

**Forschungszentrum Karlsruhe**

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6781

**Prozeßstudien zur Ozonchemie in  
mittleren und hohen Breiten anhand von  
MIPAS-B Daten\***

Markus Stowasser

Institut für Meteorologie und Klimaforschung

\*Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte Dissertation.

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2002

**Impressum der Print-Ausgabe:**

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**



## Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Inversion und wissenschaftliche Interpretation von Spurengasprofilen aus Emissionsmessungen im infraroten Spektralbereich, die mit dem ballongetragenen MIPAS-Gerät (Michelson Interferometer für Passive Atmosphärische Sondierung) am 27. Januar 1999 in polaren Breiten von Kiruna (Nordschweden, 68°N) und 30. April 1999 in mittleren Breiten von Aire-sur-l'Adour (Südfrankreich, 42°N) aus durchgeführt wurden. Zur Spektrenanalyse stand das Inversionsprogrammpaket RAT (Retrieval of Atmospheric Trace gas profiles) zur Verfügung. Die Auswertung wurde mit Hilfe der Onion-Peeling-Methode durchgeführt, wobei zur Anpassung der berechneten an die gemessenen Spektren die Methode der kleinsten Quadrate verwendet wurde. Die Linie-für-Linie Vorwärtsrechnungen wurden mit Hilfe des Programms FASCOD2 (Fast Atmospheric Signature Code 2) realisiert und die atmosphärischen Parameter in geeigneten Auswertefenstern unter Benützung der spektroskopischen Daten einer erweiterten HITRAN98 Datenbank angepaßt. Zum ersten Mal wurden neben Nachtspektren auch MIPAS-B-Spektren untersucht, die bei Tageslicht aufgenommen wurden. Mit Hilfe der abgeleiteten Spurengase konnte eine detaillierte Charakterisierung der Stickstoff-, Chlor- und Wasserstoff-Familien in mittleren und hohen Breiten und ihre Rolle im Ozonabbau gegeben werden. Die im Frühjahr 1999 gewonnenen Daten ermöglichten zudem eine Untersuchung von Transportprozessen in der Zeit nach Auflösung des Polarwirbels und des Übergangs in die sommerliche Zirkulation. Hierfür wurden die langlebigen Quellgase  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_4$  abgeleitet, die sich aufgrund ihrer langen photochemischen Lebensdauer als ausgezeichnete Langrangesche Tracer qualifizieren. Dabei wurden in zwei Höhenschichten der unteren Stratosphäre Filamente des sich auflösenden Polarwirbels in mittleren Breiten identifiziert. Die umfangreichen Datensätze dienen zudem zur Verifikation von Ergebnissen zweier dreidimensionaler Chemietransportmodelle. Hier zeigt sich, daß diese immer noch erhebliche Probleme haben, die auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen ablaufenden dynamischen und chemischen Prozesse, welche die Partitionierung innerhalb der Familien bestimmen, korrekt zu beschreiben. Schwächen bei der Modellierung von Transportprozessen manifestieren sich in der schlechten Beschreibung der Spurengase  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_4$  sowohl im Falle des im betrachteten Winter dynamisch instabilen Polarwirbels als auch der Messung in mittleren Breiten. Die kleinräumigen Filamentstrukturen konnten mit den Modellen nur teilweise aufgelöst werden. Bei der Betrachtung der chemischen Prozesse zeigt sich, daß die im Polarwinter von MIPAS-B gemessene  $\text{NO}_y$ -Partitionierung von den Modellen nur sehr schlecht wiedergegeben wird. Vor allem die Reservoirgase  $\text{HO}_2\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$ , aber auch in bestimmten Höhenbereichen  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_2$  können nicht reproduziert werden. Neben großen Unsicherheiten in der Beschreibung bestimmter Reaktionsparameter insbesondere bei tiefen Temperaturen zeigt sich, daß die unzureichende Kenntnis der Temperatur- und Aerosolverteilung zum Teil für die beobachteten Diskrepanzen zwischen den Messungen und den Modellen verantwortlich ist. In mittleren Breiten gelingt die Beschreibung der einzelnen Stickstoffspezies deutlich besser. Allerdings treten auch hier neben der Überschätzung von  $\text{HO}_2\text{NO}_2$  vor allem in der

unteren Stratosphäre Schwächen in der Beschreibung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{NO}_2$  auf. Ebenso bereitet die Beschreibung der Partitionierung der Chlorspezies den Modellen erhebliche Probleme. Zum einen wird eine zu lange persistierende Chloraktivierung modelliert, zum anderen tendiert die Partitionierung innerhalb der beiden Reservoirgase  $\text{ClONO}_2$  und  $\text{HCl}$  zu stark in Richtung von  $\text{ClONO}_2$ . Die Ergebnisse des drei Sequenzen umfassenden Tag-Nacht-Datensatzes lieferte die Erkenntnis, daß die MIPAS-B-Ergebnisse selbstkonsistent und hinreichend genau sind, um Prozesse der Tag-Nachtvariation zu untersuchen. Es zeigt sich, daß im Modell der von MIPAS-B gemessene Aufbau von  $\text{NO}_2$  in der unteren Stratosphäre in der Nacht nicht reproduziert werden kann. Ansonsten wurde für die zeitliche Entwicklung der kurzlebigen Spurengase  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{ClONO}_2$  insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Modell und den MIPAS-B-Ergebnissen gefunden.

## Abstract

### Ozone chemistry process studies in middle and high latitudes based on MIPAS-B data

Topic of this work was the scientific retrieval and interpretation of trace gas profiles from infrared limb emission spectra measured by the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding, Balloon-borne version (MIPAS-B) instrument. Two campaigns were carried out, one inside the Arctic vortex from Kiruna (Sweden, 68°N) on January 27, 1999 and one from Aire sur l'Adour (France, 42°N) on April 30, 1999. Spectra were analyzed by an onion-peeling retrieval algorithm in combination with a multiparameter non-linear least squares fitting procedure, using the software package Retrieval of Atmospheric Trace gas profiles (RAT). Line-by-line calculations were performed with the Fast Atmospheric Signature Code 2 (FASCOD2) algorithm. Atmospheric parameters were fitted in microwindows with relevant spectral contributions of target species using the HITRAN98 spectroscopic data. For the first time MIPAS-B spectra recorded at daylight conditions were examined in this work. The work presents a detailed characterization of the nitrogen, chlorine and hydrogen families in middle and high latitudes and their role in the ozone chemistry. The spring data were used to investigate dynamical processes soon after the break down of the polar vortex and in the time during the transition to the summer circulation regime. For this task the photochemically long-lived source gases  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_4$  were used as tracers. Filaments of remnants of polar vortex air could be identified in the mid-latitude measurements at two altitude levels. The retrieved data was also used to validate the results of two three-dimensional chemical transport models. It turns out that there are still problems in the description of chemical and dynamical processes which determine the partitioning of the chemical species within their families. The poor model description of the trace gases  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_4$  reveal problems in the modelling of transport processes both for the winter 1998/99 which was characterized by a disturbed, weak polar vortex, and for the mid-latitudes. The small scale filament structures seen in the profiles of the tracers could only partly be resolved with the models. In the case of the winter measurement the partitioning of the nitrogen species is not satisfactorily represented by the models. Especially, the reservoir gases  $\text{HO}_2\text{NO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}_5$ , but also the trace gases  $\text{HNO}_3$  and  $\text{NO}_2$  could not be reproduced by the models at certain altitude levels. Besides uncertainties in the description of some reaction parameters, particularly at low temperatures, it turns out that some discrepancies between the measurements and the model results arise from the insufficient knowledge of the temperature and aerosol distribution in the stratosphere. In mid-latitudes the agreement between the measurement and the model results are more promising. Nevertheless, an overestimation of  $\text{HO}_2\text{NO}_2$  and problems in the description of the species  $\text{N}_2\text{O}_5$  and  $\text{NO}_2$  especially in the lower stratosphere are obvious. Also the models failed to account for the observed partitioning within the chlorine family. The degree of chlorine activation is overestimated and the partitioning between the reservoir gases  $\text{ClONO}_2$  and  $\text{HCl}$  is shifted.

towards ClONO<sub>2</sub>. The results of the dataset recorded at mid-latitudes which consists of three limb sequences at different times of the day showed that the MIPAS-B measurements are consistent and adequately precise to examine day-night variations of short-lived trace gases. The MIPAS-B measurements suggest a night-time built up of NO<sub>2</sub> in the lower stratosphere which could not be reproduced by the model in this altitude region. A very good agreement was found between the results of the model and the MIPAS-B measurements for the temporal development of the trace gases NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and ClONO<sub>2</sub>.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Das HIMSPEC-Projekt</b>	<b>4</b>
2.1	Zielsetzungen	4
2.2	Die Feldmessungen	5
2.3	Die 3D-Chemietransportmodelle KASIMA und SLIMCAT	7
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>9</b>
3.1	Chemie der Stratosphäre	9
3.1.1	Bedeutung der Stickstoffverbindungen	9
3.1.2	Bedeutung der Wasserstoff-Familie	12
3.1.3	Globaler atmosphärischer Chlorhaushalt	15
3.1.4	Der Chapman Mechanismus in der Stratosphäre	16
3.1.5	Katalytische Abbauprozesse in der Gasphase	18
3.1.6	Heterogene Ozonchemie	21
3.2	Potentielle Temperatur und Vorticity	24
3.3	Dynamik in der mittleren Atmosphäre	25
3.3.1	Brewer-Dobson-Zirkulation	25
3.3.2	Meteorologischen Grundgleichungen	27
3.3.3	Absinken im Polarwirbel und meridionale Zirkulation	28
<b>4</b>	<b>IR-Fourierspektroskopie</b>	<b>31</b>
4.1	Prinzip der Fourierspektroskopie	31
4.2	Das Apparateprofil	33
4.3	Die diskrete Fouriertransformation	34
4.4	Das FTIR-Gerät MIPAS-B2	35
<b>5</b>	<b>Fernerkundung der Atmosphäre</b>	<b>38</b>
5.1	Signaturen im infraroten Spektralbereich	38
5.2	Linienprofil atmosphärischer Signaturen	40
5.3	Strahlungsübertragung in der Atmosphäre	42

<b>6</b>	<b>Auswertestrategie</b>	<b>44</b>
6.1	Berechnung synthetischer Spektren . . . . .	44
6.2	Inversionsverfahren . . . . .	45
6.3	Abgeleitete Spurengase . . . . .	47
6.4	Fehlerbetrachtung . . . . .	54
<b>7</b>	<b>Ergebnisse I: Dynamische Prozesse</b>	<b>58</b>
7.1	Charakterisierung des Winters 1998/99 und Frühlings 1999 . . . . .	58
7.2	Wirbelaufösung und Filamente . . . . .	67
7.3	Tracer-Korrelationen und Mischungsprozesse . . . . .	70
<b>8</b>	<b>Ergebnisse II: Studien zur Chemie der Stratosphäre</b>	<b>77</b>
8.1	Stickstoffverbindungen . . . . .	77
8.2	NO <sub>y</sub> Partitionierung und Vergleich mit Modelldaten . . . . .	81
	8.2.1 Problemstellung . . . . .	81
	8.2.2 Polare Breiten - Kiruna Januar 1999 . . . . .	83
	8.2.3 Mittlere Breiten - Aire sur l'Adour April 1999 . . . . .	90
8.3	Chlorbilanz . . . . .	95
8.4	Wasserstoffbudget . . . . .	98
8.5	Tag-Nacht-Variationen . . . . .	103
<b>9</b>	<b>Schlußbemerkungen und Ausblick</b>	<b>113</b>
	Literaturverzeichnis	117
<b>A</b>	<b>Ergebnisse in tabellarischer Form</b>	<b>129</b>
A.1	Flug am 27. Januar 1999 . . . . .	129
A.2	Flug am 30. April 1999 . . . . .	130
	Abbildungsverzeichnis	136
	Tabellenverzeichnis	137
	Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole	138

# Kapitel 1

## Einleitung

Am Anfang dieser Arbeit sei ein kurzer geschichtlicher Rückblick auf die Entwicklung der Ballonfahrt im Dienste der Wissenschaft gegeben<sup>a</sup>. Die Wiege der Ballonfahrt lag in Frankreich. 1783 konstruierten hier die Brüder Montgolfier den Heißluftballon (siehe Abbildung 1.1-a) und Jacques Charles erfand den Wasserstoffballon<sup>b</sup>. Die mit diesen neuartigen Geräten verbundenen Fragen zielten zunächst daraufhin, ob Menschen einen Ballonaufstieg überleben könnten. Der erste bemannte Flug fand schon am 20. November 1783 mit Jean-François Pilâtre de Rosiers und dem Marquis d'Arlandes an Bord statt (Abbildung 1.1-b)<sup>c</sup>. Während die folgenden Flüge eher Unterhaltungswert besaßen, wurde von Hamburg aus am 18. Juli 1803 der erste wissenschaftliche Flug gestartet. Zusammen mit Lhöst arbeitete Robertson an acht Experimenten und erreichte dabei eine Höhe von 7170 m. Auf einen Antrag von Laplace führten 1804 die jungen Wissenschaftler Jean-Baptiste Biot und Louis-Joseph Gay-Lussac auf einem Flug Untersuchungen zur Variation des Erdmagnetfeldes und der atmosphärischen Elektrizität durch. Ein weiterer Flug von Gay-Lussac in diesem Jahr brachte die ersten wichtigen Erkenntnisse über die Zusammensetzung der Luft und den Temperaturverlauf in der freien Atmosphäre: Die Proportionen von Stickstoff und Sauerstoff veränderten sich nicht mit der Höhe und die Temperatur ging von 27.5° auf -9.5° C zurück. Erst 1850 führten Barral und Bixio wieder einen wissenschaftlichen Flug durch und erzielten bemerkenswerte Ergebnisse: Sie maßen die tiefste Temperatur von -39°C am oberen Rand einer Cumuluswolke in einer Höhe von 7049 m und beobachteten Eiskristalle, die von Arago als mögliche Nuklei für Hagelkörner gedeutet wurden. Angespornt von diesen Erfolgen, führten britische Wissenschaftler 1858 eine Serie von Ballonflügen durch, um die Temperatur und den Wasserdampfgehalt der Atmosphäre zu vermessen.

Das Jahr 1892 kann als die Geburt der heutigen Aerologie verstanden werden. Georges Besançon und Gustave Hermite entwickelten einen mit Wasserstoff gefüllten,

---

<sup>a</sup>Für einen ausführlichen Exkurs in dieses Thema sei auf die Arbeiten von *Blamont* [2001] und *Labitzke* [1999] verwiesen.

<sup>b</sup>Leonardo da Vinci ließ schon 1513 heißluftgefüllte Heiligenfiguren aus Leinwand oder Papier zu Ehren der Krönung Papst Leo X. aufsteigen.

<sup>c</sup>Zunächst wurde ein zum Tode Verurteilter vorgeschlagen, aber König Louis der XVI. beschloß, daß diese edle Aufgabe nur Ehrenmännern zustände.

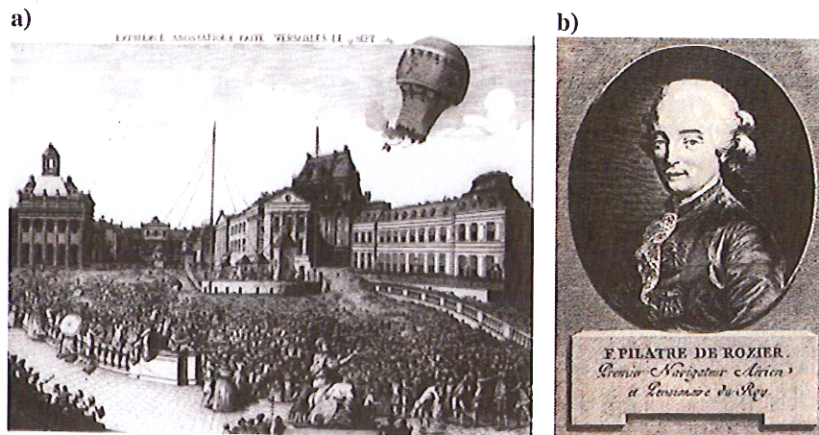


Abbildung 1.1: a) Der erste unbemannte Heißluftballon der Brüder Josef und Etienne Montgolfier wurde am 5. Juni 1783 in Ammonay bei Lyon öffentlich gestartet. Der Ballon hatte ein Volumen von ca. 600 m<sup>3</sup> und wurde mit dem Rauch eines am Boden bleibenden Feuers beheizt. Die ersten Passagiere waren ein Tier des Wassers - eine Ente, ein Tier des Bodens - ein Schaf und ein Tier der Luft - ein Hahn. Der Ballon mit den Versuchstieren startete am 19. September 1783 in Versailles in Anwesenheit des versammelten königlichen Hofes. b) Der erste Menschenflug in der Geschichte. Pilâtre de Rozier und der Marquis d'Arlandes schweben über die Seine und landeten nach 25 Minuten.

imprägnierten Ballon aus Papier, an dem verschiedene Instrumente befestigt waren und dessen Nutzlast mit Fallschirmen geborgen werden konnte. Mit diesem Ballon wurden erfolgreich der Druck, die Temperatur und die Feuchte der Atmosphäre vermessen. Richard Aßmann, Direktor des Meteorologischen Institutes in Landenberg bei Berlin, führte von 1894-1897 eine Reihe von Registrierballonaufstiegen durch, die ihm "...den Gedanken einer tatsächlichen oberen Temperaturinversion...", (der Stratosphäre), "...schon in den Jahren 1894-1896, also lange vor Teisserenc de Bort, nahelegten" [Aßmann, 1902]. Da er aber den Ergebnissen der Meßinstrumente in diesen Höhen aufgrund der "Verstrahlung" starke Zweifel entgegenbrachte, starteten am 31. Juli 1901 Prof. Dr. Reinhard Süring und der engste Vertraute von Aßmann, Dr. Arthur Berson, mit einem mit 5400 m<sup>3</sup> Wasserstoff gefüllten Ballon zu einem denkwürdigen Flug. Sie erreichten eine Rekordhöhe von 10500m, und "die letzte, sowohl Druck als auch Temperatur umfassende Beobachtungsreihe, wurde in 10225 Metern prompt und völlig deutlich niedergeschrieben. Bald darauf fielen wir beide in tiefe Ohnmacht; Berson zog noch unmittelbar vorher mehrfach das Ventil, als er schon seinen Gefährten schlafen sah...." [Berson und Süring, 1901]. Diese Ballonfahrt von Süring und Berson brachte den Beweis, daß die mittels Registrierballonaufstiegen durchgeführten Messungen tatsächlich reelle Werte lieferten, so daß die Erforschung der Atmosphäre mit den von Aßmann entwickelten Meßinstrumenten ohne direkte menschliche Hilfe vorgenommen werden konnte. Die von Aßmann erzielten Ergebnisse wurden in Absprache mit sei-



nem Kollegen Teisserenc de Bort, der in Trappes nahe Versailles ebenfalls Aufstiege durchführte und von ähnlichen Zweifeln geplagt war, im Jahr 1902 veröffentlicht und damit die Entdeckung der Stratosphäre bekannt gegeben [Aßmann, 1902; Teisserenc de Bort, 1902].

80 Jahre später rückte die Stratosphäre wieder in den Mittelpunkt des wissenschaftlichen und öffentlichen Interesses. 1984 entdeckte eine britische Forschungsgruppe während des Südfrühlings einen Ozonverlust über der Antarktis von bis zu 40% und intensiverte dadurch die wissenschaftlichen Bemühungen, die Zusammensetzung der Atmosphäre möglichst genau zu bestimmen, um die chemischen und dynamischen Prozesse in der Atmosphäre besser zu verstehen. Etwa zur gleichen Zeit wurden die ersten MIPAS-Geräte (Michelson Interferometer für Passive Atmosphärische Sondierung) entwickelt, welche sich für den Einsatz am Boden, im Flugzeug, am Ballon oder auf Satelliten eignen [Fischer et al., 1983], und mit deren hochaufgelösten Strahldichtemessungen Rückschlüsse auf die Konzentration einer Vielzahl von Spurengasen in der Atmosphäre möglich sind. Ca. 200 Jahre nach der Erfindung des Ballons wurde 1989 das erste MIPAS-B Gerät mit einem Stratosphärenballon erfolgreich geflogen. Auch heute stellen Ballons, deren Hüllen mittlerweile aus hauchdünner Polyethylenfolie bestehen, ein wichtiges Hilfsmittel für die Erforschung der Atmosphäre und für die Validierung anderer Meßinstrumente, wie z.B. des am 1. März 2002 gestarteten Umwelt-Satelliten ENVISAT (ENVironment SATellite), dar.

Ziel der heutigen Ozonforschung ist es, mit Hilfe von Meßergebnissen die Beschreibung der physikalischen und chemischen Prozesse in Modellen zu verbessern, um eine verlässliche Vorhersage der Entwicklung der Ozonschicht zu ermöglichen. Hierfür ist ein tiefgehendes Verständnis der für die Ozonchemie wichtigen Stickstoff-, Chlor- und Wasserstoffverbindungen notwendig. Deswegen werden in dieser Arbeit sowohl die komplette Partitionierung der Stickstoff-Familie, als auch die Chlorbilanz und das Wasserstoffbudget für Meßbedingungen im Polarwirbel und in mittleren Breiten untersucht. Die aus am 17. Januar 1999 und am 30. April 1999 bei Ballonflügen von Kiruna und Aire sur l'Adour aufgenommenen Spektren gewonnenen Datensätze dienen dabei zudem zur Verifikation zweier 3-D Chemietransportmodelle. Die Messungen fanden im Rahmen des europäischen Projektes HIMSPEC (HIGH and Midlatitude SPECiation of the nitrogen, chlorine and hydrogen chemical families) statt, welches in das große europäische Messprogramm THESEO (THird European Stratospheric Experiment of Ozone) eingebettet war.

# Kapitel 2

## Das HIMSPEC-Projekt

### 2.1 Zielsetzungen

Ziel des HIMSPEC-Projekts und dieser Arbeit war es, eine detaillierte Charakterisierung der Stickstoff-, Chlor- und Wasserstoff-Familien in mittleren und hohen Breiten und ihre Rolle im Ozonabbau zu erstellen. Obwohl es erhebliche Fortschritte im Verständnis der Spurengase, welche die Ozonverteilung in der Stratosphäre beeinflussen, gegeben hat, sind noch viele wichtige Details zu klären, bevor Ozontrends verstanden und vorausgesagt werden können [Solomon *et al.*, 1998]. Dies gilt auch für die Beschreibung von Wechselwirkungen zwischen Klimaänderungen und der Chemie der Stratosphäre [Waibel *et al.*, 1999]. Insbesondere konnte bis heute eine befriedigende Beschreibung der Partitionierung der Stickstoffverbindungen nicht erzielt werden, obwohl zahlreiche Vergleiche zwischen Messungen und 1-D, 2-D und 3-D Modellen angestellt wurden (siehe z.B. Gao *et al.* [1999], Morris *et al.* [1997] und Wetzel *et al.* [1997]). Ebenso treten im Verständnis der Partitionierung der Chlorspezies in der mittleren und oberen Stratosphäre noch Unzulänglichkeiten auf [Michelsen *et al.*, 1996]. Innerhalb der Wasserstoff-Familie sind besonders das Treibhausgas CH<sub>4</sub> und der Gehalt an Wasserdampf, der die mikrophysikalischen Eigenschaften bei der Bildung von stratosphärischen Wolken stark beeinflusst [Schiller *et al.*, 1996] von besonderem Interesse.

Darüber hinaus war es das Ziel, die Kopplung der einzelnen Familien untereinander genauer zu untersuchen. Diese Kopplungsmechanismen sind besonders für Prozesse der Deaktivierung von aktiviertem Chlor und Brom innerhalb des winterlichen Polarwirbels bzw. in Filamenten, in denen Reste arktischer Luftmassen weit in niedere Breiten transportiert werden, wichtig. Die Passivierung von aktiviertem Chlor wird im wesentlichen durch Reaktionen der Radikale der untersuchten Familien gesteuert.

Viele der in dieser Arbeit untersuchten Mechanismen der polaren stratosphärischen Ozonchemie laufen unter Nachtbedingungen ab. Für das Verständnis der Ozonchemie sind aber auch diejenigen Prozesse von Bedeutung, die unter Einwirkung von Sonnenstrahlung in Gang kommen. Insbesondere scheinen Ozonabbauprozesse, die bei Sonnenzenitwinkeln nahe 90° ablaufen, bis heute nicht richtig modelliert zu werden (Salawitch, private Mitteilung, 2002). Die tageszeitliche Entwicklung von kurzlebigen

Radikalen, wie ClO, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> war deswegen ein weiterer Untersuchungsgegenstand des Projektes. In dieser Arbeit wurden zum ersten Mal zwei Tagsequenzen, die mit dem MIPAS-B-Gerät aufgenommen wurden, ausgewertet. Hierfür wurde ein Flug in mittleren Breiten ausgewählt, da um diese Jahreszeit ein kräftiger Tagesgang der kurzlebigen Spurengase zu erwarten ist und sowohl eine Sequenz nahe dem Sonnenaufgang als auch eine Sequenz unter Gleichgewichtsbedingungen 3 Stunden nach Sonnenaufgang zur Verfügung standen. Mit Hilfe dieses Datensatzes wurde die tageszeitliche Entwicklung der Stickstoffspezies in der Stratosphäre in mittleren Breiten untersucht.

Eine Meßphase des HIMSPEC-Projektes, die im Frühling stattfand, sollte Erkenntnisse über Mechanismen der Wirbelauflösung und den Transport von Resten der polaren Luftmassen in niedere Breiten - insbesondere auch in Form von Filamenten - liefern. Die Stärke des Einflusses auf den Ozonabbau in mittleren Breiten durch Austauschprozesse zwischen hohen und mittleren Breiten ist immer noch in der wissenschaftlichen Diskussion, siehe z.B. [Norton und Chipperfield, 1995]. Der Effekt eines Ozonabbaus innerhalb des Polarwirbels auf den Ozongehalt in mittleren Breiten hängt zum einen davon ab, wie schnell die ozonabgereicherte Luft in mittlere Breiten transportiert und dort vermischt wird. Darüber hinaus ist aber auch die chemische Charakteristik dieser Luftmassen entscheidend. Diese Filamente wurden mit dem Forschungsflugzeug FALCON genauer untersucht. Mit Hilfe der durchgeführten Transferflüge zwischen der Heimatbasis und den Kampagnenstützpunkten wurden die Ergebnisse der mittleren und hohen Breiten miteinander verknüpft.

Die Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit erzielt wurden, werden in Kapitel 7 und 8 vorgestellt. In Kapitel 7 liegt der Schwerpunkt auf den meteorologischen Bedingungen und dynamischen Aspekten des Winters 1998/99 und des Frühlings 1999. Kapitel 8 beschäftigt sich ausführlich mit Studien zur Chemie der Stratosphäre.

## 2.2 Die Feldmessungen

Im Rahmen des EU-Projektes HIMSPEC wurden zwei großangelegte Feldmessungen im Bereich der hohen bzw. mittleren Breiten durchgeführt. An der Durchführung waren Arbeitsgruppen aus verschiedenen europäischen Ländern beteiligt, wobei sowohl ballon- als auch flugzeuggetragene Meßinstrumente zum Einsatz kamen (siehe Tabelle 2.1).

Als Plattform für die Meßinstrumente diente das Forschungsflugzeug FALCON und stratosphärische Ballons unterschiedlicher Traglast. Ausgangspunkt der ersten Phase der Feldmessungen im Januar und Februar 1999 war der Flughafen in Kiruna (Schweden, 68°N) sowie die Starteinrichtung in Esrange nahe von Kiruna. Weitere Messungen wurden auf den Transferflügen der FALCON von Oberpfaffenhofen nach Kiruna durchgeführt. In Abbildung 2.1 sind alle Flüge der FALCON in diesem Zeitraum eingezeichnet. Am 27. Januar 1999 fand der erste MIPAS-B-Flug im Rahmen des HIMSPEC-Projektes statt, der sehr eng mit der FALCON koordiniert wurde. Die MIPAS-B-Messung wurde zwischen 5:42 UT und 6:16 UT durchgeführt. Dabei wurden Spektren in 3 km Schritten aufgenommen, die einen Höhenbereich zwischen 31.4 km

Tabelle 2.1: Liste der am EU-Projekt HIMSPEC beteiligten Institute sowie der eingesetzten Instrumente und die wichtigsten der damit gemessenen Substanzen. Als Plattform wurden die FALCON (F) oder Ballone (B) verwendet

Substanz	Instrument	Plattform	Institut	
NO <sub>y</sub> -Verbindungen, N <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	MIPAS	B	IMK	Karlsruhe
ClO, HCl, N <sub>2</sub> O, O <sub>3</sub>	ASUR	F	IUP	Bremen
HCl, OH, HO <sub>2</sub>	SFINX	B	SRON	Utrecht
ClO, N <sub>2</sub> O, O <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> Cl	RAL 500 GHz	F	RAL	Oxfordshire
Rückstreuoeffizienten, optische Dicke, Extinktionskoeffizienten	OLEX	F	DLR	Oberpfaffenhofen/ Berlin
O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub>	SALOMON	B	LPCE	Orléans

und 10 km abdecken.

In der zweiten Meßphase operierte die FALCON vom 24. bis 30. April 1999 und führte in diesem Zeitraum 5 Flüge durch, die in Abbildung 2.2 dargestellt sind. Der zweite MIPAS-B-Flug wurde am 30. April von Aire sur l'Adour (Südfrankreich, 42°N) aus durchgeführt. Insgesamt wurden drei Limbsequenzen aufgenommen. Die erste unter Nachtbedingungen, die zweite zum Zeitpunkt des Sonnenaufgangs am Ballon und die dritte unter Tageslichtbedingungen. In diesem Fall wurde die zweite Meßsequenz mit der Flugstrecke der FALCON koordiniert.

Details zu den Meßgeometrien der MIPAS-B-Flüge am 27. Januar 1999 und 30. April 1999 finden sich in Kapitel 7.1

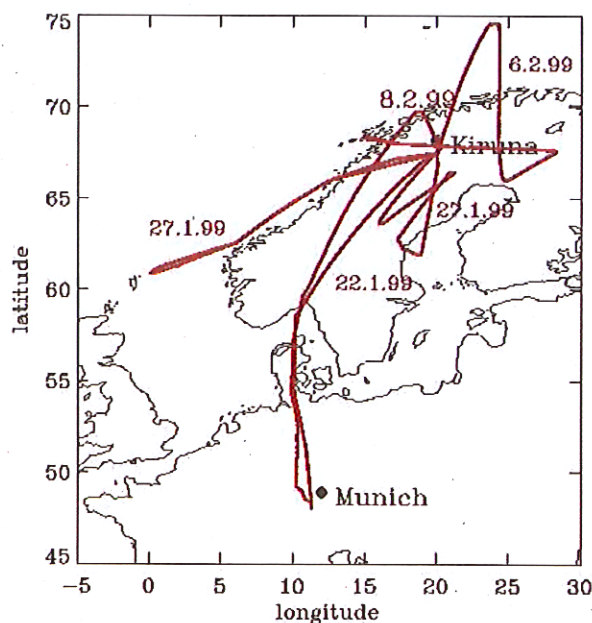


Abbildung 2.1: Mit dem Forschungsflugzeug FALCON durchgeführte Meßflüge im Rahmen des Projekts HIMSPEC während der Meßphase im Winter 1998/99.

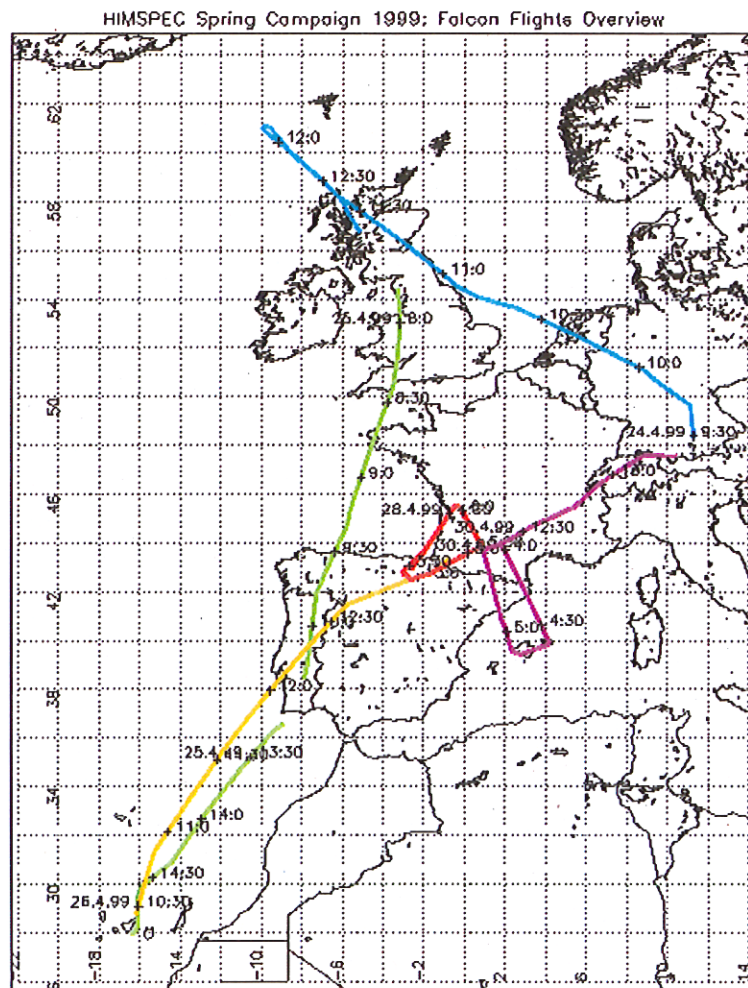


Abbildung 2.2: Mit dem Forschungsflugzeug FALCON durchgeführte Meßflüge im Rahmen des Projekts HIMSPEC während der Meßphase im April 1999.

## 2.3 Die 3D-Chemietransportmodelle KASIMA und SLIMCAT

Ein wesentliches Ziel der heutigen Ozonforschung ist es, mit Hilfe der zahlreichen Meßergebnisse die Beschreibung der physikalischen und chemischen Prozesse in Modellen zu verbessern. Die im Rahmen der HIMSPEC-Kampagne erzielten Ergebnisse wurden in dieser Arbeit mit den beiden 3-dimensionalen Chemietransportmodellen (CTMs) KASIMA (Karlsruhe Simulation Model of the Middle Atmosphere) und SLIMCAT (Single Level Isentropic Model of Chemistry and Transport) verglichen. Beide Modelle sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

KASIMA benutzt bis zu einem Druck von 10 hPa die Analysen des ECMWF (Euro-

pean Centre for Medium Range Weather Forecasts), darüber setzt ein mechanistisches Modell auf, welches zu einer realistischeren Beschreibung der diabatischen Zirkulation führen soll [Kouker *et al.*, 1999; Reddmann *et al.*, 2001]. Das Modellgebiet erstreckt sich von 10 bis 120 km in der Vertikalen und wurde für die gezeigten Vergleiche mit einer horizontalen Auflösung von  $2.8^\circ \times 2.8^\circ$  betrieben. Das Chemiemodul von KASIMA umfaßt 58 chemische Spezies und Familien, die durch 101 bi- und trimolekulare Gasphasenreaktionen, 39 Photodissoziationsreaktionen und 10 heterogene Reaktionen an PSCs und an flüssigen Sulfataerosolen miteinander gekoppelt sind [Ruhnke *et al.*, 1999]. Die Initialisierung der chemischen Spezies erfolgt mit Daten eines zweidimensionalen Chemiemodells [Groß, 1996] im frühen Winter.

Im Gegensatz dazu stammen die Ergebnisse des SLIMCAT Modells aus einem mehrjährigen Lauf, der im Oktober 1991 initialisiert wurde [Chipperfield, 1999]. Das SLIMCAT Modell wird von UKMO (United Kingdom Meteorological Office) Analysen, die bis zu einer Druckhöhe von 0.4 hPa vorliegen, angetrieben. Der Transport der Spurengase wird im Gegensatz zu KASIMA, das auf Druckflächen rechnet, auf isentropen Flächen berechnet. Die analysierten Windfelder gehen alle 24 Stunden in das Modell ein und die horizontale Auflösung beträgt  $3.75^\circ \times 3.75^\circ$ . In beiden Modellen werden die in der JPL 1997 (NASA Jet Propulsion Laboratory) Datenbank empfohlenen Reaktionsraten und Photolysekoeffizienten mit Verbesserungen aus dem Jahr 2000 verwendet [DeMore *et al.*, 1997; Sander *et al.*, 2000]. Während das Modell SLIMCAT seine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosol-Verteilung aus einem 2-D Modell [Bekki und Pyle, 1994] bezieht, gehen in KASIMA Ergebnisse des second Stratospheric Aerosol and Gas Experiments (SAGE-II) [Thomason *et al.*, 1997] ein. Für beide Modelle wurden die Ergebnisse auf die mittleren Tangentenhöhen und Meßzeiten des MIPAS-B-Experimentes interpoliert.

# Kapitel 3

## Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der Chemie der Stratosphäre und der Ozonproblematik nötig sind, vorgestellt. Zunächst wird auf die Bedeutung und Quellen der wichtigsten Stickstoff-, Wasserstoff- und Chlorverbindungen eingegangen. Diese Spezies greifen in einem komplizierten Wechselspiel in die Verteilung des Ozons in der Stratosphäre ein. Weiter wird der Chapman-Mechanismus, mit dem die Schichtung des Ozons in der Stratosphäre erklärt werden kann, beschrieben. Im Anschluß daran werden die wichtigsten Verlustprozesse von Ozon, welche erheblich vielfältiger und komplexer als der Bildungsprozeß via der Chapmanchemie sind, behandelt. Weiter werden die für das Verständnis dieser Arbeit wichtigen meteorologischen Grundlagen geschaffen und auf die meridionale Zirkulation und auf das großräumige Absinken in den winterlichen Polarregionen näher eingegangen.

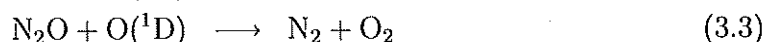
### 3.1 Chemie der Stratosphäre

#### 3.1.1 Bedeutung der Stickstoffverbindungen

Quelle für die Stickstoffverbindungen in der Stratosphäre ist der Transport von Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) aus der Troposphäre, welches durch bakterielle Prozesse in Böden und in den Meeren sowie eine Vielzahl von industriellen Aktivitäten erzeugt wird. Der Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  in der Stratosphäre durch Photolyse



und Oxidation mit  $\text{O}(^1\text{D})$



stellt die einzige bedeutende Senke für atmosphärisches  $\text{N}_2\text{O}$  dar. Eiskernmessungen zeigen einen  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt von 285 ppbv für präindustrielle troposphärische Bedingungen. Die heutigen Konzentrationen betragen etwa 315 ppbv bei einem Wachstum von

Tabelle 3.1: Geschätzte Quellen und Senken von atmosphärischen N<sub>2</sub>O [Crutzen, 1995].

Prozeß	Produktion (Tg N pro Jahr)
<b>natürliche Quellen</b>	
Meere	1.4 - 2.6
Kontinente	5.5 - 6.7
<b>anthropogene Quellen</b>	
Summe der Quellen	10.5 - 14.4
<b>Senken</b>	
Zerlegung in der Stratosphäre	8.7
jährliche Zunahme	1.8 - 5.7

0.2 bis 0.3% pro Jahr [WMO, 1998]. Die photochemische Lebensdauer von N<sub>2</sub>O ist im Höhenbereich zwischen 12 und 24 km in der Größenordnung von Jahrzehnten [Brasseur, 1984]. Dies qualifiziert N<sub>2</sub>O als ausgezeichneten Tracer im Langrangeschen Sinne und läßt anhand seiner Verteilung Rückschlüsse auf atmosphärische Transportprozesse zu. Tabelle 3.1 zeigt die geschätzten Quellen und Senken für atmosphärisches N<sub>2</sub>O. Es werden etwa 10.5 bis 14.4 Tg N (Teragramm Stickstoff) pro Jahr in die Atmosphäre eingebracht, wobei der anthropogene Beitrag sich auf 3.6 - 5.1 Tg N pro Jahr, und somit auf etwa 35% der natürlichen Quellen beläuft. Die Emissionen aus anthropogenen Quellen wie kultivierte Böden und Stickstoffdüngernutzung, die Produktion von Nylon und Salpetersäure und anderen industriellen Aktivitäten sind allerdings *in dato* ungenügend bestimmt [Crutzen, 1995].

Die in der Stratosphäre relevanten Stoffe werden in der Literatur in Stoffgruppen oder -familien zusammengefaßt. Dieses Familienkonzept wurde auch eingeführt, weil es in den Computermodellen oft einfacher und weniger rechenzeitintensiv ist, die zeitliche Entwicklung der Konzentration einer Familie insgesamt zu behandeln, anstatt jede Differentialgleichung für jede einzelne Substanz individuell zu lösen.

Die Anwendung dieses Konzepts wird in Abbildung 3.1 gezeigt, in der die wichtigsten Stickstoffverbindungen und deren Reaktionspfade in der Stratosphäre zusammengefaßt sind. Wie in der dunkel hinterlegten Box zu sehen ist, läuft die weitere Prozessierung des in Gleichung 3.2 erzeugten Stickstoffmonoxids (NO) im wesentlichen über die Reaktionen



und



ab. Die Summe der kurzlebigen Gase NO und NO<sub>2</sub> wird als NO<sub>x</sub> bezeichnet. Ihre Bedeutung liegt in der Teilnahme an katalytischen Ozonabbauprozessen, wie sie in Kapitel 3.1.5 näher erläutert werden. Wird das entstehende NO<sub>2</sub> nicht photolytisiert, kann es durch Reaktionen mit OH, HO<sub>2</sub> oder ClO in die Reservoirgase der NO<sub>y</sub>-Familie



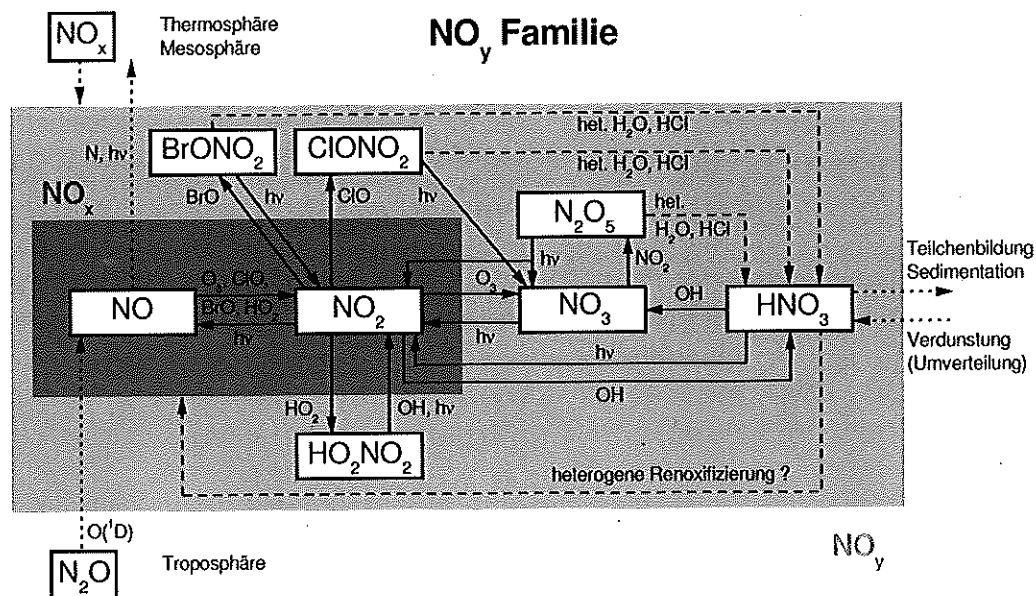


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Quellen, Senken und Reaktionspfade der Stickstofffamilie in der Stratosphäre (Wetzel, private Mitteilung, 2002). Heterogene Reaktionspfade sind gestrichelt gekennzeichnet.

$\text{HNO}_3$ ,  $\text{HO}_2\text{NO}_2$  und  $\text{ClONO}_2$  umgewandelt werden. Aufgrund des geringen Sonnenlichtangebotes und der damit verbundenen langsameren Rückreaktionen geschieht diese Umwandlung bevorzugt im arktischen Winter. Durch diese Reaktionen kommt es zum einen zu einer Kopplung der Stickstoff-Familie mit der Chlor- und Wasserstoff-Familie, zum anderen werden Chlorradikale in das Reservoirgas Chlornitrat eingebaut und damit den katalytischen Kreisläufen entzogen.  $\text{HNO}_3$  kann zudem in Teilchen aufgenommen werden und mit diesen in der Stratosphäre sedimentieren. Dieser Prozess ermöglicht eine vertikale Umverteilung dieses Spurengases und wird in Kapitel 3.1.6 ausführlicher erläutert werden. Das Reservoirgas  $\text{N}_2\text{O}_5$  wird durch die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit  $\text{NO}_3$  gebildet, welches durch die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit Ozon entsteht. Auf die im Diagramm eingezeichneten heterogenen Reaktionen, die für die Ozonchemie im Polarwirbel entscheidend sind, wird ebenfalls in Kapitel 3.1.6 näher eingegangen.

Die Summe aller Verbindungen der Stickstoff-Familie  $\text{NO}_y$  wird definiert durch

$$\text{NO}_y = \text{HNO}_3 + \text{ClONO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{BrONO}_2. \quad (3.6)$$

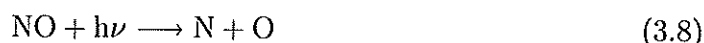
Da in dieser Arbeit  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_3$  und  $\text{BrONO}_2$  nicht abgeleitet wurden, soll sich im weiteren  $\text{NO}_y$  auf die Summe ohne diese Spezies beziehen<sup>a</sup>. Da Gleichung 3.2 die Hauptquelle für stratosphärisches  $\text{NO}_y$  darstellt, findet man in der unteren Stratosphäre eine enge,

<sup>a</sup>Unter Nachtbedingungen ist dies eine sehr gute Näherung, da diese Spezies nur in sehr geringen Konzentrationen in der Stratosphäre vorkommen. Unter Bedingungen mit Sonnenlicht (vgl. Kapitel 8.5) kommt es allerdings zu einer signifikanten Zunahme von  $\text{NO}$ .

negative Korrelation von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_y$ . In der mittleren und oberen Stratosphäre kann  $\text{NO}$  durch die Reaktion



zerstört werden, wobei der hierfür benötigte atomare Stickstoff via

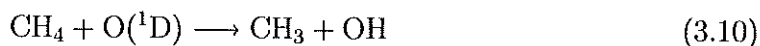
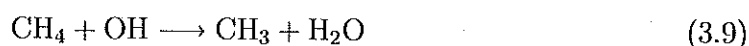


gebildet wird. Die gegenläufigen Reaktionen 3.2 und 3.7 führen zu einem Maximum von  $\text{NO}_y$  in der mittleren Stratosphäre. Für  $\text{N}_2\text{O}$  Werte von weniger als etwa 50 ppbv sind  $\text{NO}_y$  und  $\text{N}_2\text{O}$  aufgrund von Gleichung 3.7 positiv miteinander korreliert [Michelsen *et al.*, 1998]. Die mit dem MIPAS-B-Instrument bestimmten  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{NO}_y$ -Korrelationen und deren Anwendung werden ausführlich in Kapitel 7.3 behandelt.

### 3.1.2 Bedeutung der Wasserstoff-Familie

Das Quellgas Methan spielt in unserer Umwelt aufgrund seiner vielfältigen Auswirkungen auf die Atmosphäre und das Klima eine wichtige Rolle. Aufgrund seiner in der Troposphäre relativ langen Lebensdauer hat Methan kaum Einfluß auf regionale, bodennahe Luftverschmutzungen. Im globalen Maßstab jedoch beeinflusst es die Konzentration von Ozon ( $\text{O}_3$ ) sowohl in der Troposphäre als auch in der Stratosphäre, greift in den Hydroxyl ( $\text{OH}$ )-Haushalt ein und ist wichtigster Wasserproduzent in der Stratosphäre. Es stellt darüber hinaus eine bedeutende Quelle für Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ) und Formaldehyd ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) dar und beeinflusst als Treibhausgas das Klima.

In Tabelle 3.2 sind die geschätzten Quellen und Senken von atmosphärischen  $\text{CH}_4$  angegeben. Nachdem in der Troposphäre ca. 85% der Emission von Methan durch die Reaktion mit Hydroxylradikalen verbraucht wird, verbleibt ein Fluß von Methan von ungefähr 60 Teragramm pro Jahr, welcher durch die Tropopause in die Stratosphäre gelangt [Cicerone und Oremland, 1988]. In Abbildung 3.2 wird die im Folgenden beschriebene Prozessierung des Methanmoleküls in der Atmosphäre beschrieben. Das am Boden produzierte Methan unterliegt in der Stratosphäre einem Abbau vornehmlich aufgrund der Oxidation durch  $\text{OH}$ ,  $\text{O}(^1\text{D})$  und  $\text{Cl}$ -Radikale:



Der Abbau durch Photolyse ist nur in Regionen oberhalb der Stratopause relevant. Das jeweils entstehende Methylradikal reagiert unter Anwesenheit eines Stoßpartners sofort mit molekularem Sauerstoff unter Bildung eines Methylperoxyradikals:

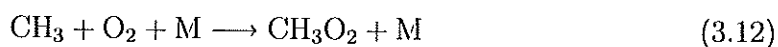
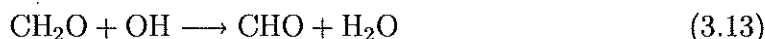


Tabelle 3.2: Geschätzte Quellen und Senken von atmosphärischen CH<sub>4</sub> [Crutzen, 1995].

Budgetposten	Produktion/Abbau (Tg C pro Jahr)		
<b>Quellen natürlich</b>			
Feuchtgebiete	120	(100 -	200)
Termiten	20	(10 -	50)
Meere	10	(5 -	20)
Hydrate	0	(0 -	5)
<b>anthropogene Quellen</b>			
Kohle- und Gasförderung	100	(70 -	120)
Reisfelder	60	(20 -	100)
Wiederkäuer	80	(65 -	100)
Müllbehandlung	80	(60 -	100)
Verbrennung von Biomasse	40	(20 -	80)
<b>Senken</b>			
Reaktion mit OH	430	(350 -	510)
Aufnahme in Böden	30	(15 -	45)
<b>atmosphärische Zunahme</b>	<b>37</b>	<b>(34 -</b>	<b>40)</b>

Nach einer Kette von Reaktionen entsteht Formaldehyd (CH<sub>2</sub>O) [Brasseur, 1984]. Dieses wird durch die Reaktion mit OH, Cl und O-Radikalen in H<sub>2</sub>, CO und H<sub>2</sub>O umgewandelt. Als Beispiel sei die wichtige Reaktion mit OH angegeben:



Weitere Endprodukte dieser Reaktionsketten sind Wasserstoff, Hydroxyl- und Hydroperoxid-Radikale (H, OH, HO<sub>2</sub>), die eine Lebensdauer von weniger als einem Tag besitzen und somit nach schneller Rekombination Wasser bilden:



Auf der anderen Seite kann Hydroperoxid (HO<sub>2</sub>) besonders in der oberen Stratosphäre katalytisch Ozon zerstören.

Da die Zeitskala, in der HO<sub>x</sub> (=OH + HO<sub>2</sub>), und CH<sub>2</sub>O Wasser bilden, klein gegenüber der Zeitskala der Methanoxidationskette ist, kann man annehmen, daß jegliche Nettoproduktion von diesen Gasen aus CH<sub>4</sub> einer Entstehung von Wasser gleichkommt. Sowohl numerische Modelle als auch Messungen [Le Texier et al., 1988; Abbas et al., 1996a] zeigen, daß durch die Methanoxidation ungefähr zwei Moleküle Wasser pro zerstörtes Methanmolekül entstehen. Methan stellt somit die größte photochemische Quelle für Wasser in der Stratosphäre dar.

Methan hat in der unteren Stratosphäre nach neuesten Schätzungen eine Lebensdauer von  $8.9 \pm 0.6$  Jahren [WMO, 1998]. Dies qualifiziert dieses Molekül im Zusammenhang mit seinem mit der Höhe abnehmenden Konzentrationsprofil ebenso wie das N<sub>2</sub>O als dynamische Tracersubstanz.

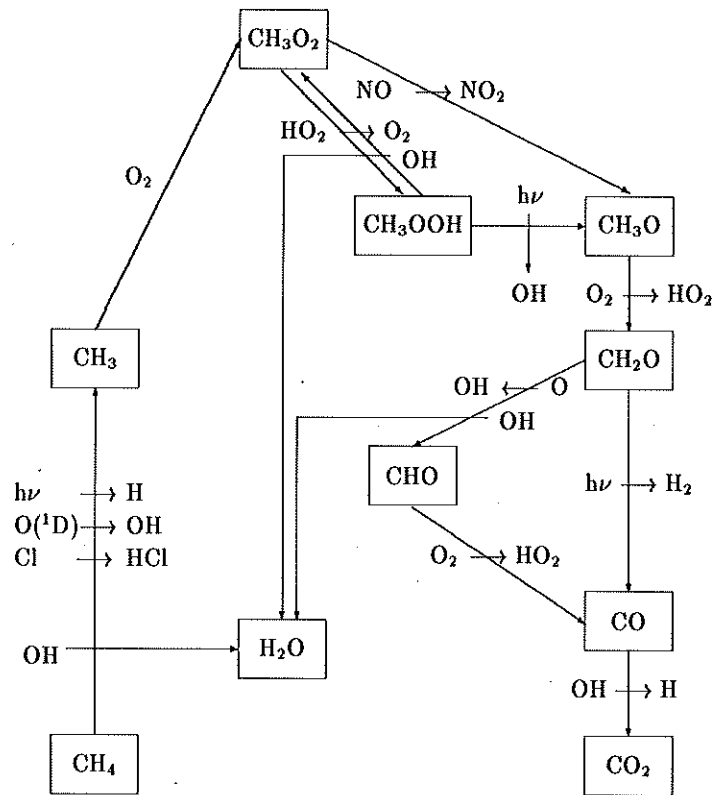


Abbildung 3.2: Wasserentstehung durch Methanoxidation, schematische Darstellung.

Wasserdampf spielt nicht nur in der Troposphäre, wo er unser "Wetter gestaltet", sondern auch in der Stratosphäre, in der er in weit geringeren Konzentrationen vorkommt, eine wichtige Rolle. Das einfach aufgebaute Wassermolekül bewirkt ein kompliziertes Wechselspiel mit solarer bzw. terrestrischer Strahlung. Wasserdampf beeinflusst entscheidend den Energiehaushalt der Erde und stellt das wichtigste Treibhausgas dar, da er infrarote Strahlung, außer in einem Fenster zwischen einer Wellenlänge von 8 und  $16\ \mu\text{m}$ , stark absorbiert. In polaren Regionen stellt die Ausstrahlung in den Weltraum die Hauptsenke im atmosphärischen Energiehaushalt dar. Die Ausstrahlung wird durch das Auftreten von Wolken mitbestimmt, die wiederum eng an die Konzentrationen von Wasserdampf in der Atmosphäre gekoppelt sind. Somit ist der Wassergehalt der Atmosphäre bzw. der Wassertransport in die Polargebiete von größter Wichtigkeit für die Effektivität dieses Prozesses [Serreze *et al.*, 1995].

Wasserdampf beeinflusst eine Reihe wichtiger chemischer Reaktionszyklen in der Atmosphäre, z. B. nehmen die OH-Radikale, die bei der Zerstörung von Wasser entstehen, eine katalytische Schlüsselfunktion in der Atmosphärenchemie ein. Darauf wird in Kapitel 3.1.5 näher eingegangen.  $\text{H}_2\text{O}$  spielt auch eine wichtige Rolle innerhalb der Sulfatchemie, die wesentlich bei der Bildung von stratosphärischem Aerosol beteiligt ist. Stratosphärisches Aerosol hat einen wesentlichen Einfluß auf die Ozonzerstörung,

Tabelle 3.3: Geschätzte Quellen und Senken von atmosphärischen Chlorverbindungen [Crutzen, 1995].

Budgetposten	Quellen (Tg Cl pro Jahr)	Senken
<b>organische chlorhaltige Gase (insbes. CH<sub>3</sub>Cl)</b>		
Meer	2.5	
Biomasseverbrennung	1.5	
Industrie	1	
Niederschlag, OH-Reaktion		4.97
Eintrag in Stratosphäre		0.03
<b>anorganische chlorhaltige Gase (insbes. HCl)</b>		
Vulkane	7	
Industrie	3	
Meersalzaerosol	600	
Eintrag aus der Stratosphäre	0.19	
Niederschlag		610
<b>FCKWs</b>		
Industrie	0.8*	
Eintrag in Stratosphäre		0.24

\*heute reduziert

da es Voraussetzung für das Auftreten von polaren stratosphärischen Wolken (PSCs) ist. Da der Gehalt an Wasserdampf die mikrophysikalischen Eigenschaften bei der Bildung von stratosphärischen Wolken stark beeinflusst, ist es wichtig, diesen möglichst genau zu bestimmen. Darüber hinaus können niedrigere Temperaturen in der Stratosphäre aufgrund des Anstiegs von CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O und anderer Treibhausgasen die Bildung von PSC's begünstigen [Shine, 1989].

### 3.1.3 Globaler atmosphärischer Chlorhaushalt

Die Atmosphäre enthält bedeutende Mengen an Chlor. Während der größte Teil der Chlorverbindungen in der Troposphäre verweilt und dort keine nennenswerten chemischen Reaktionen eingeht, ist Chlor in der Stratosphäre von entscheidender Bedeutung für die katalytischen chemischen Kreisläufe. Die Größenordnungen der einzelnen Komponenten des Chlorkreislaufes sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt. Den bei weitem größten Fluß stellen damit Chlorverbindungen dar, die durch Chlorionen im Meersalzaerosol gebildet werden. Aufgrund der guten Löslichkeit der wichtigsten Chlorverbindungen HCl und CH<sub>3</sub>Cl sind die Flüsse in die Atmosphäre im wesentlichen durch Flüsse zur Meeres- bzw. Landoberfläche kompensiert. Völlig anders sieht es für die industriell hergestellten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) aus. Diese werden auf Grund

ihrer langen Lebensdauer bis in die Stratosphäre transportiert und können sich dort akkumulieren. Durch die hier vorhandene kurzwellige UV-Strahlung können sie aufgespalten und aggressive Chlorradikale freigesetzt werden. Wie in Kapitel 3.1.5 noch ausführlicher diskutiert wird, greifen sie über katalytische Zyklen in entscheidender Weise in den Ozonhaushalt ein. Ein relativ kleiner Zweig des Chlorkreislaufes ist somit von entscheidender Bedeutung für die stratosphärische Ozonchemie. Der natürliche Chlorgehalt von 0.6 ppbv der Stratosphäre ist mittlerweile durch die Emissionen von FCKWs auf ungefähr 3.5 ppbv angestiegen [Zander et al., 1996, Engel et al., 1998]. Allerdings ist der troposphärische Trend durch die Umsetzung des Montrealer Protokolls seit 1994 wieder leicht rückläufig, da aufgrund eines Umstiegs auf Ersatzstoffe, die leichter durch OH-Radikale angreifbar sind und weniger Chloratome enthalten, die Produktionsraten von FCKW 11 und 12 seit 1988 rapide sinken [WMO, 1998].

