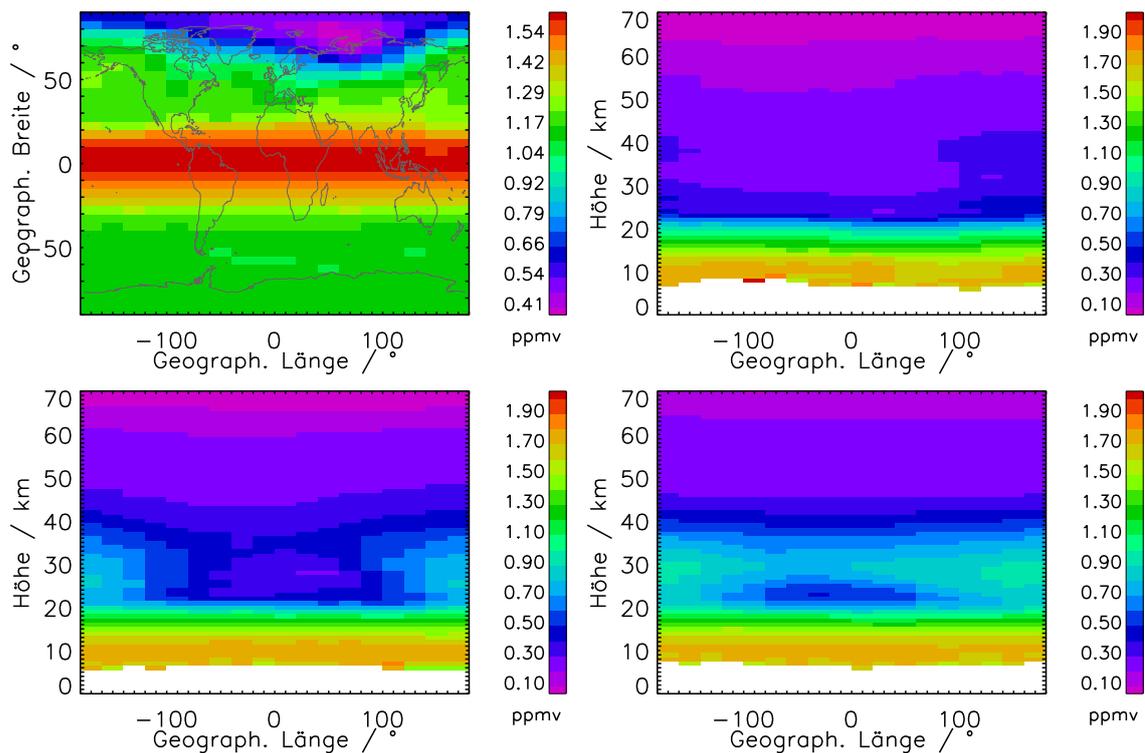


Abbildung 7.7.: Mittel des CH_4 -Volumenmischungsverhältnisses über den gesamten Messzeitraum in ppmv, in Abhängigkeit von der geographischen Breite und Länge, im Januar in 25 km Höhe (links oben); für das Breitenband zwischen 80°S und 70°S , in Abhängigkeit von der Höhe und der geographischen Länge, im September (rechts oben), Oktober (links unten) und November (rechts unten).

zwischen 21 und etwa 35 km starke Gradienten im Bereich zwischen 120°W und 80°W (im Bereich des Rossmeers, wo vergleichsweise wenig Landmasse der Antarktis vorliegt), sowie zwischen 80°O und 120°O . Dabei weist der Teil mit Zentrum um den 180° -Meridian erhöhte Werte im Vergleich zum Rest sowie zu den im September gemessenen Volumenmischungsverhältnissen (Abb. 7.7 rechts oben) auf. Hier ist also bereits Luft der gemäßigten Breiten eingeflossen, da die Auskühlung aufgrund des geringeren Landanteils kleiner ist. Im November (Abb. 7.7 rechts unten) ist die Auflösung des Wirbels weiter voran geschritten. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben, findet sich ein Maximum der Volumenmischungsverhältnisse um 30 km. Dies, sowie das darunter liegende Minimum um 23 km weist im Bereich zwischen 120°O und 40°W deutlich höhere Volumenmischungsverhältnisse auf. Im November sind dann auch für die Breiten zwischen 90°S und 80°S erhöhte Werte zu beobachten, auch hier weisen die Bereiche um den 180° Meridian höhere Werte auf, während zwischen 120°W und 80°O noch deutlich geringere Volumenmischungsver-

hältnisse zu finden sind.

7.4. Tropische UTLS

7.4.1. Übersicht

Da der Eintrag troposphärischer Luft in die Stratosphäre überwiegend im Bereich der Tropen und Subtropen stattfindet, sind die CH_4 und N_2O -Verteilungen in diesem Bereich von besonderem Interesse. In Abb. 7.8 sind die klimatologischen Mittel der CH_4 -Verteilung in 15 km Höhe zwischen 30°S und 30°N dargestellt. Generell lassen sich einige Orte identifizieren, wo zu bestimmten Zeitpunkten ein erhöhtes Volumenmischungsverhältnis im Vergleich zu anderen Orten und Zeitpunkten zu erkennen ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass es dort zu einem Aufsteigen von CH_4 -angereicherter Luft kam. Allerdings lässt sich ohne weiteres nicht sagen, ob die erhöhten Messwerte durch ein lokal verstärktes Aufsteigen bei gleich bleibender Quellenstärke oder durch lokal stärkere Quellen bei ähnlichem Transport in die Stratosphäre entstehen. Daher wird im Folgenden bei erhöhten Werten nur vom Eintrag in die Stratosphäre gesprochen.

Die in Kap. 7.2 anhand von Abb. 7.5 getroffene Feststellung, dass in den Monaten Oktober bis Mai etwas höhere Werte anzutreffen sind als in den Monaten Juli bis September, lässt sich auch hier beobachten. Die ebenfalls in diesem Kapitel beobachteten erhöhten Messungen in den nördlichen Subtropen von Juli bis September sind überwiegend auf erhöhte Volumenmischungsverhältnisse über dem nördlichen Teil von Indien, sowie Südchina zurückzuführen. Sie stehen im Zusammenhang mit dem asiatischen Monsun.

Ein erhöhtes CH_4 -Volumenmischungsverhältnis findet sich über den Landmassen vom nördlichen Teil von Südamerika um den Äquator im April und von Oktober bis Dezember. Dies ist dem Passieren der ITCZ im Frühjahr und Herbst geschuldet. Im März finden sich im südlichen Teil von Zentral- und Ostafrika hohe Volumenmischungsverhältnisse. Sehr hohe Volumenmischungsverhältnisse finden sich im April im gesamten Zentral- und Ostafrika sowie in den Ozeanen westlich und östlich davon. Über dem südlichen Teil von Indonesien finden sich fast durchgehend von September bis April hohe Volumenmischungsverhältnisse, wobei die höchsten Werte häufig etwas weiter östlich davon zu finden sind.

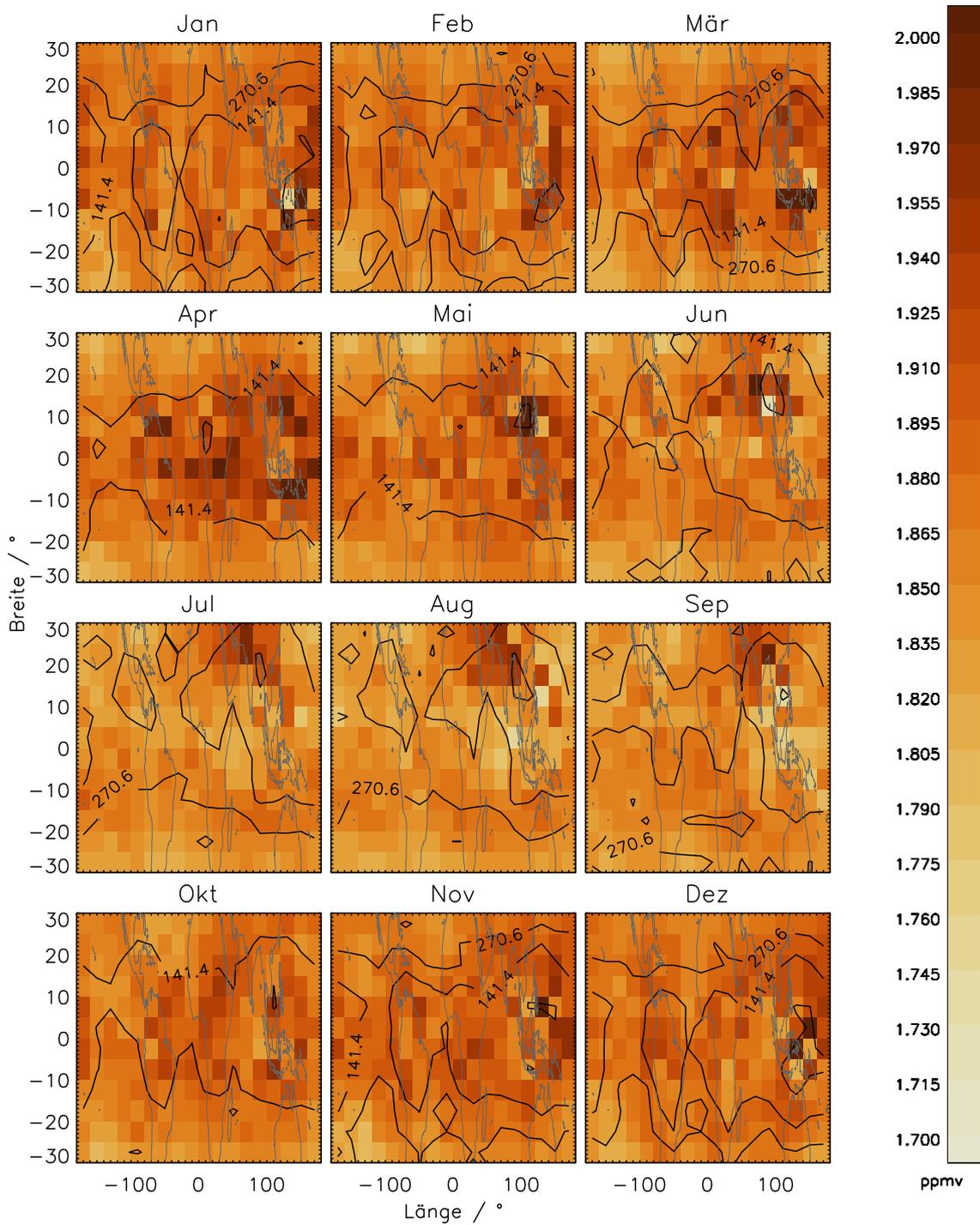


Abbildung 7.8.: Mittel des CH₄-Volumenmischungsverhältnisses über den gesamten Messzeitraum in ppmv. In Abhängigkeit von der geographischen Breite und Länge, jeweils aufgeteilt für die verschiedenen Monate in der Höhe 15 km.

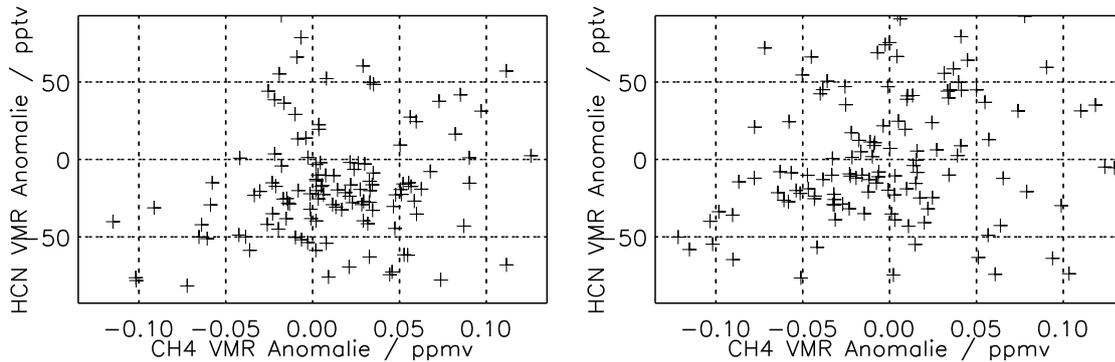


Abbildung 7.9.: Korrelation zwischen CH_4 - und HCN-Anomalien in einem Monat von Längen- und breitenabhängigen Monatsmitteln in dem Breitenband zwischen 40°S und 40°N in 14 km Höhe. Links für die Messungen im Juni 2006, rechts für die im September 2006. CH_4 -Anomalien in ppmv und HCN-Anomalien in pptv.

7.4.2. Biomasseverbrennung als Quelle von CH_4

Eine Quelle von CH_4 ist die Biomasseverbrennung. Zwar beträgt sie nur etwa 4 % des gesamten Eintrags an CH_4 in die Atmosphäre (Bader et al., 2017, sowie darin enthaltene Referenzen), doch da Waldbrände häufig mit hoher Konvektion („Pyrokonvektion“) einhergehen und zudem geographisch und zeitlich isoliert sind (sie treten meist nur in bestimmten Gebieten wie Regenwäldern und Savannen zu Trockenzeiten auf), ist es denkbar, dass in den CH_4 -Verteilungen Signaturen von Waldbränden erkennbar sind.

Um dies zu untersuchen, wurden die Verteilungen von CH_4 und HCN korreliert. HCN entsteht bei Biomasseverbrennungen, dies ist auch die häufigste und eindeutigste Quelle für das Gas. Seine Lebensdauer beträgt 5 bis 6 Monate (Li et al., 2003; Singh et al., 2003) und ist damit deutlich kürzer als die von CH_4 . Daher kann es als guter Tracer für die Biomasseverbrennungen angesehen werden (z. B. Li et al., 2003; Singh et al., 2003; Yokelson et al., 2007; Lupu et al., 2009). Die MIPAS-HCN Verteilungen waren im Zusammenhang mit Biomassebränden bereits Gegenstand einiger Untersuchungen (Glatthor et al., 2009, 2015).

Die Korrelationen wurden anhand von Monatsmitteln jeweils separat für jede Höhe und für die einzelnen Monate gebildet. Die Monatsmittel lagen dabei in Abhängigkeit von der Länge und Breite vor. Es wurden lediglich in einem Band zwischen 40°S und 40°N gemessene Daten verwendet. Anstatt die absoluten Daten zu untersuchen, wurden Anomalien zu einem klimatologischen Mittelwert (Mittel über den kompletten Datensatz) mit breiten- und jahreszeitlicher Abhängigkeit gebildet.

In Abb. 7.9 sind die Korrelationen der Anomalien von CH_4 und HCN für die Monate Juni und September 2006 dargestellt. Im Südfrühling (September) finden sich in diesem Jahr hohe HCN-Vorkommen, die auf eine großräumige Schadstoffwolke zurück gehen (Glatthor et al., 2015). Im Juni sind dagegen eher niedrigere Biomasseverbrennungen zu erwarten. Zwar erscheinen die Verteilungen auf den ersten Blick in beiden Fällen eher chaotisch. Untersucht man dies genauer, so lässt sich zumindest für den September eine Tendenz dazu feststellen, dass positive und negative Anomalien doch korreliert sind. Jedoch finden sich in beiden Fällen auch Bereiche, in denen positive HCN Anomalien mit negativen CH_4 -Anomalien einhergehen. Dies ist insofern bemerkenswert, als bei erhöhten HCN-Vorkommen auf erhöhte Biomasseverbrennungen geschlossen wird. Und da die Biomassebrände auch eine Quelle für CH_4 sind, sollten dann eigentlich auch die CH_4 -Anomalien positiv sein (umgekehrt wären positive CH_4 -Anomalien ohne positive HCN-Anomalien nicht weiter verwunderlich, da es weitere Quellen für Methan gibt). Dass dies häufig nicht der Fall ist, ist ein Indiz dafür, dass die CH_4 -Quellen bei Biomasseverbrennungen zu schwach sind um in der UTLS von den anderen Quellen unterschieden werden zu können.

Um den Grad der Korrelationen zu quantifizieren, wurde die Quadrantenkorrelationsmethode (Blomqvist, 1950) verwendet. Die Methode hat den Vorteil, dass sie lediglich prüft, ob es überhaupt einen Zusammenhang gibt. Über die Natur dieses Zusammenhangs muss nichts bekannt sein. Im Gegensatz dazu prüft die Berechnung von Korrelationskoeffizienten (Pearson, 1895) immer nur auf einen Zusammenhang hin, der bereits parametrisiert sein muss, etwa eine lineare Korrelation. Ist z. B. der lineare Korrelationskoeffizient klein, kann dennoch eine Korrelation vorliegen, nur nicht eine lineare. Es wurde also berechnet, mit welcher Wahrscheinlichkeit eine beobachtete Verteilung auf die von den Medianen aufgespannten Quadranten, auf zufälligem Wege zustande kommt. Hohe Werte im zweistelligen Prozentbereich entsprechen daher einer niedrigen Korrelation, während bei niedriger Wahrscheinlichkeit ein Zusammenhang zwischen den Gasen anzunehmen ist. So findet sich für die in Abb. 7.9 gezeigte Verteilung für den Juni 2006 eine Wahrscheinlichkeit für eine zufällige Verteilung von 33,1 %, was eher gegen eine Korrelation der Gase spricht. Im September 2006 dagegen beträgt die Wahrscheinlichkeit nur 0,2 %, damit erscheint ein kausaler Zusammenhang wahrscheinlich.

Im Abb. 7.10 sind links die Wahrscheinlichkeiten für ein zufälliges Eintreten der beobachteten Verteilungen von CH_4 und HCN in Abhängigkeit von der Zeit und der Höhe dargestellt. Zunächst fallen die Bereiche zwischen 20 und etwa 50 km auf, in denen die Wahrscheinlichkeiten für zufällige Verteilungen sehr gering sind. Dies liegt aber daran, dass die Verteilung der Anomalien der Gase in diesem Bereich wohl eher durch Anomalien in der Zirkulation verursacht werden. Um dies zu verdeutlichen, wurden auch die Korrelationen zwischen N_2O und HCN untersucht. Da bei Bio-

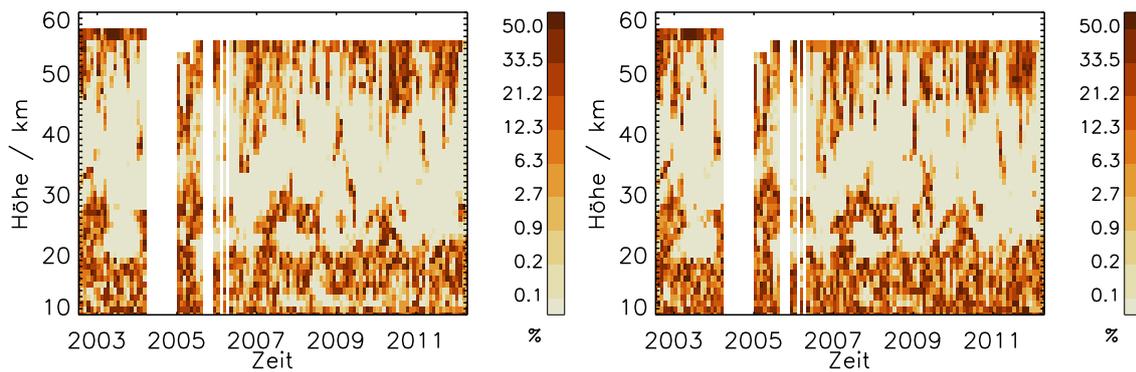


Abbildung 7.10.: Wahrscheinlichkeiten für einen zufällige Gas-HCN Verteilung in einem Monat von Längen- und breitenabhängigen Monatsmitteln in dem Breitenband zwischen 40°S und 40°N in Prozent. In Abhängigkeit von der Höhe und der Zeit. Die Zeitachsenmarkierungen kennzeichnen jeweils den 1. Januar des entsprechenden Jahres. Links für CH_4 , rechts für N_2O .

verbrennungen kein N_2O entsteht, sollte es keine durch Bioverbrennungen bedingte Korrelation zwischen N_2O und HCN geben. Dies ist in Abb. 7.10 (rechts) gezeigt. Die Muster in der Wahrscheinlichkeit oberhalb von 20 km gleichen sehr denen bei den CH_4 -HCN-Verteilungen. Zwar ist die Lebensdauer von HCN verglichen mit der von CH_4 und N_2O eher kurz, aber sie ist immer noch lang genug, dass dynamische Anomalien in der Größenordnung eines Monats die HCN-Verteilung deutlich beeinflussen.

Im Bereich zwischen 12 und 15 km finden sich häufig niedrigere Wahrscheinlichkeiten (die hellen Bereiche in Abb. 7.10, links) für eine zufälligen Eintritt der beobachteten CH_4 und HCN-Verteilungen. Besonders wahrscheinlich ist dort ein kausaler Zusammenhang von Ende 2007 bis Ende 2010. Es wurde auch untersucht, ob dort, wo ein kausaler Zusammenhang wahrscheinlich ist, insgesamt in einem Monat höhere oder niedrigere Anomalien der Gase anzutreffen sind. Es wurde dafür das Mittel aller breiten- und längenabhängigen Anomalien gebildet. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Bereiche mit niedrigen Wahrscheinlichkeiten für eine zufällige Verteilung nicht ausschließlich bei höheren oder niedrigeren mittleren Anomalien (beider Gase) auftreten.

Abschließend lässt sich festhalten, dass es im Bereich zwischen 12 und 15 km zwar Anzeichen für kausale Zusammenhänge zwischen CH_4 und HCN gibt. Sie sind jedoch nicht zu allen Zeitpunkten vorhanden. Auch sind diese Korrelationen sehr schwach ausgeprägt. Wie man Abb. 7.9 (rechts) entnehmen kann, unterliegen die Daten selbst bei Fällen mit einer niedrigen Wahrscheinlichkeit für eine zufällige Verteilung einer

hohen Streuung. Es lässt sich so über die Form der Korrelation keine Aussage treffen. Man kann schlussfolgern, dass die Verteilungen von MIPAS-CH₄ zwar offenbar etwas von Biomasseverbrennungen abhängen, doch diese Abhängigkeit aufgrund des vergleichsweise geringen Anteils der Biomasseverbrennungen an den gesamten Quellen nur sehr schwach ausgeprägt und nur in manchen Fällen erkennbar ist. In den Fällen, bei denen sich keine Korrelation feststellen lässt, wird die Methan-Volumenmischungsverhältnis-Verteilung vermutlich eher durch andere Quellen bestimmt und der Zusammenhang zwischen Erhöhungen des Methanmischungsverhältnisses und Biomassebränden kann dadurch maskiert sein.

8. Untersuchungen der Zeitreihen

8.1. Motivation und Methode

Die MIPAS-ENVISAT-Spektren liegen mit Unterbrechungen von Juni 2002 bis April 2012 vor. Die daraus abgeleiteten Spurenstoffkonzentrationen bilden dementsprechend Zeitreihen über diesen Zeitraum. Um die physikalischen Zusammenhänge, die die Spurenstoffkonzentrationen bestimmen, besser zu verstehen und gegebenenfalls zu quantifizieren, bietet es sich an, theoretisch bekannte oder postulierte Phänomene in einem Modell zu beschreiben und deren freie Parameter als Variablen an die tatsächlich gemessenen Zeitreihen anzupassen.

Für diese Regression wurde die in von Clarmann et al. (2010) vorgestellte Methode angewandt. Dabei wird die Kostenfunktion χ^2 , das heißt die Summe der mit den Inversen der Kovarianzen \mathbf{S}_y gewichteten quadratischen Abweichungen zwischen Messung und Modell, minimiert.

$$\chi^2 = (\overrightarrow{vmr}_{mess} - \overrightarrow{vmr}_{mod})^T \mathbf{S}_y^{-1} (\overrightarrow{vmr}_{mess} - \overrightarrow{vmr}_{mod}) \quad (8.1)$$

Hier sind $\overrightarrow{vmr}_{mod}$ die Zeitreihen der modellierten und $\overrightarrow{vmr}_{mess}$ die der gemessenen Volumenmischungsverhältnisse im gewählten Höhen- und Breitenbereich. Hierbei sind die Größen Vektoren in der Zeit und nicht wie z. B. in Kap. 6 der Höhe. Die Diagonalen der Kovarianzmatrizen bestehen aus den Varianzen der Messungen. Weiter wird angenommen, dass Daten innerhalb gleicher zeitlich definierter Blöcke von Messungen zueinander korreliert sind, zu anderen Blöcken aber nicht. Dies führt dann auch außerhalb der Diagonalen zu Einträgen in der Kovarianzmatrix, die dadurch eine block-diagonale Form annimmt. Damit können unbekannte systematische Abweichungen (Bias) zwischen Teildatensätzen beschrieben werden.

Für die Messdaten wurden für alle Höhengitterpunkte Monatsmittel breitenabhängig in einem 10° Raster gebildet. Als Varianzen der Messungen werden die Standardfehler der Mittelwerte dieser Monatsmittel genutzt. Die oben erwähnten Blöcke mit jeweils untereinander korrelierten Messungen sind im Fall von MIPAS die beiden Messperioden, in denen MIPAS mit voller (FR, 2002-2004) bzw. reduzierter (RR, 2005-2012) spektraler Auflösung gemessen hat. Diese unterscheiden sich

in horizontaler und vertikaler Auflösung voneinander, was innerhalb einer Höhen-Breiten-Gitterzelle zu einem Bias führen kann. Durch die Korrelationen innerhalb der oben erwähnten Blöcke lässt man implizit einen Bias zwischen den Messperioden zu. Dieser Bias $Bias_j$ kann für jeden Block j nach der Anpassung der Fitvariablen folgendermaßen errechnet werden:

$$Bias_j = \frac{1}{\sum_i \sigma_i^2} \sum_i \frac{vmr_{mess_i} - vmr_{mod_i}}{\sigma_i^2} \quad (8.2)$$

Hierbei sind σ_i^2 die Varianzen der Datenpunkte. Der Index i läuft über alle Elemente des jeweiligen Blocks j . Ein alternativer, hier nicht gewählter Ansatz, wäre, die Bias-Werte als weitere freie mit entsprechender Nebenbedingung anzupassende Fit-Variablen zu behandeln. Damit würde die nachträgliche Biasbestimmung nach Gl. 8.2 entfallen. Da beide Methoden algebraisch äquivalent sind, wird im Folgenden der mit Gl. 8.2 abgeleitete Bias der Kürze wegen als „gefitteter Bias“ bezeichnet.

Da die Verteilungen der atmosphärischen Spurenstoffkonzentrationen im allgemeinen zu komplex sind, um sie mit den vergleichsweise einfachen Modellen mit verschiedenen Proxys, periodischen und linearen Funktionen perfekt abbilden zu können, fallen die Residuen zwischen Modell und Messung deutlich größer aus als das, was man von den Fehlern der Messungen selbst erwarten würde. Um diesen Modellfehler zu berücksichtigen, wird in einem iterativen Verfahren der Fehler solange erhöht und modifiziert, bis die Kostenfunktion χ^2 den Wert der Differenz zwischen der Anzahl der Datenpunkte und der Zahl der anzupassenden Parameter annimmt (Haenel et al., 2015). Dabei wird der Varianz durch den Modellfehler $S_{y,mod}$ auf die Varianz der Fehler der Messdaten $S_{y,mess}$ gleichermaßen (additiv) aufgeschlagen:

$$S_{y,gesamt} = S_{y,mess} + S_{y,mod} \quad (8.3)$$

Da die Modellfehler autokorreliert sind, ist $S_{y,mod}$ auch außerhalb der Diagonalen besetzt. Die Korrelationskoeffizienten von $S_{y,mod}$ werden aus der Analyse des Fit-Residuums bestimmt, und die Skalierung von $S_{y,mod}$ wie oben beschreiben aus der χ^2 -Statistik. Die Methode wird deshalb auch als Autokorrelationskorrektur bezeichnet.

Die Unsicherheiten der gefitteten Variablen werden über die Fehlerfortpflanzung aus den Unsicherheiten der gemessenen Daten ermittelt (von Clarmann et al., 2010). Dementsprechend sind die Fehler der Variablen nach der Autokorrelationskorrektur teilweise erheblich höher. Während $S_{y,mess}$ jedem Datenpunkt eine individuelle Varianz zuweist, sind die Varianzen in $S_{y,mod}$ für alle Datenpunkte gleich. Durch die Summenbildung in Gl. 8.3 ändern sich damit die Kontraste der Varianzen der einzelnen Datenpunkte und damit deren Gewichtungen im Fit.

Als Modell vmr_{mod} wurden ein linearer Anteil, mehrere periodische Funktionen sowie Proxy-Variablen für verschiedene physikalische Prozesse verwendet. Mit letz-

teren sind Größen gemeint, die die Zustände bei diesen physikalischen Prozessen näherungsweise beschreiben.

$$vmr_{mod}(t) = a + bt + \sum_n (c_n \sin \frac{2\pi t}{l_n} + d_n \cos \frac{2\pi t}{l_n}) + \sum_m e_m proxy_m(t) \quad (8.4)$$

Hier ist a der Ordinatenabschnitt, b die Steigung der Ausgleichsgeraden, n die Anzahl an gefitteten Perioden, l_n die entsprechenden Periodenlängen, c_n und d_n die Koeffizienten für die Sinus- und Cosinusanteile der periodischen, m die Anzahl der gefitteten Proxys, $proxy_m(t)$ die Proxys selbst und e_m die Koeffizienten für die jeweiligen Proxys. Das Fitten der Sinus- und Cosinusanteile erlaubt die Beschreibung eines phasenverschobenen periodischen Signals ohne die Methode auf nichtlineare Anteile erweitern zu müssen. Dabei wird das Überlagerungstheorem ausgenutzt:

$$A_1 \sin(\omega t + \varphi_1) + A_2 \sin(\omega t + \varphi_2) = A_3 \sin(\omega t + \varphi_3) \quad (8.5)$$

Aus den gefitteten Koeffizienten c_n und d_n lassen sich also die Amplituden und die Phasenverschiebungen der jeweiligen periodischen Funktionen errechnen. Häufig wird $\varphi_1 = 0$ und $\varphi_2 = \frac{\pi}{2}$ gewählt, so das sich Gl. 8.5 als Überlagerung eines Sinus- und Cosinusters ohne weitere Phasenverschiebungen schreiben lässt.

Gilt das Überlagerungstheorem auch für die Proxyvariablen (etwa weil sie näherungsweise sinusförmig verlaufen), dann kann auch hier über das Fitten von zwei phasenverschobenen Anteilen ein beliebig phasenverschobenes Signal in den Daten bestimmt werden. Diese phasenverschobenen Anteile müssen dafür linear unabhängig voneinander sein ($\varphi_1 \neq \varphi_2$ in Gl. 8.5). Optimal wäre aus numerischer Sicht die Orthogonalität. Sie ist aber mitnichten dafür notwendig, wie man leicht in Gl. 8.5 erkennen kann. Die Amplitude leitet sich dann aus dem Betrag des überlagerten Signals ab, die Phasenverschiebung aus dem normierten Skalarprodukt zwischen dem überlagerten und dem unverschobenen Proxy.

8.2. Bias zwischen der FR- und RR-Periode

Grundsätzlich ist zu beachten, dass beim Fit eines Bias zwischen den MIPAS-Perioden auch der Fit des Trends beeinflusst werden kann. Das liegt daran, dass ein positiver gefitteter Trend durch einen negativen gefitteten Bias der FR-Periode bedingt kompensiert werden kann und umgekehrt. Vermutlich trägt die Datenlücke zwischen April und Dezember 2004 in der MIPAS Zeitreihe dazu bei, dass es für den Fit schwierig ist, zwischen dem Bias und dem Trend zu unterscheiden. Dies konnte anhand mehrerer verschiedener Sensitivitätsrechnungen nachgewiesen werden. So bekommt man etwa für CH_4 in 65 - 73 km, ohne den Bias zwischen den Messperioden

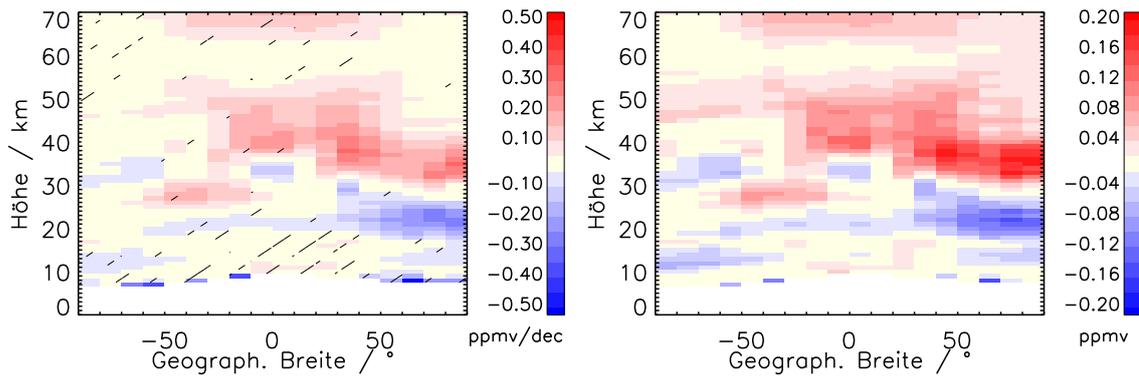


Abbildung 8.1.: Links: Differenz zwischen dem Fit des dekadischen Trends mit angepasstem Bias zwischen den Messperioden minus den dekadischen Trend berechnet ohne den Bias zwischen den Messperioden in ppmv dec^{-1} . Rechts: Berechneter Bias zwischen den Messperioden in ppmv . Jeweils für das Volumenmischungsverhältnis von CH_4 als Funktion der geographischen Breite und Höhe.

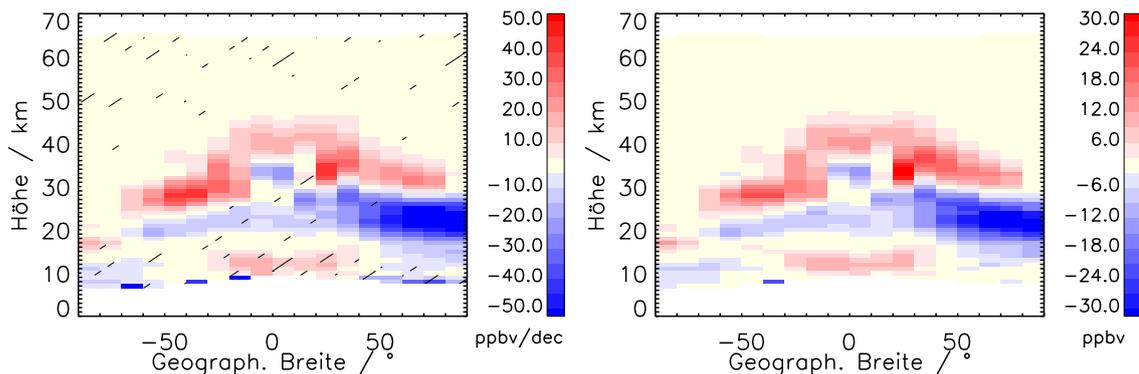


Abbildung 8.2.: Wie Abb. 8.1, jedoch für N_2O in ppbv dec^{-1} .

zu fitten, einen negativen Trend, während man für den Fit mit dem Bias dann einen positiven Bias der FR-Periode und keinen nennenswerten Trend erhält. Oberhalb von 40 km finden sich erhebliche Unterschiede, je nachdem, ob man einen Bias zwischen den Messperioden zulässt oder nicht. In Abb. 8.1 sind links die Differenzen des gefitteten Trends für CH_4 mit angepasstem Bias zwischen den Messperioden minus den Trend, den man ohne angepassten Bias erhält, gezeigt. In Abb. 8.1 (rechts) ist der gefittete Bias zwischen den Messperioden selbst dargestellt. Die beiden Größen sind nahezu perfekt korreliert. Dasselbe gilt auch für N_2O (Abb. 8.2). Das wirft die Frage auf, wie man entscheidet, ob der Fit des Bias zwischen den Perioden Sinn ergibt.

Aus den Vergleichen mit anderen Messinstrumenten lassen sich indirekt auch Aus-

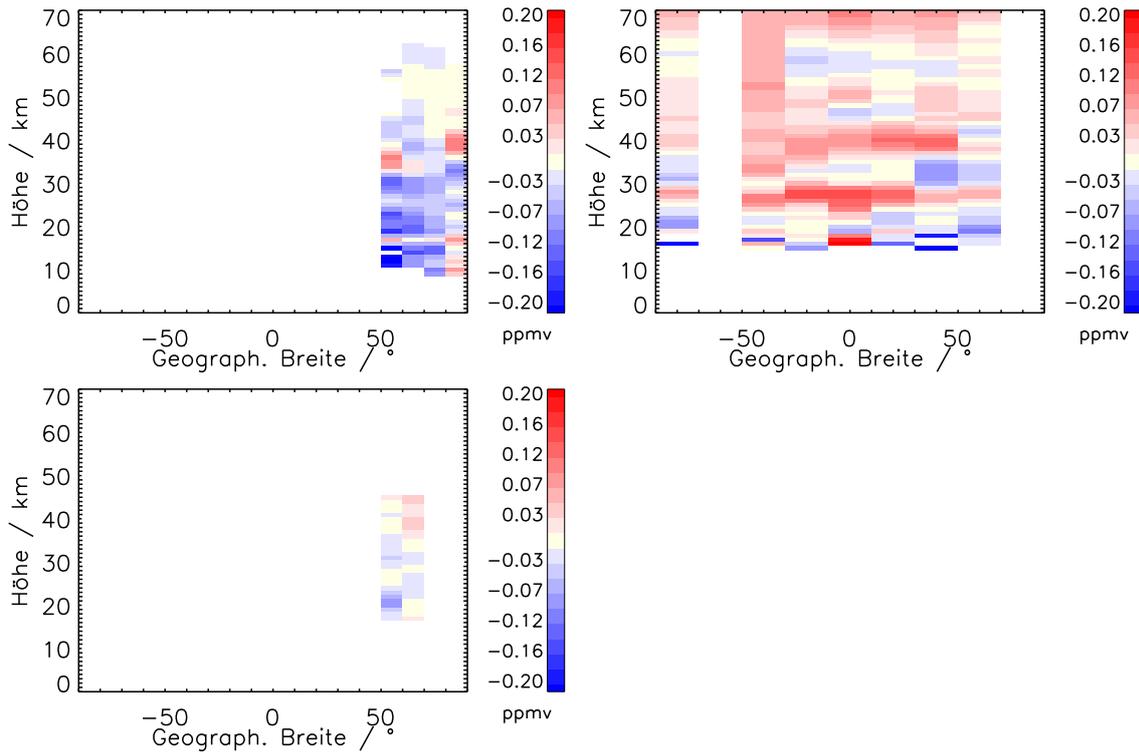


Abbildung 8.3.: Links oben: Differenz aus den Differenzen zwischen MIPAS und ACE-FTS für die FR-Periode minus der entsprechenden Differenz für die RR-Periode. Rechts oben: Differenz aus den Differenzen zwischen MIPAS und HALOE für die FR-Periode minus der entsprechenden Differenz für die RR-Periode. Links unten: Differenz aus den Differenzen zwischen MIPAS und SCIAMACHY für die FR-Periode minus der entsprechenden Differenz für die RR-Periode. Jeweils für CH_4 als Funktion der geographischen Breite und Höhe in ppmv.

sagen über die Unterschiede zwischen den Messperioden treffen. Um beurteilen zu können, wie plausibel der ermittelte Bias zwischen den Perioden ist, wurden die mittleren Differenzen zwischen Profilen von MIPAS und einem Referenzinstrument separat für die beiden Messperioden ermittelt und dann die Differenz zwischen diesen Differenzen bestimmt (Gl. 8.6).

$$\text{Bias} = \overline{vmr_{MIPAS} - vmr_{ref_{FR}}} - \overline{vmr_{MIPAS} - vmr_{ref_{RR}}} \quad (8.6)$$

Da sich die atmosphärische Variabilität aus den Differenzen herausmittelt, bekommt man auf diese Weise den Bias zwischen den Messperioden. Dies ist für CH_4 in Abb. 8.3 für die Referenzinstrumente ACE-FTS, HALOE und SCIAMACHY in Abhängigkeit von der geographischen Breite und der Höhe dargestellt. Die Abdeckung

ist eher mangelhaft. Die Kollokationen mit ACE-FTS liegen alle nördlich von 50°N, insgesamt sind es aber nur 253 Profile in FR. HALOE bietet zwar eine brauchbare Abdeckung im Bezug auf die geographische Breite, aber insgesamt lediglich 157 Profile in RR. Dementsprechend unsicher sind die einzelnen Werte für die Zellen, weshalb hier die Auflösung der Abbildungen auf 20° reduziert wurde. Bei SCIAMACHY ist die Datenlage am besten, da selbst in der FR-Periode noch 1232 Kollokationen zu finden sind. Allerdings befinden sich diese Kollokationen nur in einem begrenzten Breitenbereich in der nördlichen Hemisphäre zwischen 50°N und 70°N. Außerdem ist die vertikale Ausdehnung der Profile geringer als bei den anderen Referenzinstrumenten.