### 3.1.4 Der Chapman Mechanismus in der Stratosphäre

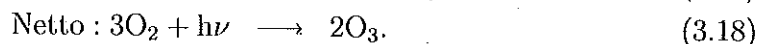
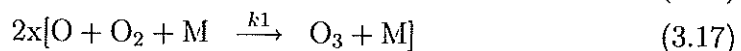
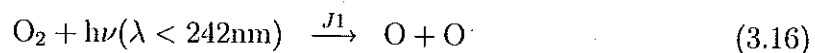
In diesem Abschnitt soll kurz auf die beobachtete Ozonverteilung in der Stratosphäre und auf den schon 1930 von Sidney Chapman [Chapman, 1930] vorgestellten Mechanismus, mit dem man die Entstehung der stratosphärischen Ozonschicht erklären kann, eingegangen werden.

Die für das Leben auf der Erde so wichtige Ozonschicht befindet sich in der Atmosphäre zwischen 15 und 40 km mit einem maximalen Mischungsverhältnis von ca. 10 ppmv bei etwa 35 km Höhe. Die Ozonsäulendichte als Funktion der Breite und Jahreszeit ist in Abbildung 3.3 aufgetragen. Die Säulendichte ist definiert als

$$N(z) = \int [O_3] dz. \quad (3.15)$$

$N(z)$  stellt die Anzahl von Molekülen über einer Einheitsfläche in einer bestimmten Höhenschicht dar. Man erkennt, daß Ozon einen ausgeprägten Jahresgang aufweist, welcher nicht symmetrisch in beiden Hemisphären verläuft. Das Maximum tritt im Winter in hohen Breiten auf, wobei das Maximum in der Nordhemisphäre stärker ausgeprägt ist. Das Minimum der Ozonverteilung findet man dementsprechend in den Herbstmonaten bzw. in den tropischen Gebieten. Das zweite Minimum in den Frühlingsmonaten in hohen Breiten der südlichen Hemisphäre ist auf heterogene Ozonzerstörungsprozesse zurückzuführen, welche in Kapitel 3.1.6 vorgestellt werden.

Die Bildung der stratosphärischen Ozonschicht kann anhand des Chapman Mechanismus erklärt werden [Chapman, 1930]: Die Photodissoziation von  $O_2$  bei Wellenlängen zwischen 180 und 240 nm und die Reaktion von molekularem und atomarem Sauerstoff führen zu einem Aufbau von Ozon:



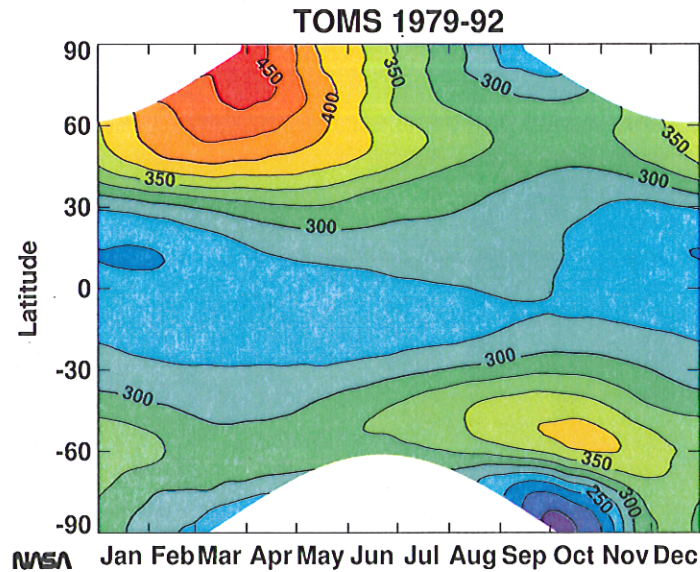
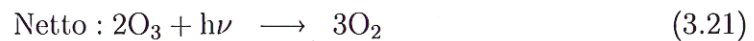
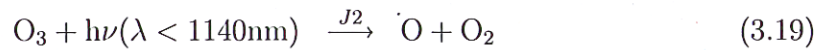


Abbildung 3.3: Globale Verteilung der Gesamtsäule von Ozon in Dobson-Einheiten ermittelt aus TOMS-Daten, gemittelt über die Jahre 1979 bis 1992 [TOMS Webseite, 2002].

Demgegenüber stehen entsprechende Abbaureaktionen durch die Photolyse von Ozon, sowie die Rekombination von O mit  $O_3$  zu molekularem Sauerstoff:



Eine Abschätzung für die resultierenden Ozonmischungsverhältnisse in der Stratosphäre erhält man, wenn man Ratengleichungen aufstellt und die Änderung von Ozon und atomarem Sauerstoff mit der Zeit betrachtet:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O][O_2][M] - J_2[O_3] - k_2[O][O_3] \quad (3.22)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = -k_1[O][O_2][M] + J_2[O_3] + 2J_1[O_2] - k_2[O][O_3] \quad (3.23)$$

Aus der Addition von Gleichung 3.22 und 3.23 ergibt sich ( $O_x = O + O_3$ ):

$$\frac{d[O_x]}{dt} := \frac{d[O_3]}{dt} + \frac{d[O]}{dt} = 2J_1[O_2] - 2k_2[O][O_3] \quad (3.24)$$

Und unter stationären Bedingungen ( $d[O_x]/dt = 0$ ) folgt für die Konzentration von Ozon:

$$[O_3] = (J_1[O_2]) / (k_2[O]). \quad (3.25)$$

Unter der Annahme, daß sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, in dem die Netto-Ozonproduktion gleich null ist, ergibt sich aus den Ratengleichungen der Reaktionen 3.17 und 3.19

$$[\text{O}] = (\text{J}_2[\text{O}_3]) / (k_1[\text{O}_2][\text{M}]) \quad (3.26)$$

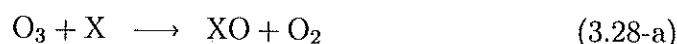
und damit für die Anzahldichte von Ozon:

$$[\text{O}_3] = [\text{O}_2] \sqrt{\frac{\text{J}_1 k_1 [\text{M}]}{k_2 \text{J}_2}} \quad (3.27)$$

Die Anwendung der Beziehung 3.27 führt allerdings zu Ozonkonzentrationen, die weit größer sind als tatsächlich in der Stratosphäre beobachtet werden. Aufgrund des hohen Strahlungsangebotes in der tropischen Stratosphäre findet hier die stärkste Ozonproduktion statt. In Abbildung 3.3 wurde aber gezeigt, daß die Ozonmaxima in den nördlichen Breiten gefunden werden. Der vorgestellte Chapman-Zyklus kann somit zwar qualitativ den Aufbau einer ozonreichen Schicht in der Stratosphäre erklären, ist aber nicht ausreichend, um die beobachteten Ozonkonzentrationen in der Stratosphäre im Detail zu verstehen. Hierzu müssen sowohl Reaktionen von Ozon mit anderen Spurengasen (siehe Kapitel 3.1.5), als auch die Effekte der Brewer-Dobson Zirkulation (siehe Kapitel 3.3.1) betrachtet werden.

### 3.1.5 Katalytische Abbauprozesse in der Gasphase

Katalytische Abbauprozesse in der Gasphase sind an der beobachteten Ozonverteilung maßgeblich beteiligt. Diese Reaktionen kann man mit folgendem Schema für einen beliebigen Katalysator X beschreiben:



Diese Reaktionen laufen sehr schnell mit der Reaktionsrate  $k$  ab und bewirken einen zusätzlichen Term für die Abbaurrate von  $\text{O}_x$ . Zusammen mit den Gleichungen 3.22 und 3.23 aus dem Chapman Mechanismus ergibt sich für die Änderung von  $\text{O}_x$  mit der Zeit [Visconti, 2001]:

$$d[\text{O}_x]/dt = d[\text{O}_3]/dt + d[\text{O}]/dt = 2\text{J}_1[\text{O}_2] - 2k_2[\text{O}][\text{O}_3] - 2k[\text{O}][\text{O}] \quad (3.29)$$

Das Verhältnis von Sauerstoff zu Ozon ändert sich nicht in der Anwesenheit eines Katalysators, so daß man unter Beachtung von Gleichung 3.26 für stationäre Bedingungen schreiben kann

$$[\text{O}]/[\text{O}_3] = \text{J}_3 / (k_2[\text{O}_2][\text{M}]) \quad (3.30)$$

Die Substitution in Gleichung 3.29 unter Beachtung von  $d[\text{O}_x]/dt = 0$  ergibt schließlich

$$[\text{O}_3] = [\text{O}_2] \sqrt{\frac{\text{J}_2 k_2 [\text{M}]}{k_3 \text{J}_3 (1 + A)}} \quad (3.31)$$



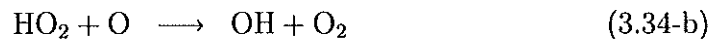
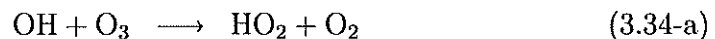
mit  $A = rk/k_3$ , wobei  $r$  das Verhältnis zwischen atomarem Sauerstoff und Ozon darstellt. Vergleicht man diese Beziehung mit Gleichung 3.27 erkennt man, daß gegenüber der rein photolytischen Sauerstoffchemie des Chapman Mechanismus, die Ozonanzahl-dichte um den Faktor  $\sqrt{1+A}$  verringert wird. Gleichung 3.31 zeigt auch, daß die Konzentration von atomarem Sauerstoff, der zur Schließung des Zykluses 3.28 benötigt wird, die Abbaugeschwindigkeit wesentlich mitbestimmt.

Im Folgenden sollen die wichtigsten  $\text{HO}_x$ -,  $\text{NO}_x$ - und  $\text{Cl}_x$ -Zyklen, die für die Ozonkonzentration von Bedeutung sind, vorgestellt werden.

Betrachten wir zunächst die  $\text{HO}_x$ -Zyklen: Wie in Kapitel 3.1.2 gezeigt, sind die Reaktionen von  $\text{O}(^1\text{D})$  mit Wasserdampf und Methan die Hauptquellen für OH-Radikale:



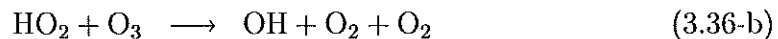
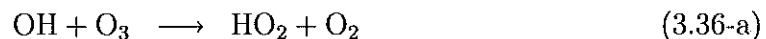
Diese können via



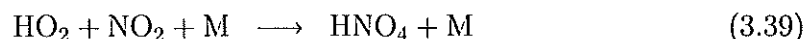
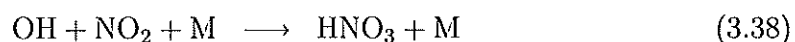
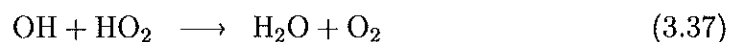
ozonzerstörend wirken. Ein weiterer  $\text{HO}_x$ -Zyklus läuft über freie Wasserstoffatome ab:



In der oberen Stratosphäre, in der atomarer Sauerstoff in großen Mengen vorhanden ist, sind die zwei skizzierten Zyklen 3.34 und 3.35 recht effektiv. In der O-armen unteren Stratosphäre hingegen ist folgender  $\text{HO}_x$ -Zyklus, der ohne atomaren Sauerstoff abläuft, wesentlich:

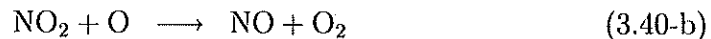
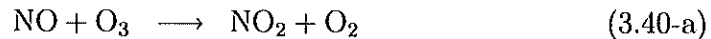


Die katalytischen  $\text{HO}_x$ -Zyklen werden nur dann unterbrochen, wenn  $\text{HO}_x$  durch andere Reaktionen verloren geht. Dies geschieht z.B. durch die Reaktionen:

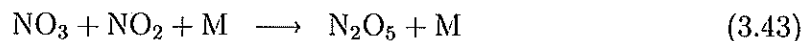
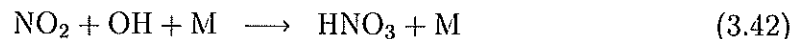
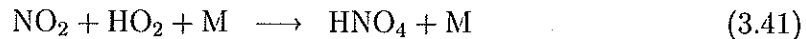


Die Gase auf der rechten Seite stellen sogenannte Reservoirgase dar, die die reaktiven Radikale für eine gewisse Zeitspanne binden und aus den ozonzerstörenden Kreisläufen entfernen.

Wie in Kapitel 3.1.1 gezeigt, resultiert der größte Teil der  $\text{NO}_x$ -Radikale in der Stratosphäre aus der Aufspaltung von  $\text{N}_2\text{O}$ , welches aus der Troposphäre in die Stratosphäre transportiert wird. Der katalytische Zyklus der  $\text{NO}_x$ -Radikale läuft über die Reaktionen

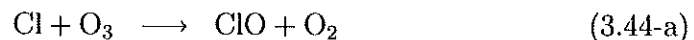


Auch hier gibt es eine Reihe von Reaktionen, welche die reaktiven Stickstoffmoleküle in weniger reaktive Reservoirverbindungen überführen:

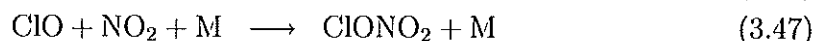
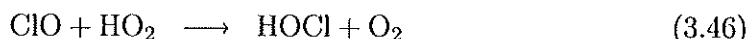
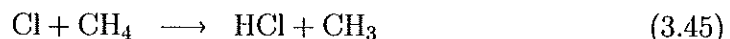


Da die Photolyse von Salpetersäure relativ langsam verläuft, ist unter normalen Bedingungen ein Großteil des stratosphärischen  $\text{NO}_x$  im Salpetersäurereservoir gebunden. Die Photolyseraten der Reservoirgase auf der rechten Seite sind recht unterschiedlich, wobei  $\text{HNO}_3$  die längste und  $\text{N}_2\text{O}_5$  die kürzeste Lebensdauer aufweisen.

Freie Chlorradikale entstehen in der Stratosphäre durch die photolytische Spaltung der in der Troposphäre inerten FCKWs und der daraus entstehenden Chlormoleküle. Die häufigste natürliche Vorläufersubstanz von  $\text{ClO}_x$  ist Methylchlorid ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), dessen Quellen vornehmlich in den Weltmeeren liegen (vgl. Kapitel 3.1.3).  $\text{CH}_3\text{Cl}$  wird in der Stratosphäre vorwiegend durch die Reaktion mit OH prozessiert. Chlorradikale greifen über den Zyklus



in den Ozonabbau ein. Ein Bromzyklus kann entsprechend 3.44 formuliert werden. Die Cl-Reservoirmoleküle werden über die Reaktionen



gebildet. HCl stellt das Reservoirgas mit der längsten Lebensdauer dar, wobei die Reaktion von Cl mit Methan dessen wichtigste Quelle darstellt.

Die einzelnen Zyklen laufen nicht isoliert voneinander ab. Die Reservoirgasbildungsreaktionen 3.41, 3.42 und 3.47 bewirken eine Kopplung der Stickstoff-Familie mit der Wasserstoff- und Chlor-Familie. Gleichung 3.46 verknüpft die Wasserstoff- mit der Chlor-Familie. Aus diesen Kopplungsmechanismen erwächst die eigentliche Komplexität in der Beschreibung der Prozesse der atmosphärischen Chemie. Die Beiträge der einzelnen Kreisläufe zur Ozonzerstörung sind daher sehr höhenabhängig und nicht additiver Natur. In der mittleren Stratosphäre zwischen 20 und 35 km Höhe stellt der  $\text{Cl}_x$ -Zyklus jedoch den dominierenden Term dar [Lary *et al.*, 1997a].

### 3.1.6 Heterogene Ozonchemie

Bis jetzt wurden nur Reaktionen in der Gasphase behandelt. Heterogene Prozesse spielen aber insbesondere in der stratosphärischen Chemie der polaren Breiten eine sehr wichtige Rolle. Heterogene chemische Reaktionen spielen sich auf oder innerhalb von kondensierten Partikeln (wie z.B. Tröpfchen, Eisteilchen), die in Kontakt mit Gasmolekülen stehen, ab. Diese Prozesse wurden 1986 von S. Solomon, S. Rowland, R. Garcia und D. Wuebbles in die wissenschaftliche Diskussion eingebracht [Solomon *et al.*, 1986] und sind nötig, um den beobachteten massiven Ozonabbau im polaren Winter in der unteren Stratosphäre erklären zu können. Bei der Beschreibung der heterogenen Reaktionen müssen eine Vielzahl von Parametern berücksichtigt werden. Diese beinhalten die Konzentration der Reaktanten, die Partikeloberfläche in einem Luftvolumen, einen sogenannten Haftungskoeffizienten (der die Wahrscheinlichkeit angibt, ob ein Molekül nach einer Kollision auf dem Teilchen verbleibt), die Temperatur (die damit die kinetische Energie der Moleküle bestimmt) und die Zusammensetzung der Partikel.

Die am häufigsten vorkommenden stratosphärischen Partikel sind Sulfataerosole, die aus einer Lösung von Schwefelsäure und Wasser bestehen. Diese Teilchen, die schon zu Beginn der 60er Jahre von dem deutschen Meteorologen Christian Junge entdeckt wurden [Junge *et al.*, 1961], weisen ein Größenspektrum auf, dessen Maximum bei  $r = 0.06 \mu\text{m}$  liegt, wobei Partikel mit Radien größer als  $r = 0.3 \mu\text{m}$  so gut wie nicht vorkommen [Livingston und Russel, 1989]. Schwefelsäure wird durch Oxidation aus Carbonylsulfid (COS) und Schwefeldioxid gebildet. Beide Vorläufersubstanzen werden durch Vertikaltransporte aus der Troposphäre oder direkt durch Vulkanausbrüche wie z.B. El Chichon (1982) oder Pinatubo (1991), in die Stratosphäre eingetragen. Da Sulfataerosole sehr klein sind, sinken sie in der Stratosphäre nur sehr langsam ab (einige 100 Meter im Jahr). Die höchsten Konzentrationen findet man in einer etwa 5 km dicken Schicht, die sich am Äquator in etwa 25 km und in Polnähe in etwa 17 km Höhe befindet [Brasseur, 1984].

Unter den sehr kalten Bedingungen, welche in der Regel in der winterlichen polaren Stratosphäre vorgefunden werden, können Polare Stratosphärische Wolken (PSCs) auftreten, auf deren Oberfläche ebenfalls heterogene Reaktionen ablaufen können. PSCs werden im allgemeinen in zwei Klassen (Typ I und II) eingeteilt:

Die Physik der PSCs des Typs I wirft bis heute viele Fragen auf. Man nimmt an, daß sie sowohl aus gefrorenen Salpetersäuretrihydrat (NAT, Typ Ia) als auch aus

unterkühlten flüssigen ternären Lösungen von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser ( $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , Typ Ib) bestehen können. Die Temperatur, bei welcher NAT thermodynamisch stabil ist, hängt sowohl vom  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck wie auch vom  $\text{HNO}_3$ -Partialdruck ab. Diese Temperatur wird mittels folgender Gleichungen bestimmt, die von *Hanson und Mauersberger* [1988] hergeleitet wurden:

$$T_{\text{nat}}(K) = \frac{m}{2n} + \sqrt{\left(\frac{m}{2n}\right)^2 - \frac{d}{n}} \quad (3.48\text{-a})$$

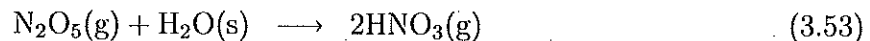
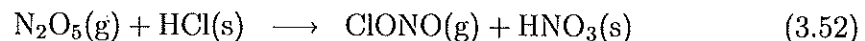
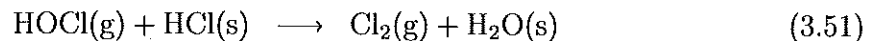
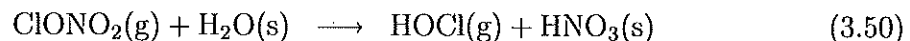
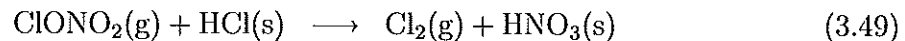
$$m = \log p_{\text{hno}_3} - a \log p_{\text{h}_2\text{o}} - c \quad (3.48\text{-b})$$

$$n = b \log p_{\text{h}_2\text{o}} + e \quad (3.48\text{-c})$$

Die Größen  $a$ - $e$  stellen Konstanten dar. Typische Werte der NAT-Existenztemperaturen unter stratosphärischen Bedingungen liegen zwischen 193 K ( $p=30$  hPa) und 199 K ( $p=100$  hPa). Die kritische Temperatur für die Entstehung von PSCs des Typs 1b liegt in etwa 3 K unterhalb der NAT-Existenztemperatur.

PSCs des Typs II bestehen aus Wassereisteilchen, welche sich bilden, wenn die Temperatur unter den Frostpunkt von Wasser fällt. Dieser hängt vom  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck ab und unter stratosphärischen Bedingungen gilt 188 K als Faustregel. Die sich bildenden Teilchen weisen häufig einen Durchmesser größer als  $5\text{-}10 \mu\text{m}$  auf und können damit relativ schnell sedimentieren.

Die wichtigsten heterogenen Reaktionen, die für die stratosphärische Ozonchemie eine Rolle spielen und von *Solomon et al.* [1986], *Crutzen et al.* [1992] und *Prather* [1992] vorgestellt wurden, sind:



Die Phase der Reaktanten in diesen Reaktionsgleichungen wird durch den Index gekennzeichnet: s steht für Moleküle, die an einer Oberfläche gelöst sind und g für Moleküle in der Gasphase. Mit Ausnahme der Reaktion 3.53, deren Haftungskoeffizient nicht temperaturabhängig ist, laufen diese heterogenen Reaktionen bei kälteren Temperaturen zunehmend effektiver ab.

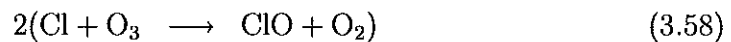
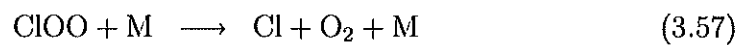
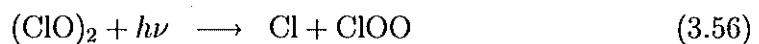
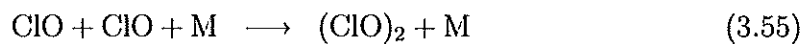
Die Reaktionen 3.49 - 3.51 führen in der Gasphase inerte Chlorkomponenten ( $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ) in aktive Formen über. Das so frei gewordene molekulare Chlor kann schnell durch Sonnenlicht via



photolysiert werden. Daran schließt sich der im Gleichungssystem 3.44 vorgestellte katalytische Ozonabbau, der allerdings atomaren Sauerstoff benötigt, an. Da in der

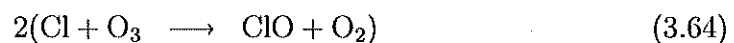
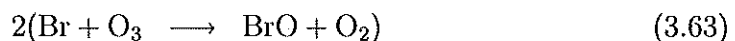
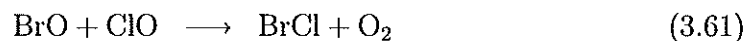
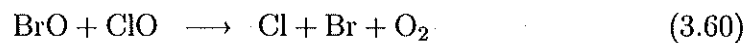
unteren Stratosphäre sehr wenig atomarer Sauerstoff vorhanden ist, muß es noch einen anderen katalytischen Zyklus geben, um den beobachteten massiven Ozonabbau in den Frühlingsmonaten zu erklären.

*Molina und Molina* [1987] postulierten deshalb den sogenannten ClO-Dimer-Zyklus, der auch in der unteren Stratosphäre und bevorzugt bei tiefen Temperaturen ablaufen kann: Die Photolyse von HOCl (gebildet z.B. über die Reaktion 3.50) setzt ClO frei, welches via des ClO-Dimers (ClO)<sub>2</sub> Ozon zerstört:



Eine Bestätigung für einen derartigen chemischen Abbaumechanismus wurde durch Flugzeugmessungen von ClO und O<sub>3</sub> geliefert, in denen beide Spurengase eine deutliche Antikorrelation zeigten [*Anderson et al.*, 1991].

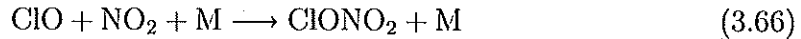
Ein weiterer wichtiger Mechanismus zum Ozonabbau ist die von *McElroy* postulierte BrO-ClO-Reaktionskette [*McElroy et al.*, 1986]:



Diese Reaktionskette benötigt wie der ClO-ClO-Zyklus keinen atomaren Sauerstoff.

Die durch die heterogenen Reaktionen bewirkte Konversion der Reservoirgase ClONO<sub>2</sub> und HCl zu aktivem Chlor geschieht recht plötzlich im frühen Winter bzw. Frühjahr, wenn genügend kalte Temperaturen im Polarwirbel erreicht werden. Die Konzentration der Reservoirgase erholen sich erst wieder im späten Winter, wenn die Temperaturen so weit angestiegen sind, daß keine Prozesse auf PSCs mehr ablaufen. In dieser Erholungsphase kommt es zu einem überproportionalen Anstieg von ClONO<sub>2</sub>. Dieses Verhalten erklärt sich aus der Tatsache, daß die ClONO<sub>2</sub>-Bildungsreaktion 3.47 schneller abläuft als Reaktion 3.45, die für die Produktion von HCl verantwortlich ist. Neben diesem zeitlichen Effekt gibt es auch einen räumlichen Effekt auf vergleichbarer Basis: in einem sogenannten Kragen rund um den Polarwirbel findet man im Spätwinter ebenfalls erhöhte ClONO<sub>2</sub> Werte. In dieser Region kommt die Prozessierung der Luft an PSCs nur noch eingeschränkt bzw. selten vor. Gleichzeitig steht schon Sonnenlicht zur Verfügung, um NO<sub>2</sub> durch die Photolyse von HNO<sub>3</sub> zu produzieren und das vorhandene ClO in ClONO<sub>2</sub> überzuführen.

Die vorgestellten heterogenen Reaktionen führen zusätzlich z.B. über Gleichung 3.53 zu einer Änderung der Partitionierung innerhalb der Stickstoff-Familie von  $\text{NO}_x$  hin zu  $\text{HNO}_3$ . Dieser Prozeß wird *Denoxifizierung* genannt. Liegt die Salpetersäure in genügend großen Teilchen vor, können diese in der Stratosphäre sedimentieren und  $\text{HNO}_3$  wird einer Luftschicht irreversibel entzogen. Dieser Prozeß wird *Denitrifizierung* genannt und stellt einen vertikalen Umverteilungsprozeß von Spurengasen dar. Im Frühjahr steht damit weniger  $\text{NO}_x$ , welches aus der Photolyse von  $\text{HNO}_3$  gebildet wird, zur Verfügung, um die durch die einsetzende Sonnenstrahlung freiwerdenden Chlornradikale, via



zu binden. Dies verhindert eine Rückführung von  $\text{ClO}_x$  in die Reservoirgase und verzögert sehr effektiv die Erholung der Ozonschicht in den Frühlingsmonaten [Crutzen und Arnold, 1986].

### 3.2 Potentielle Temperatur und Vorticity

In diesem Abschnitt sollen die beiden wichtigen Größen potentielle Temperatur und Potentielle Vorticity (PV), die in dieser Arbeit häufig Verwendung finden, kurz erläutert werden. Wenn man eine adiabatisch reversible Zustandsänderung eines idealen Gases mit dem spezifischen Volumen  $\alpha$  betrachtet, erhält man für die spezifische Entropie  $s$  ( $\delta q$  bezeichne die Änderung der thermischen Energie)

$$ds = \frac{\delta q}{T} = \frac{c_v}{T} dT + \frac{p}{T} d\alpha = 0. \quad (3.67)$$

Unter Beachtung der Zustandsgleichung für ideale Gase und der Beziehung der individuellen Gaskonstante  $R$  für trockene Luft zu den spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen  $c_v$  und konstantem Druck  $c_p$

$$R = c_p - c_v, \quad (3.68)$$

erhält man

$$c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} = 0. \quad (3.69)$$

Nach Integration ergibt sich für die potentielle Temperatur  $\Theta$  folgender Ausdruck:

$$\Theta \equiv T_0 = T \left( \frac{p_0}{p} \right)^{\frac{R}{c_p}} \quad (3.70)$$

$\Theta$  ist somit diejenige Temperatur  $T$ , die ein Luftpaket annimmt, wenn es unter adiabatisch reversiblen Bedingungen auf das Referenzdruckniveau  $p_0$  gebracht wird.

Der Ausdruck

$$PV \equiv -g\eta \frac{\partial \Theta}{\partial p} = -g(\zeta + f) \frac{\partial \Theta}{\partial p} \quad (3.71)$$

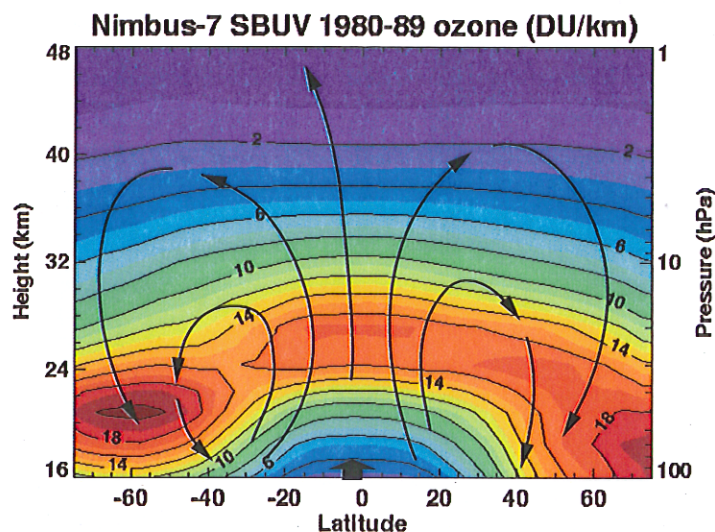


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Brewer-Dobson Zirkulation. Unterlegt ist eine gemittelte Ozonverteilung, abgeleitet aus Nimbus-7 Satellitendaten [Nimbus7 Webseite, 2002].

stellt die isentrope potentielle Vorticity mit einer vertikalen Wirbelachse dar.  $\zeta$  beschreibt die relative Vorticity und  $f$  den Coriolisparameter. Als Einheit wird  $1 \text{ PVU} = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ K}$  verwendet<sup>b</sup>. Das Minuszeichen in Gleichung 3.71 wurde eingeführt, damit bei absoluter zyklonaler Vorticity  $\eta$  die dazugehörige potentielle Vorticity positiv verbleibt, da im synoptischen Skalenbereich stets  $\frac{\partial \theta}{\partial p} < 0$  (stabile Schichtung) gilt. Die PV stellt für adiabatische Vorgänge in der Atmosphäre eine Erhaltungsgröße dar und wird häufig zur Charakterisierung der Stärke des Polarwirbels verwendet.

### 3.3 Dynamik in der mittleren Atmosphäre

#### 3.3.1 Brewer-Dobson-Zirkulation

Wie in Kapitel 3.1.4 diskutiert findet die stärkste Ozonproduktion in der tropischen Stratosphäre statt. Trotzdem findet man die höchsten Ozonsäulendichten in den höheren Breiten mit einer deutlichen Asymmetrie zwischen beiden Hemisphären (vgl. Abbildung 3.4). *Dobson* [1956] leitete daraus ab, daß es Transportprozesse von den Tropen in die polaren Breiten geben muß. Brewer kam aufgrund Betrachtungen der Wasserdampfverteilung in der Stratosphäre zu ähnlichen Überlegungen [Brewer, 1949]. Um den Antrieb dieser Zirkulation und das großräumige Absinken innerhalb des Polarwirbels zu verstehen, gehen wir zunächst auf einige Grundlagen der Dynamik der mittleren Atmosphäre ein.

In Abbildung 3.5 ist die beobachtete Temperatur der Stratosphäre im Januar aufge-

<sup>b</sup>Potential Vorticity Unit



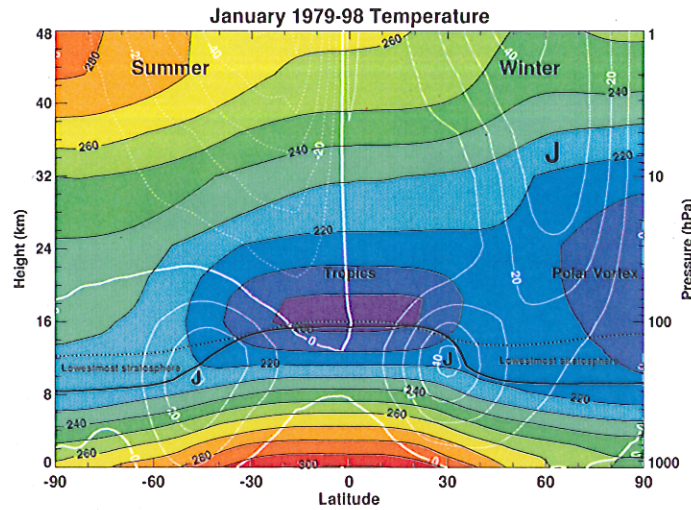


Abbildung 3.5: Temperatur- und Windverteilung (weiße Isolinien) in der Atmosphäre im Januar. [NASA - Goddard Space Flight Center, 2002a].

tragen. Die kalte tropische Tropopausenregion und der kalte Polarwirbel in der nördlichen Hemisphäre sind die auffälligsten Muster. Aus der mittleren Temperaturverteilung  $\bar{T}$  kann man durch Integration der thermischen Windgleichung

$$f \frac{\partial \bar{u}}{\partial z} = - \frac{R}{H} \frac{\partial \bar{T}}{\partial \Phi} \quad (3.72)$$

auf die mittlere zonale Windverteilung  $\bar{u}$  in der Atmosphäre schließen.  $R$  stellt die individuelle Gaskonstante und  $H$  die Skalenhöhe in einem logarithmischen Druckkoordinatensystem (vgl. Kapitel 3.3.2) dar. In Abbildung 3.5 sind im Bereich verschärfter Temperatur- und Druckgegensätze die polumspannenden subtropischen Starkwindbänder sowie die polaren Strahlströme mit hohen Windgeschwindigkeiten aus westlichen Richtungen zu erkennen. Während die Winterhemisphäre von westlichen Winden beherrscht wird, bildet sich in der Sommerhemisphäre etwa oberhalb von 20 km aufgrund der umgekehrten Temperaturverteilung eine östliche Strömung aus.

Vergleicht man die beobachteten Temperaturen mit der Strahlungstemperatur in der Stratosphäre, erkennt man, daß die Winterhemisphäre deutlich wärmer ist als man vom Strahlungsgleichgewicht erwarten würde [Fels, 1985]. Die Energiebilanz der Atmosphäre weist mit ihrem Maximum der Erwärmung an den Sommerpolen und der maximalen Abkühlung an den Winterpolen eine starke saisonale Abhängigkeit auf. Die Zirkulation in meridionaler Richtung, die diesen differentiellen Wärmeinput ausgleicht, wird häufig als diabatische Zirkulation bezeichnet. Wie im folgenden Kapitel erläutert wird, ist diese Zirkulation jedoch im wesentlichen durch die Ausbreitung und Dissipation atmosphärischer Wellen getrieben. Die Temperaturverteilung in der Stratosphäre ergibt sich demnach aus einem Gleichgewicht aus Strahlungsantrieb (Summe aus solarer Einstrahlung und Abkühlung bzw. Erwärmung durch infraroter Wärmestrahlung)



und Wärmetransport durch Wellen, insbesondere Schwerewellen und Rossbywellen (dynamischer Heizterm).

Unter Berücksichtigung eines Relaxationsparameters  $\tau_r$  erhält man für die Erwärmungsrate  $Q$ :

$$Q = -(T - T_{str})/\tau_r \quad (3.73)$$

Die Atmosphäre tendiert immer in Richtung des Strahlungsgleichgewichtes, so daß sie, falls die beobachtete Temperatur  $T$  größer als die Strahlungsgleichgewichtstemperatur  $T_{str}$  ist, versucht sich abzukühlen, indem sie mehr Wärmestrahlung in den Weltraum abgibt. Aus diesen Überlegungen heraus läßt sich noch nicht zwingend das beobachtete großräumige Absinken der Luftmassen im Polarwirbel erklären. Die Argumentation würde sich auf Auftriebseffekte beschränken, die im wesentlichen auf den Temperaturgegensatz zwischen Luftpaketen und der umgebenden Luft beruhen. Die Erklärung muß vielmehr im Impulsbudget der Atmosphäre gesucht werden.

### 3.3.2 Meteorologischen Grundgleichungen

Für die Betrachtung des Impulsbudgets der Stratosphäre benutzen wir ein logarithmisches Druck-Koordinatensystem

$$Z = -H \ln(p/p_s) \quad (3.74)$$

mit der Skalenhöhe  $H$  und  $p_s = const.$  Die meteorologischen Grundgleichungen, die das Strömungsfeld  $\mathbf{u} = (u, v, w)$ , die Temperatur  $T$ , den Druck  $p$  und die Dichte  $\rho$ , bestimmen, stellen sich in diesem wie folgt dar<sup>c</sup>:

$$\frac{du}{dt} - fv + \frac{\partial \Phi}{\partial x} = X \quad (3.75-a)$$

$$\frac{dv}{dt} + fu + \frac{\partial \Phi}{\partial y} = Y \quad (3.75-b)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial Z} = \frac{RT}{H} \quad (3.75-c)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial(\rho_0 w)}{\partial Z} = 0 \quad (3.75-d)$$

$$\frac{dT}{dt} + \frac{N^2 H}{R} w = \frac{J}{c_p} \quad (3.75-e)$$

Die Größen  $X$  und  $Y$  repräsentieren Reibungs- und andere nichtkonservative Terme.  $N^2$  beschreibt die Brunt-Vaisala Frequenz, die ein Maß für die Stabilität der Luftschichtung im Schwerfeld der Erde darstellt.  $\Phi$  steht für das Geopotential und  $J$  für die diabatische Heizrate pro Masseneinheit. Die Dichte ist gegeben durch

$$\rho_0 = \rho_s \exp(-Z/H). \quad (3.76)$$

<sup>c</sup>Für ausführliche Beschreibung der meteorologischen Grundgleichung sei auf die Fachliteratur, z.B. [Pichler, 1997] verwiesen.

Die Bewegungsgleichungen 3.75-a und 3.75-b, die hydrostatische Grundgleichung 3.75-c, die Kontinuitätsgleichung 3.75-d und die thermodynamische Gleichung 3.75-e bilden die Grundlage der numerischen Behandlung der atmosphärischen Dynamik.

In der Stratosphäre und Mesosphäre wird der diabatische Term auf der rechten Seite von Gleichung 3.75-e im wesentlichen durch die Differenz zwischen einem Heizterm (verursacht durch die Absorption von ultravioletter Strahlung durch Ozon) und Kühltermen (durch infrarote Wärmeabstrahlung von Ozon, Kohlendioxid und Wasserdampf) bestimmt.

Viele atmosphärische Phänomene lassen sich durch die Wechselwirkungen zwischen einem zonalen Grundstrom und Störungen, die diesem aufgeprägt sind (Wellen und Wirbel), erklären. Der mittlere zonale Grundzustand sei z.B. durch

$$\bar{u}(y, z, t) = (a_0)^{-1} \int_0^{a_0} u(x, y, z, t) dx \quad (3.77)$$

gegeben, wobei  $a_0 = 2\pi a \cos \phi_0$  die Länge eines Breitenkreises bei  $\phi = \phi_0$  darstellt. Die Abweichung vom zonalen Grundstrom wird durch Größen mit einem Apostroph gekennzeichnet:

$$u'(x, y, z, t) = u - \bar{u} \quad (3.78)$$

Ersetzt man im Gleichungssystem (3.75) die Größen  $u$  und  $v$ , erhält man nach Umformen für eine quasi-geostrophische Strömung folgendes Gleichungssystem, in dem Größen mit den Indizes  $a$  ageostrophische Komponenten der Strömung bezeichnen [Andrews, 1987]:

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} - f \bar{v}_a - \bar{X} = \frac{\partial(\overline{u'v'})}{\partial y} \quad (3.79-a)$$

$$\frac{\partial \bar{v}_a}{\partial y} + \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial(\rho_0 \bar{w}_a)}{\partial Z} = 0 \quad (3.79-b)$$

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial t} + \frac{N^2 H}{R} \bar{w}_a = \frac{J}{c_p} - \frac{\partial(\overline{v'T'})}{\partial y} \quad (3.79-c)$$

Dieses Gleichungssystem beschreibt die meteorologischen Größen im Sinne eines Eulerschen Mittels. In Gleichung 3.79-a fällt auf, daß der Antriebsterm durch den Druckgradienten entfallen ist, da das zonale Mittel für diesen gleich null ist. Vielmehr wird die zonale Bewegung durch einen meridionalen Impulsfluß angetrieben.

### 3.3.3 Absinken im Polarwirbel und meridionale Zirkulation

Um die gesuchte meridionale Zirkulation herauszuarbeiten, führt man eine sogenannte mittlere meridionale Restzirkulation ( $0, \bar{v}^*, \bar{w}^*$ ) ein, die durch folgende Transformationen gegeben ist:

$$\bar{v}^* = \bar{v}_a + \frac{R}{H \rho_0} \frac{\partial}{\partial Z} \left( \frac{\rho_0 \overline{v'T'}}{N^2} \right) \quad (3.80-a)$$

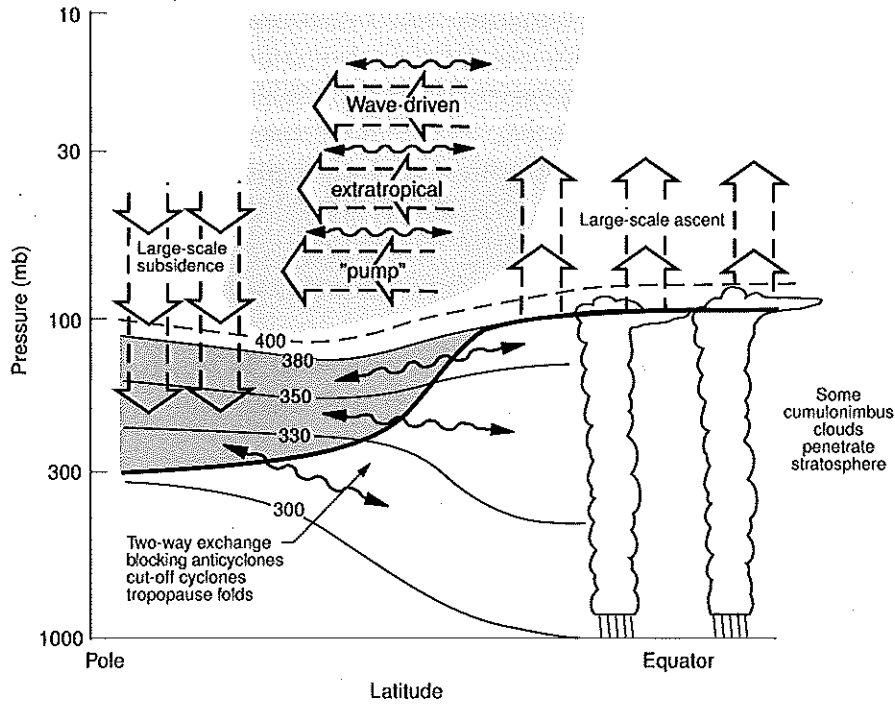


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des meridionalen Luftmassenaustausches und des Absinkens im winterlichen Polarwirbel [Holton *et al.*, 1995]. Der meridionale Transport wird angetrieben durch die Dissipation von planetaren Wellen. Dies führt in den winterlichen Polargebieten zu großräumigen Absinkbewegungen. Demgegenüber steht der aufsteigende Ast der Hadley-Zelle in äquatorialen Gebieten. Über Topopausenfaltungen kommt es zu einem Austausch zwischen stratosphärischer und troposphärischer Luft in den mittleren Breiten.

$$\bar{w}^* = \bar{w}_a + \frac{R}{H} \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\overline{v'T'}}{N^2} \right) \quad (3.80-b)$$

Setzt man diese Transformationen in das Gleichungssystem 3.79 ein, ergibt sich

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} - f \bar{v}^* = \frac{1}{\rho_0} \nabla \cdot \mathbf{E} + \bar{X} = \bar{G} \quad (3.81-a)$$

$$\frac{\partial \bar{v}^*}{\partial y} + \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial(\rho_0 \bar{w}^*)}{\partial Z} = 0 \quad (3.81-b)$$

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial t} + \frac{N^2 H}{R} \bar{w}^* = \frac{J}{c_p} \quad (3.81-c)$$

Der Vektor  $\mathbf{E} = jE_y + kE_z$  ist als Eliassen-Palm-Fluß in der Literatur bekannt und weist die Komponenten  $E_y = -\rho_0 \overline{u'v'}$  und  $E_z = \rho_0 f R \overline{v'T'}/(N^2 H)$  auf [Andrews, 1987]. Dieser wird zusammen mit dem nichtkonservativen Term  $\bar{X}$  als Störgröße  $\bar{G}$  bezeichnet. Gleichung 3.81-a zeigt, daß unter Vernachlässigung der kleinen nichtkonservativen

Terme  $\bar{X}$  die Zirkulation alleine durch die Konvergenz des meridionalen Impuls- und Wärmeflusses bestimmt wird. Unter stationären Bedingungen wird aufgrund von Gleichung 3.81-c die Vertikalgeschwindigkeit durch den diabatischen Heizterm bestimmt. Kennt man die Netto-Erwärmung der Stratosphäre, kann man so auf die vertikale Geschwindigkeit schließen und daraus über die Kontinuitätsgleichung die meridionale Komponente berechnen. Dies ist der Antrieb für die in den Wintermonaten beobachteten Absinkprozesse in der Stratosphäre. Die meridionale Zirkulation verschwindet, wenn  $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$  ist, d.h. die Wellen linear, stationär und konservativ sind (Eliassen-Palm Theorem [Eliassen und Palm, 1961]).

Unter diesen Umständen ist die Netto-Heizrate ebenfalls gleich null und die Atmosphäre ist im Strahlungsgleichgewicht. Grundlegende Bedingung für die Existenz der betrachteten Zirkulation ist also, daß die Atmosphäre *nicht* im Strahlungsgleichgewicht ist.

Nun stellt sich die Frage, welche Prozesse die Atmosphäre vom thermischen Gleichgewicht entfernen. Dafür betrachten wir die Gleichungen 3.81-a und 3.81-b unter stationären Bedingungen, die sich dann zu

$$\frac{\partial \bar{G}}{\partial y} = \frac{fR}{\rho_0 c_p H} \frac{\partial}{\partial Z} \left( \rho_0 \frac{J}{N^2} \right) \quad (3.82)$$

vereinfachen. Unter Beachtung von Gleichung 3.73 und der thermischen Windgleichung 3.72 kann man für die mittlere Temperaturdifferenz

$$\delta \bar{T} = (\bar{T} - T_{str}) = \tau_r J / c_p \cong \frac{\tau_r H^2}{fR} \frac{\partial}{\partial Z} (N^2) \frac{\partial \bar{G}}{\partial y} \quad (3.83)$$

schreiben. In dieser Form wird deutlich, daß die Atmosphäre durch die Konvergenz der Störterme  $\bar{G}$  vom Strahlungsgleichgewicht entfernt wird. Die Energieabsorption beim Brechen von Wellen ist diejenige Komponente, die die Temperatur der Stratosphäre erhöht. Diese bewirkt letztlich auch, wie oben dargestellt, das großräumige Absinken in der Stratosphäre an den Winterpolen. Die auf diese Weise hergeleitete meridionale Zirkulation ist in Abbildung 3.6 zusammengefaßt, welche einer Arbeit von *Holton et al.* [1995] entnommen ist. Hier wird der Antrieb durch die Wellendissipation als "extratropical pump" bezeichnet. In der Nordhemisphäre findet man aufgrund der im Vergleich zur Südhemisphäre inhomogeneren Land-See-Verteilung eine stärkere Wellenanregung in der Troposphäre. Als Konsequenz aus den in diesem Kapitel vorgestellten Betrachtungen ergibt sich daraus eine stärkere Brewer-Dobson-Zirkulation, die einen schwächeren Polarwirbel mit höheren Temperaturen zu Folge hat. Die stärkere Meridionalzirkulation ist letztlich auch die gesuchte Erklärung für den in Abbildung 3.3 gefundenen höheren Ozongehalt in nördlichen Breiten.

# Kapitel 4

## IR-Fourierspektroskopie

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Fourierspektroskopie vorgestellt. Zunächst wird das Prinzip eines Fourierspektrometers skizziert, danach wird der Weg vom direkten Meßprodukt des Interferogramms zum Spektrum beschrieben. Zudem wird auf wichtige Begriffe wie das Apparateprofil und die Auflösung eingegangen. Im Anschluß daran wird das ballongetragene MIPAS-Gerät und die Meßgeometrie der Horizontsondierung vorgestellt.

### 4.1 Prinzip der Fourierspektroskopie

Die Fourierspektroskopie, bei der gemessen an der erzielten spektralen Auflösung, außerordentlich kompakte Geräte gebaut werden können, stellt eine elegante Alternative zur herkömmlichen Spektralanalyse mittels Prismen- oder Gitterspektrometern dar. Im MIPAS-B2 Gerät wird das Fourierspektrometer nach dem Michelson-Prinzip realisiert. Die Abbildung 4.1 zeigt schematisch ein Michelson-Interferometer mit Strahlteiler ST und Lichtquelle Q sowie mit beweglichem bzw. festem Spiegel  $S_1$  und  $S_2$ . Eine einfallende Lichtwelle wird in zwei Teilbündel zerlegt, die im Interferometer unterschiedlich lange Wege zurücklegen und durch den Strahlteiler wieder rekombiniert auf den Detektor D fokussiert werden. Diese Wellen weisen aufgrund des Wegunterschieds einen Gangunterschied  $x$  auf, der gleich der doppelten Spiegelverschiebung  $\Delta x_s$  ist. Die registrierte Intensität  $I$  für eine monochromatische Welle ergibt sich bei einer Linie mit der Intensität  $S(\kappa)$  aufgrund konstruktiver bzw. destruktiver Interferenz unter Verwendung der Wellenzahl  $\kappa = 1/\lambda$  zu [Hecht, 1987]:

$$I_\kappa(x) = S(\kappa)(1 + \cos(2\pi\kappa x)). \quad (4.1)$$

Die integrale Intensität wird unter Vernachlässigung des für die Spektralanalyse unerheblichen Gleichlichtanteils durch

$$I(x) = \int_0^\infty S(\kappa) \cos(2\pi\kappa x) d\kappa \quad (4.2)$$

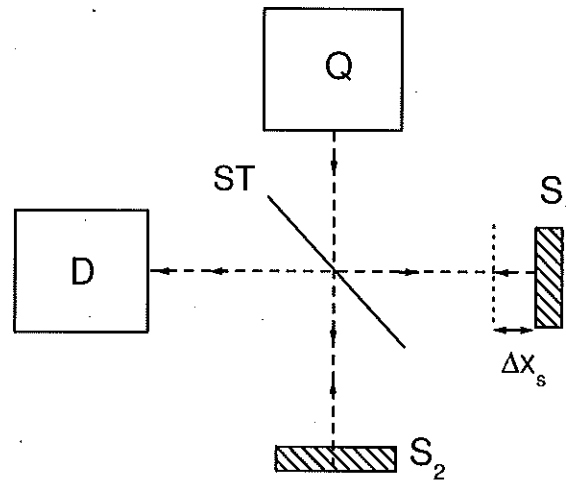


Abbildung 4.1: Skizze eines Fourierspektrometers. Der Strahlteiler ST trennt die von der Quelle Q einfallende Strahlung in zwei Teilstrahlen und recombiniert diese nach der Reflexion an den Spiegeln  $S_1$  und  $S_2$ . Der bewegliche Spiegel  $S_1$  kann maximal um  $\Delta x_s$  verschoben werden. Der recombinierte Strahl wird im Detektor D aufgenommen.

gegeben. Das Interferogramm  $I(x)$  stellt damit die Fouriertransformierte des Spektrums dar. Umgekehrt erhält man das Spektrum über die Fouriertransformierte des Interferogramms. Die monochromatischen Beiträge, die in Gleichung 4.2 aufintegriert werden, weisen in der Realität einen wellenzahlabhängigen Ortsfehler und damit eine Phasenabweichung  $\phi$  auf. Diese Phasenabweichungen werden z.B. durch die Dispersion im Strahlteiler und die Digitalisierung des Signals verursacht und bewirken eine Asymmetrie im Interferogramm:

$$I_{asy}(x) = \int_0^{\infty} S(\kappa) \cos(2\pi\kappa x + \phi(\kappa)) d\kappa. \quad (4.3)$$

Durch die Fouriertransformation eines in den Symmetrien gestörten Interferogramms entsteht ein komplexes, gestörtes Spektrum  $S_{gest}(\kappa)$ . Unter Beachtung der Eulerschen Beziehung und einer mathematischen Erweiterung des Spektrums auf negative Wellenzahlen mit  $S(-\kappa) = S^*(\kappa)$  erhält man für dieses<sup>a</sup>

$$S_{gest}(\kappa) = S(\kappa) e^{i\phi(\kappa)} = \int_{-\infty}^{\infty} I_{asy}(x) e^{-i2\pi\kappa x} dx. \quad (4.4)$$

Die gesuchte Größe ist aber das Amplitudenspektrum  $S(\kappa)$  und nicht das komplexe Spektrum  $S(\kappa)$ . Dieses erhält man via

$$S(\kappa) = e^{-i\phi(\kappa)} \int_{-\infty}^{\infty} I_{asy}(x) e^{-i2\pi\kappa x} dx. \quad (4.5)$$

<sup>a</sup> $S^*(\kappa)$  stellt die konjugiert Komplexe von  $S(\kappa)$  dar.

Dieser Schritt wird Phasenkorrektur genannt. Die gesuchte Phase kann theoretisch unter Beachtung von

$$S(\kappa) = S_{re}(\kappa) + S_{im}(\kappa) = S(\kappa) \cos \phi(\kappa) + iS(\kappa) \sin \phi(\kappa) \quad (4.6)$$

über die Beziehung

$$\phi(\kappa) = \arctan \frac{S_{im}(\kappa)}{S_{re}(\kappa)} \quad (4.7)$$

gefunden werden. Die Grundlagen der Phasenkorrektur werden ausführlich in *Forman et al.* [1966] diskutiert.

Wie häufig in der Emissionspektroskopie ist die thermische Eigenstrahlung des MIPAS-B2-Instruments nicht vernachlässigbar. Dies führt dazu, daß das ungestörte Spektrum bereits nicht mehr symmetrisch und damit das gesuchte atmosphärische Spektrum nicht gleich der Magnitude ist. Deswegen wurde für die Auswertung von MIPAS-B-Spektren eine statistische Methode zur Phasenbestimmung entwickelt, die dafür sorgt, daß der atmosphärische Strahlungsanteil in einer komplexen Ebene auf der positiven reellen Achse zu liegen kommt [*Trieschmann, 2000*].

Die phasenkorrigierten, atmosphärischen Spektren  $S_{ATM}$  müssen noch radiometrisch kalibriert, d.h. in die physikalische Einheit der Strahldichte  $W/(cm^2 sr cm^{-1})$  transformiert werden. Dies geschieht mittels einer zwei-Punkt-Kalibrierung. Der erste Kalibrierungspunkt beruht auf einer Messung in den kalten Weltraum ( $+20^\circ$  Elevationswinkel, *deep-space* Messung,  $S_{DS}$ ), dessen Hintergrundstrahlungsintensität gleich Null gesetzt werden kann. Damit wird die Untergrundstrahlung im Instrument bestimmt. Der zweite Kalibrierungspunkt wird durch eine Schwarzkörpermessung  $S_{BB}$  mit einer definierten Planckschen Strahlungsverteilung  $L_{BB}$  gegeben. Das radiometrisch kalibrierte atmosphärische Spektrum  $L_{ATM}$  ergibt sich dann zu:

$$L_{ATM} = (S_{ATM} - S_{DS}) \frac{L_{BB}}{S_{BB} - S_{DS}}. \quad (4.8)$$

Eine radiometrische Fehlerabschätzung wird in *Kleinert* [2001] gegeben. Die Kalibrierung setzt voraus, daß die Detektorempfindlichkeit zwischen den Kalibrierungspunkten linear verläuft. Dies ist in der Praxis jedoch nicht erfüllt. In *Kleinert und Friedl-Vallon* [1998] wird dieses Problem diskutiert und das Empfindlichkeitsverhalten und die Nichtlinearitäten der verwendeten Detektoren werden erläutert. Die in dieser Arbeit ausgewerteten Spektren beruhen auf Interferogrammen, die bezüglich ihrer Nichtlinearität korrigiert wurden. Die Vorgehensweise zur Korrektur der Responsivität im Interferogramm ist in *Trieschmann und Friedl-Vallon* [1998] beschrieben.