Vergleicht man mit dem gefitteten Bias zwischen den Messperioden, so kann man einige Bereiche, in denen Gemeinsamkeiten bestehen, identifizieren. Grundsätzlich umfassen der gefittete Bias und die aus den beschriebenen Vergleichen errechneten Differenzen zwischen den Messperioden einen ähnlichen Wertebereich von $\pm 0,2$ ppmv. Um 20 km gibt es beim HALOE-Vergleich überwiegend negative Differenzen, so auch beim gefitteten Bias zwischen den Perioden. Zwischen 25 und 30 km sind die Differenzen aus dem HALOE-Vergleich über alle Breiten positiv. Dies ist beim gefitteten Bias nur im Bereich zwischen 60°S und etwa 10°S zu beobachten. Ab 30°N ist der Bias aus dem Fit sogar negativ. Sowohl in der Differenz aus dem HALOE-Vergleich, als auch dem gefitteten Bias finden sich überwiegend positive Werte um 40 km. Allerdings sind sowohl die räumliche Ausdehnung als auch die Amplitude bei den gefitteten Werten größer. Der Bias aus dem Vergleich zu ACE-FTS ist bis etwa 32 km negativ. Das passt zum gefitteten Bias unter ca. 28 km (ab 60°N). Oberhalb davon wird der gefittete Bias deutlich größer, ab ca. 30 km ist er positiv. Dies ist beim ACE-FTS-Vergleich kaum zu beobachten. Der Bias zwischen den Messperioden aus dem Vergleich von SCIAMACHY ist im Bereich um 20 km ebenfalls überwiegend negativ. Die positiven Bereiche über 30 km im gefitteten Bias sind aber nicht zu beobachten.

Der aus den Referenzvergleichen berechnete Bias zwischen den Perioden für N₂O ist in Abb. 8.4 dargestellt. Der Vergleich aus den ACE-FTS-Vergleichen deckt nur Bereiche nördlich von 60°N ab, während der Vergleich aus den Odin-SMR-Profilen eine komplette Abdeckung über die geographische Breite liefert. Da es für Aura-MLS keine Daten während der FR-Periode gibt, konnte hier kein Bias ermittelt werden. In einem relativ dünnen Band um 15 km finden sich in dem Odin-SMR-Vergleich recht hohe positive Werte für den Bias. Der gefitteten Bias zeigt solche Werte nicht. Auffällig ist, dass nur der Unterrand der Profile betroffen ist. Bei ACE-FTS ist dies nicht zu erkennen. Um 20 km erhält man einen negativen Bias, der fast konstant über die Breite ist. Negative Werte finden sich auch im gefitteten Bias, jedoch nimmt dort sowohl der Betrag als auch die räumliche Ausdehnung nach Norden hin zu. Oberhalb

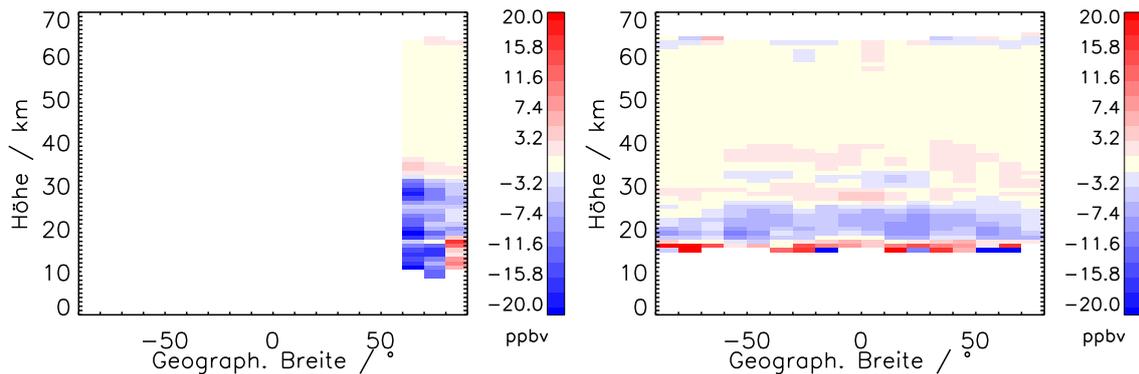


Abbildung 8.4.: Links: Differenz aus den Differenzen zwischen MIPAS und ACE-FTS für die FR-Periode minus der entsprechenden Differenz für die RR-Periode. Rechts: Differenz aus den Differenzen zwischen MIPAS und Odin-SMR für die FR-Periode minus der entsprechenden Differenz für die RR-Periode. Jeweils für N_2O als Funktion der geographischen Breite und Höhe in ppbv.

von 25 km wird der positive Bias aus dem Fit nicht gefunden. Der Bias, der sich aus dem ACE-FTS-Vergleich ergibt, ist überwiegend positiv und passt damit vor allem unter 28 km zu den gefitteten Werten. Oberhalb davon ist der gefittete Bias eher positiv.

Auch wenn sich aus den Vergleichen Widersprüche auftun, erscheint es dennoch als hilfreich, im Fit den Bias mit zu bestimmen. Denn die Vergleiche aus den Differenzen zu den Referenzinstrumenten zeigen zumindest, dass es in einigen Höhen einen Bias in den gefitteten Größenordnungen geben kann. Die Diskrepanzen können einerseits durch Artefakte im Trendfit bezüglich der Wechselwirkung zwischen Trend und Bias entstehen. Aber auch der Vergleich mithilfe der Referenzinstrumente hat Unsicherheiten: So können etwa Instabilitäten der Referenzinstrumente zu einer Verfälschung führen. Aber auch eine generelle Instabilität von MIPAS, die eher kontinuierliche Form hat (Instrumentendrift), kann die Abschätzung für den Bias zwischen den Perioden verfälschen. Bei der Untersuchung des Trends muss aber darauf geachtet werden, dass durch die Wechselwirkungen zwischen Trend und Bias beim Fit Unsicherheiten im Fit des Bias auch Unsicherheiten im Trend bedingen.

Es wurde beim Fit der Bias nur für eine der beiden Messperioden zugelassen. Berechnet man den Fit mit Bias zwischen den Perioden auch mit der Autokorrelationskorrektur, so bekommt die Messperiode, bei der der Bias zugelassen wird, ein niedrigeres Gewicht als dort, wo man die Unsicherheit des Bias als 0 spezifiziert. Diese Differenz wurde in einigen Beispielen untersucht und liegt in der Größenordnung von etwa 5 %. Sie ist somit klein genug, dass die unterschiedlichen Gewichte

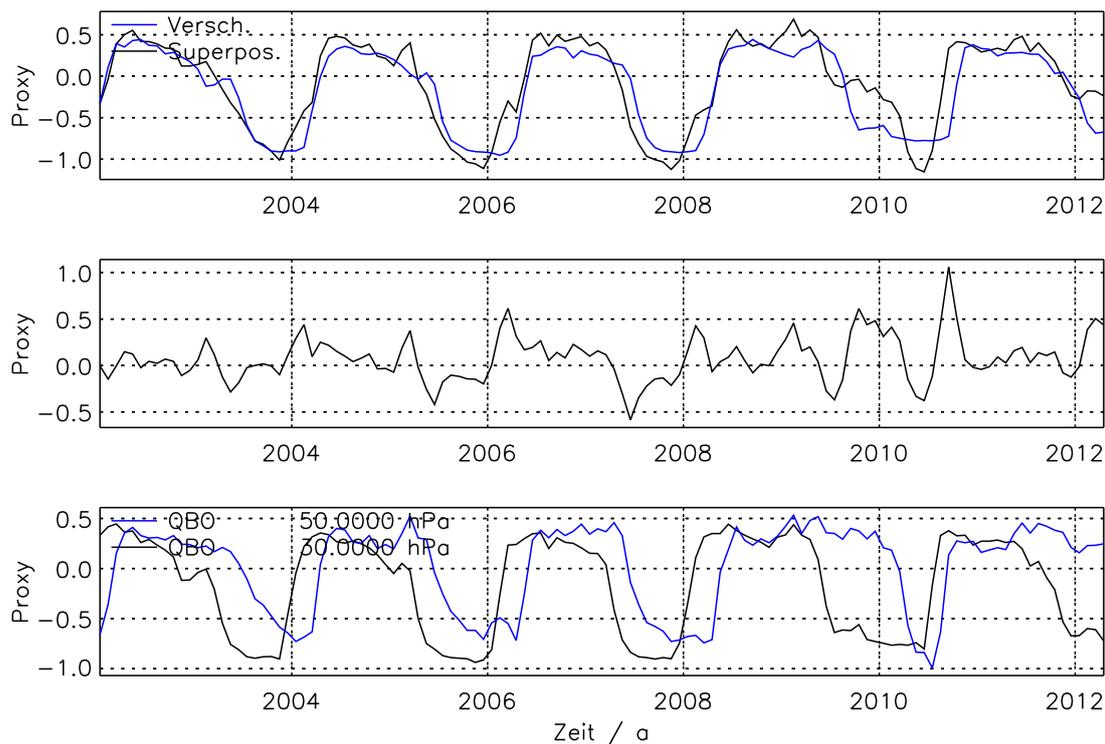


Abbildung 8.5.: QBO-Überlagerungsprinzip. Oben: um 2,8 Monate verschobene QBO-Proxy (Singapur Winde in 30 hPa; blau), durch Überlagerung der Proxys in 30 hPa und 50 hPa erzielte Verschiebung um den selben Winkel (schwarz). Mitte: Residuum durch Überlagerung erzielte Kurve minus verschobene Kurve. Unten: QBO-Proxy in 30 hPa (schwarz) und 50 hPa (blau).

keine erheblichen Verfälschungen der gefitteten Variablen erzeugen sollten.

8.3. Quasi-Zweijährige Oszillation

8.3.1. Behandlung im Trendprogramm

Als Proxy für die quasi-zweijährige Oszillation (QBO) werden die Singapur Winde in 30 und 50 hPa verwendet (Kyrölä et al., 2010; Stiller et al., 2012). Sie eignen sich dafür, weil für sie näherungsweise das Überlagerungstheorem (Gl. 8.5) gilt. Das heißt, mit diesen beiden Termen lassen sich mittels eines linearen Fits die Amplitude und Phase einer beliebig verschobenen QBO-Signatur in den Messdaten errechnen. Dies ist in Abb. 8.5 als Beispiel für eine Verschiebung von 2,8 Monate dargestellt. In der oberen Darstellung sind einmal eine verschobene 30 hPa-Proxyzeitreihe und

eine, die durch Überlagerung der 30 hPa und 50 hPa-Proxys entstanden ist, dargestellt. Im großen und ganzen sind die beiden Kurven recht ähnlich, man kann also annehmen, das durch die Superposition der beiden Proxys näherungsweise ein verschobenes QBO-Signal in den Daten beschrieben wird.

Der Winkel zwischen den beiden Proxy-Zeitreihen in 30 hPa und 50 hPa beträgt in dem zu fittenden Zeitraum etwa 73° , immer davon abhängig wie viele und welche Datenpunkte genau vorliegen. Zwecks Interpretation wurden die errechneten Koeffizienten in Amplitude und Phase umgerechnet. Die Phase wird als zeitliche Verschiebung in Monaten angegeben. Bei der Berechnung wurde eine Periode der QBO von 27 Monaten angenommen.

Für manche Größen lassen sich beim Fit sowohl die QBO als auch eine 24-monatige Periode anfitten (e.g. Stiller et al., 2012; Haenel et al., 2015). Dies ist für CH_4 und N_2O grundsätzlich zwar möglich, jedoch sind die abgeleiteten Fitvariablen dann stark räumlich korreliert, was darauf schließen lässt, das die beiden angefitteten Zeitreihen linear abhängig sind. Aus diesem Grund wird hier nur eine der beiden Variablen berechnet. Es bietet sich dafür die QBO an, da hier ein bekannter physikalischer Zusammenhang besteht. Daher wird auf die Berechnung der 24-monatigen Periode verzichtet.

8.3.2. Ergebnisse

In Abb. 8.6 (links) sind die aus den CH_4 -Zeitreihen berechneten Amplituden der QBO dargestellt. Die größten Einfluss ist (wie erwartet) in der Stratosphäre zu verzeichnen. Meist beträgt die Amplitude etwas 0,1 ppmv und bewegt sich damit im Bereich von 10 % der Gaskonzentration. Die höchsten Werte lassen sich in etwa 40 km um den Äquator finden, die Maxima betragen etwa 0,2 ppmv.

Haenel et al. (2015) ermittelten für das mittlere Luftalter (die Zeit, die vergangen ist, seit ein Luftpaket die bodennahe Luftschicht verlassen hat) ebenfalls Koeffizienten für die QBO. Auf den ersten Blick unterscheiden sich die Muster dieser QBO-Amplituden deutlich von den hier für CH_4 bestimmten Werten. Dies liegt vor allem an dem sehr hohen QBO-Einfluss im Bereich der Polargebiete zwischen 25 und 40 km, der für CH_4 nicht feststellbar ist. Ansonsten finden sich ähnliche Muster. Die Diskrepanzen an den Polen sind etwas überraschend, da die Lebensdauer von CH_4 gegenüber der QBO lang ist. Die Aufprägung der QBO könnte etwa durch einen direkten Einfluss der QBO auf den Transport (also das über den Polen vorherrschende Absinken entweder verstärken oder abschwächen) verursacht werden. Weil aber das CH_4 -Volumenmischungsverhältnis in der Mesosphäre deutlich geringer ist, müsste ein QBO-Signal über den Transport dann auch im CH_4 -Volumen-

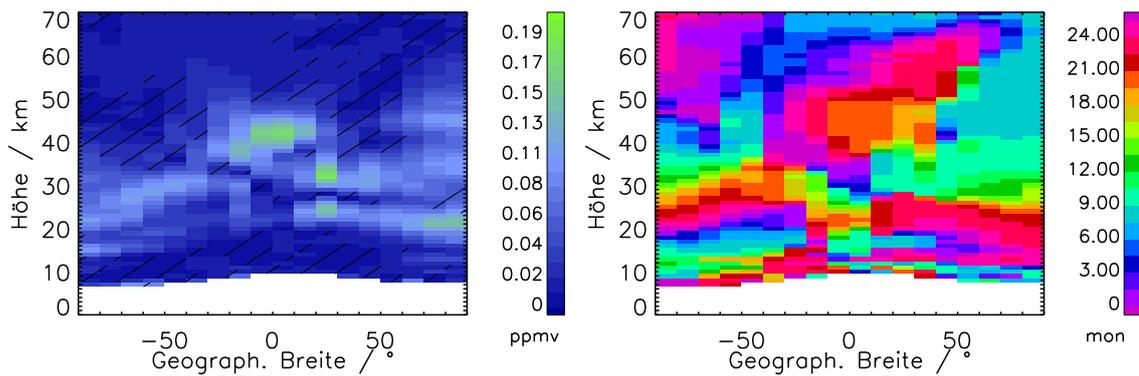


Abbildung 8.6.: Links: gefittete QBO-Amplitude für CH_4 in Abhängigkeit von der Höhe und der geographischen Breite in ppmv. Rechts: gefittete QBO-Phase in Monaten für CH_4 in Abhängigkeit von der Höhe und der geographischen Breite.

mischungsverhältnis zu erkennen sein. Wahrscheinlich spielt die von (Haenel et al., 2015) angesprochene Problematik bei der Bestimmung des Luftalters aus dem SF_6 -Volumenmischungsverhältnis von mesosphärischer Luft hier eine Rolle, wobei der Zusammenhang mit der QBO unklar ist.

Die rechte Darstellung von Abb. 8.6 zeigt die ermittelten Phasenverschiebungen. Grundsätzlich ist es ermutigend, dass klare Strukturen erkennbar sind: es finden sich verschiedene Bereiche, deren Phasen sich ähneln, die meisten Übergänge sind allmählich. Dies kann man als Hinweis auf die Robustheit der Fits aber auch auf die Sinnhaftigkeit der Methode der Phasenbestimmung aus dem Fitten von zwei Koeffizienten an die beiden Singapur Winde werten. Die Phasen wiederholen sich etwa alle 20 km. Dies liegt daran, dass die QBO nicht ein am Boden aufgeprägtes Signal ist, das dann mit der Luft transportiert wird. Vielmehr entsteht es lokal in der Stratosphäre durch Wellen und bereitet sich auch über wellenartige Prozesse aus.

Die Ergebnisse für N_2O sind in Abb. 8.7 gezeigt. Sowohl die Phasen als auch die Muster in den Amplituden sind den entsprechenden Werten für CH_4 sehr ähnlich. Dies liegt daran, dass die QBO ein rein dynamischer Prozess ist, dessen Einfluss auf die Verteilung beider Gase gleich ist, weil diese einen ähnlichen (recht einfachen) Profilverlauf zeigen. Unterschiede in der Phase finden sich im Bereich oberhalb von 40 km in den polaren Gebieten sowie oberhalb von 50 km. Dort sind die N_2O -Volumenmischungsverhältnisse so niedrig, dass die Messungen mit solchen Unsicherheiten behaftet sind, dass die Ergebnisse nicht mehr sinnvoll sind. Man erkennt das leicht an den häufig abrupten Phasenwechseln.

Insgesamt ist die Bestimmung der QBO-Amplituden und Phasenverschiebungen

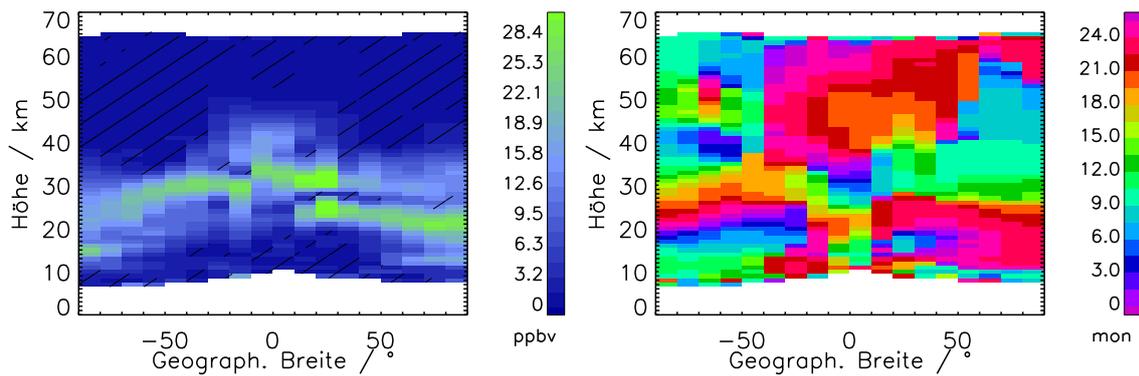


Abbildung 8.7.: QBO-Amplituden (links, in ppbv) und Phasen (rechts, in Monaten) für N_2O . Details wie in Abb. 8.6.

gut gelungen. Es finden sich deutliche Einflüsse in den CH_4 und N_2O -Volumenmischungsverhältnissen in der Stratosphäre. Die Amplituden betragen dabei bis zu 10 %. Die Ergebnisse für CH_4 und N_2O sind überwiegend konsistent zueinander und zu denen des Luftalters.

8.4. El-Niño-Southern-Oscillation

8.4.1. Behandlung im Trendprogramm

Bereits in mehreren Arbeiten wurde der ENSO-Proxy an MIPAS-Zeitreihen angefitet. Dabei dient der Multivariate ENSO Index (MEI, Wolter und Timlin (2011)) als Proxy. Allerdings konnte bisher lediglich ein unverschobener Proxy berücksichtigt werden. Das heißt, lediglich ein instantaner Zusammenhang zwischen den von MIPAS gemessenen Regionen und dem Index konnte in den Analysen berücksichtigt werden. Der Index selbst setzt sich aus am Boden gemessenen Temperatur- und Windfeldern, Meerestemperaturen, Temperaturfeldern über dem Meer und der Bewölkung zusammen. Da aber ein instantaner Zusammenhang zwischen diesen überwiegend bodennahen Größen und den Spurenstoffkonzentrationen in der oberen Troposphäre sowie der Stratosphäre bei dem dynamisch bedingten System ENSO nicht unbedingt gegeben sein muss, wäre es erstrebenswert, eine zeitliche Verschiebung des Index beim Fit mit zu berücksichtigen.

Zunächst wurde geprüft, ob man, ähnlich wie bei der QBO, eine Zeitreihe finden kann, für die das Überlagerungsprinzip gilt. Dazu wurden der ursprüngliche Proxy zunächst verschoben, um eine zweite Proxyzeitreihe zu erhalten. Dann wurde in einem weiteren Schritt geprüft, inwiefern sich eine weitere verschobene Proxyzeitreihe

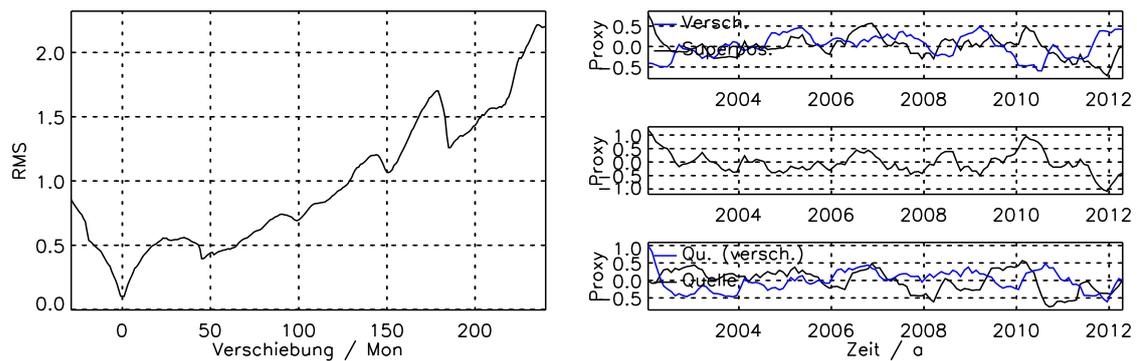


Abbildung 8.8.: Links: RMS zwischen direkt um 2,8 Monate verschobener MEI-Zeitreihe und durch Überlagerung aus unverschobener und verschobener Proxyzeitreihe erhaltener Zeitreihe. Für verschiedene Verschiebungen der zweiten Proxyzeitreihe. Rechts: ENSO-Überlagerungsprinzip. Oben: um 2,8 Monate verschobene MEI-Proxy (blau) und durch Überlagerung des ursprünglichen Proxys und der um 45 Monate verschobenen Zeitreihe erzielte Verschiebung um den selben Winkel (schwarz). Mitte: Residuum durch Überlagerung erzielte Kurve minus verschobene Kurve. Unten: MEI-Proxy (schwarz) und um 45 Monate verschobener MEI-Proxy (blau).

als Überlagerung des ursprünglichen Proxys und der zweiten Proxyzeitreihe darstellen lässt. Es wurde das RMS der Differenz zwischen der überlagerten und der verschobenen Zeitreihe gebildet.

Die Richtung der Verschiebung ist hier und im Folgenden so definiert, dass bei einer positiven Verschiebung des Proxys die gemessenen Werte den Proxywerten aus der Vergangenheit zugeordnet sind. Dementsprechend ordnet eine negative Proxyverschiebung gemessenen Daten einen späteren Proxywert zu.

Das RMS zwischen den Zeitreihen ist als Funktion der Verschiebung der zweiten Proxyzeitreihe in Abb. 8.8 (links) dargestellt. Um Null herum ist das RMS am kleinsten. Das liegt aber daran, dass sich mit sehr kleinen Verschiebungen der zweiten Proxyreihe auch nur sehr kleine Verschiebungen generell darstellen lassen. Diese unterscheiden sich dann kaum voneinander. Das nächste Minimum liegt bei einer Verschiebung von 45 Monaten in die Vergangenheit. Die Überlagerung aus dem Proxy und seiner Verschiebung um 45 Monate ist in Abb. 8.8 (rechts) gezeigt. Die durch Überlagerung erhaltene Kurve stimmt an vielen Stellen nicht mit der lediglich verschobenen Kurve überein. Daher muss der Schluss gezogen werden, dass das Überlagerungsprinzip für die ENSO-Zeitreihe für den Zeitraum, in dem MIPAS gemessen hat, nicht gilt und auch keine adäquate Näherung darstellt.

Um dennoch ein verschobenes ENSO-Signal in den MIPAS-Zeitreihen bestimmen zu können, wurden verschiedene Fits mit verschiedenen verschobenen MEI-Zeitreihen berechnet. Um beurteilen zu können, welche Verschiebung optimal ist, wurde das χ^2 des Fits in Abhängigkeit von der ENSO-Verschiebung betrachtet. In Abb. 8.9 ist die Differenz zwischen dem χ^2 des Fits mit einer bestimmten Verschiebung und dem χ^2 des unverschobenen Fits in Abhängigkeit von der Verschiebung und der Höhe für verschiedene Breiten dargestellt. Dabei fällt auf, dass es keineswegs eine für alle Breiten- und Höhenzellen optimale Verschiebung gibt. Vielmehr sind Bereiche auszumachen, in denen ähnliche Verschiebungen ähnliche Effekte auf das χ^2 haben. Die Auswahl der besten Verschiebung ist nicht trivial. Ein global für alle Breiten und Höhen bestimmter Wert würde zu einer Vernachlässigung der Strukturen in den Zellen führen. Auch wären dann in einigen Zellen Verschlechterungen zu erwarten. Benutzt man für jeden Gitterpunkt die Verschiebung mit dem absolut geringsten χ^2 , dann erhält man zwar Verbesserungen in allen Zellen. Jedoch nimmt man damit in Kauf, dass räumlich benachbarten Zellen unter Umständen komplett unterschiedliche Verschiebungen zugeordnet werden. Das ist einerseits wegen der Korrelation zwischen vertikal benachbarten Messpunkten (die tatsächliche Auflösung der Profile ist ja geringer als das vertikale Gitter) nicht sinnvoll. Andererseits erscheint es physikalisch auch nicht plausibel, denn die in Abb. 8.9 erkennbaren Strukturen verschwinden dann.

Daher wurde ein Verfahren angewendet, bei dem im Raum, der von der Höhe und der möglichen Verschiebung aufgespannt wird, ein mehr oder weniger zusammenhängendes Profil der Verschiebung ausgewählt wird. Dabei wird in einem beliebigen Startpunkt begonnen und von dort nach oben und unten gehend jeweils der nächste Profilverpunkt ausgewählt, indem die Verschiebung gewählt wird, die das geringste χ^2 aufweist. Die Schrittweite in der Verschiebung zwischen benachbarten Höhen wird auf drei Monate begrenzt. Dieses Verfahren wird auf verschiedene Startpunkte angewandt, so dass man verschiedene Pfade durch den Höhen-Verschiebungsraum erhält. Unter diesen Pfaden wird dann derjenige ausgewählt, dessen mittleres χ^2 am geringsten ist. Die verschiedenen Startpunkte werden bestimmt, indem zuerst die Höhe ermittelt wird, in der die größten Differenzen im χ^2 auftreten, und dann in dieser Höhe alle lokalen Minima des χ^2 in Abhängigkeit von der Verschiebung bestimmt werden. Die so optimierten Pfade sind in Abb. 8.9 als schwarz durchgezogene Profile dargestellt. Zur Illustration werden auch die Profile mit dem zweitbeziehungsweise drittgeringsten Mittel der χ^2 -Differenzen gezeigt.

Es wurde auch versucht, pro Höhen-Breitenzelle jeweils drei verschieden verschobene Zeitreihen zu fitten. Damit sollten eventuell überlagerte ENSO-Signale dargestellt werden. Jedoch ist die Verbesserung im χ^2 etwas geringer als beim Anpassen von lediglich einer ENSO-Proxyzeitreihe. Möglicherweise gibt es diese überlagerten

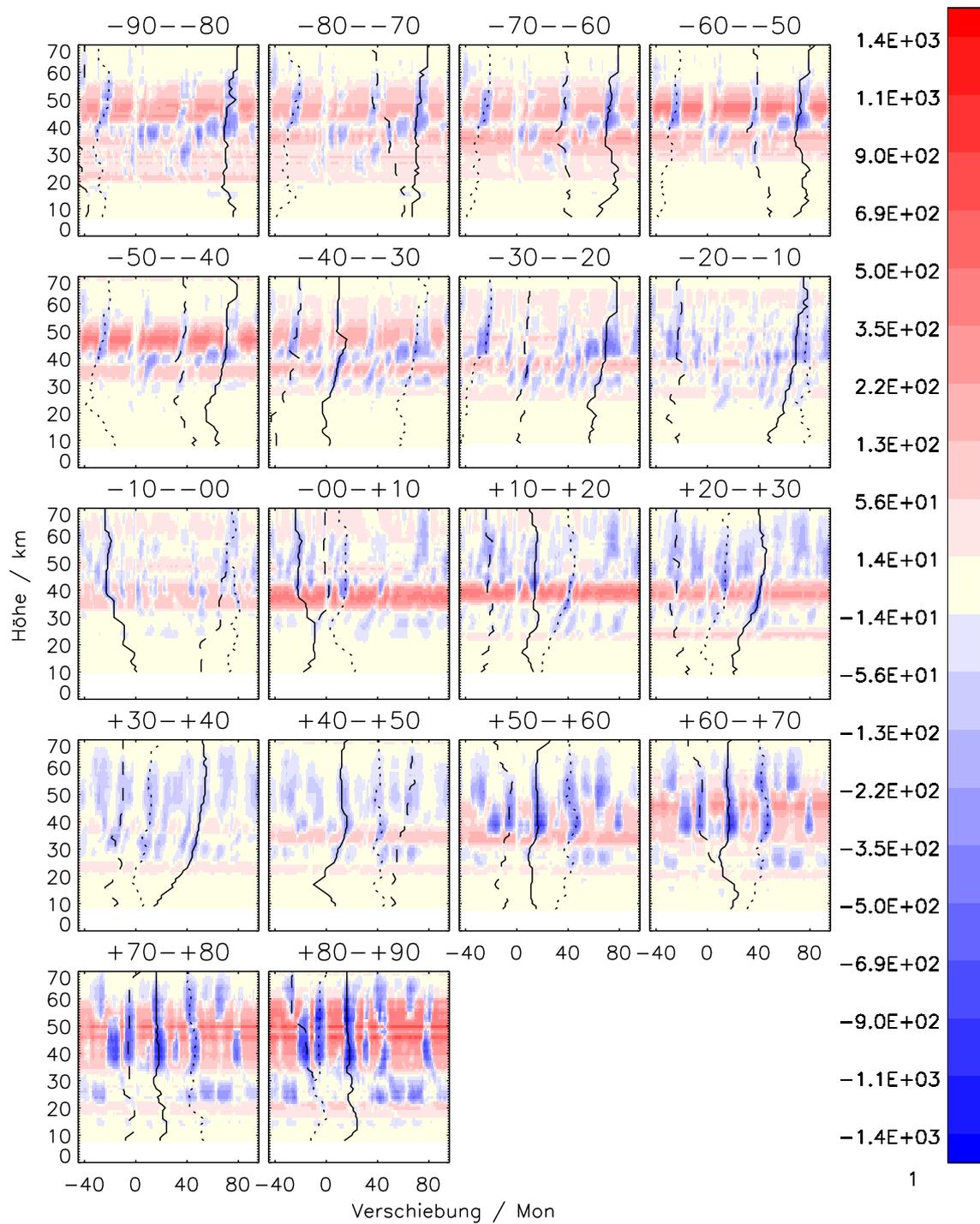


Abbildung 8.9.: Differenzen zwischen dem χ^2 der CH_4 -Fits mit verschobener MEI-Zeitreihe zu unverschobener. In Abhängigkeit von der Verschiebung und der Höhe. Jeweils für die verschiedenen Breitenzellen. Die schwarz durchgezogenen Kurven geben die Pfade mit dem geringsten χ^2 an, die gepunkteten Kurven die Pfade mit dem zweitgeringsten, die gestrichelten die mit dem drittgeringsten χ^2 an.

Signale nicht, vermutlich ist aber einfach die Datenlage nicht ausreichend, um noch eine Verbesserung des Fits erzielen zu können. Im folgenden wird daher auf die Analyse des Fits mit mehreren verschobenen Proxys verzichtet.

Um Folgefehler in anderen Größen durch die Auswahl der verschobenen Zeitreihe zu vermeiden, wurden die hier dargestellten optimal verschobenen MEI Zeitreihen nur für die Diskussion der ENSO-Zeitreihen selbst verwendet. Alle anderen diskutierten Größen werden mit einer unverschobenen MEI-Zeitreihe bestimmt. Die erhält die Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Höhen-Breitenzellen.

8.4.2. Interpretation der Ergebnisse

In Abb. 8.10 ist der gefittete ENSO-Koeffizient selbst in Abhängigkeit von der Verschiebung dargestellt. An vielen Stellen sind regelmäßige Muster mit wechselndem Vorzeichen in Abhängigkeit von der Verschiebung zu erkennen. Dies zeigt, dass sich trotz des eher unregelmäßigen Charakters der Proxyzeitreihe eine Periodizität aus den Daten ableiten lässt.

Geht man davon aus, dass benachbarte Punkte im Höhen-Verschiebungsraum mit ähnlichem ermittelten ENSO-Koeffizienten dies aus ähnlichen physikalischen Gründen tun, dann kann man anhand der Krümmungen der Strukturen sehen, in welche Richtung sich die Information über ENSO fortpflanzt. Zwischen 50°S und 50°N finden sich überwiegend Strukturen mit kleineren Verschiebungen in geringeren Höhen und größeren Verschiebungen in größeren Höhen. Die Information wird also von unten nach oben transportiert. Eine Hypothese ist, dass durch die ENSO Wellen gesteuert werden, die sich vertikal von unten nach oben ausbreiten, dabei die Luft anheben oder absenken und dadurch lokal für erhöhte oder verringerte CH₄ und N₂O Volumenmischungsverhältnisse sorgen. Eine andere Erklärung ist, dass der Eintrag troposphärischer Luft in die Stratosphäre vom ENSO abhängt, entweder in seiner absoluten Ausprägung oder aber in seiner zeitlichen und räumlichen Verteilung. Dann breitet sich das ENSO-Signal mit der aufsteigenden Luft in der Stratosphäre allmählich nach oben aus.

Ab 60°N finden sich jedoch Strukturen, bei denen die Richtung umgekehrt ist. In niedrigen Höhen finden sich größere Verschiebungen, weiter oben sind die Verschiebungen geringer. Also wandert das ENSO-Signal von oben nach unten. Eine mögliche Erklärung ist, dass das ENSO-Signal in Form des bodennahen MEI selbst durch Wellen, die sich in der nördlichen Polarregionen von oben nach unten ausbreiten, beeinflusst wird. Andererseits könnten sich die Signale auch mit dem Transport ausbreiten, weil letzterer in den Polargebieten ja durch das Absinken während des

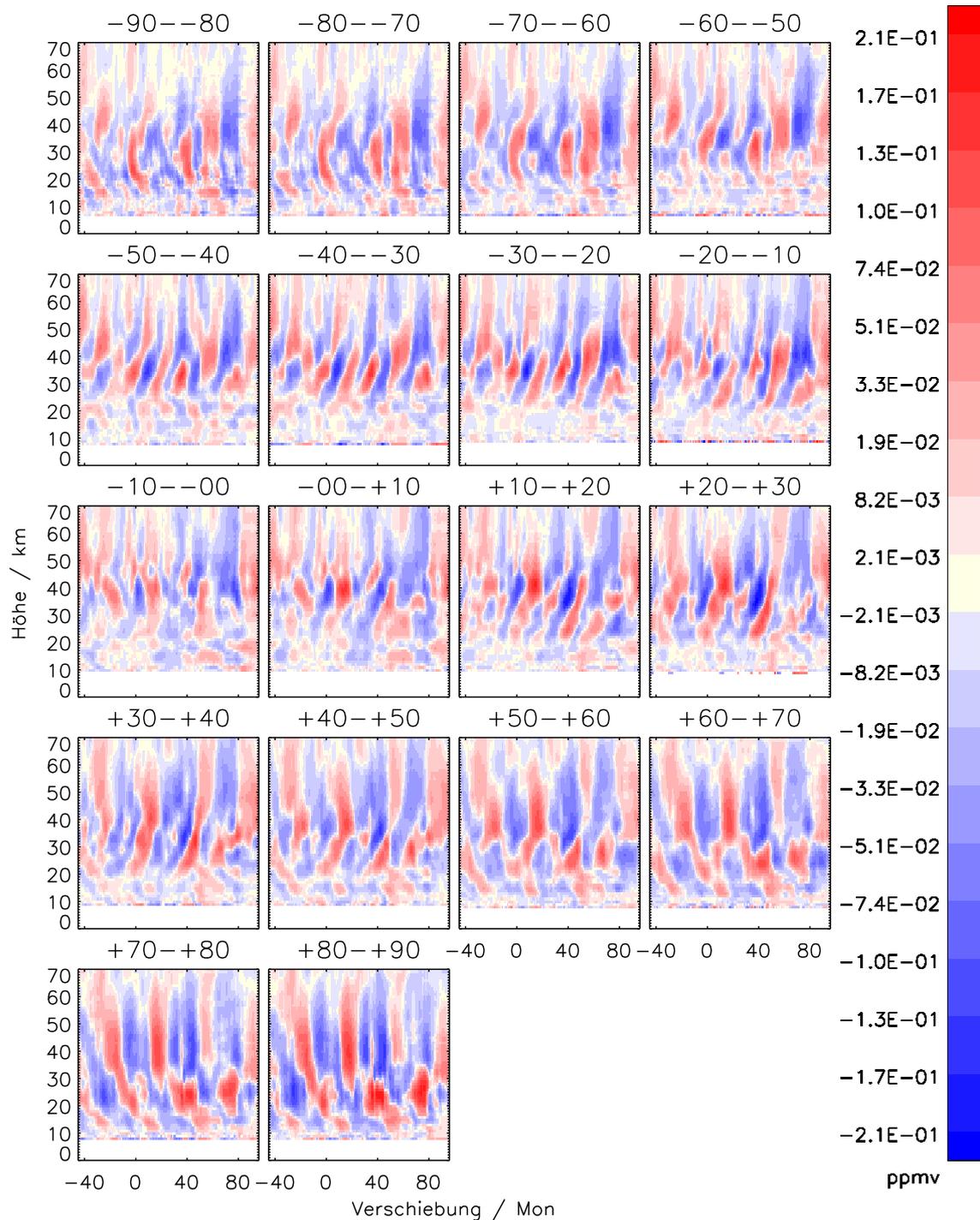


Abbildung 8.10.: Berechneten ENSO-Koeffizienten der Fits von CH₄ mit verschobener MEI Zeitreihe zu unverschobener in ppmv. In Abhängigkeit von der Verschiebung und der Höhe. Jeweils für die verschiedenen Breitenbänder.

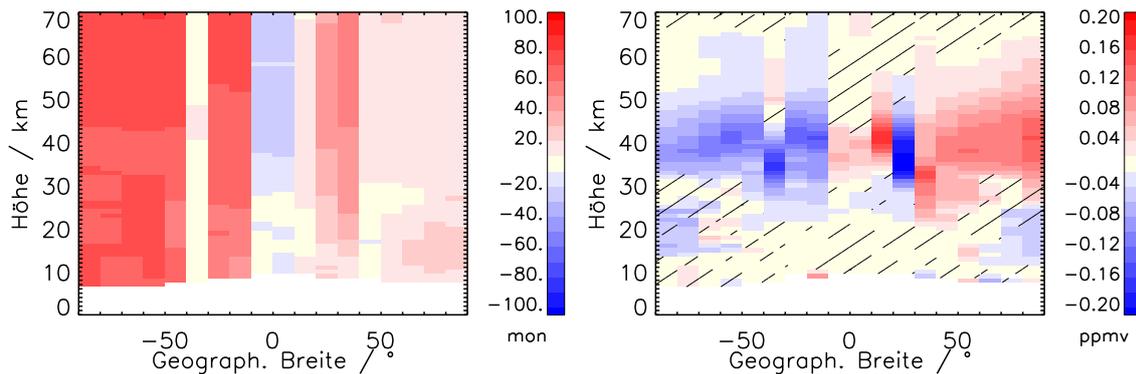


Abbildung 8.11.: ENSO-Fit mit variabler Verschiebung für CH_4 . Links: Verschiebung der MEI-Zeitreihe in Monaten. In Abhängigkeit von der Breite und der Höhe. Rechts: Berechnete ENSO-Koeffizienten der Fits mit verschobener MEI-Zeitreihe in ppmv.

Polarwirbels bestimmt ist. Diese Umkehr der Signalrichtung ist teilweise auch südlich von 60° zu beobachten, jedoch lediglich unterhalb von 30 km.

Die gefitteten MEI-Koeffizienten sowie die Verschiebung der Zeitreihen sind in Abb. 8.11 dargestellt. Dabei ist zu beobachten, dass in der Südhemisphäre überwiegend Verschiebungen um 60 bis 80 Monate vorherrschen. Ausnahme ist das Band zwischen 40°S und 30°S , in dem die Verschiebung zwischen 0 und 20 Monate beträgt. In dieser Zelle ist die Verschiebung um 70 Monate nur die zweitbeste Möglichkeit. In den tropischen Regionen zwischen 10°S und 10°N finden sich negative Verschiebungen um 20 Monate in die Zukunft. In der nördlichen Hemisphäre finden sich überwiegend Verschiebungen zwischen 0 und 20 Monaten. Ausnahme sind die Bereiche zwischen 20°N und 40°N , in denen Verschiebungen um 40 Monate anzutreffen sind.

In der Darstellung der gefitteten Koeffizienten (Abb. 8.11 rechts) erkennt man, dass die Bereiche mit ähnlichen Verschiebungen auch ein ähnliches Koeffizientenprofil aufweisen. Die Südhemisphäre weist überwiegend negative Werte auf, hauptsächlich zwischen 30 und 50 km. Die Bereiche um den Äquator mit negativer Verschiebung weisen insgesamt nur niedrige Koeffizienten auf. Die größten Werte werden zwischen 30 und 40 km erreicht und sind positiv. In der nördlichen Hemisphäre überwiegen positive Korrelationen, der Betrag der Werte ist dem in der Südhemisphäre ähnlich. Die Ausnahmen von dieser Verteilung in den Breitenbändern zwischen 40°S und 30°S und 20°N und 30°N sind auch in der Sensitivität der Ergebnisse des Trends auf den MEI-Fit zu erkennen, was in Abb. 8.12 (links) dargestellt ist. Hier ist die Differenz zwischen dem Ergebnis des Trends, bei dem der variabel verschobenen MEI berücksichtigt wurde, zu einer Referenzrechnung ohne den MEI gezeigt. Fast alle Be-

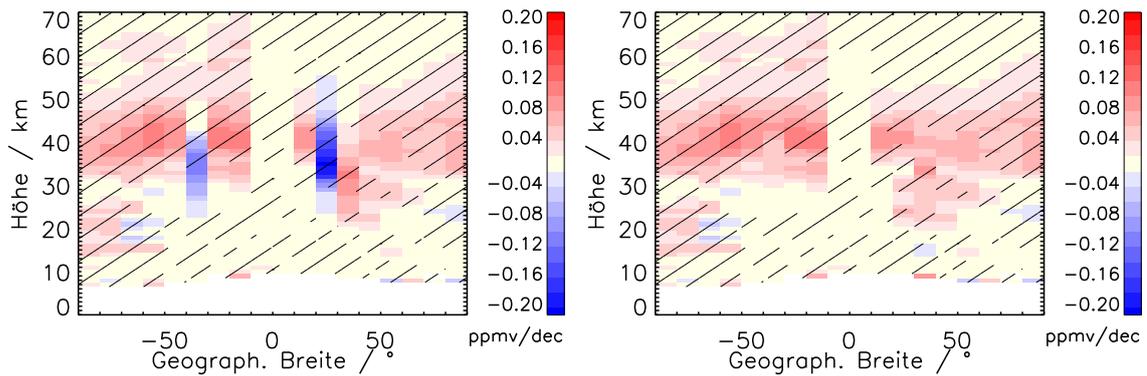


Abbildung 8.12.: Differenzen zwischen dem dekadischen Trend von CH_4 , einmal gefittet mit einem variabel verschobenen MEI, minus Referenzrechnung ohne MEI in ppmv dec^{-1} . Jeweils mit Autokorrelationskorrektur, in Abhängigkeit von der Breite und der Höhe. Links für Verschiebungen bei denen überall der Pfad des geringsten χ^2 s gewählt wurde, rechts für Verschiebungen bei denen in den Breitenbändern zwischen 40°S und 30°S , 20°N und 30°N sowie zwischen 30°N und 40°N jeweils der Pfad des zweit-geringsten χ^2 s genutzt wurde.

reiche weisen eine positive Änderung des Trends auf. Lediglich die beiden erwähnten Breitenbänder zeigen eine überwiegend negative Differenz. Auch das Breitenband zwischen 30°N und 40°N ist auffällig: zwar ist das Vorzeichen der Trenddifferenz ebenfalls positiv, die Maxima sind aber in deutlich tieferen Schichten anzutreffen. Ähnliches lässt sich in diesem Breitenband auch für die berechneten MEI-Koeffizienten selbst (Abb. 8.11, rechts) feststellen.

Um die genannten Inhomogenitäten zu beseitigen, wurden für die Breitenbänder zwischen 40°S und 30°S , 20°N und 30°N sowie zwischen 30°N und 40°N statt des Pfades mit dem geringsten χ^2 derjenige mit dem zweit-geringsten χ^2 (gepunktete Kurve in Abb. 8.9) ausgewählt. Die Sensitivität des Trends auf die solchermaßen verschoben gefitteten MEI-Zeitreihen sind in Abb. 8.12 (rechts) dargestellt. Mit Ausnahme der tropischen Gebiete zeigen nun alle Breitenbänder ein ähnliches Verhalten. Abb. 8.13 zeigt die mit dieser Methode gewonnen Koeffizienten und die Verschiebungen selbst. Zumindest innerhalb der Hemisphären werden nun ähnliche Ergebnisse erzielt. Die Breitenbereiche zwischen 10°S und 10°N würden sich ebenfalls den ansonsten in ihrer Hemisphäre beobachteten Verschiebungen zuordnen, wenn man die in Abb. 8.9 gepunkteten Pfade wählt. Da die ermittelten Koeffizienten aber gering sind, ist das vermutlich nicht notwendig.

Die Muster der MEI-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Verschiebung für N_2O

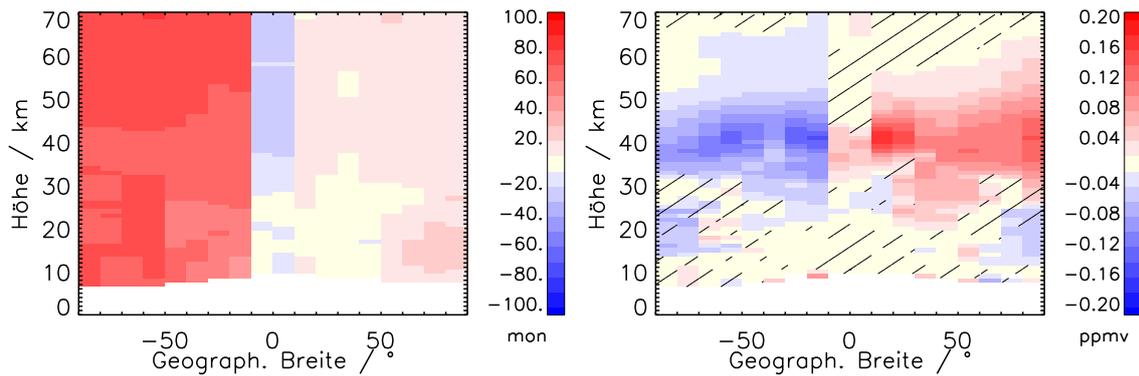


Abbildung 8.13.: ENSO-Fit mit variabler Verschiebung für CH_4 , wobei in den Breitenbändern zwischen 40°S und 30°S , 20°N und 30°N sowie zwischen 30°N und 40°N jeweils der Pfad des zweit-geringsten χ^2 s genutzt wurde. Links: Verschiebung der MEI-Zeitreihe in Monaten, in Abhängigkeit von der Breite und der Höhe. Rechts: Berechnete ENSO-Koeffizienten der Fits mit verschobener MEI-Zeitreihe in ppmv.

sind in Abb. 8.14 gezeigt. Auch hier findet sich wieder in den polaren Gebieten eine Signalausbreitung von oben nach unten. In gemäßigten und niederen Breiten dagegen breitet sich das Signal von unten nach oben aus.

Die errechneten Koeffizienten mit variabler Verschiebung sowie die Verschiebungen selbst sind in Abb. 8.15 dargestellt. Dabei fallen einigen Gemeinsamkeiten zu den für CH_4 erhaltenen Ergebnissen auf. Um den Äquator gibt es jeweils ein eher schmales Band, in dem kaum ENSO-Signale zu finden sind. Allerdings liegt es bei N_2O zwischen 20°S und dem Äquator, während es bei CH_4 eher zwischen 10°S und 10°N liegt. Wie auch bei CH_4 weisen diese Bereiche mit eher geringem ENSO-Einfluss eine negative Verschiebung auf. Die größten ENSO-Einflüsse ergeben sich in Höhenregionen zwischen 20 und 40 km, also in etwas niedrigeren Schichten als bei CH_4 . Sowohl die Koeffizienten als auch die Auswirkungen auf den ermittelten Trend (welche noch ausführlich in Kap. 8.7 behandelt werden) sind deutlich inhomogener. Im Gegensatz zum Fit von CH_4 beschränken sich diese Inhomogenitäten aber nicht auf isolierte Breitenbänder. Daher war es nicht möglich, durch die Wahl eines anderen, nicht ganz so optimalen, Pfades in einzelnen Breitenbändern ein homogeneres Bild zu finden. Auch die ermittelten Trends selbst sind bei N_2O vor allem in der nördlichen Hemisphäre bei den variabel verschobenen MEI-Fit deutlich inhomogener als bei den Fits, bei denen entweder eine unverschobene Zeitreihe benutzt oder die ENSO gar nicht berücksichtigt wurde.

Die Ergebnisse dieses Kapitels lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: In den

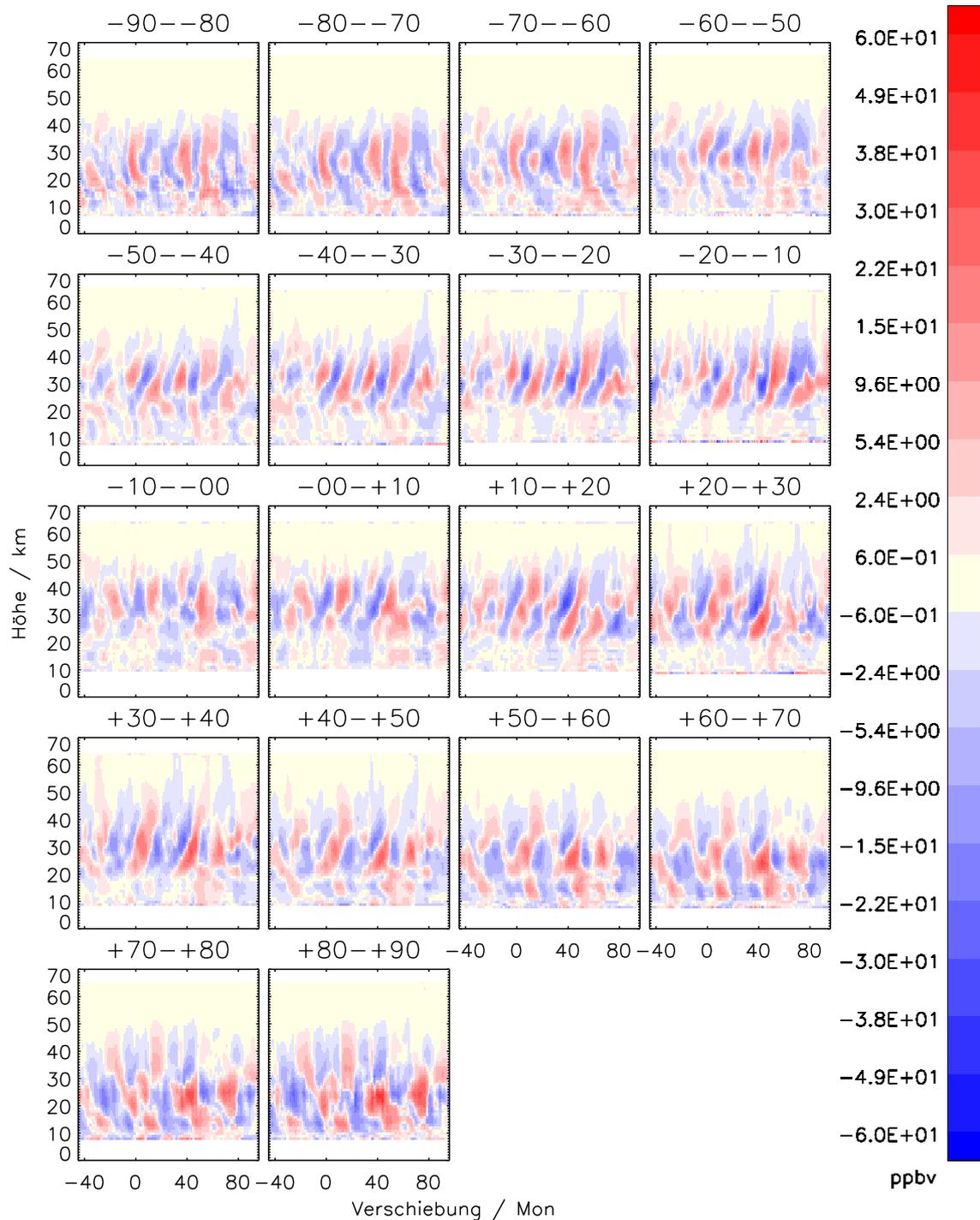


Abbildung 8.14.: Differenzen der berechneten ENSO-Koeffizienten der Fits von N_2O mit verschobener MEI-Zeitreihe zu unverschobener in ppbv. In Abhängigkeit von der Verschiebung und der Höhe. Jeweils für die verschiedenen Breitenbänder.

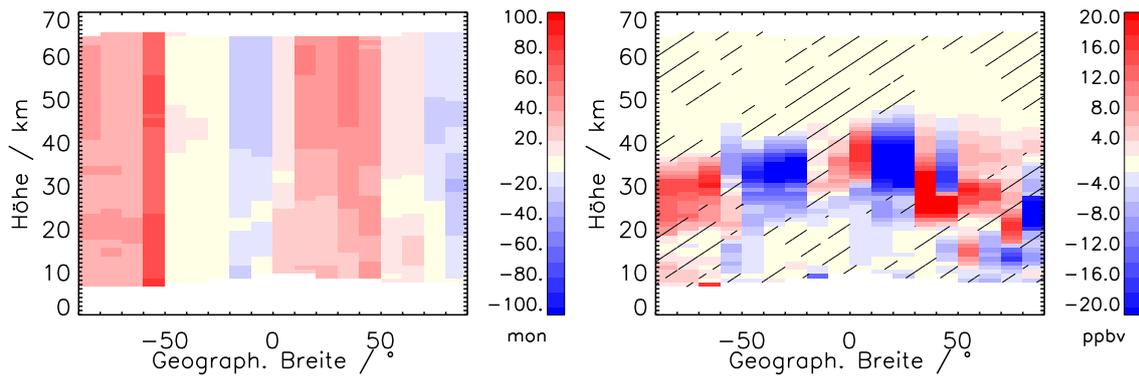


Abbildung 8.15.: ENSO-Fit mit variabler Verschiebung für N_2O . Links: Verschiebung der MEI-Zeitreihe in Monaten. In Abhängigkeit von der Breite und der Höhe. Rechts: Berechnete ENSO-Koeffizienten der Fits mit verschobener MEI-Zeitreihe in ppbv.

Zeitreihen von MIPAS- CH_4 und N_2O finden sich Signale der ENSO. Das Superpositionsprinzip ist für die ENSO-Zeitreihe ungültig. Mit verschobenen Proxy-Zeitreihe lassen sich bessere Fits anpassen. Die optimalen Verschiebungen sind von der Höhe und der Breite abhängig. Aus den Mustern der gefitteten Koeffizienten lässt sich ableiten, dass sich in polaren Gebieten das ENSO-Signal von oben nach unten fortpflanzt. Außerhalb davon ist es umgekehrt. Mit der vorgestellten Methode des Pfads des geringsten χ^2 erhält man für CH_4 einigermaßen konsistente Ergebnisse. Die größten Koeffizienten, und damit den höchsten Einfluss von ENSO, finden sich zwischen 35 und 50 km.

8.5. Periodische Anteile

Gemäß Gl. 8.4 werden auch sinusförmige Anteile an die Zeitreihe angepasst. Die in den Fits für CH_4 und N_2O verwendeten Perioden sind 3, 4, 6 und 12 Monate. Somit sollten sich alle jahreszeitlichen Effekte darstellen lassen. Durch die separate Anpassung des Sinus- und Cosinustermes lässt sich sowohl Amplitude als auch Phase berechnen. Um Wechselwirkungen mit dem Fit des QBO-Proxys zu vermeiden, wurde auf den Fit der 24-monatigen Periode sowie ihrer weiteren Obertöne (Periodenlängen, die mit einem ganzzahligen Faktor multipliziert die Grundschwingung, hier 24 Monate, ergeben) verzichtet (siehe auch Kap. 8.3). Generell werden die 3 und die 4-monatige Periode gefittet, um zu berücksichtigen, dass der Jahresgang, und im Fall der 3-monatigen Periode auch der Halbjahresgang nicht perfekt sinusförmig ist.

Die Phasen lassen sich einerseits als Phasenwinkel φ darstellen, sie sind dann nach

Gl. 8.5 definiert. Andererseits kann man sie auch in der Einheit der Zeitkoordinate t darstellen, weil gilt:

$$\sin(\omega t + \varphi) = \sin(\omega(t + t_{phase})) \quad (8.7)$$

wobei $t_{phase} = \frac{\varphi}{\omega}$. Ist die untersuchte Größe ein perfekter dynamischer Tracer (ohne atmosphärische Quellen und Senken) und nimmt man an, dass die Periode der Luft in der Troposphäre (z. B. wenn die Emission selbst periodisch ist) oder beim Eintritt in die Stratosphäre (z. B. wenn der Eintrag in die Stratosphäre periodisch ist) aufgeprägt wird, entspricht die Phase im Zeitraum dem Luftalter. Allerdings hat man natürlich immer noch eine Phase mit dem begrenztem Wertebereich der Periodendauer. Für Luft, die älter als die Periodenlänge ist, wird dabei prinzipiell nur der Rest der Division des realen Luftalters durch die Periodenlänge dargestellt. Auch wenn die Bedingungen für diese Interpretationen im allgemeinen für CH_4 und N_2O nicht gegeben sind (z. B. aufgrund des Abbaus von CH_4 und N_2O), so hat die Darstellung der Phase im Zeitraum den Vorteil, dass beim Vergleich der Phasen der verschiedenen Perioden keine Umrechnung mehr vonnöten ist.

Abb. 8.16 zeigt die gefitteten Koeffizienten und Phasen für die verschiedenen Perioden mit der Autokorrelationskorrektur. Für die Darstellung der Phasen wurde eine zyklische Farbskala verwendet. Die Koeffizienten für die 12-monatige Periode sind mit Abstand am größten. Die halbjährige Amplitude und die 4-monatige Periode weisen jeweils deutlich größere Koeffizienten auf als die 3-monatige, deren Bedeutung in den Zeitreihen folglich am geringsten ist. Die Muster der Größen unterscheiden sich nicht wesentlich, wenn man die Autokorrelationskorrektur nicht anwendet. Die größten relativen Änderungen finden sich bei der 3-monatigen Periode.

Die größten Amplituden bei der 12-monatigen Periode befinden sich in Höhen zwischen 20 und 35 km in den Polarregionen, besonders in der Antarktis. Dies ist auf das Auftreten des Polarwirbels zurückzuführen. Im Winter kommt es dort zu starkem Absinken der Luft aus höheren Schichten mit einer geringeren Methankonzentration. Die Differenz zu den Sommermonaten ist deshalb besonders groß, weil in letzteren der horizontale Austausch mit den mittleren Breiten funktioniert und dementsprechend deutlich höhere Konzentrationen anzutreffen sind.

In 40 km Höhe befinden sich weitere Bereiche mit nicht unerheblichen Amplituden. Einmal zwischen 30°S und dem Äquator, sowie mit einer deutlich geringeren horizontalen und vertikalen Ausdehnung zwischen 20°N und 30°N .

Die Phasen der 12-monatigen Periode spiegeln im wesentlichen die hemisphärische Oszillation wieder. Im Norden dominieren Phasen von ungefähr einem halben Jahr. Die Minima der 12-monatigen Periode in CH_4 finden sich entsprechend im Frühling, die Maxima im Herbst. In der Südhemisphäre beträgt die Phase meist um 0 oder 1 Jahr mit Maxima im Frühling und Minima im Herbst. Es gibt aber einige

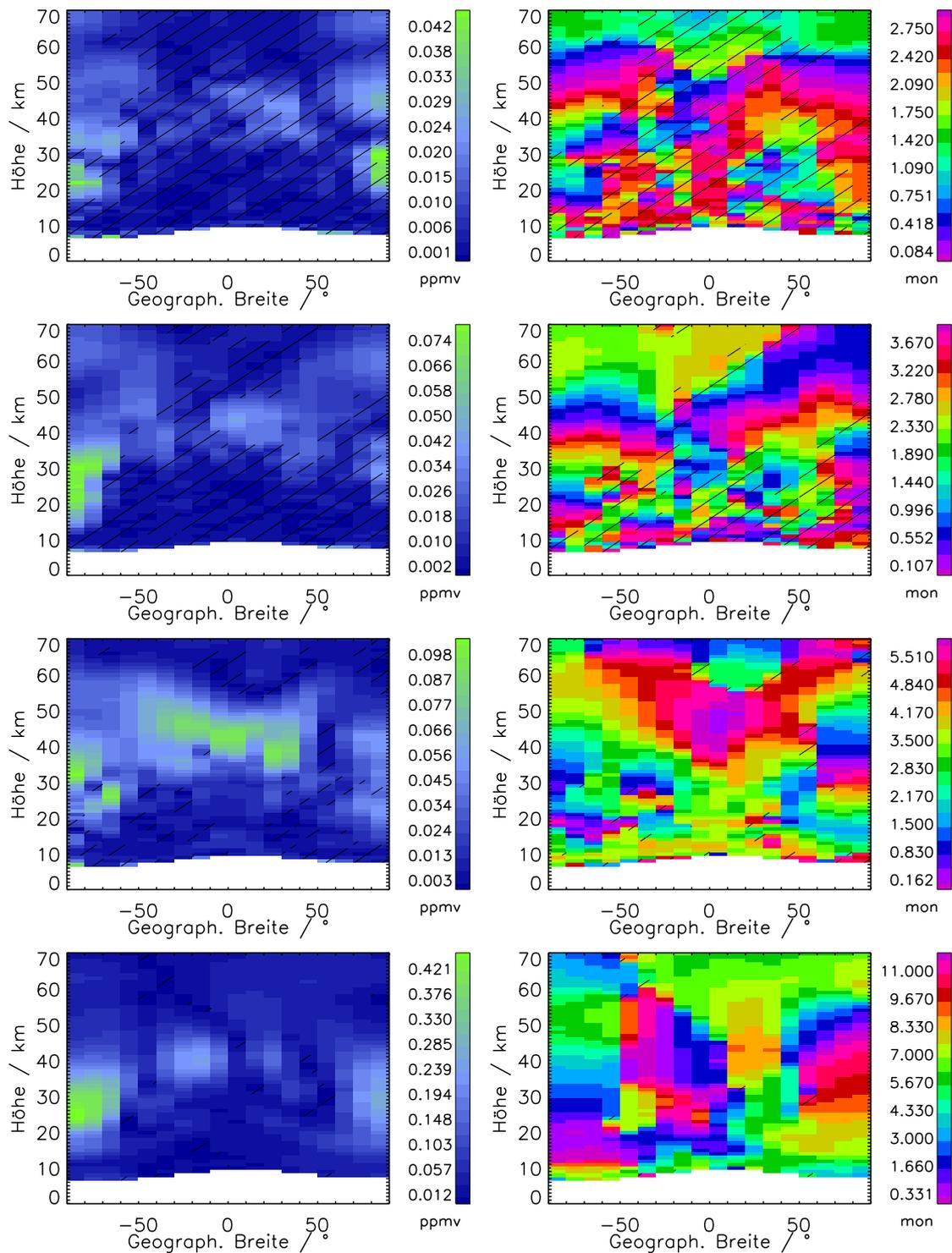


Abbildung 8.16.: Links: Amplituden der verschiedenen Perioden gefittet an CH_4 -Zeitreihen. Mit Autokorrelationskorrektur, in ppmv. Bereiche, in denen die Amplitude geringer als der 2-fache Fehler ist, sind gestrichelt dargestellt. Rechts: Phasen der verschiedenen Perioden in Monaten. Bereiche, in denen der Fehler der Phase größer als $\frac{\pi}{4}$ ist, sind gestrichelt dargestellt. Von oben nach unten für die Perioden 3, 4, 6 und 12 Monate.

Bereiche, bei denen es deutliche Ausnahmen gibt. Dies sind zwischen 90°S und 50°S die Bereiche zwischen 40 und 60 km, die sonst eher in der nördlichen Hemisphäre beobachtete Werte aufweisen. Das gleiche gilt für die Bereiche zwischen 50°S und 30°S . Nördlich von 50°N finden sich zwischen 25 und 45 km dagegen Werte, die sonst in der südlichen Hemisphäre gemessen werden.

Größere Amplituden der 6-monatigen Periode finden sich einerseits wiederum in den antarktischen Bereichen um 30 km. Jedoch weisen nicht alle Zellen solche Werte auf, die Verteilung ist wesentlich weniger homogen als bei der 12-monatigen Periode. Vermutlich sind sie dort eher als Obertöne der 12-monatigen Oszillation anzusehen und dienen damit dazu, die vom Sinus abweichende Form der 12-monatigen Oszillation zu beschreiben. Offenbar ist diese Form eher inhomogen. Die in den Tropen im Bereich von 40 km hohen Signale mit 6-monatiger Periode sind dagegen der Semi-Annual Oscillation (engl. für halbjährliche Oszillation, SAO, Reed 1962) geschuldet. Dabei sieht man das untere Maximum in den Amplituden im Bereich der Stratopause. Nach Hirota (1978) befindet sich im Bereich der Mesopause ein weiteres Amplitudenmaximum, was aber damit nicht mehr im von MIPAS gemessenen Bereich liegt.

Die Phase zur 6-monatigen Periode ist stärker horizontal strukturiert als die der 12-monatigen. Sie ist weitgehend symmetrisch zum Äquator, was gut zu den Ergebnissen zur SAO von Garcia et al. (1997) passt, die ebenfalls eine Symmetrie zum Äquator in den Phasen der SAO Anteilen von horizontalen Windfeldern fanden. In Höhen unterhalb von etwa 15 km sowie in weiten Höhenbereichen in den Tropen finden sich Phasen von etwa einem viertel Jahr. Oberhalb von 40 km in den Tropen und mit zunehmender Höhe in gemäßigten Breiten dominieren dagegen Phasen mit einem halben Jahr, beziehungsweise Null.

Die Koeffizienten der 3 und 4-monatigen Periode weisen ebenfalls hauptsächlich in den polaren Regionen höhere Werte auf. Die Phasen sind eher horizontal geschichtet.

Die Verteilungen der gefitteten Phasen und Amplituden für die N_2O -Zeitreihen sind hier nicht gezeigt. Sie unterscheiden sich jedoch kaum von den für CH_4 ermittelten Werten. Die Verteilung der Phasen ist in den Mustern und Beträgen weitgehend gleich, ebenso wie die Muster in der Verteilung der Amplituden. Lediglich oberhalb von etwa 55 km finden sich nennenswerte Unterschiede. Hier ist vermutlich das N_2O -Volumenmischungsverhältnis so niedrig, dass das hohe Rauschen das Signal des dynamischen Transports verdeckt.

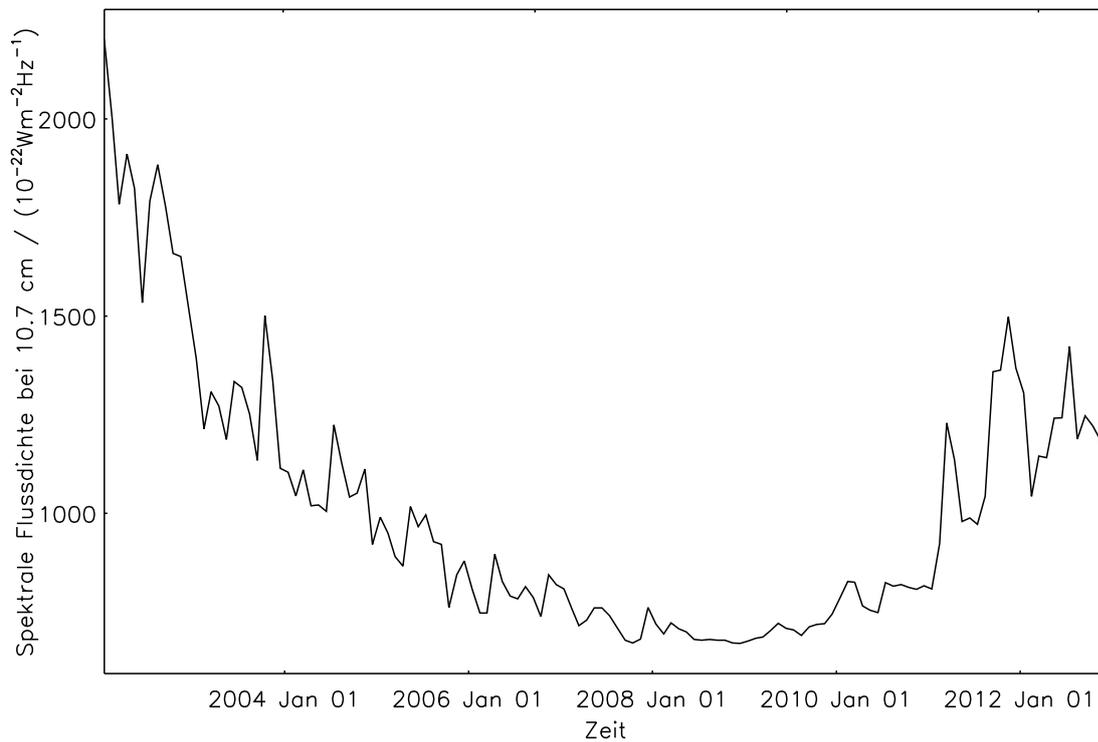


Abbildung 8.17.: Zeitreihe der solaren spektralen Flussdichte bei 10.7 cm in $10^{-22}\text{Wm}^{-2}\text{Hz}^{-1}$.

8.6. Solarer Zyklus

In vielen Zeitreihen ist ein solarer Zyklus nachweisbar. So fanden beispielsweise Schieferdecker et al. (2015) Signaturen des 11-jährigen solaren Zyklus in einer kombinierten Wasserdampfzeitserie aus HALOE und MIPAS-Messungen. Die Frage, ob ein solcher Zusammenhang zwischen dem solaren Zyklus und den MIPAS- CH_4 und N_2O -Volumenmischungsverhältnissen besteht, ist von zweierlei Bedeutung. Erstens wäre es von Interesse zu wissen, ob der Sonnenzyklus Auswirkungen auf die Zirkulation oder auf die Abbauprozess von CH_4 und N_2O hat. Und zweitens ist zu erwarten, dass es für den Fit nicht einfach ist, zwischen einer linearen Komponente und einem solaren Signal zu unterscheiden, weil der solare Zyklus etwas länger ist als die MIPAS-Zeitreihe. Deshalb muss für die in Kap. 8.7 durchgeführte Analyse des Trends in der MIPAS-Zeitreihe ausgeschlossen werden, dass diese Trends durch eine eventuell falsche Behandlung des solaren Zyklus verfälscht werden.

Um zu untersuchen, ob der solare Zyklus auch einen Einfluss auf die von MIPAS gemessenen CH_4 und N_2O -Konzentrationen hat, wurde die solare spektrale Flussdichte bei 10.7 cm als Proxy verwendet und ein Koeffizient an diese Zeitreihen gefittet. Die Zeitreihe des solaren Flusses ist in Abb. 8.17 gezeigt.

Die errechneten Koeffizienten sind in Abb. 8.18 oben dargestellt. Unterhalb von 40 km findet sich für beide Gase ein ähnliches Bild: Auf der Nordhalbkugel findet sich ein schmales Band negativer Werte, die Minima befinden sich in hohen Breiten um 25 km. Die Intensität und vertikale Ausdehnung des Bereichs nehmen gegen den Äquator zu ab, die Höhe nimmt leicht zu. Die restlichen Bereiche weisen sehr niedrige und insignifikante Koeffizienten auf. Auf der Südhalbkugel dagegen sind die Koeffizienten zwischen 30 und 40 km positiv. In den polaren Regionen erstrecken sich diese Bereiche nach unten bis in etwa 20 km Höhe. Zwischen 50°S und 10°S finden sich in etwa 20 km Höhe auch einige Bereiche mit negativen Koeffizienten, letzteres ist bei N₂O etwas ausgeprägter als bei CH₄. Oberhalb von 40 km finden sich bei CH₄ große Bereiche mit positiven Koeffizienten. Da ein positiver Zusammenhang zwischen solarer Einstrahlung und dem Volumenmischungsverhältnis vorliegt, kommen direkte Abbauprozesse (wie die direkte Photodissoziation oder die Zerlegung von O₃ mit damit verbundener Entstehung von OH und dem Abbau von CH₄) als Deutung nicht in Frage.

Betrachtet man den Einfluss des Fits des solaren Zyklus auf den gefitteten Trend (Abb. 8.18, Mitte), so erkennt man unschwer eine Antikorrelation. Für beide Gase weisen Bereiche mit positivem solarem Koeffizienten niedrigere Trends auf als die Referenzrechnung ohne den solaren Fit; negative solare Koeffizienten gehen mit höheren Trends einher. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es für das Fitprogramm schwer ist, zwischen einem positiven Trend und einem positiven solaren Signal in den Daten zu unterscheiden. Die Differenzen in den Trends zwischen dem Fit mit dem solaren Zyklus sowie ohne sind für beide Gase allerdings eher klein gegenüber den ermittelten Trends selbst. Auch die Muster des ermittelten Trends unterscheiden sich kaum in den beiden Szenarien.

Auch der Bias zwischen den beiden Messperioden reagiert auf die zusätzliche Berücksichtigung des solaren Zyklus (Abb. 8.18, unten). Hier ist ebenfalls eine Antikorrelation zu verzeichnen. Die Regression kann nicht zwischen einem positiven Bias der ersten Periode und einem positiven solaren Signal unterscheiden. Die Differenzen zwischen den Bias-Werten in den beiden verschiedenen Szenarien sind hoch. Häufig ergeben sich sogar Vorzeichenwechsel; besonders ausgeprägt ist dies bei CH₄. Zwar passt der ermittelte Bias in der Rechnung ohne den solaren Zyklus für beide Gase etwas besser zu den aus den Vergleichsinstrumenten abgeleiteten Unterschieden zwischen den Messperioden (Gl. 8.3). Jedoch sind auch hier die Abweichungen erheblich, so dass man nicht mit Sicherheit ausschließen kann, dass das Bestimmen des solaren Signals nicht doch einen Sinn ergeben könnte.

Es muss festgestellt werden, dass die Zeitreihe zu kurz ist, um zwischen einem Bias zwischen den Messperioden oder einem solaren Signal zuverlässig zu unterscheiden.

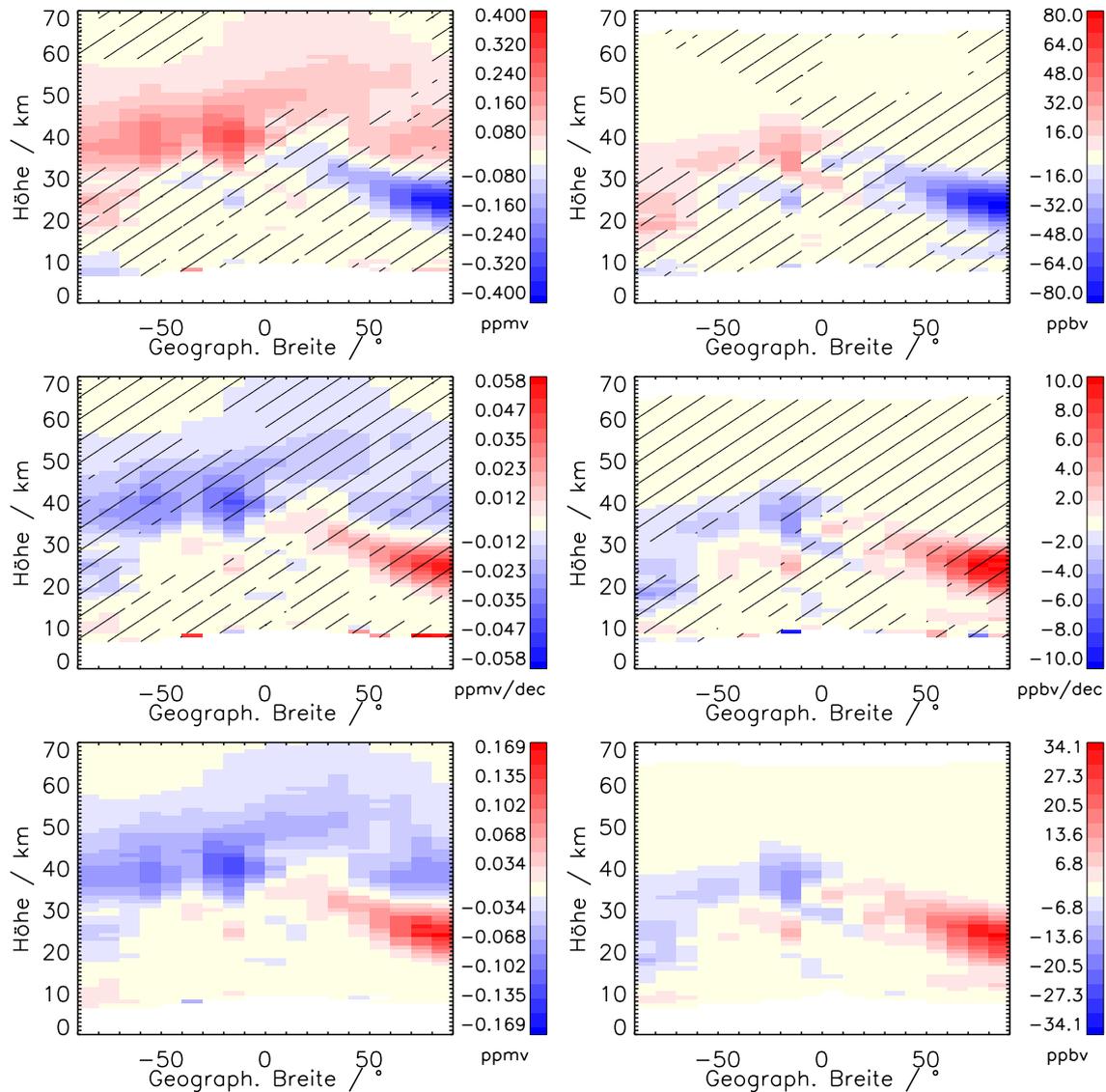


Abbildung 8.18.: Oben: Errechnete Koeffizienten des solaren Fluss bei 10.7 cm. Mitte: Differenz des dekadischen Trends der Rechnung mit solarem Fluss minus den Trend aus der Rechnung ohne den solaren Fluss. Unten: Differenz des Bias zwischen den Messperioden der Rechnung mit solarem Fluss minus den Bias aus der Rechnung ohne den solaren Fluss. Links für CH_4 in ppmv beziehungsweise ppmv dec^{-1} , rechts für N_2O in ppbv beziehungsweise ppbv dec^{-1} .

Die Frage, ob die MIPAS-CH₄ und N₂O-Volumenmischungsverhältnisse tatsächlich einem solaren Signal folgen, kann somit nicht beantwortet werden. Daher wurde die Auswertung im Folgenden auf Rechnungen beschränkt, bei denen das solare Signal nicht berücksichtigt wurde. Die gezeigten Untersuchungen machen aber deutlich, dass die Sensitivität des Trends auf den solaren Proxy eher gering ist. Daher kann man davon ausgehen, dass die diskutierten Trends hinreichend robust gegenüber dem solaren Einfluss sind, während der solare Einfluss von einem möglichen Bias zwischen den Teildatensätzen (FR und RR) nicht hinreichend separiert werden kann.

8.7. Trends

8.7.1. Trends von Methan

Abb. 8.19 zeigt die für die Zeitreihen von CH₄ ermittelten dekadischen Trends. Die linke Darstellung zeigt die Ergebnisse der Rechnungen ohne die Autokorrelationskorrektur, die rechte Darstellung die Ergebnisse mit Autokorrelationskorrektur. In den schraffierten Bereichen sind die Beträge der Trends kleiner als das zweifache ihrer Fehler. Diese Trends werden daher als statistisch nicht signifikant angesehen. In einigen Bereichen zeigen sich deutliche Differenzen. So überwiegen ohne die Autokorrelationskorrektur zwischen 40 und 50 km und zwischen 20°S und 60°N starke positive Trends, welche aber bei der Anwendung der Autokorrelationskorrektur verschwinden. Dafür erhält man in letzterem Fall zwischen 50 und 60 km und zwischen 50°S und 20°N negative Werte, welche ohne Autokorrelationskorrektur nicht auftreten. Im Allgemeinen sind die absoluten Werte des Trends meist etwas geringer unter Berücksichtigung der Autokorrelationskorrektur. Die räumliche Ausbreitung und die Intensität der positiven Trends nördlich von 20°N und oberhalb von 30 km ist im Fall ohne Autokorrelationskorrektur deutlich größer. Ähnliches gilt auch für die Bereiche der Südhemisphäre zwischen 20 und 35 km, sowie in der Nordhemisphäre für die Bereiche mit negativem Trend zwischen 20 und 30 km.

Die Ursache der Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden liegt, wie bereits in Kap. 8.1 erwähnt, darin, dass durch die Addition eines über die Zeitreihe konstanten Modellfehlers auf den Messfehler die effektiven Gewichte bei der Regression verändert werden. Dass durch diese Verschiebung der Gewichte sich Änderungen am Trend selbst ergeben, ist ein Hinweis darauf, dass die Ergebnisse im Bereich dieser Änderungen nicht sehr robust sind. Insofern erscheint es ratsam, sich bei der Auswertung auf diejenigen Bereiche zu beschränken, die nicht auf die Autokorrelationsmethode sensitiv reagieren.