## 4.2 Das Apparateprofil

Bei der Fouriertransformation des Interferogramms muß beachtet werden, daß die Beschränkung des Integrationsintervalls auf  $-x_s$  bis  $x_s$  selbst bei einem monofrequen-

ten Eingangssignal zu einem Kosinuswellenzug endlicher Länge führt. Dessen Frequenzspektrum wird durch eine *sinc*-Funktion um eine Zentralfrequenz  $\nu_0$  beschrieben. Diese weist Seitenbanden auf, die im idealen Frequenzspektrum ( $\delta$ -Distribution) nicht vorkommen. Um diese Artefakte zu unterdrücken, verwendet man das Verfahren der Apodisation, d.h. man vermeidet den abrupten Übergang an den Enden des  $x$ -Fensters durch Multiplikation einer dazu geeigneten Funktion  $g(x)$ . Dies reduziert das Überschwingen des Apparateprofils, bewirkt allerdings auch eine Verschlechterung der Auflösung. In dieser Arbeit wurde eine Apodisierungsfunktion nach *Norton und Beer* [1976] verwendet. Gleichung 4.5 wird damit zu

$$S_{fin}(\kappa) = e^{-i\phi(\kappa)} \int_{-\infty}^{\infty} I(x)e^{-i2\pi\kappa x} g(x) dx. \quad (4.9)$$

Nach dem Faltungssatz der Fourieranalyse kann die Fouriertransformierte eines Produkts von zwei Funktionen als Faltung zwischen den Fouriertransformierten der beiden Funktionen angesehen werden. Die Fouriertransformierte von  $g(x)$  sei  $G(\kappa)$ , die Fouriertransformierte von  $I(x)$  liefert uns Gleichung 4.5. Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} S_{fin}(\kappa) &= e^{-i\phi(\kappa)} \int_{-\infty}^{\infty} I(x)e^{-i2\pi\kappa x} g(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} S(\hat{\kappa})G(\kappa - \hat{\kappa}) d\hat{\kappa} \\ &= S(\kappa) \otimes G(\kappa) \end{aligned} \quad (4.10)$$

Gleichung 4.10 gibt an, wie das Spektrometer eine eingestrahlte scharfe Spektrallinie aufgrund der Funktion  $G(\kappa)$ , die als *Instrumental Line Shape* (ILS) bezeichnet wird, aufweitet. Tieferegehende Betrachtungen zur Apparatefunktion des MIPAS-B2-Gerätes und deren Parametrisierung werden in *Lengel* [2000] und *Trieschmann* [2000] gegeben.

Die Auflösung  $A$  eines Fourierspektrometers wird durch die maximale optische Wegdifferenz  $x_s$  der beiden Teilstrahlen bestimmt [*Vanasse*, 1977]:

$$A = \frac{1}{2x_s} \quad (4.11)$$

Diese theoretische Auflösung ist aber wegen des ausgedehnten Gesichtsfeldes und eines nicht perfekt kollimierten Strahls experimentell nicht erreichbar.

### 4.3 Die diskrete Fouriertransformation

Bei der bisherigen Betrachtung wurde eine kontinuierliche Weglängendifferenz angenommen. Die Fouriertransformation wird jedoch mit einem mit Hilfe eines Analog-Digital-Konverters digitalisierten Signal als diskrete Fouriertransformation (DFT)



durchgeführt. Um bei der DFT Artefakte zu vermeiden, muß das äquidistante Abtastintervall  $\Delta x$  zwischen zwei Abtastwerten entsprechend dem Nyquist-Kriterium gewählt werden [Hecht, 1987]:

$$\nu_N = \frac{1}{2\Delta x} \quad (4.12)$$

Enthält das Signal höherfrequente Anteile als die Nyquist-Frequenz  $\nu_N$  vorgibt, so erscheinen diese in den Frequenzbereich  $0 \dots \nu_N$  eingespiegelt, und eine eindeutige Rekonstruktion des kontinuierlichen Funktionsverlaufs ist nicht mehr möglich.

## 4.4 Das FTIR-Gerät MIPAS-B2

In diesem Abschnitt wird das MIPAS-B2-Gerät und seine Meßgeometrie vorgestellt. Das Instrument wurde 1992 nach dem Absturz des Vorgängermodells [Fischer, 1990; Fischer, 1992; Oelhaf et al., 1991; Friedl-Vallon et al., 1992] am IMK entwickelt und 1995 zum ersten Mal erfolgreich geflogen [Friedl-Vallon et al., 1995; Fischer und Oelhaf, 1996; Oelhaf et al., 1996].

In Abbildung 4.2 ist das MIPAS-B2-Gerät in flugfertiger Konfiguration zu sehen. Mit Hilfe von Stratosphärenballons, die von der Abteilung *Ballon Stratosphérique des Centre National d'Études Spatiales* (CNES) gestartet und gesteuert werden, gelangt das MIPAS-B2-Gerät in die Stratosphäre. Je nach verwendeter Ballongröße und Atmosphärenbedingungen werden Gipfelhöhen zwischen 29 und 40 km erreicht. Das Instrument wird von einer Gondelstruktur getragen, die auf vier Crashpads aufsitzt, die bei der Landung den Aufprall des Instruments abmildern soll. An dem am oberen Ende der Struktur erkennbaren Pivot (Azimutstabilisierungssystem) wird die Gondel an den Stratosphärenballon gehängt. Das Spektrometer befindet sich in einer mit Trockeneis auf ca. 220 K gekühlten isolierten Wanne. Die Detektoreinheit mit den hochempfindlichen Si:As-Detektoren (eingeteilt in 4 Kanäle) wird bei einer Temperatur von 7 K betrieben. Einzelheiten zu den verwendeten Detektoren und ihrer Charakterisierung werden in Kleinert [1998] beschrieben.

Für eine hohe spektrale Auflösung benötigt man entsprechend Gleichung 4.11 eine möglichst große mechanische Verschiebung des Spiegels  $S_1$ . Unter den häufig rauen Flugbedingungen des Ballonexperimentes ist die übliche Realisierung über eine Linearverschiebung recht störanfällig. Dies führte zur Entwicklung des Doppelpendelinterferometers (DPI), welches gegenüber translatorischen Bewegungen insensitive ist [Burkert et al., 1983]. In diesem Fall wird die Weglängendifferenz durch eine pendelnde Spiegeleckenkonstruktion mit senkrechter Drehachse erzeugt. Mittels Retroreflektoren werden die Teilstrahlen zweifach gefaltet, wodurch man ein Verhältnis von optischer zu mechanischer Verschiebung von 8:1 erreicht. Dies ermöglicht eine deutlich kompaktere Bauweise. Das MIPAS-B2-Gerät erzielt eine Weglängendifferenz von  $x_s = 14.5$  cm, entsprechend einer theoretischen Auflösung von  $0.0345 \text{ cm}^{-1}$ . Der genaue funktionelle und optische Aufbau des Gerätes ist z.B. in Friedl-Vallon et al. [1995] ausführlicher beschrieben.

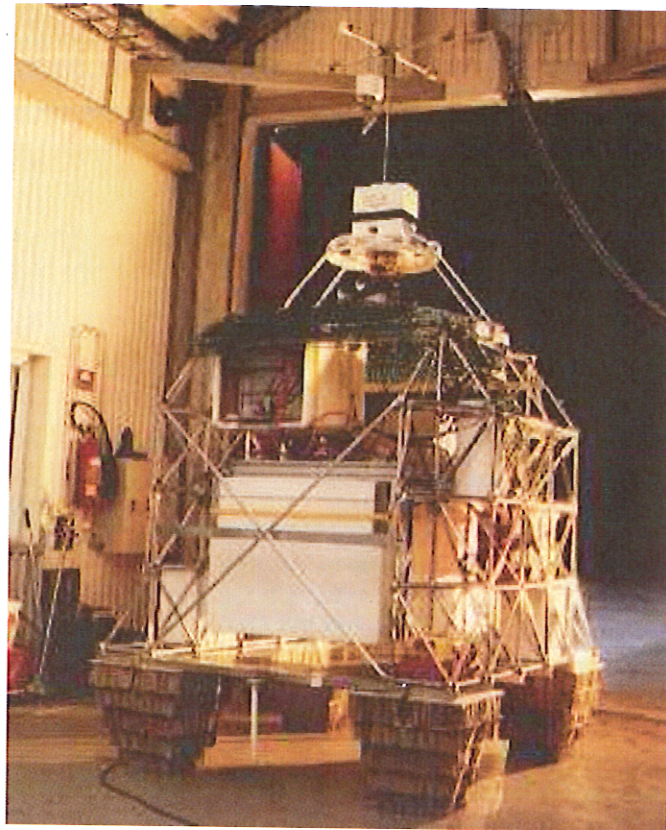


Abbildung 4.2: MIPAS-B-Gerät in flugfertiger Konfiguration.

Die Bestimmung der Spurengasprofile mit Hilfe des MIPAS-B2-Instrumentes geschieht mittels Horizontsondierung (siehe Abbildung 4.3). Der Sehstrahl verläuft vom Ballon schräg durch die Atmosphäre und nähert sich dabei der Erdoberfläche bis auf eine minimale Höhe  $z_{min}$ , der Tangentenhöhe, an. Danach verläuft der Sehstrahl wieder nach oben in Richtung des Weltraums. Durch eine kontinuierliche Veränderung des Elevationswinkels  $\Phi_i$  des Meßgerätes kann die Atmosphäre von oben nach unten abgetastet und ein Höhenprofil aufgenommen werden. Aufgrund des im Vergleich zu anderen Meßgeometrien langen optischen Weges des Sehstrahls durch die Atmosphäre können mit dieser Sondierungsart auch Spurenstoffe, die in schwacher Konzentration in der Atmosphäre vorkommen, gemessen werden. Dem Nachteil der schlechten horizontalen Auflösung (z.B. im Vergleich zur Nadirsondierung) steht die gute vertikale Auflösung gegenüber. Diese Art der Sondierung stellt jedoch hohe Anforderungen an die Stabilität der Sichtlinie (Line of Sight, LOS). Hierfür wurde ein auf einem Lagereferenzsystem basierendes Konzept (Attitude and Heading Reference System, AHRS) entwickelt, das erstmals bei Stratosphärenballons angewandt wurde [Maucher, 1995]. Zur Verifikation der Sichtlinienstabilisierung wird ein Sternreferenzsystem verwendet, dessen zentrale Komponente eine CCD-Kamera darstellt, mit der ein Teil des Ster-

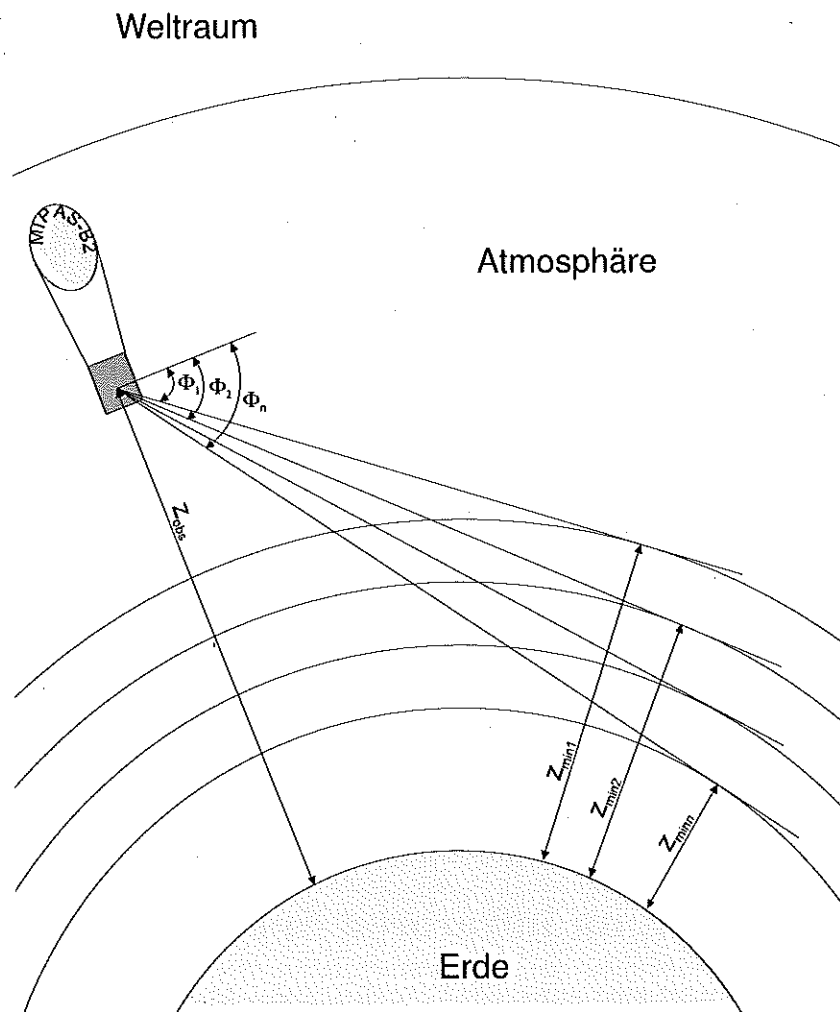


Abbildung 4.3: Geometrie der mit dem ballongetragenen MIPAS-Gerät durchgeführten Horizontsondierung. Die Elevationswinkel  $\Phi_i$  bestimmen zusammen mit der Beobachtungshöhe  $z_{\text{obs}}$  die zugehörigen Tangentenhöhen  $z_{\text{min}i}$ .

nenhimmels erfasst und mit Daten von Sternkatalogen verglichen werden kann. Dies ermöglicht zusammen mit einer exakten Ortsbestimmung der Gondel eine sehr genaue Bestimmung der Tangentenhöhe. Für die in dieser Arbeit ausgewerteten Flüge betrug z.B. der maximale  $1\sigma$  Fehler nur 47 m. Zur Vertiefung dieses Themas sei auf die Arbeit von Maucher [1999] verwiesen.

# Kapitel 5

## Fernerkundung der Atmosphäre im infraroten Spektralbereich

Dieses Kapitel enthält eine Zusammenstellung der wesentlichen Grundlagen der atmosphärischen Fernerkundung im infraroten Spektralbereich. Zunächst wird geklärt, durch welche physikalischen Vorgänge die Signaturen in den aufgenommenen Spektren erzeugt werden. Die im Anschluß diskutierten Prozesse, welche das Profil einer Spektrallinie bestimmen, sind entscheidend für das Verständnis der Modellierung atmosphärischer Spektren. Schließlich wird die Theorie der Strahlungsübertragung, welche die Ausbreitung elektromagnetischer Strahlung und deren Wechselwirkung mit der in der Atmosphäre vorhandenen Materie beschreibt, vorgestellt.

### 5.1 Signaturen im infraroten Spektralbereich

In diesem Abschnitt wird kurz auf einige Grundlagen der Molekülspektroskopie eingegangen. Die in atmosphärischen Spektren beobachteten Strukturen werden durch Rotationsübergänge der Moleküle verursacht, die parallel zu deren Schwingungsübergängen stattfinden. Wird ein Molekül aus seinem Gleichgewichtsabstand  $r = r_0$  entfernt, führt es Schwingungen um die Gleichgewichtslage aus, die mathematisch identisch sind mit der Bewegung eines Massenpunktes mit der reduzierten Masse  $\mu$  im Zentralkraftpotential um den Punkt  $r - r_0 = 0$ . Daraus ergibt sich mit der Kraftkonstanten  $D$  und dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$  ( $\hbar = h/2\pi$ ) für die Energieniveaus:

$$E_{vib} = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit} \quad \omega = \sqrt{\frac{D}{\mu}} \quad \text{und} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.1)$$

Für den harmonischen Oszillator gilt die Auswahlregel  $\Delta n = \pm 1$  mit den Schwingungstermen  $G(n) = (n + \frac{1}{2})\kappa$ , ausgedrückt in Wellenzahlen  $\kappa$ . Da die elektromagnetische Strahlung nur mit einem oszillierenden Dipol wechselwirken kann, muß das Dipolmoment des Moleküls sich während der Schwingung ändern. Homoatomare zweiatomige Moleküle, wie z.B.  $N_2$  oder  $H_2$  sind daher infrarot-inaktiv. Bei den in der Atmosphäre

vorkommenden Temperaturen liegen nahezu alle Moleküle im Schwingungsgrundzustand vor. Der wichtigste Übergang ist daher der Grundübergang  $1 \leftarrow 0$ . Die Schwingungsterme in Gleichung 5.1 sind für große Schwingungsamplituden nicht mehr gültig. Eine Möglichkeit, diese Anharmonizität der Molekülschwingung in der Rechnung zu berücksichtigen, besteht in der Verwendung des Morse Potentials. Die rein empirische Potentialfunktion  $V_{vib}(r)$  hat die Form

$$V_{vib}(r) = D_0(1 - e^{-\gamma(r-r_0)})^2, \quad (5.2)$$

wobei  $r$  den Abstand zwischen den zwei betrachteten Atomen,  $r_0$  die Entfernung im Potentialminimum und die Konstante  $D_0$  die Tiefe der Potentialmulde angibt. Die Krümmung im Bereich des Potentialminimums wird durch  $\gamma$  beschrieben. Benutzt man ein solches Potential zur Berechnung der erlaubten Energieniveaus  $E_{vib}$  des Systems, so erhält man [Hellwege, 1974]:

$$E_{vib} = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) - x_0 \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (5.3)$$

Der erste Term beschreibt die Eigenschaften eines harmonischen Oszillators, der zweite Term stellt eine anharmonische Korrektur dar, die erheblich kleiner ist als der erste Term. Die Anharmonizität ermöglicht das Auftreten schwacher Absorptionslinien, die durch die Übergänge  $2 \leftarrow 0$ ,  $3 \leftarrow 0$  usw. verursacht werden.

Die entscheidende Größe, die für die Behandlung der Rotation von Molekülen benötigt wird, ist das Trägheitsmoment  $I = \mu r_0^2$ . Dieses hängt von den Massen der beteiligten Atome sowie von ihrer Anordnung (d.h. der Molekülstruktur) ab. Zur Beschreibung der Rotationsbewegung der Moleküle benutzen wir das Modell eines starren Rotators, welches den folgenden Ausdruck für die Energieniveaus liefert [Engelke, 1996]:

$$E_{rot} = 2\pi\hbar c B J(J+1) \quad \text{mit} \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (5.4)$$

Die Größe

$$B = \frac{\hbar}{4\pi\mu r_0^2 c} \quad (5.5)$$

wird Rotationskonstante genannt. Die Auswahlregel für den starren Rotator ist  $\Delta J = \pm 1$ . Bei einem rotierenden Molekül treten Zentrifugalkräfte auf, die eine Verzerrung der Molekülgeometrie bewirken und so die Trägheitsmomente verändern. Meist berücksichtigt man diesen Effekt auf empirischen Wege, indem man Gleichung 5.4 abwandelt und für die Rotationsterme  $F(J) = E_{rot}/hc$  erhält

$$F(J) = B J(J+1) - D_J (J(J+1))^2. \quad (5.6)$$

Die empirische Konstante  $D_J$  wird als Zentrifugaldehnungskonstante bezeichnet.

Das Erscheinungsbild des Rotationsschwingungsspektrums eines zweiatomigen Moleküls kann mit Hilfe der kombinierten Rotationsschwingungsterme  $T$  unter Vernachlässigung von Anharmonizitäten und der Zentrifugaldehnung analysiert werden:

$$T(n, J) = G(n) + F(J) = \left( n + \frac{1}{2} \right) \kappa + B J(J+1) \quad (5.7)$$

Für den Schwingungsübergang  $n + 1 \leftarrow n$  ergeben sich folgende drei Zweige eines Spektrums: Der P-Zweig enthält alle Übergänge mit  $\Delta J = -1$

$$\kappa_P(J) = T(n + 1, J - 1) - T(n, J) = \kappa - 2BJ, \quad (5.8)$$

deren Intensitäten von den Besetzungszahlen der Rotationszustände abhängen. Der Q-Zweig besteht aus Linien mit  $\Delta J = 0$  (sofern zulässig), deren Wellenzahl durch

$$\kappa_Q(J) = T(n + 1, J) - T(n, J) = \kappa \quad (5.9)$$

gegeben ist<sup>a</sup>. Der R-Zweig besteht schließlich aus den Linien mit  $\Delta J = +1$ :

$$\kappa_R(J) = T(n + 1, J + 1) - T(n, J) = \kappa + 2B(J + 1). \quad (5.10)$$

Die Spektren mehratomiger Moleküle sind wesentlich komplizierter zu beschreiben. Für ein nichtlineares Molekül aus  $N$  Atomen gibt es  $3N - 6$  unabhängige Schwingungsfreiheitsgrade. Für lineare Moleküle beträgt ihre Zahl  $3N - 5$ . In den Spektren sind somit auch Linearkombinationen der Normalschwingungen und deren Obertöne möglich.

## 5.2 Linienprofil atmosphärischer Signaturen

In diesem Abschnitt sollen die Prozesse dargestellt werden, die die Form der Spektrallinien in atmosphärischen Spektren beeinflussen. Die spontane Emission gibt eine natürliche Grenze für die Lebensdauer eines angeregten Zustandes vor. Beschreiben wir diesen Zustand durch das klassische Modell des harmonischen Oszillators, so führt die Energieabstrahlung zu einer Dämpfung der harmonischen Schwingung. Wegen der zeitlich abklingenden Schwingungsamplitude ist die Frequenz der abgestrahlten Welle nicht mehr monochromatisch. Die daraus resultierende Linienverbreiterung wird als natürliche Linienbreite des Übergangs bezeichnet. Diese hängt von der Frequenz des Übergangs ab (sie ist proportional zum Einstein-Koeffizienten der spontanen Emission und somit proportional  $\nu^3$ ) und führt zu einem Lorentz-Profil. Im infraroten Spektralbereich ergeben sich natürliche Linienbreiten in der Größenordnung  $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  und sind damit unter atmosphärischen Bedingungen vernachlässigbar klein. Neben der spontanen Emission ist die Stoßdeaktivierung, die durch elastische und unelastische Stöße zwischen den Molekülen verursacht wird, für die endlichen Lebensdauern angeregter Zustände verantwortlich. Die durch Stöße verursachte Linienverbreiterung wird daher als Stoß- oder Druckverbreiterung bezeichnet. Die Linienform ist entsprechend der natürlichen Linienform durch ein Lorentzprofil gegeben [Liou, 1980]:

$$\sigma_L(\nu) = \frac{S}{\pi} \frac{\alpha_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \alpha_L^2} = Sf(\nu - \nu_0). \quad (5.11)$$

<sup>a</sup>In der Praxis besteht auch der Q-Zweig aus mehreren sehr eng benachbarten Linien, da sich die Rotationskonstanten der beiden Schwingungszustände in der Regel geringfügig unterscheiden.

Die Funktion  $f$  stellt eine Linienprofilfunktion mit der Dimension 1 für eine ideale, monochromatische Spektrallinie bei der Frequenz  $\nu_0$  dar. Für den Absorptionskoeffizienten  $\sigma(\nu)$  gelte folgender Zusammenhang mit der Linienintensität  $S$ :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\nu) d\nu = S. \quad (5.12)$$

Die Breite der Spektrallinie  $\alpha_L$  aufgrund der Druckverbreiterung hängt von der Zeit  $\tau$  zwischen zwei Stößen ab

$$\alpha_L = \frac{1}{2\pi\tau} \sim \frac{p}{\sqrt{T}}, \quad (5.13)$$

wobei für  $\tau = \sqrt{mkT}/(4\sqrt{\pi}d^2p)$  gilt.  $T$  stellt die Temperatur,  $m$  die Masse der Moleküle,  $d$  den Moleküldurchmesser und  $k$  die Boltzmann-Konstante dar. Die Halbwertsbreite ist damit proportional dem Druck und umgekehrt proportional zur Wurzel der Temperatur.

In einem Gas bewegen sich die Moleküle mit hohen Geschwindigkeiten in alle Richtungen. Ein ruhender Beobachter sieht daher aufgrund der Doppler-Verschiebung einen ganzen Bereich von emittierten Frequenzen. Die gemessene Spektrallinie ist die Überlagerung all dieser Doppler-verschobenen Frequenzen. Die Einhüllende der verschiedenen Linien spiegelt die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung wider. Die Form der dopplerverbreiterten Absorptionslinie ist daher ebenfalls eine Gauß-Verteilung. Im Falle der Dopplerverbreiterung gilt für den Absorptionskoeffizient  $\sigma_D$  [Liou, 1980]:

$$\sigma_D(\nu) = \frac{S}{\alpha'_D \sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{\nu-\nu_0}{\alpha'_D}\right)^2}, \quad (5.14)$$

mit

$$\alpha'_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (5.15)$$

Die Halbwertsbreite der Linien  $\alpha_D$  ergibt sich zu  $\alpha'_D \ln 2$ . Die Dopplerverbreiterung führt im Infraroten zu typischen Linienbreiten um die  $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit nimmt  $\alpha_D$  entsprechend der Temperaturschichtung der Atmosphäre in der Troposphäre ab und in der Stratosphäre leicht zu. Die Halbwertsbreite  $\alpha_L$  nimmt hingegen aufgrund der direkten Abhängigkeit vom Druck exponentiell mit der Höhe ab. Dadurch wird die Linienbreite in der hohen Atmosphäre durch die Dopplerverbreiterung, tiefer in der Atmosphäre hingegen durch die Druckverbreiterung dominiert. In ca. 30 km Höhe gilt für die beiden Halbwertsbreiten  $\alpha_L \approx \alpha_D$ . Da die elementaren Prozesse beider Mechanismen als voneinander unabhängig betrachtet werden können, ist das resultierende Linienprofil beider Prozesse ein Faltungsprodukt aus dem Gaußanteil der Dopplerverbreiterung und dem Lorentzanteil der Druckverbreiterung. Die entstehende Funktion des sogenannten Voigtprofils muß numerisch gelöst werden [Liou, 1980].

### 5.3 Strahlungsübertragung in der Atmosphäre

Die Theorie der Strahlungsübertragung beschreibt die Ausbreitung elektromagnetischer Strahlung und deren Wechselwirkung mit der in der Atmosphäre vorhandenen Materie. Die von einem Spektrometer aufgenommene spektrale Strahldichte  $L_\nu$  kann bei ihrem Weg durch die Atmosphäre entweder durch Extinktion um den Betrag  $dL_\nu$  geschwächt oder durch Emission und Einstreuung (Strahlungsquellen  $J_\nu$ ) erhöht werden. Dabei sind alle Größen im allgemeinen von der Frequenz  $\nu$  abhängig. Kennt man die Weglänge  $ds$  und den Volumenextinktionskoeffizienten  $\sigma_{e,\nu}$ , so kann man aus der einfallenden Strahldichte  $L_\nu$  die Schwächung durch die Extinktion berechnen:

$$dL_\nu = -\sigma_{e,\nu}L_\nu ds \quad (5.16)$$

Bilanziert man nun die Quellen und Senken auf einem Wegstück  $ds$ , ergibt sich die Strahlungsübertragungsgleichung in differenzieller Form:

$$\frac{dL_\nu}{ds} = -\sigma_{e,\nu}(L_\nu - J_\nu) \quad (5.17)$$

Der Quellterm  $J_\nu$  wird im mittleren Infrarot ( $\lambda > 4\mu\text{m}$ ) unter der Annahme, die Atmosphäre befinde sich im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (LTE), durch die Emission nach dem Kirchhoffschen Gesetz dominiert. Streuprozesse an Molekülen und Aerosolpartikeln können vernachlässigt werden, solange die Aerosolkonzentrationen nicht übermäßig wie nach Vulkanausbrüchen erhöht sind oder PSCs auftreten [Echle, 1996]. Da die Streuung vernachlässigt wird, ist der Extinktionskoeffizient  $\sigma_{e,\nu}$  gleich dem Absorptionskoeffizienten  $\sigma_{a,\nu}$ , und der Quellterm  $J_\nu$  wird unter LTE-Bedingungen durch die Planckfunktion  $B_\nu(T)$  beschrieben. Damit geht aus Gleichung 5.17 die bekannte Schwarzschildgleichung hervor. Anhand dieser sieht man, daß es theoretisch möglich ist, die Intensität der Strahlung an jedem Punkt der Atmosphäre zu bestimmen, vorausgesetzt man kennt die Verteilung der absorbierenden Masse und deren Absorptionskoeffizienten sowie der Temperatur. Integriert man Gleichung 5.17 entlang eines Weges  $s$ , ergibt sich die integrale Form der Strahlungsübertragungsgleichung:

$$L_\nu(s_2) = L_\nu(s_1)e^{-\int_{s_1}^{s_2} \sigma_{a,\nu}(s) ds} + \int_{s_1}^{s_2} B_\nu(T(s))e^{-\int_{s_1}^{s_2} \sigma_{a,\nu}(s) ds} \sigma_{a,\nu}(s) ds. \quad (5.18)$$

Zur Vereinfachung der Gleichung führt man noch die Transmission  $\tau_\nu$ , die als Integral über den Volumenabsorptionskoeffizienten  $\sigma_{a,\nu}$  entlang des Weges  $s$  definiert ist, ein:

$$\tau_\nu = \exp\left(-\int_{s_1}^{s_2} \sigma_{a,\nu}(s) ds\right). \quad (5.19)$$

Da die MIPAS-Ballonmessungen als Horizontsondierungsmessungen im Emissionsmodus gegen den kalten Weltraum durchgeführt werden, kann der erste Term von Gleichung 5.18 vernachlässigt werden, da die Strahlung aus dem Weltraum vernachlässigbar ist.



chung 5.18 (die Hintergrundstrahlungsquelle) vernachlässigt werden und die Strahlungsübertragungsgleichung in vereinfachter Form geschrieben werden:

$$L_{\Delta\nu} = \int_{z_{min}}^{z_{obs}} B_{\Delta\nu}(T(z)) \frac{\partial\tau_{\Delta\nu}(z)}{\partial z} dz - \int_{z_{min}}^{z_{\infty}} B_{\Delta\nu}(T(z)) \frac{\partial\tau_{\Delta\nu}(z)}{\partial z} dz. \quad (5.20)$$

Diese Gleichung beschreibt die Gesamtstrahldichte  $L_{\Delta\nu}$ , die im Frequenzbereich  $\Delta\nu$  unter einem Elevationswinkel  $\Phi_{obs}$  aufgenommen wird. Dabei ist zu beachten, daß der Sehstrahl bei Horizontsondierungen zunächst bis zur Tangentenhöhe  $z_{min}$  vom Beobachterstandpunkt  $z_{obs}$  aus nach unten und von dort wieder ansteigend gegen die obere Grenze der Modellatmosphäre verläuft. Die Meßgeometrie wird dabei durch die Angabe der Beobachterhöhe und des Beobachtungswinkels  $\Phi_{obs}$  festgelegt. Für die Modellierung des Lichtstrahles muß noch die Tangentenhöhe berechnet werden. Die numerische Integration der Strahlungsübertragungsgleichung erfolgt dann im durch die Höhenkoordinaten  $z_{obs}$ ,  $z_{\infty}$  und  $z_{min}$  festgelegten Höhenbereich. Den Gradienten der Transmission  $\partial\tau_{\Delta\nu}/\partial z$  bezeichnet man als Gewichtsfunktion. Eine Aussage über den Beitrag der verschiedenen Atmosphärenschichten zur integralen Strahldichte macht das Produkt aus Gewichtsfunktion und Planckfunktion  $(\partial\tau_{\Delta\nu}/\partial z)B_{\Delta\nu}(T)$ , das als Beitragsfunktion bezeichnet wird und zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der Planckfunktion enthält.

# Kapitel 6

## Auswertestrategie

In den vorangegangenen zwei Kapiteln wurden die Grundlagen geschaffen, um synthetische Spektren zu berechnen und durch deren Anpassung an gemessene atmosphärische Spektren Spurengasprofile ableiten zu können. In diesem Kapitel wird gezeigt, mit welchen Methoden die Berechnung der synthetischen Spektren in der Praxis durchgeführt wird. Weiter wird das *Onion-peeling*-Inversionsverfahren, welches in dieser Arbeit angewendet wurde, vorgestellt. Im Anschluß werden alle abgeleiteten Spurengase und deren Auswertefenster diskutiert. Schließlich wird der Formalismus der verwendeten Fehlerabschätzung vorgestellt.

### 6.1 Berechnung synthetischer Spektren

Das Vorwärtsproblem, die Lösung der Strahlungsübertragungsgleichung 5.20 und der Gleichung zur Berechnung der Transmission 5.19, ist im allgemeinen nicht analytisch lösbar. Man ist daher in der Praxis auf eine numerische Lösung angewiesen.

Für die Berechnung muß weiterhin auch die Charakteristik des Instrumentes berücksichtigt werden. Diese modifiziert die Strahldichte  $L_\nu(s_2)$ , welche sich aus der integralen Form der Strahlungsübertragungsgleichung 5.18 ergibt, folgendermaßen:

$$\tilde{L}_\nu(s_2) = \int_{\nu_0 - \Delta\nu}^{\nu_0 + \Delta\nu} (C(\nu_0) + T(\nu)L_\nu(s_2))\text{ILS}(\nu_0 - \nu, \nu) d\nu \quad (6.1)$$

Hierbei beschreibt die Funktion  $T$  die spektrale Sensitivität des Instrumentes, und  $C$  stellt den Strahlungsbeitrag des Instrumentes selbst dar. Das ballongetragene MIPAS-B-Gerät wird auf Trockeneistemperatur gekühlt und somit die Eigenemission  $C$  auf bzw. unter das Niveau der gemessenen atmosphärischen Strahlung reduziert. Auf die Charakteristika der Apparatfunktion ILS des MIPAS-B2-Gerätes, welche in der Regel nahe der theoretischen ILS ist, wird in *Lengel et al.* [1998] und *Trieschmann* [2000] näher eingegangen. In dieser Arbeit wurden die Vorwärtsrechnungen mit einer modifizierten Version des Strahlungsübertragungsmodells FASCOD2 (Fast Atmospheric Signature CODE 2) [*Clough et al.*, 1986] durchgeführt, in dem schwere Moleküle, wie

z. B. FCKW's über ihre Absorptionswirkungsquerschnitte mit einbezogen sind [Wetzel, 1993]. Die benötigten Eingabeparameter sind die Profile der berücksichtigten Spurengase, der Druck-Temperaturverlauf, Informationen über die Line Of Sight (LOS) und spektroskopische Daten. In der Praxis lassen sich selbst für einfache Moleküle weder Linienpositionen noch die Übergangsraten mit ausreichender Genauigkeit berechnen. Deswegen werden zur Bestimmung der Liniendaten Labormessungen verwendet. Diese Daten wurden in dieser Arbeit aus der HITRAN<sup>a</sup> 96 Datenbank [Rothman *et al.*, 1998] entnommen. Weiter wurden verbesserte spektroskopische Daten für die Übergänge in der  $\nu_3/2\nu_9$ -Bande von  $\text{HNO}_3$  berücksichtigt [J.-M. Flaud, persönliche Mitteilung, 1998]. Die Absorptionskoeffizienten für  $\text{ClONO}_2$  stammen von Birk and Wagner [2000], die Temperatur- und Druckabhängigkeiten mit berücksichtigen. Diese wurden denen von Ballard [1998] gemessenen vorgezogen, da mit ihnen eine bessere Anpassung der Spektren erzielt werden konnte [Oelhaf *et al.*, 2001]. Um bei den Berechnungen vertretbare Rechenzeiten zu erzielen, werden die folgenden Annahmen in diesem Modell getroffen:

- Luftdruck, Temperatur und das Volumenmischungsverhältnis sollen innerhalb einer Schicht konstant sein. Weiter wird Kugelsymmetrie vorausgesetzt, d. h. es wird keine Variation dieser Größen mit der geographischen Länge oder Breite zugelassen [Clough *et al.*, 1986].
- Es wird von einem idealisierten Lichtstrahl, einem Lichtkegel mit infinitesimal kleinem Öffnungswinkel, ausgegangen. In der Praxis hat man es jedoch mit Lichtkegeln mit endlichen Öffnungswinkeln zu tun, die insbesondere bei tiefen Tangentenhöhen zu Verschmierungseffekten führen [Abbas und Guo, 1985].
- Die Berücksichtigung der Linienflügel weit entfernter Spektrallinien und die Berechnung der Profilkurve der Spektrallinien werden durch diverse Vereinfachungen rechenzeitoptimiert [Fischer *et al.*, 1988].

## 6.2 Inversionsverfahren

Zur Auswertung gemessener Spektren muß die Strahlungsübertragungsgleichung invertiert werden, d. h. aus gemessenen Strahldichten Volumenmischungsverhältnisse der Spurengase gewonnen werden. Da das Vorwärtsproblem stark nichtlinearer Natur ist und zudem durch die Schichteneinteilung der Atmosphäre nicht stetig ist, existiert im allgemeinen keine analytische Lösung des Problems, und es muß numerisch-iterativ vorgegangen werden. Die Inversion wurde in dieser Arbeit mit Hilfe des Inversionsprogrammes RAT (Retrieval of Atmospheric Trace Gas Profiles) durchgeführt [von Clarmann, 1994].

Mit Hilfe von ersten Schätzwerten  $\mathbf{p}^i = (p_1^i, p_2^i, \dots, p_k^i)$  für die Eingabeparameter Druck, Temperatur und Mischungsverhältnisse der Gase wird ein simuliertes Spektrum mit  $N$  Stützstellen zu einer Tangentenhöhe  $z_{min}$  erzeugt. Dieses wird nun mit

<sup>a</sup>High resolution TRANsmision molecular absorption

dem gemessenen Spektrum an allen spektralen Gitterpunkten verglichen. Aus den Abweichungen des gemessenen Spektrums  $L_{n,mess}$  und des berechneten Spektrums  $L_{n,rech}$  für alle  $n \in \{1, \dots, N\}$ , sowie der Sensitivität der berechneten Strahldichte gegenüber der Veränderung der Inputparameter  $\partial L_{n,rech}/\partial p_k$  wird ein neuer Satz Parameter  $\mathbf{p}^{i+1} = (p_1^{i+1}, p_2^{i+1}, \dots, p_k^{i+1})$  gewonnen, welcher im nächsten Iterationsschritt als neuer, verbesserter Schätzwert für die Vorwärtsrechnung dient.

Zur Optimierung der Parameter wird der weitverbreitete Ansatz der kleinsten-Quadrate-Methode verwendet. Diese zielt darauf hin, die  $\|\cdot\|_2$ - Norm, also die Summe der Quadrate der Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Strahldichten, zu minimieren. Unter der Voraussetzung einer lokal mit der Wellenlänge konstanten Rauschamplitude gilt:

$$Q(\mathbf{p}) = \|\mathbf{L}_{mess} - \mathbf{L}_{rech}\|_2^2 = \sum_{n=1}^N (L_{n,mess} - L_{n,rech})^2 \longrightarrow \min \quad (6.2)$$

Es existieren verschiedene Algorithmen, dies zu realisieren; standardmäßig wird in RAT das Verfahren nach *Levenberg* [1944] und *Marquardt* [1963] verwendet. Dieses stellt ein durch einen sogenannten Marquardt-Parameter  $\lambda$  modifiziertes Gauß-Newton-Verfahren dar. Bei diesem Verfahren ist folgendes  $K$ -dimensionales Gleichungssystem – eine modifizierte Gaußsche Normalengleichung – zu lösen:

$$(\mathbf{A}^T \mathbf{A} + \lambda \mathbf{E}) \mathbf{x} = \mathbf{A}^T (\mathbf{L}_{mess} - \mathbf{L}_{rech}^{i-1}), \quad \lambda \in \mathcal{R}_0^+ \quad (6.3)$$

mit den Elementen der Jakobi-Matrix

$$A_{n,k} = \left( \frac{\partial L_{n,rech}}{\partial p_k} \right), \quad n = 1, 2, \dots, N; \quad k = 1, 2, \dots, K \quad (6.4)$$

$N$  gibt die Anzahl der Stützstellen und  $K$  die Anzahl der Parameter an,  $\mathbf{E}$  ist die Einheitsmatrix und  $\mathbf{A}^T$  stellt die transponierte Matrix von  $\mathbf{A}$  dar.

Mit Hilfe des Lösungsvektors  $\mathbf{x} = \mathbf{p}^i - \mathbf{p}^{i-1}$  kann man die neuen Schätzwerte über

$$\mathbf{p}^i = \mathbf{x} + \mathbf{p}^{i-1} \quad (6.5)$$

berechnen. Der Parameter  $\lambda$  dient dazu, die vom Gauß-Newton-Verfahren geforderte Näherung als linearer Vektorraum um die Umgebung des Vektors  $\mathbf{p}^{i-1}$  zu erfüllen. Bei einer erfolgreichen Anpassung wird der Parameter  $\lambda$  während der Iteration kleiner, und das Verfahren geht in das klassische Gauß-Newton-Verfahren bzw. im Falle von unzureichenden Schätzwerten in ein Gradientenverfahren über.

Um aus den gemessenen Spektren Höhenprofile von Spurengasen zu erhalten, wurde in dieser Arbeit die *Onion-Peeling*-Methode verwendet [Goldmann und Saunders, 1979]. Bei dieser Methode wird das zu jedem Blickwinkel  $\Phi_i$  bzw. dessen entsprechender Tangentenhöhe  $z_{min}$  gehörende  $i$ -te Spektrum nacheinander abgearbeitet, wobei an der höchsten Tangentenhöhe begonnen wird. Bei der Auswertung des Spektrums der nächsttieferen Tangentenhöhe mit dem Blickwinkel  $\Phi_{i+1}$  werden die Parameter der

darüberliegenden Schichten konstant gehalten. Auf diese Weise werden alle Tangentenhöhen von oben nach unten abgearbeitet. Das häufig dabei entstehende "eckige" Profil erfordert eine interaktive Glättung durch den Auswerter unter Beibehaltung der Absorbermasse in der betreffenden Schicht und eine anschließende neuerliche *Onion-Peeling*-Auswertung. Auf diese Weise paßt man die einzelnen Schichten aneinander an und vermeidet künstliche Sprünge im Mischungsverhältnis des ausgewerteten Gases. Neben dem Vorteil des geringen Speicher- bzw. Rechenzeitbedarfs liefert das *Onion-Peeling*-Verfahren in Verbindung mit der Levenberg-Marquardt-Optimierung auch bei schlecht gewählten Startprofilen eine eindeutige Konvergenz. Allerdings weist dieses Verfahren Schwächen bezüglich der Fehlerfortpflanzung auf. Dabei wird ein Fehler eines Parameters in der  $(i - 1)$ -ten Schicht bei der Berechnung des entsprechenden Parameters der  $i$ -ten Schicht durch einen Fehler mit umgekehrtem Vorzeichen kompensiert. Auf diese Weise können sich Fehler in der obersten Schicht bis in tiefere Schichten fortpflanzen. Als Folge werden anstelle eines glatten Profils unphysikalische "Zick-Zack"-Profile berechnet. Die Stärke dieses Effekts verringert sich, je größer die Abstände der betrachteten Tangentenhöhen sind und je besser die Form des Startprofils mit dem des Ergebnisprofils übereinstimmt.

### 6.3 Abgeleitete Spurengase

Bevor mit der Bestimmung der Spurengasprofile begonnen werden kann, muß zunächst eine möglichst exakte *a-priori*-Atmosphäre konstruiert werden. Das hierfür benötigte Druck-Temperaturprofil wurde mit Hilfe von Daten des European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF) und Ozonsondenprofilen, die kurz vor bzw. nach den MIPAS-B-Flügen gestartet wurden, bestimmt. Standardprofile für polare bzw. mittlere Breiten, die einer Studie von *Echle et al.* [1992] entnommen wurden, sind Grundlage für die *a-priori*-Profile der Spurengase, wobei das  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnis für das Jahr 1999 angepaßt wurde.

In den Abbildungen 6.1, 6.2 und 6.3 sind Sequenzen gemessener Spektren der ersten drei Kanäle des MIPAS-B-Instrumentes, in denen die in dieser Arbeit vorgestellten Spurengase ausgewertet wurden, dargestellt. Die Signaturen der wichtigsten Gase sind durch Balken markiert. Die exakten Auswertefenster sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt.

Betrachten wir zunächst den ersten Kanal des MIPAS-B-Gerätes. Dieser umfaßt einen Wellenzahlbereich von 760 bis  $985 \text{ cm}^{-1}$ , entsprechend einem Wellenlängenbereich von 10 bis  $13 \mu\text{m}$ . Die apodisierte Auflösung für die Flüge am 27. Januar und 30. April 1999 liegt bei  $6.72 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $6.76 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ . Dominierende Spurengase sind in diesem Kanal Ozon,  $\text{CO}_2$  und  $\text{HNO}_3$ . In der unteren Stratosphäre treten die Flourchlorkohlenwasserstoffe FCKW11 und FCKW12, die hier einen steilen Gradienten aufweisen, in Erscheinung.

Die Temperatureauswertung erfolgte in mehreren kleinen Auswertefenstern (sogenannte *Microwindows*) im Spektralbereich bei 810 und  $950 \text{ cm}^{-1}$ . Die in diesen Be-

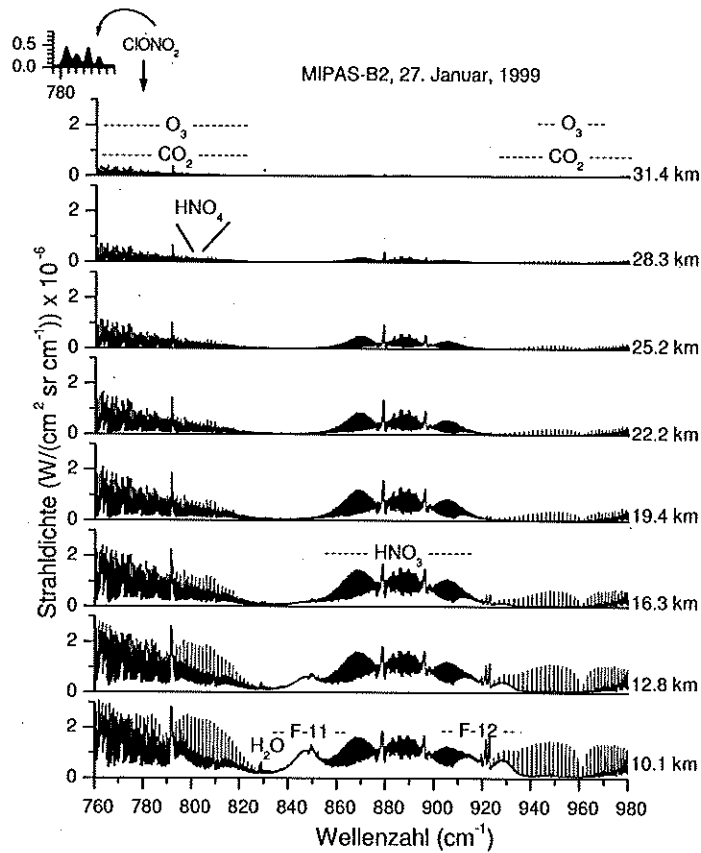


Abbildung 6.1: Sequenz gemessener Spektren im ersten Kanal des MIPAS-B-Gerätes für den Flug am 27. Januar 1999.

reichen gut separierten CO<sub>2</sub> Signaturen liefern bei bekanntem CO<sub>2</sub>-Gehalt in der Atmosphäre durch ihre unterschiedliche Temperaturabhängigkeit bzw. dem temperaturabhängigen Planckterm in der Strahlungsübertragungsgleichung recht genaue Informationen über die Temperatur in den ausgewerteten Höhenschichten. Für beide Flüge bewegte sich die Abweichung des so bestimmten Temperaturprofils zum *a-priori*-Profil innerhalb von 1 bis 2 K.

Für die Auswertung von HNO<sub>3</sub> wurde die  $\nu_5/2\nu_9$ -Bande im Spektralbereich zwischen 864 und 874  $cm^{-1}$  benutzt. In diesem Bereich gibt es nur sehr schwache Signaturen von Störgasen, an den unteren Tangentenhöhen kommt es allerdings zu einigen Interferenzen mit CCl<sub>3</sub>F und H<sub>2</sub>O. In Abbildung 6.4-a ist beispielhaft ein *best-fit* für den Flug am 27. Januar 1999 für die Tangentenhöhe  $z=28.3$  km zu sehen. Das angegebene  $3\sigma$  Rauschband ergibt sich aus der dreifachen NESR (Noise Equivalent Spectral Radiance) der Messung in diesem Spektralbereich.

HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> wurde im Q-Zweig der  $\nu_6$  Bande zwischen 802 und 804  $cm^{-1}$  abgeleitet. Abbildung 6.4-b zeigt die Güte der Anpassung dieser recht breitbandigen Struktur zwischen einem berechneten und gemessenen Spektrum für eine Tangentenhöhe bei 28.3

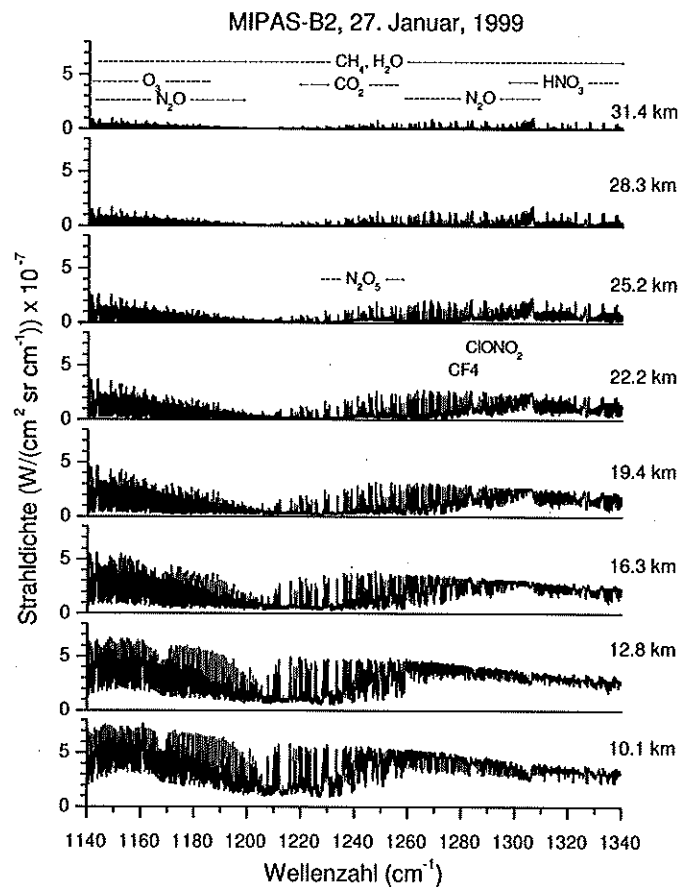


Abbildung 6.2: Sequenz gemessener Spektren im zweiten Kanal des MIPAS-B-Gerätes für den Flug am 27. Januar 1999.

km. Das Hauptstörgas stellt in diesem Fall Ozon dar.

$\text{ClONO}_2$  wurde in der Gegend des Q-Zweiges der  $\nu_4/\nu_3$  Bande von 779.7 bis 780.7  $\text{cm}^{-1}$  bestimmt. In Abbildung 6.5 ist die Fitqualität für zwei unterschiedliche spektroskopische Datensätze dargestellt<sup>b</sup>. Es zeigt sich, daß mit dem Datensatz, der von *Birk und Wagner* [2000] bestimmt wurde, deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden als mit den bisher verwendeten Daten von *Ballard et al.* [1988]. Die Anpassung des Hauptstörgases  $\text{O}_3$  ist allerdings auch mit dem neuen Datensatz noch nicht optimal. Eine nähere Untersuchung dieser Problemstellung wird in *Oelhaf et al.* [2001] gegeben.

Der zweite Kanal des MIPAS-B-Gerätes erstreckt sich von 1135 bis 1350  $\text{cm}^{-1}$ . Die apodisierte Auflösung beträgt hier  $6.95 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $6.82 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  für den Flug im Januar bzw. April 1999. Im Spektralbereich des zweiten Kanals findet man Signaturen

<sup>b</sup>Aus technischen Gründen konnten in dem Programmpaket RAT die spektroskopischen Daten von *Birk und Wagner* [2000] nicht verwendet werden. Deswegen wurden mit Hilfe des Programms KOPRA (Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm) Korrekturfaktoren für die mit den Daten von *Ballard et al.* [1988] erzielten Ergebnisse abgeleitet (*Wetzel*, private Mitteilung, 2001).

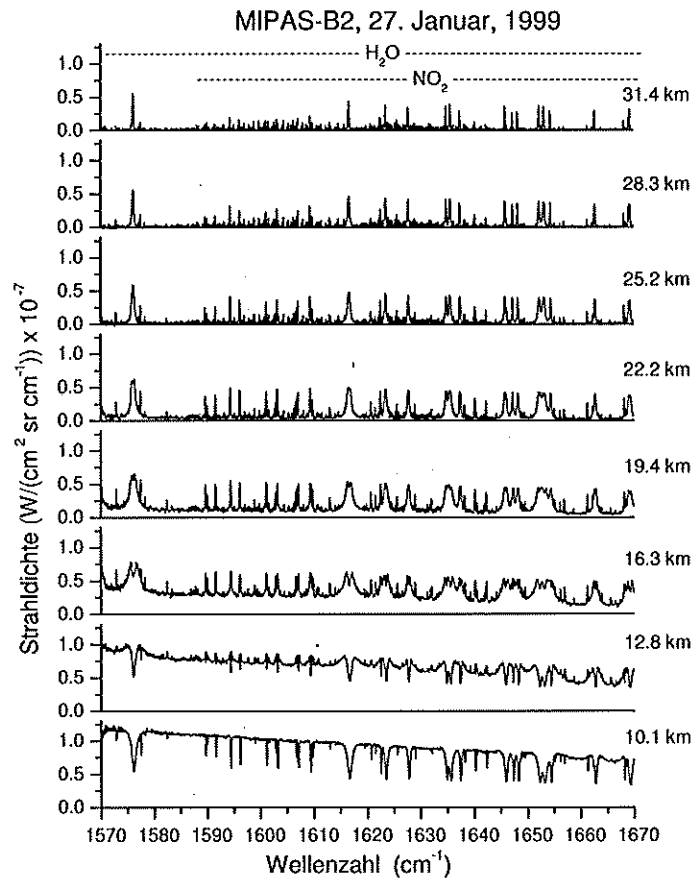


Abbildung 6.3: Sequenz gemessener Spektren im dritten Kanal des MIPAS-B-Gerätes für den Flug am 27. Januar 1999.

von einer Vielzahl von Gasen. Die wichtigsten Gase, nämlich  $\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{HNO}_3$ , sind in Abbildung 6.2 markiert. Darüber hinaus emittieren noch viele andere Gase in diesem Spektralbereich wie z. B. Wasserdampf oder  $\text{ClONO}_2$ , meist jedoch mit sehr viel geringerer Intensität. Zudem sieht man, daß Methan praktisch im gesamten gemessenen Spektralbereich Emissionslinien aufweist. Diese gehören zur  $\nu_4$ -Bande, die die stärkste Rotations-Schwingungsbande dieses Gases darstellt, und deren Zentrum bei  $1305 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Die Auswertung dieses Gases geschah in drei *Microwindows* im Bereich von  $1215$  bis  $1235 \text{ cm}^{-1}$ . Kleinere Störbeiträge liefern hier die Spurengase  $\text{O}_3$  (Linien des R-Zweiges der  $\nu_1$ -Bande, Zentrum bei  $1125 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{HNO}_3$  ( $\nu_3$ - und  $\nu_4$ -Banden mit Zentren bei  $1326 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1304 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{H}_2\text{O}$  mit Linien der  $\nu_2$ -Bande. Als Beispiel für die Güte der Anpassung zwischen Messung und Rechnung ist Abbildung 6.6-a gegeben.

$\text{N}_2\text{O}$  weist ebenfalls einen breiten Spektralbereich auf, in dem Emissionslinien auftreten. Diese liegen zum einen besonders am linken Rand als Resultat des R-Zweiges der  $2\nu_2$  Emissionsbande, zum anderen im Bereich zwischen  $1210$  und  $1330 \text{ cm}^{-1}$ . Hier



Tabelle 6.1: Zur Ableitung der in dieser Arbeit vorgestellten Spurengasprofile benutzte Auswertefenster.

Gas	Kanal 1 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Kanal 2 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Kanal 3 ( $\text{cm}^{-1}$ )
HNO <sub>3</sub>	864.0 - 874.0	-	-
HNO <sub>4</sub>	801.9 - 803.9	-	-
ClONO <sub>2</sub>	779.7 - 780.7	-	-
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	1220.0 - 1245.0	-
	-	1245.0 - 1270.0	-
N <sub>2</sub> O	-	1162.0 - 1164.9	-
	-	1180.4 - 1184.0	-
	-	1256.9 - 1267.1	-
CH <sub>4</sub>	-	1216.1 - 1220.0	-
	-	1220.5 - 1223.5	-
	-	1228.5 - 1229.8	-
NO <sub>2</sub>	-	-	1585.0 - 1589.5
	-	-	1591.9 - 1593.7
	-	-	1596.5 - 1601.1
	-	-	1601.5 - 1602.5
	-	-	1604.0 - 1606.6
	-	-	1607.6 - 1609.2
	-	-	1610.3 - 1615.0
H <sub>2</sub> O	808.0 - 808.6	1210.2 - 1212.6	1589.5 - 1591.8
	824.5 - 825.3	1218.1 - 1219.1	1594.2 - 1596.5
	-	1243.5 - 1244.5	1600.5 - 1603.8
	-	-	1606.2 - 1610.3

befindet sich die  $\nu_1$ -Bande mit dem Zentrum bei  $1280 \text{ cm}^{-1}$ . N<sub>2</sub>O wurde in beiden Banden bei den Wellenlängen rund um 1160, 1180 und  $1260 \text{ cm}^{-1}$  ausgewertet. Zwischen Messung und Rechnung konnte in den meisten Fällen eine sehr gute Anpassung erzielt werden (siehe Abbildung 6.6-b).

Eine auffallende Signatur des zweiten Kanals ist das breite, kontinuumartige Emissionsspektrum von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Bereich zwischen  $1230$  und  $1260 \text{ cm}^{-1}$ . Hierbei handelt es sich um die  $\nu_{12}$ -Bande mit dem Zentrum bei  $1246 \text{ cm}^{-1}$ . N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde in zwei breiten Auswertefenstern zwischen  $1220$  und  $1270 \text{ cm}^{-1}$  abgeleitet, um Gassignaturen und Offseteffekte trennen zu können. Dabei wurden neben N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> die interferierenden Gase (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O und COF<sub>2</sub>) simultan mit dem Offset mitgefittet. Abbildung 6.7 zeigt die für die Tangentenhöhe  $z=28.3 \text{ km}$  erzielte Anpassung zwischen Messung und Rechnung.