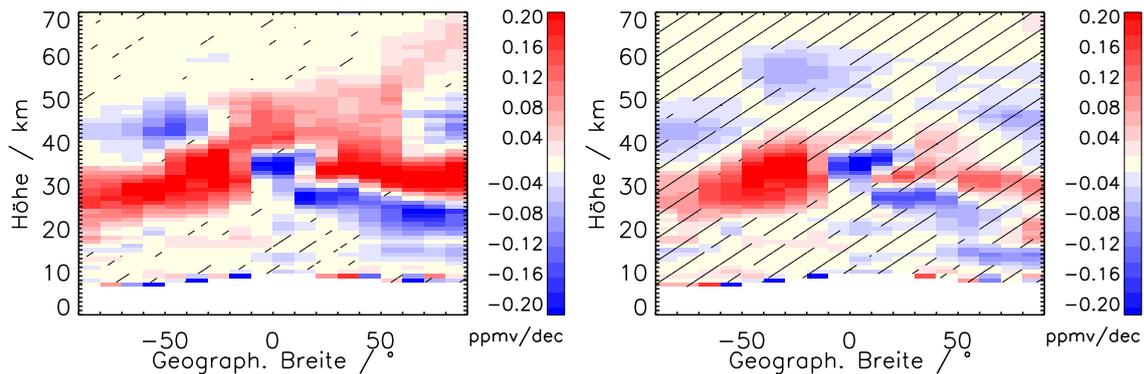


Abbildung 8.19.: Links: gefitteter dekadischer Trend von CH_4 in ppmv dec^{-1} . In Abhängigkeit von der geographischen Breite und der Höhe. Rechts: wie links, jedoch mit Verwendung der Autokorrelationskorrektur. Die schraffierten Bereiche kennzeichnen, dass die Beträge der Trends kleiner als das zweifache ihrer Unsicherheiten sind.

Die Bereiche, in denen es keine Sensitivität des Trends auf die Autokorrelationsmethode gibt, liegen einmal auf der Südhalbkugel zwischen 70°S und 10°S und zwischen 25 und 35 km, mit leichter Zunahme der Höhe zum Äquator hin. Hier sind positive Trends von bis zu $0,2 \text{ ppmv dec}^{-1}$ zu beobachten. Robuste negative Trends finden sich hingegen in einem Band, das sich vom Äquator in ca. 32 bis 37 km bis zum nördlichen polaren Bereich in 18 bis 24 km erstreckt. Von einer kleinen Lücke um 17 km ausgenommen, reicht es in den nördlichen Polargebieten sogar bis in 13 km hinab. Allerdings ist der nördliche Teil dieses Bandes in seiner Intensität nicht robust, wohl aber im Vorzeichen. Etwa fünf Kilometer oberhalb dieses Bandes befindet sich ein weiteres Band mit positiven Trends, welches aber auch nur teilweise robust auf die Autokorrelationskorrektur ist. Die im Bezug auf die Autokorrelationsmethode robusten Muster in der Verteilung des Trends erhält man auch dann, wenn man keinen Bias zwischen den Perioden anfittet, oder wenn man nur die RR-Periode für die Ableitung des Trends verwendet. Diese Trends sind damit auch in dieser Hinsicht robust.

Noël et al. (2016) bestimmten aus SCIAMACHY-Okkultationsmessungen ebenfalls Trends stratosphärischen Methans. Da die SCIAMACHY-Profile lediglich den Bereich zwischen 50°N und 70°N abdecken, kann auch nur innerhalb dieses Breitenbands mit den MIPAS-Messungen verglichen werden. In Abb. 8.20 ist das von Noël et al. (2016) bestimmte Trendprofil zusammen mit den mittleren Trends von MIPAS im Breitenband zwischen 50°N und 70°N dargestellt. Man beachte, dass die Trends beider Instrumente hier ausnahmsweise in ppmv a^{-1} anstatt wie ansonsten in ppmv dec^{-1} angegeben sind. Die Profile der Trends der beiden Instrumente

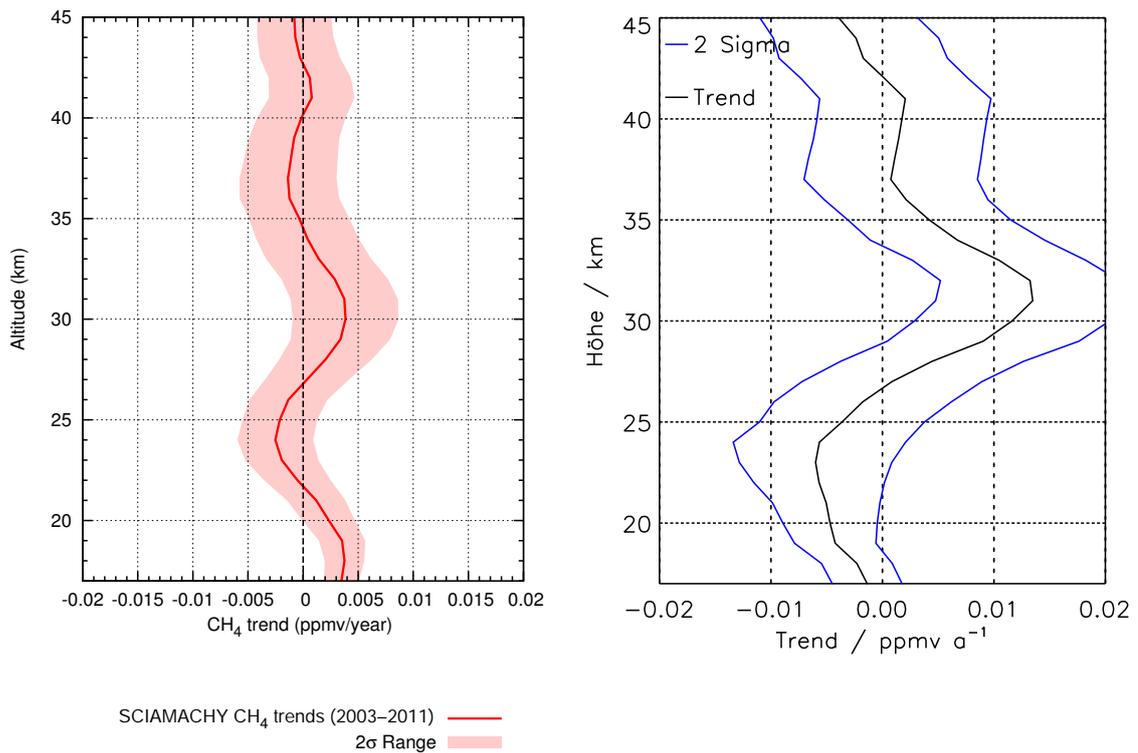


Abbildung 8.20.: Links: Profil des gefitteten Trends von SCIAMACHY-CH₄ in ppmv a⁻¹, zwischen 50°N und 70°N.. Die schattierten Bereiche markieren die 2- σ Unsicherheit des bestimmten Trends. Aus Noël et al. (2016). Rechts: Profil des gefitteten Trends von MIPAS-CH₄ in ppmv a⁻¹, zwischen 50°N und 70°N. Die blauen Kurven markieren die 2- σ Unsicherheit des Trends.

zeigen einen ähnlichen Verlauf: in 17 km (dem Unterrand der SCIAMACHY-Profile) findet sich ein Maximum. Darüber fällt der Trend bis in 24 km ab. Dort findet sich ein Minimum, darüber nimmt der Trend wieder bis in etwa 30 km zu, wo erneut ein Maximum anzutreffen ist (bei MIPAS in 32 km). Weiter nach oben hin zu nehmen die Trends wieder ab. Es finden sich in den absoluten Beträgen deutliche Unterschiede, die meist zwischen dem ein- und zweifachen der quadratisch addierten Unsicherheiten liegen. Somit liegt im Rahmen der bekannten Unsicherheiten eine gute Übereinstimmung zwischen den SCIAMACHY und MIPAS Trends vor.

Bereits in der Verteilung der Trends selbst (Abb. 8.19) zeigt sich eine deutliche Asymmetrie zwischen den Hemisphären. Um dies zu quantifizieren sind in Abb. 8.21 die Differenzen zwischen den Trends auf der Nordhalbkugel minus denen auf der Südhalbkugel dargestellt. Dabei fällt auf, dass die signifikanten Trends zwischen etwa 25 und 40 km in der Nordhemisphäre wesentlich niedriger, beziehungsweise negativer sind als auf der Südhalbkugel. Dies passt zu den Ergebnissen von Youn et al. (2006),

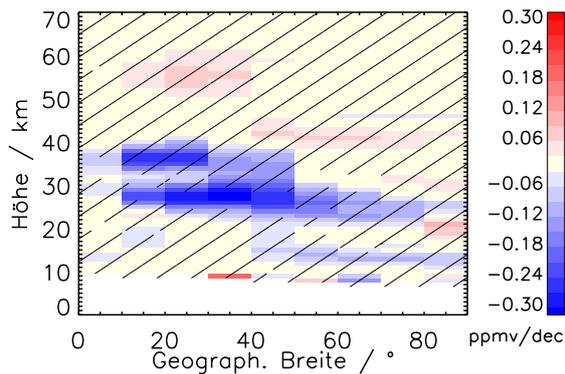


Abbildung 8.21.: Differenzen zwischen den gefitteter dekadischen Trends von CH_4 in den beiden Hemisphären (Nord minus Süd). In ppmv dec^{-1} und unter Verwendung der Autokorrelationskorrektur. In Abhängigkeit von der geographischen Breite und der Höhe.

die bei der Untersuchung von HALOE-Zeitreihen in 10 hPa (etwa 32 km) für CH_4 in mittleren Breiten auf der Südhemisphäre deutlich höhere Trends fanden als auf der Nordhalbkugel. Die Beträge der so ermittelten Trends sind deutlich geringer als die von MIPAS, was einerseits an der längeren Zeitreihe von HALOE (1991-2005) liegen könnte. Andererseits geht bei Youn et al. (2006) nicht eindeutig hervor, welchen Bereich die gefundenen Trends genau repräsentieren. Es wurden auf Breiten von $42,5^\circ$ interpoliert, wobei unklar bleibt, wie weit entfernte Daten konkret eingingen. Auch die vertikale Auflösung ist nicht angegeben, so dass möglicherweise die so ermittelten Trends einen größeren Raum abbilden als die von MIPAS. Da aber die Verteilungen der Trends große Schwankungen unterliegt, sollte ein größerer Mittelungsraum zu betragsmäßig kleineren Trends führen.

8.7.2. Trends von Distickstoffmonoxid

Trends ohne Driftkorrektur

In Abb. 8.22 sind die ermittelten Trends für N_2O gezeigt. Im Gegensatz zu CH_4 finden sich signifikante Trends lediglich unterhalb von 40 km. Die Trends in der Südhemisphäre sind überwiegend robust auf die Autokorrelationskorrektur. In der Nordhemisphäre dagegen finden sich zwar betragsmäßig etwas geringere Trends unter der Verwendung der Autokorrelationskorrektur, jedoch bleiben die grundsätzlichen Muster bestehen. Diese Muster gleichen denen der CH_4 -Trends, welche robust auf die Autokorrelationskorrektur sind.

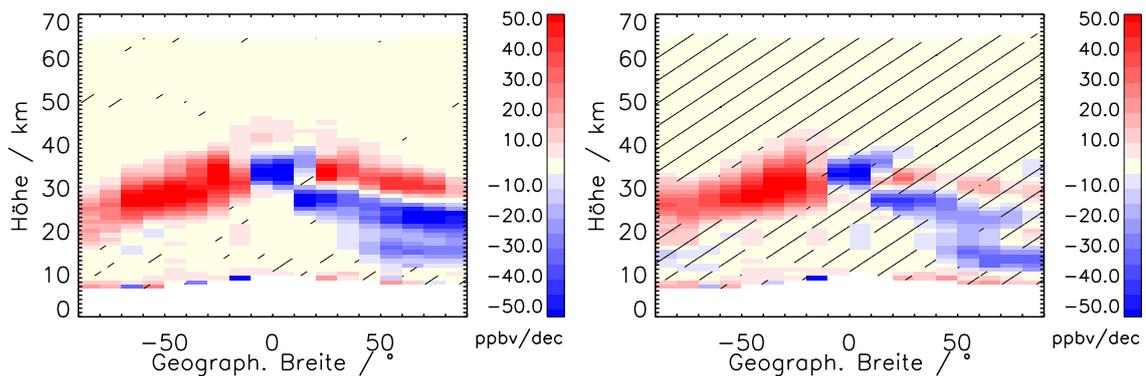


Abbildung 8.22.: Links: gefitteter dekadischer Trend von N_2O in ppbv dec^{-1} . In Abhängigkeit von der geographischen Breite und der Höhe. Rechts: wie links, jedoch mit Verwendung der Autokorrelationskorrektur.

Trends mit Driftkorrektur

Für N_2O gibt es wie in Kap. 6 beschrieben auch Messungen von Aura-MLS. Für dieses Instrument gibt es Untersuchungen, die zeigen, dass die Messungen nicht von einer Instrumentendrift betroffen sind. Um eine mögliche Instrumentendrift von MIPAS zu bestimmen, kann man daher einen Trend an die Differenzen zwischen MIPAS und Aura-MLS anfitzen. Der Trend dieser Differenzen ist die Drift zwischen den Instrumenten. Da aber Aura-MLS selbst keine bekannte Drift aufweist, muss die Drift zwischen den Instrumenten damit eine Drift von MIPAS sein.

Für die Differenzen zwischen MIPAS und Aura-MLS wurde auf die im Zuge der Validierung (Kap. 6) erstellten kollozierten Profile zurückgegriffen. Die Averaging Kernels wurden dabei angewendet, wie in Kap. 6.1 beschrieben. Aus den 830575 Kollokationen wurden breitenabhängige Monatsmittel der Differenzen gebildet. Um die Drift zu bestimmen, wurde wiederum das in Kap. 8.1 beschriebene Regressionsprogramm verwendet. Die auf diese Weise erhaltenen Driften sind in Abb. 8.23 (links) dargestellt. Die räumliche Abdeckung ist durch die etwas geringere vertikale Abdeckung der Aura-MLS-Profile eingeschränkt, so finden sich kaum Daten oberhalb von 50 km. In den südlichen Polargebieten gab es nur wenige Kollokationen, so dass der Fit in ein paar Fällen fehlschlug. Verglichen mit den Trends in Abb. 8.22 fallen die Beträge der Driften eher gering aus. In einem relativ homogenen Band um 20 km findet sich eine negative Drift in der Größenordnung von 10 ppbv dec^{-1} (etwa 3 %). Weitere Driften sind unter wechselndem Vorzeichen in tropischen Breiten unter 40 km auszumachen.

Kiefer et al. (2013) diskutieren eine von der ESA neu eingeführte Nichtlinearitätskorrektur des Detektors und ihre Auswirkungen auf die Retrievals. Diese Korrektur

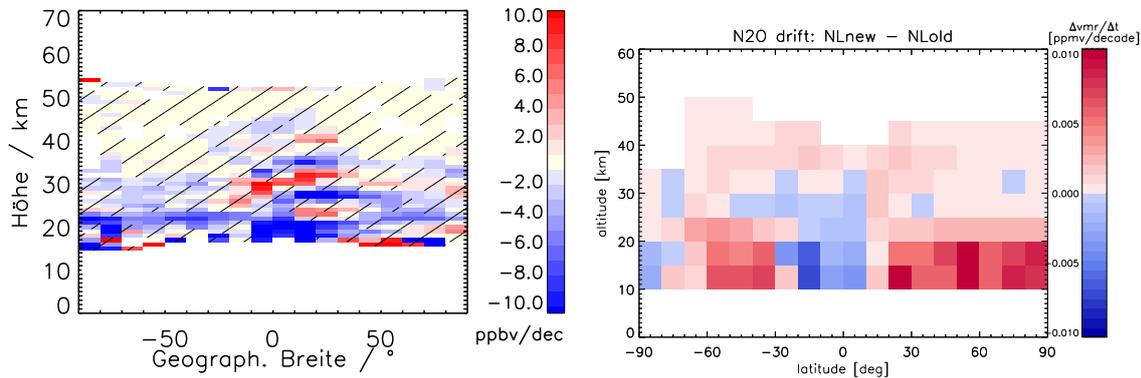


Abbildung 8.23.: Links: gefittete dekadische Drift von MIPAS-N₂O zu Aura-MLS, in ppbv dec⁻¹. In Abhängigkeit von der geographischen Breite und der Höhe. Rechts: Sensitivität des N₂O-Retrievals auf die neue Nichtlinearitätskorrektur in ppmv dec⁻¹. Es sind die Differenzen der N₂O-Volumenmischungsverhältnisse der Rechnung mit der neuen Nichtlinearitätskorrektur minus der Rechnung mit der alten Nichtlinearitätskorrektur gezeigt. Die Abbildung wurden von Michael Kiefer bereitgestellt. Man beachte, dass in dieser Abbildung die Farbskala im Vergleich zu anderen Abbildungen geänderte wurde.

soll die Alterung des Detektors besser berücksichtigen. Diese neue Nichtlinearitätskorrektur ist in den V5H und V5R-Spektren noch nicht enthalten. Unter der Annahme, dass die neue Korrektur besser ist als die alte, könnte die alte Nichtlinearitätskorrektur eine Drift in den Daten verursachen. Die Differenzen zwischen den auf den verschiedenen Nichtlinearitätskorrekturen beruhenden N₂O-Auswertungen sind in Abb. 8.23 (rechts) dargestellt. Dieser Plot zeigt die Differenz der neuen minus der alten Rechnung. Also können positive Differenzen eine negative Drift in den aus alten Spektren errechneten Zeitreihen erklären. Überwiegend finden sich um 20 km positive Differenzen, welche dann zu denen aus dem Aura-MLS-Vergleich ermittelten Differenzen passen. Zwischen 20°S und 10°N finden sich jedoch negative Differenzen. Hier stimmt dann entweder die Annahme nicht, dass die neue Nichtlinearitätskorrektur zu driftfreien Daten führt, oder die Bestimmung der Driften selbst weist Fehler auf, beispielsweise weil sich das Driftverhalten nicht hinreichend durch das verwendete lineare Modell beschreiben lässt. Korrigiert man die errechneten Trends für N₂O um die aus dem Aura-MLS-Vergleich erhaltenen Driften (Abb. 8.24), so ändern sich die Trends kaum. Die Instrumentenstabilität ist also für unserer Belange als hinreichend anzusehen.

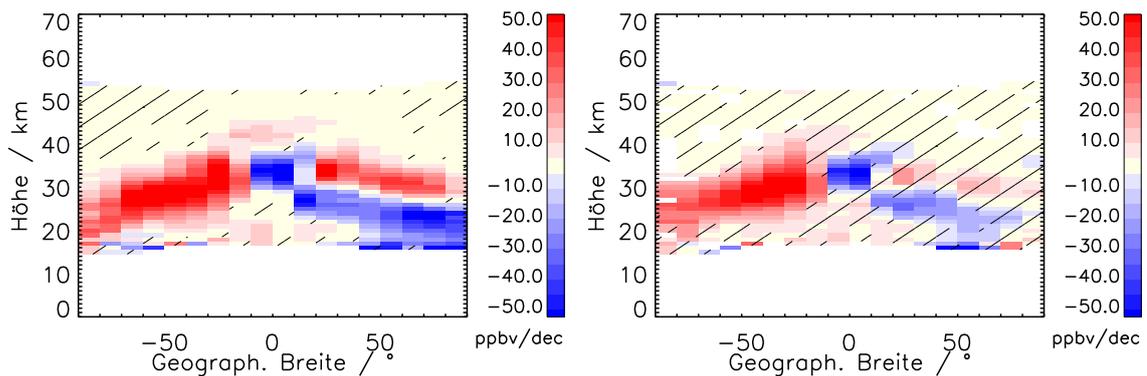


Abbildung 8.24.: Links: gefitteter dekadischer Trend von N_2O in ppbv dec^{-1} , reduziert um die Drift zu Aura-MLS. In Abhängigkeit von der geographischen Breite und der Höhe. Rechts: wie links, jedoch mit Verwendung der Autokorrelationskorrektur.

8.7.3. Reduktion der Trends um Bodenwerte

Um zu prüfen, ob sich die ermittelten Trends von Spurengasen allein durch die Trends am Boden erklären lassen, wurde von Kellmann et al. (2012) (für CFC-11 und CFC-12) sowie von Chirkov et al. (2016) (für CFC-22) folgende Methode benutzt: Man reduziert die errechneten relativen Trends um die Trends, die man aus den Bodendaten erwarten würde. Um den Trend in einer beliebigen Höhe mit einem Trend am Boden vergleichen zu können, wird zunächst das mittlere Luftalter über die Zeitreihe bestimmt. Dann wird der Trend der atmosphärischen Konzentrationen in Bodennähe in einer um das Luftalter der zu untersuchenden Zelle verschobenen Zeitreihe gebildet. Dieser Trend der Bodendaten wurde dann relativ vom bestimmten Trend abgezogen. Diese Operation wird deshalb mit den relativen Trends durchgeführt, weil die chemischen Abbauprozesse in der Regel proportional zum Volumenmischungsverhältnis sind. Deswegen ändern sie, sofern sie selbst zeitlich konstant sind, nichts am Trend. Dem Vorgehen liegt die Annahme zu Grunde, dass Luftpakete zu einem bestimmten Zeitpunkt in die Stratosphäre eingetragen werden und dann (unvermischt) lediglich dem (konstanten) Transport unterliegen. Man sieht den Trend als ein dem Luftpaket aufgeprägtes Signal an.

Dieses Verfahren wurde hier auf die Trends von CH_4 und N_2O angewendet. Für das Luftalter wurden die Daten von Haenel et al. (2015) benutzt. Für die Konzentrationen der Gase in Bodennähe wurden die Daten der Netzwerke Global Cooperative Air Sampling Network (GCASN, Dlugokencky et al., 2015) für CH_4 und Halocarbons and other Atmospheric Trace Species Group (HATS, Hall et al., 2007; Elkins und Dutton, 2009) für N_2O verwendet. Dabei wurden globale Mittel aus allen Stationen gebildet. Die Berechnung der Trends der Bodendaten erfolgte wieder mit dem

linearen Regressionsmodell. Es wurde dabei darauf geachtet, dass sowohl Anfang und Ende der Zeitreihe ausreichend abgedeckt waren und dass die Zeitreihen keine größeren Lücken aufwiesen, damit die Trends wirklich den kompletten Zeitraum repräsentieren.

Es stellte sich jedoch heraus, dass die um die Bodenwerte reduzierten Trends sich kaum sichtbar von den nicht reduzierten Trends unterscheiden, da die in der Stratosphäre beobachteten relativen Trends von CH_4 und N_2O um ein Vielfaches über denen der bodennahen Messungen liegen. Damit ist der relative Anteil der durch die Trends am Boden verursachten Komponente des gesamten Trends in der Stratosphäre klein.

8.7.4. Diskussion

Die Trends, die einerseits signifikant und andererseits auch robust auf die Autokorrelationskorrektur sind, ähneln sich für beide Gase. Dies ist ein Hinweis, dass die Trends selbst eher durch Veränderungen der Zirkulation als durch Änderungen in der Abbaurate der Gase bzw. durch sich ändernde Quellen in Bodennähe verursacht werden. Dies wird dadurch untermauert, dass die Trends in ihrer Verteilung und von den Vorzeichen zu den Trends in den Luftaltern passen, wie sie von Haenel et al. (2015) bestimmt wurden: Bereiche mit einem positiven CH_4 und N_2O -Trend finden sich dort, wo auch Trends zu jüngeren Luftaltern zu finden sind und umgekehrt. Auch für die N_2O -Verteilungen, die von Aura-MLS gemessen wurden, fanden Nedoluha et al. (2015) die gleichen Muster für die Trends über einen vergleichbaren Zeitraum (2004 bis 2013). Auch die absoluten Werte passen dort gut zu den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Trends.

Die Ursache dieser Trendverteilungen konnte letztlich von Stiller et al. (2017) darauf zurück geführt werden, dass sich die Mischungsbarrieren mit den Zirkulationsmustern in der Breite verschoben haben. Stiller et al. (2017) untersuchten dafür zwei Zeitperioden: von 2005 bis 2008 sowie von 2008 bis 2012. Die nördliche Mischungsbarriere verschob sich oberhalb von einer potentiellen Temperatur von 800 K (etwa 30 km) nach Norden, darunter nach Süden. Bei den hier ermittelten CH_4 und N_2O -Feldern finden sich unterhalb von etwa 30 km negative Trends, darüber positive. Da generell eine Zunahme der Volumenmischungsverhältnisse zum Äquator hin vorliegt, sind die abgeleiteten Trends damit durch die von Stiller et al. (2017) ermittelte Verschiebung erklärbar. Die südliche Mischungsbarriere ist mit der Höhe zunehmend nach Süden verschoben und diese Verschiebung beginnt etwas höher als im Norden. Auch dies passt zu den CH_4 und N_2O -Verteilungen. Hier finden sich im unteren Teil der Profile nur sehr niedrige Trends. Darüber sind mit der Höhe konstante positive

Trends (also zunehmend größere relative Änderungen) anzutreffen.

Die aus den Aura-MLS-Vergleichen ermittelten Driften der MIPAS-N₂O-Zeitreihe sind gegenüber den Trends eher gering. Das heißt, dass zwar eine signifikante Drift in den N₂O-Daten zu finden ist, diese jedoch den Trend der Zeitreihe kaum verfälscht. Aufgrund der geringen Beträge erscheint es auch nicht wahrscheinlich, dass im Falle einer nichtlinearen Drift und der damit eingehenden unzureichenden Beschreibung des Driftverhaltens seitens des Modells die dadurch entstehende Verfälschung des Drift-korrigierten Trends erheblich wäre.

Für CH₄ gibt es kein satellitengetragenes Referenzinstrument von dem man weiß, dass es frei von einer Instrumentendrift ist. Weil eine Instrumentendrift in erster Linie einer Alterung des Detektors geschuldet ist und das Retrieval für CH₄ und N₂O die selben spektralen Daten verwendet, sollte sich für CH₄ eine ähnliche, überwiegend negative relative Drift ergeben wie für N₂O (3 %). Eine wesentliche Verfälschung der ermittelten Trends durch eine Instrumentendrift erscheint auch hier nicht wahrscheinlich.

Um die aus den MIPAS-Zeitreihen ermittelten Trends mit den Trends bodennaher Messungen zu vergleichen, wurde auf die Messungen der Bodennetzwerke GCASN und HATS zurückgegriffen. Man geht dabei davon aus, dass die gute Durchmischung der Troposphäre sowie die lange Lebensdauer von CH₄ und N₂O den Vergleich der Trends von bodennahen Messungen mit den von MIPAS in der Troposphäre gemessenen Werten erlaubt. Für die Bodenstationen ergeben sich im globalen Mittel für CH₄ ein Trend etwa von 0,05 ppmv dec⁻¹, für N₂O ein Trend von etwa 7 ppbv dec⁻¹ über den MIPAS-Zeitraum. Wie man in den Abbildungen Abb. 8.19 und Abb. 8.24 entnehmen kann, sind die errechneten Trends am Unterrand der mittleren Profile nicht eindeutig in diesem Wertebereich. Einige Zellen weisen betragsmäßig große Trends auf; an diesen Stellen ist die Datenlage dünn und die Unsicherheit der Trends hoch. An anderen Stellen fallen die Beträge der Trends jedoch eher klein aus. Für CH₄ finden sich immerhin für gemäßigte und polare Breiten überwiegend positive Trends.

Um festzustellen, ob sich die Abweichungen zwischen den Bodenmessungen und den troposphärischen MIPAS-Werten mit den Unsicherheiten der Trends erklären lassen, wurde untersucht, ob die anhand der Bodenmessungen errechneten Trends innerhalb des 2- σ -Konfidenzintervalls der MIPAS-Trends liegen. Dies ist in den Tabellen 8.1 und 8.2 dargestellt. Für beide Gase liegt das Konfidenzintervall ohne die Autokorrelationskorrektur meist nicht um den erwarteten Wert aus den Bodenmessungen. Da aber bei MIPAS keine Modellfehler berücksichtigt sind, ist dies wenig aussagekräftig. Mit der Autokorrelationskorrektur ergibt sich ein anderes Bild. Für CH₄ liegt der aus den Bodenmessungen erwartete Wert in den gemäßigten und po-

Tabelle 8.1.: Angabe ob das $2\text{-}\sigma$ -Konfidenzintervall der Trends von CH₄ in den untersten drei Profilkpunkten mit einem Referenztrend am Boden vereinbar ist, in Abhängigkeit der verschiedenen Breitenbänder. „A.K.“ steht hier für die Autokorrelationskorrektur.

Geographische Breite / °	Höhen / km			Referenz in Konfidenzintervall			Ref. in Konfidenzint. mit A.K.		
-90–80	7.0	8.0	9.0	Ja	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja
-80–70	7.0	8.0	9.0	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja
-50–40	8.0	9.0	10.0	Nein	Ja	Nein	Ja	Ja	Ja
-40–30	8.0	9.0	10.0	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
-30–20	9.0	10.0	11.0	Ja	Nein	Nein	Ja	Nein	Nein
-20–10	9.0	10.0	11.0	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
-10–00	10.0	11.0	12.0	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
-00–+10	10.0	11.0	12.0	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
+10–+20	10.0	11.0	12.0	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
+20–+30	9.0	10.0	11.0	Ja	Ja	Nein	Nein	Ja	Nein
+30–+40	9.0	10.0	11.0	Nein	Ja	Nein	Nein	Ja	Ja
+40–+50	9.0	10.0	11.0	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja
+50–+60	8.0	9.0	10.0	Ja	Nein	Nein	Ja	Ja	Nein
+60–+70	8.0	9.0	10.0	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
+70–+80	8.0	9.0	10.0	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja
+80–+90	8.0	9.0	10.0	Ja	Ja	Nein	Ja	Ja	Ja

laren Breiten überwiegend im Konfidenzintervall. Zwischen 40°S und 30°N aber ist dies nicht mehr der Fall, fast alle ermittelten Trends weisen größere Abweichungen zur Referenz auf als ihre doppelte Unsicherheiten. Für N₂O hingegen lassen sich die die meisten ermittelten Trends mit den Bodenmessungen in Einklang bringen. Lediglich zwischen dem Äquator und 20°N häufen sich Trends, bei denen die Referenz außerhalb des Konfidenzintervalls liegt.

Diese Ergebnisse unterstützen die These von Stiller et al. (2017); Haenel et al. (2015); Eckert et al. (2014) und Kellmann et al. (2012), dass sich die stratosphärische Zirkulation während des MIPAS-Messzeitraums geändert haben muss.

Tabelle 8.2.: Angabe ob das $2\text{-}\sigma$ -Konfidenzintervall der Trends von N₂O in den untersten drei Profilmittelpunkten mit einem Referenztrend am Boden vereinbar ist, in Abhängigkeit der verschiedenen Breitenbänder. „A.K.“ steht hier für die Autokorrelationskorrektur.

Geographische Breite / °	Höhen / km			Referenz in Konfidenzintervall			Ref. in Konfidenzint. mit A.K.		
-90-80	7.0	8.0	9.0	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja
-80-70	7.0	8.0	9.0	Nein	Nein	Nein	Ja	Nein	Ja
-70-60	7.0	8.0	9.0	Nein	Ja	Nein	Ja	Ja	Nein
-60-50	7.0	8.0	9.0	Ja	Nein	Ja	Ja	Ja	Ja
-50-40	8.0	9.0	10.0	Ja	Ja	Nein	Ja	Ja	Ja
-40-30	8.0	9.0	10.0	Nein	Ja	Nein	Ja	Ja	Ja
-30-20	9.0	10.0	11.0	Ja	Nein	Nein	Ja	Nein	Ja
-20-10	9.0	10.0	11.0	Ja	Ja	Nein	Ja	Ja	Ja
-10-00	10.0	11.0	12.0	Ja	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja
-00-+10	10.0	11.0	12.0	Ja	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
+10-+20	10.0	11.0	12.0	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
+20-+30	9.0	10.0	11.0	Nein	Ja	Nein	Ja	Ja	Nein
+30-+40	9.0	10.0	11.0	Ja	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja
+40-+50	9.0	10.0	11.0	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja
+50-+60	8.0	9.0	10.0	Ja	Nein	Ja	Ja	Ja	Ja
+60-+70	8.0	9.0	10.0	Ja	Nein	Nein	Ja	Ja	Nein
+70-+80	8.0	9.0	10.0	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	Nein
+80-+90	8.0	9.0	10.0	Ja	Nein	Nein	Ja	Ja	Nein

9. Global gemittelte stratosphärische Volumenmischungsverhältnisse

Bei der Untersuchung der abgeleiteten Volumenmischungsverhältnissen stellte sich die Frage, wie sich der gesamte stratosphärische Gehalt der beobachteten Spurengase über die MIPAS-Zeitreihe hinweg verhält. Es wäre interessant zu wissen, wie sich das gesamte Vorkommen von CH_4 und N_2O in der Stratosphäre im Vergleich zu den Änderungen am Boden entwickelt hat. Aus den in Kap. 8.7 untersuchten Trends in Abhängigkeit von der Breite und Höhe kann dies aus zwei Gründen nicht direkt beantwortet werden. Erstens dominieren die durch Änderungen in der stratosphärischen Zirkulation verursachten Trendmuster die Felder und überdecken so eine generelle Änderung in der gesamten Konzentration. Und zweitens lässt sich schwer abschätzen, inwiefern sich Trends mit unterschiedlichem Vorzeichen in verschiedenen Höhen und Breiten kompensieren.

Um dieser Frage nachzugehen, wurden Teilsäulen zwischen der Schicht 2 km über der Tropopause und der Druckfläche in 0.02 hPa gebildet. Zwar erstreckt sich dieser vertikale Bereich über die Stratopause hinweg bis in die Mesosphäre, jedoch sind die Beiträge aus der Mesosphäre wegen der nach oben abfallenden atmosphärischen Dichte so klein, dass dieser Beitrag zum Säulengehalt sehr gering ist. Da die Interpretation der Massen der Spurengase nicht intuitiv ist, wurde auch die Masse der gesamten Atmosphäre bestimmt und daraus mit den Massen der Spurengase ein mittleres Volumenmischungsverhältnis für die Stratosphäre ermittelt. Die technischen Details für die Ableitung der mittleren Volumenmischungsverhältnisse finden sich in Anhang A. Es wurden knapp 60 % aller von MIPAS gemessenen Profile verwendet. Für fünf Monate konnten wegen unzureichender Datenlage keine Werte ermittelt werden.

In Abb. 9.1 ist die Zeitreihe des mittleren globalen Mischungsverhältnisses von CH_4 dargestellt. In dieser Zeitreihe lässt sich ein negativer Trend ausmachen. Mithilfe der linearen Regression wurde der Trend bestimmt. Er beträgt $-0,019 \text{ ppmv dec}^{-1}$ und ist betragsmäßig kleiner als seine Unsicherheit ($0,025 \text{ ppmv dec}^{-1}$).

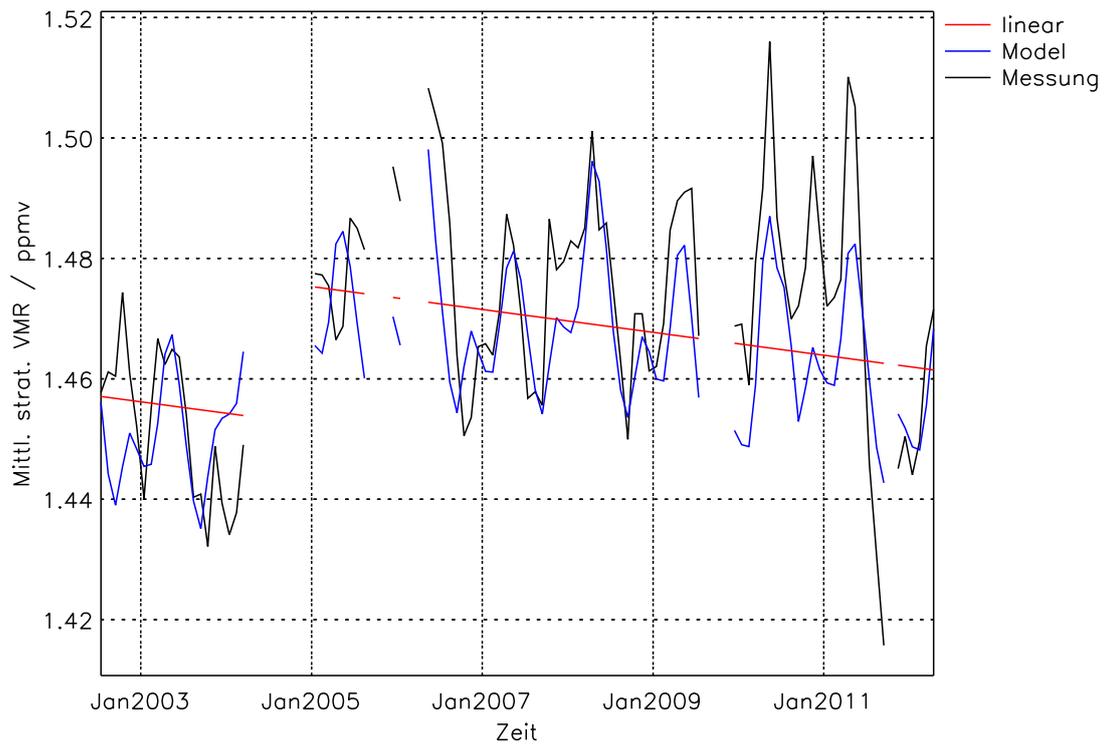


Abbildung 9.1.: Zeitreihe des mittleren globalen Volumenmischungsverhältnis von CH_4 in der gesamten Atmosphäre oberhalb von 2 km über der Tropopause (schwarz), an die Zeitreihe angepasstes Modell (blau), linearer Anteil des angepassten Modells (rot). Jeweils in ppmv. Die Daten bis Mitte 2004 stammen aus der MIPAS-FR-Periode, die ab 2005 aus der RR-Periode. Dazwischen findet sich ein Sprung, der wie in Kap. 8.1 im Modell mit einem Bias zwischen den Messperioden beschrieben wird.

Um den Fit zu verbessern wurden auch die Proxys von QBO und ENSO sowie die 3, 4, 6 und 12-monatige Perioden mitgefittet. Nennenswerte Beiträge neben dem linearen Term kamen von der QBO sowie von der halbjährlichen und der jährlichen Oszillation. Die Amplituden betragen je etwa 0.01 ppmv, also etwas unter einem Prozent. Das ist etwa um den Faktor 10 geringer als die Größenordnung der jährlichen Oszillationen bei einem typischen Fit von Monatsmitteln in Abhängigkeit von der Höhe und geographischen Breite, wie man Abb. 8.16 entnehmen kann. Ähnliches gilt auch für die QBO. Die ENSO-Signatur beträgt etwa 0,2 % der Zeitreihe und ist damit verschwindend gering. Es ist also festzuhalten, dass die globale Mittelung wie erwartet zu einer deutlichen Reduktion der Abhängigkeit der Zeitreihe von saisonalen und anderen atmosphärischen zirkulationsbedingten Signaturen geführt hat.

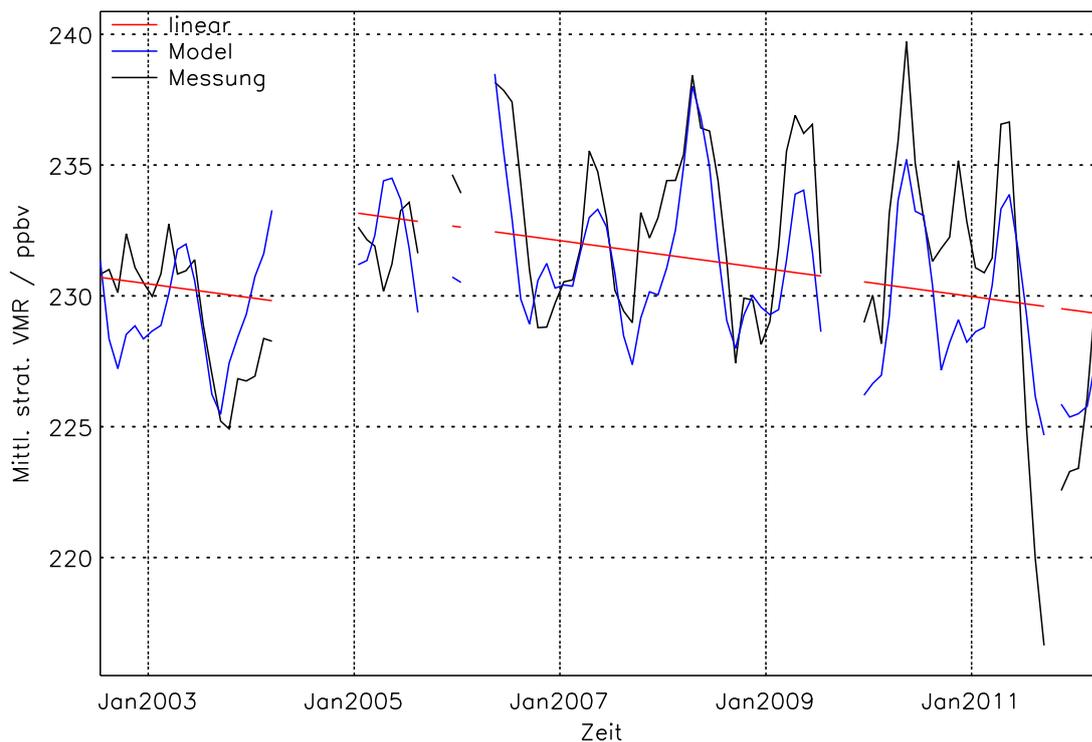


Abbildung 9.2.: Wie Abb. 9.1, jedoch für N_2O in ppbv.