Der dritte Kanal umfaßt einen Wellenzahlenbereich von  $1570$  bis  $1690 \text{ cm}^{-1}$ , wel-

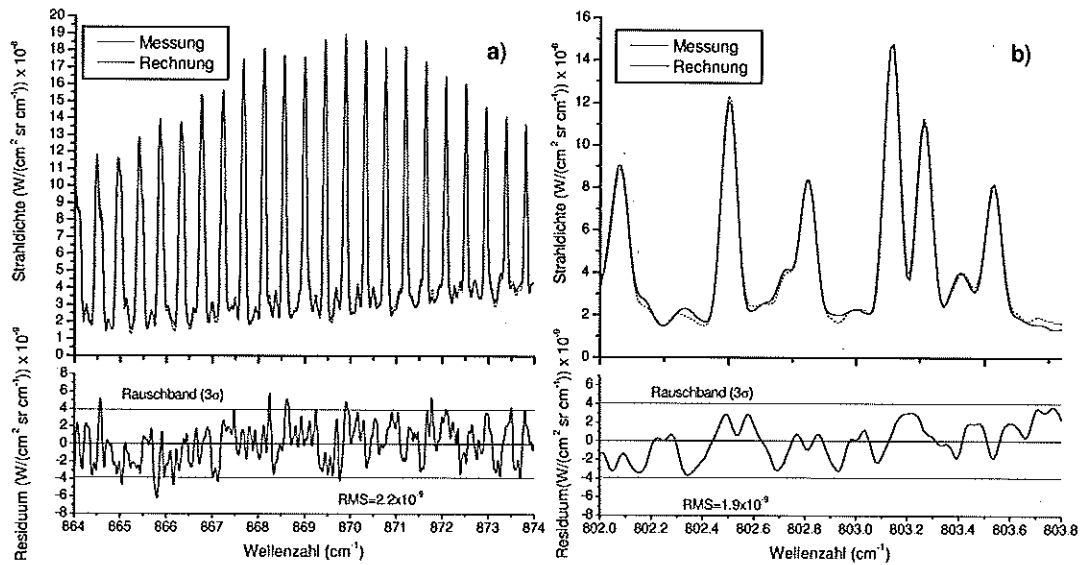


Abbildung 6.4: Gemessenes Spektrum (durchgezogen), angepaßtes synthetisches Spektrum (gestrichelt) und das Residuum für a) HNO<sub>3</sub> und b) HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> für den Flug am 27. Januar 1999 für die Tangentenhöhe 28.3 km. Die Abweichungen liegen in beiden Beispielen innerhalb des 3σ Rauschbandes.

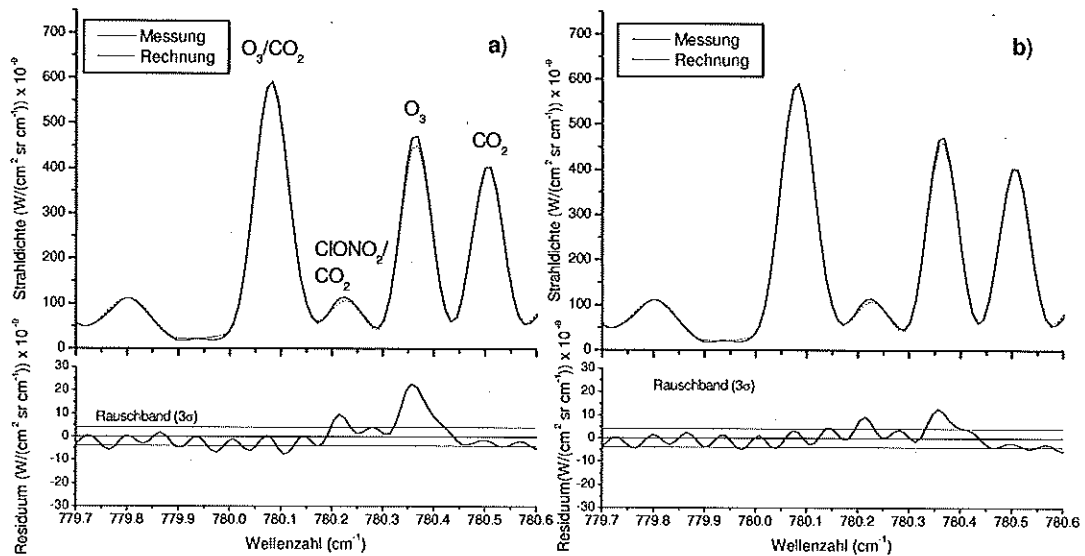


Abbildung 6.5: Gemessenes Spektrum (durchgezogen), angepaßtes synthetisches Spektrum (gestrichelt) und das Residuum für ClONO<sub>2</sub> für den Flug am 30. April 1999 für die Tangentenhöhe 34.9 km. Für die Rechnungen wurden, die von a) Ballard et al. [1988] bzw. b) Birk und Wagner [2000] bestimmten spektroskopischen Daten verwendet.

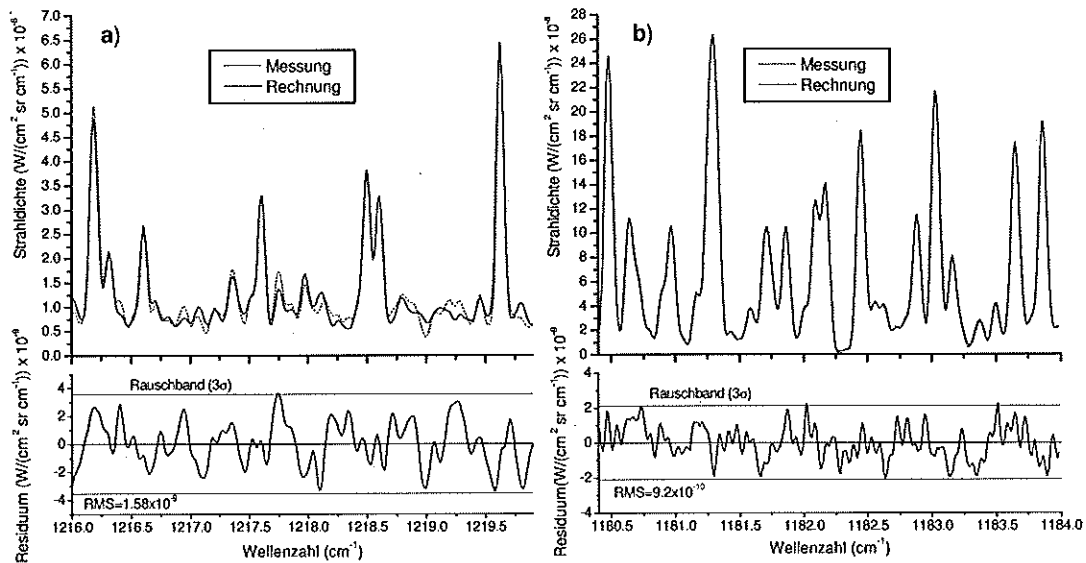


Abbildung 6.6: Gemessenes Spektrum (durchgezogen), angepaßtes synthetisches Spektrum (gestrichelt) und das Residuum für a)  $CH_4$  (Flug am 27. Januar 1999,  $z_{min} = 28.3$  km) und b)  $N_2O$  (Flug am 30. April 1999,  $z_{min} = 28.9$  km).

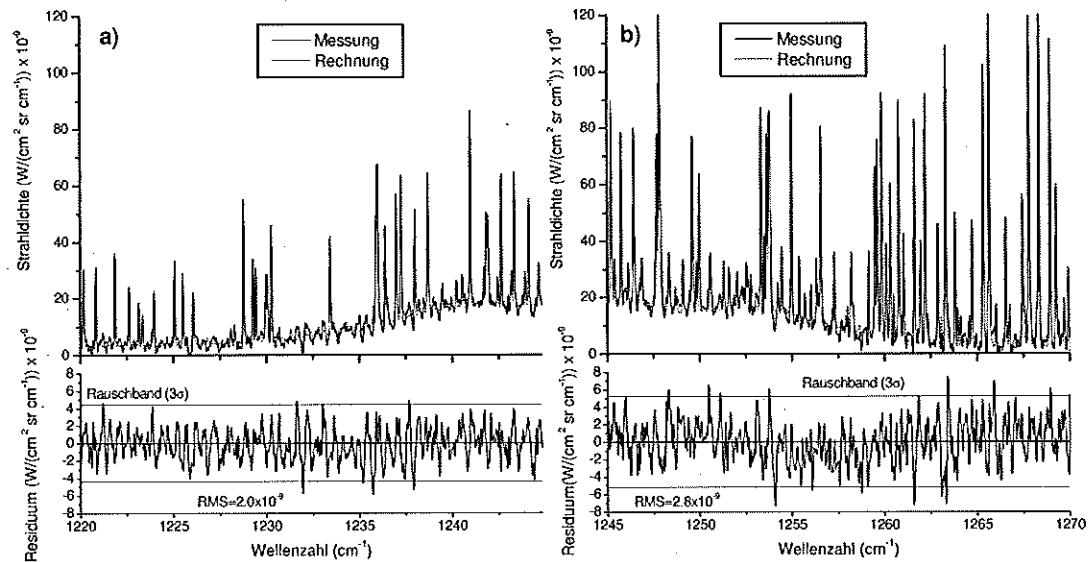


Abbildung 6.7: Gemessenes Spektrum (durchgezogen), angepaßtes synthetisches Spektrum (gestrichelt) und das Residuum für die zwei zur Auswertung von  $N_2O_5$  verwendeten Spektralintervalle für den Flug am 27. Januar 1999 (Tangentenhöhe 28.3 km).

cher in Abbildung 6.3 dargestellt ist. Die apodisierte Auflösung weist Werte von  $7.17 \cdot 10^{-2} cm^{-1}$  bzw.  $7.04 \cdot 10^{-2} cm^{-1}$  für den Flug im Januar bzw. April 1999 auf. Im

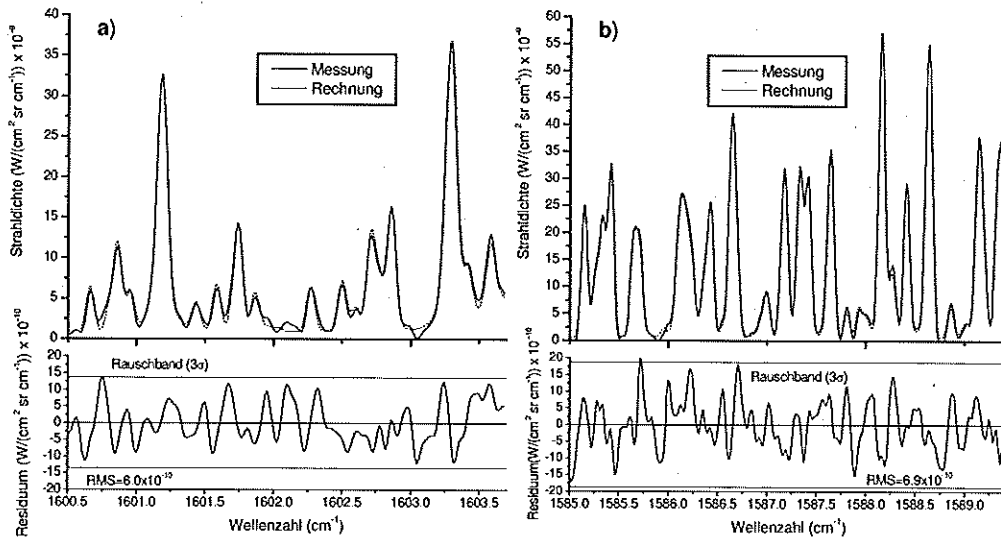


Abbildung 6.8: Gemessenes Spektrum (durchgezogen), angepaßtes synthetisches Spektrum (gestrichelt) und das Residuum für a)  $H_2O$  (Flug am 27. Januar 1999,  $z_{min} = 28.3$  km) und b)  $NO_2$  (Flug am 30. April 1999,  $z_{min} = 33.4$  km).

Bereich des dritten Kanals liegen die stärksten Linien von Wasserdampf im mittleren Infrarot. Sie gehören vornehmlich zur  $\nu_2$ -Bande mit dem Zentrum bei  $1595 \text{ cm}^{-1}$ . Wasserdampf wurde in vier *Microwindows* zwischen  $1589$  und  $1611 \text{ cm}^{-1}$  ausgewertet. Da diese Linien unterhalb von  $20$  km in Sättigung laufen, wurden für die Auswertung der tieferen Tangentenhöhen die schwächeren Linien der  $\nu_2$ -Bande zwischen  $1210$  und  $1245 \text{ cm}^{-1}$  und  $808$  bis  $825 \text{ cm}^{-1}$  in den Kanälen 2 und 1 verwendet [Stowasser et al., 1999].

Eine sehr große Anzahl der Linien in diesem Kanal geht auf den P- und Q-Zweig der  $\nu_3$ -Bande von  $NO_2$  zurück. Das Zentrum dieser Bande liegt bei  $1615 \text{ cm}^{-1}$ . Am rechten Rand des Kanals treten auch vermehrt  $N_2O$ -Linien der  $(\nu_1 + \nu_2)$ -Bande mit Zentrum bei  $1880 \text{ cm}^{-1}$  auf. Die Auswertung von  $NO_2$  erfolgte in sieben *Microwindows* innerhalb der  $\nu_3$ -Bande im Bereich zwischen  $1585$  und  $1615 \text{ cm}^{-1}$ . Als Beispiel für die in Kanal 3 erzielten Fitergebnisse sind in Abbildung 6.8 die Resultate für ein Wasserdampf- und ein  $NO_2$ -Auswertefenster gegeben.

## 6.4 Fehlerbetrachtung

Um die Qualität der gewonnenen Ergebnisse beurteilen zu können, wurde für die Auswertung eine ausführliche Fehlerabschätzung durchgeführt. Dies geschah mit Hilfe eines Fehlerrechnungsprogramms, dessen Formalismus sich schon bei der Auswertung von anderen MIPAS-B-Daten bewährt hat [von Clarmann et al., 1997]. Grundsätzlich erhält man mit dieser Methode linear approximierten Fehlerbalken, d. h. man bildet Unsicherheiten in der Strahlendichte linear auf einen Parametervektor  $x$  ab. Die gesamte Varianz

Tabelle 6.2: Rauschen der koaddierten Spektren, gemessen am 27. Januar 1999 und 1- $\sigma$  Fehler der Temperatur (T) und der Höhenzuordnung der Tangentenhöhen (LOS). Die Grenzen der Rauschbeiträge beziehen sich auf alle in dem jeweiligen Kanal verwendeten Auswertefenster.

$z_{\text{tan}}$ (km)	NESR (nW/(cm <sup>2</sup> sr cm <sup>-1</sup> ))			T (K)	LOS (m)
	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 3		
31.44	1.52 - 2.68	1.25 - 2.46	0.49 - 0.56	0.8	26
28.30	1.10 - 1.33	0.98 - 1.82	0.40 - 0.45	1.0	29
25.24	1.58 - 2.01	1.13 - 2.29	0.48 - 0.53	0.9	32
22.18	1.71 - 2.26	1.33 - 2.16	0.46 - 0.55	0.9	35
19.36	1.96 - 2.76	1.52 - 2.91	0.69 - 0.76	0.8	37
16.28	2.43 - 2.63	1.50 - 3.65	0.62 - 0.69	0.8	40
12.84	2.11 - 2.61	2.40 - 2.42	0.75 - 0.82	0.9	43
10.08	2.15 - 2.31	1.60 - 3.33	0.66 - 0.77	0.9	46

jedes einzelnen ausgewerteten Spurengases setzt sich aus den Varianzen aufgrund des spektralen Rauschens  $\sigma_{\text{noise}}^2$ , Unsicherheiten in den spektroskopischen Daten  $\sigma_{\text{spek}}^2$  und weiteren systematischen Fehlern  $\sigma_{\text{sys}}^2$  zusammen:

$$\sigma^2 = \sum_j \sigma_j^2 = \sigma_{\text{noise}}^2 + \sigma_{\text{spek}}^2 + \sigma_{\text{sys}}^2. \quad (6.6)$$

Zur Durchführung der Fehlerrechnung wird die Kovarianzmatrix  $\mathbf{S}_x$  des Retrievals, die in der Hauptdiagonalen  $S_x(i, i)$ , ( $i = 1, \dots, n$ ) die Werte  $\sigma_{\text{noise}}^2$  der  $i$ -ten ausgewerteten Größe enthält, benützt. Diese charakterisiert den Fehler im Parametervektor  $\mathbf{x}$ , der durch das Rauschen in den gemessenen Spektren hervorgerufen wird. Unter der Voraussetzung, daß das Rauschen lokal mit der Wellenzahl konstant ist, wird  $\mathbf{S}_x$  in diesem Programm auf folgende Weise berechnet:

$$\mathbf{S}_x = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{S}_y \mathbf{A} (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \quad (6.7)$$

Hierbei stellt  $\mathbf{A}$  die Jakobi-Matrix (vgl. Kapitel 6.2) dar. Die aufwendige Berechnungsmethode wurde gewählt, um die Inversion der möglicherweise singulären Kovarianzmatrix  $\mathbf{S}_y$  der Messung zu vermeiden. Die Matrix  $\mathbf{S}_y$  ergibt sich aus allen Einzelspektren, die in der jeweiligen Höhe zur Mittelung herangezogen wurden und enthält in der Hauptdiagonalen die quadrierte NESR der Messung. Diese ist für beide ausgewerteten Nachtsequenzen der Flüge am 27. Januar und 30. April 1999 für die verwendeten Kanäle und Höhen in Tabelle 6.2 und Tabelle 6.3 zusammengefaßt. Die Zunahme der NESR mit abnehmender Tangentenhöhe ist im wesentlichen dadurch bestimmt, daß hier für die Mittelung weniger Spektren zum Koaddieren zur Verfügung standen. Zur Bestimmung der systematischen Fehler  $\sigma_{\text{sys},n,i}$  variiert man die betrachteten Inputpa-

Tabelle 6.3: Rauschen der koaddierten Spektren, gemessen am 30. April 1999 und  $1\text{-}\sigma$  Fehler der Temperatur (T) und der Höhenzuordnung der Tangentenhöhen (LOS). Aufgeführt wurde nur jede dritte Tangentenhöhe. Die Grenzen der Rauschbeiträge beziehen sich auf alle in dem jeweiligen Kanal verwendeten Auswertefenster.

$z_{\text{tan}}$ (km)	NESR ( $\text{nW}/(\text{cm}^2 \text{sr cm}^{-1})$ )			T (K)	LOS (m)
	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 3		
38.11	1.11 - 1.77	0.45 - 1.02	0.44 - 0.49	0.8	26
33.44	1.29 - 1.93	0.54 - 1.27	0.57 - 0.63	0.9	30
28.86	1.25 - 1.60	0.61 - 1.37	0.63 - 0.72	0.9	34
23.99	1.82 - 2.64	0.75 - 1.73	0.87 - 0.99	0.9	38
19.01	2.00 - 2.57	1.04 - 2.48	1.39 - 1.61	0.9	42
13.35	1.98 - 2.24	0.91 - 2.11	1.20 - 1.26	0.9	47

parameter  $n$  und erhält über die Beziehung

$$\begin{pmatrix} \sigma_{n,1} \\ \sigma_{n,2} \\ \vdots \\ \sigma_{n,I} \end{pmatrix} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T (\mathbf{Y}_{\Delta n} - \mathbf{Y}_0) \quad (6.8)$$

die gesuchten Fehler der Retrievalparameter  $i$ . Dabei stellt  $\mathbf{Y}_0$  das gerechnete *Best-fit*-Spektrum und  $\mathbf{Y}_{\Delta n}$  das Spektrum mit den entsprechend variierten Inputparametern dar.

In die Fehlerrechnung gehen Fehler in der Bestimmung der Temperatur in der Tangentenhöhe ( $\sigma_T$ ), Ungenauigkeiten in der Tangenten- und Beobachterhöhenbestimmung ( $\sigma_{LOS}$ ) und Fehler durch Beiträge von Gasen, die während der Auswertung konstant gehalten wurden, aber in den betrachteten Auswertefenstern signifikante Signaturen aufweisen, ein. Weiter wurde die *Onion-Peeling*-Fehlerfortpflanzung ( $\sigma_{OP}$ ) durch die Variation des Volumenmischungsverhältnisses in der Schicht oberhalb der nächsthöheren Tangentenhöhe mitberücksichtigt. In die Fehlerabschätzung der Temperatur geht ein Skalierungsfehler von 2% und Ungenauigkeiten im verwendeten  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Stratosphäre von 5% ein<sup>c</sup>. Die Bestimmung der Sichtlinie wurde von Maucher (private Mitteilung, 2000) nach der in Maucher [1999] beschriebenen Methode vorgenommen. Die Fehler dieser beiden Größen sind ebenfalls in Tabelle 6.2 und 6.3 angegeben. Die relativen Fehler aufgrund von Ungenauigkeiten in den spektroskopischen Daten beruhen auf Fehlern in der Linienintensität. In Anbetracht der Auflösung des MIPAS-B-Gerätes wurden Fehler in der Halbwertsbreite nicht mitberücksichtigt. Die Angaben über die Fehler der spektroskopischen Daten wurden der HITRAN96-Datenbank bzw. einer Studie von Flaud [1992] und Birk und Wagner [2000] entnommen. Diese  $1\text{-}\sigma$ -Fehler betragen 5% für  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{ClONO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$ , 8% für  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , 10%

<sup>c</sup>Diese sehr konservative Fehlerabschätzung wurde aus Konsistenz zu früheren Messungen verwendet.

für  $\text{NO}_2$ , und 20% für  $\text{HO}_2\text{NO}_2$ . Die resultierenden Fehler für alle abgeleiteten Spurengase finden sich zusammen mit den Ergebnissen in tabellarischer Form im Anhang A. Bei der Angabe der Fehlerbalken der Volumenmischungsverhältnisse an den Tangentenhöhen muß beachtet werden, daß die Höhenauflösung durch die Höhendifferenz zweier Tangentenhöhen begrenzt wird und zwischen diesen keine Profilform aufgelöst wird. Damit erhält man zunächst Informationen über die Säulendichten der Schichten und damit auch Fehlerbalken, die sich auf diese Säulendichten beziehen. Durch die Zwangsbedingung eines glatten Profilverlaufs zwischen zwei Tangentenpunkten erhält man schließlich Volumenmischungsverhältnisse an den Tangentenhöhen. Die berechneten Fehlerbalken berücksichtigen daher keine Unsicherheiten in der gewählten Profilform zwischen diesen zwei Höhen, sondern beziehen sich auf die Teilsäulengehalte zwischen je zwei benachbarten Tangentenhöhen.

# Kapitel 7

## Ergebnisse I: Dynamische Prozesse in der Stratosphäre

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse, welche die dynamischen Aspekte des Winters 1998/99 und des Frühlings 1999 betreffen, diskutiert. Zunächst wird die meteorologische Situation beginnend im November 1998 bis zum April 1999 ausführlich dargestellt. Anhand von langlebigen Spurengasen und der potentiellen Vorticity werden die vermessenen Luftmassen charakterisiert. Im Anschluß daran wird auf die Auflösung des Polarwirbels und Filamentstrukturen in mittleren Breiten eingegangen. Schließlich dienen Tracer-Korrelationen dazu, Mischungsprozesse durch den Wirbelrand hinweg aufzuzeigen und die Luftmassen auf mögliche Denitrifizierungssignale zu untersuchen.

### 7.1 Charakterisierung des Winters 1998/99 und Frühlings 1999

Der Winter 1998/99 war dynamisch sehr aktiv und wies einen gestörten, schwach ausgeprägten Polarwirbel auf [Manney *et al.*, 1999]. In Abbildung 7.1 werden die Minimumtemperaturen auf der 30 hPa Fläche mit den 20 vorangegangenen Jahren verglichen, als Datenbasis dienen die Aufzeichnungen des National Center for Environmental Prediction (NCEP). Nach dem Ausbilden des Polarwirbels wurden im November 1998 sehr schnell tiefe Temperaturen erreicht, die zwischen Mitte November und Anfang Dezember unter der Existenztemperatur von PSCs Typ I lagen. Im Dezember folgte eine Stratosphärenenerwärmung, welche die Temperaturen teils auf Rekordwerte in dieser Meßreihe ansteigen ließ und den Wirbel stark schwächte. Erst Ende Januar 1999 fielen die Temperaturen wieder unter die durchschnittlichen Temperaturen der Jahre 1978-1999 und verblieben recht kalt bis zu einer zweiten Stratosphärenenerwärmung Ende Februar. Bemerkenswert ist, daß die erste Stratosphärenenerwärmung die zweitfrüheste seit Beginn der Aufzeichnungen war. Die Temperaturen waren somit nicht niedrig genug, um PSC des Typs 1 oder sogar des Typs 2 über einen längeren Zeitraum hinweg zu bilden. Allerdings blieben sie Anfang Dezember nur knapp oberhalb der Schwelle,



## 7.1. CHARAKTERISIERUNG DES WINTERS 1998/99 UND FRÜHLINGS 1999 59

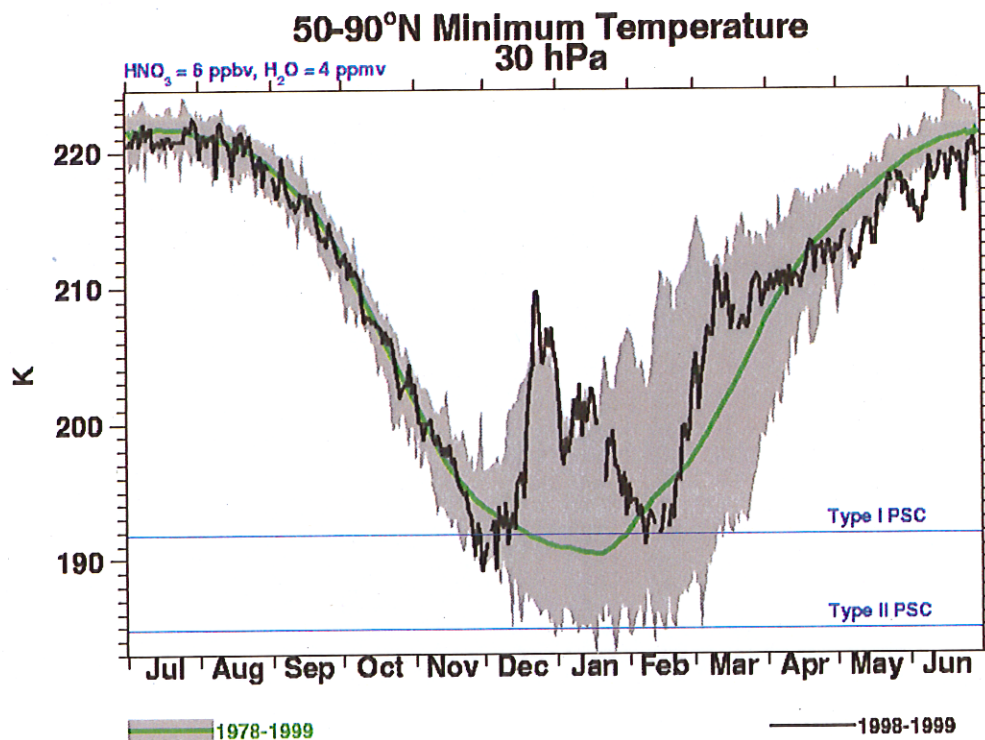


Abbildung 7.1: Verlauf der Minimumtemperaturen nördlich 50°N auf der 30 hPa Fläche [NASA - Goddard Space Flight Center, 2002b].

die für Bildung von NAT notwendig ist.

Die MIPAS-B-Messung fand zu Beginn der zweiten kalten Phase Ende Januar statt, nachdem sich der Polarwirbel wieder verstärkt hatte. Einige charakteristische Zeitpunkte der Wirbelentwicklung werden anhand der Verteilung der PV auf der isentropen Fläche 600 K in Abbildung 7.6a-f gezeigt. Die für diese Darstellung zugrundeliegenden hochaufgelösten Konturadvektionsberechnungen wurden von *Flentje et al.* [2000a,b] durchgeführt. Die Methode der Konturadvektion beruht auf einem quasi-geostrophem Modell, in dem die Erhaltungsgröße PV zeitlich konstant bleibt und im Modellbereich in von Konturen umschlossene Gebiete konstanter PV eingeteilt wird. Sie wurde von *Dritschel* [1989] entwickelt und von *Norton* [1994] sowie *Waugh und Plumb* [1994] erstmals in Zusammenhang mit dynamischen Prozessen in der Atmosphäre eingesetzt. Die Methode basiert auf der Advektion eines passiven Tracers unter der Benutzung von analysierten Windfeldern (in diesem Fall des ECMWF). Es zeigte sich, daß zwar die atmosphärische Bewegung auf großen Skalen das Stromfeld bestimmt, es jedoch mit der Konturadvektion möglich ist, kleinskalige Ereignisse mit Hilfe eines grob aufgelösten Windfeldes zu reproduzieren. Mit dieser Technik wurde die Untersuchung des Transports eines Tracers mit einer zuvor nicht erreichten Auflösung möglich [Waugh und Plumb, 1994].

Um die Messungen der FALCON und des MIPAS-Ballonexperimentes besser koor-

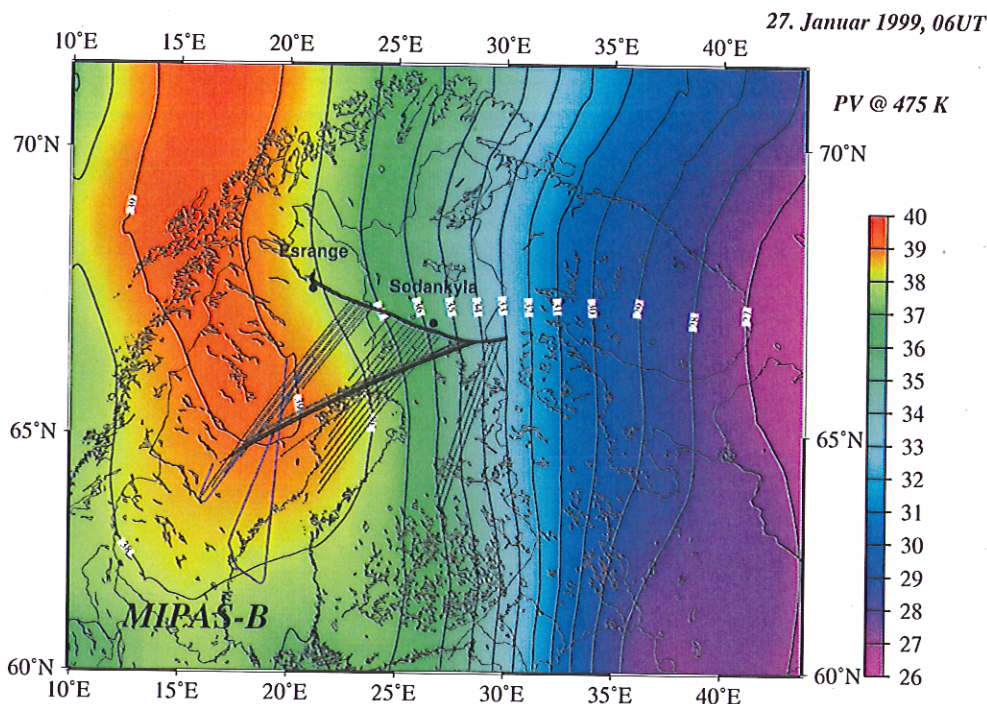


Abbildung 7.2: Trajektorie des MIPAS-Ballonexperimentes (schwarze durchgezogene Linie) und Flugbahn des Forschungsflugzeuges FALCON (blaue durchgezogene Linie). Ebenfalls sind die Sichtlinien des MIPAS-Instrumentes eingezeichnet (gestrichelte Linien, die an den Tangentenpunkten enden). Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden aus der ersten Limbsequenz abgeleitet.

dinieren zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein graphisches Tool entwickelt, mit dessen Hilfe die Trajektorien und Sehstrahlen des Balloninstrumentes sowie die Flugstrecke der FALCON wahlweise über die Temperatur oder potentielle Vorticity gelegt werden kann. Dadurch konnte, wie in Abbildung 7.2 dargestellt, eine exzellente räumliche Übereinstimmung der ersten Limbsequenz des Balloninstrumentes und der FALCON erzielt werden. Die Messung fand in einer schlauchförmigen Ausbuchtung des Polarwirbels statt, die recht rasch über Nordskandinavien hinwegzog. Die Blickrichtung des Meßgerätes wurde so ausgewählt, daß es in Richtung der höchsten PV-Werte schaute. In dieser Arbeit wurde die erste Limbsequenz ausgewertet, die unter Nachtbedingungen aufgenommen wurde. Diese umfaßt 8 Tangentenhöhen, die sich in einem 3 km Abstand von 10.1 bis 31.4 km Höhe erstrecken.

Zur Charakterisierung der Ergebnisse sollte zunächst untersucht werden, ob die Messung innerhalb oder außerhalb des Polarwirbels stattgefunden hat. Der Polarwirbel, und insbesondere dessen Rand, wird in der Literatur durch verschiedene Meßgrößen bestimmt. Zum Beispiel wurden von *Manney et al.* [1994] Konzentrationsprofile von atmosphärischen Tracern (z.B.  $N_2O$ ,  $CH_4$ ) nahe des Wirbelrandes und von *Dameris et al.* [1995] Aerosol-Konzentrationen verwendet. Im allgemeinen wird der Begriff Wirbel-

## 7.1. CHARAKTERISIERUNG DES WINTERS 1998/99 UND FRÜHLINGS 1999/01

Tabelle 7.1: PV Werte des Wirbelrandes abgeleitet mit Hilfe der Methode des steilsten Gradienten der PV. Weiter sind die PV Werte an den Tangentenhöhen des Fluges am 27. Januar 1999 angegeben.

Fläche K	Januar 1999		Februar 1997
	Tangentenhöhe PVU	Wirbelrand PVU	Wirbelrand PVU
675	202	169	200
625	137	108	-
550	86	63	90
475	39	29	42
435	25	19	-
400	14	13	16

$$1 \text{ PVU} = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

rand eher im Sinne einer Übergangszone zwischen Luftmassen innerhalb und außerhalb des Polarwirbels gebraucht. Aus den bisherigen Arbeiten wird ersichtlich, daß sich der Wirbelrand nicht durch einen einzelnen Wert der oben aufgeführten Größen definieren läßt. Vielmehr variieren die Definitionen beträchtlich zwischen den Hemisphären, mit der Höhe und von Jahr zu Jahr.

In der vorliegenden Arbeit wird der Wirbelrand durch den maximalen Gradienten der PV definiert [Nash *et al.*, 1996]. Die berechneten PV Werte für den Wirbelrand, verglichen mit Werten aus dem Winter 1996/97 [Kondo *et al.*, 1999], der einen gut ausgeprägten und kalten Polarwirbel aufwies, sind in Tabelle 7.1 angegeben. Die im Winter 1998/99 vergleichsweise niedrigen PV-Werte des Wirbelrandes bestätigen das Bild eines schwach ausgeprägten Polarwirbels. In Abbildung 7.3 sind für vier verschiedene Höhen die Form und Ausdehnung des Wirbels aufgezeigt. Zwar weist der Polarwirbel in größeren Höhen eine kleinere Ausdehnung auf, ist hier aber deutlich kompakter als in tieferen Höhen, in welchen er in der Fläche zunimmt und inhomogener wird. Diese Flächenverteilung in Abhängigkeit von der Höhe war den ganzen Winter gegeben, wie man in Abbildung 7.4 erkennen kann. Die Fläche des Polarwirbels erreichte über den Winter in einer Höhe zwischen 15 und 17 km Höhe mit ca. 50 Millionen km<sup>2</sup> ihr Maximum.

Obwohl die Verteilung der PV auf isentropen Flächen auf einen in größeren Höhen kompakteren Polarwirbel hinweist, erkennt man in den Profilen der beiden langlebigen Spurengase CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O oberhalb von 20 km eher Luftmassen mit Charakter des Wirbelrandes oder durch Mischungseffekte beeinflusste Luftmassen (siehe Abbildung 7.5)<sup>a</sup>. Hingegen zeigen die Profile unterhalb von 20 km das typische starke Absinken innerhalb des Wirbels. Zum Vergleich ist noch ein N<sub>2</sub>O-Profil, welches von MIPAS-B

<sup>a</sup>Auf die Mischungsprozesse wird im Rahmen der Tracer-Korrelationen im Kapitel 7.3 noch näher eingegangen.



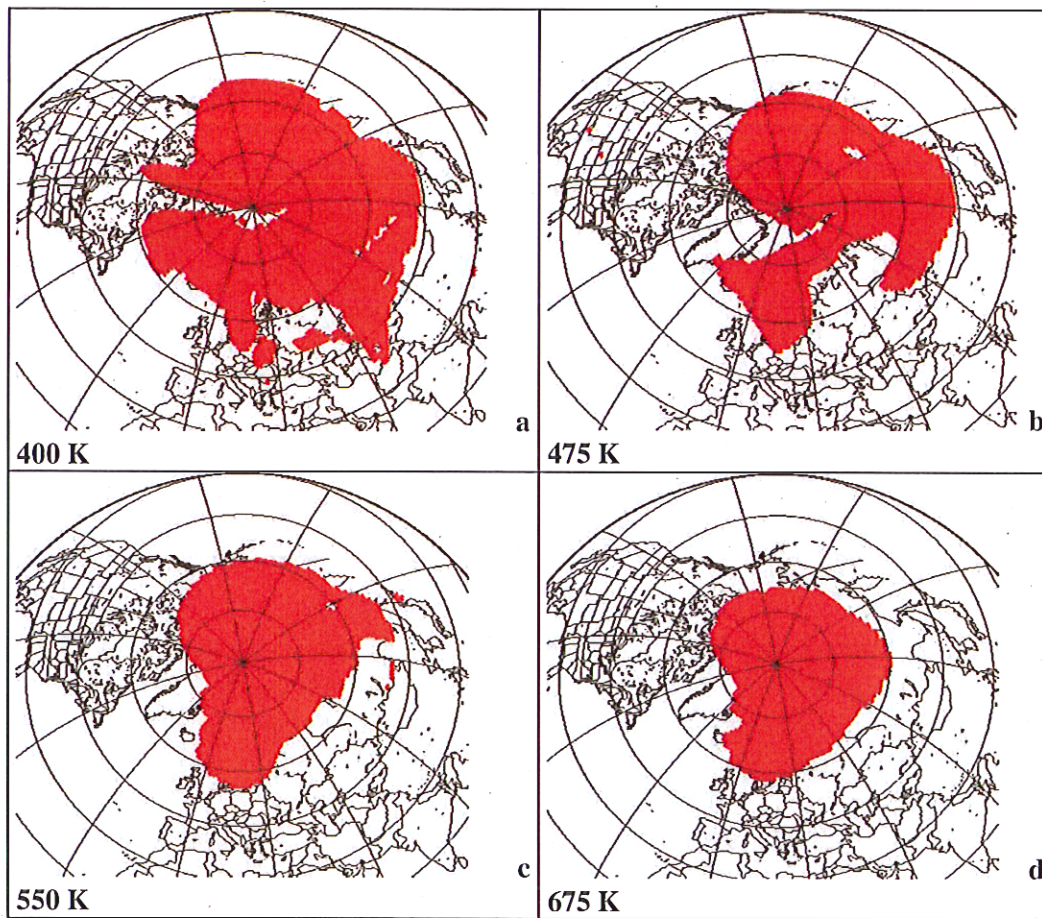


Abbildung 7.3: Form und Ausdehnung des Polarwirbels am 27. Januar 1999 unter Anwendung der Definition des steilsten Gradienten für die isentropen Flächen 400, 475, 550 und 675K.

am 11. Februar 1995 innerhalb des Polarwirbels gemessen wurde, aufgetragen. Dieses weist oberhalb 50 hPa deutlich geringere  $N_2O$ -Konzentrationen auf. Zudem wurde das MIPAS-Profil mit einem *in-situ* gemessenen Profil verglichen [Müller *et al.*, 2000], das eine Woche später ebenfalls von Kiruna aus erzielt wurde. Hier fällt ebenso die zweigeteilte Charakteristik der Luftmassen ins Auge, auch wenn meßbedingt die *in-situ*-Messung mehr Strukturen zeigt.

Um die Höhenprofile der Tracer genauer zu untersuchen, wurden 10-Tage Rückwärtstrajektorien der gemessenen Luftmassen berechnet und die PV-Werte mit denen des Wirbelrandes in Tabelle 7.1 verglichen, um zwischen Luftmassen innerhalb und außerhalb des Polarwirbels zu unterscheiden. Diese Analyse zeigt, daß für alle betrachteten isentropen Flächen die gemessenen Luftmassen innerhalb des Polarwirbels verblieben. Für die untersten Flächen (350 K und 380 K) lagen die PV Werte dabei nahe, oberhalb deutlich über den Grenzwerten. Aus diesen Betrachtungen folgt, daß das beobachtete

## 7.1. CHARAKTERISIERUNG DES WINTERS 1998/99 UND FRÜHLINGS 1999 63

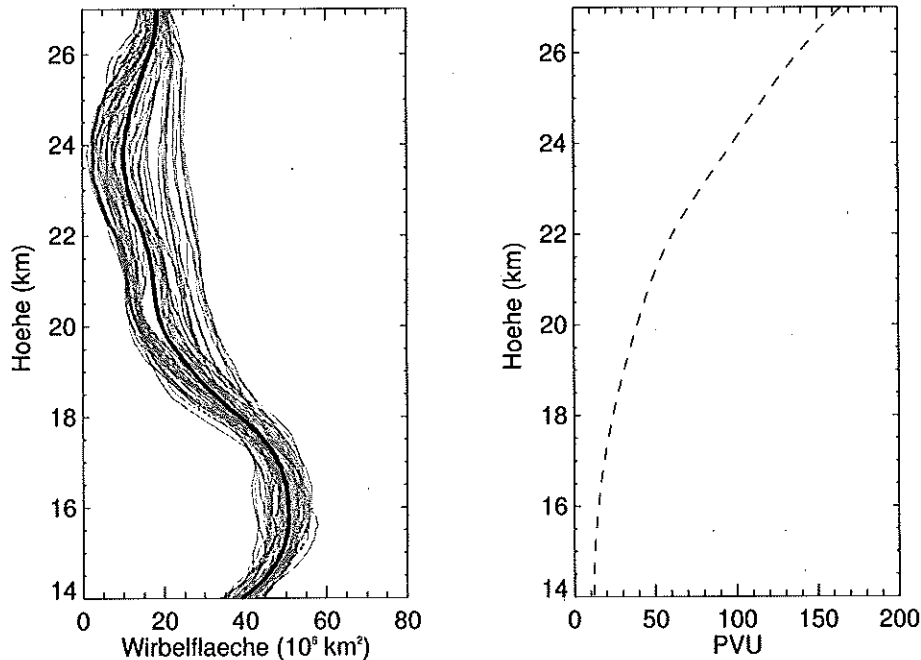


Abbildung 7.4: a) Wirbelfläche für jeden Tag zwischen 1. Dezember 1998 und 27. Januar 1999 (gestrichelte Linien) sowie gemittelt (durchgezogene Linie) in Abhängigkeit der Höhe bei Zugrundelegen der Definition des steilsten Gradienten der PV zur Wirbelrandbestimmung. b) Schwellenwerte (PV) zur Bestimmung des Wirbelrandes als Funktion der Höhe. Zum Polarwirbel werden Gebiete mit PV-Werten gezählt, die größer als der Schwellenwert sind.

Mischsignal früher im Winter erzeugt worden ist, wahrscheinlich in der Zeit der starken Stratosphärenenerwärmung Ende Dezember.

Um zu untersuchen, wie gut die Tracerstrukturen von den Modellen reproduziert werden, sind in Abbildung 7.5 auch die  $\text{N}_2\text{O}$ -Profile des SLIMCAT- und des KASIMA-Modells eingetragen. Die Ergebnisse des SLIMCAT-Modells zeigen ein stärkeres Absinken über den gesamten Höhenbereich. KASIMA weist oberhalb von 23 km ebenfalls deutlich zu niedrige  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnisse auf. Darunter unterschätzt dieses Modell das Absinken in diesem Winter. Beide Modelle sind somit nicht in der Lage, die dynamisch bedingten Tracerstrukturen in dem gestörten Polarwirbel zu modellieren.

Die weitere meteorologische Entwicklung des Winters 1998/99 und der Übergang zu einem sommerlichen Strömungsmuster ist in den Abbildungen 7.6g-l gut zu erkennen. Nachdem sich der Wirbel nach dem MIPAS-B-Flug Ende Januar weiter abkühlte und Anfang Februar nochmals tiefe Temperaturen die Bildung von PSCs Typ I ermöglichten, initiierte Mitte Februar eine zweite Stratosphärenenerwärmung den Übergang zur Sommerzirkulation. Dabei verlagerten sich die Gebiete kalter Temperaturen weg vom Pol hin zu den mittleren Breiten und die Temperaturgradienten zwischen  $60^\circ\text{N}$  und dem

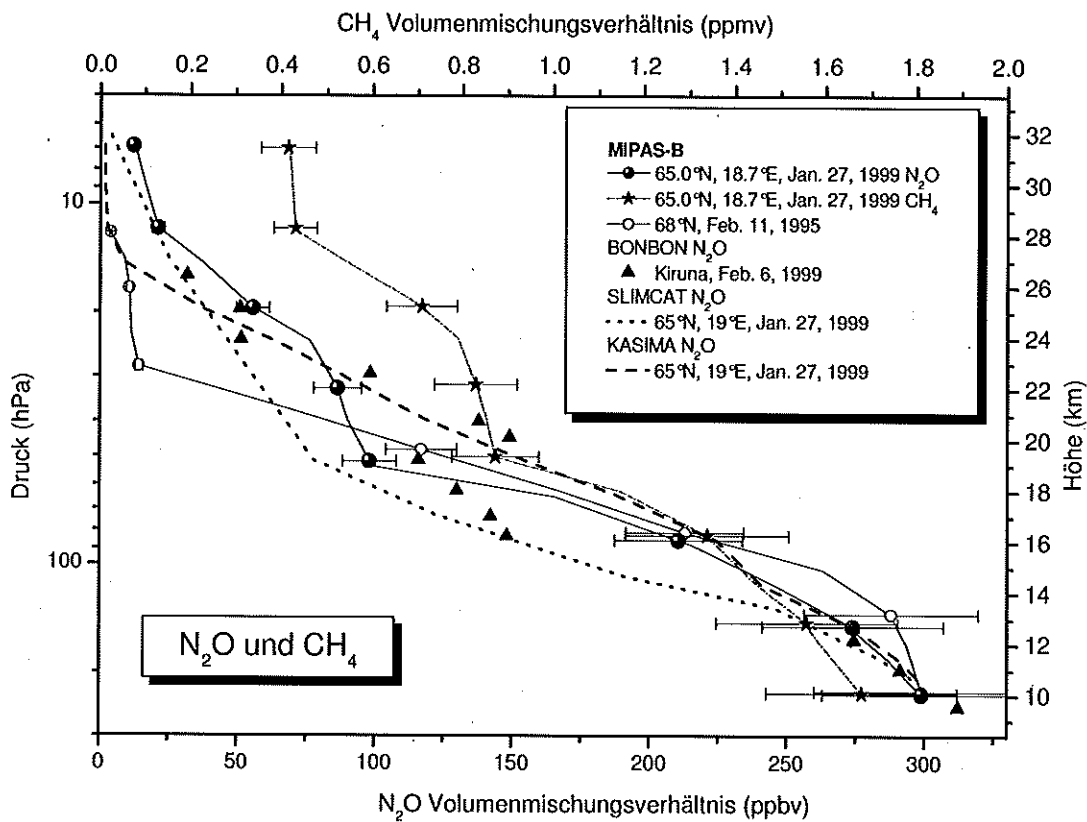


Abbildung 7.5: Volumenmischungsverhältnisse von  $\text{N}_2\text{O}$  gemessen mit MIPAS-B (durchgezogene Linien mit Symbolen) und modelliert mit KASIMA (gestrichelte Linie) und SLIMCAT (gepunktete Linie). Eine *in-situ* Beobachtung 9 Tage nach dem MIPAS-Flug zeigt ähnliche Charakteristika der Luftmassen [Müller *et al.*, 2000]. Zum Vergleich ist ein MIPAS- $\text{N}_2\text{O}$ -Profil, das innerhalb des Polarwirbels im Februar 1995 gemessen wurde [Oelhaf *et al.*, 2000], aufgetragen. Das am 27. Januar 1999 gemessene  $\text{CH}_4$ -Profil bestätigt den Profilverlauf des  $\text{N}_2\text{O}$ -Profils.

Nordpol kehrten sich um. Anfang März wurde der Polarwirbel von der sich sehr rasch verstärkenden Aleutenantizyklone in zwei Teile getrennt. Die verbleibenden zwei Restwirbel lagen sich an den Seiten des Hochdruckgebietes gegenüber und zeigten stark unterschiedliche Auflösungsstendenzen. Während sich die Wirbelreste über Sibirien rasch innerhalb von zwei Wochen auflösten, blieb der zweite Teil für mehrere Wochen über dem Nordatlantik relativ stabil. Diese Entwicklung ist in Abbildung 7.6h-j sehr gut zu sehen. Anfang April löste sich auch dieser markante Restwirbel auf. Danach verteilten sich die Überreste der polaren Luftmassen über einen Großteil der Nordhemisphäre und Filamente zogen bis in subtropische Gebiete. Auch im Meßzeitraum Ende April sind diese deutlich in den Karten zu erkennen. Die Meßgeometrie mit der Ballontrajektorie und der Flugbahn der FALCON für den Flug am 30. April 1999 ist in Abbildung 7.7 dargestellt. Die PV-Verteilung ist auf der 475K Fläche sehr inhomogen. Insgesamt wur-



## 7.1. CHARAKTERISIERUNG DES WINTERS 1998/99 UND FRÜHLINGS 1999/00

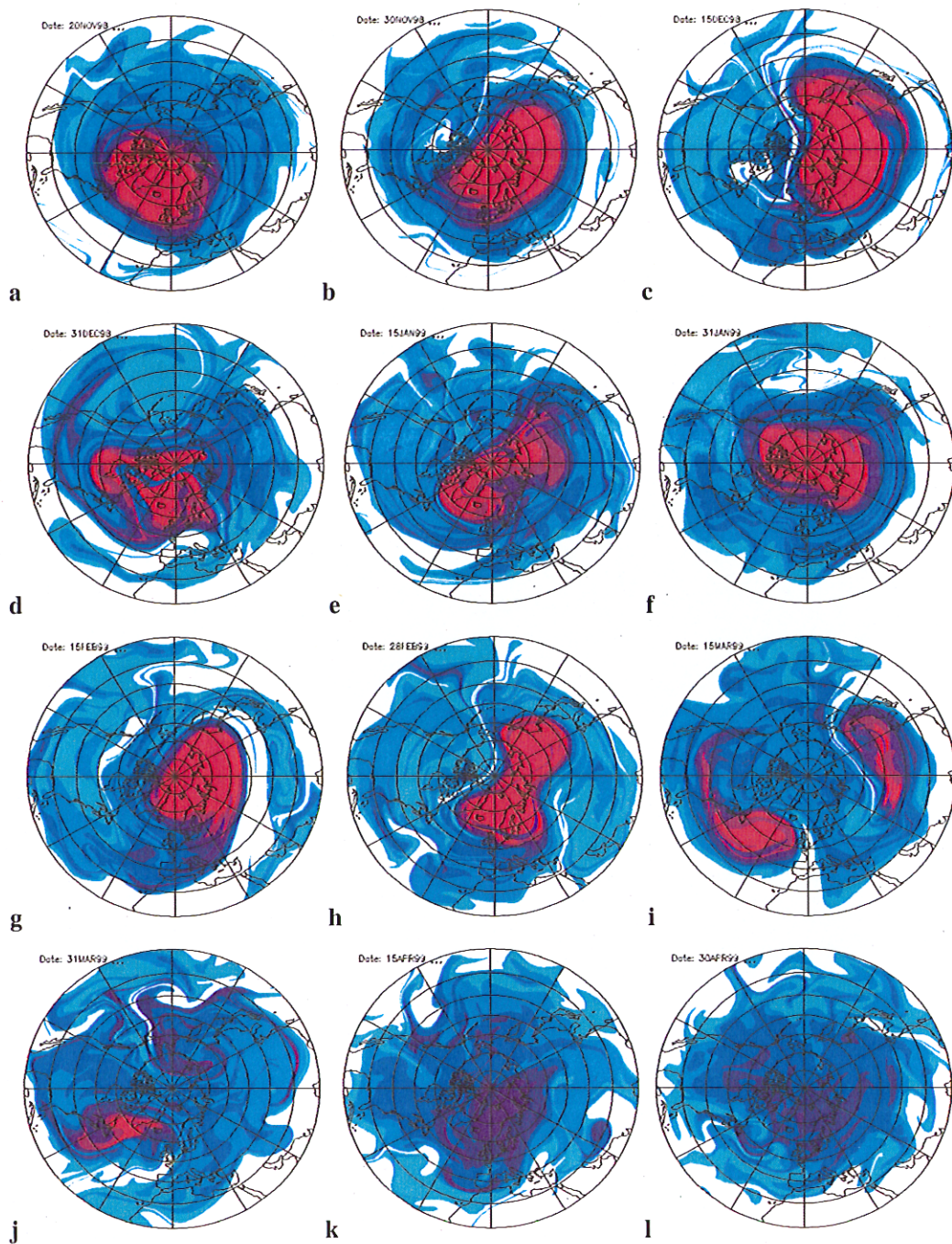


Abbildung 7.6: Konturadvektionsberechnungen der potentiellen *Vorticity* auf der 600 K Fläche für den Zeitraum vom 20. November 1998 bis 30. April 1999 [Flentje et al., 2000b]. Dargestellt ist die Nordhemisphäre von 20°N bis zum Nordpol.

den drei Limbsequenzen aufgenommen. Die erste unter Nachtbedingungen, die zweite zum Zeitpunkt des Sonnenaufgangs am Ballon und die dritte unter Tageslichtbedin-

Tabelle 7.2: Geometrien aller drei aufgenommenen Limbsequenzen des MIPAS-B-Fluges am 30. April 1999.

Sequenz	Zeit (UT)	Azimut (°)	Höhenbereich (km)	Zeit relativ zum Sonnenaufgang (min)
1	2:27 - 3:36	170	13.4 - 38.1	-108 bis -59
2	4:10 - 5:11	155	17.6 - 38.0	0 bis +50
3	6:59 - 7:51	185	24.4 - 38.4	+174 bis +208

gungen. In diesem Fall wurde die zweite Meßsequenz mit der Flugstrecke der FALCON koordiniert. Die geometrischen Daten für diesen Flug sind in Tabelle 7.2 zusammengefaßt.

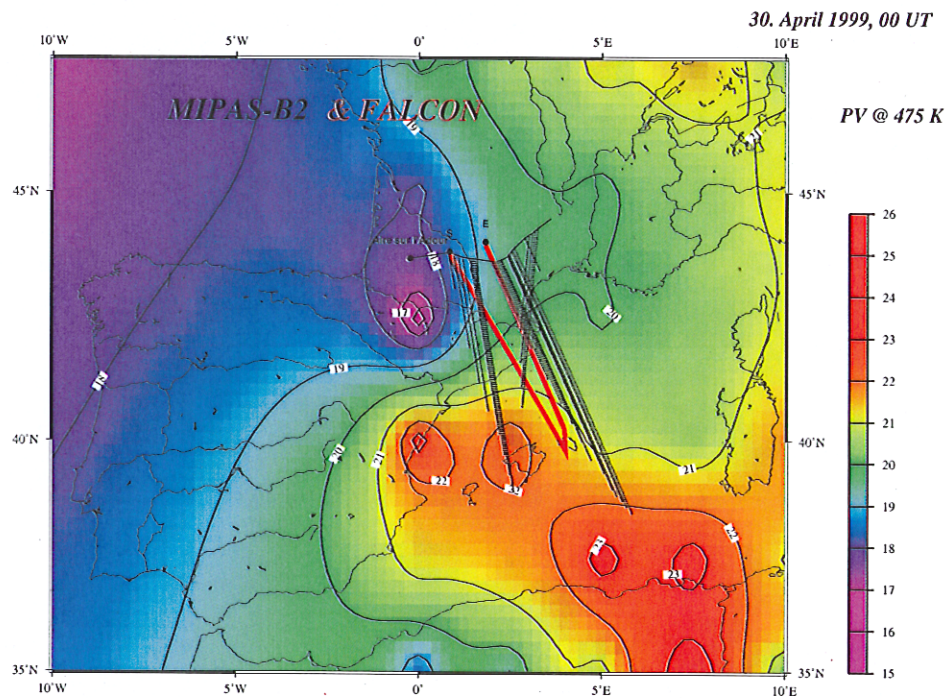


Abbildung 7.7: Trajektorie des MIPAS-Ballonexperimentes (schwarze durchgezogene Linie) und Flugbahn des Forschungsflugzeuges FALCON (rote durchgezogene Linie mit Start- (S) und Endpunkten (E)). Ebenfalls sind die Sichtlinien des MIPAS-Instrumentes eingezeichnet (gestrichelte Linien). Die drei Strahlenbündel kennzeichnen die drei aufgenommenen Limbsequenzen. Die Verteilung der potentiellen Vorticity weist auf der 475 K Fläche (Farbkodierung) viele kleinräumige Strukturen auf.



## 7.2 Wirbelauflösung und Filamente

Trat in einem arktischen Winter eine starke Chloraktivierung auf, findet man in der Regel im Spätwinter extrem hohe ClONO<sub>2</sub>-Säulengehalte und nur einen langsamen Anstieg der HCl-Konzentrationen im Polarwirbel. Wie in Kapitel 3.1.6 ausgeführt wurde, wird das aktive Chlor vorzugsweise durch NO<sub>2</sub>, welches durch die Photolyse von HNO<sub>3</sub> und die Reaktion von HNO<sub>3</sub> mit OH entsteht, gebunden<sup>b</sup>. Dies zeigen z.B. im Winter 1991/92 durchgeführte bodengestützte FTIR-Messungen [Adrian *et al.*, 1994], die durch eine ClONO<sub>2</sub>-Messung von MIPAS-B im März 1992 bestätigt werden [Oelhaf *et al.*, 1994]. Nach dem Aufbrechen des Polarwirbels können die ClONO<sub>2</sub>-reichen Luftmassen in mittlere Breiten gelangen. Tagsüber werden hier durch Photolyse wieder Chlornradikale freigesetzt, die zu einem lokalen Ozonabbau in niederen Breiten beitragen können. Aufgrund dessen werden in diesem Abschnitt Transportprozesse nach dem Auflösen des Polarwirbels untersucht.