Auch die Zeitreihe der global gemittelten stratosphärischen N_2O -Konzentration (Abb. 9.2) weist einen negativen Trend auf. Er beträgt $5,3 \text{ ppbv dec}^{-1}$ mit einer Unsicherheit von $4,1 \text{ ppbv dec}^{-1}$. Auch hier finden sich nur geringe Abhängigkeiten von QBO, jährlichen und halbjährlichen Oszillationen (jeweils etwa 1 %).

Wie erwartet fallen die Beträge der Trends deutlich kleiner aus, als das was in Kap 8.7 für die höhen- und breitenabhängigen Zellen beobachtet wurden. Sie bewegen sich in der Größenordnung von einem Prozent pro Dekade, was auch der Größenordnung der Trends am Boden entspricht. Zwar sind die Beträge der Trends nicht signifikant größer Null in dem Sinn, dass ihre Beträge größer als 2 Sigma sind. Dennoch sind die negativen Vorzeichen der Trends von CH_4 und N_2O auf den ersten Blick nur schwer nachzuvollziehen. Die Trends von N_2O sind am Boden recht konstant; eine Abnahme von N_2O wäre also nur durch eine Zunahme von Senken oder eine Abnahme des Transports in die Stratosphäre denkbar. Bei Methan sind die Bodentrends schwankend (positiver Trend bis etwa 2000, grob konstant bis 2006, seitdem wieder ein positiver Trend). Eventuell könnte man einen negativen Trend in der Gesamtkonzentration damit erklären, dass der CH_4 -Eintrag in die Stratosphäre stagniert und bei einer gleichbleibenden Senke die Gesamtmasse abnimmt. Das erscheint aber recht unwahrscheinlich. Eine simultane Zunahme der Senken beider Gase ist ebenso unplausibel. Daher wurde nach möglichen systematische Ursachen in

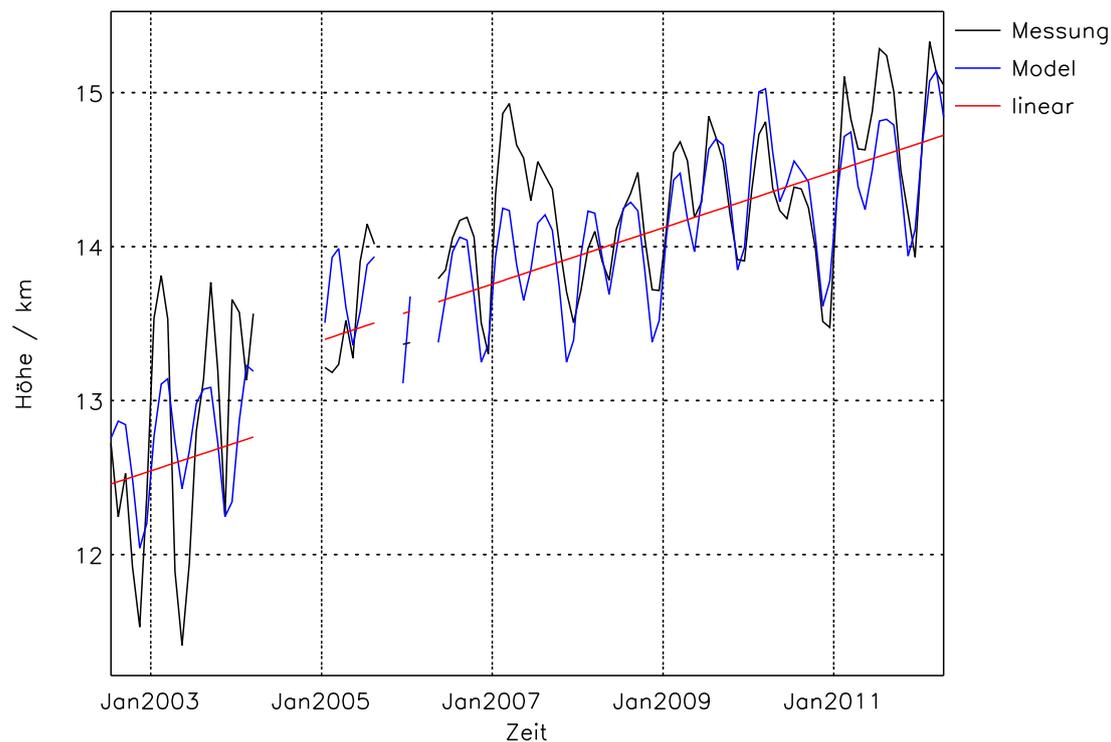


Abbildung 9.3.: Wie Abb. 9.1, jedoch für die aus MIPAS Temperatur Profilen abgeleitete Tropopausenhöhe in km.

der Methode gesucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Tropopausenhöhe über dem MIPAS-Zeitraum selbst einem positiven Trend folgt. Die Zeitreihe der Tropopausenhöhe ist in Abb. 9.3 dargestellt. Die lineare Komponente der Regression beträgt $1,8 \text{ km dec}^{-1}$. Daneben finden sich auch deutliche Signaturen einer jährlichen Oszillation (in Abb. 9.3 noch gut erkennbar), sowie der halbjährlichen Oszillation und des QBO- und insbesondere des ENSO-Proxys.

Im Hinblick auf diesen recht hohen Trend in den errechneten Tropopausenhöhen muss angemerkt werden, dass nur Daten untersucht wurden, bei denen ein ausreichend nach unten reichendes MIPAS-Gasprofil vorlag. Es wurden dabei alle Profile, unabhängig davon, ob sie für die Zellen repräsentativ waren, gemittelt. Außerdem wurde die Gewichtung nach der Fläche nicht berücksichtigt. Aus diesen Gründen kann der Trend von möglichen Sampling-Artefakten beeinträchtigt sein. Er sollte daher nicht überinterpretiert werden. Eine detaillierte Untersuchung der Trends der Tropopausenhöhen müsste all dies berücksichtigen, ist aber nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Versucht man, den Trend in der Tropopausenhöhe aus den Spurengastrends herauszurechnen, indem man die Tropopausenhöhe der Steigung (breitenabhängig) entsprechend korrigiert, dann finden sich positive Trends für die globalen Mischungsver-

hältnisse. Sie betragen dann $1,1 \text{ \% dec}^{-1}$ für CH_4 , und $1,9 \text{ \% dec}^{-1}$ für N_2O . Jedoch verwendet man dann zu Beginn der Zeitreihe Werte, die eher weiter oben und damit tendenziell in der Stratosphäre liegen. Daher hat man dort ein stärkeres Gewicht der Stratosphäre. Gegen Ende der Zeitreihe benutzt man dann zunehmend auch in der Troposphäre gemessene Werte. Daher muss davon ausgegangen werden, dass die so ermittelten Trends ins positive verfälscht sind. Man kann aber diese Werte als eine obere Abschätzung für die Trends der gesamten Konzentration interpretieren. Benutzt man als Untergrenze nicht einen von der Tropopausenhöhe abhängigen Wert, sondern eine feste Druckfläche, so finden sich ebenfalls positive Trends. Jedoch muss auch hier von einer Verfälschung ins positive durch die positiven Trends der Tropopausenhöhe ausgegangen werden.

Es ist festzuhalten, dass die global gemittelten stratosphärischen Mischungsverhältnisse von CH_4 und N_2O tatsächlich wie erwartet Trends weit geringerer Beträge aufweisen als in den meisten einzelnen Breiten-Höhen-Zellen. Dies ist ein weiteres Indiz für die These, dass die in Kap 8.7 besprochenen Trends nicht global repräsentativ sind, sondern durch Änderungen in der Zirkulation zustande kommen. Die ermittelten Trends der globalen stratosphärischen Volumenmischungsverhältnisse von CH_4 und N_2O sind negativ, ihre Unsicherheiten bewegen sich in der Größenordnung der Trends selbst. Das negative Vorzeichen der Trends wird vermutlich durch den positiven Trend in der Tropopausenhöhe verursacht. Je nach Behandlung und Definition des Bereichs, den man untersucht (feste Druckfläche oder relativ zur Tropopause, in letzterem Fall mit oder ohne Korrektur der Trends der Tropopausenhöhe), ergeben sich Unterschiede in den ermittelten Trends, die in der Größenordnung der Beträge dieser Änderung liegen. Wenn sich auch über das Vorzeichen der Trends somit letztlich nichts mit Sicherheit sagen lässt, so kann man die Beträge der Trends des globalen Gehalts von CH_4 und N_2O auf etwa $\pm 1 \text{ \% dec}^{-1}$ abschätzen.

Diese Ergebnisse könnten wegen der vermutlich negativen Drift der Gase (siehe Kap. 8.7) nach unten verfälscht sein. Andererseits passen die Ergebnisse gut zu den von Bader et al. (2017) beobachteten Trends in CH_4 -Säulen. Dort wurden die Trends an zehn NDACC-Stationen unter anderem für den Zeitraum zwischen 2005 und 2012 untersucht. Zwar liegen die dort ermittelten Trends der gesamten Säulen mit $3,0 \pm 0,4 \text{ \% dec}^{-1}$ für ein Mittel über die zehn Stationen deutlich über den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werten. Jedoch untersuchten Bader et al. (2017) auch die Trends für die Partialsäulen von Troposphäre und Stratosphäre getrennt. Hierbei fanden sie ebenfalls insignifikante Trends in der Stratosphäre mit wechselnden Vorzeichen. Die angegebenen Trends der Gesamtsäulen sind also durch Änderungen im troposphärischen Volumenmischungsverhältnis bedingt. Bader et al. (2017) nutzten daneben ACE-FTS-Daten, um für verschiedene Breitenbänder stratosphärische Partialsäulen zu ermitteln. Auch die aus diesen Daten abgeleiteten

Trends sind insignifikant und bewegen sich in der Größenordnung von 1 \% dec^{-1} .

Auch diese Untersuchung der globalen stratosphärischen Trends unterstützt die Hypothese, dass die in einzelnen Höhen-Breiten-Zellen gefundenen Trends durch Änderungen der stratosphärischen Zirkulation erklärt werden können.

10. Verlauf der Volumenmischungsverhältnisse mit dem Luftalter

10.1. Methode

Ein weiterer Weg, einen Großteil des Einflusses der atmosphärischen Zirkulation aus den Trends von CH_4 und N_2O zu eliminieren, ist die MIPAS-Daten nicht als räumliche Verteilung, sondern in Abhängigkeit vom Luftalter der Daten darzustellen. Hierzu werden den Monatsmitteln der Volumenmischungsverhältnisse für die Gase das von Haenel et al. (2015) aus SF_6 -Messungen abgeleitete Luftalter (ebenfalls auf Monatsmittel-Basis) zugeordnet. Die Datenpunkte werden dann nach ihrem Eintrittsdatum in die Stratosphäre sortiert, unabhängig von ihren räumlichen Koordinaten. Dadurch erhält man für jeden Monat eine Zeitreihe, die, wenn man von Mischung absieht, den Verlauf eines Luftpakets in Abhängigkeit von seiner Verweildauer in der Atmosphäre darstellt. Dies entspricht der Betrachtung in einem Lagrange-System. Das untersuchte „Luftpaket“ ist allerdings ein Mittel über die gesamte Atmosphäre. Zwischen verschiedenen Trajektorien, und damit vermutlich auch verschiedenen Volumenmischungsverhältnis-Verläufen über das Luftalter, kann nicht unterschieden werden.

Aus Kap. 8.2 ist bekannt, dass es bei CH_4 und N_2O einen höhenabhängigen Bias zwischen den MIPAS-Messperioden gibt. Da bei der oben beschriebenen Methode aber alle Daten nur nach dem Luftalter und Eintrittsalter sortiert werden, kann in den Verläufen nicht mehr ohne weiteres zwischen der FR und RR-Periode unterschieden werden. Daher wurden im Folgenden ausschließlich Daten der (deutlich längeren) RR-Periode verwendet um Artefakte in den Verläufen zu verhindern.

Aus den monatsweise ermittelten Verläufen der CH_4 und N_2O -Konzentrationen in Abhängigkeit vom Luftalter lässt sich dann jeweils ein stratosphärischer Eintrittswert bestimmen. Auch eine mittlere Verweildauer der Gase oberhalb der Troposphäre lässt sich so ermitteln. Ein ähnlicher Ansatz wurde bereits von Volk et al. (1997)

verfolgt. Allerdings wurden hier lediglich punktuell Gradienten nach dem Luftalter gebildet, da dort keine lange Zeitreihen zur Verfügung standen. Solche lokalen Lebensdauern lassen sich in Abhängigkeit vom Luftalter auch für die MIPAS-Daten bilden. Rohs et al. (2006) verfolgten einen Ansatz, bei dem die stratosphärischen Trends von CH_4 relativ zu den N_2O Trends ermittelt wurden. Letztere wurden dabei als aus troposphärischen Mischungen bekannt und als konstant angenommen. Damit können ebenfalls dynamische Prozesse in der Stratosphäre herausgerechnet werden. Allerdings hat die Methode den Nachteil, dass die stratosphärischen Trends von N_2O bekannt sein müssen. Auch ist der CH_4 -Verlauf mit dem N_2O -Volumenmischungsverhältnis schwieriger zu interpretieren als, wie in der vorliegenden Arbeit betrachtet, der Verlauf mit dem Luftalter.

Mögliche Unsicherheiten dieser Methode resultieren aus den unterschiedlichen Höhengauflösungen der Spurengase- bzw. Luftalter-Profilen, die bereits erwähnte Annahme, dass keine Mischung statt findet, sowie der Tatsache, dass die miteinander verglichenen Punkte zwar dasselbe Luftalter haben, sich die zurückgelegten Wege der Luftpakete aber sehr wohl voneinander unterscheiden können. Zum Beispiel wird ein Luftpaket ein geringeres CH_4 -Volumenmischungsverhältnis aufweisen, wenn es sich länger in einem Bereich mit hohem OH-Vorkommen aufhielt, als ein Paket gleichen Alters, das in sich länger in einem anderen Bereich mit niedrigerem OH-Volumenmischungsverhältnis aufhielt.

10.2. CH_4 in Abhängigkeit vom Luftalter

10.2.1. Verlauf

In Abb. 10.1 ist der Verlauf mit dem Luftalter aller Werte mit stratosphärischem Eintrittsdatum im April 2008 als Beispiel dargestellt. Insgesamt lässt sich, abgesehen von einer rauschartigen Oszillation der Amplitude von etwa 0,05 ppmv, eine stetige Abnahme des CH_4 -Volumenmischungsverhältniss mit zunehmendem Luftalter beobachten. Es findet sich jedoch eine Stelle, bei der entweder das CH_4 -Volumenmischungsverhältnis oder das Luftalter einen deutlich niedrigeren Wert aufweist als vergleichbare Messungen. Solche Stellen finden sich auch in den Verläufen mit dem Luftalter zu anderen Eintrittszeitpunkten. Sie wurden näher untersucht und können überwiegend in zwei Kategorien eingeordnet werden. Die erste besteht aus Profilen am Unterrand der Profile im Bereich des Polarwirbels. Dort herrschen hohe meridionale Gradienten sowohl im Luftalter als auch in CH_4 , weshalb sich geringe Unsicherheiten und Schwankungen in hohen Fehlern auswirken können. Die Stelle bei etwa 1,25 a Luftalter in Abb. 10.1 gehört in diese Kategorie. Der zweite Bereich

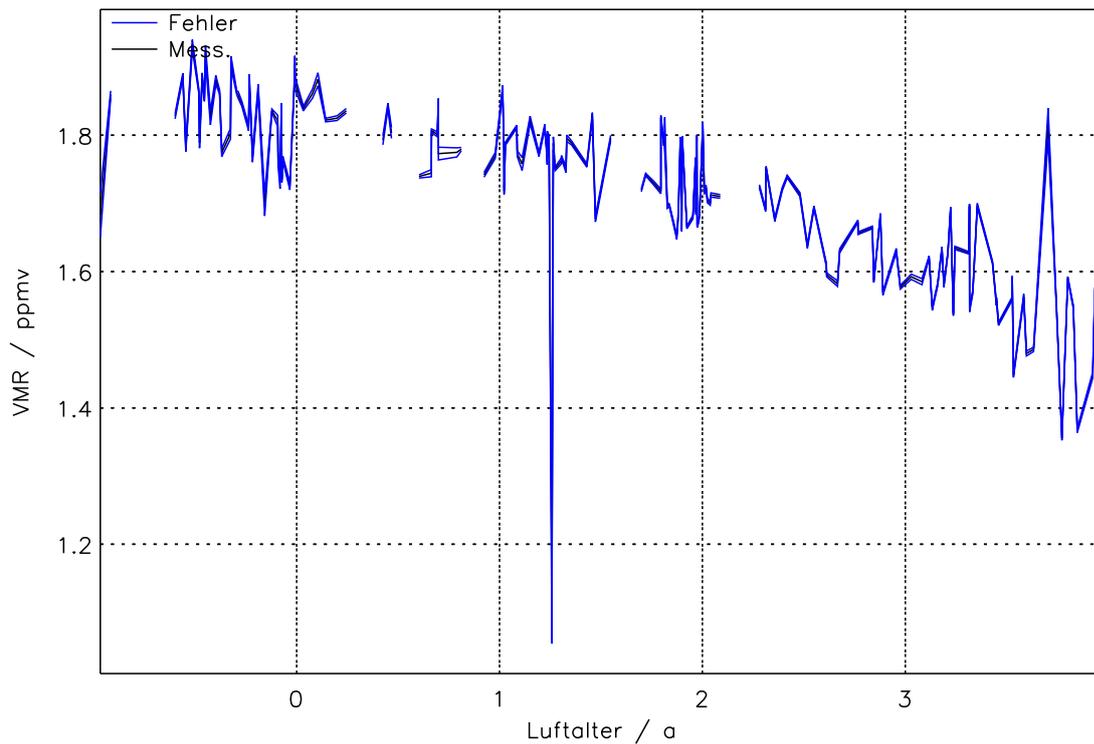


Abbildung 10.1.: Monatsmittel von CH_4 mit Eintrittsdatum in die Stratosphäre im April 2008 in ppmv (schwarz) sowie ihre Unsicherheit (blau, die schwarze Kurve einhüllend). In Abhängigkeit vom Luftalter in Jahren.

umfasst Datenpunkte, die im Bereich knapp über 50 km gemessen wurden. Dort ist jedoch bereits der Oberrand des Höhenbereichs, für den brauchbare Luftalterdaten vorliegen. Aufgrund der in dieser Höhe sehr geringen SF_6 -Konzentrationen ist die Signatur in den Spektren dort so klein und das Rauschen relativ dazu so groß, dass die berechneten Luftalter in manchen Fällen selbst im Monatsmittel nicht stimmen. Außerdem sind die Luftalterwerte oberhalb von etwa 40 km mit nicht vernachlässigbaren systematischen Fehlern behaftet. Diese Stellen mit von den Messungen gleichen Luftalters stark abweichenden Volumenmischungsverhältnisse wurden mithilfe eines Filters, der die Differenz zwischen dem fraglichen Datenpunkt und dem Mittel der Umgebung mit der Standardabweichung der Umgebung vergleicht, von der weiteren Analyse ausgeschlossen.

In Abb. 10.2 sind die CH_4 -Volumenmischungsverhältnisse in Abhängigkeit vom Luftalter für verschiedene Eintrittsmonate jeweils im Juni im Abstand von 2 a dargestellt. Die bereits erwähnte monotone Abnahme findet sich in allen Bildern, wenn man von den überlagerten Schwankungen absieht. Sie spiegelt wider, dass CH_4 in der Atmosphäre keine Quellen hat und die Abbauprozesse überwiegen. Man erkennt

in den Darstellungen für 1996 und 1998, dass die Kurven bei den hohen Luftaltern mit zunehmenden Luftalter asymptotisch abnehmen. Im Bild für 2000 ist ein Wendepunkt zu erkennen: ist die Luft jünger als etwa acht Jahre, dann folgen die Daten einer Rechtskurve, danach einer Linkskurve. Die Abnahme ist bei jüngeren Luftaltern gering und nimmt allmählich zu. Insgesamt ähnelt der Verlauf dem einer logistischen Funktion (siehe Anhang B). Das Rauschen nimmt mit zunehmendem Luftalter zu, da die absoluten Unsicherheiten bei hohen Luftaltern und niedrigen Volumenmischungsverhältnissen wachsen. Außerdem ist zu erwarten, dass die Differenzen zwischen Volumenmischungsverhältnissen von Luftpaketen gleichen Luftalters, aber verschiedener Wege in der Atmosphäre, mit zunehmendem Luftalter zunehmen.

10.2.2. Stratosphärische Eintrittswerte

Um die Eintrittswerte von CH_4 in die Stratosphäre für einen bestimmten Monat zu berechnen, wurden alle Datenpunkte deren Eintrittszeitpunkt auf den Monat fallen und deren Luftalter zwischen Null und ein Jahren liegen, verwendet um über eine lineare Regression das Volumenmischungsverhältnis zum Luftalter von Null Jahren zu erhalten. Zwar ist die Abnahme von CH_4 in Abhängigkeit vom Luftalter über die kompletten verfügbaren Datensatz nicht linear, aber für einen Ausschnitt von einem Jahr sollte die lineare Näherung hinreichend genau sein. Die ausschließliche Verwendung des Datenpunkts mit dem geringsten Luftalter verbietet sich aus zwei Gründen: erstens hat man nicht in allen Fällen einen Datenpunkt mit einem hinreichend bei Null liegenden Luftalter. Und zweitens bezieht man so mehrere Datenpunkte in die Analyse ein, und kann somit die in Abb. 10.1 erkennbare feinere Streuung der Daten herausmitteln.

In Abb. 10.3 (links) ist die Zeitreihe der stratosphärischen Eintritts-Volumenmischungsverhältnisse für CH_4 dargestellt. Es finden sich im Mittel ein Volumenmischungsverhältnis von etwa 1,825 ppmv, mit einer Schwankung in der Größenordnung von etwa 0,02 ppmv. Es ist eine leichte lineare Zunahme von 0,013 ppmv dec^{-1} (0,7 %), deren Unsicherheit mit 0,012 ppmv dec^{-1} aber fast genauso groß ist, festzustellen.

Die im selben Zeitraum von GCASN gemessene Zeitreihe der Bodenwerte ist in der rechten Darstellung von Abb. 10.3 gezeigt. Hierfür wurden alle im fraglichen Zeitraum verfügbaren Stationen zwischen 40°S und 40°N berücksichtigt um eine mittlere Zeitreihe abzubilden. Die absoluten Werte sind bei MIPAS etwas höher, was vermutlich am bereits in Kap. 6 besprochenen Bias der aus MIPAS abgeleiteten CH_4 -Volumenmischungsverhältnisse liegt. Die errechnete lineare Zunahme liegt

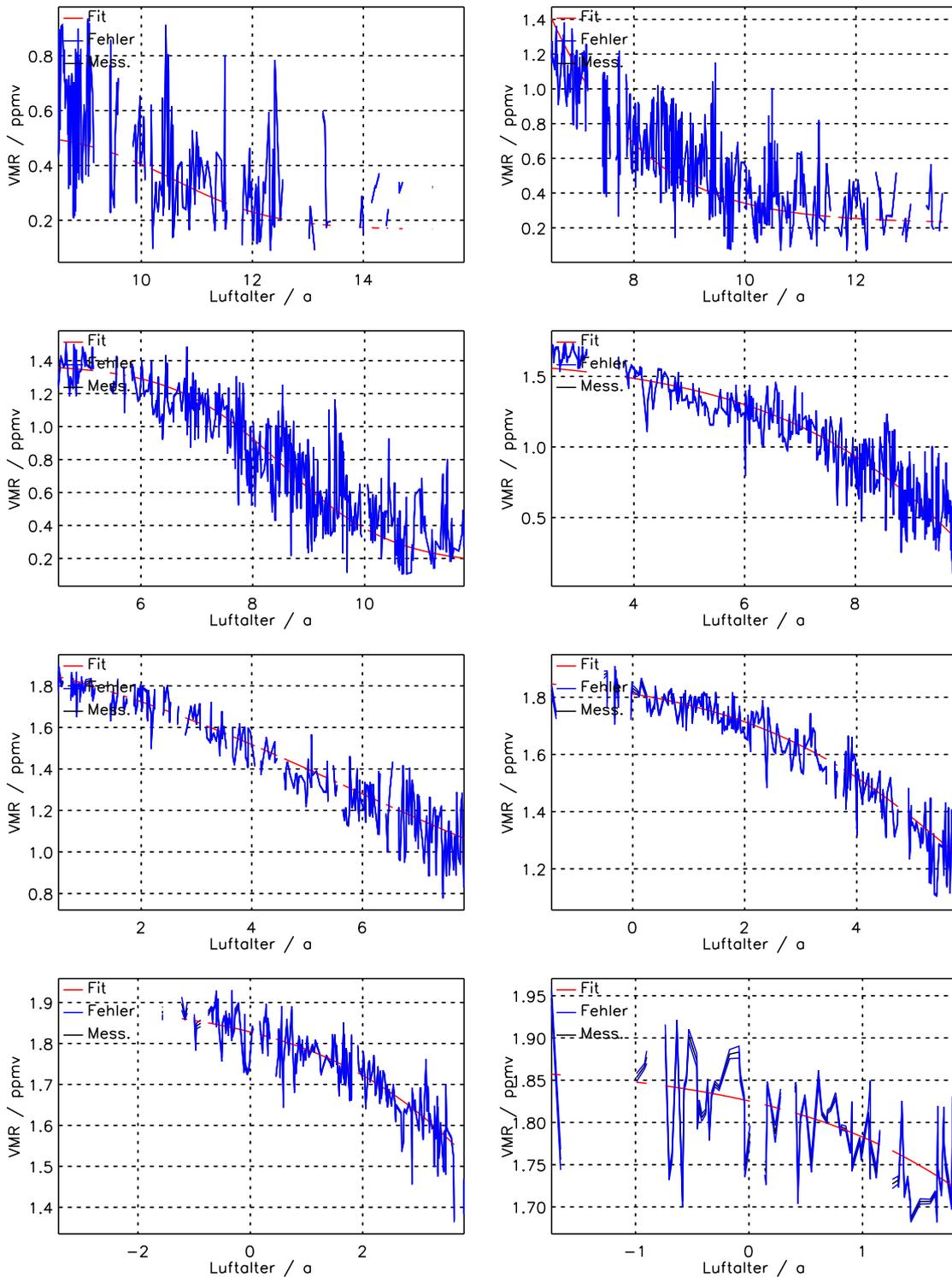


Abbildung 10.2.: Monatsmittel von CH_4 gleichen Eintrittsdatums (schwarz), Unsicherheit (blau, die schwarze Kurve einhüllend), sowie logistischer Fit (rot). In ppmv und in Abhängigkeit vom Luftalter in Jahren. Von links nach rechts und von oben nach unten: für Daten mit Eintrittsdatum jeweils im Juni 1996, 1998, 2000, 2002, 2004, 2006, 2008 und 2010.

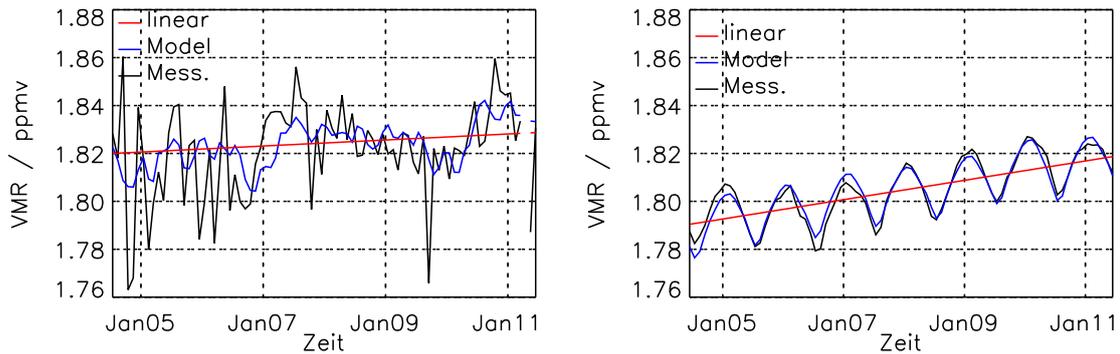


Abbildung 10.3.: Links: Zeitreihe der stratosphärischen Eintrittswerte von CH₄ (schwarz), an die Zeitreihe angepasstes Modell (blau), linearer Anteil des angepassten Modells (rot). Jeweils in ppmv. Rechts: Zeitreihe der von GCASN gemessenen Bodenwerte. Details wie links.

bei $0,040 \text{ ppmv dec}^{-1}$ mit einer Unsicherheit von $0,0028 \text{ ppmv dec}^{-1}$. Sie ist damit etwa um den Faktor drei größer als der aus den Eintrittswerten berechnete Anstieg. Mit den Unsicherheiten der errechneten linearen Anstiege lässt sich diese Diskrepanz nicht erklären. Jedoch wurden in Kap. 8.7 im unteren Teil der Profile negative Driften von N₂O festgestellt. Wie bereits besprochen, ist es möglich, dass auch die MIPAS-CH₄-Profile einer negativen Drift in dieser relativen Größenordnung unterliegen. Mit dieser Drift wäre eine Diskrepanz zwischen der Zunahme von Bodendaten und MIPAS-Eintrittswerten von $0,27 \text{ ppmv dec}^{-1}$ (also etwas 1,5 %) noch erklärbar. Andererseits wurden in Kap. 9 Hinweise darauf gefunden, dass sich der globale Gesamtgehalt von CH₄ in der Stratosphäre nicht ändert. Möglicherweise sind bereits die Eintrittswerte von CH₄ in die Stratosphäre im Gegensatz zu den Bodenwerten nicht ansteigend.

10.2.3. Lebensdauer und Halbwertszeit in der Stratosphäre

Da man aus Kap. 10.2.2 das CH₄-Volumenmischungsverhältnis beim Eintritt in die Stratosphäre kennt, kann man recht einfach die Halbwertszeit von CH₄ berechnen, indem man das Mittel über das Luftalter über alle diejenigen Datenpunkte bildet, deren Volumenmischungsverhältnis sich weniger als seine Unsicherheit von dem halben Eintrittswert unterscheidet. Man erhält dann für CH₄ eine Halbwertszeit von 8,14 a mit einer Standardabweichung von 0,83 a. Auf die gleiche Weise lässt sich auch die Zeit bestimmen, bei dem das Volumenmischungsverhältnis auf das $\frac{1}{e}$ fache abgefallen ist (englisch *e-Folding Time*). Nach Brasseur und Solomon (2005) entspricht diese Zeit der Lebensdauer τ eines quellenfreien Gases. Diese beträgt dann 9,06 a mit einer Standardabweichung von 0,95 a.

Bei diesen Werten ist zu beachten, dass sie nicht unmittelbar mit der globalen atmosphärischen Lebensdauer oder mit der z. B. von Volk et al. (1997) definierten stratosphärischen Lebensdauer vergleichbar sind. Erstere ist als Quotient aus der gesamten atmosphärischen Masse durch die Summe aller atmosphärischer Senken definiert. Diese Summe ist für CH₄ von den troposphärischen Senken dominiert, welche für diese Untersuchungen jedoch keine Rolle spielen. Die von Volk et al. (1997) definierte stratosphärische Lebensdauer ist der Quotient aus atmosphärischem Gesamtgehalt an Masse und den stratosphärischen Senken. Die in der vorliegenden Arbeit abgeleiteten Lebensdauern beziehen sich aber komplett auf die Stratosphäre und sind von der atmosphärischen (und damit troposphärisch dominierten) gesamten Masse unabhängig. Skaliert man überschlagsmässig die hier abgeleitete Lebensdauer mit dem Quotient aus stratosphärischer und gesamter Masse von Methan, so erhält man etwa die zehnfache Lebensdauer, und damit einen Wert in der Größenordnung der von Volk et al. (1997) (93 ± 18 a) und Brown et al. (2013) (195 ± 75 a) errechneten Lebensdauern. Der Vorteil der hier abgeleiteten Lebensdauer gegenüber der von Volk et al. (1997) definierten stratosphärischen Lebensdauer ist, dass sie, für sich betrachtet, die stratosphärischen Abbauprozesse besser charakterisiert.

10.2.4. Änderungsraten

Anhand der Gradienten der Volumenmischungsverhältnisse nach dem Luftalter lässt sich die relative Änderungsrate $\frac{d\text{vmr}}{d\Gamma}$ als Funktion des Luftalters Γ bestimmen. Es wurde über die Verläufe aller Eintrittsdaten gemittelt. Diese relativen CH₄-Änderungsraten sind in Abb. 10.4 (links) gezeigt. Es lässt sich schnell erkennen, dass die Beträge der Änderungsraten zunächst niedrig sind, und dann mit Zunahme des Luftalters wachsen. Bei einem Luftalter von neun Jahren findet sich ein Minimum von knapp -40 % a⁻¹. Danach nehmen die Beträge der Änderungsrate wieder ab.

Nimmt man lokal einen exponentiellen Abfall an, so lassen sich aus der Ableitung der Volumenmischungsverhältnisse nach dem Luftalter Γ und den Volumenmischungsverhältnisse selbst auch lokale Lebensdauern als e-Folding-Zeiten berechnen. Die lokale Lebensdauer τ_{lok} beträgt dann:

$$\tau_{lok} = \frac{-\text{vmr}}{\frac{d\text{vmr}}{d\Gamma}} \quad (10.1)$$

und ist somit der negative Kehrwert der relativen Änderungsrate. Sie ist in Abb. 10.4 (links) durch die rote Kurve repräsentiert. Sie beträgt bei sehr junger Luft bis zu etwa 50 a, fällt dann bis zu ihrem Minimum bei einem Luftalter von etwa 9 a auf etwa 2 a ab, bevor sie wieder zu nimmt.

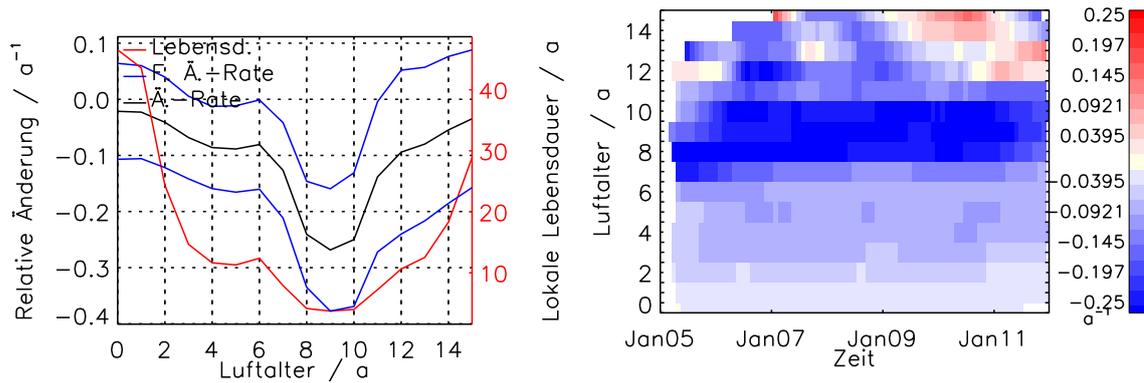


Abbildung 10.4.: Links: Berechnete mittlere Änderungsrate von CH_4 in a^{-1} (schwarz) sowie ihr Standardfehler (blau, die schwarze Kurve einhüllend). Berechnete lokale Lebensdauer in a (rot, rechte Achse). Jeweils in Abhängigkeit vom Luftalter. Rechts: Lokale Änderungsrate in a^{-1} , in Abhängigkeit vom Luftalter und von der Messzeit.

In Abb. 10.4 (rechts) sind die Änderungsraten von CH_4 zusätzlich in Abhängigkeit von der Messzeit dargestellt. Die Änderungsraten sind überwiegend von der Messzeit unabhängig. Allerdings finden sich ab etwa 2009 bei Luftaltern von 12 a und darüber positive Änderungsraten. Hier nehmen die Volumenmischungsverhältnisse mit zunehmendem Luftalter wieder zu. Diese positiven Änderungsraten können mit dem Absinken mesosphärischer Luft und das dadurch bedingte Verfälschen des Luftalters nach oben (Haenel et al., 2015) erklärt werden. Die Luftpakete haben dann ein real niedrigeres Luftalter mit entsprechend höherem CH_4 -Volumenmischungsverhältnis, werden aber einem zu hohen Luftalter zugeordnet. So kann es passieren, dass in dem Verlauf mit zunehmenden Luftalter zuerst niedrigere und dann wieder höhere Volumenmischungsverhältnisse anzutreffen sind, was dann zu positiven Änderungsraten führt. Vermutlich spielt zu den Zeitpunkten, zu denen die positiven Änderungsraten auftreten, das Absinken aus der Mesosphäre eine größere Rolle.

10.2.5. Logistischer Fit

Weil der Verlauf der CH_4 -Konzentration mit dem Luftalter an eine logistische Funktion erinnert, wurde versucht, bei den einzelnen Kurven gleichen stratosphärischen Eintritts diese Funktion an die Datenpunkte zu fitten. Die logistische Funktion ist die Lösung der Differentialgleichung, bei der der Abbau sowohl proportional zum vorhandenem Wert als auch zu einem Sättigungsdefizit ist (siehe Anhang B). Die Annahme, dass das CH_4 -Volumenmischungsverhältnis in Abhängigkeit vom Luftalter diese Form aufweist, ist insofern realistisch, dass eine Proportionalität der Abnahme zum vorhandenen Volumenmischungsverhältnis sehr wahrscheinlich ist.

Die Proportionalität zu einem Sättigungsdefizit ist zwar nicht direkt physikalisch erklärbar, jedoch ist ein anfangs zunehmender Abfall plausibel, da die junge Luft erst allmählich aufsteigt und in die Bereiche der Stratosphäre eindringt, in denen höhere OH-Volumenmischungsverhältnisse und damit ein schnellerer CH₄-Abbau anzutreffen ist.

Es wurde zusätzlich zur in Anhang B besprochenen Form noch ein konstanter Offset a ermittelt. Die Funktion nimmt dann folgende Form an:

$$f(t) = \frac{L}{1 + e^{k(t-t_0)}} + a \quad (10.2)$$

Hierbei ist L der Sättigungswert, t das Luftalter, t_0 das Luftalter bei dem der Wendepunkt auftritt und k beschreibt wie steil die Kurve abfällt. Die so erhaltenen Kurven sind in zusätzlich zu den gemessenen Daten in Abb. 10.2 gezeigt. Insgesamt ist diese Funktion recht gut geeignet, den Verlauf der CH₄-Konzentration mit dem Luftalter zu beschreiben. Jedoch sind die ermittelten Koeffizienten k , L , t_0 und a stark vom Eintrittsdatum abhängig. Diese Abhängigkeit ist jedoch nicht in erster Linie einer Änderung der physikalischen Gegebenheiten geschuldet, sondern lediglich der Tatsache, dass für den Fit jeweils nur ein relativ kurzer Ausschnitt der kompletten Funktion gegeben ist. So findet sich unter den Kurven gleichen Eintritts keine Kurve die sowohl den Wendepunkt als auch der Eintrittspunkt in die Stratosphäre umfasst. Da sich der gemessene Ausschnitt des gesamten realen Verlaufs mit zunehmendem Eintrittszeitpunkt allmählich zu niedrigeren Luftaltern hin verschiebt, ändern sich auch die ermittelten Koeffizienten allmählich. Dies macht es leider unmöglich, eine dem überlagerte reale Änderung der gefitteten Koeffizienten durch atmosphärische Änderungen (Eintrittswerte, Abnahmestärke, Halbwertszeiten) zu beobachten.

Um eine eventuelle Änderung des Kurvenverlaufs mit der Zeit zu visualisieren wurden alle Kurven gleichen Eintrittsalters der verschiedenen Jahre für einen Monat zusammen dargestellt. Eine relativ schnelle Änderung im Kurvenverlauf sollte dann zu einer allmählichen Verformung der Kurve führen. Damit man die einzelnen Kurven gut unterscheiden kann, wurden die kurzfristigen Schwankungen mittels eines gleitenden Mittels der Länge ein Jahr heraus gerechnet.