Wie in Abschnitt 7.1 gezeigt, hatten sich im Meßzeitraum Ende April die Reste von Luftmassen aus dem Polarwirbel weit bis in subtropische Gebiete der Nordhemisphäre verteilt. In den Profilen der langlebigen Spurengase N<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub>, die in Abbildung 7.8 aufgetragen sind, treten zwei Filamente in den Höhen 19 km und 28 km (entsprechend  $\Theta = 463$  K und  $\Theta = 757$  K) auf. Besonders deutlich werden diese Strukturen im Vergleich zu den Ergebnissen des HALOE-Instrumentes (HALogen Occultation Experiments) [HALOE Webseite, 2002], welche einen ungestörten Profilverlauf zeigen. Die Profile des *in-situ*-Experiments BONBON [Müller *et al.*, 2000] deuten hingegen ebenfalls das obere Filament an. Die beiden Messungen fanden 3 Tage vor bzw. 5 Tage nach der MIPAS-B-Messung statt.

Um die Herkunft der Luftmassen innerhalb dieser Filamente näher zu charakterisieren wurden die Konturadvektionsberechnungen im Zeitraum vor der MIPAS-Messung herangezogen. In der PV-Verteilung in Abbildung 7.9 ist auf der 400 K Isentrope ebenfalls am Meßort ein langgestrecktes Filament zu sehen [Flentje *et al.*, 2000b]. Wie Vergleiche mit Ozonstrukturen gezeigt haben, sind Bereiche mit hoher PV dabei ein guter Indikator für Luftmassen, die aus dem ehemaligen Polarwirbel stammen [Orsolini *et al.*, 1997]. In Abbildung 7.9 ist die Entwicklung der Filamentstrukturen auf der 400 K Fläche im Verlauf der 10 Tage vor dem Meßzeitpunkt dargestellt. Der grüne Kreis kennzeichnet dabei die Bewegung des Filaments, das am 30. April im Bereich der MIPAS-B-Meßgeometrie lag. Die betrachteten Filamente wurden innerhalb von zwei Wochen in mittlere und subtropische Breiten transportiert. Unter dem Einfluß des subtropischen Jets wurden diese schnell in zonaler Richtung gedehnt. Ab dem 24. April entwickelten sich aus dieser, entlang des 40. Breitengrades liegenden, langgestreckten Zone mit hoher PV, kleinere Wirbel. Diese Strukturen zeigten sich relativ stabil und konnten sich sogar wieder in der PV verstärken (vgl. Abbildung 7.9g-i). Allgemein neigen sie dazu, sich zu ordnen und sich größeren Strukturen anzugliedern.

<sup>b</sup>Diese Aussage ist nicht zutreffend für extrem denitrifizierte Luftmassen, wie man sie im antarktischen Polarwinter beobachtet.

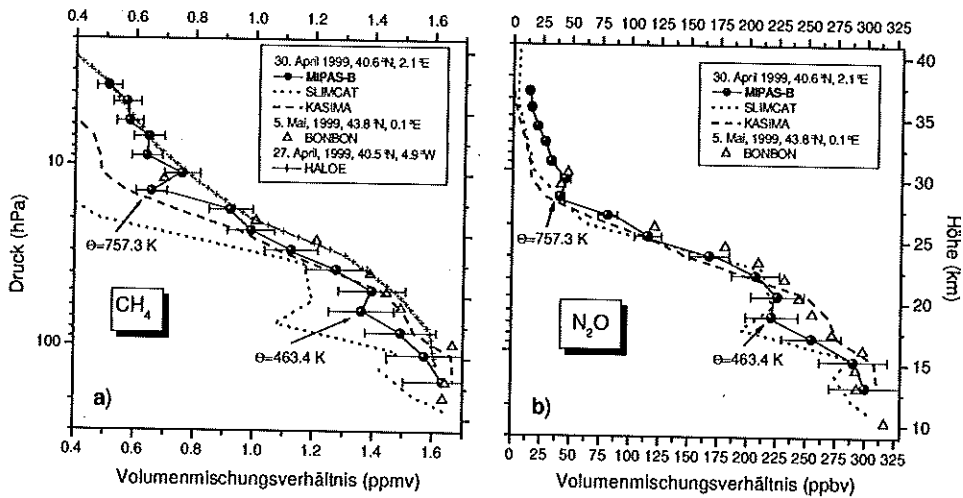


Abbildung 7.8: Höhenprofile der langlebigen Spurengase  $\text{CH}_4$  (a) und  $\text{N}_2\text{O}$  (b) am 30. April 1999 gemessen mit MIPAS-B und modelliert mit den beiden 3D CTMs KASIMA und SLIMCAT. Zum Vergleich wurden Ergebnisse des HALOE-Instrumentes (nur für  $\text{CH}_4$ ) und des *in-situ* Meßgerätes BONBON aufgetragen.

Trotzdem bewerkstelligt das starke Verwirbeln in der sogenannten "surf-zone" der mittleren Breiten [McIntyre und Palmer, 1984] ein weiteres Ausdünnen und über den Prozeß der kleinskaligen turbulenten Diffusion schließlich das Auflösen dieser Strukturen. Die Skalen dieser kleinsten Filamente wurden von Haynes und Anglade [1997] zu 50 m in der Vertikalen und zu 10 km in der Horizontalen bestimmt. Wie das Beispiel in Abbildung 7.9 zeigt, laufen die angesprochenen Prozesse auf einer Zeitskala von einigen Tagen ab und stellen damit einen sehr effektiven Mischungsmechanismus dar.

Es stellt sich nun die Frage, ob diese beobachteten kleinräumigen Strukturen von den 3-D-Modellen reproduziert werden können. Betrachtet man die Ergebnisse des KASIMA-Modells (gestrichelte Linien in Abbildungen 7.8-a und 7.8-b), dann erkennt man, daß ein nahezu ungestörter Profilverlauf der beiden Gase  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  modelliert wird, d.h. die Reste polarer Luftmassen in diesem Modell nicht zu erkennen sind. Hingegen ist SLIMCAT in der Lage zumindest das (stärker ausgeprägte) Filament bei 463 K zu modellieren. Dies überrascht, da KASIMA mit  $2.8^\circ \times 2.8^\circ$  in diesem Modellauf eine bessere horizontale Auflösung als SLIMCAT ( $3.75^\circ \times 3.75^\circ$ ) aufweist. Die Unterschiede müssen mit den unterschiedlichen meteorologischen Daten, die die Modelle antreiben (ECMWF im Falle von KASIMA bzw. UKMO im Falle von SLIMCAT), erklärt werden. Beide Modelle liefern oberhalb von ca. 27 km deutlich zu geringe  $\text{N}_2\text{O}$ - und  $\text{CH}_4$ -Mischungsverhältnisse. Da in diesem Höhenbereich die chemische und dynamische Lebensdauer beider Tracer in der gleichen Größenordnung liegen, kommen als Erklärung sowohl Probleme in der Beschreibung der Transportprozesse als auch eine ungenügende Beschreibung der photochemischen Zerstörung beider Spurengase in den Modellen in Betracht.

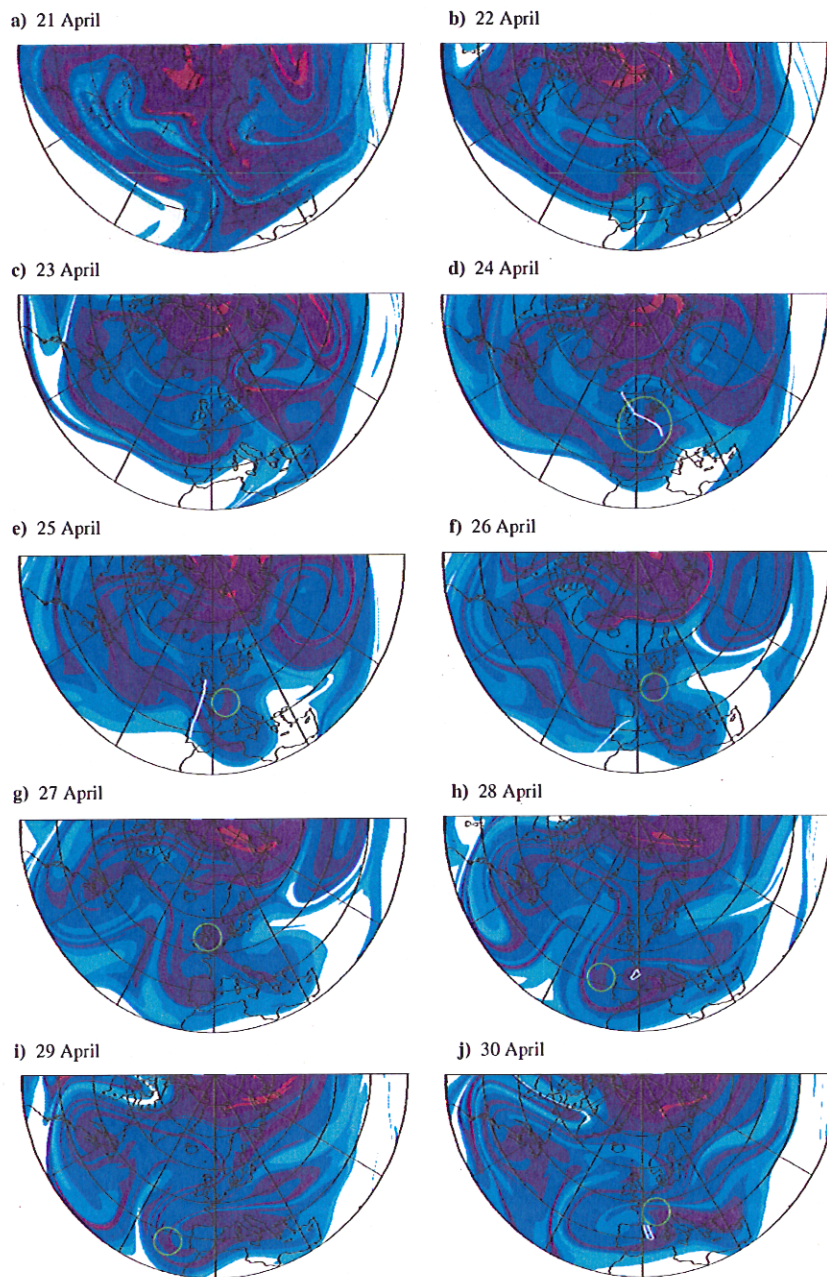


Abbildung 7.9: Konturadvektionsberechnungen der potentiellen Vorticity auf der 400 K Fläche für den Zeitraum vom 21. bis 30. April 1999. Der grüne Kreis markiert die Bewegung eines Filamentes das am 24. April mit dem Forschungsflugzeug FALCON beobachtet wurde und am 30. April innerhalb des MIPAS-B-Meßbereichs lag [Flentje et al., 2000b].

### 7.3 Tracer-Korrelationen und Mischungsprozesse

Stratosphärische Tracer-Korrelationen sind hilfreich bei der Interpretation von Meßergebnissen von Spurengasen, deren Verteilung sowohl durch dynamische als auch chemische Prozesse beeinflusst wird. Durch eine geschickte Korrelationsbildung wird versucht, beide Prozesse voneinander zu trennen. Als Beispiele seien Wasserdampf im antarktischen Polarwirbel [Kelly et al., 1989], Ozon [Avallone und Prather, 1997] und reaktiver Stickstoff genannt [Murphy et al., 1993]. In dieser Arbeit werden die Luftmassen auf Denitrifizierungssignale untersucht, wie sie in früheren MIPAS-B-Flügen gefunden wurden [Oelhaf et al., 2000; Wetzel et al., 2002]. Weiter werden im Folgenden die Tracer-Korrelationen dazu verwendet, Mischungs- und Transportprozesse in der Stratosphäre, insbesondere zwischen dem Polarwirbel und mittleren Breiten zu untersuchen. Beispiele früherer Ergebnisse findet man z.B. in Volk et al. [1996], Waugh et al. [1997] und Michelsen et al. [1998].

Betrachten wir zunächst die Beziehung zwischen  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Abbildung 7.10. Neben den Ergebnissen des MIPAS-Instrumentes für die beiden Flüge am 27. Januar und 30. April 1999 ist eine Korrelation aufgetragen, die aus Daten des Atmospheric Trace MOlecule Spectroscopy-Experiments (ATMOS) abgeleitet wurde [Michelsen et al., 1998] und für Bedingungen in mittleren Breiten gültig ist. Für die Messung innerhalb des Polarwirbels findet man eine kompakte, lineare Korrelation zwischen beiden Gasen, während die Ergebnisse des Frühlingsfluges der gekrümmten Referenzkorrelation für mittlere Breiten sehr nahe kommen. Die Unterschiede in beiden Messungen lassen sich durch Austauschprozesse über den Rand des Polarwirbels hinweg erklären, wodurch Luftmassen mit stark unterschiedlichem Charakter gemischt werden. Hierauf und auf die gezeigten Mischungslinien wird bei der Betrachtung der  $\text{NO}_y$ - $\text{N}_2\text{O}$ -Korrelation noch näher eingegangen. Abweichungen von der ungestörten ATMOS-Korrelation treten in der MIPAS-Messung auch in mittleren Breiten auf. Die erniedrigten Werte in der Höhe von 14.1 hPa (entsprechend  $\text{N}_2\text{O}$  Werten von ca. 40 ppbv) charakterisieren dabei Reste polarer Luftmassen innerhalb eines Filamentes, welche auch in den Höhenprofilen von  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  sichtbar sind (vgl. hierzu Abbildung 7.8, S. 68).

Die Beziehung zwischen  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_y$  ist in Abbildung 7.11 dargestellt. Neben den MIPAS-Meßergebnissen sind zwei Korrelationen abgeleitet aus ATMOS-Messungen (ungestörte Verhältnisse in mittleren Breiten [Michelsen et al., 1998] und Messungen in höheren und mittleren Breiten außerhalb des Polarwirbels [Sugita et al., 1998]) aufgetragen.

Zunächst wird auf die Ergebnisse innerhalb des Polarwirbels eingegangen. Hier stimmen die beobachteten  $\text{NO}_y$ -Mischungsverhältnisse unterhalb von 19 km (oberhalb ungefähr 100 ppbv  $\text{N}_2\text{O}$ ) sehr gut mit den ATMOS-Korrelationen überein. Oberhalb von 19 km sind die mit MIPAS-B gemessenen  $\text{NO}_y$ -Werte hingegen bis zu 2.5 ppbv niedriger als die Referenzkorrelationen. Dieser Unterschied kann nicht mit Denitrifizierungsprozessen erklärt werden, da die beobachteten Temperaturen nicht über einen genügend

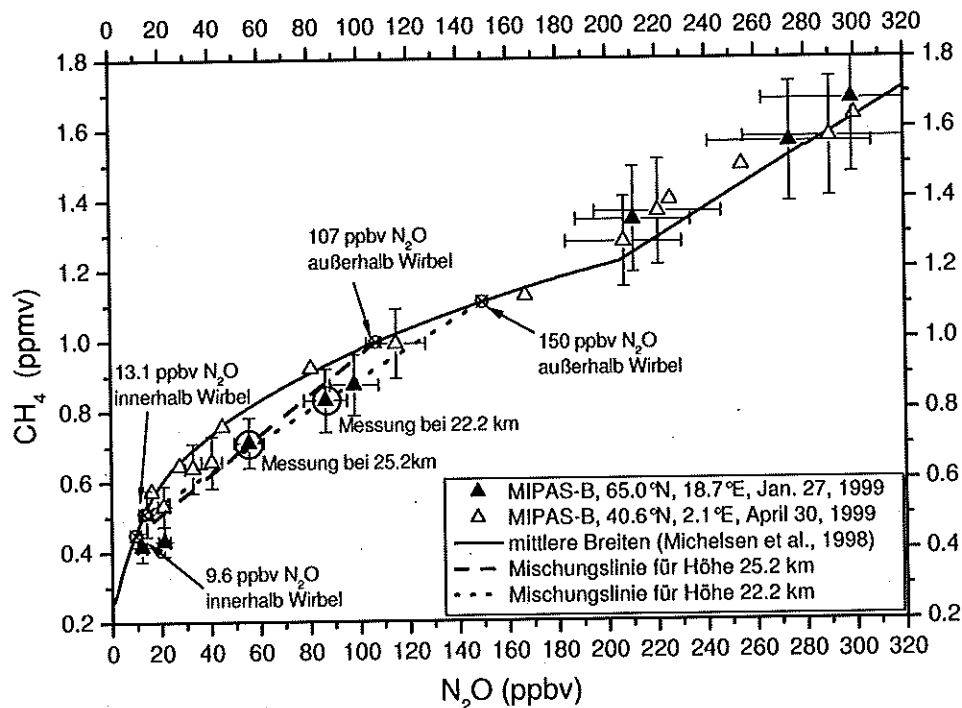


Abbildung 7.10:  $\text{CH}_4$  -  $\text{N}_2\text{O}$ -Korrelation gemessen am 27. Januar 1999 und 30. April 1999. Für die Datenpunkte bei 22.2 und 25.2 km sind jeweils Mischungslinien eingezeichnet. Die Punkte, an denen die Mischungslinie die Referenzkorrelation schneidet (durch Kreise mit Kreuz gekennzeichnet), definieren die Mischungspartner der gemessenen Luftmassen. Die Referenzkorrelation für Bedingungen außerhalb des Polarwirbels [Michelsen et al., 1998] ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen des April Fluges.

langen Zeitraum tief genug zur Bildung von stratosphärischen Wolken des Typs I oder des Typs II waren. Deswegen können die Abweichungen vielmehr auf Mischungsprozesse von Luftmassen innerhalb und außerhalb des Polarwirbels zurückgeführt werden. Mit Hilfe der Korrelation zwischen den beiden Quellgasen  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_4$  (die nicht durch Denitrifizierung beeinflusst wird) soll nun die Stärke einer quasi-horizontalen Mischung auf isentropen Flächen abgeschätzt und gezeigt werden, daß die Unterschiede in der  $\text{N}_2\text{O}$  -  $\text{NO}_y$  Korrelation tatsächlich durch Mischungsprozesse erklärt werden können. Hierfür wird auf das Konzept der Mischungslinien, welches in Waugh et al. [1997], Michelsen et al. [1998] und Rex et al. [1999] vorgestellt wurde, zurückgegriffen. Dessen Anwendung wird im weiteren kurz vorgestellt und beispielhaft an Hand des Meßpunktes bei 22.2 km in Abbildung 7.10 beschrieben.

Um Aussagen über Mischungsprozesse treffen zu können, benötigt man hierfür zwei langlebige Spurengase, die zueinander in einer nicht-linearen Beziehung stehen. Die beiden künstlichen Tracer  $\chi_1$  und  $\chi_2$  sollen die in Abbildung 7.12 gezeigte Korrelation aufweisen, welche am Anfang des Winters sowohl innerhalb als auch außerhalb des Po-

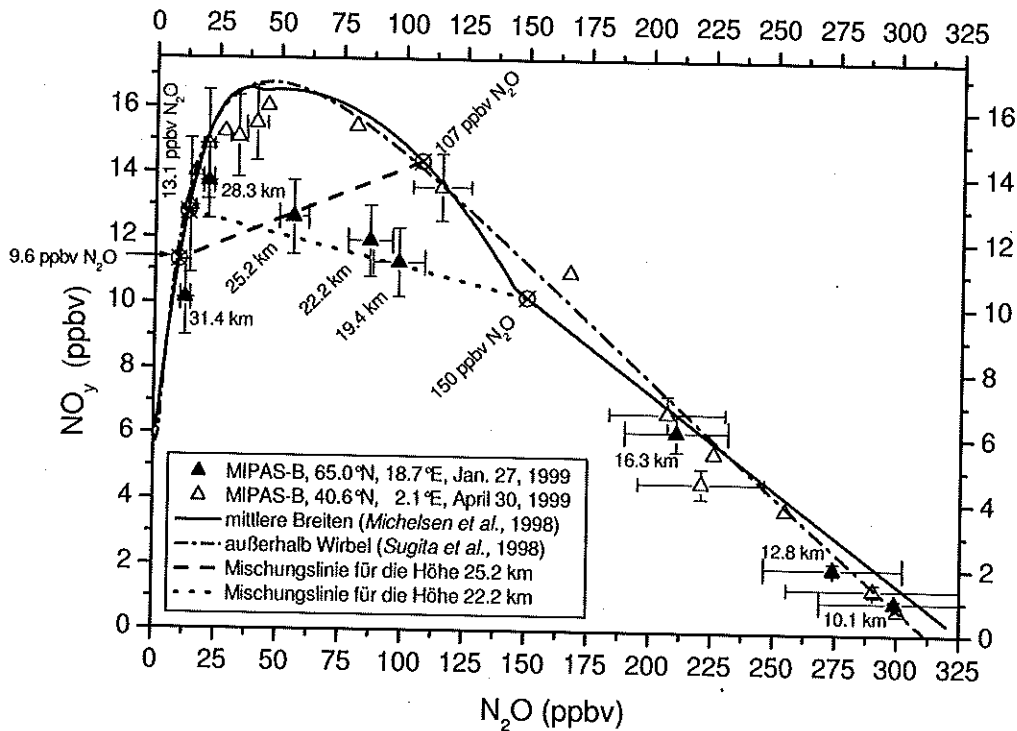


Abbildung 7.11:  $N_2O$  -  $NO_y$ -Korrelation gemessen am 27. Januar 1999 und 30. April 1999. Die Höhenangaben beziehen sich auf die Datenpunkte der Wintermessung. Die Punkte, an denen die Mischungslinien die Referenzkorrelation schneiden, kennzeichnen diejenigen Luftmassen, die das Mischungssignal an den Meßpunkten durch ein Mischungsereignis erzeugt haben. Die beiden Referenzkorrelationen stammen aus ATMOS-Messungen [Michelsen et al., 1998; Sugita et al., 1998].

larwirbels gültig sei. Im Laufe der Wintermonate sinken die Luftmassen innerhalb des isolierten Polarwirbels stark ab. Dies führt zu einer Ausbildung von starken horizontalen Gradienten der Spurengase am Rand des Polarwirbels und damit zu einer starken Krümmung der Isolinien langlebiger Spurengase (siehe Abbildung 7.13). Kommt es zu keinen Mischungsprozessen, bleibt die ursprüngliche Beziehung  $\chi_1$ - $\chi_2$  überall erhalten. Damit werden die Gradienten am Wirbelrand mit der Zeit immer schärfer und jeder Austausch über den Wirbelrand hinweg würde im Tracerraum  $\chi_1$ - $\chi_2$  einen großen Wertebereich überstreichen, obwohl auf einer räumlichen Skala nur sehr kleine Distanzen zu überwinden wären.

In Szenario A soll nun spät im Winter, nachdem sich ein großer Gradient gebildet hat, ein einzelnes Mischungsereignis über den Wirbelrand hinweg auf der isentropen Fläche  $\theta_m$  auftreten. Dies führt zu der linearen, gestrichelten Mischungslinie in Abbildung 7.12. Im Szenario B hingegen kommt es über den Winter verteilt zu mehreren Mischungsereignissen (oder kontinuierlichem Mischen) zwischen Luftmassen aus dem Polarwirbel und aus mittleren Breiten auf verschiedenen isentropen Flächen (gekenn-



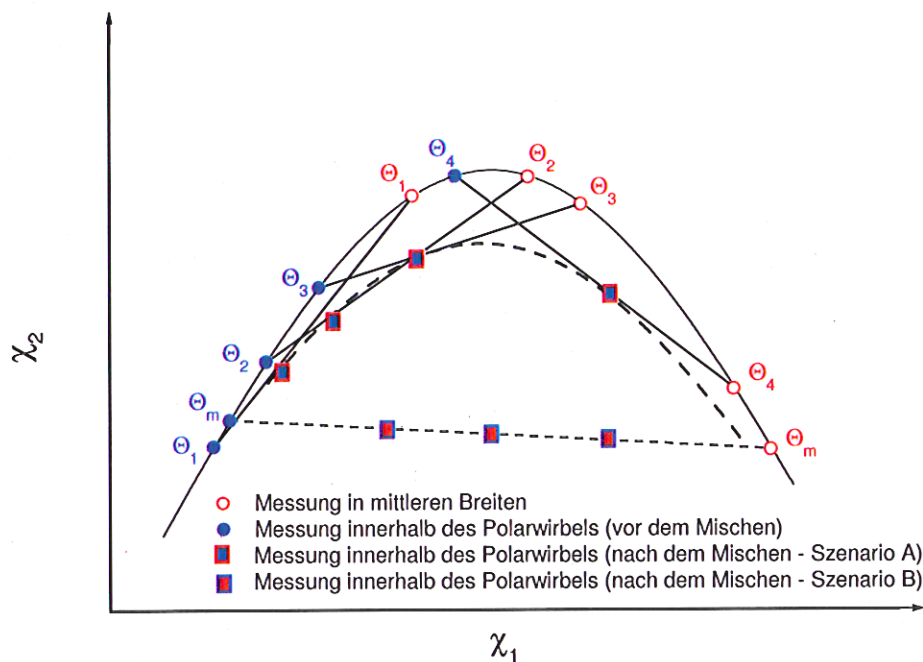


Abbildung 7.12: Auswirkung von zwei unterschiedlichen Mischungsszenarien auf eine kanonische Tracer-Tracer Beziehung. Im Szenario A findet zunächst kein Austausch zwischen Luftmassen aus dem Polarwirbel und aus mittleren Breiten statt. Im Spätwinter erfolgt dann ein einziges Mischungsereignis auf der isentropen Fläche  $\theta_m$ . Im Szenario B findet auf mehreren isentropen Flächen ( $\theta_1 - \theta_4$ ) im Verlauf des Winters ein Austausch statt. Die gestrichelten Kurven geben die Effekte auf die vor den Mischungsereignissen bestehende Korrelation (durchgezogene gekrümmte Linie) an.

zeichnet durch  $\theta_1$  bis  $\theta_4$ ). Dies degradiert die ursprüngliche Korrelation weniger stark wie in Szenario A, welche sich aber im Laufe des Winters durch weitere Mischungsereignisse noch weiter von der ursprünglichen Beziehung entfernen kann.

Neben den gerade skizzierten Effekten kann eine Spurengas-Korrelation auch durch den Abbau eines beteiligten Tracers verändert werden. In Abbildung 7.14 wird den Luftmassen der Tracer  $\chi_2$  entzogen. Dieser Prozeß ist in einer nicht-linearen Beziehung, wie er in Abbildung 7.14-a dargestellt ist, nicht von einem Mischungsereignis über den Wirbelrand hinweg zu unterscheiden. Anders sieht es jedoch bei einer linearen Beziehung aus (Abbildung 7.14-b): Hier erfolgt eine Mischung entlang der Korrelationsbeziehung, während Abbauprozesse diese degradieren. Leider findet man in der Natur keinen Tracer  $\chi_1$  der mit  $\chi_2 = \text{NO}_y$  in einer linearen Beziehung steht. Damit können die in Abbildung 7.11 beobachteten Abweichungen sowohl von Denitrifizierungs- als auch von Mischungsprozessen herrühren<sup>c</sup>. Deswegen benutzt man zunächst die Korrelation

<sup>c</sup>In einer Arbeit von *Esler und Waugh* [2002] wird versucht durch eine Linearkombination von verschiedenen Tracern eine lineare Beziehung mit  $\text{NO}_y$  zu konstruieren, um so Denitrifizierungs- und Mischungsprozesse zu trennen.

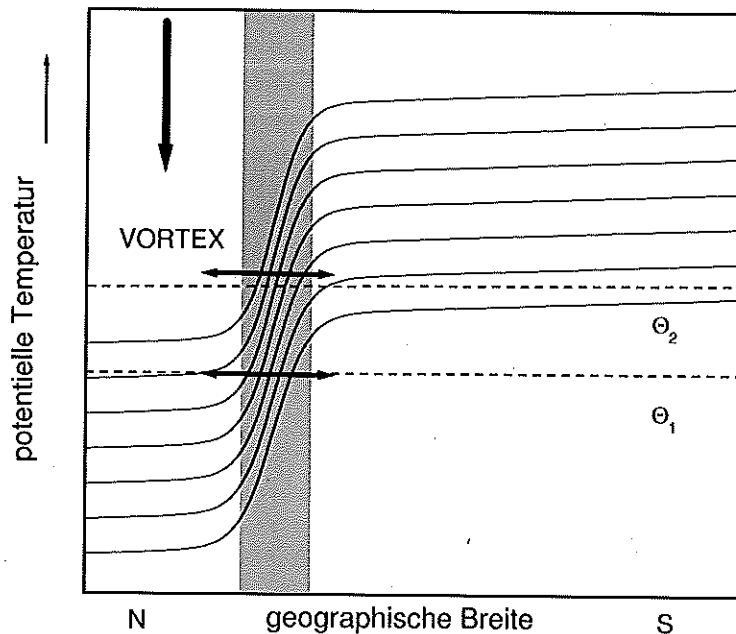


Abbildung 7.13: Schematische Darstellung von Tracerstrukturen in der winterlichen Stratosphäre. Die graue Region kennzeichnet den Wirbelrand. Die durchgezogenen Linien stellen Isolinien des Volumenmischungsverhältnisses eines langlebigen Spurengases dar. Die Mischung erfolgt auf den isentropen Flächen  $\theta_1$  und  $\theta_2$ .

zwischen den beiden Quellgasen  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_4$ , die nicht durch Denitrifizierung oder andere Abbaumechanismen beeinflusst wird, und überträgt das Ergebnis auf die  $\text{N}_2\text{O}$  -  $\text{NO}_y$ -Korrelation.

In dieser Arbeit wird Szenario B auf die mit MIPAS-B gewonnenen Meßdaten angewendet. In diesem Fall mischt man auf zwei isentropen Flächen  $\theta_1 = 543 \text{ K}$  ( $z=22.2 \text{ km}$ ) und  $\theta_2 = 624 \text{ K}$  ( $z=25.2 \text{ km}$ ). Die Mischungsverhältnisse der beiden Gase  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  innerhalb des Polarwirbels nach den Mischungsereignissen sind durch die MIPAS-B-Messung bekannt (also das "Endprodukt"). Die für die Konstruktion der Mischungslinien benötigten Mischungsverhältnisse von  $\text{N}_2\text{O}$  auf dieser Höhe außerhalb des Polarwirbels wurden aus einem Standardprofil entnommen, welches in *Michelsen et al.* [1998] publiziert ist. Daraus ergibt sich der erste Endpunkt der Mischungslinie in Abbildung 7.10 (Kreis mit Kreuz bei 150 ppb  $\text{N}_2\text{O}$ , Luftmassen außerhalb des Polarwirbels). Die gestrichelte Linie durch diesen Endpunkt und den Meßpunkt bei 22.2 km schneidet die für mittlere Breiten gültige Korrelation am zweiten Endpunkt (Kreis mit Kreuz bei 13.1 ppbv  $\text{N}_2\text{O}$ , Luftmassen innerhalb des Polarwirbels) und spannt die Mischungslinie auf<sup>d</sup>. Die beiden Endpunkte definieren so die gesuchten Mischungspart-

<sup>d</sup>Aus Konsistenzgründen wurde die in *Michelsen et al.* [1998] publizierte Referenzkorrelation benützt. Die Verwendung der in *Sugita et al.* [1998] angegebenen Korrelation ändert jedoch nichts wesentliches an den abgeleiteten Ergebnissen.



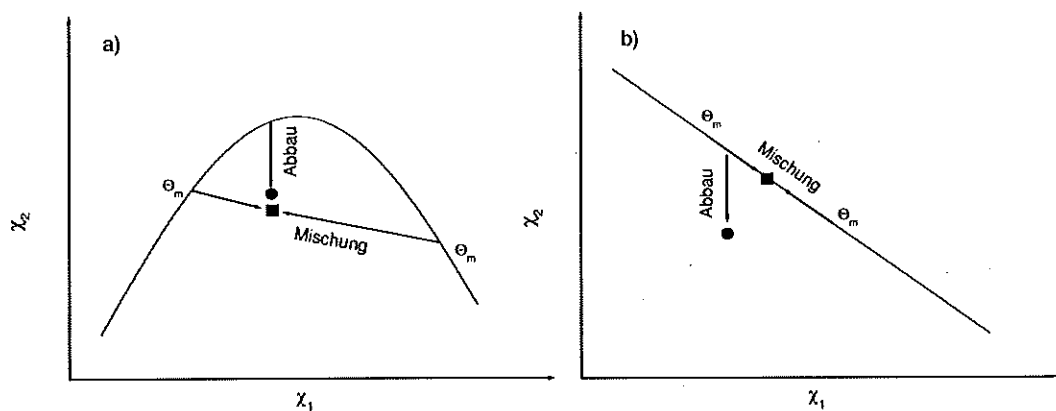


Abbildung 7.14: Effekte von Mischungs- und Abbauprozessen auf verschiedene Tracer-Tracer-Korrelationen: a) Eine Mischung auf der isentropen Fläche  $\theta_m$  kann Luftmassen mit ähnlichen Eigenschaften im  $\chi_1 - \chi_2$  - Raum erzeugen wie ein Abbau des Tracers  $\chi_2$  ohne Mischungsprozesse b) Eine Mischung auf der isentropen Fläche  $\theta_m$  führt zu keiner Veränderung der Korrelation. Abbauprozesse, wie z.B. Denitrifizierung sind eindeutig von Mischungsprozessen separiert.

ner.

Diese Mischungslinie kann nun in den  $N_2O - NO_y$ -Raum übertragen werden und ergibt die in Abbildung 7.11 eingezeichnete Mischungslinie mit den Endpunkten bei 150 und 13.1 ppbv  $N_2O$  auf der ATMOS-Korrelation. Betrachtet man das mit MIPAS-B gemessene  $N_2O - NO_y$ -Wertepaar bei 22.2 km, erkennt man, daß dieses innerhalb der  $1-\sigma$  Fehlerbalken auf der soeben konstruierten Mischungslinie zu liegen kommt. Somit kann die Abweichung des Meßpunktes von der ATMOS Korrelation tatsächlich allein durch die Kombination der Prozesse des diabatischen Absinkens innerhalb des Polarwirbels und der quasi horizontalen Mischung über den Wirbelrand hinweg erklärt werden. Läge der Meßpunkt unterhalb der Mischungslinie, könnte man daraus auf eine Denitrifizierung der Luftmassen schließen. Dies war z.B., wie in *Oelhaf et al.* [2000] beschrieben, im Winter 1994/95 der Fall, in dem ein Defizit im  $NO_y$  von etwa 8.5 ppbv nur zu ca. 20% durch Mischungsprozesse erklärt werden konnte. Entsprechend dem gerade beschriebenen Vorgehen kann man auch für den Meßpunkt bei 25.2 km eine Mischungslinie im  $CH_4 - N_2O$ -Raum konstruieren und in den  $N_2O - NO_y$ -Raum übertragen.

Bei der in diesem Abschnitt skizzierten Vorgehensweise wird von einzelnen wenigen Mischungsprozessen ausgegangen. Diese sind im wesentlichen durch die Anzahl der gemessenen Tracer-Tracer-Wertepaare im betrachteten Höhenbereich bestimmt. In Wirklichkeit werden jedoch deutlich mehr Mischungsereignisse oder sogar ein kontinuierliches Einmischen am Polarwirbelrand auftreten [*Plumb et al.*, 2000]. Der gewählte Ansatz stellt daher nur eine Abschätzung für das Ausmaß von Mischungsprozessen dar, welche nach Möglichkeit durch die Hinzunahme von weiteren Wertepaaren verfeinert

werden kann.

Betrachtet werden nun die Verhältnisse für den Flug in mittleren Breiten (siehe Abbildung 7.11, S.72). Hier kommen die MIPAS-Meßpunkte der ATMOS-Korrelation sehr nahe (innerhalb der  $1-\sigma$  Fehlerbalken). Die Abweichung von dieser Korrelation in dem Höhenbereich zwischen 29 und 33 km (entsprechend 25 bis 45 ppbv  $N_2O$ ) ist ein Hinweis darauf, daß die ungestörten Verhältnisse, die in der sommerlichen Atmosphäre der mittleren Breiten vorliegen, noch nicht vollständig erreicht sind. Die hier gefundenen Abweichungen stimmen mit den Filamenten, die im Kapitel 7.2 identifiziert wurden und sich in den gestörten Profilen von  $CH_4$  und  $N_2O$  äußerten, überein.

# Kapitel 8

## Ergebnisse II: Studien zur Chemie der Stratosphäre

In diesem Kapitel wird eine genaue chemische Charakterisierung der Luftmassen im Winter 1998/99 und im Frühling 1999 gegeben. Die Diskussion der Ergebnisse umfaßt die Variation der Stickstoffverbindungen mit der geographischen Breite und Jahreszeit, als auch deren tageszeitliche Entwicklung. Großes Augenmerk wird auf den Vergleich der für die Ozonchemie wichtigen  $\text{NO}_y$ -Partitionierung in hohen und mittleren Breiten mit den Ergebnissen der 3D-Chemietransportmodelle KASIMA und SLIMCAT gelegt. Weiter wird eine Abschätzung der Chlorbilanz gegeben und auf die Partitionierung der wichtigsten nichtorganischen Chlorverbindungen eingegangen. Schließlich werden die Ergebnisse der Wasserstoff-Familie und eine Abschätzung des Wasserstoffbudgets vorgestellt.

### 8.1 Stickstoffverbindungen im Polarwirbel und in mittleren Breiten

In diesem Kapitel werden zunächst die Unterschiede der einzelnen Spezies der  $\text{NO}_y$ -Familie in mittleren und hohen Breiten dargestellt. Die kompletten Partitionierungen der Stickstoffverbindungen für die Flüge am 27. Januar und 30. April 1999 werden dann im nächsten Abschnitt in den Abbildungen 8.6 und 8.10 zusammengefaßt und mit Resultaten der beiden 3D-CTMs KASIMA und SLIMCAT verglichen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse in tabellarischer Form kann im Anhang A gefunden werden.

In Abbildung 8.1 sind die MIPAS-B-Ergebnisse für das Reservoirgas  $\text{HNO}_3$  mit denen des ASUR-Instruments, welches an Bord der FALCON eingesetzt wurde, verglichen. Beide Meßinstrumente zeigen übereinstimmend für den 27. Januar 1999 ein breites Maximum von  $\text{HNO}_3$  in einem Höhenbereich zwischen 20 und 26 km. Die im Vergleich zur Frühlingmessung um einen Faktor 2 höheren Volumenmischungsverhältnisse zeigen deutlich die starken Denoxifizierungsprozesse innerhalb des Polarwirbels, welche

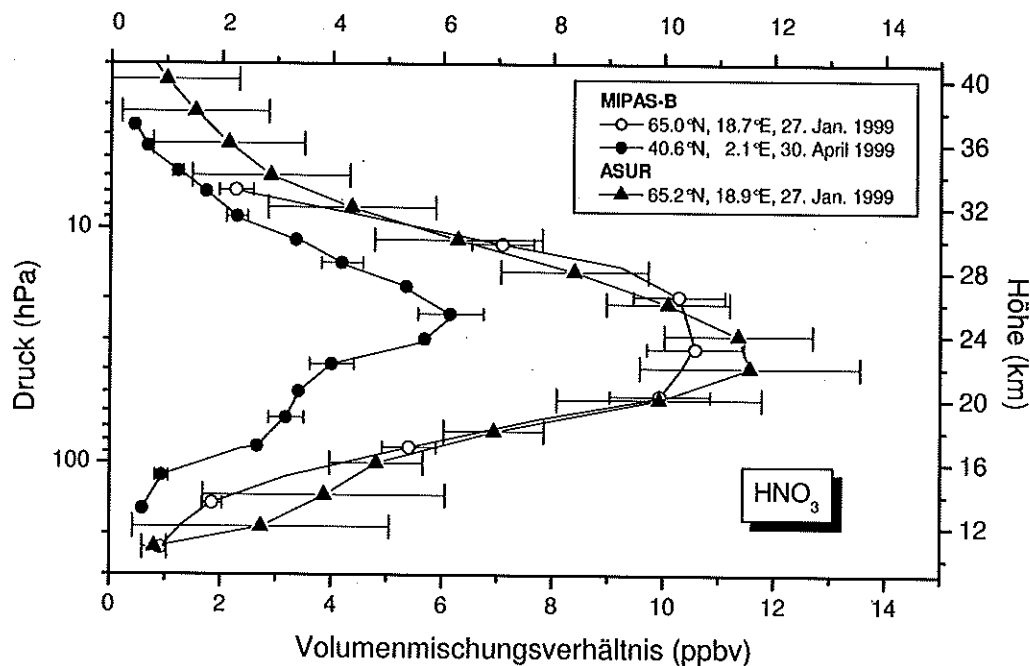


Abbildung 8.1: Von MIPAS-B innerhalb des Polarwirbels und in mittleren Breiten gemessene  $\text{HNO}_3$ -Profile. Der Vergleich des Winterprofils mit Ergebnissen des ASUR-Instrumentes [von König et al., 2001] zeigt eine recht gute Übereinstimmung.

während des arktischen Winters  $\text{NO}_x$  via  $\text{N}_2\text{O}_5$  in das Reservoirgas  $\text{HNO}_3$  überführen (vgl. hierzu die Gleichungen 3.43 und 3.53 in Kapitel 3.1.6).

Für den Ozonabbau in der Stratosphäre ist neben der Chloraktivierung, d.h. der Bereitstellung von ozonzerstörenden Radikalen, wichtig, wie und in welchem Ausmaß diese Radikale wieder in Reservoirgasen gebunden werden können. Im Gegensatz zur Antarktis, in der aufgrund der dort vorherrschenden deutlich tieferen Temperaturen eine ausgeprägte Denitrifizierung auftritt und den Luftmassen dadurch irreversibel  $\text{HNO}_3$  entzogen wird, ist diese in der Arktis meist nicht so stark ausgeprägt. Ausnahmen stellten in den letzten Jahren die sehr kalten Winter 1994/95, 1996/97 und 1999/00 dar, in denen eine signifikante Denitrifizierung auch in der Nordhemisphäre auftrat (siehe z.B. Waibel et al. [1999], Oelhaf et al. [2000], Kondo et al. [1999], Wetzel et al. [2002] und Popp et al. [2001]). Deswegen steht in der Regel in der Arktis durch die Photolyse von  $\text{HNO}_3$  im Frühling mehr  $\text{NO}_x$  zur Verfügung, um Chlornitrate zu puffern und via Gleichung 3.47 in Chlornitrat überzuführen. Die Menge von  $\text{NO}_x$  kontrolliert so die Effizienz des ozonzerstörenden katalytischen  $\text{ClO}_x$ -Zyklus. Auf die Chlorverbindungen, die während der HIMSPEC-Meßkampagne gemessen wurden, wird in Kapitel 8.3 noch näher eingegangen. Hier werden zunächst die Ergebnisse für das Reservoirgas  $\text{ClONO}_2$  vorgestellt, welche in Abbildung 8.2 aufgetragen sind.

Hier zeigt sich, daß die  $\text{ClONO}_2$ -Profile innerhalb des Polarwirbels und in mittleren Breiten oberhalb 24 km einen ähnlichen Charakter aufweisen. Unterhalb von

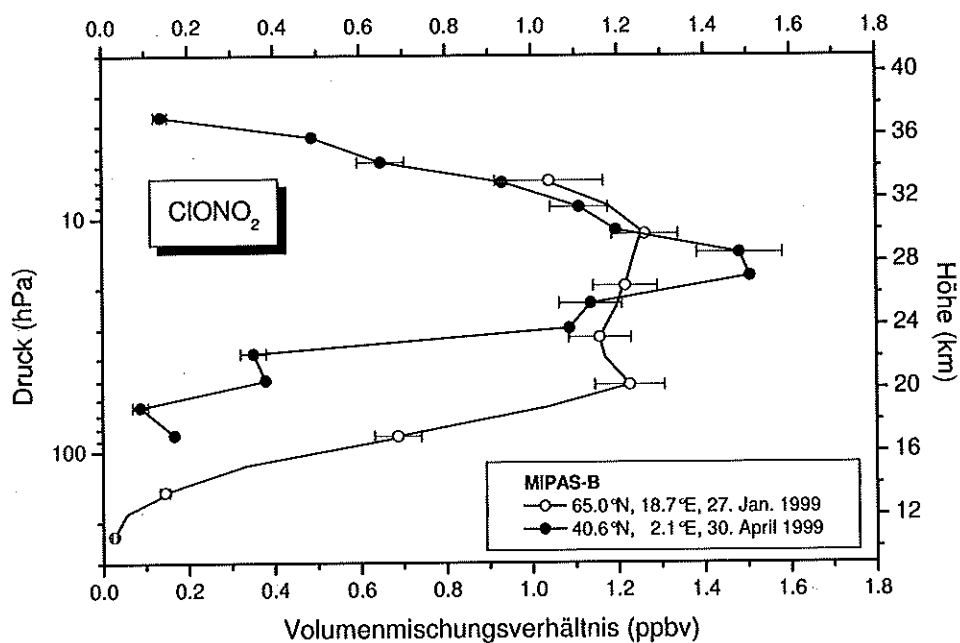


Abbildung 8.2: Vergleich der mit MIPAS-B am 27. Januar und 30. April 1999 gemessenen  $\text{ClONO}_2$ -Profile.

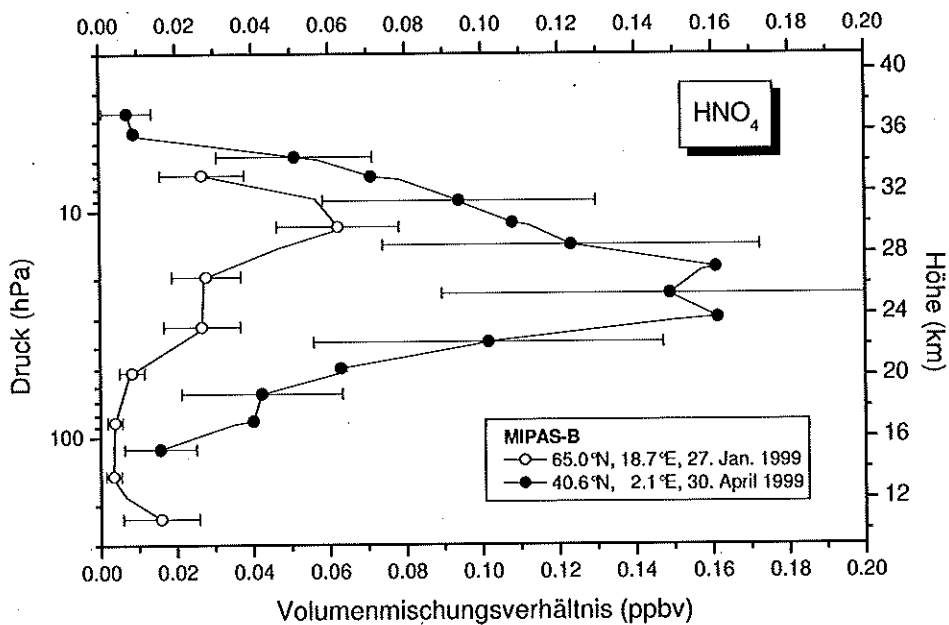


Abbildung 8.3: Vergleich der mit MIPAS-B am 27. Januar und 30. April 1999 gemessenen  $\text{HO}_2\text{NO}_2$ -Profile.

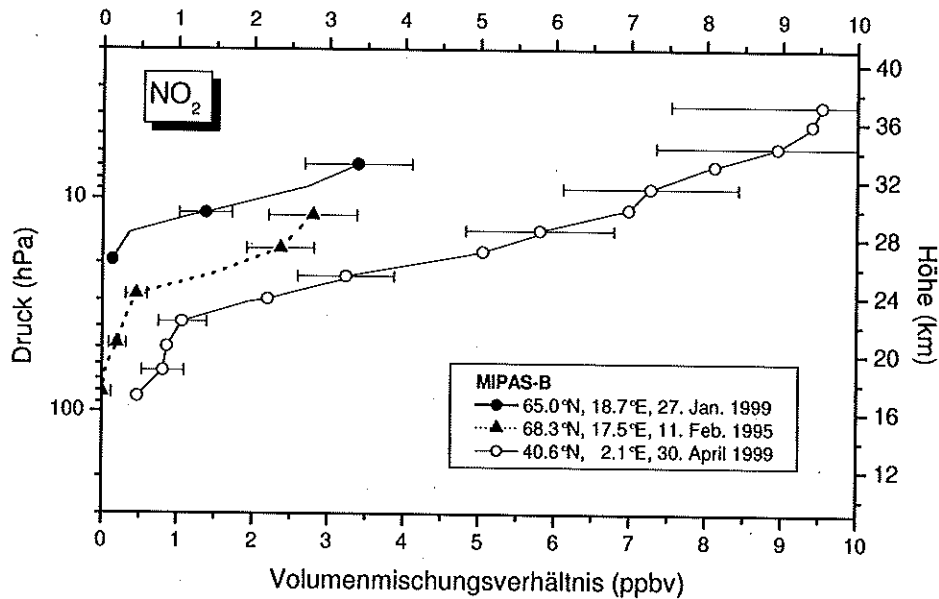


Abbildung 8.4: Vergleich der mit MIPAS-B am 27. Januar und 30. April 1999 gemessenen NO<sub>2</sub>-Profile mit einem am 11. Februar 1995 [Wetzel *et al.*, 1997] innerhalb des Polarwirbels gemessenen Profils.

22 km findet man dagegen im Winterprofil um einen Faktor 4 größere ClONO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse. Dies führt zu einem breiten Maximum des ClONO<sub>2</sub>-Profils am 27. Januar 1999 zwischen 19 und 28 km, welches sich durch die Kombination von zwei Effekten erklären läßt:

1) Aufgrund des starken Absinkens der Luftmassen innerhalb des Polarwirbels liegt das Maximum des Chlornitratprofils im Wirbel tiefer als in mittleren Breiten. Der obere Teil des Maximums wird dadurch verursacht, daß die Luftmassen eher den Charakter mittlerer Breiten aufweisen, wie dies auch anhand der Profile der langlebigen Spurengase deutlich wurde (vgl. Kapitel 7.1).

2) Die erhöhten Chlornitratwerte zwischen 12 und 20 km implizieren eine zurückliegende Chloraktivierung, die während der Phase kalter Temperaturen am Anfang des Winters stattfand (vgl. Abbildung 7.1, S.59). Es wird angenommen, daß die Chlorradikale zum Zeitpunkt der Messung in Folge des oben dargestellten Mechanismus schon im Reservoirgas ClONO<sub>2</sub> passiviert waren.

Die auffälligen Unterschiede zwischen dem HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>-Profil in mittleren und polaren Breiten, welche in Abbildung 8.3 über den gesamten Höhenbereich zu sehen sind, erklären sich daraus, daß im Gegensatz zur Frühlingmessung in der winterlichen polaren Stratosphäre sehr wenig bzw. kein Sonnenlicht zur Verfügung steht. Deshalb findet man hier auch nur sehr geringe Mengen von HO<sub>x</sub>- und NO<sub>x</sub>-Radikalen, die bei ihrer Rekombination via Gleichung 3.39 das Reservoirgas HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> bilden.

Dieses unterschiedliche Angebot an NO<sub>2</sub>-Radikalen wird in Abbildung 8.4 deutlich. Neben der Messung am 27. Januar 1999 ist noch ein NO<sub>2</sub>-Profil vom 11. Februar

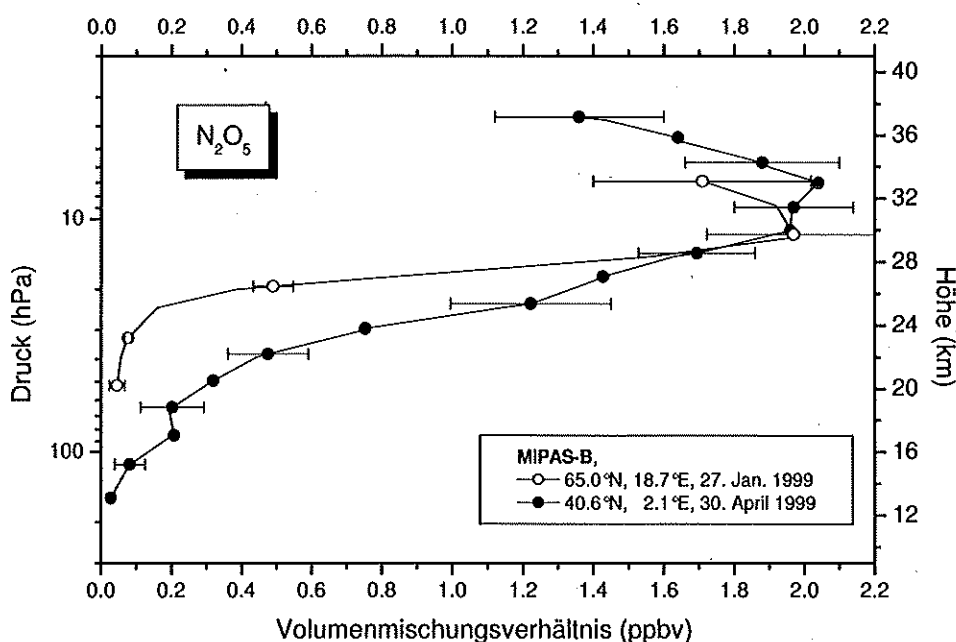


Abbildung 8.5: Vergleich der mit MIPAS-B am 27. Januar und 30. April 1999 gemessenen N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Profile.

1995 eingetragen, welches ebenfalls innerhalb des Polarwirbels abgeleitet wurde. Man erkennt, daß der Zeitunterschied von nur 2 Wochen zu einem erhöhten Vorrat an NO<sub>2</sub>-Radikalen führt. Im Frühling führen die schnelleren Photolyseraten und die fehlende heterogene Chemie noch zu deutlich höheren Mischungsverhältnissen von NO<sub>2</sub>, während die Luftmassen innerhalb des Polarwirbels Ende Januar unterhalb von 26 km praktisch kein NO<sub>2</sub> aufweisen. Aus diesem Grund findet man in diesem Höhenbereich im Vergleich zur Frühlingsmessung in den Daten vom 27. Januar 1999 ebenfalls nur sehr kleine Mischungsverhältnisse von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, da dieses Reservoirgas sich vor allem durch die Rekombination von NO<sub>2</sub> und NO<sub>3</sub> bildet (vgl. Abbildung 8.5).

## 8.2 NO<sub>y</sub> Partitionierung und Vergleich mit Modell-daten

### 8.2.1 Problemstellung

Wichtige Impulse für das Verständnis der Chemie in der Stratosphäre sind aus Untersuchungen der Mechanismen hervorgegangen, welche die Photochemie der Stickstoff-, Chlor- und Wasserstoff-Familien verbinden. Wie in Kapitel 3.1 gezeigt, erfolgt diese Kopplung sowohl über Reaktionen in der Gasphase als auch über heterogene Reaktionen und verändert die Partitionierung innerhalb der NO<sub>y</sub>-, Cl<sub>y</sub>- und HO<sub>x</sub>-Familien [Hofmann und Solomon, 1989; Wennberg et al., 1994]. Bis heute konnte eine befriedi-

gende Beschreibung der Partitionierung der Stickstoffverbindungen nicht erzielt werden, obwohl zahlreiche Vergleiche zwischen Messungen und 1-D, 2-D und 3-D Modellen angestellt wurden. Im Folgenden sollen einige Beispiele aus der Literatur die Problemstellung und den aktuellen Stand der Forschung verdeutlichen.

Die 1991 an Bord des Forschungsflugzeuges ER-2 während des Airborne Arctic Stratospheric Experimentes-II (AASE-II) gemessenen  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$ -Verhältnisse zeigten im Vergleich zu Ergebnissen eines photochemischen Boxmodells um bis zu 50% höhere Werte [Kawa, 1993]. Als Erklärung wurde die unzureichende Beschreibung der heterogenen Reaktionen in diesem Modell angeführt. Der Vergleich von Daten des Upper Atmosphere Research Satellite (UARS) für drei unterschiedliche Zeitspannen zwischen August 1992 und März 1993 mit Ergebnissen des 2-D Goddard-Zirkulationsmodells zeigte im Modell systematisch zu niedrige  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$ -Verhältnisse, insbesondere in größeren Höhen [Morris *et al.*, 1997]. In dieser Studie wurden die von DeMore *et al.* [1994] empfohlenen Reaktionsraten und Photolysekoeffizienten verwendet.

Randeniya *et al.* [1999] untersuchte die Partitionierung der  $\text{NO}_y$ -Familie, indem er die Ergebnisse des HALogen Occultation Experiments (HALOE) und eines photochemischen Boxmodells miteinander verglich. Unter Berücksichtigung der von DeMore *et al.* [1997] bestimmten Reaktionsparameter ergab sich eine Unterschätzung des  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$ -Verhältnisses von 15 bis 35% zwischen 24 and 32 km und  $30^\circ$ - $75^\circ\text{N}$ . Eine unzureichende Beschreibung der Prozesse, die  $\text{NO}_x$  and  $\text{HNO}_3$  in der Gasphase miteinander koppeln, wurde hier als Erklärungsversuch gegeben. Ähnliche Ergebnisse wurden erzielt, als man Daten des Cryogenic Limb Array Etalon Spectrometers (CLAES) und des HALOE-Instrumentes mit monatlich gemittelten  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$ -Verhältnissen und  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , und  $\text{HNO}_3$  Profilen, die mit einem Boxmodell berechnet wurden, verglich [Danilin *et al.*, 1999].

Da die Partitionierung von reaktivem Stickstoff durch heterogene chemische Prozesse mitbestimmt wird, ist der Aerosolgehalt der Stratosphäre ein wichtiger Parameter. 1997 erreichte der Aerosolgehalt, welcher durch den Ausbruch des Vulkans Pinatubo Anfang der 90er Jahre stark erhöht war, wieder sein ursprüngliches Hintergrundniveau [Thomason *et al.*, 1997]. Trotzdem zeigten aus ER-2 und Ballonmessungen bestimmte  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$ -Verhältnisse im Vergleich zu Boxmodellen signifikant höhere Werte [Gao *et al.*, 1999]. Die Übereinstimmung wurde allerdings durch die Einführung neuerer Reaktionskonstanten für die Reaktionen  $\text{OH} + \text{NO}_2$  und  $\text{OH} + \text{HNO}_3$  verbessert [Brown *et al.*, 1999a; Brown *et al.*, 1999b; Dransfield *et al.*, 1999; Portmann *et al.*, 1999]. Im Polarsommer erzielte Ostermann *et al.* [1999] unter sehr niedrigen Aerosolkonzentrationen eine gute Übereinstimmung zwischen modellierten und gemessenen  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$ -Verhältnissen.