In Abb. 10.5 sind alle Kurven für die Eintrittsdaten im Juni dargestellt. Die Kurven liegen bemerkenswert eng beieinander. Lediglich im Bereich des Wendepunkts bei etwa 8 Jahren finden sich systematische Unterschiede. Die etwas „älteren“ Kurven mit stratosphärischem Eintritt in den späten neunziger Jahren weisen etwas niedrigere Werte auf als die Kurven mit Eintritt in den frühen 2000ern. Die Form der Kurve selbst jedoch zeigt kaum systematische Änderungen. Allerdings unterscheiden sich die Kurven mit zunehmendem Luftalter stärker voneinander als bei niedrigem. Dies liegt einerseits daran, dass die Messwerte selbst mit größeren Unsicherheiten

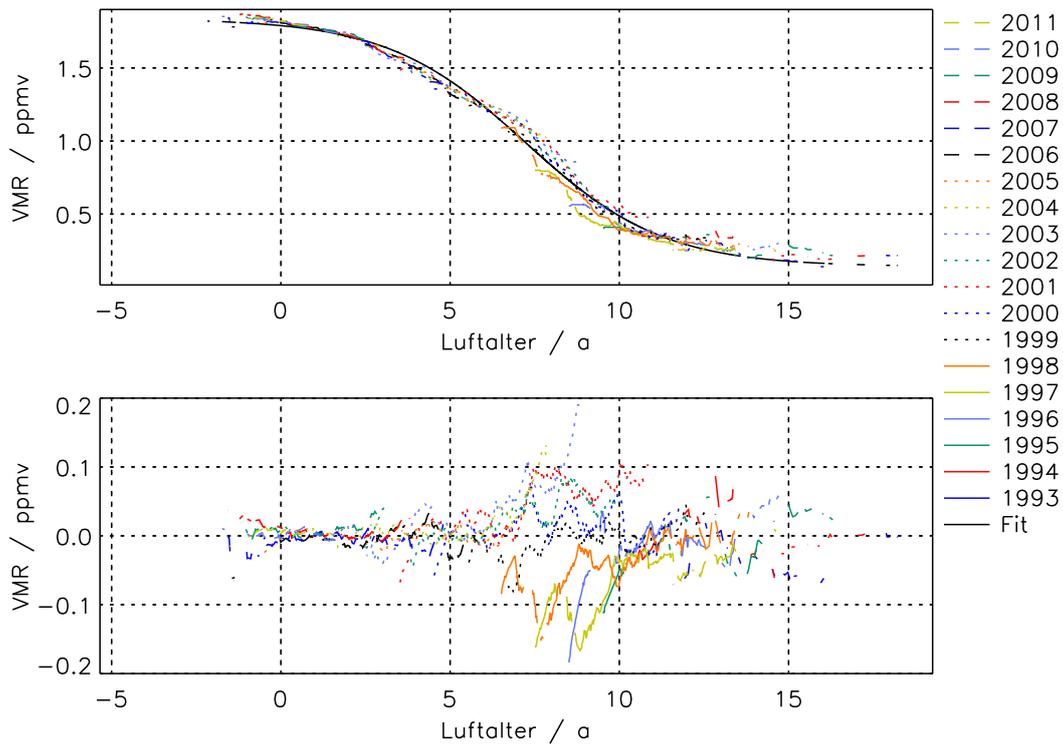


Abbildung 10.5.: Oben: CH₄-Volumenmischungsverhältnisse gleichen Eintrittsdaten, jeweils im Juni für verschiedene Jahre (farbig, siehe Legende) in ppmv. Die Kurven wurden mit einem gleitenden Mittel von einem Jahr geglättet. Die schwarze Kurve gibt den logistischen Fit der kombinierten Kurve aller gezeigten Daten an. Unten: Differenzen zwischen den einzelnen Kurven der CH₄-Volumenmischungsverhältnisse gleichen Eintrittsdaten und der geglätteten Kurve aller Daten (farbig, siehe Legende).

behaftet sind, da sie aus höheren Regionen stammen, wo die SF₆-Signatur klein ist. Aber auch individuelle Unterschiede der zurückgelegten Wege der Luftpakete sollten mit zunehmendem Alter stärker ins Gewicht fallen.

In Abb. 10.5 (unten) sind die Differenzen zwischen den Kurven für die einzelnen Jahre und der mittleren Gesamtkurve dargestellt. Anhand dieser Differenz lässt sich festhalten, dass ab einem Luftalter von etwa sechs Jahren die Streuung der Kurven deutlich zunimmt, ein Maximum der Streuung findet sich bei etwa acht Jahren, anschließend nimmt sie wieder ab.

Da insgesamt die Abhängigkeit der Kurven von der Zeit gering ist, erscheint es gerechtfertigt, die Kurve aller Punkte durch einen logistischen Fit zu charakterisieren. Die gefittete Kurve ist ebenfalls in Abb. 10.5 dargestellt. Allgemein passt der Fit recht gut. Es gibt jedoch eine Reihe von systematischen Unterschieden: Die gefitte-

Tabelle 10.1.: Ermittelte Koeffizienten und Unsicherheiten für den logistischen Fit (Gl. 10.2) für die kombinierten Verläufe aller CH₄-Daten mit Eintrittsdatum in den verschiedenen Monaten. L , σ_L , a und σ_a in ppmv, t_0 und σ_{t_0} in a.

Monat	L	σ_L	k	σ_k	t_0	σ_{t_0}	a	σ_a
Januar	1.70	0.111	0.485	0.0585	7.27	0.233	0.133	0.0726
Februar	1.67	0.111	0.511	0.0639	7.28	0.234	0.149	0.0744
März	1.69	0.109	0.503	0.0600	7.32	0.227	0.136	0.0734
April	1.68	0.107	0.514	0.0611	7.33	0.226	0.141	0.0721
Mai	1.69	0.101	0.501	0.0581	7.31	0.222	0.140	0.0676
Juni	1.70	0.117	0.491	0.0612	7.23	0.243	0.141	0.0796
Juli	1.69	0.109	0.496	0.0592	7.31	0.230	0.137	0.0738
August	1.68	0.0990	0.504	0.0569	7.28	0.215	0.145	0.0666
September	1.70	0.107	0.492	0.0578	7.29	0.227	0.130	0.0704
Oktober	1.67	0.102	0.505	0.0584	7.27	0.220	0.154	0.0676
November	1.69	0.113	0.499	0.0610	7.29	0.232	0.142	0.0767
Dezember	1.67	0.105	0.507	0.0597	7.25	0.222	0.159	0.0695

ten troposphärischen (Luftalter kleiner Null) und stratosphärischen Eintrittswerte sind etwas zu niedrig. Zwischen zwei und sechs Jahren weist der Fit etwas zu hohe Werte auf. Zwischen sechs und neun Jahren ist der Fit etwas zu niedrig, dann bis etwa zwölf Jahre wieder etwas zu hoch, anschließend etwas zu niedrig.

Die Kurven für andere Monate unterscheiden sich (wie erwartet) nicht wesentlich von dem für Juni gezeigten Bild. Die Koeffizienten sind in Tab. 10.1 dargestellt. Ihre Schwankungen von Monat zu Monat sind sehr gering, und deutlich kleiner als ihre Unsicherheiten.

10.3. Summe aus doppeltem CH₄ und H₂O-Mischungsverhältnis

10.3.1. Abhängigkeit vom Luftalter

Durch den Abbau von CH₄ entsteht stratosphärischer Wasserdampf. Dieser Abbau ist zugleich die wichtigste Quelle für stratosphärisches H₂O. Die Vermutung liegt nahe, dass die Summe aus dem doppelten Volumenmischungsverhältnis von Methan und aus dem Volumenmischungsverhältnis von Wasserdampf annähernd konstant

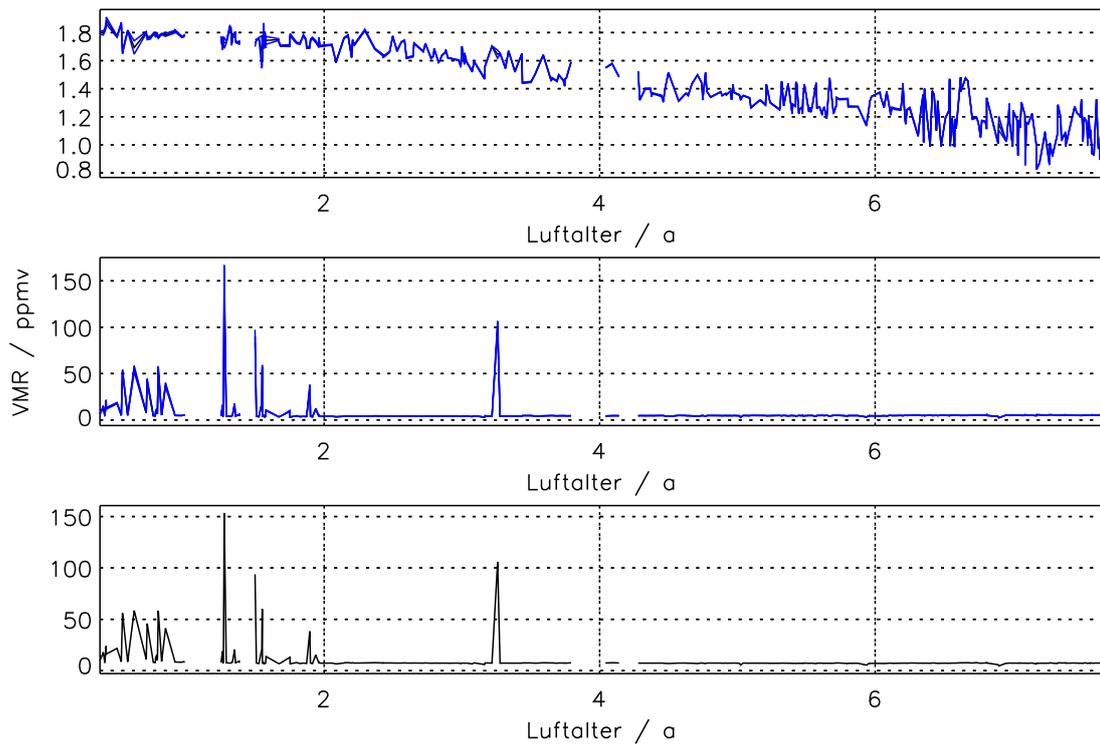


Abbildung 10.6.: Oben: Monatsmittel von CH_4 (schwarz) und ihre Unsicherheit (blau, die schwarze Kurve umhüllend). Mitte: Monatsmittel von H_2O (schwarz) und ihre Unsicherheit (blau, die schwarze Kurve umhüllend). Unten: Monatsmittel von $2 \cdot [\text{CH}_4] + [\text{H}_2\text{O}]$. Jeweils in ppmv mit Eintrittsdatum im August 2004. In Abhängigkeit vom Luftalter in Jahren.

ist. Um zu prüfen, inwiefern diese Annahme für die MIPAS-Daten stimmt, wurde die Volumenmischungsverhältnisse von H_2O und CH_4 nach dem Eintrittszeitraum sortiert und über das Luftalter aufgetragen. Es wurde auch die Summe aus $2 \cdot [\text{CH}_4] + [\text{H}_2\text{O}]$ gebildet. Der Verlauf mit dem Luftalter ist für den stratosphärischen Eintritt im August 2004 in Abb. 10.6 gezeigt. Man erkennt in dem CH_4 -Verlauf wieder deutlich die allmähliche Abnahme, wie in Kap. 10.2 besprochen.

In der Wasserdampfzeitreihe sind bei Luftaltern unter 2 a hohe Schwankungen erkennbar. Dies wird dadurch erklärt, dass diese Messungen zumindest teilweise aus der Troposphäre stammen. Es gibt mehrere Mechanismen, die dafür sorgen, dass nicht komplett zwischen troposphärischen und stratosphärischen Profilen unterschieden werden kann. Zum einen ergibt sich schon aus der vertikalen Auflösung der Profile, dass in einige Messpunkte oberhalb der tatsächlichen Tropopausenhöhe Messungen aus tieferen Schichten und damit troposphärische Werte eingehen. Ein weiterer Punkt ist die Bildung von Monatsmitteln: Das Luftalter (und damit

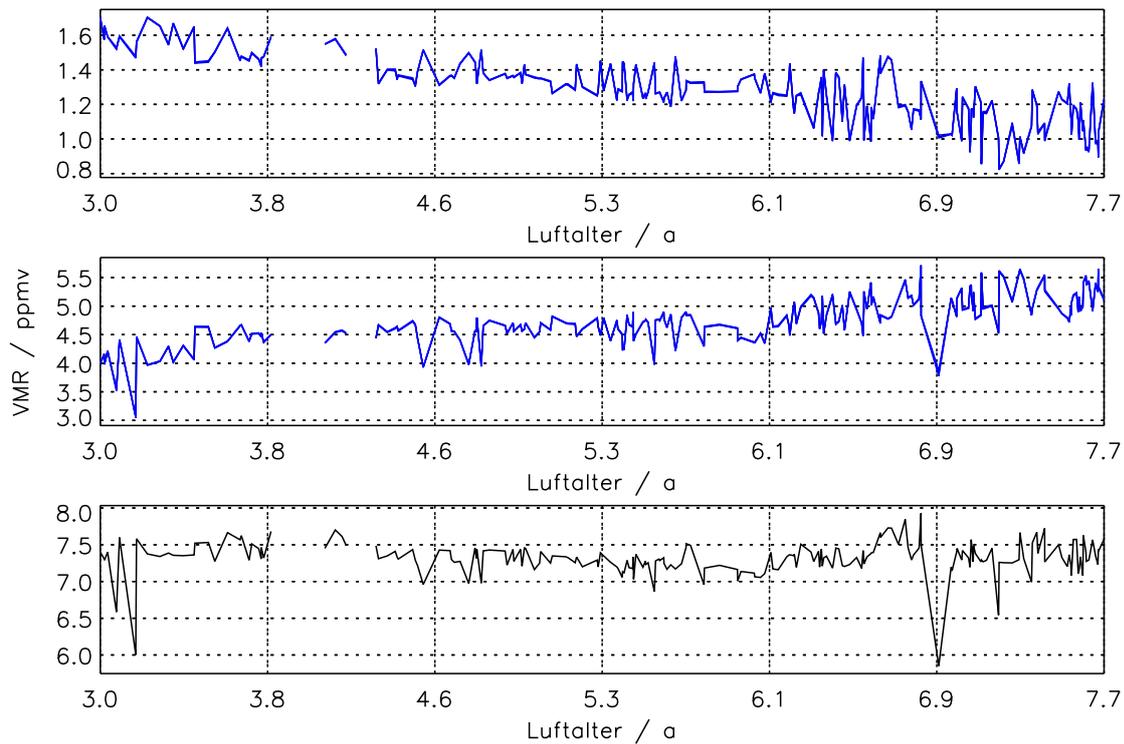


Abbildung 10.7.: Wie Abb. 10.6, jedoch beschränkt auf die Datenpunkte ab einem Luftalter von 3 a und unter Verwendung eines Filters für die Spitzen.

implizit die Trennung zwischen Troposphäre und Stratosphäre) gilt für ein Mittel. Daher gehen in ein Mittel aus niedrigen Luftaltern, das zwar im Mittel größer Null (stratosphärisch) ist auch häufig Datenpunkte mit negativem Luftalter und damit troposphärische Luft ein. Ein weiterer Punkt, der dafür sorgt, dass troposphärische Luft in stratosphärischen Mitteln auftaucht, ist schlicht auch die Unsicherheit bei der Bestimmung des Luftalters. Für den Verlauf von CH_4 in Abhängigkeit vom Luftalter sind diese Punkte unproblematisch weil sie sich wegen des nahezu linearen Verlaufs von CH_4 mit dem Luftalter (über kurze Zeitspannen gesehen) herausmitteln. Für Wasserdampf ist dies jedoch nicht der Fall. Das H_2O -Volumenmischungsverhältnis-Profil ist im Bereich der Tropopause in hohem Maße nicht-linear, die Werte darunter liegen um ein Vielfaches über dem stratosphärischen Volumenmischungsverhältnis.

Um troposphärisch beeinflusste Daten von der Analyse auszuschließen, wurden die Daten im weiteren auf Messungen mit einem mittleren Luftalter von mindestens 3 a beschränkt. Außerdem wurden mittels eines Filters isolierte Messungen mit sehr von der Umgebung abweichenden Volumenmischungsverhältnissen ausgeschlossen. Abb. 10.7 zeigt den solchermaßen reduzierten Verlauf der Volumenmischungsverhältnisse von CH_4 , H_2O und $2\cdot[\text{CH}_4]+[\text{H}_2\text{O}]$ mit Eintrittsdatum im August 2004.

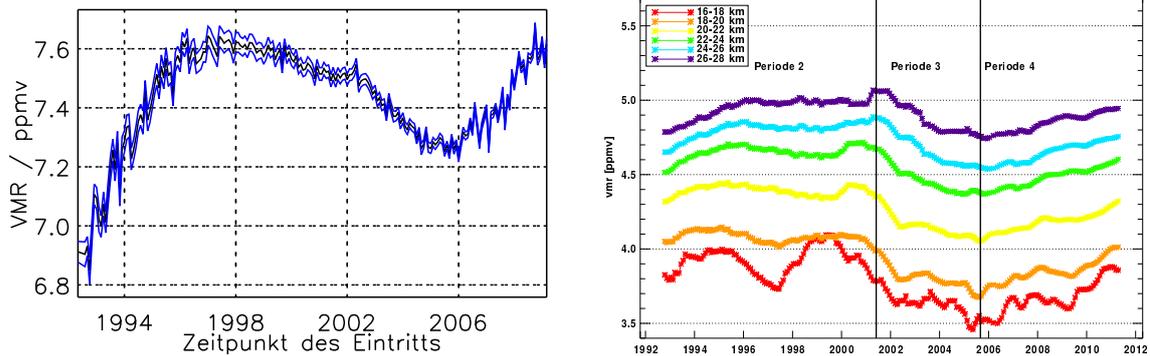


Abbildung 10.8.: Links: Zeitreihe der mittleren $2 \cdot [\text{CH}_4] + [\text{H}_2\text{O}]$ -Volumenmischungsverhältnisse in Abhängigkeit vom stratosphärischen Eintrittsdatum. Gemittelt wurden jeweils alle Werte mit einem Luftalter von mindestens drei Jahren, mit Ausnahme der ausgefilterten Daten. Rechts: Zeitreihe der kombinierten Daten von HALOE und MIPAS- H_2O . Aus Schieferdecker (2015). Jeweils in ppmv

Im Gegensatz zu Abb. 10.6 lässt sich nun neben der Abnahme von CH_4 auch gut eine Zunahme von Wasserdampf beobachten. Die Summe bleibt tatsächlich weitgehend konstant. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für den Verlauf mit dem Luftalter der Daten mit stratosphärischem Eintritt in anderen Monaten.

10.3.2. Zeitreihe der Mittelwerte

Aufgrund der näherungsweise Konstanz von $2 \cdot [\text{CH}_4] + [\text{H}_2\text{O}]$ lässt sich für jede der Verlaufskurven unterschiedlichen stratosphärischen Eintritts ein Mittelwert bestimmen. Aus diesen Mitteln kann man dann mittels ihrer stratosphärischen Eintrittszeit eine Zeitreihe bilden. Sie gibt dann den Eintrag der $2 \cdot [\text{CH}_4] + [\text{H}_2\text{O}]$ -Summe in die Stratosphäre in Abhängigkeit von der Zeit an. Sie ist in Abb. 10.8 (links) dargestellt. Es findet sich zu Beginn der Zeitreihe (etwa Mitte 1992) bis Anfang 1996 ein steiler Anstieg. Dann steigt die Kurve noch etwas flacher bis etwa 1998. Danach gibt es bis etwa 2003 einen allmählichen Rückgang, zwischen 2003 und 2005 ein steiler Rückgang, danach nimmt der $2 \cdot [\text{CH}_4] + [\text{H}_2\text{O}]$ -Eintrag in die Stratosphäre wieder stetig zu. Zum Vergleich ist in der rechten Darstellung von Abb. 10.8 eine kombinierte Zeitserie der Volumenmischungsverhältnisse von Wasserdampf von HALOE und MIPAS zu sehen. Sie wurde von Schieferdecker (2015) erstellt. In den Kurven für die Zeitreihen oberhalb von 20 km ist dort bis etwa 1996 ebenfalls ein Anstieg zu erkennen. Allerdings ist der Verlauf flacher als bei der Summe aus $2 \cdot [\text{CH}_4] + [\text{H}_2\text{O}]$. Auch der weitere Verlauf der kombinierten Wasserdampfzeitserie ähnelt qualitativ derjenigen von $2 \cdot [\text{CH}_4] + [\text{H}_2\text{O}]$.

10.4. N_2O in Abhängigkeit vom Luftalter

10.4.1. Verlauf

Der Verlauf der N_2O -Konzentration mit dem Luftalter ist für verschiedenen Eintrittsmonate als Beispiele in Abb. 10.9 dargestellt. Auch hier findet sich eine stetige Abnahme, die von Schwankungen überlagert ist. Wie bei CH_4 beschreibt der Verlauf bei jüngeren Luftaltern eine Rechtskurve, dann findet sich ein Wendepunkt bei etwa sechs Jahren, bei höheren Luftaltern folgt der Verlauf einer Linkskurve. Auch hier scheint daher der Fit einer logistischen Funktion als sinnvoll um den N_2O -Verlauf mit dem Luftalter zu beschreiben.

10.4.2. Stratosphärische Eintrittswerte

Die Zeitreihe der stratosphärischen Eintrittswerte von N_2O sind in Abb. 10.10 (links) dargestellt. Die Eintrittswerte betragen im Mittel 326,5 ppbv. Es findet sich ein leichte positive Zunahme von 2,3 ppbv dec^{-1} mit einer Unsicherheit von 2,0 ppbv dec^{-1} . Die Zeitreihe der von Bodenstationen des HATS-Netzwerkes gemessenen N_2O -Volumenmischungsverhältnisse ist in Abb. 10.10 (rechts) gezeigt. Wie bei CH_4 sind die absoluten Werte im Mittel deutlich kleiner als bei der MIPAS-Messung (im Mittel betragen sie etwa 322 ppbv), was sich durch den positiven Bias von MIPAS- N_2O erklären lässt. Die Zunahme der Volumenmischungsverhältnisse am Boden liegt mit 8,0 ppbv dec^{-1} und einer Unsicherheit von 0,12 ppbv dec^{-1} etwa um das 3,5 fache über der Zunahme der MIPAS-Daten. Diese Diskrepanz wäre noch mit einer negativen Drift in der Größenordnung von einem Prozent des N_2O -Volumenmischungsverhältnisses erklärbar.

10.4.3. Lebensdauer und Halbwertszeit in der Stratosphäre

Aus den in Kap. 10.4.2 abgeleiteten stratosphärischen Eintrittswerten der N_2O -Volumenmischungsverhältnisse lässt sich wie auch bei CH_4 die Halbwertszeit sowie die e-Folding-Zeit bestimmen. Die Halbwertszeit beträgt 6,22 a, ihre Standardabweichung 0,710 a. Die Lebensdauer ist 7,17 a mit einer Standardabweichung von 0,803 a. Da diese Werte ausschließlich stratosphärische Bedeutung haben und nicht von der kompletten Masse an N_2O abhängen, sind sie nicht mit den von Volk et al. (1997) ($122 \text{ a} \pm 24 \text{ a}$) und Brown et al. (2013) ($123 \text{ a} \pm 53 \text{ a}$) bestimmten stratosphärischen Lebensdauern für N_2O vergleichbar

10. Verlauf der Volumenmischungsverhältnisse mit dem Luftalter

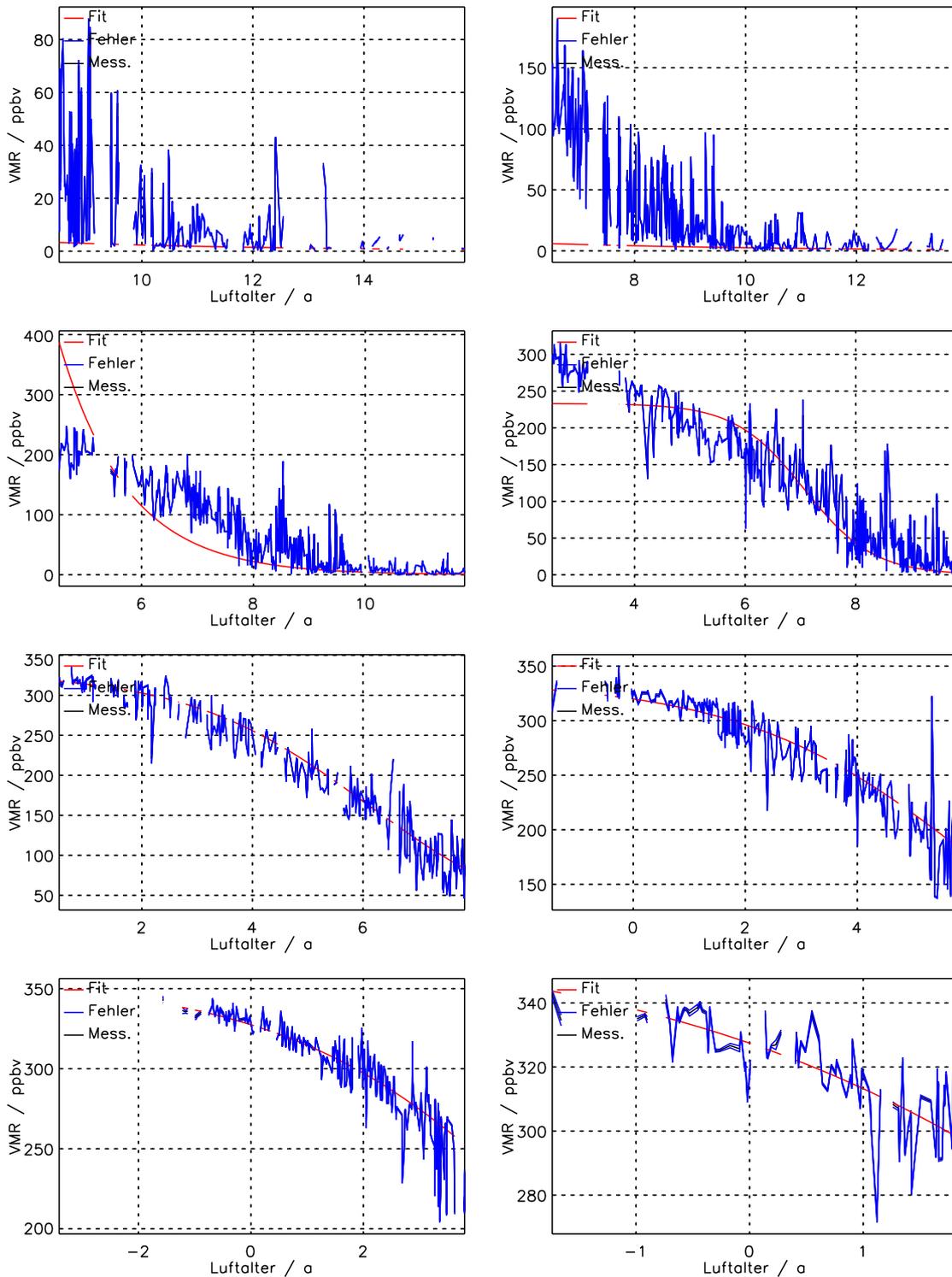


Abbildung 10.9.: Monatsmittel von N_2O gleichen Eintrittsdatums (schwarz), Unsicherheit (blau, die schwarze Kurve einhüllend), sowie logistischer Fit (rot). In ppbv und in Abhängigkeit vom Luftalter in Jahren. Von links nach rechts und von oben nach unten: für Volumenmischungsverhältnis-Verläufe mit Eintrittsdatum jeweils im Juni 1996, 1998, 2000, 2002, 2004, 2006, 2008 und 2010.

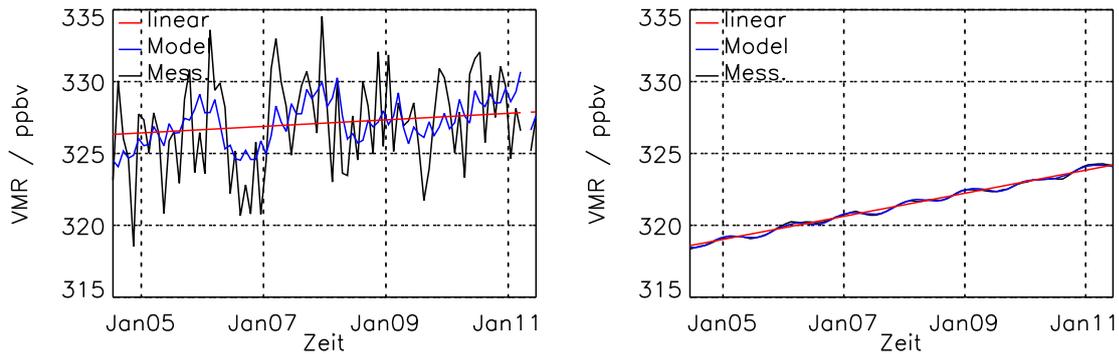


Abbildung 10.10.: Links: Zeitreihe der stratosphärischen Eintrittswerte von N_2O (schwarz), an die Zeitreihe angepasstes Modell (blau), linearer Anteil des angepassten Modells (rot). Jeweils in ppbv. Rechts: Zeitreihe der von HATS gemessenen Bodenwerte. Details wie links.

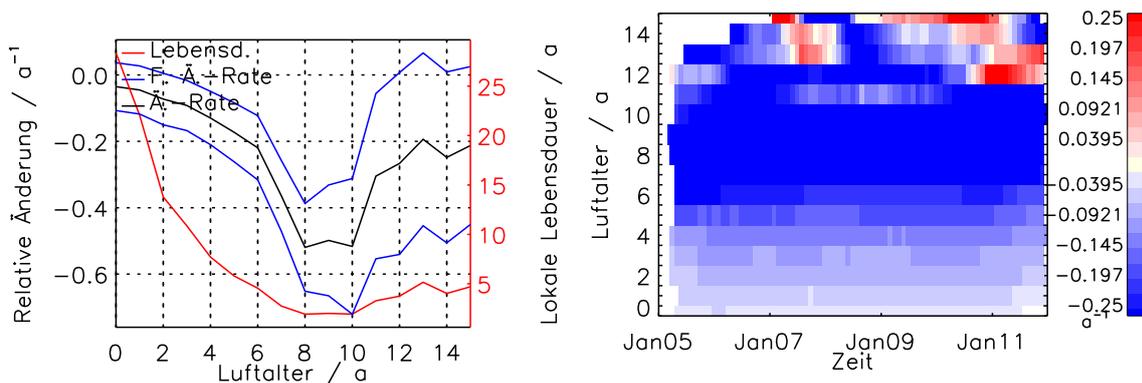


Abbildung 10.11.: Wie Abb. 10.4, jedoch für N_2O

10.4.4. Änderungsraten

Die mittleren relativen Änderungsraten sowie die lokalen Lebensdauern von N_2O sind in Abb. 10.11 (links) zu sehen. Der Betrag der Änderungsrate nimmt zunächst zu. Bei einem Luftalter von 8 bis 10 a finden sich die größten Beträge der Änderungsraten, danach sind die Beträge wieder abnehmend. Die lokalen Lebensdauern liegen zu Beginn bei etwa 28 a, fallen dann bis auf etwa 2 a ab, und nehmen danach leicht zu und betragen dann um die 5 a.

In Abb. 10.11 (rechts) findet sich auch die Abhängigkeit der Änderungsraten von der Messzeit gezeigt. Bei Luftaltern kleiner als 11 a sind die Änderungsraten relativ konstant im Bezug zur Messzeit. Bei größeren Luftaltern dagegen finden sich jedoch deutliche Strukturen. Ähnlich wie bei CH_4 finden sich auch bei N_2O Bereiche, in denen die Volumenmischungsverhältnisse zunehmen. Auch hier ist anzunehmen,

dass die Ursache dafür die Verfälschung der hohen Luftalter ins positive durch das Absinken mesosphärischer Luft ist.

10.4.5. Logistischer Fit

Auch der Verlauf von N_2O erinnert an eine logistische Funktion. Wie bei CH_4 ist die Proportionalität des Abbaus zum vorhandenen Volumenmischungsverhältnis leicht ersichtlich. Die Proportionalität zum Sättigungsdefizit ist auch hier nur beschreibender Natur und liegt an der mit der Höhe zunehmenden Verfügbarkeit der für die Photodissoziation benötigten kurzwelligen Strahlung in der Stratosphäre. Da wie bei CH_4 die einzelnen Verläufe zu kurz sind um robuste Fitparameter zu erhalten, die für verschiedene Eintrittsdaten vergleichbar sind, wurden lediglich Fits über alle Daten mit Eintrittsdaten in gleichen Monaten erzeugt. Die Verläufe aller Daten mit stratosphärischem Eintritt im Juni sind in Abb. 10.12 gezeigt. Wie bei CH_4 liegen die Kurven der Eintrittsdaten in verschiedenen Jahren recht nah beieinander. Der Abfall ist etwas steiler als bei CH_4 .

Es wurde ein Fit einer logistischen Funktion gebildet. Im Gegensatz zu CH_4 nähern sich die N_2O -Daten im betrachteten Bereich mit hohem Luftalter an Null an, so dass der Parameter a in Gl. 10.2 nicht benötigt wurde. Die gefittete Kurve ist in Abb. 10.12 schwarz dargestellt. Der Fit passt insgesamt recht gut. Deutliche Abweichungen zwischen gefitteten Modell und den gemessenen Daten finden sich zu sehr jungen Luftaltern; dort weist der Fit niedrigere Volumenmischungsverhältnisse auf. Wie bei CH_4 ist der Fit vor dem Wendepunkt etwas zu hoch, danach dagegen zu niedrig. Bei Luftaltern von über 8 a ist der Fit wiederum zu hoch. Wie auch bei CH_4 nimmt die Streuung der einzelnen Kurven ab etwa 6 a deutlich zu. Sie weist dann ein Maximum bei etwa 7,5 a auf und nimmt danach wieder ab. Dies ist also kein gasspezifisches Merkmal sondern eine Eigenheit, die vermutlich mit der Zirkulation zusammenhängt.

Die Kurven für Eintrittzeitpunkte in anderen Monaten ähneln dem in Abb. 10.12 gezeigten Bild. Tab. 10.2 zeigt die ermittelten Koeffizienten. Auch hier sind ihre Schwankungen zwischen den verschiedenen Monaten deutlich kleiner als die Unsicherheiten der gefitteten Koeffizienten.

10.5. Zusammenfassung

Es lässt sich zusammenfassen, dass durch die Sortierung der Monatsmittel der Spurengase nach dem Luftalter der Verlauf der Volumenmischungsverhältnisse in Abhängigkeit vom Luftalter untersucht werden konnte. Er folgt näherungsweise einer

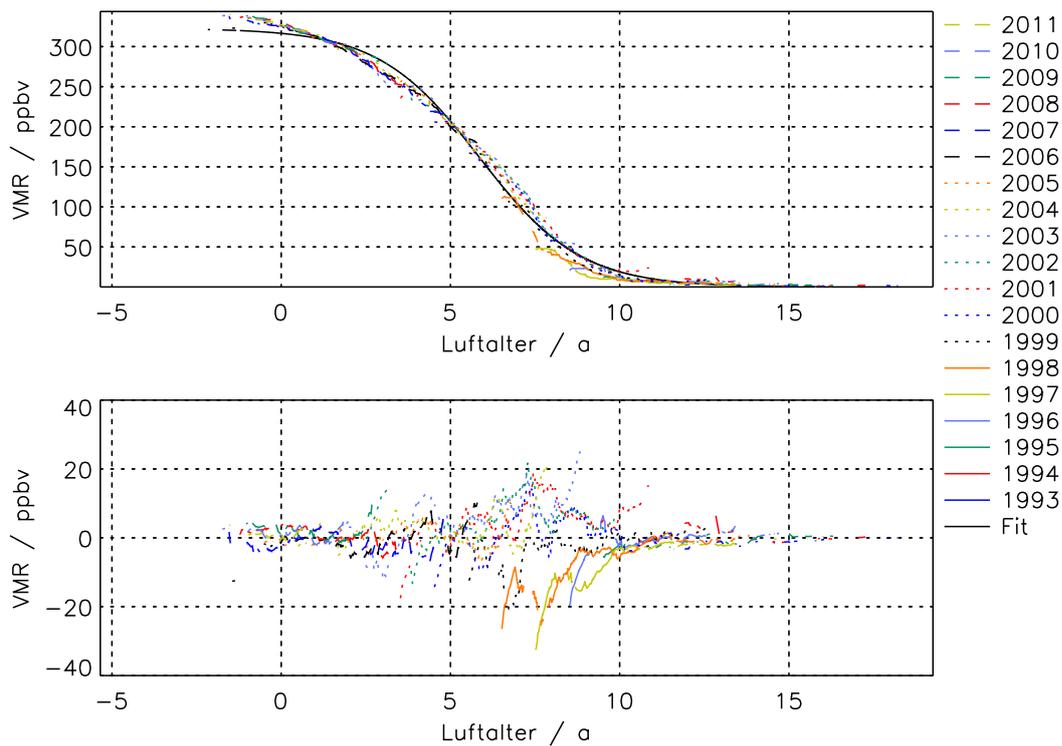


Abbildung 10.12.: N_2O -Volumenmischungsverhältnisse gleichen Eintrittsdaten, jeweils im Juni für verschiedene Jahre (farbig, siehe Legende) in ppbv und in Abhängigkeit vom Luftalter. Details wie bei Abb. 10.5.

logistischen Funktion. Eine Änderung dieses Verlaufs mit der Zeit konnte nicht nachgewiesen werden. Es wurden Zeitreihen der stratosphärischen Eintrittswerte der Gase sowie deren Trends bestimmt. Diese Trends passen im Rahmen der Abschätzungen der Instrumentendrift zu den aus Bodenmessungen abgeleiteten Trends für die entsprechenden Zeiträume. Es wurden globale stratosphärische Lebensdauern und Halbwertszeiten bestimmt. Daneben wurden auch die Änderungsraten der Gase in Abhängigkeit vom Luftalter sowie der Messzeit ermittelt. Bei sehr hohen Luftaltern finden sich mitunter positive Änderungsraten von CH_4 und N_2O . Dies kann mit dem durch das Absinken mesosphärischer Luft und das dadurch bedingte Verfälschen des Luftalters nach oben erklärt werden.

Zeitreihen von $2 \cdot [\text{CH}_4] + [\text{H}_2\text{O}]$ in Abhängigkeit vom Luftalter erwiesen sich wie erwartet als näherungsweise konstant. Für die stratosphärischen Eintrittswerte von $2 \cdot [\text{CH}_4] + [\text{H}_2\text{O}]$ wurde eine Zeitsreihe von 1992 bis 2009 erzeugt.

Tabelle 10.2.: Ermittelte Koeffizienten und Unsicherheiten für den logistischen Fit (Gl. 10.2) für den kombinierten Verlauf aller N_2O -Daten mit Eintrittsdatum in den verschiedenen Monaten. L und σ_L in ppbv, t_0 und σ_{t_0} in a.

Monat	L	σ_L	k	σ_k	t_0	σ_{t_0}
Januar	323	47.5	0.664	0.253	5.85	0.849
Februar	321	48.0	0.675	0.275	5.90	0.872
März	321	45.5	0.678	0.261	5.91	0.813
April	321	46.2	0.681	0.266	5.93	0.826
Mai	322	44.2	0.677	0.264	5.90	0.822
Juni	323	45.3	0.670	0.261	5.86	0.823
Juli	323	44.4	0.670	0.256	5.88	0.813
August	324	43.7	0.666	0.252	5.85	0.801
September	323	45.6	0.671	0.258	5.84	0.832
Oktober	322	43.8	0.673	0.256	5.90	0.803
November	323	45.9	0.669	0.258	5.88	0.819
Dezember	321	44.5	0.681	0.260	5.92	0.793

11. Überblick über die Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Ableitung von CH_4 und N_2O -Profilen aus MIPAS-ENVISAT-Spektren verbessert. Dazu wurde ein neuerer spektroskopischer Datensatz verwendet, die Behandlung von kontinuierlichen Beiträgen zu den Spektren verbessert, mit H_2O und HNO_3 zusätzliche Größen mitgefittet, Details an der Regularisierung geändert sowie die spektralen Auswertebereiche angepasst. Mit diesen Maßnahmen konnte der positive Bias in der UTLS reduziert werden. So wurde unterhalb von 20 km eine mittlere Verringerung des Volumenmischungsverhältnisses von CH_4 um 0,1 ppmv während der Full Resolution-Periode und um 0,17 ppmv während der Reduced Resolution-Periode erzielt. Das N_2O -Volumenmischungsverhältnis verringert sich mit der neuen Auswertestrategie im Mittel um 10 ppbv in der FR-Periode und um 27 ppbv bei der RR-Periode. Die Verringerung ist aber auch etwas abhängig von der geographischen Breite und von der Höhe (auch innerhalb des angegebenen Bereichs), so dass es im Einzelfall zu erheblich größeren, aber auch kleineren Änderungen kommt. Für die RR-Periode kommt es im Bereich eines Bandes zwischen 28 und 32 km (in südlichen polaren Breiten liegt dieses Band etwas niedriger) zu höheren Werten für beide Gase. In der FR-Periode erstreckt sich dagegen der Bereich mit negativen Änderungen bis etwa 35 km. Darüber gibt es auch hier positive Differenzen. Alle Maßnahmen zur Verbesserung der Ergebnisse sind aus sich selbst heraus physikalisch oder numerisch begründbar und stellen keine Kalibrierung der Ergebnisse an bekanntes Wissen dar.

Die neue Auswertestrategie wurde auf den kompletten MIPAS-Datensatz angewendet. Somit liegen Profile für einen Zeitraum von 2002 bis 2012 (mit geringen Unterbrechungen) mit einer globalen Abdeckung vor. Es wurde eine ausführliche Fehlerbetrachtung für exemplarische Profile angestellt. Dafür wurden die Beiträge von allen bekannten und quantifizierbaren Fehlerquellen abgeschätzt. Insgesamt liegen die geschätzten Gesamtfehler meist im Bereich zwischen 5 und 15 %. Bei N_2O nehmen die relativen Fehler nach oben hin stark zu, was der raschen Abnahme des absoluten Volumenmischungsverhältnisses geschuldet ist. Die Fehler durch die Unsicherheit der spektroskopischen Daten sind häufig besonders hoch und dominieren das Fehlerbudget. Dabei ist zu beachten, dass mangels Information über die Korrelationen der Fehler verschiedener Linien von einer kompletten Korrelation aus-

gegangen wurde. Dies bedeutet, dass z. B. angenommen wurde, dass die Intensitäten aller Linien einer Bande um den gleichen Betrag und mit dem gleichen Vorzeichen fehlerhaft sind. Diese Abschätzung gibt also eher eine obere Grenze an. Bei einer verringerten Korrelation wenn man z. B. annehmen würde, dass die Intensitätsfehler benachbarter Linien unabhängig voneinander sind, würden die Fehlerbeiträge entsprechend schwächer ausfallen. Daneben verursachen die Unsicherheit des Elevationswinkels des Sehstrahls sowie das Instrumentenrauschen die höchsten Beiträge im Fehlerbudget.

Überwiegend weisen die Profile symmetrische vertikale Averaging Kernels auf. Am Ober- und Unterrand der Profile ist dies dagegen nicht mehr der Fall. So wurden bei den untersuchten Profilen unterhalb von 15 km sowie oberhalb von 60 km (bei CH₄), beziehungsweise 50 km (bei N₂O) asymmetrische AKs gefunden. Die aus den AKs abgeleitete vertikale Auflösung der Profile liegt für die FR-Periode typischerweise im Bereich zwischen 3 und 6 km. Für die RR-Periode weisen die CH₄-Profile eine Auflösung im Bereich zwischen 2,5 und 7 km auf. Die N₂O-Profile haben eine Auflösung von 2,6 bis 6 km.

Beim Vergleich mit Profilen anderer Satelliteninstrumenten fand sich insgesamt eine gute Übereinstimmung der Profile bezüglich Form, Variabilität und der absoluten Werte. Es wurde allerdings festgestellt, dass die neuen MIPAS-CH₄ und N₂O-Profile unterhalb von 25 km noch immer einen leichten positiven Bias aufweisen. Im Vergleich zu vergangenen Versionen der MIPAS-Profilen ist der Bias jedoch erheblich zurückgegangen. Für CH₄ der FR-Periode liegen die verbliebenen Differenzen zwischen 3 und 13 % mit einem Maximum der Abweichungen in 17 km. In der RR-Periode sind die Differenzen in der Größenordnung von 10 %. Für N₂O finden sich bei der FR-Periode Abweichungen von 2 bis 5 %, bei der RR-Periode von 3 bis 10 %. Insgesamt ist die Variabilität des Biases je nachdem mit welchem Instrument man vergleicht, aber in einer ähnlichen Größenordnung wie der Bias selbst. Oberhalb von 25 km ist die Übereinstimmung der Absolutwerte der CH₄-Profile zu den anderen Messungen recht gut. Bei N₂O finden sich jedoch höhere relative Differenzen, die aber bei den Vergleichen mit verschiedenen Instrumenten nicht konsistent sind. Häufig weisen die MIPAS-Profile ein etwas geringeres Volumenmischungsverhältnis auf als die Vergleichsdaten. Die Breitenabhängigkeit der Differenzen sowie ihre saisonale Abhängigkeit wurden auch untersucht und sind eher gering.

Eine potentielle Ursache für den verbliebenen hohen Bias zwischen MIPAS und den Referenzinstrumenten sind Probleme mit der Kalibrierung der Spektren. Es könnte speziell die Kalibrierung von Kanal B davon betroffen sein. Da die meisten anderen aus MIPAS-Spektren bestimmten Gase in anderen Kanälen abgeleitet werden, würde das erklären, dass bei diesen Gasen ein ähnliches Problem in diesem

Höhenbereich nicht auftritt. Es gibt keine offensichtliche Möglichkeit, diese Hypothese zu testen.

Eine andere denkbare Ursache für den verbliebenen positiven Bias wären mögliche Inkonsistenzen in den spektroskopischen Daten, da fast alle Referenzmessungen spektrale Bereiche verwenden, die außerhalb des von den MIPAS-Retrievals verwendeten Bereichs (1224 bis 1304 cm^{-1}) liegen. Die Microwindows des SCIAMACHY-Retrievals befinden sich zwischen 5984 und 6414 cm^{-1} (Noël et al., 2016) und sind damit deutlich verschieden von den MIPAS-Microwindows. Die ACE-FTS-Microwindows findet man bei Boone et al. (2013, und den darin enthaltenen Referenzen). Sie liegen bei CH_4 generell zwischen 1245 und 3085 cm^{-1} . Zwar gibt es damit Überschneidungen zu den MIPAS-Microwindows. Jedoch werden für die für den Bias relevanten Höhenbereiche unter 25 km erst Microwindows ab 1439 cm^{-1} und größer verwendet. Somit werden für die unteren Höhenbereiche ebenfalls verschiedene Spektroskopiedaten verwendet. Für das N_2O -Retrieval aus ACE-FTS-Spektren werden Microwindows zwischen 829.03 und 2623 cm^{-1} benutzt. Allerdings findet sich hier nur ein Microwindow in dem von der MIPAS-Auswertung benutzten Bereich, welches auch für den Bereich unterhalb von 25 km verwendet wird. Es liegt bei 1228 cm^{-1} . Es ist aber lediglich ein Microwindow von insgesamt 31 (von ähnlicher Breite), die in diesem Höhenbereich benutzt werden. Alle anderen liegen außerhalb des für MIPAS benutzten Wellenzahlbereichs. Somit wären die spektroskopischen Daten als mögliche Ursache immer noch plausibel weil der Einfluss dieses einzelnen Microwindows sehr gering sein dürfte. Auch HALOE benutzt mit 4 Kanälen zwischen 1900 und 4080 cm^{-1} (McHugh et al., 2005) einen komplett anderen Spektralbereich als MIPAS. Dasselbe gilt für Odin-SMR und Aura-MLS, welche überhaupt nicht im Infraroten messen, sondern im Sub-mm und Mikrowellen-Bereich.

Die Variabilität der MIPAS- CH_4 -Profile in der UTLS stimmt gut mit dem bei den Modellrechnungen von van Weele et al. (2011) gefundenem Bereich überein. Die Absolutwerte liegen dort aber ungefähr 0,1 bis 0,15 ppmv unter den von MIPAS gemessenen Volumenmischungsverhältnissen. Diese Abweichungen entsprechen ungefähr der Abschätzung für den Bias und sind damit im Einklang mit den Ergebnissen des Satellitenvergleichs. Die Variabilität in höheren Schichten entspricht derjenigen der meisten anderen satellitenbasierten Messinstrumente.

Aus dem kompletten MIPAS-Datensatz von 2002 bis 2012 wurden klimatologische Mittel gebildet. Der breitenabhängige und jahreszeitliche Verlauf der Verteilungen wurde diskutiert und lässt sich im Wesentlichen durch die Brewer-Dobson-Zirkulation erklären. Es wurden Differenzen zwischen den Hemisphären gefunden. Dabei fielen Bereiche auf, in denen in der Nordhemisphäre höhere CH_4 und N_2O -Volumenmischungsverhältnisse zusammen mit höheren Luftaltern auftreten, jeweils ver-

glichen mit den entsprechenden Werten in der Südhemisphäre. Dies ist bemerkenswert, da somit hemisphärische Unterschiede in der Zirkulation nicht als Erklärung in Frage kommen (sonst müssten die hemisphärischen Differenzen des Luftalters antikorreliert sein). Da aber beide Gase dieses Verhalten zeigen, erscheint auch eine Erklärung über Unterschiede in den Abbauprozessen zwischen den Hemisphären nicht als plausibel.

Mittels Korrelationen zwischen monatlich gemittelten CH_4 und HCN -Feldern wurde untersucht, inwiefern es einen Zusammenhang zwischen Biomasseverbrennungen und CH_4 gibt. Dabei wurden im Bereich zwischen 12 und 15 km in subtropischen und tropischen Gebieten Korrelationen gefunden. Sie sind besonders deutlich von Ende 2007 bis Ende 2010. Jedoch sind diese Korrelationen insgesamt nur sehr schwach und weisen hohe Streuungen auf, weshalb man schließen muss, dass der Einfluss von Biomasseverbrennungen auf monatlich gemittelte CH_4 -Verteilungen eher schwach ist.

Die Zeitreihen von MIPAS- CH_4 und N_2O wurden sowohl breiten- als auch höhenabhängig untersucht. Dabei wurde auch ein Bias zwischen den Messperioden bestimmt. Die Größenordnung des so bestimmten Bias konnte durch Vergleiche der Differenzen zwischen Referenzinstrumenten und den Profilen der beiden Messperioden bestätigt werden. Es finden sich deutliche Signaturen der QBO in den stratosphärischen MIPAS-Zeitserien. Besonders hoch ist deren Einfluss um den Äquator in etwa 40 km Höhe. In der Stratosphäre finden sich auch Beiträge von jährlicher und halbjährlicher Oszillation in den CH_4 und N_2O -Zeitreihen. Des Weiteren wurden Signaturen von der ENSO in der Stratosphäre gefunden. Das Signal in den MIPAS-Daten ist im Allgemeinen nicht in Phase mit dem bodennahen ENSO-Index MEI. Da für die MEI-Zeitreihe das Überlagerungsprinzip nicht gilt, wurde versucht, auf anderem Wege die optimale Verschiebung zu bestimmen. Dafür wurde eine Methode entwickelt, um einerseits möglichst gute Fit-Ergebnisse, aber andererseits auch bezüglich der vertikalen Koordinate kohärente Ergebnisse zu erhalten. Die Methode funktioniert für CH_4 besser als für N_2O , weil sich dort ein homogeneres Bild über die Breite ergibt. Dabei fiel auf, dass sich in polaren Gebieten das ENSO-Signal von oben nach unten fortpflanzt, während es ansonsten meist andersherum ist. Dies entspricht dem Bild, dass das Signal mit der Brewer-Dobson-Zirkulation transportiert wird und damit an den Eintrag der Gase im tropischen Tropopausenbereich geknüpft ist.

Ob die Daten dem 11-jährigen solaren Zyklus unterliegen, konnte nicht einwandfrei geklärt werden, da es zu erheblichen Wechselwirkungen beim Fit mit dem Bias zwischen den Messperioden kam. Es wurde aber sichergestellt, dass die Sensitivität der ermittelten Trends darauf, ob man den Zyklus mitbestimmt oder nicht, zwar

vorhanden, aber so gering ist, dass sich die wesentlichen Muster in den Trends nicht ändern.

Es wurden in der Stratosphäre Trendmuster gefunden, die für CH₄ und N₂O sehr ähnlich sind. Die absoluten Beträge in den einzelnen Höhen- und Breitenzellen sind dabei relativ hoch (in der Größenordnung von 10 %) und liegen deutlich über den Änderungen bodennaher Volumenmischungsverhältnisse. Sie sind auch ihrer Beträge wegen nicht durch eine Instrumentendrift erklärbar. Letztere wurde für N₂O untersucht und liegt bei etwa 3 %. Das legt nahe, dass die Trends durch Änderungen in der Dynamik erzeugt werden. Dafür spricht auch, dass dort, wo CH₄ und N₂O positive Trends aufweisen, sich bei Haenel et al. (2015) Trends zu jüngeren Luftaltern finden. Diese Trendmuster in CH₄ und N₂O lassen sich gut durch die von Stiller et al. (2017) gefundenen Verschiebungen der Brewer-Dobson-Zirkulation erklären.

Die Trends am unteren Rand der Profile wurden mit denjenigen von Bodenmessungen verglichen. Die Übereinstimmung ist nicht allzu gut. Berücksichtigt man die Fehler des multi-linearen Regressionsmodells, die sich in autokorrelierten Residuen widerspiegeln, deren Beträge über denen durch χ^2 -Statistik erklärbaren Abweichungen liegen, so finden sich in den gemäßigten und hohen Breiten meist Abweichungen zwischen Bodentrends und den von MIPAS gemessenen Trends, die innerhalb des 2- σ -Konfidenzintervalls liegen. In tropischen und subtropischen Bereichen gilt dies meist nicht mehr. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Daten durch die Bildung von Monatsmitteln und die grobe vertikale Auflösung etwas zu sehr durch stratosphärische Luftmassen beeinflusst sind.

Es wurden die mittleren globalen Volumenmischungsverhältnisse in der Stratosphäre (stratosphärischer Gehalt) von CH₄ und N₂O bestimmt und ihre Zeitreihen untersucht. Dabei wurden verschiedene Definitionen für diesen Gehalt (relativ zur Tropopausenhöhe, dabei ohne oder mit einer Korrektur in Bezug auf den Trend der Tropopausenhöhe, sowie auf einer konstanten Druckfläche) angewandt. Es fanden sich über den MIPAS-Messzeitraum insgesamt nur geringe insignifikante Änderungen. Sie liegen in der Größenordnung eines Prozents, ihr Vorzeichen selbst ist sensitiv auf die genaue Definition des Unterrands. Eventuell sind diese Ergebnisse durch eine Instrumentendrift nach unten verfälscht. Die Ergebnisse stehen aber im Einklang mit der Arbeit von Bader et al. (2017). Hier wurden Säulen für einzelne Breitenbänder untersucht und in der Stratosphäre ebenfalls nur insignifikante Änderungen wechselnder Vorzeichen gefunden. Eine Konstanz des stratosphärischen Gehalts der Spurengase wäre bemerkenswert, da bodennahe Messungen weiterhin eine Zunahme verzeichnen (z. B. Nisbet et al., 2014; Elkins und Dutton, 2009) und daher auch eine Zunahme des atmosphärischen Gehalts von CH₄ und N₂O erwarten lassen. Die in den Kap. 10.2.2 und 10.4.2 abgeleiteten stratosphärischen Eintrittswerte wei-

sen ebenfalls nur eine sehr geringe Zunahme auf und sind daher konsistent zu den Zeitreihen des globalen Gehalts. Allerdings können auch hier die Diskrepanzen zu den Änderungen der Bodenmessungen durch eine Instrumentendrift erklärbar sein.

Für die Messungen der RR-Periode wurde die Abhängigkeit der Volumenmischungsverhältnisse vom Luftalter bestimmt. Abgesehen von Schwankungen, die durch unterschiedliche Transportwege zustande kommen, nehmen die CH_4 und N_2O -Volumenmischungsverhältnisse kontinuierlich ab. Die Form kann dabei näherungsweise mit einer logistischen Funktion beschrieben werden. Die Ursache dafür sind die Proportionalität des Abbaus zum Volumenmischungsverhältnis, sowie das allmähliche Ansteigen der Luftmasse im Zusammenspiel mit in der Stratosphäre mit zunehmender Höhe günstigeren Bedingungen für den Abbau. Für CH_4 ist das der Anstieg des OH-Volumenmischungsverhältnisses mit der Höhe, für N_2O die zunehmende Verfügbarkeit kurzweiliger Strahlung für die Photolyse. Eine Änderung dieser Form über die Mess-Zeitreihe hinweg konnte nicht festgestellt werden. Es ist aber möglich, dass allmähliche Änderungen mit der verwendeten Methode generell nicht nachzuweisen sind. Für CH_4 wurde eine mittlere Lebensdauer in der Stratosphäre von $9,06 \text{ a} \pm 0,95 \text{ a}$, sowie eine mittlere Halbwertszeit von $8,14 \text{ a} \pm 0,83 \text{ a}$ bestimmt. Bei N_2O beträgt die mittlere Lebensdauer in der Stratosphäre $7,17 \text{ a} \pm 0,803 \text{ a}$, die mittlere Halbwertszeit $6,22 \text{ a} \pm 0,710 \text{ a}$. Es wurden lokale Änderungsraten in Abhängigkeit vom Luftalter und von der Messzeit bestimmt.

Aus den Datensätzen wurde die Summe aus $2*[\text{CH}_4]+[\text{H}_2\text{O}]$ gebildet. Sie ist (wie zu erwarten) näherungsweise konstant, da beim CH_4 -Abbau H_2O gebildet wird, und diese Prozesse die einzige bedeutsame Quelle für stratosphärischen Wasserdampf sind. Dies trifft jedoch erst ab einem Luftalter von ungefähr drei Jahren und darüber zu. Davor gelingt es nicht, zuverlässig troposphärisch beeinflusste Messungen (bedingt durch die vertikale Auflösung, die Mittelung sowie die Unsicherheit des Luftalters) mit deutlich erhöhten Wassergehalten von der Analyse auszuschließen. Aus dem mittleren $2*[\text{CH}_4]+[\text{H}_2\text{O}]$ wurde in Abhängigkeit vom Eintrittsalter eine Zeitserie des Eintrags in die Stratosphäre von 1992 bis 2009 generiert. Diese weist erhebliche Schwankungen und ist, zumindest von der Form her, mit dem zeitlichen Verlauf des stratosphärischen Wasserdampfs kompatibel.

Ein möglicher Ansatz für zukünftige Arbeiten an der Auswertestrategie wäre eine Verbesserung der Auflösung in der UTLS. Auch eine weitere Reduktion des Bias wäre wünschenswert. Jedoch bleibt offen, welche Maßnahmen dafür ergriffen werden könnten. Mittlerweile stellt die ESA eine neuere Version der Spektren bereit (V7H und V7R), eine weitere Version des Datensatzes (V8H und V8R) ist seitens der ESA bereits in Vorbereitung. Es wurden einige Verbesserungen an der Kalibrierung angekündigt. Die Verbesserungen der Kalibrierung der V7H und V7R-Spektren

gelten als nicht ausreichend (Kiefer, 2017). Ob die Spektren der Datenversion V8H und V8R die im Rahmen dieser Arbeit verbliebenen Probleme lösen können, bleibt abzuwarten.

Literaturverzeichnis

- Albert, S., Bauerecker, S., Boudon, V., Brown, L., Champion, J.-P., Loëte, M., Nikitin, A., und Quack, M.: Global analysis of the high resolution infrared spectrum of methane $^{12}\text{CH}_4$ in the region from 0 to 4800cm^{-1} , *Chemical Physics*, 356, 131 – 146, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.10.019>, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010408004801>, moving Frontiers in Quantum Chemistry: Electron Correlation, Molecular Properties and Relativity, 2009.
- Alvarado, M. J., Payne, V. H., Cady-Pereira, K. E., Hegarty, J. D., Kulawik, S. S., Worden, K. J. W. J. R., Pittman, J. V., und Wofsy, S. C.: Impacts of updated spectroscopy on thermal infrared retrievals of methane evaluated with HIPPO data, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 965–985, doi:10.5194/amt-8-965-2015, 2015.
- Bader, W., Bovy, B., Conway, S., Strong, K., Smale, D., Turner, A. J., Blumenstock, T., Boone, C., Collaud Coen, M., Coulon, A., Garcia, O., Griffith, D. W. T., Hase, F., Hausmann, P., Jones, N., Krummel, P., Murata, I., Morino, I., Nakajima, H., O'Doherty, S., Paton-Walsh, C., Robinson, J., Sandrin, R., Schneider, M., Servais, C., Sussmann, R., und Mahieu, E.: The recent increase of atmospheric methane from 10 years of ground-based NDACC FTIR observations since 2005, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 2255–2277, doi:10.5194/acp-17-2255-2017, URL <http://www.atmos-chem-phys.net/17/2255/2017/>, 2017.
- Bardeen, C. G., Toon, O. B., Jensen, E. J., Marsh, D. R., und Harvey, V. L.: Numerical simulations of the three-dimensional distribution of meteoric dust in the mesosphere and upper stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 113, doi:10.1029/2007JD009515, d17202, 2008.
- Beer, R., Glavich, T. A., und Rider, D. M.: Tropospheric emission spectrometer for the Earth Observing System's Aura satellite, *Appl. Opt.*, 40, 2356–2367, 2001.
- Bernath, P. F., McElroy, C. T., Abrams, M. C., Boone, C. D., Butler, M., Camy-Peyret, C., Carleer, M., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Colin, R., DeCola, P., De Mazière, M., Drummond, J. R., Dufour, D., Evans, W. F. J., Fast, H., Fussen, D., Gilbert, K., Jennings, D. E., Llewellyn, E. J., Lowe, R. P., Mahieu, E., McConnell,

- J. C., McHugh, M., McLeod, S. D., Michaud, R., Midwinter, C., Nassar, R., Nichitiu, F., Nowlan, C., Rinsland, C. P., Rochon, Y. J., Rowlands, N., Semeniuk, K., Simon, P., Skelton, R., Sloan, J. J., Soucy, M.-A., Strong, K., Tremblay, P., Turnbull, D., Walker, K. A., Walkty, I., Wardle, D. A., Wehrle, V., Zander, R., und Zou, J.: Atmospheric Chemistry Experiment (ACE): Mission overview, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L15S01, doi:10.1029/2005GL022386, 2005.
- Blomqvist, N.: On a measure of dependance between two random variables., *Ann. Math. Stat.*, 21, 593–600, 1950.
- Boone, C. D., Nassar, R., Walker, K. A., Rochon, Y., McLeod, S. D., Rinsland, C. P., und Bernath, P. F.: Retrievals for the atmospheric chemistry experiment Fourier– transform spectrometer, *Appl. Opt.*, 44, 7218–7231, 2005.
- Boone, C. D., Walker, K. A., und Bernath, P. F.: An efficient analytical approach for calculating line mixing in atmospheric remote sensing applications, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 112, 980–989, doi:10.1016/j.jqsrt.2010.11.013, 2011.
- Boone, C. D., Walker, K. A., und Bernath, P. F.: Version 3 Retrievals for the Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer (ACE-FTS), in: *The Atmospheric Chemistry Experiment ACE at 10: A Solar Occultation Anthology*, editiert von Bernath, P. F., pp. 103–127, A. Deepak Publishing, Hampton, Virginia, USA, 2013.
- Bousquet, P., Ciais, P., Miller, J. B., Dlugokencky, E. J., Hauglustaine, D. A., Prigent, C., Van der Werf, G. R., Peylin, P., Brunke, E.-G., Carouge, C., Langenfelds, R. L., Lathière, J., Papa, F., Ramonet, M., Schmidt, M., Steele, L. P., Tyler, S. C., und White, J.: Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability, *Nature*, 443, 439–443, doi:10.1038/nature05132, 2006.
- Bovensmann, H., Burrows, J. P., Buchwitz, M., Frerick, J., Noël, S., Rozanov, V. V., Chance, K. V., und Goede, A. P. H.: SCIAMACHY: Mission objectives and measurement modes, *J. Atmos. Sci.*, 56, 127–150, 1999.
- Brasseur, G. und Solomon, S.: *Aeronomy of the Middle Atmosphere–Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*, Atmospheric and Oceanographic Sciences Library 32, Springer, P. O. Box 17, 3300 AA Dordrecht, The Netherlands, third edn., 2005.
- Brewer, A. W. und Dobson, G. M. B.: Evidence for a world circulation provided by measurements of helium and water vapour distribution in the atmosphere, *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 75, 351–363, 1949.

- Brown, A. T., Volk, C. M., Schoeberl, M. R., Boone, C. D., und Bernath, P. F.: Stratospheric lifetimes of CFC-12, CCl₄, CH₄, CH₃Cl and N₂O from measurements made by the Atmospheric Chemistry Experiment-Fourier Transform Spectrometer (ACE-FTS), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 6921–6950, doi:10.5194/acp-13-6921-2013, URL <http://www.atmos-chem-phys.net/13/6921/2013/>, 2013.
- Carlotti, M.: Global-fit approach to the analysis of limb-scanning atmospheric measurements, *Appl. Opt.*, 27, 3250–3254, 1988.
- Chandrasekhar, S.: Radiative Transfer, Dover Publications, New York, 1960.
- Chirkov, M., Stiller, G. P., Laeng, A., Kellmann, S., von Clarmann, T., Boone, C., Elkins, J. W., Engel, A., Glatthor, N., Grabowski, U., Harth, C. M., Kiefer, M., Kolonjari, F., Krummel, P. B., Linden, A., Lunder, C. R., Miller, B. R., Montzka, S. A., Mühle, J., O'Doherty, S., Orphal, J., Prinn, R. G., Toon, G., Vollmer, M. K., Walker, K. A., Weiss, R. F., Wiegele, A., und Young, D.: Global HCFC-22 measurements with MIPAS: retrieval, validation, global distribution and its evolution over 2005–2012, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 3345–3368, doi:10.5194/acp-16-3345-2016, 2016.
- von Clarmann, T.: Zur Fernerkundung der Erdatmosphäre mittels Infrarotspektroskopie: Rekonstruktionstheorie und Anwendung, vol. FZKA 6928 von *Wissenschaftliche Berichte*, Forschungszentrum Karlsruhe, 2003.
- von Clarmann, T.: Validation of remotely sensed profiles of atmospheric state variables: strategies and terminology, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 4311–4320, 2006.
- von Clarmann, T. und Ehle, G.: Selection of optimized microwindows for atmospheric spectroscopy, *Appl. Opt.*, 37, 7661–7669, 1998.
- von Clarmann, T. und Grabowski, U.: Direct inversion of circulation and mixing from tracer measurements - Part 1: Method, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 14563–14584, doi:10.5194/acp-16-14563-2016, 2016.
- von Clarmann, T., Glatthor, N., Grabowski, U., Höpfner, M., Kellmann, S., Kiefer, M., Linden, A., Mengistu Tsidu, G., Milz, M., Steck, T., Stiller, G. P., Wang, D. Y., Fischer, H., Funke, B., Gil-López, S., und López-Puertas, M.: Retrieval of temperature and tangent altitude pointing from limb emission spectra recorded from space by the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS), *J. Geophys. Res.*, 108, 4736, doi:10.1029/2003JD003602, 2003.

- von Clarmann, T., De Clercq, C., Ridolfi, M., Höpfner, M., und Lambert, J.-C.: The horizontal resolution of MIPAS, *Atmos. Meas. Techn.*, 2, 47–54, doi:10.5194/amt-2-47-2009, 2009a.
- von Clarmann, T., Höpfner, M., Kellmann, S., Linden, A., Chauhan, S., Funke, B., Grabowski, U., Glatthor, N., Kiefer, M., Schieferdecker, T., Stiller, G. P., und Versick, S.: Retrieval of temperature, H₂O, O₃, HNO₃, CH₄, N₂O, ClONO₂ and ClO from MIPAS reduced resolution nominal mode limb emission measurements, *Atmos. Meas. Techn.*, 2, 159–175, 2009b.
- von Clarmann, T., Stiller, G., Grabowski, U., Eckert, E., und Orphal, J.: Technical Note: Trend estimation from irregularly sampled, correlated data, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 6737–6747, 2010.
- O'Connor, F. M., Boucher, O., Gedney, N., Jones, C. D., Folberth, G. A., Coppel, R., Friedlingstein, P., Collins, W. J., Chappellaz, J., Ridley, J., und Johnson, C. E.: Possible role of wetlands, permafrost, and methane hydrates in the methane cycle under future climate change: A review, *Rev. Geophys.*, 48, RG4005, doi:10.1029/2010RG000326, 2010.
- Dlugokencky, E. J., Dutton, E. G., Novelli, P. C., Tans, P. P., Masarie, K. A., Lantz, K. O., und Madronich, S.: Changes in CH₄ and CO growth rates after the eruption of Mt. Pinatubo and their link with changes in tropical tropospheric UV flux, *Geophysical Research Letters*, 23, 2761–2764, doi:10.1029/96GL02638, URL <http://dx.doi.org/10.1029/96GL02638>, 1996.
- Dlugokencky, E. J., Houwelling, S., Bruhwiler, L., Masarie, K. A., Lang, P. M., Miller, J. B., und Tans, P. P.: Atmospheric methane levels off: Temporary pause or a new steady-state?, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1992, doi:10.1029/2003GL018126, 2003.
- Dlugokencky, E. J., Bruhwiler, L., White, J. W. C., Emmons, L. K., Novelli, P. C., Montzka, S. A., Masarie, K. A., Lang, P. M., Crotwell, A. M., Miller, J. B., und Gatti, L. V.: Observational constraints on recent increases in the atmospheric CH₄ burden, *Geophys. Res. Lett.*, 36, doi:10.1029/2009GL039780, 2009.
- Dlugokencky, E. J., Nisbet, E. G., Fisher, R., und Lowry, D.: Global atmospheric methane: budget, changes and dangers, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 369, 2058–2072, doi:10.1098/rsta.2010.0341, URL <http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/369/1943/2058>, 2011.

- Dlugokencky, E. J., Lang, P. M., Crotwell, A. M., Masarie, K. A., und Crotwell, M. J.: Atmospheric Methane Dry Air Mole Fractions from the NOAA ESRL Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network, 1983-2014, URL ftp://aftp.cmdl.noaa.gov/data/trace_gases/ch4/flask/surface/, version: 2015-08-03, 2015.
- Eckert, E., von Clarmann, T., Kiefer, M., Stiller, G. P., Lossow, S., Glatthor, N., Degenstein, D. A., Froidevaux, L., Godin-Beekmann, S., Leblanc, T., McDermid, S., Pastel, M., Steinbrecht, W., Swart, D. P. J., Walker, K. A., und Bernath, P. F.: Drift-corrected trends and periodic variations in MIPAS IMK/IAA ozone measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 2571–2589, doi:10.5194/acp-14-2571-2014, 2014.
- Elkins, J. W. und Dutton, G. S.: Nitrous oxide and sulfur hexafluoride [in 'State of the Climate in 2008'], *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 90, S38–S39, 2009.
- Etheridge, D. M., Steele, L. P., Francey, R. J., und Langenfelds, R. L.: Atmospheric methane between 1000 A.D. and present: Evidence of anthropogenic emissions and climatic variability, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103, 15 979–15 993, doi:10.1029/98JD00923, URL <http://dx.doi.org/10.1029/98JD00923>, 1998.
- Fischer, H. und Oelhaf, H.: Remote sensing of vertical profiles of atmospheric trace constituents with MIPAS limb-emission spectrometers, *Appl. Opt.*, 35, 2787–2796, 1996.
- Fischer, H., Birk, M., Blom, C., Carli, B., Carlotti, M., von Clarmann, T., Delbouille, L., Dudhia, A., Ehhalt, D., Endemann, M., Flaud, J. M., Gessner, R., Kleinert, A., Koopmann, R., Langen, J., López-Puertas, M., Mosner, P., Nett, H., Oelhaf, H., Perron, G., Remedios, J., Ridolfi, M., Stiller, G., und Zander, R.: MIPAS: an instrument for atmospheric and climate research, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2151–2188, 2008.
- Flaud, J.-M. und Piccolo, C.: Spectroscopic Database updates, Tech. Rep. TN-LPM-IROE-01, Issue 1, Laboratoire de physique des matériaux (LPM) - CNRS, Nancy and Istituto Ricerca Onde Elettromagnetiche (IROE) - CNR, Florence, appendix 3, 2001.
- Flückiger, J., Monnin, E., Stauffer, B., Schwander, J., Stocker, T. F., Chappelaz, J., Raynaud, D., und Barnola, J.-M.: High-resolution Holocene N₂O ice core record and its relationship with CH₄ and CO₂, *Global Biogeochemical Cycles*, 16, 10–1–10–8, doi:10.1029/2001GB001417, URL <http://dx.doi.org/10.1029/2001GB001417>, 2002.

- Franco, B., Mahieu, E., Emmons, L. K., Tzompa-Sosa, Z. A., Fischer, E. V., Sudo, K., Bovy, B., Conway, S., Griffin, D., Hannigan, J. W., Strong, K., und Walker, K. A.: Evaluating ethane and methane emissions associated with the development of oil and natural gas extraction in North America, *Environmental Research Letters*, 11, 044010, URL <http://stacks.iop.org/1748-9326/11/i=4/a=044010>, 2016.
- Funke, B., García-Comas, M., López-Puertas, M., Glatthor, N., Stiller, G. P., von Clarmann, T., Semeniuk, K., und McConnell, J. C.: Enhancement of N₂O during the October-November 2003 solar proton event, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3805–3815, 2008.
- Garcia, R. R., Dunkerton, T. J., Lieberman, R. S., und Vincent, R. A.: Climatology of the semiannual oscillation of the tropical middle atmosphere, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102, 26 019–26 032, doi:10.1029/97JD00207, URL <http://dx.doi.org/10.1029/97JD00207>, 1997.
- Glatthor, N., von Clarmann, T., Fischer, H., Funke, B., Grabowski, U., Höpfner, M., Kellmann, S., Kiefer, M., Linden, A., Milz, M., Steck, T., Stiller, G. P., Mengistu Tsidu, G., und Wang, D. Y.: Mixing processes during the Antarctic vortex split in September/October 2002 as inferred from source gas and ozone distributions from ENVISAT-MIPAS, *J. Atmos. Sci.*, 62, 787–800, 2005.
- Glatthor, N., von Clarmann, T., Stiller, G. P., Funke, B., Koukouli, M. E., Fischer, H., Grabowski, U., Höpfner, M., Kellmann, S., und Linden, A.: Large-scale upper tropospheric pollution observed by MIPAS HCN and C₂H₆ global distributions, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 9619–9634, 2009.
- Glatthor, N., Höpfner, M., Stiller, G. P., von Clarmann, T., Funke, B., Lossow, S., Eckert, E., Grabowski, U., Kellmann, S., Linden, A., Walker, K. A., und Wiegele, A.: Seasonal and interannual variations in HCN amounts in the upper troposphere and lower stratosphere observed by MIPAS, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 563–582, doi:10.5194/acp-15-563-2015, 2015.
- Graf, H.-F. und Zanchettin, D.: Central Pacific El Niño, the “subtropical bridge,” and Eurasian climate, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117, n/a–n/a, doi:10.1029/2011JD016493, URL <http://dx.doi.org/10.1029/2011JD016493>, d01102, 2012.
- Graf, H.-F., Zanchettin, D., Timmreck, C., und Bittner, M.: Observational constraints on the tropospheric and near-surface winter signature of the Northern Hemisphere stratospheric polar vortex, *Climate Dynamics*, 43,

- 3245–3266, doi:10.1007/s00382-014-2101-0, URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00382-014-2101-0>, 2014.
- Griggs, D. J. und Noguer, M.: Climate change 2001: The scientific basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, *Weather*, 57, 267–269, doi:10.1256/004316502320517344, URL <http://dx.doi.org/10.1256/004316502320517344>, 2002.
- Haenel, F. J., Stiller, G. P., von Clarmann, T., Funke, B., Eckert, E., Glatthor, N., Grabowski, U., Kellmann, S., Kiefer, M., Linden, A., und Reddman, T.: Reassessment of MIPAS age of air trends and variability, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 13 161–13 176, doi:10.5194/acp-15-13161-2015, 2015.
- Hall, B. D., Dutton, G. S., und Elkins, J. E.: The NOAA nitrous oxide standard scale for atmospheric observations, *J. Geophys. Res.*, 112, D09305, doi:10.1029/2006JD007954, 2007.
- Hansen, J. E. und Sato, M.: Trends of measured climate forcing agents, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98, 14 778–14 783, doi:10.1073/pnas.261553698, URL <http://www.pnas.org/content/98/26/14778.abstract>, 2001.
- Hase, F.: Privatmitteilung, 2015.
- Hirota, I.: Equatorial waves in the upper stratosphere and mesosphere in relation to the semi-annual oscillation of the zonal wind, *J. Atmos. Sci.*, 35, 714–722, 1978.
- Holton, J. R.: *An Introduction to Dynamic Meteorology*, Elsevier Academic Press, Amsterdam, 2004.
- Höpfner, M., von Clarmann, T., Engelhardt, M., Fischer, H., Funke, B., Glatthor, N., Grabowski, U., Kellmann, S., Kiefer, M., Linden, A., López-Puertas, M., Milz, M., Steck, T., Stiller, G. P., Wang, D. Y., Ruhnke, R., Kouker, W., Reddman, T., Bernath, P., Boone, C., und Walker, K. A.: Comparison between ACE-FTS and MIPAS IMK/IAA profiles of O₃, H₂O, N₂O, CH₄, CFC-11, CFC-12, HNO₃, ClONO₂, NO₂, N₂O₅, CO, and SF₆ in February/March 2004, in: *Proc. Third Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of Envisat, (ACVE-3)*, 4-7 December, 2006, ESRIN, Frascati, Italy, vol. ESA SP-642, CD-ROM, ESA Publications Division, ESTEC, Postbus 299, 2200 AG Noordwijk, The Netherlands, 2007.

- IPCC: Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, in: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*, editiert von Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., und Miller, H. L., Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 996 pp, 2007.
- IPCC: Observations: Atmosphere and Surface, in: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, editiert von Stocker, T., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., und Midgley, P., Kap. 2, p. 159–254, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, doi: 10.1017/CBO9781107415324.008, URL www.climatechange2013.org, 2013.
- Kellmann, S., von Clarmann, T., Stiller, G. P., Eckert, E., Glatthor, N., Höpfner, M., Kiefer, M., Orphal, J., Funke, B., Grabowski, U., Linden, A., Dutton, G. S., und Elkins, J. W.: Global CFC-11 (CCl_3F) and CFC-12 (CCl_2F_2) Measurements with the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS): retrieval, climatologies and trends, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 11 857–11 875, doi: 10.5194/acp-12-11857-2012, 2012.
- Kiefer, M.: Privatmitteilung, 2017.
- Kiefer, M., Aubertin, G., Birk, M., De Laurentis, M., Eckert, E., Kleinert, A., Perron, G., und Wagner, G.: Impact of Improved Corrections for MIPAS Detector Non-Linearity, in: *Abstract Book*, p. 38, URL http://congrexprojects.com/docs/default-source/acve_docs/abstract-book-acve-for-the-web.pdf?sfvrsn=2, talk: Atmospheric composition Validation and Evolution, Frascati, 13–15 March 2013, 2013.
- Kirschke, S., Bousquet, P., Ciais, P., Saunois, M., Canadell, J. G., Dlugokecny, E. J., Bergamaschi, P., Bergmann, D., Blake, D. R., Bruhwiler, L., Cameron-Smith, P., Castaldi, S., Chevallier, F., Feng, L., Fraser, A., Heimann, M., Hodson, E. L., Houweling, S., Josse, B., Fraser, P. J., Krummel, P. B., Lamarque, J.-F., Langenfelds, R. L., Quere, C. L., Naik, V., O'Doherty, S., Palmer, P. I., Pison, I., Plummer, D., Poulter, B., Prinn, R. G., Rigby, M., Ringeval, B., Santini, M., Schmidt, M., Shindell, D. T., Simpson, I. J., Spahni, R., Steele, L. P., Strode, S. A., Sudo, K., Szopa, S., van der Werf, G. R., Voulgarakis, A., van Weele, M., Weiss, R. F., Williams, J. E., und Zeng, G.: Three decades of global methane sources and sinks, *Nature Geosci.*, 8, 813–823, URL <http://dx.doi.org/10.1038/ngeo1955>, 2013.

- Kleinert, A., Aubertin, G., Perron, G., Birk, M., Wagner, G., Hase, F., Nett, H., und Poulin, R.: MIPAS Level 1B algorithms overview: operational processing and characterization, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1395–1406, 2007.
- Kroeze, C., Dumont, E., und Seitzinger, S. P.: New estimates of global emissions of N₂O from rivers and estuaries, *Environmental Sciences*, 2, 159–165, doi:10.1080/15693430500384671, URL <http://dx.doi.org/10.1080/15693430500384671>, 2005.
- Kyrölä, E., Tamminen, J., Sofieva, V., Bertaux, J. L., Hauchecorne, A., Dalaudier, F., Fussen, D., Vanhellemont, F., Fanton d'Andon, O., Barrot, G., Guirlet, M., Fehr, T., und Saavedra de Miguel, L.: GOMOS O₃, NO₂, and NO₃ observations in 2002-2008, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7723–7738, doi:10.5194/acp-10-7723-2010, 2010.
- Lacome, N., Levy, A., und Guelachvili, G.: Fourier transform measurement of self-, N₂-, and O₂-broadening of N₂O lines: temperature dependence of linewidths, *Appl. Opt.*, 23, 425–435, doi:10.1364/AO.23.000425, URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-23-3-425>, 1984.
- Lambert, A., Read, W. G., Livesey, N. J., Santee, M. L., Manney, G. L., Froidevaux, L., Wu, D. L., Schwartz, M. J., Pumphrey, H. C., Jimenez, C., Nedoluha, G. E., Cofield, R. E., Cuddy, D. T., Daffer, W. H., Drouin, B. J., Fuller, R. A., Jarnot, R. F., Knosp, B. W., Pickett, H. M., Perun, V. S., Snyder, W. V., Stek, P. C., Thurstans, R. P., Wagner, P. A., Waters, J. W., Jucks, K. W., Toon, G. C., Stachnik, R. A., Bernath, P. F., Boone, C. D., Walker, K. A., Urban, J., Murtagh, D., Elkins, J. W., und Atlas, E.: Validation of the Aura Microwave Limb Sounder middle atmosphere water vapor and nitrous oxide measurements, *J. Geophys. Res.*, 112, D24S36, doi:10.1029/2007JD008724, 2007.
- Laurentis, M. D., Piro, A., und Dehn, A.: Gain ADF coverage and variation, URL https://earth.esa.int/documents/700255/2551278/1.6_Gain_Coverage_06_04_16_IDEAS.pdf, 2016.
- Levenberg, A.: A method for the solution of certain non-linear problems in least squares., *Quart. Appl. Math.*, 32, 164–168, 1944.
- Li, Q., Jacob, D. J., Yantosca, R. M., Heald, C. L., Singh, H. B., Koike, M., Zhao, Y., Sachse, G. W., und Streets, D. G.: A global three-dimensional model analysis of the atmospheric budgets of HCN and CH₃CN: Constraints from aircraft and ground measurements, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108, n/a–n/a, doi:10.1029/2002JD003075, URL <http://dx.doi.org/10.1029/2002JD003075>, 8827, 2003.