$\text{HNO}_3$  Messungen mit dem Smithsonian Astrophysical Observatory Far-Infrared Spectrometer 2 (FIRS-2) bei stark unterschiedlichem Aerosolgehalt in der Stratosphäre wurden von Jucks *et al.* [1999] für die Periode von 1989 bis 1997 vorgestellt. Ein Vergleich mit einem photochemischen *steady-state*-Modell zeigte eine deutliche Überschätzung von  $\text{HNO}_3$  oberhalb von 22 km unter Verwendung der kinetischen Daten



von *DeMore et al.* [1997]. Die Unterschiede nahmen mit der Höhe und mit abnehmender Aerosoloberflächendichte ab. Innerhalb des antarktischen Polarwirbels zeigten Modellrechnungen im Vergleich zu Daten des Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy Experiment (ATMOS), die im November 1994 abgeleitet wurden, signifikant zu hohe NO<sub>x</sub>- zu HNO<sub>3</sub>-Verhältnisse [*Lary et al.*, 1997a]. Das NO<sub>x</sub>/HNO<sub>3</sub>-Verhältnis scheint hingegen unter Bedingungen mit hohen bis mittleren Aerosolgehalten in der Stratosphäre recht gut von den Modellen reproduziert zu werden, wenn die Hydrolysereaktionen N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O und BrONO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O berücksichtigt werden. Dies zeigte ein Vergleich für den gleichen Datensatz, in dem bei Beachtung dieser Reaktionen unter Verwendung der kinetischen Parameter von *DeMore et al.* [1997] eine sehr gute Übereinstimmung innerhalb und außerhalb des Polarwirbels erzielt werden konnte [*Michelsen et al.*, 1999].

Simulationen der NO<sub>x</sub>-Komponenten (NO/NO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub>) zeigen, daß *steady-state*-Modelle gut mit Messungen innerhalb der experimentellen Unsicherheiten übereinstimmen [*Sen et al.*, 1998]. Ähnlich gut sind die Ergebnisse für die Beschreibung der NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- und NO<sub>2</sub>/ClONO<sub>2</sub>-Verhältnisse [*Gao et al.*, 1997]. Trotzdem traten in der unteren Stratosphäre Unterschiede in der Größenordnung von 20% auf und in der mittleren Stratosphäre wurden noch größere Abweichungen festgestellt [*Gao et al.*, 1999].

Im Gegensatz zu *steady-state*-Modellen, die mit aus Messungen vorgeschriebenen O<sub>3</sub>- und NO<sub>y</sub>-Profilen betrieben werden, können 3-D CTMs die Partitionierung der NO<sub>y</sub>-Familie in der Stratosphäre bis heute nicht sehr gut reproduzieren. Zusätzlich kann man eine starke Variation zwischen den einzelnen Modellen erkennen. Ergebnisse von früheren MIPAS-B Flügen, die mit Berechnungen der 3-D CTMs KASIMA verglichen worden sind, zeigten besonders in der Beschreibung der Spurengase HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Schwächen [*Wetzel et al.*, 2002]. Zudem überschätzen 3-D CTMs im allgemeinen die Denoxifizierungsprozesse innerhalb des Polarwirbels, welches sich in zu niedrigen NO<sub>x</sub>/NO<sub>y</sub>-Verhältnissen zeigte [*Lary et al.*, 1997b; *Wetzel et al.*, 1997; *Payan et al.*, 1999].

### 8.2.2 Polare Breiten - Kiruna Januar 1999

Die bisher vorgenommenen Vergleiche zwischen MIPAS-B-Messungen und 3-D CTMs wurde für Datensätze durchgeführt, die in relativ kalten Polarwintern aufgenommen wurden. Als Erklärung für Diskrepanzen zwischen den Messungen und den Modellen kamen unter anderem Probleme in der Beschreibung von heterogenen Prozessen auf PSCs und von Denitrifizierungsprozessen in Betracht. In dieser Arbeit wurde nun der warme Winter 1998/99, in dem diese Prozesse nur eine untergeordnete Rolle spielten, untersucht. Es wird in diesem Kapitel deutlich werden, daß die Modelle auch unter diesen Bedingungen Schwierigkeiten haben, die Messungen zu reproduzieren.

Die mit MIPAS-B innerhalb des Polarwirbels gemessene Partitionierung von NO<sub>y</sub> für den Flug am 27. Januar 1999 und die Modellergebnisse der beiden 3-D CTMs KASIMA und SLIMCAT sind in Abbildung 8.6 dargestellt. Die Größe NO<sub>y</sub> wird von KASIMA unterhalb von 26 km gut reproduziert. Über dieser Höhe kommt es aller-

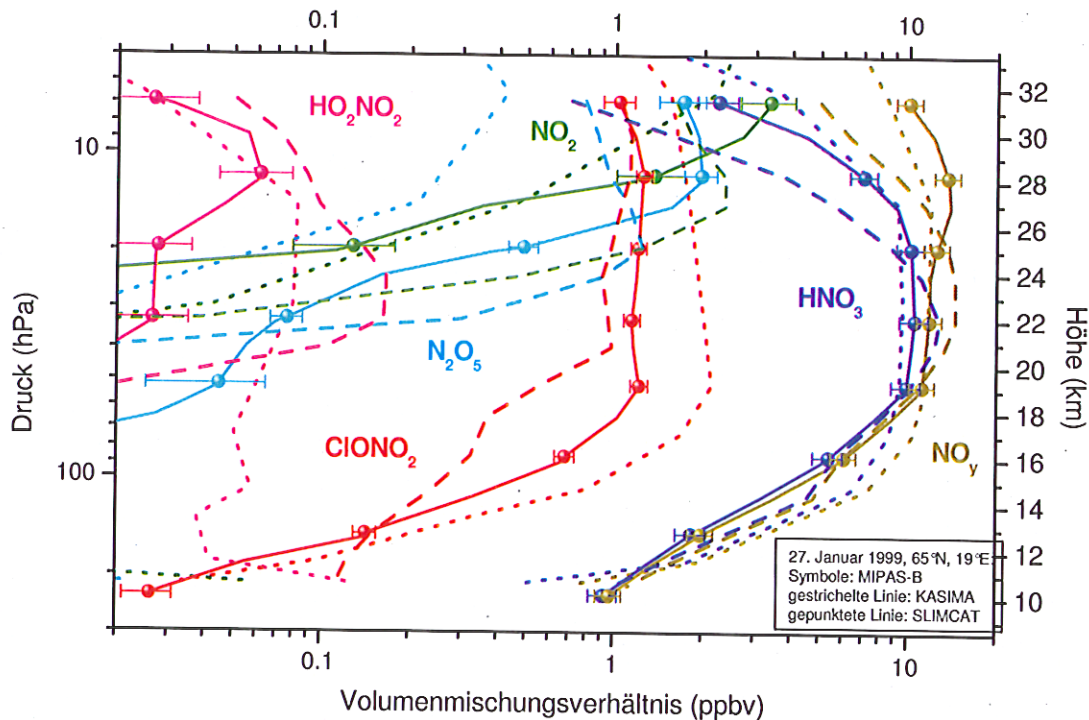


Abbildung 8.6: Partitionierung der  $\text{NO}_y$ -Familie für den Flug am 27. Januar 1999 innerhalb des Polarwirbels. Die MIPAS-B-Messungen (Linien mit Symbolen) sind mit den beiden 3D CTMs KASIMA (gestrichelte Linien) und SLIMCAT (gepunktete Linien) verglichen.

dings zu einer zunehmenden Unterschätzung, so daß in 31 km Höhe nur noch 50% des von MIPAS gemessenen  $\text{NO}_y$  modelliert werden. SLIMCAT erreicht in einem Höhenbereich zwischen 19 und 31 km eine sehr gute Anpassung dieser Größe. Unterhalb von 19 km kommt es allerdings zu einer deutlichen Überschätzung. Das Reservoirgas  $\text{HNO}_3$  liefert über einen weiten Höhenbereich den größten Anteil am Gesamtbudget von  $\text{NO}_y$ . Das SLIMCAT-Modell zeigt im Vergleich zur Messung ein noch breiteres Maximum und überschätzt oberhalb von 28 km die Menge von  $\text{HNO}_3$ , während KASIMA im Gegensatz dazu in diesem Höhenbereich eine Unterschätzung zeigt. Im Bereich des  $\text{HNO}_3$ -Maximums zwischen 19 und 25 km findet man eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Modellen und den Meßergebnissen. Unterhalb von 19 km neigt vor allem das SLIMCAT-Modell dazu, das  $\text{HNO}_3$ -Mischungsverhältnis zu überschätzen. Wie später gezeigt wird, können hier die Diskrepanzen durch einen zu hohen Aerosolgehalt in diesem Modell erklärt werden.

Die Menge des Reservoirgases  $\text{ClONO}_2$  wird von SLIMCAT über die gesamte Höhe überschätzt. KASIMA hingegen liefert besonders in einem Höhenbereich zwischen 16 und 20 km deutlich zu niedrige Volumenmischungsverhältnisse. Dieses gegensätzliche Verhalten kann durch Unterschiede im Temperaturfeld der beiden Modelle erklärt wer-

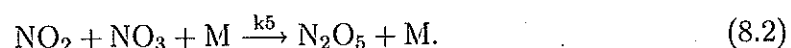
den. Diese führen zu einer unterschiedlich starken Chloraktivierung der Luftmassen insbesondere unter Bedingungen, bei denen sich die Temperaturen nahe der NAT-Existenztemperatur befinden. Das Modell SLIMCAT weist im Dezember eine starke Aktivierung der Luftmassen auf. Die erhöhten ClO-Werte wurden im Laufe der warmen Phase im Januar 1999 komplett in ClONO<sub>2</sub> übergeführt. Zum Meßzeitpunkt weisen die Ergebnisse des SLIMCAT-Modells nahezu kein ClO mehr auf. Hingegen zeigt KASIMA im betrachteten Höhenbereich am 27. Januar noch signifikante Mengen von ClO und entsprechend niedrige ClONO<sub>2</sub>-Werte. Auf die Partitionierung der Chlorspezies wird im Kapitel 8.3 noch näher eingegangen. Schon diese Betrachtung zeigt aber, wie wichtig es ist, gute Kenntnisse über die Temperaturverhältnisse in der Stratosphäre zu besitzen. Kleine Abweichungen können, vor allem im Bereich der NAT- bzw. Eisexistenztemperaturen, zu stark unterschiedlicher Aktivierung und Prozessierung der Luftmassen, und damit zu unterschiedlichen Ozonabbauraten führen.

Das Spurengas N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird von SLIMCAT im gesamten Höhenbereich um ca. einen Faktor 4 unterschätzt. Dies kann zum Teil durch die Überschätzung der Reaktion  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow 2\text{HNO}_3(\text{g})$  erklärt werden, da dieses Modell einen zu hohen Aerosolgehalt aufweist. Der Aerosolgehalt im SLIMCAT Modell ist im Aerosolmaximum, welches in einer Höhe von 17 km gefunden wird, bis zu einem Faktor 4 höher im Vergleich zu SAGE-II-Daten. In SLIMCAT werden für die Beschreibung der Aerosole Ergebnisse eines 2-D Modells von *Bekki and Pyle* [1994] verwendet. Die im KASIMA-Modell benutzten SAGE-II-Daten sind allerdings realistischer als die Daten des 2-D Modells, welches den Rückgang des nach dem Pinatuboausbruch erhöhten stratosphärischen Aerosolgehaltes nicht korrekt reproduzieren kann. Zudem unterschätzt es das Absinken in hohen Breiten deutlich (Chipperfield, private Mitteilung). Dies führt auch zu der in Abbildung 8.6 unterhalb von 18 km beobachteten Überschätzung von HNO<sub>3</sub>. Hier wird deutlich, wie sensitiv die Modelle auf den angenommenen Aerosolgehalt reagieren und wie wichtig die korrekte Beschreibung der in Kapitel 3.1.6 vorgestellten heterogenen Reaktionen ist.

Die Ergebnisse des Modells KASIMA zeigen für N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> insgesamt eine bessere Übereinstimmung mit den Meßergebnissen, allerdings scheinen auch mit dem gut angenäherten Aerosolfeld erhebliche Probleme bei der Beschreibung dieses Spurengases aufzutreten. So werden zwischen 27 und 31 km nur 50% und zwischen 21 und 26 km zum Teil über 200% der mit MIPAS gemessenen N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mischungsverhältnisse modelliert. Neben dem stratosphärischen Aerosol ist für eine korrekte Beschreibung von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in der Nacht die Reaktion



wichtig, da NO<sub>3</sub> den Reaktionspartner von NO<sub>2</sub> in der N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bildungsreaktion darstellt:



Das Gleichgewichtsmischungsverhältnis von NO<sub>3</sub> in der Nacht

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_4[\text{O}_3]}{k_5[\text{M}]} \quad (8.3)$$

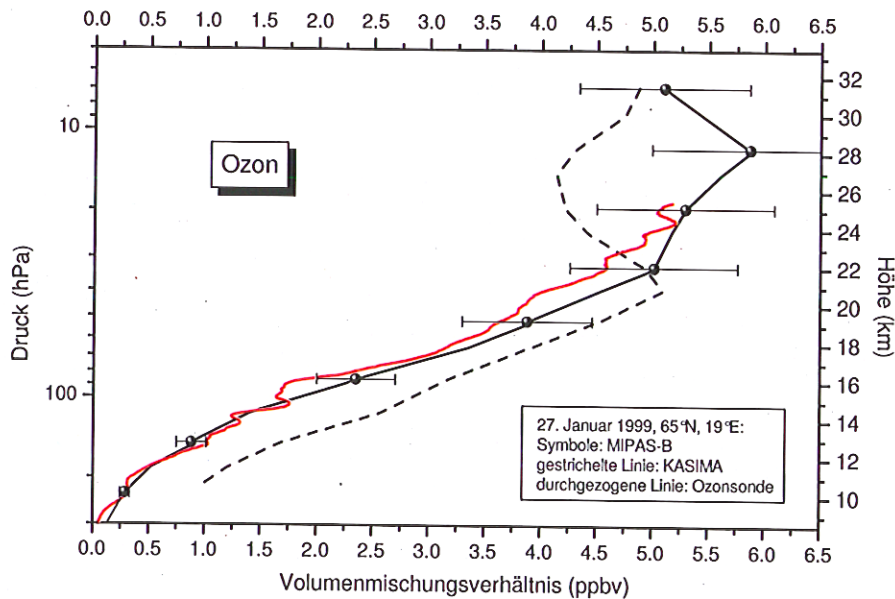


Abbildung 8.7: Mit MIPAS-B und einer Ozonsonde (gestartet in Esrange, kurz vor dem Ballonstart) am 27. Januar 1999 gemessene Ozonprofile. Das modellierte Ozonprofil zeigt zu den Messungen deutliche Abweichungen.

wird im wesentlichen über die Konzentration von Ozon gesteuert [Brasseur, 1984]. Eine fehlerhafte Beschreibung der Ozonmischungsverhältnisse führt damit auch zu Fehlern in der Beschreibung des Spurengases  $N_2O_5$ . Tatsächlich zeigt das von KASIMA modellierte Ozonprofil deutliche Abweichungen im Vergleich zur MIPAS-B-Messung und zu einem Ozonsondenprofil. Ein Teil der Abweichungen muß somit auf die unzureichende Modellierung von Ozon zurückgeführt werden. Eine weitere Fehlerquelle stellen die Modelltemperaturen dar, da die Reaktion 8.2 sehr temperatursensitiv ist und sich bei kalten Temperaturen das Gleichgewicht zu Gunsten des Reservoirgases  $N_2O_5$  verschiebt.

Im Folgenden wird auf die Beschreibung des Spurengases  $HO_2NO_2$  eingegangen.  $HO_2NO_2$  kommt in der arktischen winterlichen Stratosphäre nur in sehr geringen Mischungsverhältnissen vor und weist ein Maximum von 62 pptv bei 11.7 hPa entsprechend einer Höhe von 28.3 km auf.  $HO_2NO_2$  stellt die wichtige Verbindung zwischen den  $NO_x$ - und  $HO_x$ -Radikalen her. Während im Bereich des Maximums die Übereinstimmung zwischen den Modellen und der Messung gut ist und die Abweichungen innerhalb der MIPAS-B-Fehlergrenzen liegen, überschätzen die Modelle die  $HO_2NO_2$ -Menge unterhalb dieser Höhe um bis zu einem Faktor 2. Dies ist ein Phänomen, das schon von anderen Vergleichen von Modellergebnissen mit MIPAS-Daten bekannt ist [Wetzel et al., 1997; Wetzel et al., 2002]. Die Überschätzung von  $HO_2NO_2$  in den Modellen kann möglicherweise durch einen neuen Photolysepfad im nahen Infrarot, welcher bisher nicht in den Modellen berücksichtigt ist, erklärt werden. Dieser wurde kürzlich in der Literatur postuliert (R.J. Salawitch, eingereicht, *Geophys. Res. Lett.*, 2002). Die damit



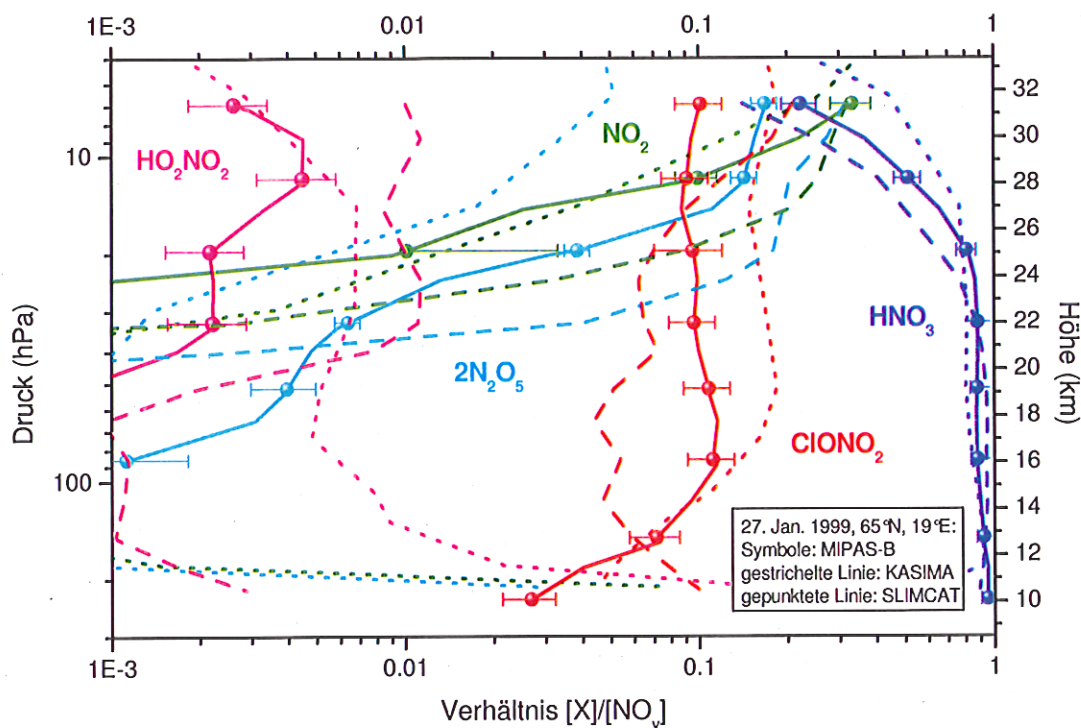


Abbildung 8.8: Verhältnisse der einzelnen Spezies der NO<sub>y</sub>-Familie zum Gesamt-NO<sub>y</sub> für den Flug am 27. Januar 1999. Die MIPAS-B Messungen (Linien mit Symbolen) sind mit Ergebnissen der beiden 3D CTMs KASIMA (gestrichelte Linien) und SLIMCAT (gepunktete Linien) verglichen.

zu erwartenden niedrigeren Mischungsverhältnisse von HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> bei Sonnenuntergang führen auch zu niedrigeren Werten unter Nachtbedingungen.

Wie in Kapitel 8.2.1 ausführlich dargestellt, wurde in früheren Modellvergleichen die Menge von NO<sub>2</sub> gegenüber den Meßergebnissen teilweise deutlich unterschätzt. Im Gegensatz dazu ist die Beschreibung von NO<sub>2</sub> im SLIMCAT-Modell in diesem Winter 1998/99 oberhalb von 24 km gut gelungen. Die maximalen Abweichungen liegen im Bereich oder nur etwas über den MIPAS-B-Fehlergrenzen. KASIMA zeigt im Höhenbereich zwischen 23 und 29 km eine Überschätzung von NO<sub>2</sub>. Ein Teil dieses sehr ungewöhnlichen Verhaltens kann möglicherweise mit einer Unterschätzung des ClO-Mischungsverhältnisses in diesem Höhenbereich erklärt werden. Dadurch wird weniger NO<sub>2</sub> im Reservoirgas ClONO<sub>2</sub> gebunden.

Die Modellierung des totalen reaktiven Stickstoffs NO<sub>y</sub> hängt stark von der Initialisierung des Modells sowie von Transportprozessen auf großen Zeitskalen ab. Um diese Unsicherheiten zu minimieren, werden im Folgenden die Verhältnisse der einzelnen Spezies X zu NO<sub>y</sub> (X = HNO<sub>3</sub>, ClONO<sub>2</sub>, 2N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>) betrachtet. Auf diese Weise werden in erster Näherung dynamische von chemischen Effekten auf die Spurengasprofile getrennt. Allerdings stellt dieses Vorgehen nur eine Näherung dar, da

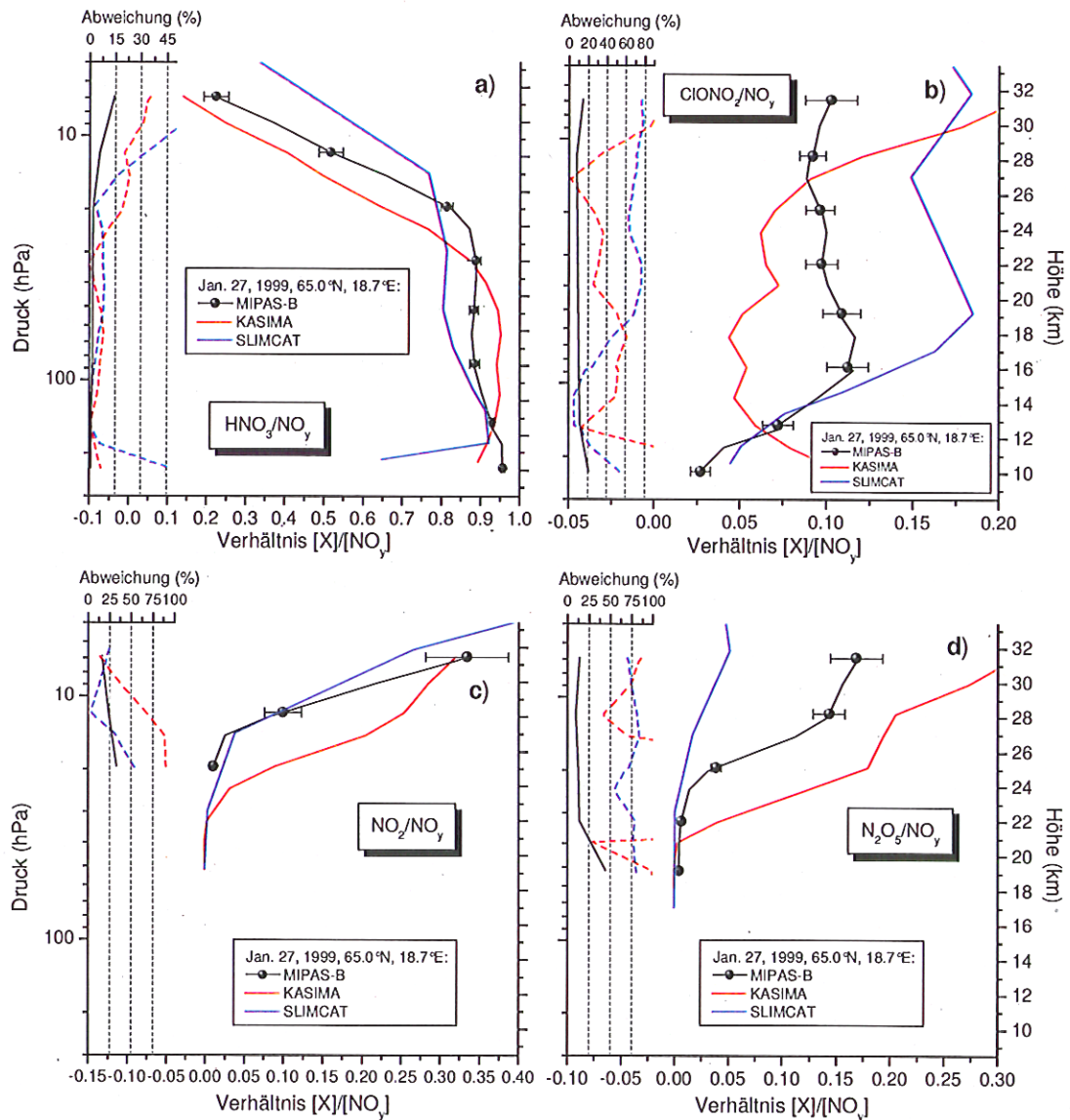
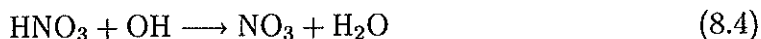


Abbildung 8.9: Vergleich der mit MIPAS-B am 27. Januar 1999 erzielten Meßergebnisse mit den beiden 3D-CTMs KASIMA und SLIMCAT für die Verhältnisse  $[X]/[NO_y]$ : a)  $HNO_3$  b)  $ClONO_2$  c)  $N_2O_5$  und d)  $NO_2$ . Die Abweichungen sind in absoluten %-Werten dargestellt und mit den Fehlern der MIPAS-B Messung verglichen.

dadurch die Effekte einer mangelhaften Beschreibung anderer langlebiger Spurengase, wie z.B. Ozon, welche die Chemie der Stickstoff-Familie mitbestimmen, nicht beseitigt werden. Die Größen X zu  $NO_y$  für alle Spurengase sind in Abbildung 8.8 aufgetragen. In Abbildung 8.9 werden die Gase nochmals einzeln betrachtet und mit den MIPAS-B-Ergebnissen verglichen.

Das Verhältnis  $HNO_3/NO_y$  wird von den Modellen sowohl in der Form als auch

vom Betrag gut wiedergegeben. Oberhalb von 27 km treten allerdings Unterschiede von über 30% auf. Diese Abweichungen lassen sich möglicherweise mit Unsicherheiten in der Reaktion



erklären. Diese Reaktion wurde von *Brown et al.* [1999a,b;2001] in den letzten Jahren ausführlich untersucht. Deren Reaktionskonstante unter den Druck- und Temperaturbedingungen, wie sie in der winterlichen Stratosphäre auftreten, gilt allerdings noch immer als unsicher [*Fahey et al.*, 2002].

Das Verhältnis von ClONO<sub>2</sub> zu NO<sub>y</sub> wird von SLIMCAT klar überschätzt (oberhalb 16 km um bis zu 80%) während KASIMA dieses Verhältnis besonders in einem Höhenbereich zwischen 15 und 20 km um bis 60% unterschätzt. Die bei der Diskussion von ClONO<sub>2</sub> angeführten Argumente gelten auch für die Größe ClONO<sub>2</sub>/NO<sub>y</sub>.

Das Verhältnis NO<sub>2</sub>/NO<sub>y</sub> wird von SLIMCAT sehr gut reproduziert. Die Abweichungen überschreiten die Fehlergrenzen von ca. 25% des MIPAS-Instrumentes nur geringfügig. KASIMA zeigt hingegen unterhalb von 31 km eine zunehmende Überschätzung von bis zu 100%. Für die Beschreibung der Größe NO<sub>2</sub>/NO<sub>y</sub> werden aus laborkinetischer Sicht folgende Reaktionen als mit den größten Unsicherheiten behaftet angesehen [*Fahey et al.*, 2002]<sup>a</sup>:

- Die Reaktionen 8.4 und  $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$ , die beide die Partitionierung von NO<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub> entscheidend mitbestimmen. Allerdings deuten die früheren Vergleiche zwischen Messungen und Modellen eher auf eine Verschiebung in Richtung von HNO<sub>3</sub>.
- Die Temperaturabhängigkeit der Bildungs- und Abbaureaktionen  $\text{O} + \text{NO}_2$  und  $\text{NO} + \text{O}_3$ , die zudem direkt in den Ozonhaushalt eingreifen. Im Bereich tiefer Temperaturen um 200 K, liegen die Unsicherheiten für diese Reaktionen noch bei unbefriedigenden 100% [*IUPAC*, 2001; *Sander et al.*, 2000].
- Die heterogene Reaktion von HNO<sub>3</sub> mit Wassereis, die ebenfalls große Unsicherheiten aufweist, kommt in diesem warmen Winter nicht als Ursache für die Unterschiede zwischen der Messung und dem KASIMA-Modell in Betracht.

Im Falle des Verhältnisses N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NO<sub>y</sub> unterschätzt SLIMCAT diese Größe über den gesamten Höhenbereich um bis zu einem Faktor 4. KASIMA zeigt unterhalb 22 km ein ähnliches Verhalten, während zwischen 22 und 31 km zu hohe Werte modelliert werden. Die möglichen Gründe für die Abweichungen wurden schon im Rahmen der Beschreibung des MIPAS-N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Profils, das im Vergleich zu den Modellen qualitativ ein ähnliches Verhalten wie die Größe N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NO<sub>y</sub> zeigt, diskutiert.

Die in diesen Kapiteln durchgeführten Vergleiche zeigen, daß sowohl bei der Betrachtung der einzelnen Stickstoffverbindungen als auch für die Verhältnisse zum

<sup>a</sup>Da beide Modelle den gleichen laborkinetischen Datensatz benutzen, können diese Unsicherheiten nicht direkt Unterschiede in den Modellen erklären. Allerdings wirken sich die Fehlerquellen über die unterschiedliche Beschreibung des Temperatur- und Aerosolfeldes in den Modellen aus.

Gesamt-NO<sub>y</sub> keine befriedigende Übereinstimmung zwischen den Modellen und der MIPAS-B-Messung erzielt wurde. Damit kann man annehmen, daß neben einer mangelhaften Beschreibung der dynamischen Prozesse, die sich in den Vergleichen der langlebigen Spurengase CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O, sowie der Größe NO<sub>y</sub> gezeigt hat, auch eine ungenügende Beschreibung wichtiger chemischer Prozesse für die Unterschiede zwischen den Modellen und der Messung verantwortlich sind. Im Falle von HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> ist dies wohl ein fehlender Photolysepfad. Für die beiden Spezies N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und ClONO<sub>2</sub> wurde die Beschreibung wichtiger Randbedingungen, insbesondere der Temperatur und des Aerosolfeldes als größter Unsicherheitsfaktor identifiziert. Darüber hinaus bestehen, besonders für niedrige Temperaturen, aus laborkinetischer Sicht noch erhebliche Unsicherheiten für eine Reihe von Reaktionen, welche die Partitionierung von NO<sub>x</sub>/NO<sub>y</sub> bestimmen.

### 8.2.3 Mittlere Breiten - Aire sur l'Adour April 1999

In diesem Abschnitt wird die NO<sub>y</sub>-Partitionierung in mittleren Breiten, in denen deutlich höhere Temperaturen als im winterlichen Polarwirbel in der Stratosphäre auftreten und die heterogene Chemie eine geringere Rolle spielt, untersucht. Die komplette Partitionierung von NO<sub>y</sub> des Fluges am 30. April 1999 ist in Abbildung 8.10 dargestellt. Darin sind die gemessenen Profile wieder mit Resultaten der beiden 3D-CTMs KASIMA und SLIMCAT verglichen worden. In mittleren Breiten wird der Profilverlauf von HNO<sub>3</sub> von den Modellen gut beschrieben. Oberhalb von 22 km liegen die Abweichungen zwischen dem SLIMCAT-Modell und den Meßergebnissen im wesentlichen innerhalb der Fehlergrenzen von maximal ca. 15%. Im Falle von KASIMA treten hingegen oberhalb von 30 km größere Abweichungen auf, die in 38 km Höhe 40% erreichen. Diese lassen sich in erster Linie durch die mangelhafte Beschreibung von NO<sub>y</sub> erklären. In einem Höhenbereich von 14 bis 20 km treten zwischen beiden Modellen deutliche Unterschiede auf. Während SLIMCAT ein Filament mit Resten polarer Luftmassen sieht und folglich überhöhte HNO<sub>3</sub>-Mischungsverhältnisse modelliert, zeigt KASIMA im Vergleich zur MIPAS-B-Messung deutlich zu niedrigere Werte. Im MIPAS-B-HNO<sub>3</sub>-Profil läßt sich das Filament ebenfalls nicht nachweisen, obwohl es in den Spurengasprofilen von CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O zu sehen war.

Die Menge von NO<sub>2</sub> wird von SLIMCAT über die gesamte betrachtete Höhe zum Teil deutlich unterschätzt. Während KASIMA in einem Höhenbereich zwischen 22 und 28 km im Rahmen der Unsicherheiten der MIPAS-Messung eine gute Übereinstimmung zeigt, treten darüber mit einem Faktor 2 recht große Unterschiede auf, die sich wieder in erster Linie durch die mangelhafte Beschreibung von NO<sub>y</sub> erklären lassen. Im KASIMA-Modell werden z.B. bei 38 km nur 50% des MIPAS-NO<sub>y</sub> Wertes erreicht. Der Profilverlauf von ClONO<sub>2</sub> wird von KASIMA und SLIMCAT sehr gut wiedergegeben, wobei SLIMCAT eine ähnliche Zickzackstruktur wie das MIPAS-B Profil in den unteren Höhen aufweist. Diese läßt sich durch den unterschiedlichen Luftmassencharakter innerhalb des Filaments in 18 km Höhe erklären. Während N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von beiden Modellen



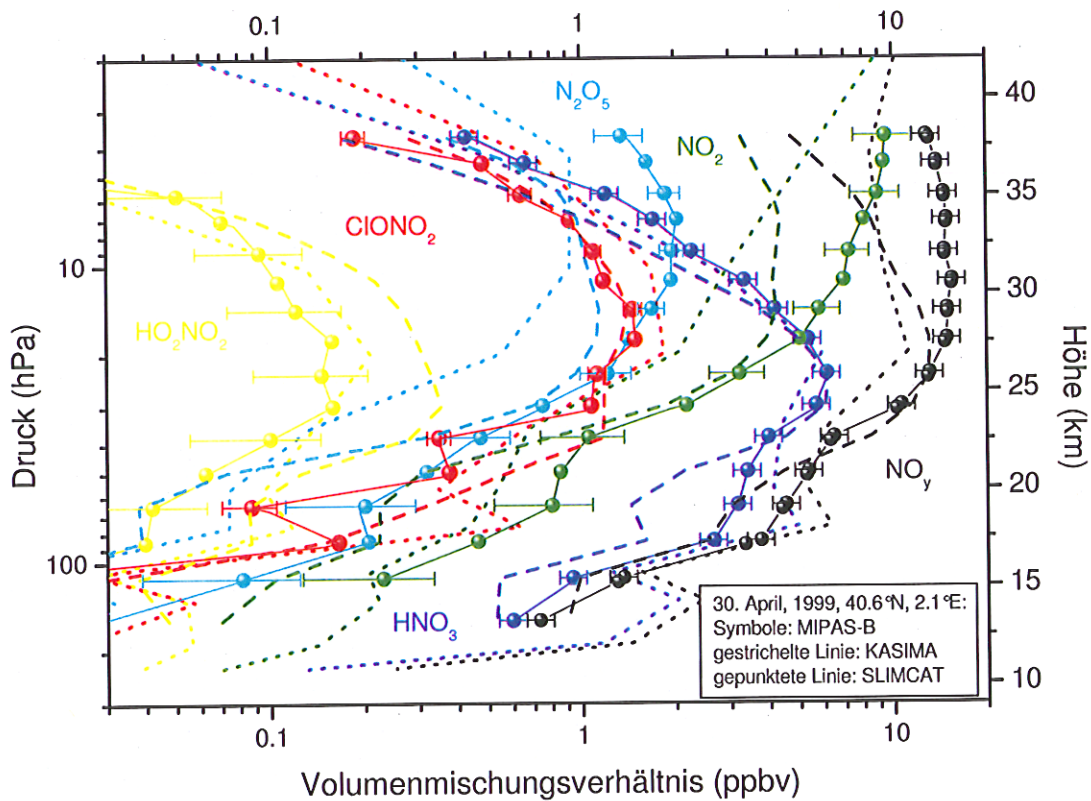


Abbildung 8.10: Komplette Partitionierung von NO<sub>y</sub> für den Flug am 30. April 1999. Die MIPAS-B Daten (Linien mit Symbolen) sind mit Ergebnissen der 3D-CTMs KASIMA (gestrichelte Linien) und SLIMCAT (gepunktete Linien) verglichen.

unterschätzt wird, liefern KASIMA und SLIMCAT für HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> zu hohe Konzentrationen, insbesondere in Höhen unterhalb von 30 km. Allerdings sind die Diskrepanzen geriner als in der Wintermessung. Dies ist verständlich, da der postulierte neue Photolysepfad im nahen Infrarot besonders bei langen Wegen durch die Atmosphäre, wie sie bei flachen Sonnenständen im Polarwinter auftreten, zum Tragen kommt.

Da die Unterschiede, wie in Abbildung 8.10 deutlich wird, besonders im oberen Höhenbereich durch Fehler in der Beschreibung des gesamten reaktiven Stickstoffes NO<sub>y</sub> verursacht werden, sind in Abbildung 8.11 die einzelnen Stickstoffkomponenten im Verhältnis zu NO<sub>y</sub> aufgetragen.

Bis in eine Höhe von ca. 27 km ist HNO<sub>3</sub> die dominierende Stickstoffkomponente. Oberhalb dieser Höhe erlangen N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und vor allem NO<sub>2</sub> zunehmend an Bedeutung. Die deutliche Überschätzung des Verhältnisses von HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> zu NO<sub>y</sub> in den Modellen zeigt sich auch für diesen Flug. Betrachtet man dieses Verhältnis für alle in mittleren Breiten durchgeführten MIPAS-B-Flüge wird die systematische Abweichung, die über den gesamten Höhenbereich auftritt, besonders deutlich (siehe Abbildung 8.12). Die MIPAS-B-Ergebnisse der restlichen Gase sind in Abbildung 8.13 im Vergleich zu den

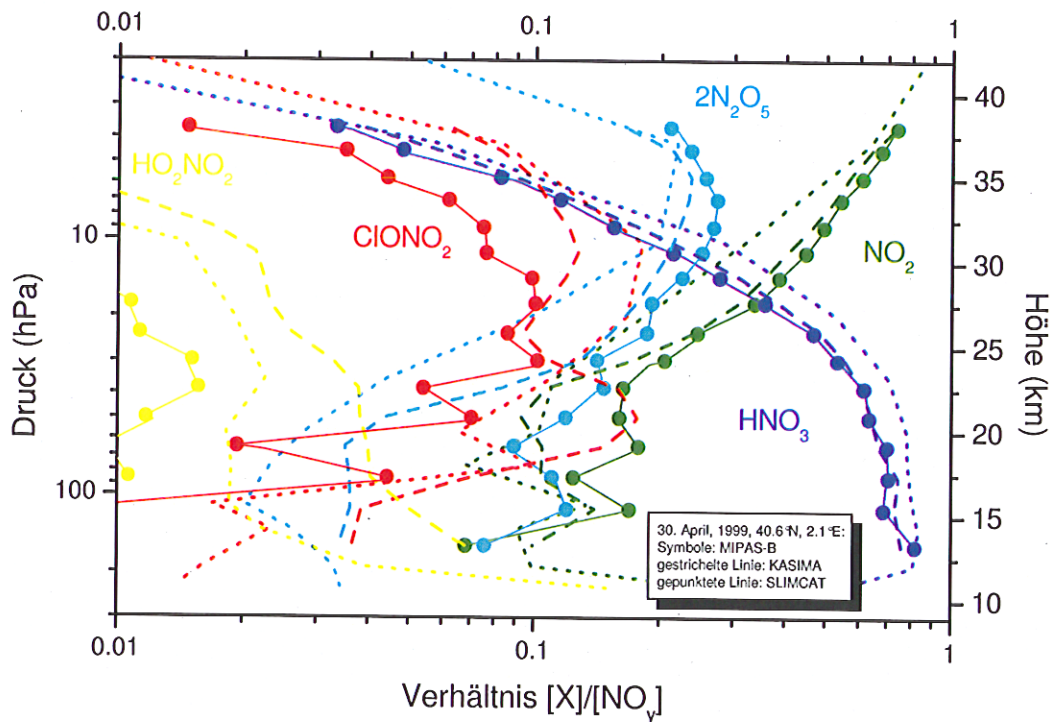


Abbildung 8.11: Verhältnisse der einzelnen Stickstoffkomponenten zu  $\text{NO}_y$  für den Flug am 30. April 1999. Die MIPAS-B Daten (Linien mit Symbolen) sind mit Ergebnissen der 3D-CTMs KASIMA (gestrichelte Linien) und SLIMCAT (gepunktete Linien) verglichen.

Modellergebnissen aufgetragen. Die Abweichungen zwischen den Modellen und den MIPAS-B-Messungen sind in dieser Abbildung in Prozentwerten angegeben und werden im Folgenden diskutiert.

Das Verhältnis  $\text{HNO}_3/\text{NO}_y$  wird von KASIMA ausgezeichnet reproduziert. Die Abweichungen bewegen sich im wesentlichen innerhalb des Fehlerbandes der MIPAS-B-Messung. SLIMCAT kann zwar den Profilverlauf ebenfalls gut modellieren, zeigt allerdings über die gesamte Höhe eine Überschätzung dieses Verhältnisses von bis zu 35%. Da auf der anderen Seite das Verhältnis  $\text{NO}_2/\text{NO}_y$ , sowie  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{NO}_y$  insbesondere unterhalb von 30 km deutlich unterschätzt wird, ist die Partitionierung in diesem Modell zu sehr in Richtung von  $\text{HNO}_3$  verschoben. Erklären läßt sich dies mit der in Kapitel 8.2.2 angesprochene Überschätzung des stratosphärischen Hintergrundaerosols, die in der Reaktion  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$  zu überhöhten Umsetzungsraten führt.

Oberhalb von 24 km kann KASIMA das Verhältnis von  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu  $\text{NO}_y$  in Form und Betrag recht gut wiedergeben. Allerdings liefert auch dieses Modell unterhalb dieser Höhe deutlich zu niedrige  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Mischungsverhältnisse. Dieses Diskrepanz findet man in allen bisher ausgewerteten MIPAS-B Flügen in mittleren Breiten. In Abbildung 8.12 erkennt man, daß in den Meßergebnissen unterhalb von 40 bis 50 hPa wieder ein

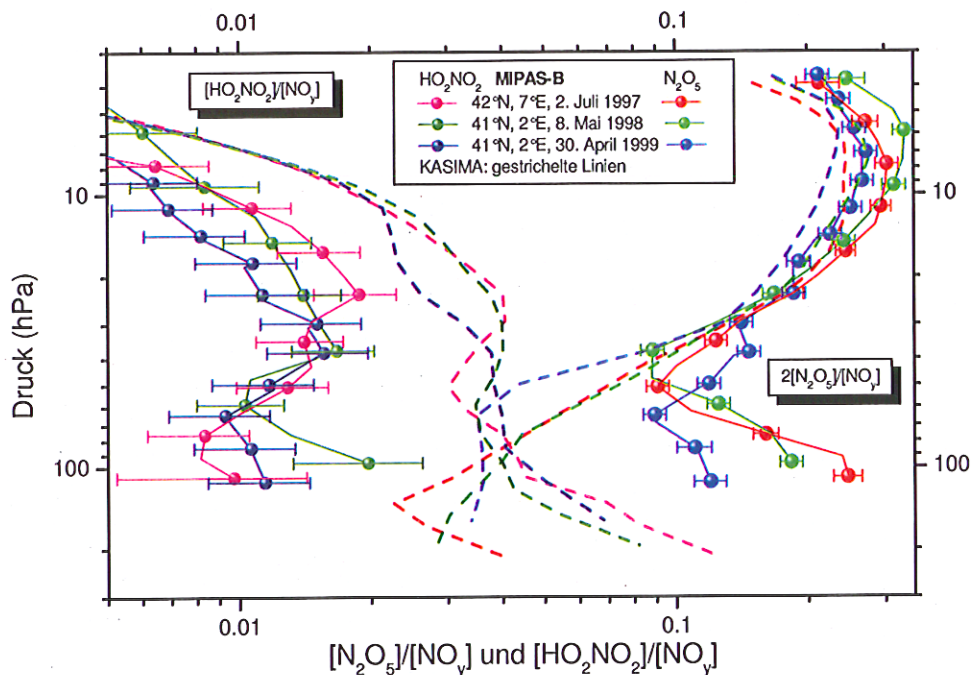


Abbildung 8.12: Vergleich der mit MIPAS-B am 30. April 1999 in mittleren Breiten gemessenen Verhältnisse  $HNO_4/NO_y$  und  $N_2O_5/NO_y$  mit Ergebnissen aus den Jahren 1997 und 1998 [Wetzel, private Mitteilung, 1998; Wetzel et al. 2002] sowie mit Resultaten des 3-D CTM KASIMA.

Anstieg des Verhältnisses von  $N_2O_5$  zu  $NO_y$  zu finden ist. Diese Zunahme ist in den Modellergebnissen nicht so ausgeprägt, wodurch die deutliche Unterschätzung zustande kommt.

Wie in Kapitel 8.2.2 dargestellt, wird die Konzentration von  $N_2O_5$  in dieser Höhe im wesentlichen durch die Konzentration von  $O_3$  und die Temperatur gesteuert<sup>b</sup>. Allerdings ist die Temperatur in dieser Höhe durch die ECMWF-Analysen gut bestimmt und die Ozonprofile des KASIMA-Modells weisen zu den drei Terminen keine einheitliche systematische Abweichung zu den MIPAS-B-Meßergebnissen auf. Nur ein kleiner Teil der Abweichungen kann auf den fehlenden Photolysepfad von  $HO_2NO_2$  im nahen Infrarot zurückgeführt werden, welcher ein größeres Angebot von  $NO_2$  und damit über die Reaktion mit  $NO_3$  eine Erhöhung der  $N_2O_5$ -Konzentration bewirkt. Die beobachteten Abweichungen lassen sich somit mit dem bisherigen Kenntnisstand nur unzureichend erklären und sollen in zukünftigen Arbeiten in Sensitivitätsstudien mit Hilfe eines Boxmodells, das auf die Ergebnisse des 3D-Modells aufsetzt, weiter untersucht werden (Ruhnke, private Mitteilung, 2002).

Im Falle von KASIMA ist die Partitionierung zu stark in Richtung des Reservoirgases  $ClONO_2$  verschoben. Das Verhältnis von  $ClONO_2$  zu  $NO_y$  zeigt in den Ergebnis-

<sup>b</sup>Über die Temperaturabhängigkeit der Reaktion  $NO_2 + NO_3 + M \rightarrow N_2O_5 + M$ .



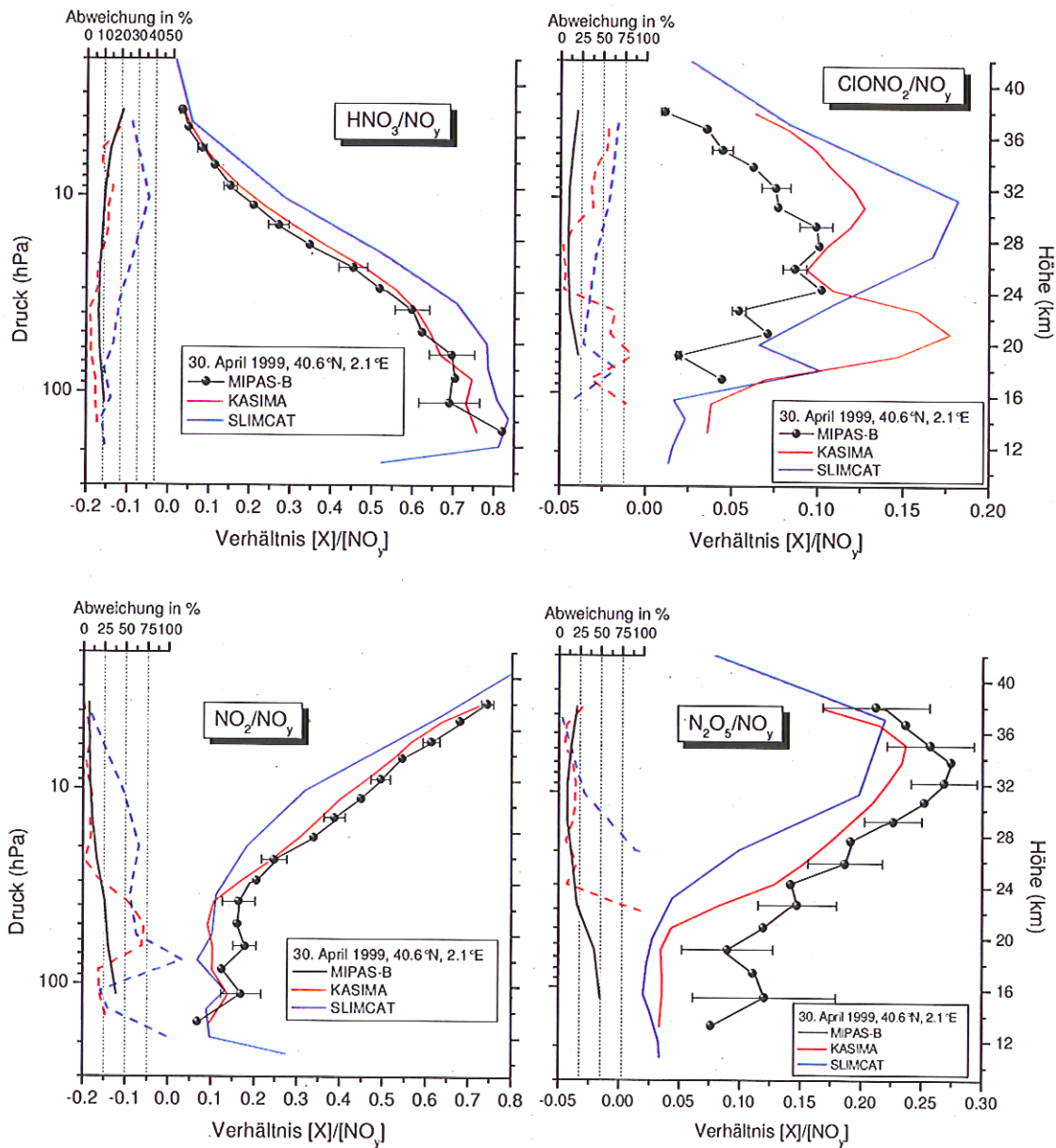


Abbildung 8.13: Vergleich der mit MIPAS-B am 30. April 1999 erzielten Meßergebnisse mit den beiden 3D-CTMs KASIMA und SLIMCAT für die Verhältnisse  $[X]/[NO_y]$ : a)  $HNO_3$  b)  $ClONO_2$  c)  $N_2O_5$  und d)  $NO_2$ . Die Abweichungen sind in %-Werten dargestellt und mit den Fehlern der MIPAS-B-Messung verglichen.

sen das KASIMA-Modells eine ausgeprägte Doppelstruktur mit einem zweiten Maximum bei 21 km. Diese Struktur kann man in den Meßergebnissen nicht wiederfinden und führt hier zu Abweichungen von bis zu 75%. Die erhöhten Mischungsverhältnisse können möglicherweise auf Transportprozesse zurückgeführt werden. Die Modellergeb-

nisse scheinen hier ehemalige Luftmassen aus dem Bereich des Chlornitratkragens (vgl. Kapitel 3.1.6), welcher sich im Spätwinter am Rand des Polarwirbels bildet, zu zeigen. Die hierfür notwendige Aktivierung der Luftmassen geschah in der kalten Phase Anfang Februar, in der nochmals für kurze Zeit die NAT-Existenztemperatur unterschritten wurde (vgl. Abbildung 7.1, S.59). Aber auch oberhalb von 28 km treten deutliche Abweichungen von bis zu 50% auf. SLIMCAT überschätzt dieses Verhältnis ebenfalls über den gesamten Höhenbereich. Mit Abweichungen von bis zu 70% werden die Fehlergrenzen der MIPAS-Messung deutlich überschritten.

Der Anteil von  $\text{NO}_2$  an  $\text{NO}_y$  wird bis auf einen Höhenbereich zwischen 18 und 24 km von KASIMA sehr gut reproduziert. Im Gegensatz dazu sind die Abweichungen des SLIMCAT-Modells, die häufig um die 50% betragen, deutlich größer als die Fehler der MIPAS-B-Messung. Hier ist ein zu großer Anteil von  $\text{NO}_2$  in dem Reservoirgas  $\text{HNO}_3$  gebunden.

Insgesamt ergibt sich jedoch in mittleren Breiten für den Vergleich von KASIMA mit den MIPAS-B-Daten eine erfreuliche Übereinstimmung für die meisten Stickstoffspezies. Nur in der Beschreibung der Spurengase  $\text{ClONO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  unterhalb von 24 km Höhe findet man größere Abweichungen. Das SLIMCAT Modell kann zwar die dynamischen Strukturen in der unteren Stratosphäre besser reproduzieren, zeigt aber in der Beschreibung der Stickstoffpartitionierung, insbesondere aufgrund des zu hohen Aerosolgehaltes, deutliche Schwächen.

### 8.3 Chlorbilanz

Neben den Stickstoffverbindungen wurden mit den beiden Meßinstrumenten ASUR und MIPAS-B auch die wichtigsten nichtorganischen Chlorverbindungen innerhalb des Polarwirbels gemessen. Im Folgenden soll auf die Partitionierung der beiden Reservoirgase  $\text{HCl}$  und  $\text{ClONO}_2$  sowie des  $\text{ClO}$ -Radikals eingegangen werden. Mit diesen Spezies lassen sich die Luftmassen hinsichtlich einer Chloraktivierung untersuchen.

Wie in Kapitel 8.1 erläutert, zeigt die MIPAS-B Messung im Polarwirbel im Höhenbereich zwischen 16 und 24 km deutlich erhöhte Chlornitratwerte (vgl. Abbildung 8.2, S. 79). Die in Kapitel 8.1 angeführte Interpretation einer Chloraktivierung in der kalten Phase Anfang Dezember wird durch die mit dem ASUR-Instrument an Bord der FALCON vorgenommenen  $\text{ClO}$ -Messungen unterlegt: Diese zeigen am 22. Januar 1999 innerhalb des Polarwirbels erhöhte  $\text{ClO}$ -Werte von bis zu 0.35 ppbv [von König et al., 2001]. Danach nehmen die  $\text{ClO}$ -Mischungsverhältnisse auf 0.1-0.2 ppbv ab und die  $\text{ClO}$ -Radikale werden zunehmend in das Reservoirgas  $\text{ClONO}_2$  übergeführt. Für die Messung am 27. Januar wurden die Ergebnisse des ASUR Instrumentes ( $\text{ClO}$ ,  $\text{HCl}$ ) und des MIPAS-B Gerätes ( $\text{ClONO}_2$ ) kombiniert, um das Budget und die Partitionierung der Chlorspezies zu berechnen. Der Vergleich mit den beiden 3D-CTMs KASIMA und SLIMCAT ist in Abbildung 8.14 dargestellt. Da das totale inorganische  $\text{Cl}_y$  weitgehend chemisch inert ist, findet man mit anderen langlebigen Spurengasen, wie z.B.  $\text{N}_2\text{O}$ , kompakte Korrelationen in der Stratosphäre. Eine sol-

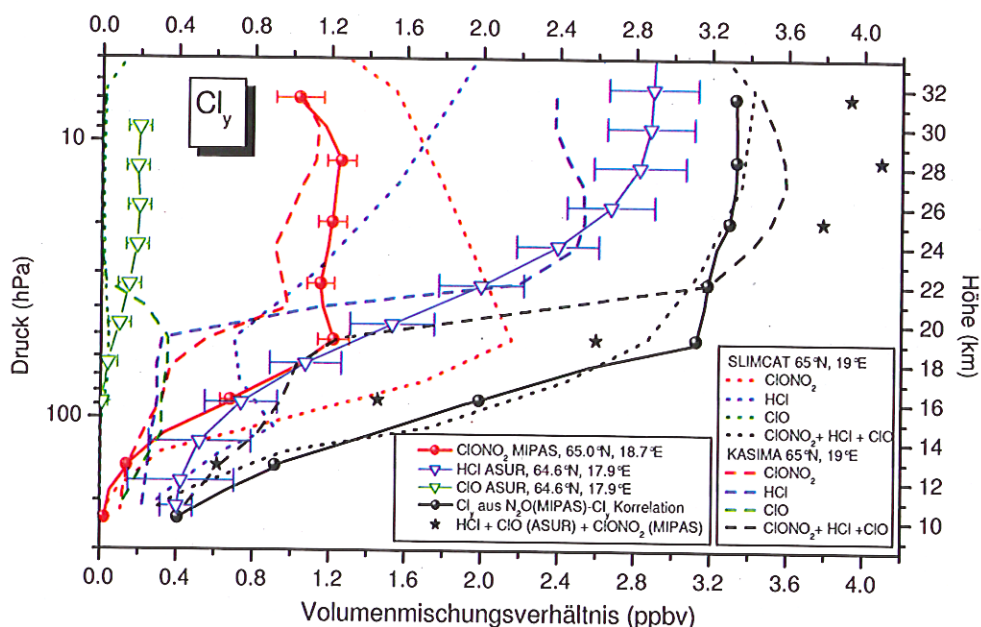


Abbildung 8.14: Bilanz der wichtigsten nichtorganischen Chlorverbindungen für den Flug am 27. Januar 1997. Die Summe der einzelnen Komponenten ClONO<sub>2</sub> (MIPAS-B), HCl und ClO (ASUR) wurde mit Cl<sub>y</sub>-Werten verglichen, die aus einer Cl<sub>y</sub>-N<sub>2</sub>O Korrelation abgeleitet wurden. Zusätzlich sind die Ergebnisse der beiden Modellläufe von SLIMCAT (gepunktet) und KASIMA (gestrichelt) eingetragen.