- Liou, K. N.: An Introduction to Atmospheric Radiation, Academic Press, Orlando, 1980.
- Livesey, N. J., Read, W. G., Froidevaux, L., Lambert, A., Gloria L. Manney, H. C. P., Santee, M. L., Schwartz, M. J., Wang, S., Richard E. Cofield, D. T. C., Fuller, R. A., Jarnot, R. F., Jiang, J. H., Knosp, B. W., Paul C. Stek, P. A. W., und Wu, D. L.: Earth Observing System (EOS), Aura Microwave Limb Sounder (MLS), Version 3.3 and 3.4 Level 2 data quality and description document, Tech. Rep. JPL D-33509, Jet Propulsion Laboratory, URL https://mls.jpl.nasa.gov/data/v3_data_quality_document.pdf, 2013.
- Lupu, A., Kaminski, J. W., Neary, L., McConnell, J. C., Toyota, K., Rinsland, C. P., Bernath, P. F., Walker, K. A., Boone, C. D., Nagahama, Y., und Suzuki, K.: Hydrogen cyanide in the upper troposphere: GEM-AQ simulation and comparison with ACE-FTS observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4301–4313, 2009.
- Marquardt, D. W.: An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters., *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 11(2), 431–441, 1963.
- De Mazière, M., Vigouroux, C., Bernath, P. F., Baron, P., Blumenstock, T., Boone, C., Brogniez, C., Catoire, V., Coffey, M., Duchetelet, P., Griffith, D., Hannigan, J., Kasai, Y., Kramer, I., Jones, N., Mahieu, E., Manney, G. L., Piccolo, C., Randall, C., Robert, C., Senten, C., Strong, K., Taylor, J., Tétard, C., Walker, K. A., und Wood, S.: Validation of ACE-FTS v2.2 methane profiles from the upper troposphere to lower mesosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2421–2435, 2008.
- McHugh, M., Magill, B., Walker, K. A., Boone, C. D., Bernath, P. F., und Russell III, J. M.: Comparison of atmospheric retrievals from ACE and HALOE, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L15S10, doi:10.1029/2005GL022403, 2005.
- Melillo, J. M., Steudler, P. A., Feigl, B. J., Neill, C., Garcia, D., Piccolo, M. C., Cerri, C. C., und Tian, H.: Nitrous oxide emissions from forests and pastures of various ages in the Brazilian Amazon, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106, 34 179–34 188, doi:10.1029/2000JD000036, URL <http://dx.doi.org/10.1029/2000JD000036>, 2001.
- Milz, M., Clarmann, T. v., Bernath, P., Boone, C., Buehler, S. A., Chauhan, S., Deuber, B., Feist, D. G., Funke, B., Glatthor, N., Grabowski, U., Griesfeller, A., Haeferle, A., Höpfner, M., Kämpfer, N., Kellmann, S., Linden, A., Müller, S., Nakajima, H., Oelhaf, H., Remsberg, E., Rohs, S., Russell III, J. M., Schiller, C., Stiller, G. P., Sugita, T., Tanaka, T., Vömel, H., Walker, K., Wetzela,

- G., Yokota, T., Yushkov, V., und Zhang, G.: Validation of water vapour profiles (version 13) retrieved by the IMK/IAA scientific retrieval processor based on full resolution spectra measured by MIPAS on board Envisat, *Atmospheric Measurement Techniques*, 2, 379–399, doi:10.5194/amt-2-379-2009, URL <http://www.atmos-meas-tech.net/2/379/2009/>, 2009.
- Murtagh, D., Frisk, U., Merino, F., Ridal, M., Jonsson, A., Stegman, J., Witt, G., Eriksson, P., Jiménez, C., Megie, G., de la Nöe, J., Ricaud, P., Baron, P., Pardo, J. R., Hauchcorne, A., Llewellyn, E. J., Degenstein, D. A., Gattinger, R. L., Lloyd, N. D., Evans, W. F. J., McDade, I. C., Haley, C. S., Sioris, C., von Savigny, C., Solheim, B. H., McConnell, J. C., Strong, K., Richardson, E. H., Leppelmeier, G. W., Kyrölä, E., Auvinen, H., und Oikarinen, L.: An overview of the Odin atmospheric mission, *Can. J. Phys.*, 80, 309–319, doi:10.1139/P01-157, 2002.
- Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.-M., Collins, W., Fuglestvedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.-F., Lee, D., Mendoza, B., Nakajima, T., Robock, A., Stephens, G., Takemura, T., und Zhang, H. : Anthropogenic and Natural Radiative Forcing, book section 8, p. 659–740, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, doi:10.1017/CBO9781107415324.018, URL www.climatechange2013.org, 2013.
- Nedoluha, G. E., Boyd, I. S., Parrish, A., Gomez, R. M., Allen, D. R., Froidevaux, L., Connor, B. J., und Querel, R. R.: Unusual stratospheric ozone anomalies observed in 22 years of measurements from Lauder, New Zealand, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 6817–6826, doi:10.5194/acp-15-6817-2015, 2015.
- Neely III, R. R., English, J. M., Toon, O. B., Solomon, S., Mills, M., und Thayer, J. P.: Implications of extinction due to meteoritic smoke in the upper stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 38, L24808, doi:10.1029/2011GL049865, 2011.
- Nemtchinov, V., Sun, C., und Varanasi, P.: Measurements of line intensities and line widths in the ν_3 -fundamental band of nitrous oxide at atmospheric temperatures, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 83, 267–84, 2003.
- Nisbet, E. G., Dlugokencky, E. J., und Bousquet, P.: Methane on the rise - again, *Science*, 343, 493–495, 2014.
- Noël, S., Bramstedt, K., Hilker, M., Liebing, P., Plieninger, J., Reuter, M., Rozanov, A., Sioris, C. E., Bovensmann, H., und Burrows, J. P.: Stratospheric CH₄ and CO₂ profiles derived from SCIAMACHY solar occultation measurements, *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 1485–1503, doi:10.5194/amt-9-1485-2016, URL <http://www.atmos-meas-tech.net/9/1485/2016/>, 2016.

- Ostler, A., Sussmann, R., Patra, P. K., Houweling, S., De Bruine, M., Stiller, G. P., Haenel, F. J., Plieninger, J., Bousquet, P., Yin, Y., Saunois, M., Walker, K. A., Deutscher, N. M., Griffith, D. W. T., Blumenstock, T., Hase, F., Warneke, T., Wang, Z., Kivi, R., und Robinson, J.: Evaluation of column-averaged methane in models and TCCON with a focus on the stratosphere, *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 4843–4859, doi:10.5194/amt-9-4843-2016, URL <http://www.atmos-meas-tech.net/9/4843/2016/>, 2016.
- Pearson, K.: Note on Regression and Inheritance in the Case of Two Parents, *Proceedings of the Royal Society of London*, 58, 240–242, URL <http://www.jstor.org/stable/115794>, 1895.
- Plieninger, J., von Clarmann, T., Stiller, G. P., Glatthor, N., Funke, B., und Orphal, J.: Analysis of averaged broadband residuals between MIPAS-Envisat spectra and line-by-line calculations, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 113, 1330–1339, doi:10.1016/j.jqsrt.2012.02.008, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.02.008>, 2012.
- Plieninger, J., von Clarmann, T., Stiller, G. P., Grabowski, U., Glatthor, N., Kellmann, S., Linden, A., Haenel, F., Kiefer, M., Höpfner, M., Laeng, A., und Lossow, S.: Methane and nitrous oxide retrievals from MIPAS-ENVISAT, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 4657–4670, doi:10.5194/amt-8-4657-2015, URL <http://www.atmos-meas-tech.net/8/4657/2015/>, 2015.
- Plieninger, J., Laeng, A., Lossow, S., von Clarmann, T., Stiller, G. P., Kellmann, S., Linden, A., Kiefer, M., Walker, K. A., Noël, S., Hervig, M., McHugh, M., Lambert, A., Urban, J., Elkins, J. W., und Murtagh, D.: Validation of revised methane and nitrous oxide profiles from MIPAS-ENVISAT, *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 765–779, doi:10.5194/amt-9-765-2016, URL <http://www.atmos-meas-tech.net/9/765/2016/>, 2016.
- Prinn, R. G., Weiss, R. F., Fraser, P. J., Simmonds, P. G., Cunnold, D. M., Alyea, F. N., O'Doherty, S., Salameh, P., Miller, B. R., Huang, J., Wang, R. H. J., Hartley, D. E., Harth, C., Steele, L. P., Sturrock, G., Midgley, P. M., und McCulloch, A.: A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE, *J. Geophys. Res.*, 105, 17,751–17,792, doi:10.1029/2000JD900141, 2000.
- Raspollini, P., Papandrea, E., Castelli, E., und Dinelli, B. M.: Discontinuities in CH₄ and N₂O time-series, URL https://earth.esa.int/documents/700255/2551278/1.5_B_dis_ISAC-IFAC.pdf, 2016.

- Reed, R. J.: Some features of the annual temperature regime in the tropical stratosphere, *Monthly Weather Review*, 90, 211–215, doi:10.1175/1520-0493, URL [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0493\(1962\)090<0211:SFOTAT>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0493(1962)090<0211:SFOTAT>2.0.CO;2), 1962.
- Remedios, J. J., Leigh, R. J., Waterfall, A. M., Moore, D. P., Sembhi, H., Parkes, I., Greenhough, J., Chipperfield, M. P., und Hauglustaine, D.: MIPAS reference atmospheres and comparisons to V4.61/V4.62 MIPAS level 2 geophysical data sets, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7, 9973–10017, doi:10.5194/acpd-7-9973-2007, URL <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/7/9973/2007/>, 2007.
- Rigby, M., Prinn, R. G., Fraser, P. J., Simmonds, P. G., Langenfels, R. L., Huang, J., Cunnold, D. M., Steele, L. P., Krummel, P. B., Weiss, R. F., O’Doherty, S., Salameh, P. K., Wang, H. J., Harth, C. M., Mühle, J., und Porter, L. W.: Renewed growth of atmospheric methane, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L22805, doi:10.1029/2008GL036037, 2008.
- Rigby, M., Montzka, S. A., Prinn, R. G., White, J. W. C., Young, D., O’Doherty, S., Lunt, M. F., Ganesan, A. L., Manning, A. J., Simmonds, P. G., Salameh, P. K., Harth, C. M., Mühle, J., Weiss, R. F., Fraser, P. J., Steele, L. P., Krummel, P. B., McCulloch, A., und Park, S.: Role of atmospheric oxidation in recent methane growth, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, doi:10.1073/pnas.1616426114, URL <http://www.pnas.org/content/early/2017/04/11/1616426114.abstract>, 2017.
- Rodgers, C. D.: Retrieval of Atmospheric Temperature and Composition From Remote Measurements of Thermal Radiation, *Rev. Geophys.*, 14(4), 609–624, 1976.
- Rodgers, C. D.: Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice, vol. 2 von *Series on Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics*, F. W. Taylor, ed., World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 2000.
- Rohs, S., Schiller, C., Riese, M., Engel, A., Schmidt, U., Wetter, T., Levin, I., Nakazawa, T., und Aoki, S.: Long-term changes of methane and hydrogen in the stratosphere in the period 1978-2003 and their impact on the abundance of stratospheric water vapor, *J. Geophys. Res.*, 111, D14315, doi:10.1029/2005JD006877, 2006.
- Rosenlof, K. H.: Seasonal cycle of the residual mean meridional circulation in the stratosphere, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100, 5173–5191, doi:10.1029/94JD03122, URL <http://dx.doi.org/10.1029/94JD03122>, 1995.

- Rosenlof, K. H., Tuck, A. F., Kelly, K. K., Russell III, J. M., und McCormick, M. P.: Hemispheric asymmetries in water vapor and inferences about transport in the lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 102, 13,213–13,234, 1997.
- Rothman, L., Gordon, I., Babikov, Y., Barbe, A., Benner, D. C., Bernath, P., Birk, M., Bizzocchi, L., Boudon, V., Brown, L., Campargue, A., Chance, K., Cohen, E., Coudert, L., Devi, V., Drouin, B., Fayt, A., Flaud, J.-M., Gamache, R., Harrison, J., Hartmann, J.-M., Hill, C., Hodges, J., Jacquemart, D., Jolly, A., Lamouroux, J., Roy, R. L., Li, G., Long, D., Lyulin, O., Mackie, C., Massie, S., Mikhailenko, S., Müller, H., Naumenko, O., Nikitin, A., Orphal, J., Perevalov, V., Perrin, A., Polovtseva, E., Richard, C., Smith, M., Starikova, E., Sung, K., Tashkun, S., Tennyson, J., Toon, G., Tyuterev, V., und Wagner, G.: The {HITRAN2012} molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 130, 4 – 50, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.07.002>, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022407313002859>, {HITRAN2012} special issue, 2013.
- Rothman, L. S., Barbe, A., Benner, D. C., Brown, L. R., Camy-Peyret, C., Carleer, M. R., Chance, K., Clerbaux, C., Dana, V., Devi, V. M., Fayt, A., Flaud, J.-M., Gamache, R. R., Goldman, A., Jacquemart, D., Jucks, K. W., Lafferty, W. J., Mandin, J.-Y., Massie, S. T., Nemtchinov, V., Newnham, D. A., Perrin, A., Rinsland, C. P., Schroeder, J., Smith, K. M., Smith, M. A. H., Tang, K., Toth, R. A., Vander Auwera, J., Varanasi, P., und Yoshino, K.: The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 82, 5–44, doi:10.1016/S0022-4073(03)00146-8, 2003.
- Rothman, L. S., Jacquemart, D., Barbe, A., Benner, D. C., Birk, M., Brown, L. R., Carleer, M. R., Chackerian Jr., C., Chance, K., Coudert, L. H., Dana, V., Devi, V. M., Flaud, J.-M., Gamache, R. R., Goldman, A., Hartmann, J.-M., Jucks, K. W., Maki, A. G., Mandin, J.-Y., Massie, S. T., Orphal, J., Perrin, A., Rinsland, C. P., Smith, M. A. H., Tennyson, J., Tolchenov, R. N., Toth, R. A., Vander Auwera, J., Varanasi, P., und Wagner, G.: The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 96, 139–204, doi:10.1016/j.jqsrt.2004.10.008, 2005.
- Rothman, L. S., Gordon, I. E., Barbe, A., Benner, D. C., Bernath, P. F., Birk, M., Brown, L. R., Boudon, V., Champion, J. P., Chance, K. V., Coudert, L. H., Dana, V., Devi, M. V., Fally, S., Flaud, J. M., Gamache, R. R., Goldman, A., Jacquemart, D., Lacombe, N., Mandin, J. Y., Massie, S. T., Mikhailenko, S., Nikitin, A., Orphal, J., Perevalov, V., Perrin, A., Rinsland, C. P., Šimečková, M., Smith, M. A. H., Tashkun, S., Tennyson, J., Toth, R. A., Vandaele, A. C., und der Auwera,

- J. V.: The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 110, 533–572, 2009.
- Russell III, J. M., Gordley, L. L., Park, J. H., Drayson, S. R., Hesketh, W. D., Cicerone, R. J., Tuck, A. F., Frederick, J. E., Harries, J. E., und Crutzen, P. J.: The Halogen Occultation Experiment, *J. Geophys. Res.*, 98, 10,777–10,797, 1993.
- Schaefer, H., Fletcher, S. E. M., Veidt, C., Lassey, K. R., Brailsford, G. W., Bromley, T. M., Dlugokencky, E. J., Michel, S. E., Miller, J. B., Levin, I., Lowe, D. C., Martin, R. J., Vaughn, B. H., und White, J. W. C.: A 21st-century shift from fossil-fuel to biogenic methane emissions indicated by $^{13}\text{CH}_4$, *Science*, 352, 80–84, doi:10.1126/science.aad2705, URL <http://science.sciencemag.org/content/352/6281/80>, 2016.
- Schieferdecker, T.: Variabilität von Wasserdampf in der unteren und mittleren Stratosphäre auf der Basis von HALOE/UARS und MIPAS/Envisat Beobachtungen, PhD thesis, Karlsruhe Institute of Technology, available online at <http://digbib.ubka.uni-karlsruhe.de/volltexte/1000046296>, 2015.
- Schieferdecker, T., Lossow, S., Stiller, G. P., und von Clarmann, T.: Is there a solar signal in lower stratospheric water vapour?, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 9851–9863, doi:10.5194/acp-15-9851-2015, 2015.
- Shindell, D., Kuylenstierna, J. C. I., Vignati, E., van Dingenen, R., Amann, M., Klimont, Z., Anenberg, S. C., Muller, N., Janssens-Maenhout, G., Raes, F., Schwartz, J., Faluvegi, G., Pozzoli, L., Kupiainen, K., Höglund-Isaksson, L., Emberson, L., Streets, D., Ramanathan, V., Hicks, K., Oanh, N. T. K., Milly, G., Williams, M., Demkine, V., und Fowler, D.: Simultaneously Mitigating Near-Term Climate Change and Improving Human Health and Food Security, *Science*, 335, 183–189, doi:10.1126/science.1210026, URL <http://science.sciencemag.org/content/335/6065/183>, 2012.
- Shindell, D. T., Faluvegi, G., Bell, N., und Schmidt, G. A.: An emissions-based view of climate forcing by methane and tropospheric ozone, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L04803, doi:10.1029/2004GL021900, 2005.
- Singh, H. B., Salas, L., Herlth, D., Kolyer, R., Czech, E., Viezee, W., Li, Q., Jacob, D. J., Blake, D., Sachse, G., Harward, C. N., Fuelberg, H., Kiley, C. M., Zhao, Y., und Kondo, Y.: In situ measurements of HCN and CH_3CN over the Pacific Ocean: Sources, sinks, and budgets, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108, n/a–n/a, doi:10.1029/2002JD003006, URL <http://dx.doi.org/10.1029/2002JD003006>, 8795, 2003.

- Steck, T.: Methods for determining regularization for atmospheric retrieval problems, *Appl. Opt.*, 41, 1788–1797, 2002.
- Stevenson, D. S., Dentener, F. J., Schultz, M. G., Ellingsen, K., van Noije, T. P. C., Wild, O., Zeng, G., Amann, M., Atherton, C. S., Bell, N., Bergmann, D. J., Bey, I., Butler, T., Cofala, J., Collins, W. J., Derwent, R. G., Doherty, R. M., Drevet, J., Eskes, H. J., Fiore, A. M., Gauss, M., Hauglustaine, D. A., Horowitz, L. W., Isaksen, I. S. A., Krol, M. C., Lamarque, J.-F., Lawrence, M. G., Montanaro, V., Müller, J.-F., Pitari, G., Prather, M. J., Pyle, J. A., Rast, S., Rodriguez, J. M., Sanderson, M. G., Savage, N. H., Shindell, D. T., Strahan, S. E., Sudo, K., und Szopa, S.: Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, n/a–n/a, doi:10.1029/2005JD006338, URL <http://dx.doi.org/10.1029/2005JD006338>, d08301, 2006.
- Stiller, G. P., ed.: The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative Transfer Algorithm (KOPRA), vol. FZKA 6487 von *Wissenschaftliche Berichte*, Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.
- Stiller, G. P., von Clarmann, T., Haenel, F., Funke, B., Glatthor, N., Grabowski, U., Kellmann, S., Kiefer, M., Linden, A., Lossow, S., und López-Puertas, M.: Observed temporal evolution of global mean age of stratospheric air for the 2002 to 2010 period, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 3311–3331, doi:10.5194/acp-12-3311-2012, 2012.
- Stiller, G. P., Fierli, F., Ploeger, F., Cagnazzo, C., Funke, B., Haenel, F. J., Reddman, T., Riese, M., und von Clarmann, T.: Shift of subtropical transport barriers explains observed hemispheric asymmetry of decadal trends of age of air, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, doi:10.5194/acp-2016-1162,inreview, 2017.
- Sussmann, R. und Schäfer, K.: Infrared spectroscopy of tropospheric trace gases: combined analysis of horizontal and vertical column abundances, *Appl. Opt.*, 36, 735–741, doi:10.1364/AO.36.000735, URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-36-3-735>, 1997.
- Tarrago, G. und Delaveau, M.: Triad $\nu_n(A1)$, $\nu_t(E)$, $\nu_{\nu}(E)$ in $C_{3\nu}$ molecules: Energy and intensity formulation (computer programs), *Journal of Molecular Spectroscopy*, 119, 418 – 425, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0022-2852(86)90036-6, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022285286900366>, 1986.
- Tikhonov, A.: On the solution of incorrectly stated problems and method of regularization, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 151, 501–504, 1963.

- Toth, R. A.: Linelist of N₂O parameters from 500 to 7500 cm⁻¹.
- Toth, R. A.: Line strengths (900–3600 cm⁻¹), self-broadened linewidths, and frequency shifts (1800–2360 cm⁻¹) of N₂O, *Appl. Opt.*, 32, 7326–7365, doi:10.1364/AO.32.007326, URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-32-36-7326>, 1993.
- Toth, R. A.: N₂- and air-broadened linewidths and frequency-shifts of N₂O, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 66, 285–304, 2000.
- Urban, J., Lautié, N., Flochmoën, E. L., Jiménez, C., Eriksson, P., de La Noë, J., Dupuy, E., Ekström, M., El Amraoui, L., Frisk, U., Murtagh, D., Olberg, M., und Ricaud, P.: Odin/SMR limb observations of stratospheric trace gases: Level 2 processing of ClO, N₂O, HNO₃, and O₃, *J. Geophys. Res.*, 110, D14307, doi:10.1029/2004JD005741, 2005.
- Volk, C. M., Elkins, J. W., Fahey, D. W., Dutton, G. S., Gilligan, J. M., Loewenstein, M., Podolske, J. R., Chan, K. R., und Gunson, M. R.: Evaluation of source gas lifetimes from stratospheric observations, *J. Geophys. Res.*, 102, 25,543–25,564, doi:10.1029/97JD02215, 1997.
- Waters, J. W., Froidevaux, L., Harwood, R. S., Jarnot, R. F., Pickett, H. M., Read, W. G., Siegel, P. H., Cofield, R. E., Filipiak, M. J., Flower, D. A., Holden, J. R., Lau, G. K., Livesey, N. J., Manney, G. L., Pumphrey, H. C., Santee, M. L., Wu, D. L., Cuddy, D. T., Lay, R. R., Loo, M. S., Perun, V. S., Schwartz, M. J., Stek, P. C., Thurstans, R. P., Boyles, M. A., Chandra, K. M., Chavez, M. C., Chen, G.-S., Chudasama, B. V., Dodge, R., Fuller, R. A., Girard, M. A., Jiang, J. H., Jiang, Y., Knosp, B. W., LaBelle, R. C., Lam, J. C., Lee, K. A., Miller, D., Oswald, J. E., Patel, N. C., Pukala, D. M., Quintero, O., Scaff, D. M., Snyder, W. V., Tope, M. C., Wagner, P. A., und Walch, M. J.: The Earth Observing System Microwave Limb Sounder (EOS MLS) on the Aura satellite, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 44, 1075–1092, doi:10.1109/tgrs.2006.873771, 2006.
- Waymark, C., Walker, K. A., Boone, C. D., und Bernath, P. F.: ACE-FTS version 3.0 data set: validation and data processing update, *Annals of Geophysics*, 56, doi:10.4401/ag-6339, 2013.
- van Weele, M., Williams, J. E., van Velthoven, P. F. J., Schuck, T. J., und Brenninkmeijer, C. A. M.: Methane variability in the upper troposphere and lower stratosphere and their relevance for emission inversions constrained by satellite observations, URL http://www.caribic-atmospheric.com/elib/proc/vanweele_etal_extended_abstract_ncgg6_final_doc.pdf, talk: Non CO₂ Greenhouse Gases (NCGG-6) Amsterdam, the Netherlands, November 2-4, 2011, 2011.

- Wolter, K. und Timlin, M. S.: El Niño/Southern Oscillation behaviour since 1871 as diagnosed in an extended multivariate ENSO index (MEI.ext), *International Journal of Climatology*, 31, 1074–1087, doi:10.1002/joc.2336, URL <http://dx.doi.org/10.1002/joc.2336>, 2011.
- Yokelson, R. J., Urbanski, S. P., Atlas, E. L., Toohey, D. W., Alvarado, E. C., Crouse, J. D., Wennberg, P. O., Fisher, M. E., Wold, C. E., Campos, T. L., Adachi, K., Buseck, P. R., und Hao, W. M.: Emissions from forest fires near Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5569–5584, 2007.
- Youn, D., Choi, W., Lee, H., und Wuebbles, D. J.: Interhemispheric differences in changes of long-lived tracers in the middle stratosphere over the last decade, *Geophysical Research Letters*, 33, n/a–n/a, doi:10.1029/2005GL024274, URL <http://dx.doi.org/10.1029/2005GL024274>, 103807, 2006.
- Zander, R., Mahieu, E., Demoulin, P., Duchatelet, P., Roland, G., Servais, C., Mazière, M. D., Reimann, S., und Rinsland, C.: Our changing atmosphere: Evidence based on long-term infrared solar observations at the Jungfraujoch since 1950, *Science of The Total Environment*, 391, 184 – 195, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.10.018>, URL [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969707010789](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969707010789), research at Jungfraujoch - Contributions to the International conference in celebration of the 75th anniversary of the High Altitude Research Station Jungfraujoch at Interlaken, Switzerland (11-13 September, 2006), 2008.
- Zhang, J., Tian, W., Chipperfield, M. P., Xie, F., und Huang, J.: Persistent shift of the Arctic polar vortex towards the Eurasian continent in recent decades, *Nature Clim. Change*, 6, 1094–1099, URL <http://dx.doi.org/10.1038/nclimate3136>, letter, 2016.

A. Berechnung des globalen atmosphärischen Volumenmischungsverhältnisses

Für die Berechnung der globalen atmosphärischen Mischungsverhältnisse wurden die folgenden Überlegungen angestellt. Die Gesamtmasse eines Gases m_{Gas} ist durch folgende Relation gegeben:

$$m_{Gas} = \rho V v m r_{Gas} \quad (A.1)$$

mit der Dichte ρ , dem Volumen V und dem Volumenmischungsverhältnis des Gases $v m r_{Gas}$. Nimmt man an, die Erde sei eine Kugel, dann hat die Atmosphäre die Form einer Kugelschale. Eine Teilschicht der Atmosphäre ist daher ebenfalls eine Kugelschale. Wir betrachten nun inkrementelle Kugelschalenelemente mit dem Volumen dV :

$$dV = r^2 \cos(\theta) d\phi d\theta dz \quad (A.2)$$

Hierbei sind θ die geographische Breite, ϕ die geographische Länge, z die Höhe über dem Meeresspiegel und $r = r_{Erde} + z$ der Abstand der Luftmasse zum Erdmittelpunkt mit dem Erdradius r_{Erde} . Dann erhält man:

$$m_{Gas} = \int_{\theta} \int_{\phi} \int_z \rho(z, \phi, \theta) v m r_{Gas}(z, \phi, \theta) r^2 \cos(\theta) dz d\phi d\theta \quad (A.3)$$

Da die Gaskonzentrationen keiner bekannten analytischen Funktion folgen, erfolgt die Berechnung des Integrals dann stückweise für inkrementelle Schichten zwischen den Grenzen z_i und z_{i+1} :

$$m_{Gas} = \sum_i \int_{\theta} \int_{\phi} \int_{z_i}^{z_{i+1}} \rho(z, \phi, \theta) v m r_{Gas}(z, \phi, \theta) r^2 \cos(\theta) dz d\phi d\theta \quad (A.4)$$

Da gilt $r_{Erde} + z_i \gg (z_{i+1} - z_i)$ vernachlässigen wir die Abhängigkeit der Oberfläche der Schichten von der Höhe. Außerdem verwenden wir beschränkt ausgedehnte Intervalle $\Delta\theta$ und $\Delta\phi$, innerhalb derer wir das Volumenmischungsverhältnis und die

Dichte als konstant im Hinblick auf θ und ϕ ansehen: $vmr = vmr(z)$ und $\rho = \rho(z)$

$$\begin{aligned} m_{\text{Gas}} &= \sum_i \int_{\theta} \int_{\phi} r^2 \cos(\theta) d\phi d\theta \int_{z_i}^{z_{i+1}} \rho(z) vmr_{\text{Gas}}(z) dz \\ &= \sum_i r^2 \Delta\phi \Delta \sin \theta \int_{z_i}^{z_{i+1}} \rho(z) vmr_{\text{Gas}}(z) dz \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Unter Berücksichtigung der allgemeinen Gasgleichung:

$$\rho = \frac{p M_{\text{Gas}}}{RT} \quad (\text{A.6})$$

mit der Temperatur T , dem Druck p und der allgemeinen Gaskonstante R und der molaren Masse M_{Gas} , ergibt sich

$$m_{\text{Gas}} = \sum_i r^2 \Delta\phi \Delta \sin \theta \int_{z_i}^{z_{i+1}} \frac{p(z) M_{\text{Gas}}}{RT(z)} vmr_{\text{Gas}}(z) dz \quad (\text{A.7})$$

Nimmt man ferner an, dass die Atmosphäre in der Schicht isotherm ist, dann ergibt sich:

$$m_{\text{Gas}} = \sum_i r^2 \Delta\phi \Delta \sin \theta \frac{M_{\text{Gas}}}{RT} \int_{z_i}^{z_{i+1}} p(z) vmr_{\text{Gas}}(z) dz \quad (\text{A.8})$$

Das Retrieval rechnet intern mit einem linearen Verlauf des Mischungsverhältnisses mit der Höhe. Für eine Schicht zwischen zwei Gitterpunkten gilt dann:

$$vmr(z) = a + bz \quad (\text{A.9})$$

mit

$$b = \frac{y_{i+1} - y_i}{z_{i+1} - z_i} \quad \text{und} \quad a = y_i - z_i b \quad (\text{A.10})$$

Der Druckverlauf wird exponentiell angenommen:

$$p(z) = p_0 e^{cz} \quad (\text{A.11})$$

mit

$$p_0 = p(z_i) \left(\frac{p(z_{i+1})}{p(z_i)} \right)^{\frac{-z_i}{z_{i+1} - z_i}} \quad \text{und} \quad c = \frac{\ln \frac{p(z_{i+1})}{p(z_i)}}{z_{i+1} - z_i} \quad (\text{A.12})$$

daraus folgt:

$$m_{\text{Gas}} = \sum_i r^2 \Delta\phi \Delta \sin \theta \frac{M_{\text{Gas}}}{RT} \int_{z_i}^{z_{i+1}} p_0 e^{cz} (a + bz) dz \quad (\text{A.13})$$

und:

$$m_{\text{Gas}} = \sum_i r^2 \Delta\phi \Delta \sin \theta \frac{M_{\text{Gas}}}{RT} \left(\int_{z_i}^{z_{i+1}} a p_0 e^{cz} dz + \int_{z_i}^{z_{i+1}} b p_0 z e^{cz} dz \right) \quad (\text{A.14})$$

Die Integration kann mithilfe folgender Relation durchgeführt werden:

$$f(x) = xe^{ax} \Rightarrow F(x) = \frac{ax - 1}{a^2} e^{ax} \quad (\text{A.15})$$

Dann folgt:

$$m_{\text{Gas}} = \sum_i r^2 \Delta\phi \Delta \sin\theta \frac{M_{\text{Gas}}}{RT} \left(\frac{ap_0}{c} (e^{cz_{i+1}} - e^{cz_i}) + \frac{bp_0}{c^2} ((cz_{i+1} - 1)e^{cz_{i+1}} - (cz_i - 1)e^{cz_i}) \right) \quad (\text{A.16})$$

Um der Breiten- und Längenabhängigkeit der Gasverteilungen gerecht zu werden, wurde die Atmosphäre in ein Breiten- und Längenraster mit einer Auflösung von 20° eingeteilt. Monatsabhängig wurde für alle Profile in einer Gitterzelle die Tropopausenhöhe aus dem dazugehörigen MIPAS-Temperaturprofil ermittelt. Dann wurde für jedes Profil die Gesamtkonzentration gemäß Gl. A.16 ermittelt. Die Schichtgrenzen waren dabei jeweils die entsprechende Tropopausenhöhe und die geometrische Höhe, in der der Druck 0.02 hPa betrug. Es wurden nur Profile verwendet, für die zwischen den Schichtgrenzen eine komplette Abdeckung gegeben war. Anschließend wurden aus den für die verschiedenen Profile ermittelten Gesamtkonzentrationen zellenweise die Mittel gebildet. Waren in einer Zelle keine Profile vorhanden, so wurde über die geometrische Länge interpoliert. Fanden sich in einem Breitenband keine einziger Wert, so wurde die Berechnung für den betreffenden Monat komplett verworfen, eine Interpolation über die Breitenbänder hinweg fand nicht statt.

Parallel zu den Teilmassen wurden auch die kompletten Massen der Atmosphäre berechnet. Hierfür wurde ausgehend von Gl. A.8 das Mischungsverhältnis zu 1 gesetzt und die Molare Masse von trockener Luft verwendet. Die nachfolgenden Gleichungen vereinfachen sich dabei etwas und man erhält als Gesamtmasse m_{Luft} :

$$m_{\text{Luft}} = \sum_i r^2 \Delta\phi \Delta \sin\theta \frac{M_{\text{Luft}} p_0}{RT c} (e^{cz_{i+1}} - e^{cz_i}) \quad (\text{A.17})$$

Das globale atmosphärische Mischungsverhältnis vmr_{global} errechnet sich dann einfach aus dem Quotienten zwischen der Masse des Gases und der Gesamtmasse, jeweils mit dem Inversen der Molaren Masse gewichtet:

$$vmr_{\text{global}} = \frac{m_{\text{Gas}}}{m_{\text{Luft}}} \frac{M_{\text{Luft}}}{M_{\text{Gas}}} \quad (\text{A.18})$$

B. Logistische Funktion

Die logistische Funktion ist die Lösung folgender Differenzialgleichung:

$$f'(t) = -af(t)(L - f(t)) \quad (\text{B.1})$$

Sie hat folgende Form:

$$f(t) = \frac{L}{1 + e^{k(t-t_0)}} \quad (\text{B.2})$$

L ist der Sättigungswert zu Beginn, k der exponentielle Koeffizient ($k = aL$), t_0 die Zeit, zu der die Funktion auf die Hälfte des Sättigungswerts abgesunken ist. Dort hat die Funktion ihren Wendepunkt. Abb. B.1 zeigt einen Plot einer logistischen Funktion in Abhängigkeit von der Zeit.

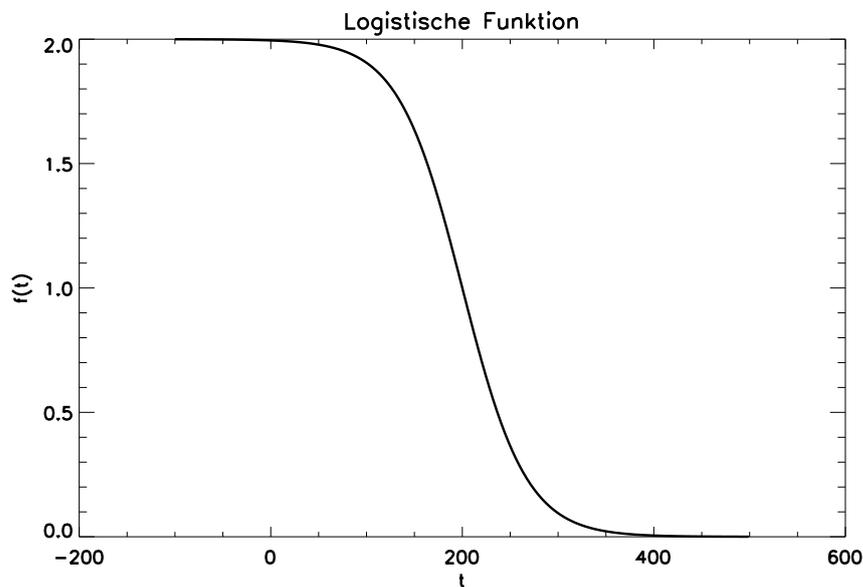


Abbildung B.1.: Beispiel einer logistischen Funktion der Zeit mit $L = 2$, $k = 0,03$ und $t_0 = 200$.

Liste eigener Publikationen

- von Clarmann, T., Glatthor, N., und Plieninger, J.: Maximum likelihood representation of MIPAS profiles, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 2749–2757, doi:10.5194/amt-8-2749-2015, 2015.
- Laeng, A., Plieninger, J., von Clarmann, T., Grabowski, U., Stiller, G., Eckert, E., Glatthor, N., Haenel, F., Kellmann, S., Kiefer, M., Linden, A., Lossow, S., Deaver, L., Engel, A., Hervig, M., Levin, I., McHugh, M., Noël, S., Toon, G., und Walker, K.: Validation of MIPAS IMK/IAA methane profiles, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 5251–5261, doi:10.5194/amt-8-5251-2015, 2015.
- Noël, S., Bramstedt, K., Hilker, M., Liebing, P., Plieninger, J., Reuter, M., Rozanov, A., Sioris, C. E., Bovensmann, H., und Burrows, J. P.: Stratospheric CH₄ and CO₂ profiles derived from SCIAMACHY solar occultation measurements, *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 1485–1503, doi:10.5194/amt-9-1485-2016, 2016.
- Olsen, K. S., Strong, K., Walker, K. A., Boone, C. D., Raspollini, P., Plieninger, J., Bader, W., Conway, S., Grutter, M., Hannigan, J. W., Hase, F., Jones, N., de Maizièrre, M., Notholt, J., Schneider, M., Smale, D., Sussmann, R., und Saitoh, N.: Comparison of the GOSAT TANSO-FTS TIR CH₄ volume mixing ratio vertical profiles with those measured by ACE-FTS, ESA MIPAS, IMK-IAA MIPAS, and 16 NDACC stations, *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2017, 1–35, doi:10.5194/amt-2017-6, URL <http://www.atmos-meas-tech-discuss.net/amt-2017-6/>, 2017.
- Ostler, A., Sussmann, R., Patra, P. K., Houweling, S., De Bruine, M., Stiller, G. P., Haenel, F. J., Plieninger, J., Bousquet, P., Yin, Y., Saunio, M., Walker, K. A., Deutscher, N. M., Griffith, D. W. T., Blumenstock, T., Hase, F., Warneke, T., Wang, Z., Kivi, R., und Robinson, J.: Evaluation of column-averaged methane in models and TCCON with a focus on the stratosphere, *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 4843–4859, doi:10.5194/amt-9-4843-2016, 2016.
- Plieninger, J., von Clarmann, T., Stiller, G. P., Glatthor, N., Funke, B., und Orphal, J.: Analysis of averaged broadband residuals between MIPAS-Envisat spectra and

line-by-line calculations, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 113, 1330–1339, doi:10.1016/j.jqsrt.2012.02.008, 2012.

Plieninger, J., von Clarmann, T., Stiller, G. P., Grabowski, U., Glatthor, N., Kellmann, S., Linden, A., Haenel, F., Kiefer, M., Höpfner, M., Laeng, A., und Lossow, S.: Methane and nitrous oxide retrievals from MIPAS-ENVISAT, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 4657–4670, doi:10.5194/amt-8-4657-2015, 2015.

Plieninger, J., Laeng, A., Lossow, S., von Clarmann, T., Stiller, G. P., Kellmann, S., Linden, A., Kiefer, M., Walker, K. A., Noël, S., Hervig, M., McHugh, M., Lambert, A., Urban, J., Elkins, J. W., und Murtagh, D.: Validation of revised methane and nitrous oxide profiles from MIPAS-ENVISAT, *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 765–779, doi:10.5194/amt-9-765-2016, 2016.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei denjenigen Bedanken, die mir diese Arbeit ermöglicht haben.

Ich danke PD Dr. Thomas von Clarmann für die Vergabe des Themas. Ihm und Dr. Gabriele Stiller danke ich herzlich für die exzellente Betreuung, Durchsicht sowie die umfassende Unterstützung der Arbeit.

Ich danke Prof. Dr. Johannes Orphal für die Übernahme des Referats, die Hilfe in spektroskopischen Fragen und für die Unterstützung der Arbeit.

PD Dr. Michael Höpfner danke ich für die Übernahme des Korreferats und für die Antworten auf unzählige Fragen. Ebenfalls unzählige Fragen hat Dr. Michael Kiefer beantwortet, auch ihm Dank dafür. Dr. Norbert Glatthor danke ich für die Einführung in den Prozessor sowie die Hilfe mit den Spektroskopiedatenbanken.

Ich danke Sylvia Kellmann, Dr. Michael Kiefer und Andrea Linden für die Prozessierung und Bereitstellung der Daten. Dank an Dr. Alexandra Laeng und Dr. Stefan Lossow für die Hilfe bei der Validierung und an Ellen Eckert für die Einführung in das Trendprogramm. Ich danke Dr. Mathias Milz für die Bereitstellung der IDL Routinen.

Ich danke Dr. Udo Grabowski für die zahlreichen Hilfestellungen und Anregungen beim Programmieren, für die Bereitstellung seiner Bibliotheken und die umfassende Einarbeitung in die Rechnerverwaltung. Ihm, sowie Johann Seemayer, Claudia Rösner und Dr. Arne Babenhauserheide danke ich auch für die erfolgreiche Zusammenarbeit bei der Betreuung der Rechnersysteme.

Für zahlreiche Diskussionen danke ich Dr. Arne Babenhauserheide, Dr. Florian Haelnel, Dr. Tobias Schieferdecker, Dr. Mahesh Kumar Sha und Dr. Stefan Versick. Dank an die ganze Satelliten-Gruppe für die zahlreichen Anregungen, Kritiken und Vorschläge.

Besonderen Dank gilt meiner Familie, die mich immer unterstützt hat. Dank an meine Eltern dafür, dass sie mir das Studium ermöglichten und mich durch Babysitting-Dienste entlastet haben. Auch meiner Schwiegermutter gebührt Dank für die Entlastung bei der Kinderbetreuung. Dank an meine Mutter für das Korrekturlesen. Dank an meine Kinder für die Geduld. Dank an meine Frau, für die allumfassende Unterstützung.