Die N<sub>2</sub>O-Cl<sub>y</sub>-Korrelation, abgeleitet aus Meßdaten des *in-situ* Meßgerätes TRIPLE [Müller *et al.*, 2000], wurde dazu verwendet, die MIPAS-B N<sub>2</sub>O-Messungen in ein Cl<sub>y</sub>-Höhenprofil überzuführen. Dieses wurde mit der Summe der einzelnen Komponenten (ClONO<sub>2</sub> von MIPAS, ClO und HCl von ASUR) verglichen. Die Summe dieser drei Verbindungen, welche durch ClONO<sub>2</sub> und HCl dominiert wird, stellt eine gute Abschätzung für das gesamte verfügbare Chlor dar, da andere Chlorverbindungen wie HOCl, Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und BrCl deutlich kleinere Mischungsverhältnisse in der winterlichen Stratosphäre aufweisen. Wie man erkennt, stimmen die mit SLIMCAT modellierten Cl<sub>y</sub>-Werte gut mit den Cl<sub>y</sub>-Werten überein, die mit Hilfe der MIPAS N<sub>2</sub>O-Daten und der N<sub>2</sub>O-Cl<sub>y</sub>-Korrelation abgeleitet wurden. Allerdings zeigt sich, daß die Summe der einzelnen gemessenen Chlorkomponenten oberhalb von 22 km zu hohe Cl<sub>y</sub>-Mischungsverhältnisse ergeben. Dieses Problem tritt sowohl bei den zunächst für die ClONO<sub>2</sub>-Auswertung verwendeten Daten von Ballard [1988], die in der HITRAN98 Datenbasis enthalten sind [Rothman *et al.*, 1998] als auch in abgeschwächter Form bei den spektroskopischen Daten, die von Birk und Wagner [2000] bestimmt wurden, auf. Die überhöhten Mischungsverhältnisse können mit Kalibrationsproblemen des ASUR-Instrumentes bei der HCl-Messung oberhalb von 25 km erklärt werden. Auch bei Vergleichen mit anderen Messungen wurden in diesem Höhenbereich systematisch zu hohe HCl-Mischungsverhältnisse mit dem ASUR-Gerät gemessen (von König, private Mit-

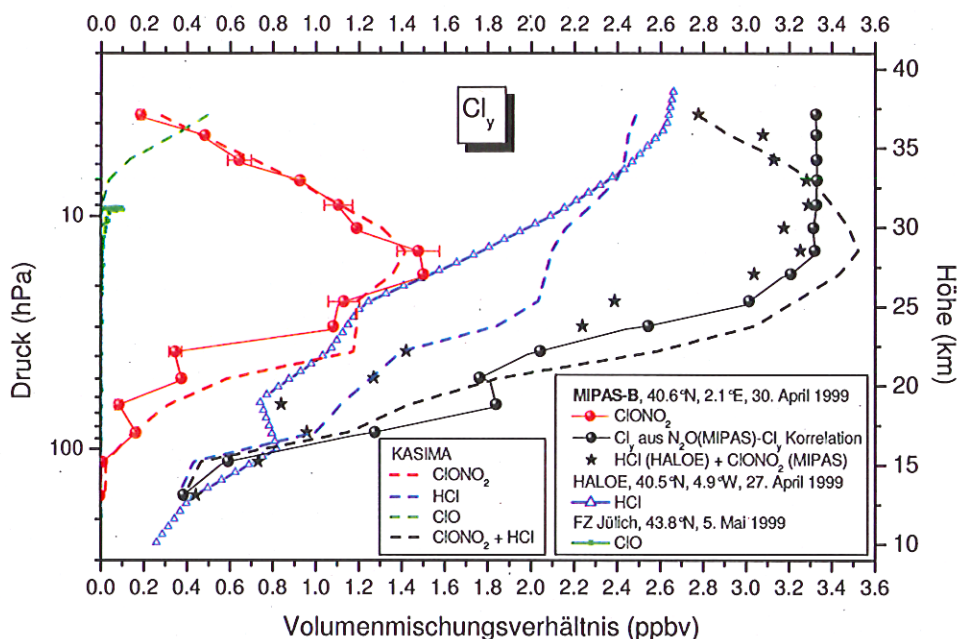


Abbildung 8.15: Bilanz der wichtigsten nichtorganischen Chlorverbindungen für den Flug am 30. April 1999. Die Summe der einzelnen Komponenten  $ClONO_2$  (MIPAS-B), HCl (HALOE) und ClO (FZ Jülich) wurde mit  $Cl_y$ -Werten verglichen, die aus einer  $Cl_y$ - $N_2O$ -Korrelation abgeleitet wurden. Zusätzlich sind die Ergebnisse des KASIMA-Modells (gestrichelt) eingetragen.

teilung, 2001).

In den Höhen zwischen 15 und 22 km wird die Partitionierung der Chlorspezies in den Modellen nicht korrekt wiedergegeben. Im KASIMA Modell bewirkt eine zu lange persistierende Chloraktivierung ( $ClO_x$ -Mischungsverhältnisse von bis zu 1.6 ppbv in der Höhe bei 19 km) zu kleine Mischungsverhältnisse der Reservoirgase  $ClONO_2$  und HCl. Oberhalb von 22 km und damit auch oberhalb der Höhenschicht, in der eine nennenswerte Chloraktivierung der Luftmassen stattgefunden hat, werden diese Spezies allerdings recht gut von diesem Modell beschrieben. Im SLIMCAT-Modell ist dagegen keine Chloraktivierung sichtbar und die Partitionierung tendiert innerhalb der beiden Reservoirgase zu stark in Richtung von  $ClONO_2$ . Dies illustriert, wie schwierig bzw. unzureichend die Modellierung der Partitionierung der Chlorspezies in diesem warmen Winter gelingt. Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanzen mögen wieder die verwendeten Temperaturdaten dieses Winters sein, da diese häufig sehr nahe an der PSC-Existenztemperatur lagen. Im Falle von KASIMA scheinen zu oft bzw. zu lange Bedingungen für eine Chloraktivierung an kalten Aerosolpartikeln vorzuliegen. Hier zeigt sich wieder, wie wichtig die korrekte Analyse der Temperatur in der Stratosphäre ist, um zukünftige Entwicklungen der Ozonschicht korrekt zu modellieren. Wie unsicher die Temperatur in der Stratosphäre bis heute in verschiedenen Modellen



erfaßt wird, demonstriert eine Arbeit von *Manney et al.* [2002], in der die Ergebnisse verschiedener meteorologischer Analysen der Temperatur für den Winter 1999/2000 und 1995/96 verglichen werden. Hier zeigt sich, daß z.B. bei der Bestimmung der Minimumtemperatur innerhalb des Polarwirbels Unterschiede von bis zu 5 K auftraten. Diese Abweichungen führen zwangsläufig zu verschiedenen großen Gebieten auf denen die Bedingungen für das Auftreten von PSCs gegeben sind. Für diese Größe betragen die Unterschiede 25%, teilweise sogar 50%.

Für den Flug am 30. April 1999 lieferte das ASUR Instrument aufgrund der Benutzung eines anderen Kanals kein ClO- und HCl-Profil. Um trotzdem einen Überblick über die Partitionierung der Chlorverbindungen der Frühlingsmessung zu erhalten, wurden in Abbildung 8.15 neben den, aus der MIPAS-B-Messung abgeleiteten Größen ClONO<sub>2</sub> und Cl<sub>y</sub>, auch HCl-Messungen des HALOE-Instrumentes [HALOE Webseite, 2002] und ClO-Messungen eines *in-situ*-Gerätes [Stroh et al., 2000] eingetragen, die allerdings 3 Tage vor bzw. 5 Tage nach der MIPAS-B-Messung aufgenommen wurden. Bis auf einen Höhenbereich zwischen 18 und 23 km stimmen die gemessenen Cl<sub>y</sub>-Werte gut mit denen aus der Cl<sub>y</sub>-N<sub>2</sub>O-Korrelation bestimmten Werten überein. KASIMA kann in diesem Fall die Partitionierung innerhalb der Chlorfamilie recht gut reproduzieren. Sowohl die ClO- als auch die ClONO<sub>2</sub>-Werte stimmen bis auf einen kleinen Höhenbereich um 22 km innerhalb der Fehlerbalken mit den Messungen überein. Die Unterschiede zur HALOE-HCl-Messung können mit dem unterschiedlichen Meßort und -Zeit erklärt werden.

## 8.4 Wasserstoffbudget

Wie in Kapitel 3.1.2 ausgeführt wurde, stellt der Wasserdampf auch in der Stratosphäre ein äußerst wichtiges Spurengas dar. Die Ergebnisse der Wasserdampfauswertung für Flüge am 27. Januar innerhalb des Polarwirbels und am 30. April 1999 in mittleren Breiten sind in Abbildung 8.16 dargestellt und mit Profilen, die im März 1997 innerhalb des Polarwirbels gemessen worden sind, verglichen. Die Ergebnisse sind im Anhang A in tabellarischer Form nochmals zusammengefaßt. Im Gegensatz zu der Messung in mittleren Breiten weisen die Wasserdampfprofile innerhalb des Polarwirbels, aufgrund des starken Absinkens, einen steileren Gradienten auf. Die vergleichsweise niedrigen Wasserdampfwerte zwischen 19 und 25 km am 27. Januar 1999 korrelieren mit den erhöhten Methanmischungsverhältnissen in dieser Höhe (vgl. Abbildung 7.5, S. 64). Unterhalb der Hygropause, gekennzeichnet durch die Minima der gemessenen H<sub>2</sub>O-Profilen, erkennt man einen starken Anstieg des Wasserdampfes aufgrund von Mischungsprozessen mit troposphärischer Luft. Die Höhe der Tropopause ist in Abbildung 8.16 mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Diese wurde nach der WMO Definition (Abnahme des Temperaturgradientes auf  $\leq 0.3 \text{ K}/100 \text{ m}$ ) bestimmt. Man erkennt, daß die Hygropause etwa 3 km höher als die Tropopause liegt<sup>c</sup>.

<sup>c</sup>Dieser Wert ist nur eine Abschätzung, da die begrenzte Auflösung des MIPAS-B-Gerätes eine genauere Bestimmung nicht zuläßt.



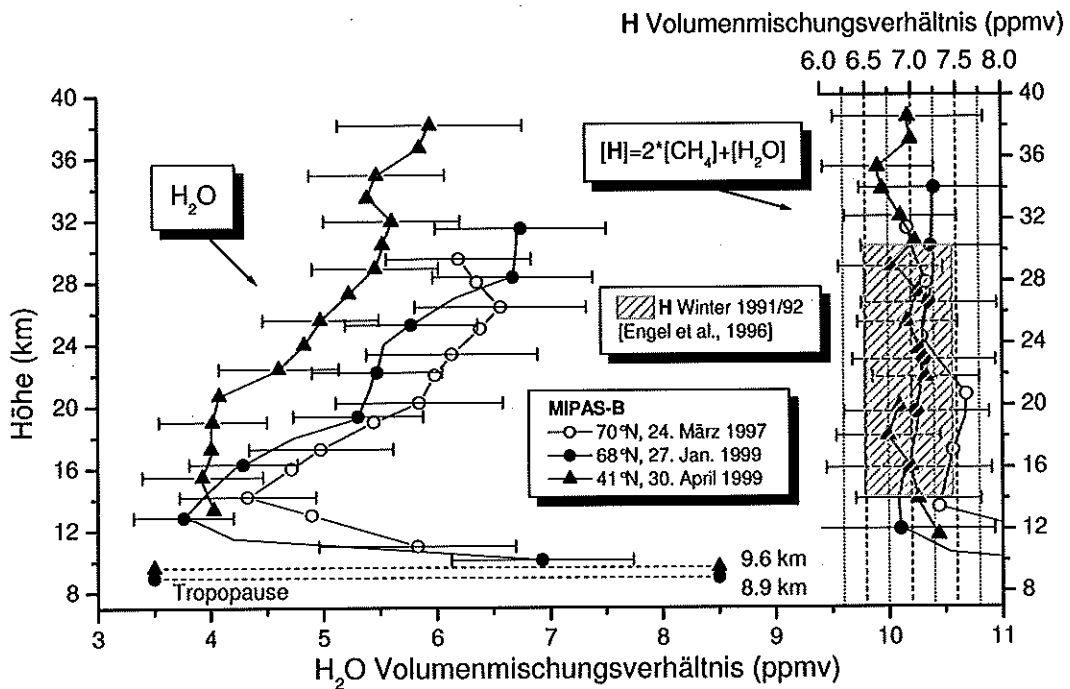


Abbildung 8.16: MIPAS-B-Wasserdampfprofile für zwei Messungen innerhalb des Polarwirbels (24. März 1997 und 27. Januar 1999) und eine Messung in mittleren Breiten (30. April 1999). Die Höhe der Tropopause für die beiden HIMSPEC Flüge ist mit gestrichelten Linien markiert. Das Wasserstoffbudget  $H = 2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  ist im rechten Teil der Abbildung für die drei Flüge über die Höhe aufgetragen. Zum Vergleich sind alle Messungen der Größe  $H$  während EASOE im Winter 1991/92 [Engel et al., 1996] durch die schraffierte Fläche angedeutet.

Da in der Stratosphäre die Oxidation von Methan näherungsweise zwei Moleküle Wasser liefert (vgl. Kapitel 3.1.2), erwartet man einen Gradienten  $\partial[\text{H}_2\text{O}]/\partial[\text{CH}_4]$  von ungefähr -2. Die Summe  $H = [\text{H}_2\text{O}] + 2[\text{CH}_4]$ , welche den vorhandenen Wasserdampf und den potentiellen Beitrag des Methans beinhaltet, stellt damit eine Größe dar, um Aussagen über das Wasserstoffbudget in der Stratosphäre zu treffen<sup>d</sup>. Die Größe  $H$  wurde für beide in dieser Arbeit betrachteten Flüge bestimmt und ebenfalls in Abbildung 8.16 eingetragen. Diese ist über den betrachteten Höhenbereich nahezu konstant. Die mittleren Mischungsverhältnisse für  $H$  ergeben sich zu 7.1 ppmv für den Winterflug und zu 7.0 ppmv für den Flug in mittleren Breiten. Diese Werte sind um circa 0.3 ppmv niedriger als die Werte, die aus den Daten der Flüge am 11. Februar 1995 und 24. März 1997 abgeleitet wurden [Stowasser et al., 1999]. Beide Flüge fanden damals tief innerhalb des Polarwirbels statt. Diese Abweichungen sind allerdings innerhalb der  $1-\sigma$  Fehlergrenzen (ca. 10 % für die Größe  $H$ ) nicht signifikant. Wenn man die Meßwerte

<sup>d</sup>Molekularer Wasserstoff ist in dem betrachteten Höhenbereich mit einem Volumenmischungsverhältnis von ca. 0.5 ppmv nahezu höhenkonstant.

Tabelle 8.1: Entwicklung des Wasserdampfbudgets  $H$  von 1992 bis 2001. Die Messung im Jahr 1992 [Wetzel *et al.*, 1995] wurde mit dem Vorgänger des heutigen MIPAS-B-Meßgerätes durchgeführt.

	1992	1995	1997	1999	2001
Polarwirbel	5.1	7.3	7.4	7.1	7.1 <sup>a</sup>
mittlere Breiten	-	-	6.7	7.0	-

<sup>a</sup> (Wetzel, private Mitteilung, 2002).

mit Messungen vergleicht, die während der EASOE Meßkampagne im Winter 1991/92 durchgeführt wurden [Engel *et al.*, 1996], liegen alle MIPAS-Meßwerte in diesem durch eine Schraffur gekennzeichneten Bereich. Die Größe  $H$  variiert in der Literatur von  $6.0 \pm 0.4$  ppmv, bestimmt aus LIMS Daten [Jones *et al.*, 1986], bis  $7.6 \pm 0.6$  ppmv, abgeleitet aus Messungen auf dem Höhenflugzeug ER-2 [Dessler *et al.*, 1994]. Sowohl die von MIPAS gemessenen Werte als auch der bei Engel *et al.* [1996] angegebene Wert von  $6.91 \pm 0.41$  ppmv liegen innerhalb dieser Spanne. Einen Trend in der Größe  $H$ , wie er in der Literatur z.B. von Engel *et al.* [1996] oder Nedoluha *et al.* [1998] postuliert wird, kann man aus den MIPAS-B Daten nicht ableiten. Hierzu wurde in Tabelle 8.1 für alle bisher ausgewerteten Ballonflüge die mittleren Mischungsverhältnisse der Größe  $H$  über die Zeit aufgetragen. Die mit MIPAS-B2 ausgewerteten Daten zeigen nur eine sehr geringe Streuung über einen Zeitraum von 6 Jahren, wobei die Messungen in mittleren Breiten tendenziell niedrigere  $H$ -Werte liefern. Die mit dem Vorgängergerät MIPAS-B1 [Fischer und Oelhaf, 1996] ausgewerteten Daten [Wetzel *et al.*, 1995] scheinen unrealistisch niedrige Werte zu ergeben. Die im Jahr 1998 eingeführte Nichtlinearitätskorrektur [Kleinert und Friedl-Vallon, 1998] führt hingegen zu keinem offensichtlichen Bruch in der Zeitreihe, da die Differenzen der 1999er Messung zu den Ergebnissen in den Jahren 1995 und 1997 im Rahmen der Fehlergrenzen des MIPAS-B-Gerätes liegen. Ebenso ergibt sich für die im Winter 2000/01 aufgenommenen Daten (Wetzel, private Mitteilung, 2002) dieselbe  $H$ -Bilanz wie im Winter 1998/99.

Die Beziehung zwischen Methan und Wasserdampf, die aufgrund des in Kapitel 3.1.2 dargelegten photochemischen Zusammenhangs stark korreliert sein sollte, ist in Abbildung 8.17, in der das Volumenmischungsverhältnis von Wasser über Methan aufgetragen ist, zu sehen. Neben den beiden Flügen im Jahr 1999 wurden noch Daten aus den Jahren 1995 (polare Breiten) und 1997 (polare und mittlere Breiten) verwendet. Die mit Wertepaaren ab der Hygropause aufwärts durchgeführte lineare Ausgleichsrechnung liefert die folgende Regressionsgerade<sup>c</sup>:

$$[\text{H}_2\text{O}](\text{ppmv}) = (7.06 \pm 0.12) - (2.06 \pm 0.12) \cdot [\text{CH}_4](\text{ppmv}) \quad (8.5)$$

mit einem Korrelationsfaktor  $r^2 = 0.88$ . Nach dieser Beziehung werden wie erwartet

<sup>c</sup>Unterhalb der Hygropause findet man aufgrund des starken Anstieges des Volumenmischungsverhältnisses von  $\text{H}_2\text{O}$  keinen linearen Zusammenhang mehr.

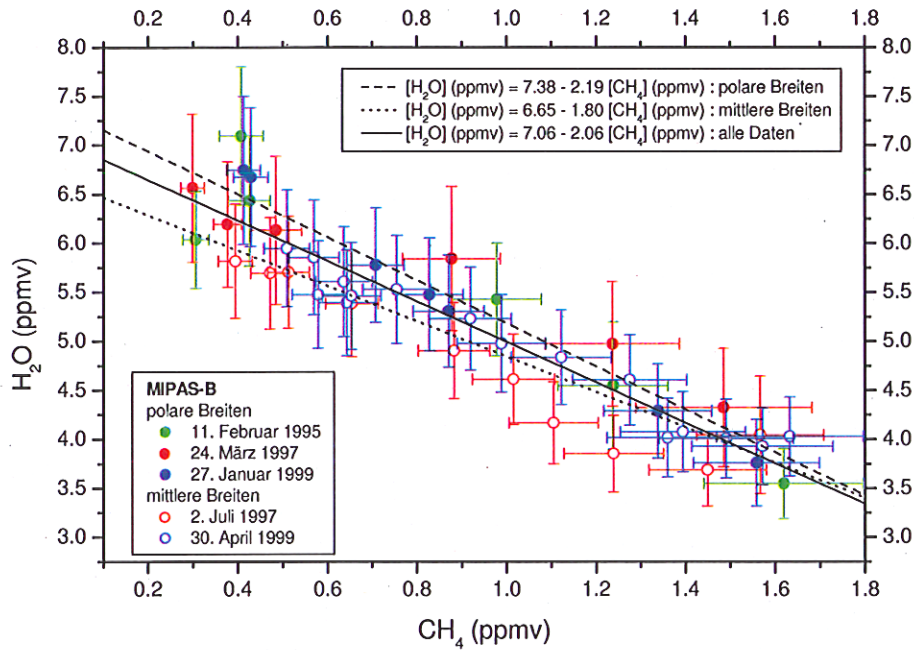


Abbildung 8.17: Korrelation zwischen  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ; geschlossene Symbole stellen in polaren Breiten, offene Symbole in mittleren Breiten gemessene Werte dar. In die angegebenen Korrelation gehen nur Wertepaare oberhalb der Hygropause ein.

ungefähr 2 Moleküle Wasser pro Methanmolekül produziert. Führt man die Ausgleichsrechnung getrennt für die Wertepaare, die in polaren und in mittleren Breiten gemessen wurden durch, findet man folgende Beziehung für die polare Breiten

$$[\text{H}_2\text{O}](\text{ppmv}) = (7.38 \pm 0.15) - (2.19 \pm 0.16) \cdot [\text{CH}_4](\text{ppmv}) \quad (8.6)$$

und mittlere Breiten

$$[\text{H}_2\text{O}](\text{ppmv}) = (6.65 \pm 0.13) - (1.80 \pm 0.12) \cdot [\text{CH}_4](\text{ppmv}). \quad (8.7)$$

Damit werden etwas mehr bzw. weniger als zwei Moleküle Wasser pro Methanmolekül umgesetzt. Allerdings sind die Unterschiede, wenn man die angegebenen Fehlergrenzen betrachtet, nur gering.

Eine mögliche Erklärung für diese Unterschiede liefert die Betrachtung der Lebensdauer der beiden Spezies. *Plumb und Ko* [1992] untersuchten in einer theoretischen Arbeit ein Modell, in dem in der Stratosphäre horizontale Mischungsprozesse gegenüber vertikalen dominieren. Unter dieser Voraussetzung konnten sie ableiten, daß genügend langlebige Spurengase eindeutig miteinander korreliert sind. Unter diesen Bedingungen hängt die Steigung  $S$  der Ausgleichsgeraden in einem Scatterplot im wesentlichen von der chemischen Lebensdauer  $\tau_i$  der beiden beteiligten Spurengase  $i$  mit den Mischungsverhältnissen  $\chi_i$  ab:

$$S = \frac{B_2 d\chi_1}{B_1 d\chi_2} \sim \frac{\tau_2}{\tau_1}, \quad (8.8)$$

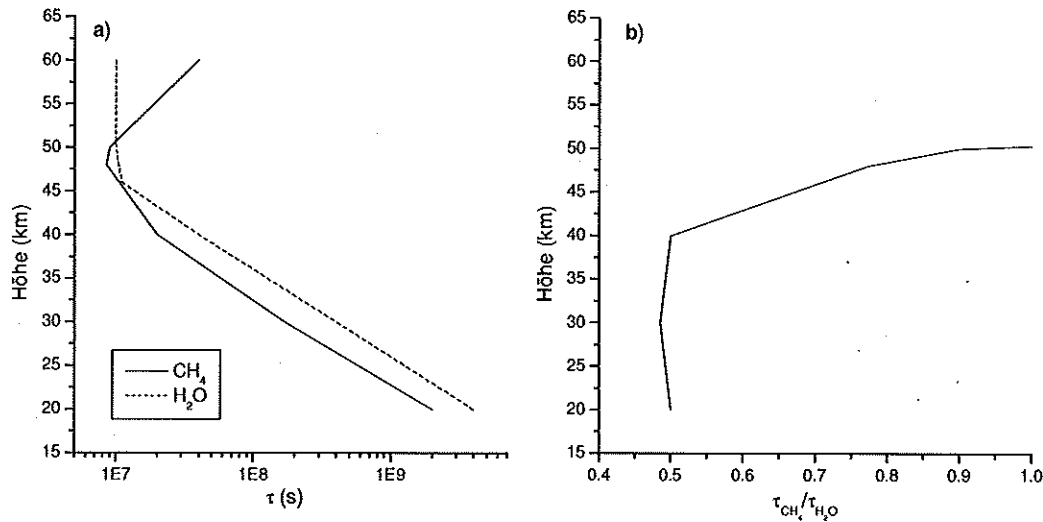


Abbildung 8.18: a) Chemische Lebensdauer von Methan und Wasserdampf in der Stratosphäre, aus *Brasseur* [1984]. b) Veränderung des Verhältnisses der Lebensdauern beider Spurengase mit der Höhe.

mit  $B_i = \int n_i dV$  und der Anzahldichte  $n_i$  der Gase. Diese Beziehung wurde durch Ergebnisse eines 2-D Modells [*Plumb und Ko*, 1992] und eines 3-D Modells [*Avallone und Prather*, 1997] bestätigt. Allerdings zeigte sich, daß die Voraussetzungen für die Beziehung 8.8 in den Tropen nicht gegeben sind [*Volk et al.*, 1996; *Hall und Waugh*, 1997; *Schoeberl et al.*, 1997]. Deswegen unterscheiden sich die Tracerkorrelationen zwischen den Tropen und den mittleren Breiten [*Volk et al.*, 1996]. Setzt man für  $i_1 = \text{H}_2\text{O}$  und  $i_2 = \text{CH}_4$  dann erhält man bei einem zunehmenden Verhältnis  $\gamma = \tau_{\text{CH}_4}/\tau_{\text{H}_2\text{O}}$  eine größere Steigung  $S$ . Wie verhalten sich nun die Lebensdauern von Methan und Wasserdampf in der Stratosphäre? In Abbildung 8.18-a sind diese über die Höhe aufgetragen [*Brasseur*, 1984]. Bildet man das Verhältnis  $\gamma$  (Abbildung 8.18-b), sieht man, daß dieses bis ca. 40 km konstant bleibt, darüber aber recht schnell ansteigt. Durch das starke Absinken innerhalb des Polarwirbels untersucht man - im Gegensatz zu den Messungen in mittleren Breiten - Luftmassen, die ursprünglich aus deutlich höheren Luftschichten stammen. Kommen die Luftmassen aus Höhenschichten größer als 40 km, in denen  $\gamma \neq \text{const.}$  gilt, würde damit die Korrelation zumindest im Bereich kleiner  $\text{CH}_4$ -Mischungsverhältnisse zu größeren Steigungen hin verändert. Damit ließen sich die Unterschiede in den Ausgleichsgeraden für mittlere und polare Breiten qualitativ erklären.

Aus ATMOS Messungen in mittleren Breiten (zwischen 8 und 49°N) im November 1994 ergibt sich zum Vergleich [*Abbas et al.*, 1996b]:

$$[\text{H}_2\text{O}](\text{ppmv}) = (7.24 \pm 0.44) - (1.99 \pm 0.16) \cdot [\text{CH}_4](\text{ppmv}). \quad (8.9)$$

Diese Beziehung stimmt sehr gut mit der MIPAS-B Korrelation 8.5 überein, in der alle Datenpunkte verwendet wurden.

## 8.5 Tag-Nacht-Variationen

Die bisher mit dem MIPAS-B-Gerät erzielten Ergebnisse wurden alle unter Nachtbedingungen abgeleitet. Wie in Kapitel 3.1.6 dargestellt wurde, sind für das Verständnis der Ozonchemie aber auch diejenigen Prozesse von Bedeutung, die erst unter Einwirkung von Sonnenstrahlung in Gang kommen. Insbesondere scheinen Ozonabbauprozesse, die bei Sonnenzenitwinkeln nahe  $90^\circ$  ablaufen, bis heute nicht richtig modelliert zu werden (*Salawitch*, private Mitteilung, 2002). Der Polarwirbel ist selten um den Pol zentriert, so daß die Luftmassen auch in der Zeit des Polarwinters Sonnenstrahlung ausgesetzt sein können. In dieser Arbeit wurden deswegen zum ersten Mal zwei Tagsequenzen, die mit dem MIPAS-B-Gerät aufgenommen wurden, untersucht. Hierfür wurde der Flug am 30. April 1999 ausgewählt, da in mittleren Breiten um diese Jahreszeit ein kräftiger Tagesgang kurzlebiger Spurengase zu erwarten ist und sowohl eine Sequenz nahe dem Sonnenaufgang als auch eine Sequenz unter Gleichgewichtsbedingungen 3 Stunden nach Sonnenaufgang zur Verfügung standen. Damit ist es möglich, die tageszeitliche Entwicklung z.B. der Stickstoffspezies in der Stratosphäre in mittleren Breiten zu untersuchen und mit den Ergebnissen von Chemietransportmodellen zu vergleichen.

Die erste Tagsequenz wurde in der Zeit des Sonnenaufgangs von 4:10 bis 5:11 UT am 30. April 1999 aufgenommen (siehe Tabelle 8.2, vgl. auch Tabelle 7.2, S. 66). Leider konnte diese Meßsequenz nicht mit dem Sonnenstand synchronisiert werden, so

Tabelle 8.2: Meßgeometrie für die Sonnenaufgangssequenz des Fluges am 30. April 1999.

Meßzeit		Tangentenpunkte		Tangentenhöhe (km)	Sonnen- aufgangszeit (UT)	Zeit nach Sonnenaufgang	
von (UT)	bis (UT)	Breite ( $^\circ$ )	Länge ( $^\circ$ )			von	bis
4:10:34	4:18:15	42.99	2.36	38.0	4:10:00	0:00:34	0:08:15
4:18:38	4:22:52	42.33	2.84	36.7	4:11:00	0:07:38	0:11:52
4:23:15	4:28:15	41.91	3.15	35.3	4:12:00	0:11:15	0:16:15
4:28:38	4:32:53	41.57	3.40	33.8	4:12:00	0:16:38	0:20:53
4:33:16	4:39:48	41.28	3.62	32.2	4:13:00	0:20:16	0:26:48
4:40:11	4:44:25	41.03	3.82	30.8	4:14:00	0:26:11	0:30:25
4:44:48	4:48:16	40.80	3.99	29.2	4:15:00	0:29:48	0:33:16
4:48:40	4:52:07	40.38	4.31	26.0	4:16:00	0:36:31	0:40:45
4:57:08	5:00:36	40.18	4.46	24.4	4:17:00	0:40:08	0:43:36
5:00:59	5:02:54	40.00	4.59	22.8	4:18:00	0:42:59	0:44:54
5:03:17	5:05:59	39.81	4.72	21.0	4:19:00	0:44:17	0:46:59
5:06:22	5:09:04	39.63	4.85	19.2	4:20:00	0:46:22	0:49:04
5:09:27	5:11:22	39.47	4.96	17.6	4:21:00	0:48:27	0:50:22

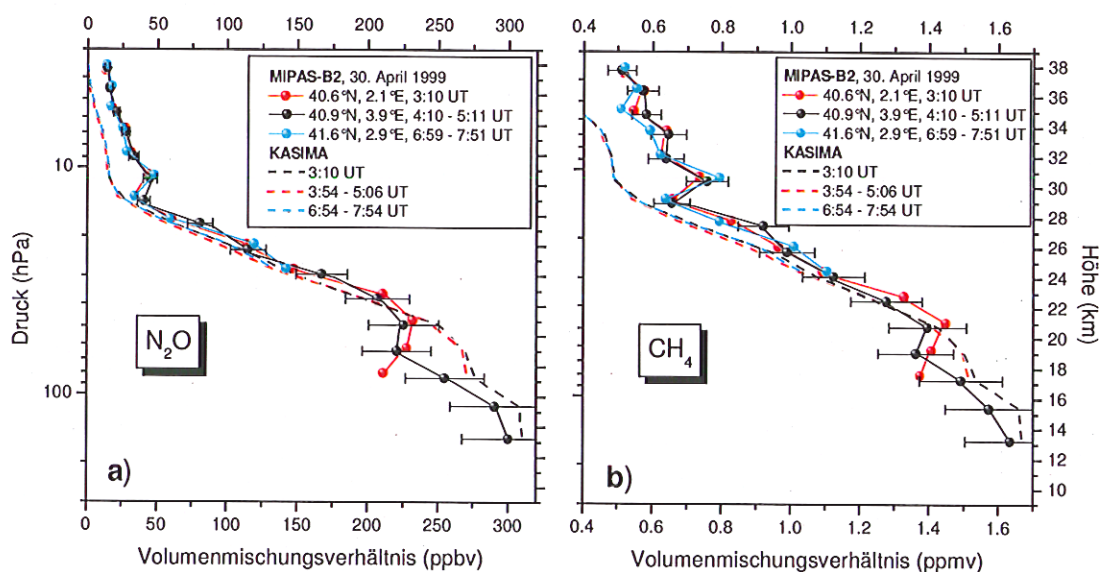


Abbildung 8.19: Mit MIPAS-B erzielte Ergebnisse der Nacht- und Tagsequenzen für die langlebigen Spurengase  $\text{N}_2\text{O}$  (a) und  $\text{CH}_4$  (b) (Linien mit Symbolen). Zum Vergleich sind die Ergebnisse des KASIMA Modells aufgetragen (gestrichelte Linien).

daß mit zunehmendem Elevationswinkel der Sonnenzenitwinkel an der Tangentenhöhe abnimmt. Dies führt bei der Auswertung von Substanzen, deren Konzentrationen sich bei Sonnenzenitwinkeln nahe  $90^\circ$  sehr rasch ändern, zu erheblichen Problemen. Die Meßzeiten dieser Sequenz in Relation zu den Sonnenaufgangszeiten sind ebenfalls in Tabelle 8.2 dargestellt. Die zweite Sequenz wurde von 6:59 bis 7:51 UT ca. drei Stunden nach Sonnenaufgang aufgenommen und deckt einen Höhenbereich zwischen 38,4 und 24,4 km ab. Die Ergebnisse des KASIMA-Modells, das Spurengasprofile mit einem Zeitschritt von 12 Minuten liefert, wurden für die folgenden Vergleiche auf die MIPAS-B-Meßzeiten interpoliert.

Zunächst wurde untersucht, ob die Tagsequenzen zur Nachtmessung konsistente Ergebnisse liefern. Hierfür bietet sich die Betrachtung der langlebigen Spurengase  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_4$  an, die auf der kurzen Zeitskala keine Variation erwarten lassen. In Abbildung 8.19 sind diese für alle drei ausgewerteten Sequenzen über die Höhe aufgetragen. Man erkennt, daß für beide Spurengase die Ergebnisse der Nachtmessung durch die Tagmessungen sehr gut reproduziert werden. Diese Aussage gilt auch für die Wasserdampf-messung und die abgeleitete Größe  $H$ . Dies zeigt, daß a) Luftmassen mit derselben Charakteristik gemessen worden sind und b) die Messungen mit dem MIPAS-B Instrument sehr selbstkonsistent sind. Dies erlaubt es, aus den Messungen der kurzlebigen Spurengase, wie z.B.  $\text{NO}_2$  einen Tagesgang abzuleiten.

In Abbildung 8.20 werden mit  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HO}_2\text{NO}_2$  zwei Reservoirgase der  $\text{NO}_y$ -Familie gezeigt. Die Differenzen zwischen den Sequenzen liegen innerhalb der  $1\text{-}\sigma$  Fehlergrenzen der MIPAS-Messung. Damit weisen beiden Spurengase aufgrund ihrer



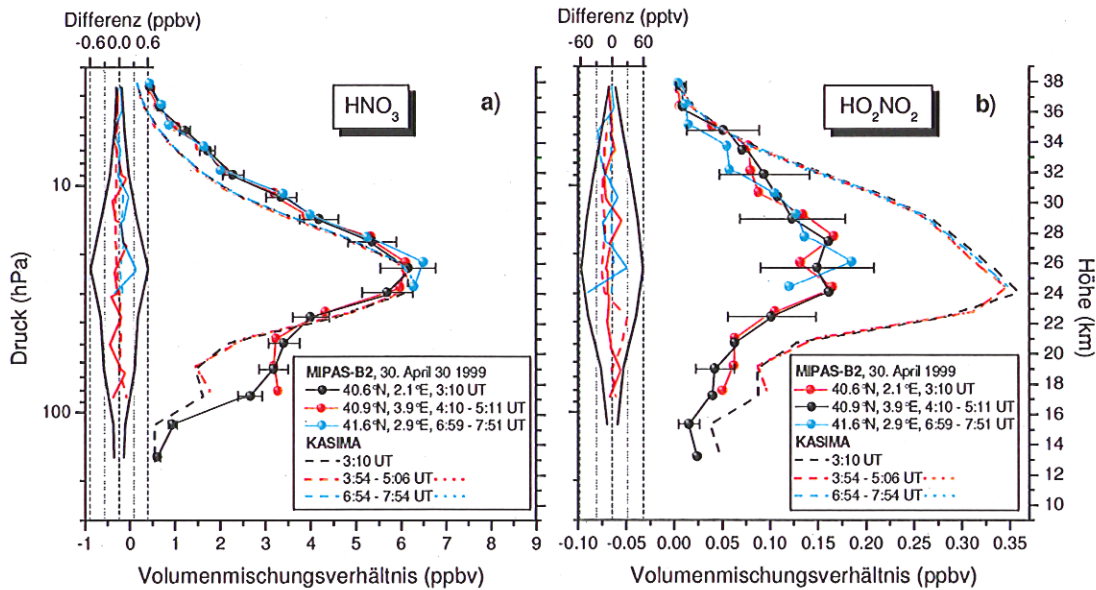
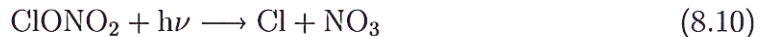


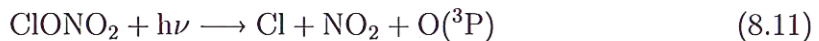
Abbildung 8.20: Ergebnisse der Nacht- und Tagsequenzen für die Spurengase  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HO}_2\text{NO}_2$ . Zum Vergleich sind die Ergebnisse des KASIMA-Modells aufgetragen (gestrichelte Linien). Die Abweichungen (rot: Differenz zwischen der Sonnenaufgangssequenz und der Nachtsequenz, blau: Differenz zwischen der Tagsequenz und der Sonnenaufgangssequenz) liegen innerhalb der  $1\text{-}\sigma$  Fehlergrenzen der MIPAS-B-Messung (schwarze durchgezogene Linie).

relativ langen Lebensdauer übereinstimmend sowohl in der Messung als auch in der Modellrechnung praktisch keinen Tagesgang auf. Während im Falle von  $\text{HNO}_3$  die MIPAS-B Ergebnisse von KASIMA oberhalb von 22 km sehr gut wiedergegeben werden, zeigt sich die schon in Kapitel 8.2 diskutierte Überschätzung von  $\text{HO}_2\text{NO}_2$  auch in den Ergebnissen der Tagsequenzen.

Etwa 20 Minuten nach Sonnenaufgang setzt im Modell die Photolyse von  $\text{ClONO}_2$  ein, die via



und



dieses Spurengas abbaut. In einem Höhenbereich zwischen 33 km und 22 km kommt es im Modell dadurch zu einem leichten Rückgang der  $\text{ClONO}_2$ -Mischungsverhältnisse um ca. 0.1 ppbv (vgl. Abbildung 8.21). Die MIPAS-B-Ergebnisse zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen diesen beiden Sequenzen, allerdings läßt die Meßgenauigkeit des MIPAS-B-Gerätes für diese geringen  $\text{ClONO}_2$ -Änderungen auch keine Aussagen erwarten. In der Tagsequenz drei Stunden nach Sonnenaufgang findet man übereinstimmend sowohl in den Meß- als auch in den Modellergebnissen einen mit der Höhe zunehmenden

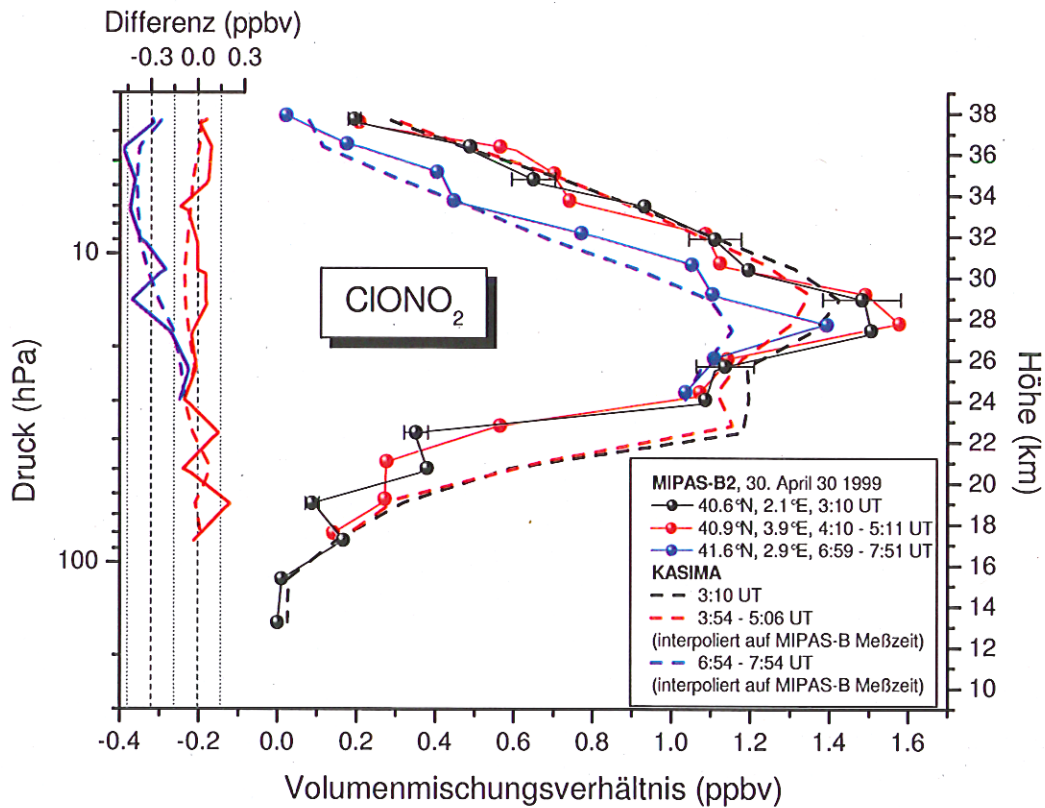


Abbildung 8.21: Ergebnisse der Nacht- und Tagsequenzen für das Spurengas  $\text{ClONO}_2$ . Zum Vergleich sind die Ergebnisse des KASIMA-Modells, die auf die Meßzeiten der MIPAS-B-Geometrie interpoliert wurden, dargestellt (gestrichelte Linien). Zudem sind die Abweichungen zwischen den Meßsequenzen (rot: Differenz zwischen der Sonnenaufgangssequenz und der Nachtsequenz, blau: Differenz zwischen der Tagsequenz und der Sonnenaufgangssequenz) aufgetragen.

Abbau von  $\text{ClONO}_2$  um maximal ca. 0.4 ppbv. Insgesamt wird für alle drei Meßsequenzen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Messung und der Modellrechnung erzielt.

$\text{N}_2\text{O}_5$ , das sich in der Nacht durch die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit  $\text{NO}_3$  bildet, wird während des Tages durch Photolyse wieder aufgespalten. Die Abbildung 8.22 zeigt den zeitlichen Verlauf des Höhenprofils dieses Gases. Die Unterschiede der einzelnen Sequenzen zueinander wurde im Falle von  $\text{N}_2\text{O}_5$  nicht in absoluten Abbauraten dargestellt, sondern durch relative Differenzen ersetzt, da die absoluten  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Mischungsverhältnisse der MIPAS-B-Messung und der KASIMA-Rechnung sich aufgrund der fehlerhaften Beschreibung von  $\text{NO}_y$  im Modell um bis zu einem Faktor 2 unterscheiden. Zunächst findet man eine Zunahme von  $\text{N}_2\text{O}_5$  in einem Höhenbereich zwischen 28 und 38 km. Dies entspricht einer Meßzeit bis etwa 30 Minuten nach Sonnenaufgang. Um den beobachteten Anstieg zu verstehen muß man bedenken, daß der limi-



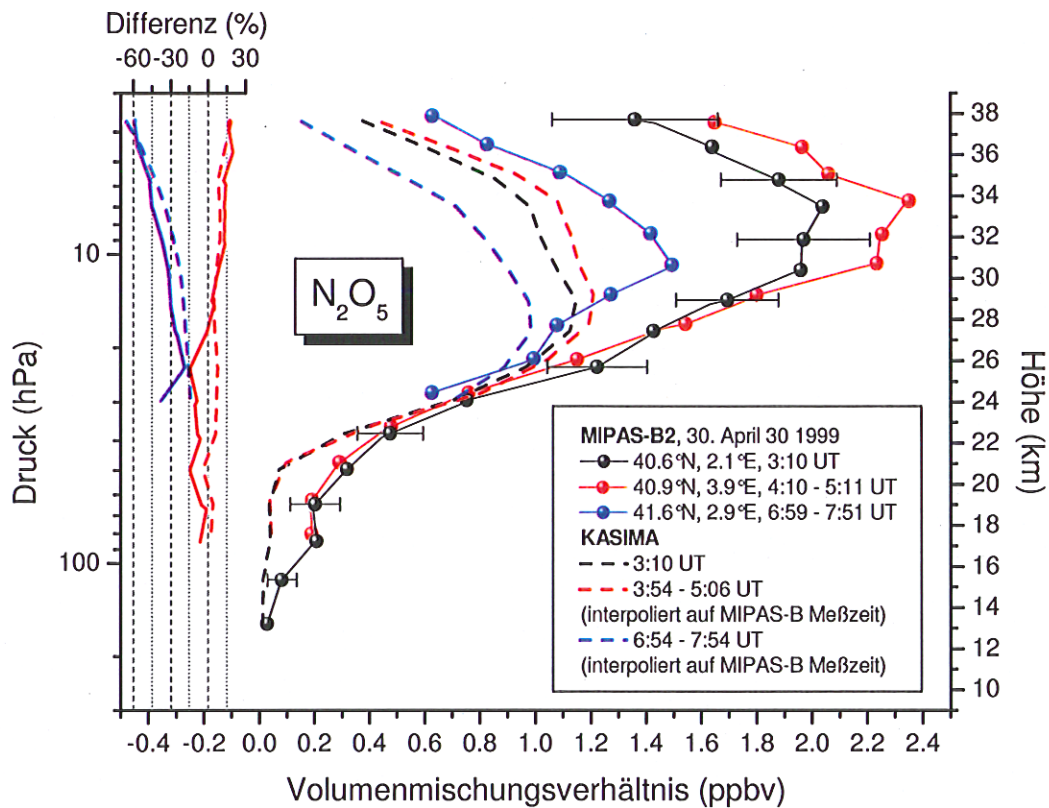
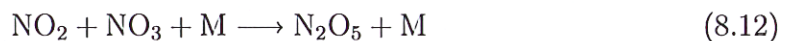
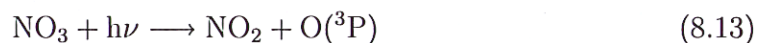


Abbildung 8.22: Ergebnisse der Nacht- und Tagsequenzen für das Spurengas  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Zum Vergleich sind die Ergebnisse des KASIMA-Modells, die auf die Meßzeiten der MIPAS-B-Geometrie interpoliert wurden, dargestellt (gestrichelte Linien). Zudem sind die Abweichungen zwischen den Meßsequenzen (rot: Differenz zwischen der Sonnenaufgangssequenz und der Nachtsequenz, blau: Differenz zwischen der Tagsequenz und der Sonnenaufgangssequenz) aufgetragen.

tierende Faktor beim Aufbau von  $\text{N}_2\text{O}_5$  in der Nacht das Angebot von  $\text{NO}_2$ -Radikalen darstellt.  $\text{NO}_3$  spielt in der Reaktion



die Rolle des Katalysators (und weist daher ein zeitlich weitgehend konstantes Mischungsverhältnis auf). Kurz nach Sonnenaufgang wird durch die Photolyse von  $\text{NO}_3$  via



sehr schnell soviel  $\text{NO}_2$  dem System zur Verfügung gestellt, daß sich das beobachtete  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Maximum kurz nach Sonnenaufgang ausbilden kann. Wenig später führt der fortschreitende Abbau von  $\text{NO}_3$  dazu, daß die Luftmassen an  $\text{NO}_3$  verarmen. Damit kann  $\text{N}_2\text{O}_5$  nicht mehr gebildet werden und wird selbst vom Sonnenlicht zerlegt. Diese Zusammenhänge kann KASIMA gut wiedergeben. In dem betrachteten Höhenbereich

erkennt man sowohl in der Messung als auch in den Modellergebnissen einen Anstieg zwischen 0 und 20%. Unterhalb von 28 km (etwa 30 bis 45 Minuten nach Sonnenaufgang) zeigen die MIPAS-B-Ergebnisse einen (allerdings innerhalb der Fehlergrenzen nicht signifikanten) Abbau von  $\text{N}_2\text{O}_5$ , der von KASIMA nicht modelliert wird. In der zweiten Sequenz (also etwa 3 Stunden nach Sonnenaufgang) ist an den oberen Tangentenhöhen schon über 50% des nächtlichen  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Reservoirs abgebaut worden. Die MIPAS-B-Ergebnisse zeigen über einen weiten Höhenbereich im Vergleich zum KASIMA-Modell einen stärkeren Abbau von  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Das bei der Sonnenaufgangssequenz vorliegende Meßszenario führte bei der Auswertung des sehr kurzlebigen Spurengases  $\text{NO}_2$  zu erheblichen Problemen. Da bei dem verwendeten *Onion-peeling*-Retrievalverfahren vorausgesetzt wird, daß die Spurengassäule oberhalb der aktuell auszuwertenden Schicht bekannt und konstant ist, bewirkt die rasche zeitliche Änderung der Konzentration von  $\text{NO}_2$  in der Sonnenaufgangsphase zwangsweise Fehler bei der Profildableitung. Da  $\text{NO}_2$  bei zunehmenden Sonnenzenitwinkel rasch abgebaut wird, nimmt man oberhalb der betrachteten Höhenschicht einen zu hohen Säulengehalt an. Dies führt bei der Verwendung des klassischen *Onion-peeling*-Verfahrens (Methode 1, rote Symbole in Abbildung 8.23) zu einer Unterschätzung des Mischungsverhältnisses oberhalb von 26 km Höhe. Um diesen Fehler zu minimieren, wurden für die Auswertung der Höhenschicht  $n$  die  $\text{NO}_2$ -Säulen der darüberliegenden Schichten  $n-1, n-2, \dots, 1$  entsprechend dem Sonnenstand skaliert. Hierfür wurden die Ergebnisse des Modells KASIMA, welches zwischen 3:54 und 5:06 UT  $\text{NO}_2$ -Profile in einem Zeitschritt von 12 Minuten lieferte, verwendet. Die KASIMA-Ergebnisse wurden auf die MIPAS-B-Meßzeit an den Tangentenhöhen interpoliert und daraus Korrekturfaktoren, welche die zeitliche Entwicklung von  $\text{NO}_2$  oberhalb der betrachteten Schicht beinhalten, abgeleitet. Der Startvektor wurde somit mit einer Matrix  $\mathbf{S}$  multipliziert, die für jeden Auswerteschritt die aus dem KASIMA Modell abgeleiteten zeitabhängigen Korrekturfaktoren der darüberliegenden Schichten enthält. Dieses modifizierte Verfahren lieferte in Abbildung 8.23 das durch die grüne Kurve repräsentierte Spurengasprofil (Methode 2). Wie man sieht, erhält man bei dieser Methode deutlich höhere Mischungsverhältnisse, allerdings kommt es zu einem unphysikalischen Überschwingen des Profils. Um diesen Effekt zu minimieren, wurde schließlich ein verzahntes Auswerteverfahren gewählt: Anstatt der Auswertung auf dem 1.5 km Höhenraster wurden zwei - jeweils um eine Höhenstufe versetzte - Auswertungen mit einer reduzierten Höhenauflösung von ca. 3 km durchgeführt. Hiermit konnten die stabilsten Ergebnisse erzielt werden, welche in Abbildung 8.23 durch die blaue Linie mit Symbolen dargestellt sind.

Aufgrund der komplizierten Auswertung wurde für die Fehlerabschätzung von  $\text{NO}_2$  neben der in Kapitel 6.4 genannten Größen eine nicht korrekte Skalierung der Spurengassäule oberhalb der betrachteten Tangentenhöhe als weitere Fehlerquelle betrachtet. Zusätzlich zu diesem Fehlerbeitrag wurde abgeschätzt, wie stark die  $\text{NO}_2$ -Auswertung durch Abweichungen vom lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (engl.: local thermodynamical equilibrium, LTE) beeinflusst wird (siehe hierzu die Arbeit von Funke [2000]). Hierfür wurde aus Differenzspektren von Vorwärtsrechnungen mit Berücksich-

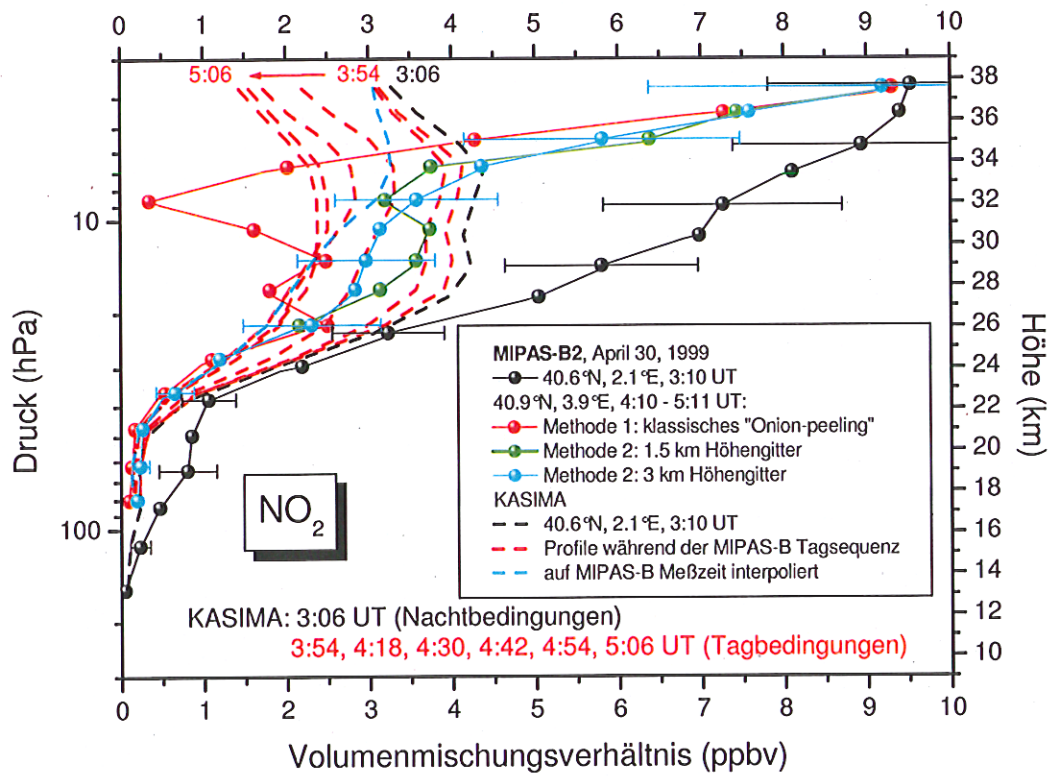


Abbildung 8.23: Zur Ableitung des  $\text{NO}_2$ -Profils verwendete Methoden. Neben dem klassischen *Onion-Peeling*-Verfahren (Methode 1) wurde ein Verfahren gewählt, bei dem die Spurengassäule oberhalb der betrachteten Höhenschicht mittels Ergebnissen des Modells KASIMA (gestrichelte Linien) skaliert wird (Methode 2). Diese Methode wurde sowohl auf einem 1.5 km als auch auf einem verzahnten 3 km Höhengitter durchgeführt.

tigung von non-LTE Effekten und Rechnungen, in denen diese vernachlässigt wurden, die Größe dieses Fehlers bestimmt. Diese Rechnungen wurden von B. Funke, IMK, durchgeführt. Es zeigt sich, daß die resultierenden non-LTE-Fehler vor allem vom Sonnenzenitwinkel der Messung abhängig sind und für die Sonnenaufgangssequenz zwischen 6% und 13% liegen.

Der schnelle Abbau von  $\text{NO}_2$  nach Sonnenaufgang wird im Vergleich des Sonnenaufgangs- zum Nachtprofil deutlich (siehe hierzu Abbildung 8.24, in der die Ergebnisse aller drei gemessenen Sequenzen aufgetragen sind). Nach 30 Minuten (Meßpunkt in 29 km Höhe) sind schon über 50% von  $\text{NO}_2$  durch Photolyse zerstört. Oberhalb dieser Höhe geht der Abbau aufgrund des geringeren zeitlichen Abstands zum Sonnenaufgang bis nahe 0% zurück. Insgesamt findet man im Vergleich zu den KASIMA-Modellergebnissen in den MIPAS-B-Ergebnissen einen deutlich stärkeren Abbau von  $\text{NO}_2$ . Unterhalb von 23 km Höhe (entsprechend etwa 40 Minuten nach Sonnenaufgang) ist  $\text{NO}_2$  nahezu vollständig abgebaut. In diesem Höhenbereich weist KASIMA schon

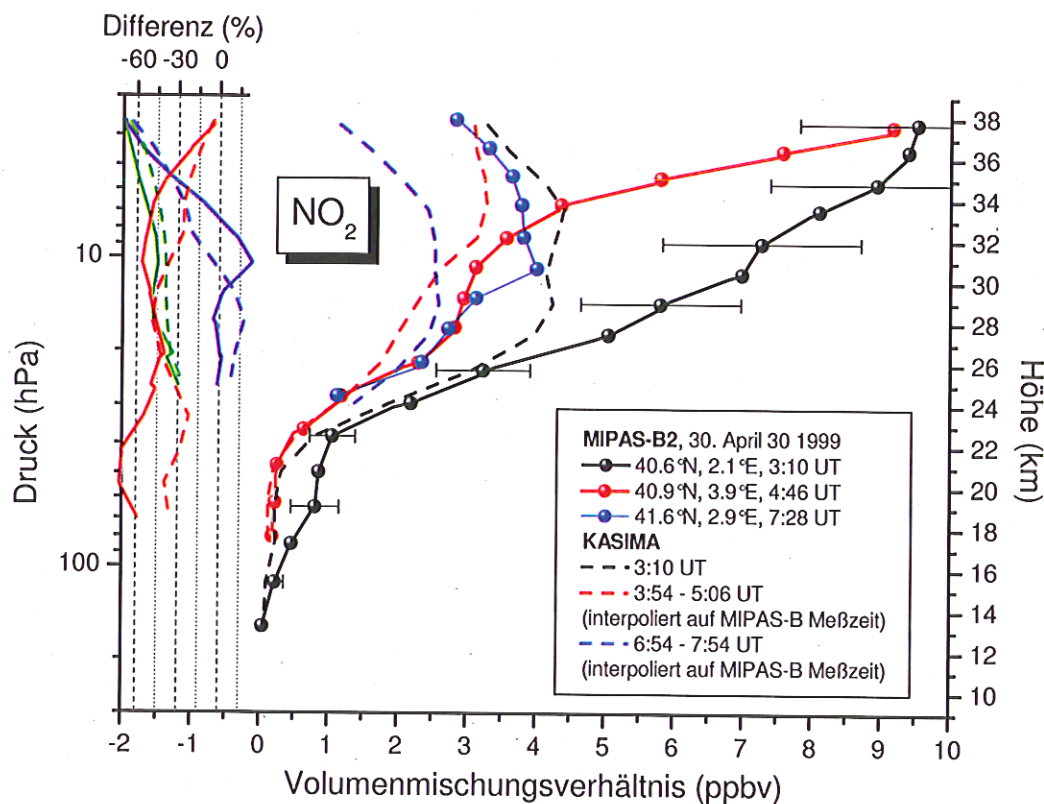


Abbildung 8.24: Ergebnisse der Nacht- und Tagesequenzen für das Spurengas  $\text{NO}_2$ . Zum Vergleich sind die Ergebnisse des KASIMA Modells, die auf die Meßzeiten der MIPAS-B Geometrie interpoliert wurden, dargestellt (gestrichelte Linien). Zudem sind die Abweichungen zwischen den Meßsequenzen (rot: Differenz zwischen der Sonnenaufgangssequenz und der Nachtsequenz, blau: Differenz zwischen der Tagsequenz und der Sonnenaufgangssequenz, grün: Differenz zwischen der Nacht- und der Tagsequenz) aufgetragen.

in der Nachtmessung kein  $\text{NO}_2$  mehr auf, so daß hier der Abfall zwischen den beiden Meßsequenzen im Vergleich zur MIPAS-B-Messung deutlich geringer ausfällt. In diesem Höhenbereich scheint die Tag-Nacht-Variation von  $\text{NO}_2$  von KASIMA nicht richtig modelliert zu werden, d.h. Reaktionen, die nach Sonnenuntergang  $\text{NO}_2$  bilden, werden unterschätzt.

In der Tagsequenz drei Stunden nach Sonnenaufgang zeigt sich in den Modellergebnissen zwischen 24 km und 30 km ein leichter Anstieg von  $\text{NO}_2$ . Dieser ist auf das zusätzliche  $\text{NO}_2$ -Angebot aus der Zerlegung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  und die Produktion via



zurückzuführen. Einen entsprechenden Anstieg findet man in der MIPAS-B-Messung nur in einem Höhenbereich zwischen 28 und 32 km, welcher allerdings in der Größen-



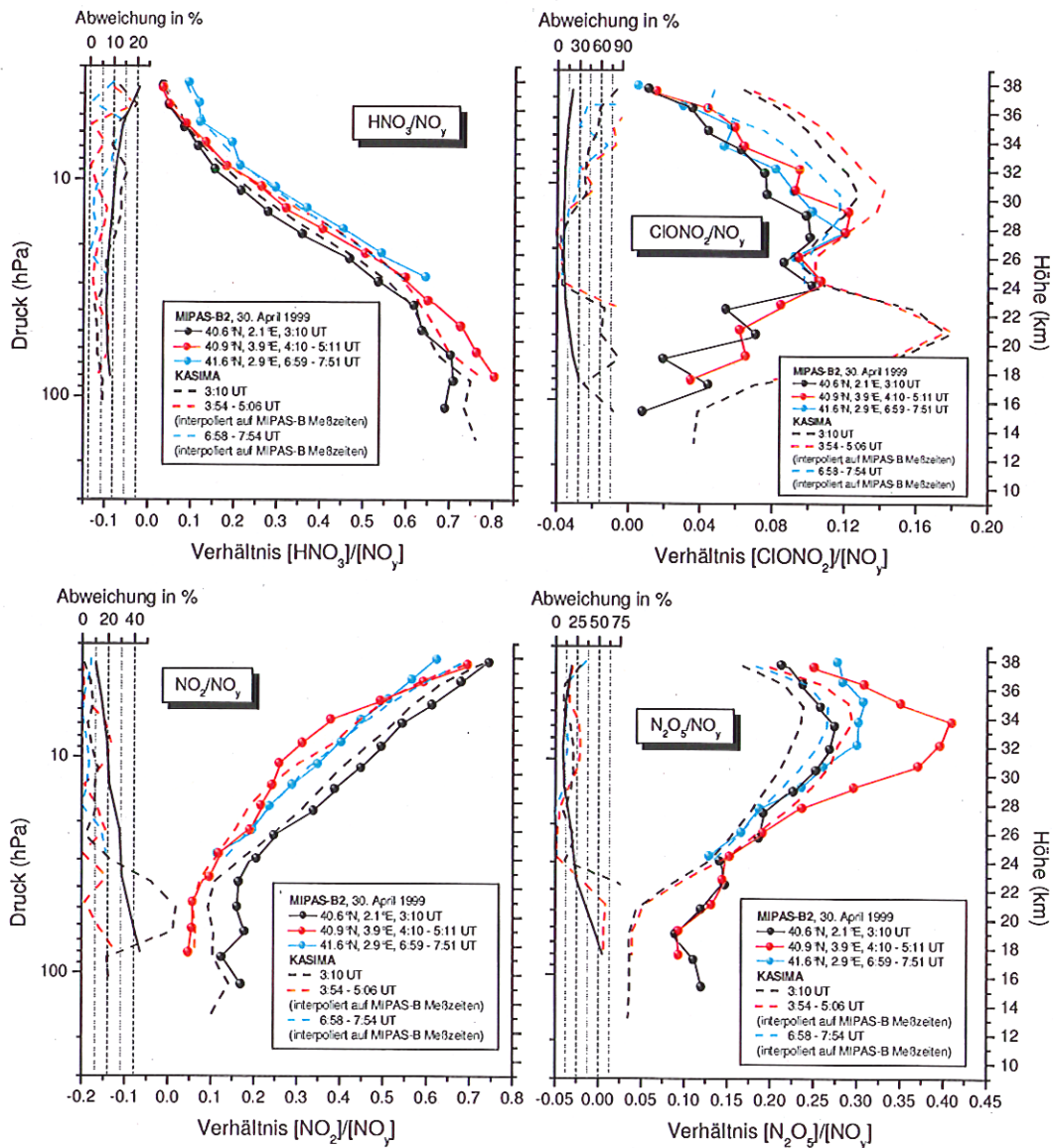


Abbildung 8.25: Vergleich der mit MIPAS-B am 30. April 1999 erzielten Meßergebnisse mit dem 3D-CTM KASIMA für die Verhältnisse  $[X]/[NO_y]$ : a)  $HNO_3$  b)  $ClONO_2$  c)  $N_2O_5$  und d)  $NO_2$ . Die Abweichungen sind in absoluten %-Werten dargestellt und mit den Fehlern der MIPAS-B-Messung verglichen (schwarze durchgezogene Linie).

ordnung der Meßfehler liegt. Da die zweite Meßsequenz durch die Probleme der Auswertung mit großen Unsicherheiten behaftet ist, wurden in Abbildung 8.24 noch die Unterschiede zwischen der Nacht- und der Tagsequenz aufgetragen (grüne Linien). Auch hier zeigt die MIPAS-B-Messung im Vergleich zu den Modellergebnissen über den gesamten Höhenbereich einen stärkeren Abbau von  $NO_2$ .

Im Folgenden soll gezeigt werden, wie gut die Partitionierung der Stickstoffspezies

innerhalb der  $\text{NO}_y$ -Familie für alle drei untersuchten Sequenzen von dem 3-D CTM KASIMA getroffen wird. In Abbildung 8.25 sind hierfür die Verhältnisse von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu  $\text{NO}_y$  und deren Abweichung zwischen Modell und Rechnung über die Höhe aufgetragen. Da in die  $\text{NO}_y$ -Berechnung die Menge von  $\text{NO}$  nicht eingeht, wird unter Tageslichtbedingungen der Anteil von  $\text{NO}_2$  an  $\text{NO}_y$  leicht in Richtung des zeitlich weitgehend konstanten  $\text{HNO}_3$  verschoben. Für beide Gase findet man in den Tagsequenzen über den gesamten Höhenbereich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Modell und den Meßergebnissen. Im Gegensatz zur Nachtsequenz, in der unterhalb von 24 km das  $\text{NO}_2/\text{NO}_y$ -Verhältnis von KASIMA unterschätzt wurde, stimmen die Ergebnisse auch hier sehr gut überein. Wie schon in Abbildung 8.24 deutlich wurde, zeigt sich, daß KASIMA den  $\text{NO}_2$ -Aufbau während der Nacht nicht reproduzieren kann. In Abbildung 8.25-d wird das oben angesprochene Maximum von  $\text{N}_2\text{O}_5$  kurz nach Sonnenaufgang besonders deutlich. Der Anstieg des  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{NO}_y$ -Verhältnisses wird von KASIMA nicht so ausgeprägt modelliert. Unterhalb 29 km (entsprechend etwa 30 Minuten nach Sonnenaufgang) stimmen Messung und Modell wieder sehr gut überein. Auch die Messung 3 Stunden nach Sonnenaufgang wird von KASIMA über den gesamten Höhenbereich sehr gut getroffen. Hingegen wird unterhalb von 24 km in der Sonnenaufgangssequenz wieder die markante Unterschätzung des  $\text{N}_2\text{O}_5/\text{NO}_y$ -Verhältnisses deutlich. Für das Verhältnis  $\text{ClONO}_2/\text{NO}_y$  kann nur in einem Höhenbereich zwischen 23 und 29 km eine zufriedenstellende Übereinstimmung gefunden werden. Die erhöhten  $\text{ClONO}_2$ -Werte der Nachtmessung, die evtl. durch den Transport von  $\text{ClONO}_2$ -reicher Luftmassen aus höheren Breiten zu erklären sind, finden sich auch in den Simulationen der Tagprofile wieder. Insgesamt konnte aber für beide Tagsequenzen eine erfreuliche Übereinstimmung zwischen den mit dem MIPAS-B-Instrument erzielten Meßergebnissen und den KASIMA-Modellergebnissen erzielt werden.

# Kapitel 9

## Schlußbemerkungen und Ausblick

Mit Hilfe der in dieser Arbeit abgeleiteten Spurengase der Stickstoff-, Chlor- und Wasserstoff-Familie und deren langlebiger Quellgase  $N_2O$  und  $CH_4$ , konnte eine genaue chemische und dynamische Charakterisierung der Luftmassen des Winters 1998/99 in polaren Breiten gegeben werden. Die im Frühjahr 1999 gewonnenen Daten ermöglichten eine Untersuchung in der Zeit nach der Auflösung des Polarwirbels und des Übergangs in die sommerliche Zirkulation. Die Ergebnisse des MIPAS-B-Instrumentes wurden mit anderen Messungen an Bord des Forschungsflugzeuges FALCON, die im Rahmen der HIMSPEC-Meßkampagne durchgeführt wurden, verglichen bzw. durch diese ergänzt. Die Datensätze wurden mit Ergebnissen der 3-D CTMs KASIMA und SLIMCAT verglichen. Es zeigte sich in dieser Arbeit, daß 3D-CTMs immer noch erhebliche Probleme haben, die auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen ablaufenden komplexen Prozesse, welche die Partitionierung innerhalb der Familien bestimmen, korrekt zu beschreiben. Die Zeitskalen, die von den Modellen abgedeckt werden müssen, reichen von Monaten, in denen sich großräumige Transportbewegungen abspielen, über Tage, in denen Prozesse innerhalb z.B. der  $NO_y$ -Familie ablaufen, bis hin zu so kurzen Zeiträumen, daß die Prozesse im photochemischen Gleichgewicht betrachtet werden können. Die Schwächen der Modelle auf den verschiedenen Skalen, die im Rahmen dieser Arbeit offensichtlich wurden, werden im Folgenden zusammengefaßt.

### Lange Zeitskalen, Dynamik

- Es konnte gezeigt werden, daß die korrekte Beschreibung der Transportprozesse den Modellen erhebliche Probleme bereitet. Dies manifestiert sich in der schlechten Beschreibung der Spurengase  $N_2O$  und  $CH_4$ , die sich aufgrund ihrer langen photochemischen Lebensdauer als ausgezeichnete Langrangesche Tracer qualifizieren. Dafür verantwortlich mag die begrenzte physikalische Auflösung der Modelle sein, aber es mögen auch numerisch-diffusive Prozesse beitragen. Die dynamische Instabilität des Polarwirbels, die zu Mischungseffekten auf verschiedenen Skalen führte, ließen dieses Problem der Modelle in dem betrachteten Winter besonders deutlich werden. Aber auch in mittleren Breiten treten Schwierigkeiten auf, da insbesondere in der oberen Stratosphäre in der Regel zu geringe

Mischungsverhältnisse dieser Spurengase modelliert werden.

- Die schlechte Beschreibung des Transports führt auch dazu, daß die Gesamtmenge von  $\text{NO}_y$ , die direkt mit dem Quellgas  $\text{N}_2\text{O}$  verknüpft ist, in den Modellen insbesondere oberhalb einer Höhe von 25 km unterschätzt wird. Dies führt aufgrund des Familienkonzeptes der Spurenstoffe innerhalb der Modelle trotz einer korrekten Beschreibung des Profilverlaufes zwangsläufig zu einer Unterschätzung der Stickstoffspezies.
- Die in mittleren Breiten beobachteten Filamente konnten von dem 3-D CTM KASIMA nicht reproduziert werden. Diese dynamischen Prozesse, die ozonabgereicherte und häufig  $\text{ClONO}_2$ -reiche Luft aus dem Polarwirbel in mittlere Breiten transportieren, sind aber für die korrekte Modellierung der lokalen Ozonzerstörung wichtig. Eine erhöhte Auflösung, die nur mit erheblich mehr Rechenzeit zu erreichen ist, sollte in Zukunft auch eine detaillierte Untersuchung dieser kleinräumigen Prozesse ermöglichen.

#### Mittlere Zeitskalen, Chemische Prozesse

Das in dieser Arbeit angewandte Konzept der Verhältnisbildung der einzelnen Spezies zum Gesamt- $\text{NO}_y$  eliminiert in erster Ordnung die Fehler, die durch eine mangelhafte Beschreibung der Transportprozesse entstehen. Dadurch konnten Lücken im Verständnis der chemischen Modellierung verschiedener Spezies aufgezeigt werden. Allerdings stellt dieses Vorgehen nur eine Näherung dar, da dadurch die Effekte einer mangelhaften Beschreibung anderer langlebiger Spurengase, wie z.B. Ozon, welche die Chemie der Stickstoff-Familie mitbestimmen, nicht beseitigt werden. Bei der Betrachtung der chemischen Prozesse traten folgende Unzulänglichkeiten in den Modellen auf.

- Trotz der warmen Temperaturen, die heterogene Prozesse an PSCs (die noch immer als schwierig zu beschreiben gelten) nur am Anfang des Winters zuließ, konnten die Modelle die von MIPAS gemessene  $\text{NO}_y$ -Partitionierung sehr schlecht wiedergeben. Vor allem das Spurengas  $\text{HO}_2\text{NO}_2$ , das eine Kopplung zwischen der Wasserstoff- und der Stickstoff-Familie bewirkt, und das Reservoirgas  $\text{N}_2\text{O}_5$  wurden von den Modellen unzureichend beschrieben. Aber auch  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_2$  konnten in bestimmten Höhenbereichen nicht reproduziert werden.
- Während im Falle von  $\text{HO}_2\text{NO}_2$  ein fehlender Photolysepfad in den verwendeten Reaktionsparametern für die Unterschiede verantwortlich zu sein scheint, bereiten im Falle von  $\text{N}_2\text{O}_5$  verschiedene Randbedingungen Probleme, die auch die restlichen Stickstoffspezies beeinflussen:
  - 1) Die Temperaturverteilung in der Stratosphäre, die von den Analysen verschiedener Wetterdienste geliefert werden und in die Modelle einfließen, weisen



noch immer größere Unterschiede und Unsicherheiten auf. Eine Verbesserung der Beschreibung dieser wichtigen Größe, die unter anderem die Existenz und Verteilung von PSCs mitbestimmt, muß eine Bemühung in der nächsten Zeit sein. Dies gilt insbesondere, wenn man Effekte der von Klimamodellen vorhergesagten Abkühlung der Stratosphäre auf die zukünftige Entwicklung der Ozonschicht berücksichtigen will. Ergebnisse des Umweltsatelliten ENVISAT mögen in den nächsten Jahren zur Verbesserung der Beschreibung der Temperaturverteilung beitragen.

2) Die Beschreibung des Aerosolgehalts, der ein kritischer Parameter unter anderem für die Partitionierung zwischen  $\text{NO}_x$  und  $\text{HNO}_3$  ist. Im Falle des Modells SLIMCAT ist ein Großteil der in dieser Arbeit vorgestellten Diskrepanzen in der Beschreibung der  $\text{NO}_y$ -Familie auf Fehler in der angenommenen Aerosolverteilung zurückzuführen.

3) Die Modellierung des letztlich gesuchten Spurenstoffs selbst: Ozon. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, ist aufgrund der Schwächen in der Beschreibung des Transports, die Verteilung von Ozon häufig in den Modellen unzureichend bestimmt. Da die Konzentration von Ozon die Verteilung von Spurengasen (z.B.  $\text{NO}_3$ ) entscheidend mitbestimmt, wird dadurch die Partitionierung innerhalb der  $\text{NO}_y$ -Familie verschoben. Damit kann aber auch ein möglicher Ozonabbau nicht mehr korrekt modelliert werden.

- Viele Reaktionsparameter wichtiger Reaktionen sind insbesondere bei kalten Temperaturen noch mit großen Unsicherheiten behaftet. Dies gilt für die Reaktionen von  $\text{NO}_2$  mit O- und OH-Radikalen, sowie der Reaktion  $\text{NO} + \text{O}_3$ , welche unter anderem die Konzentrationen von  $\text{NO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  wesentlich mitbestimmen. Deswegen ist es wichtig, durch weitere Labormessungen diese Parameter besser zu bestimmen, um in Zukunft zu konsistenteren Ergebnissen zu gelangen.
- Neben der  $\text{NO}_y$ -Familie bereiten den Modellen im Winter 1998/99 auch die Beschreibung der Partitionierung der Chlorspezies erhebliche Probleme. Im KASIMA-Modell bewirkt eine zu lange persistierende Chloraktivierung entsprechend zu kleine Mischungsverhältnisse in den Reservoirgasen  $\text{ClONO}_2$  und  $\text{HCl}$ . Das Modell SLIMCAT simuliert zwar die geringe Chloraktivierung korrekt, dafür tendiert die Partitionierung innerhalb der beiden Reservoirgase zu stark in Richtung von  $\text{ClONO}_2$ . Auch hier scheint die Kenntnis der Temperatur zu den größten Unsicherheiten zu zählen.
- In mittleren Breiten gelingt die Beschreibung der einzelnen Stickstoffspezies deutlich besser. Allerdings treten auch hier neben der Überschätzung von  $\text{HO}_2\text{NO}_2$ , Schwächen in der Beschreibung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{NO}_2$  auf, insbesondere in der unteren Stratosphäre unterhalb von 24 km.

### Kurze Zeitskalen, Tag-Nacht-Variation

Zum ersten Mal wurden in dieser Arbeit mit Hilfe von MIPAS-B-Daten aus mittleren Breiten auch Luftmassen unter Tageslichtbedingungen untersucht. Die Auswertung von 3 Meßsequenzen lieferte einen umfassenden Datensatz der  $\text{NO}_y$ -Familie unter Nacht- und Tagbedingungen. Folgende wichtige Erkenntnisse und Anregungen für zukünftige Arbeiten konnten mit diesem Datensatz abgeleitet werden:

- Es konnte gezeigt werden, daß die MIPAS-B-Ergebnisse selbstkonsistent und hinreichend genau sind, um Prozesse der Tag-Nachtvariation zu untersuchen. Um die Qualität der Meßergebnisse bei zukünftigen Ballonflügen noch zu verbessern, sollten Meßsequenzen, die nahe des Sonnenaufgangs durchgeführt werden, möglichst exakt mit dem Sonnenstand synchronisiert werden. Dadurch können bei der Auswertung die Berücksichtigung starker Gradienten kurzlebiger Spurengase oberhalb des Beobachters vermieden werden.
- Es zeigte sich, daß KASIMA den von MIPAS-B gemessenen Aufbau von  $\text{NO}_2$  in der unteren Stratosphäre in der Nacht, nicht reproduzieren kann. Ansonsten wurde für die zeitliche Entwicklung der kurzlebigen Spurengase  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{ClONO}_2$  insgesamt eine gute Übereinstimmung zwischen dem KASIMA-Modell und den MIPAS-B-Ergebnissen gefunden.
- Um die aufgezeigten Diskrepanzen besser zu verstehen, bietet es sich an, diesen Tag-Nacht-Datensatz in zukünftigen Arbeiten im Rahmen einer Datenassimilation in ein 3D-Modell einfließen zu lassen und so einen Brückenschlag zwischen den auf Prozeßstudien spezialisierten Boxmodellen und den komplexen, aber rechenzeitaufwendigen 3D-Modellen herzustellen. Schließlich sollte die Analyse von Tagmessungen in hohen Breiten Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein, um z.B. Prozesse, die bei flacher Sonneneinstrahlung in den Polargebieten ablaufen, näher zu untersuchen.

Insgesamt zeigt sich in dieser Arbeit, daß die heutigen 3D-Modelle noch eine Reihe von Unzulänglichkeiten aufweisen und die weitere Forschung auch in Zukunft auf die Verbesserung der betrachteten Modelle zielen muß, um die Entwicklung der Ozonschicht zuverlässig vorhersagen zu können. Es wurde deutlich, daß die Methode der Emissionsmessung hierfür hervorragend geeignet ist, da sie es ermöglicht, komplette Datensätze der wichtigsten Spurengase, die in die Ozonchemie eingreifen, simultan abzuleiten und mit Modellen zu vergleichen. Gleichzeitig erlaubt es die Emissionsmessung, aufgrund der weitgehend frei wählbaren Azimutrichtung und der Möglichkeit unter Nacht- und Tagbedingungen zu messen, flexibel auf bestimmte Meßanforderungen zu reagieren. Es zeigte sich in dieser Arbeit, daß das MIPAS-B-Gerät mittlerweile eine Zuverlässigkeit und Genauigkeit erreicht hat, die es ermöglicht, auch spezielle Fragestellungen zu bearbeiten und so weitere wertvolle Beiträge zum Verständnis der Ozonchemie zu liefern.

# Literaturverzeichnis

- Abbas, M. M. und J. Guo, Finite Field of View Effects on Inversion of Limb Thermal Emission Observations, *J. Geophys. Res.*, *90*, 3903-3909, 1985.
- Abbas, M. M. et al., The hydrogen budget of the stratosphere inferred from ATMOS measurements of H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub>, *Geophys. Res. Lett.*, *23*, 2405-2408, 1996a.
- Abbas, M. M. et al., Seasonal variations of water vapor in the lower stratosphere inferred from ATMOS/ATLAS-3 measurements of H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub>, *Geophys. Res. Lett.*, *23*, 2401-2404, 1996b.
- Adrian, G.P., M. Baumann, T. Blumenstock, H. Fischer, A. Friedle, L. Gerhardt, G. Maucher, H. Oelhaf, W. Scheuerpflug, P. Thomas, O. Trieschmann, und A. Wegner, First results of ground-based FTIR measurements of atmospheric trace gases in north Sweden and Greenland during EASOE, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 1343-1346, 1994.
- Andrews, D.G., J.R. Holton, C.B. Leovy, Middle Atmospheric Dynamics, Academic Press, Orlando, Florida, 1987.
- Anderson, J.G., D.W. Toohy, and W.W. Brune, Free radicals within the Antarctic vortex: the role of CFCs in the Antarctic ozone loss, *Science*, *251*, 39-46, 1991.
- Abmann, R., Über die Existenz eines wärmeren Luftstromes in der Höhe von 10 bis 15 km, *Sitzungsberichte der Königlich-Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, Sitzung der physikalisch-mathematischen Klasse vom 1. Mai 1902, XXIV, 1-10, 1902.
- Avallone, L.M., und M.J. Prather, Tracer-Tracer correlations: Three-dimensional model simulation and comparison to observations, *J. Geophys. Res.*, *102*, 19233-19246, 1997.
- Ballard, W., B. Johnston, M.R. Gunson und P.T. Wassel, Absolute absorption coefficients of ClONO<sub>2</sub> infrared bands at Stratospheric temperatures, *J. Geophys. Res.*, *93*, 1659-1665, 1988.
- Bekki, S., und J.A. Pyle, A two-dimensional modeling study of the volcanic eruption of Mount Pinatubo, *J. Geophys. Res.*, *99*, 18861-18869, 1994.
- Berson, A. und R. Süring, Ein Ballonaufstieg bis 10500m, *Illustrierte Aeronautische Mitteilungen*, *4*, 117-119, 1901.

- Birk, M. und G. Wagner, A New Spectroscopic Database for Chlorine Nitrate, *Proc. Sixth Biennial HITRAN Database Conference*, Harvard-Smithsonian Cent. for Astrophys., Cambridge Mass., S. 47, 2000.
- Blamont, J., History and perspective of scientific ballooning, *Proc. 15<sup>th</sup> ESA Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and Related Research*, Biarritz, Frankreich, 28-31 Mai, pp. 71-82, ESA Publications Division, 2001.
- Brasseur, G. P., und S. Solomon, *Aeronomy of the middle atmosphere*, Reidel publ. (Kluwer group), Dordrecht, Holland, 1984.
- Brewer, A.W., Evidence for a world circulation provided by measurements of helium and water vapor distribution in the stratosphere, *Q. J. Roy. Met. Soc.*, 75, 351, 1949.
- Brown, S.S., R.K. Talukdar, und A.R. Ravishankara, Reconsideration of the rate constants for the reaction  $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$  under atmospheric conditions, *Chem. Phys. Lett.*, 299, 277-284, 1999a.
- Brown, S.S., R.K. Talukdar, und A.R. Ravishankara, Reconsideration of the rate constants for the reaction of hydroxyl radicals with nitric acid vapor, *Chem. Phys. Lett.*, 103, 3031-3037, 1999b.
- Brown, S.S., J.B. Burkholder, R.K. Talukdar, und A.R. Ravishankara, Reaction of hydroxyl radical with nitric acid: Insights into its mechanism, *Chem. Phys. Lett.*, 105, 1605-1614, 2001.
- Burkert, P., F. Fergg und H. Fischer, A Compact High-Resolution Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS), *IEEE Transactions on Geoscience and remote sensing*, 21, 3, 345-349, 1983.
- Chapman, S., Theory of Upper Atmospheric Ozone, *Mem. R. Meteorol. Soc.*, 3, 103-125, 1930.
- Chipperfield, M.P., Multiannual Simulations with a Three-Dimensional Chemical Transport Model, *J. Geophys. Res.*, 104, 1781-1805, 1999.
- Cicerone, R. J. und R. S. Oremland, Biogeochemical aspects of atmospheric methane, *Global Biogeochem. Cycles*, 2, 229-327, 1988.
- Clough, S.A., F.X. Kneizys, E.P. Shettle, und G.P. Anderson, Atmospheric radiance and transmittance: FASCOD2, in *Proceedings of the 6th Conference on Atmospheric Radiation, May 1986*, p. 141-144, Am. Meteorol. Soc., Boston, Mass., 1986.
- Crutzen, P.J. und F. Arnold, Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: a major cause for the springtime ozone hole, *Nature*, 324, 651-655, 1986.
- Crutzen, P.J., R. Müller, Ch. Brühl, und Th. Peter, On the potential importance of the gas phase reaction  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{ClO} \longrightarrow \text{ClOO} + \text{CH}_3\text{O}$  and the heterogeneous

- reaction  $\text{HOCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$  in Ozone Hole chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, *19*, 1113-1116, 1992.
- Crutzen, P.J., Chemistry and Climate of the Atmosphere, editiert von H.B. Singh, Van Nostrand Reinhold, New York, 1995.
- Dameris, M., M. Wirth, W. Renger und V. Grewe, Definition of the Polar Vortex Edge by LIDAR Data of the Stratospheric Aerosol: A Comparison with Values of Potential Vorticity, *Beitr. Phys. Atmosph.*, *68(2)*, 113-120, 1995.
- Danilin, M.Y., et al., Nitrogen species in the post-Pinatubo stratosphere: Model analysis utilizing UARS measurements, *J. Geophys. Res.*, *104*, 8247-8262, 1999.
- DeMore, W.B., et al., Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, *JPL publ.*, *94-26*, 1994.
- DeMore, W.B., et al., Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, *JPL publ.*, *97-4*, 266pp., 1997.
- Dessler, A.E., et al., An examination of the total hydrogen budget of the lower stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 2563-2566, 1994.
- Dobson, G.M.G., Origin and distribution of polyatomic molecules in the atmosphere, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, *236*, 187, 1956.
- Dransfield, T.J., M.M. Sprengnether, K.K. Perkins, N.M. Donahue, J.G. Anderson, und K.L. Demerjian, Temperature and pressure dependent kinetics of the gas-phase reaction of the hydroxyl radical with nitrogen dioxide, *Geophys. Res. Lett.*, *26*, 687-690, 1999.
- Dritschel, D. G., Contour dynamics and contour surgery: numerical algorithms for extended, high-resolution modelling of vortex dynamics in two-dimensional, inviscid, incompressible flows, *Computer Phys. Rep.*, *10*, 78-146, 1989.
- Echle, G., H. Oelhaf und A. Wegner, Measurement of atmospheric parameters with MIPAS, *Final Rep.*, *ESA Contract N°9597/91/NL/SF*, Eur. Space Res. and Technol. Cent., Noordwijk, Niederlande, 1992.
- Echle, G., Ableitung von optischen und mikrophysikalischen Parametern stratosphärischer Aerosole aus Emissionsspektren im infraroten Spektralbereich, Karlsruhe, Forschungszentrum, *Wissenschaftliche Berichte, FZKA 5811*, 1996.
- Eliassen, A., und E. Palm, On the transfer of energy in stationary mountain waves, *Geophys. Publ.*, *22*, 1-23, 1961.
- Engel, A., et al., The total hydrogen budget in the Arctic winter stratosphere during the European Arctic Stratospheric Ozone Experiment, *J. Geophys. Res.*, *101*, 14495-14503, 1996.
- Engel, A., U. Schmidt, und D.S. McKenna, Stratospheric trends of CFC-12 over the past two decades: Recent observational evidence of declining growth rates, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 3319-3322, 1998.

- Engelke, F., Aufbau der Moleküle, B.G. Teubner, Stuttgart, 1996.
- Esler, J.G. und D.W. Waugh, A method for estimating the extent of denitrification of arctic polar vortex air from tracer-tracer scatterplots, *J. Geophys. Res.*, in Druck, 2002.
- Fahey, D., et al., Report from the workshop Nitrogen Oxides in the Lower Stratosphere and Upper Troposphere, University of Heidelberg, Heidelberg, Germany, 19-22 March 2001, in *SPARC newsletter No. 18*, ISSN 1297-9961, 2002.
- Fels, S.B., Radiative-dynamical interactions in the middle atmosphere, *Adv. Geophys.*, 28a, 277-300, 1985.
- Fischer, H., F. Fergg, H. Oelhaf, D. Rabus, W. Völker und P. Burkert, Simultaneous Detection of Trace Constituents in the Middle Atmosphere with a small He-Cooled, High Resolution Michelson Interferometer (MIPAS), *Beitr. Phys. Atmosph.*, 56, 2, 260-275, 1983.
- Fischer, H., Anderson, G. P., v. Clarmann, T., Clough, S. A., Coffey, M. T., Goldmann, A. und Kneizys, F. X., Intercomparison of Transmittance and Radiance Algorithms (ITRA), Report of the Limb-Group of the ITRA Workshop at the University of Maryland, March 12-14, 1986, KFK-4349, 1988.
- Fischer, H., Erfassung von atmosphärischen Spurengasverteilungen mit dem MIPAS-Instrument: Umweltrelevanz, Entwicklungslinien und erste Ergebnisse, *KfK-Nachrichten*, Jg. 22, Bd. 3, 135-140, 1990.
- Fischer, H., Remote Sensing of Atmospheric Trace Constituents Using Fourier Transform Spectrometry, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96, No. 3, 307-314, 1992.
- Fischer, H., und H. Oelhaf, Remote sensing of vertical profiles of atmospheric trace constituents with MIPAS limb-emission spectrometers, *Appl. Opt.*, 35, 2787-2796, 1996.
- Flaud, J.-M., Review of spectroscopic data for MIPAS, final report, ESA Contract AOP/OL/RB/309204, Eur. Space Res. and Technol. Cent., Noordwijk, Netherlands, 1992.
- Flentje, H., W. Renger, M. Wirth und W.A. Lahoz, Transport Processes - Validation of Contour Advection simulations with airborne lidar measurements of filaments during the Second European Stratospheric Arctic and Midlatitude Experiment (SESAME), *J. Geophys. Res.*, 105, 15417-15438, 2000a.
- Flentje, C. Kiemle, V. Weiss und W.A. Lahoz, Vortex and Surf-Zone ozone over Europe during Winter/Spring 1999, *Stratospheric Ozone 1999, Proceedings of the 5th European Symposium 27th September to 1st October 1999*, edited by N.R.P. Harris, M. Guirlet und G.T. Amanatidis, pp. 495-498, Eur. Comm., Brussels, 2000b.
- Formann, M., W. Steel und G. Vanasse, Correction of asymmetric Interferogramms Obtained in Fourier Spectroscopy, *J. Opt. Soc. Am.*, 56, 59-63, 1966.

- Friedl-Vallon, F., T.v. Clarmann, H. Fischer, C. Fritzsche, H. Oelhaf, C. Piesch, M. Seefeldner, Limb emission Spectroscopy with the Ballon-Borne Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS), *Opt. Meth. in Atm. Chem.*, Vol. 1715, 441-450, 1992.
- Friedl-Vallon, F., G. Maucher, H. Oelhaf, und M. Seefeldner, The new balloon borne MIPAS-B2 limb emission sounder, in *Proc. 1995 Int. Geoscience and Remote Sensing Symp., IEEE Cat. No. 95CH35770*, 242-244, 1995.
- Funke B., Ein Modell für die Zustandsverteilung von NO bei nichtvorhandenem lokalem thermodynamischen Gleichgewicht und dessen Nutzung zur Ableitung atmosphärischer Parameter aus 5.3  $\mu\text{m}$  Emissionsspektren, *Rep. FZKA 6413*, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, Germany, 2000.
- Gao, R.S., et al., Partitioning of the reactive nitrogen reservoir in the lower stratosphere of the southern hemisphere: Observations and modeling, *J. Geophys. Res.*, 102, 3935-3949, 1997.
- Gao, R.S., et al., A comparison of observations and model simulations of NO<sub>x</sub>/NO<sub>y</sub> in the lower stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1153-1156, 1999.
- Goldmann, A. und R.S. Saunders, Analysis of Atmospheric Infrared Spectra for Altitude Distribution of Atmospheric Trace Constituents-I: Method of Analysis, *J. Q. S. R. T.*, Vol. 21, No. 2, 155-162, 1979.
- Grooß, J.-U., Modeling of stratospheric chemistry based on HALOE/UARS satellite data, Doktorarbeit, Johannes-Gutenberg Universität, 1996.
- Hall, T.M. und D.W. Waugh, Tracer transport in the tropical stratosphere due to vertical diffusion and horizontal mixing, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 1383-1386, 1997.
- HALOE Webseite, <http://haloedata.larc.nasa.gov/home.html>, 2002.
- Hanson, D. und K. Mauersberger, Laboratory Studies of the Nitric Acid Trihydrate: Implication for the South Polar Stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 15, 855-858, 1988.
- Haynes, P.H., und J. Anglade, The vertical scale cascade in atmospheric tracers due to large scale differential advection, *J. Atmos. Sci.*, 54, 1121-1136, 1997.
- Hecht, E., Optics 2nd ed., Addison Wesley Publishing Company, 1987.
- Hellwege, K.H., Einführung in die Physik der Molekeln, Springer, Berlin, 1974.
- Hofmann, D.J. und S. Solomon, Ozone destruction through heterogeneous chemistry following the eruption of El Chichon, *J. Geophys. Res.*, 94, 5029-5041, 1989.
- Holton, J.R., et al., Stratosphere-troposphere exchange, *Rev. Geophys.*, 33, 403-439, 1995.
- IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, Subcommittee for Gas Kinetic Data Evaluation, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>, 2001.

- Jones, R. L. et al., "The water vapor budget of the stratosphere studied using LIMS and the SAMS satellite data, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, *112*, 1127-1143, 1986.
- Jucks, K.W., D.G. Johnson, K.V. Chance, W.A. Traub, R.J. Salawitch, Nitric acid in the middle stratosphere as a function of altitude and aerosol loading, *J. Geophys. Res.*, *104*, 26715-26723, 1999.
- Junge, C., C. Chagnon, und J. Manson, Stratospheric aerosols, *J. Meteorol.*, *18*, 81-108, 1961.
- Kawa, S.R., Interpretation of  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$  observations from AASE-II using a model of chemistry along the trajectories, *Geophys. Res. Lett.*, *20*, 2507-2510, 1993.
- Kelly, K.K., et al., Dehydration in the lower Antarctic stratosphere during late winter and early spring, 1987, *J. Geophys. Res.*, *94*, 11317-11357, 1989.
- Kleinert, A., Charakterisierung des IR-Detektorsystems der MIPAS-Emissionsexperimente, Diplomarbeit im Fach Physik, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe, 1998.
- Kleinert, A. und F. Friedl-Vallon, Characterization of the non-linearity and the temperature dependence of the MIPAS-B2 detector system, *8th Intern. Workshop on Atmospheric Science from Space using Fourier Transform Spectroscopy*, Toulouse, Nov. 16-18, 1998.
- Kleinert, A., Radiometric error analysis of MIPAS-B, *10th int. Workshop on Atmospheric Science from Space using Fourier Transform Spectroscopy*, Ventura, California, USA, Oct. 10-12, 2001.
- Kondo, Y., et al.,  $\text{NO}_y - \text{N}_2\text{O}$  correlation observed inside the Arctic vortex in February 1997: Dynamical and chemical effects, *J. Geophys. Res.*, *104*, 8215-8224, 1999.
- Kouker, W., I. Langbein, Th. Reddmann, und R. Ruhnke, The Karlsruhe Simulation Model of the Middle Atmosphere (KASIMA), Version 2, *Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6278*, 60 pp., Forschungszentrum Karlsruhe, Germany, 1999.
- Labitzke, K., Die Stratosphäre: Phänomene, Geschichte, Relevanz, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1999.
- Lary, D.J., R. Toumi, A.M. Lee, M.J. Newchurch, M. Pirre, und J.B. Renard, Carbon aerosols and atmospheric photochemistry, *J. Geophys. Res.*, *102*, 3671-3682, 1997a.
- Lary, D.J., et al., Catalytic destruction of stratospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, *102*, 21515-21526, 1997b.
- Lengel, A., F. Hase, M. Höpfner, und O. Trieschmann, Multi-line deconvolution of MIPAS-B2 high altitude spectra as a method to characterize its ILS, *8th Intern. Workshop on Atmospheric Science from Space using Fourier Transform Spectroscopy*, Toulouse, Nov. 16-18, 1998.



- Lengel, A., Multiple-line deconvolution of MIPAS-B2 high altitude spectra as a method to retrieve the ILS from flight data, 5th Workshop on Infrared Emission Measurements by FTIR, Quebec, Feb. 9-11, 2000.
- Le Texier, L., S. Solomon und R. R. Garcia, The role of molecular hydrogen and methane oxidation in the water vapor budget of the stratosphere, *Q. J. Roy. Meteorol. Soc.*, *114*, 281-296, 1988.
- Levenberg, A., A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares, *Quart. Appl. Math.*, *Vol. 2*, 164-168, 1944.
- Liou, K.N., An introduction to atmospheric radiation, Academic Press, Orlando, Florida, 1980.
- Livingston, J.M. und P.B. Russel, Retrieval of aerosol size distribution moments from multiwavelength particulate extinction measurements, *J. Geophys. Res.*, *94*, 8425-8433, 1989.
- Manney, G.L., W.A. Lahoz, R. Swinbank, A. O'Neill, P.M. Connell und R.W. Zurek, Simulation of the December 1998 Stratospheric Major Warming, *Geophys. Res. Lett.*, *26*, 2733-2736, 1999.
- Manney, G.L., et al., Lower stratospheric temperature differences between meteorological analyses in two cold Arctic winters and their impact on polar processing studies, *submitted to Geophys. Res. Lett.*, 2002.
- Marquardt, D. W., An Algorithm for Least Squares Estimation of Nonlinear Parameters, *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, *Vol. 11, No. 2*, 431-441, 1963.
- Maucher G., The pointing and the star reference system of the MIPAS-B2 gondola, 2, The star reference system, in *Proceedings of the 12th ESA Symposium on Rocket and Balloon Programmes and Related Research*, *Eur. Space Agency Spec. Publ.*, *SP-370*, 511-514, 1995.
- Maucher, G., Das Sternreferenzsystem von MIPAS-B2: Sichtlinien-Bestimmung für ein ballongetragenes Spektrometer zur Fernerkundung atmosphärischer Spurengase, *Rep. FZKA 6227*, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, Germany, 1999.
- McElroy, M.B., R.J. Salawitch, S.C. Wofsy, und J.A. Logan, Reduction of Antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine, *Nature*, *321*, 759-763, 1986.
- McIntyre, M.E., und T.N. Palmer, The surf zone in the stratosphere, *J. Atmos. Terr. Phys.*, *46*, 825-849, 1984.
- Michelsen, H. A., et al., Stratospheric chlorine partitioning: Constraints from shuttle-borne measurements of HCl, ClONO<sub>2</sub>, and ClO, *Geophys. Res. Lett.*, *23*, 2361-2364, 1996.

- Michelsen, H. A., G.L. Manney, M.R. Gunson, und R. Zander, Correlations of stratospheric abundances of  $\text{NO}_y$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , and  $\text{CH}_4$  derived from ATMOS measurements, *J. Geophys. Res.*, *103*, 28347-28359, 1998.
- Michelsen, H. A., et al., Maintenance of high  $\text{HCl}/\text{Cl}_y$  and  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$  in the Antarctic vortex: A chemical signature of confinement during spring, *J. Geophys. Res.*, *104*, 26419-26436, 1999.
- Molina, L.T. und M.J. Molina, Production of  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  from the self-reaction of the  $\text{ClO}$  radical, *J. Phys. Chem.*, *91*, 433-436, 1987.
- Morris, G.A., et al., Nitrogen partitioning in the middle stratosphere as observed by UARS, *J. Geophys. Res.*, *102*, 8955-8965, 1997.
- Murphy, D.M., et al., Reactive nitrogen and its correlation with ozone in the lower stratosphere and upper troposphere, *J. Geophys. Res.*, *98*, 8751-8773, 1993.
- Müller M., A. Engel, U. Schmidt, und F. Lefèvre, Structure of Vertical Profiles of long lived Trace Gases: a Basis for the Analysis of Stratospheric Dynamics, *Stratospheric Ozone 1999, Proceedings of the 5th European Symposium 27th September to 1st October 1999*, edited by N.R.P. Harris, M. Guirlet und G.T. Amanatidis, pp. 554-557, Eur. Comm., Brussels, 2000.
- Nash, E., P. Newman, J. Rosenfield und M. Schoeberl, An objective determination of the polar vortex using Ertel's potential vorticity *J. Geophys. Res.*, *101*, 9471-9478, 1996.
- NASA - Goddard Space Flight Center, <http://hyperion.gsfc.nasa.gov>, 2002a.
- NASA - Goddard Space Flight Center, <http://www.gsfc.nasa.gov>, 2002b.
- Nedoluha, G.E., et al., Increases in middle atmospheric water vapor as observed by the Halogen Occultation Experiment and the ground-based Water Vapor Millimeter-wave Spectrometer from 1991 to 1997. *J. Geophys. Res.*, *103*, 3531-3543, 1998.
- Nimbus7 Webseite, <http://toms.gsfc.nasa.gov/n7toms/nim7toms.html>, 2002
- Norton, H., und R. Beer, New apodization functions for Fourier spectroscopy, *J. Opt. Soc. Am.*, *66*, 259-264, 1976. (Errata, *J. Opt. Soc. Am.*, *67*, 419, 1977.)
- Norton, W.A., Breaking Rossby waves in a model stratosphere diagnosed by a vortex-following coordinate system and a technique for advecting material contours, *J. Atmos. Sci.*, *51(4)*, 1209-1215, 1994.
- Norton, W.A., und M.P. Chipperfield, Quantification of the transport of chemically activated air from the northern hemisphere polar vortex, *J. Geophys. Res.*, *100*, 25817-25840, 1995.
- Oelhaf, H., T.v. Clarmann, F. Fergg, H. Fischer, F. Friedl-Vallon, C. Fritzsche, C. Piesch, D. Rabus, M. Seefeldner, W. Völker, Remote Sensing of Trace Gases with a Ballon Borne Version of the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS), *Proc. 10th ESA Symp. on European Rocket and*

- Balloon Programmes and Related Research*, Mandelieu-Cannes, France, 27.-31. May, ESA-SP-317, 207-213, 1991.
- Oelhaf, H., T. von Clarmann, H. Fischer, F. Friedl-Vallon, C. Fritzsche, A. Linden, C. Piesch, M. Seefeldner, und W. Völker, Stratospheric ClONO<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> profiles inside the Arctic vortex from MIPAS-B limb emission spectra obtained during EASOE, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 1263-1266, 1994.
- Oelhaf, H., et al., Remote Sensing of the Arctic stratosphere with the new balloon-borne MIPAS-B2 instrument, in *Polar stratospheric ozone, Proc. 3rd European Workshop 18 to 22 September 1995, Schliersee, Germany*, J. A. Pyle, N.R.P. Harris, und G.T. Amanatidis (Hrsg.), European Commission, 270-275, 1996.
- Oelhaf, H., et al., Denitrification and Mixing in the 1994/1995 Arctic Vortex Derived from MIPAS-B Measurements and Modeling, *Stratospheric Ozone 1999, Proceedings of the 5th European Symposium 27th September to 1st October 1999*, edited by N.R.P. Harris, M. Guirlet und G.T. Amanatidis, pp. 292-295, Eur. Comm., Brussels, 2000.
- Oelhaf, H., G. Wetzel, M. Höpfner, F. Friedl-Vallon, N. Glatthor, G. Maucher, G. Stiller, O. Trieschmann, Th. von Clarmann, M. Birk und G. Wagner, Interconsistency checks of ClONO<sub>2</sub> retrievals from MIPAS-B spectra using different bands and spectroscopic parameter sources, *Proc. Int. Radiation Symposium 2000*, edited by W.L. Smith und Y.M. Timofeyev, 615-618, Deepak Publishing, 2001.
- Orsolini, Y.J., et al., Dynamical modelling of wintertime lidar observations in the Arctic: Ozone laminae and ozone depletion, *Q.J.R. Meteor. Soc.*, *123*, 785-800, 1997.
- Osterman, G.B., B. Sen, G.C. Toon, R.J. Salawitch, J.J. Margitan, und J.-F. Blavier, The partitioning of reactive nitrogen species in the summer Arctic stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *26*, 1157-1160, 1999.
- Payan, S., C. Camy-Peyret, P. Jeseck, T. Hawat, M. Pirre, J.B. Renard, C. Robert, F. Lefèvre, H. Kanzawa, und Y. Sasano, Diurnal and nocturnal distribution of stratospheric NO<sub>2</sub> from solar and stellar occultation measurements in the Arctic vortex: Comparison with models and ILAS measurements, *J. Geophys. Res.*, *104*, 21585-21593, 1999.
- Pichler, H., *Dynamik der Atmosphäre*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1997.
- Plumb, R.A., und M.K.W. Ko, Interrelationships between mixing ratios of long-lived stratospheric constituents, *J. Geophys. Res.*, *97*, 10145-10156, 1992.
- Plumb, R.A., D.W. Waugh, und M.P. Chipperfield, The effects of mixing on tracer relationships in the polar vortices, *J. Geophys. Res.*, *105*, 10047-10062, 2000.
- Popp, P. J. et al., Severe and Extensive Denitrification in the 1999-2000 Arctic Winter Stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *28*, 2875-2878, 2001.

- Portmann, R.W., S.S. Brown, T. Gierczak, R.K. Talukdar, J.B. Burkholder, and A.R. Ravishankara, Role of nitrogen oxides in the stratosphere: A reevaluation based on laboratory studies, *Geophys. Res. Lett.*, *26*, 2387-2390, 1999.
- Prather, M.J., More rapid polar ozone depletion through the reaction of HOCl with HCl on polar stratopheric clouds, *Nature*, *355*, 534-537, 1992.
- Randeniya, L.K., I.C. Plumb, and K.R. Ryan, NO<sub>y</sub> and Cl<sub>y</sub> partitioning in the middle stratosphere: A box model investigation using HALOE data, *J. Geophys. Res.*, *104*, 26667-26686, 1999.
- Reddmann, T., R. Ruhnke, and W. Kouker, Three-dimensional model simulations of SF<sub>6</sub> with mesospheric chemistry, *J. Geophys. Res.*, *106*, 14525-14537, 2001.
- Rex, M., et al., Subsidence, mixing, and denitrification of Arctic polar vortex air measured during POLARIS, *J. Geophys. Res.*, *104*, 26611-26623, 1999.
- Rothman, L.S., et al., The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, *60*, 665-710, 1998.
- Ruhnke, R., W. Kouker und Th. Reddmann, The influence of the OH + NO<sub>2</sub> + M reaction on the NO<sub>y</sub> partitioning in the late Arctic winter 1992/1993 as studied with KASIMA, *J. Geophys. Res.*, *104*, 3755-3772, 1999.
- Sander, S.P., et al., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, *JPL publ.*, *00-3*, Jet Pulsion Laboratory, 2000.
- Schiller, C., et al., The partitioning of hydrogen species in the Arctic winter stratosphere: Implications for microphysical parameters, *J. Geophys. Res.*, *101*, 14495-14503, 1996.
- Schoeberl, M.R. et al., An estimation of the dynamical isolation of the tropical lower stratosphere using UARS wind and trace gas observations of the quasi-biennial oscillation, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 53-56, 1997.
- Sen, B., G.C. Toon, B. Osterman, J.-F. Blavier, J.J. Margitan, and R.J. Salawitch Measurement of reactive nitrogen in the stratosphere, *J. Geophys. Res.*, *103*, 3571-3585, 1998.
- Serreze, M.C., R.G. Barry und J.E. Welsh, Atmospheric water vapor characteristics of 70°N, *J. Climate*, *8*, 719-731, 1995.
- Shine, K. P., The greenhouse effect in *Ozone Depletion: Health and Environmental Consequences* (R. R. Jones und T. Wigley, Hrsg.), John Wiley & Sons, New York, 71-83, 1989.
- Solomon, S., R.R. Garcia, F.S. Rowland und D.J. Wuebbles, On the depletion of Antarctic ozone, *Nature*, *321*, 755-758, 1986.
- Solomon, S., R.W. Portmann, R.R. Garcia, W. Randel, F. Wu, R. Nagatani, J. Gleason, L. Thomason, L.R. Poole, und M.P. McCormick, Ozone depletion at mid-

- latitudes: Coupling of volcanic aerosols and temperature variability to anthropogenic chlorine, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 1871-1874, 1998.
- Stowasser, M., H. Oelhaf, G. Wetzel, F. Friedl-Vallon, G. Maucher, M. Seefeldner, O. Trieschmann, T.v. Clarmann, und H. Fischer, Simultaneous measurements of HDO, H<sub>2</sub>O, and CH<sub>4</sub> with MIPAS-B: Hydrogen budget and indication of dehydration inside the polar vortex, *J. Geophys. Res.*, *104*, 19213-19226, 1999.
- Stroh F., et al., Sunset Photochemistry of ClO and BrO in the Arctic Polar Vortex from In situ Measurements during HALOMAX, *Stratospheric Ozone 1999, Proceedings of the 5th European Symposium 27th September to 1st October 1999*, edited by N.R.P. Harris, M. Guirlet and G.T. Amanatidis, pp. 364-367, Eur. Comm., Brussels, 2000.
- Sugita, T., Y. Kondo, H. Nakajima, U. Schmidt, A. Engel, H. Oelhaf, G. Wetzel, M. Koike, und P.A. Newman, Denitrification observed inside the Arctic vortex in February 1995, *J. Geophys. Res.*, *103*, 16221-16234, 1998.
- Teisserenc de Bort, L.P., Variations de la température de l'air libre dans la zone comprise entre 8 km et 13 km d'altitude, *Comptes Rendus de l'Acad. Sci. Paris*, *134*, 987-989, 1902.
- Thomason, L.W., L.R. Poole, und T. Deshler, A global climatology of stratospheric aerosol surface area density deduced from Stratospheric Aerosol and Gas Experiment II measurements: 1984-1994, *J. Geophys. Res.*, *102*, 8967-8976, 1997.
- TOMS Webseite, <http://toms.gsfc.nasa.gov/index.html>, 2002.
- Trieschmann, O. und F. Friedl-Vallon, Parameterization of MIPAS-B2 non-linearity and calibration scheme, *8th Intern. Workshop on Atmospheric Science from Space using Fourier Transform Spectroscopy*, Toulouse, 16-18 Nov. 1998.
- Trieschmann, O., Phasenkorrektur und Radiometrie gekühlter Fourierspektrometer: Charakterisierung des Instrumentes MIPAS-B2, *Rep. FZKA 6611*, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, Germany, 2000.
- Vanasse, G., *Spectroscopic Techniques, Volume I+II*, Academic Press, New York, 1977.
- Visconti, G., *Fundamentals of Physics and Chemistry of the Atmosphere*, Springer, Berlin, 2001.
- Volk et al., Quantifying transport between the tropical and mid-latitude lower stratosphere, *Science*, *272*, 1763-1768, 1996.
- von Clarmann, T., RAT: A computational tool for the retrieval of atmospheric trace gas profiles from infrared spectra, *Rep. KfK 5423*, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, Germany, 1994.
- von Clarmann, T., G. Wetzel, H. Oelhaf, F. Friedl-Vallon, A. Linden, G. Maucher, M. Seefeldner, O. Trieschmann, und F. Lefèvre, ClONO<sub>2</sub> vertical profile and estimated mixing ratios of ClO and HOCl in the winter Arctic stratosphere

- from Michelson interferometer for passive atmospheric sounding limb emission spectra, *J. Geophys. Res.*, *102*, 16157-16168, 1997.
- von König, M., et al., Using gas-phase nitric acid as an indicator of PSC composition, *eingereicht bei J. Geophys. Res.*, 2001.
- Waibel, A.E., Th. Peter, K.S. Carslaw, H. Oelhaf, G. Wetzel, P.J. Crutzen, U. Pöschl, A. Tsias, E. Reimer, und H. Fischer, Arctic ozone loss due to denitrification, *Science*, *283*, 2064-2068, 1999.
- Waugh, D.W. und Plumb, R.A., Contour Advection with Surgery: A technique for investigating fine scale structure in tracer transport, *J. Atmos. Sci.*, *51*, 530-540, 1994
- Waugh, D.W., et al., Mixing of polar vortex air into mid-latitudes as revealed by tracer-tracer scatterplots, *J. Geophys. Res.*, *102*, 13119-13134, 1997.
- Wennberg, E.L., et al., Removal of stratospheric O<sub>3</sub> by radicals: In situ measurements of OH, HO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, ClO, and BrO, *Science*, *266*, 398-404, 1994.
- Wetzel, G., Eignung der Infrarotspektroskopie zur Fernerkundung troposphärischer Spurengase, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, *KFK-Bericht 5183*, 1993.
- Wetzel, G., T. von Clarmann, H. Oelhaf, und H. Fischer, Vertical profiles of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> along with CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, and H<sub>2</sub>O in the late Arctic winter retrieved from MIPAS-B infrared limb emission measurements, *J. Geophys. Res.*, *100*, 23173-23181, 1995.
- Wetzel, G., H. Oelhaf, T. von Clarmann, H. Fischer, F. Friedl-Vallon, G. Maucher, M. Seefeldner, O. Trieschmann, und F. Lefèvre, Vertical profiles of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, and NO<sub>2</sub> inside the Arctic vortex, retrieved from nocturnal MIPAS-B2 infrared limb emission measurements in February 1995, *J. Geophys. Res.*, *102*, 19177-19186, 1997.
- Wetzel, G., H. Oelhaf, R. Ruhnke, F. Friedl-Vallon, A. Kleinert, W. Kouker, G. Maucher, Th. Reddmann, M. Seefeldner, M. Stowasser, O. Trieschmann, T. von Clarmann, und H. Fischer, NO<sub>y</sub> partitioning and budget and its correlation with N<sub>2</sub>O in the Arctic vortex and in summer mid-latitudes in 1997, *J. Geophys. Res.*, *in Druck*, 2002.
- WMO (World Meteorological Organisation), Scientific Assessment of Ozone depletion: 1998, Global Ozone Research and Monitoring Project, Report Nr. 44, Genf, Schweiz, 1998.
- Zander, R., et al., The 1994 northern midlatitude budget of stratospheric chlorine derived from ATMOS/ATLAS-3 observations, *Geophys. Res. Lett.*, *23*, 2357-2360, 1996.

# Anhang A

## Ergebnisse in tabellarischer Form

### A.1 Flug am 27. Januar 1999

Tabelle A.1.1: Druck-Temperaturdaten sowie Ergebnisse und 1- $\sigma$  Fehler der langlebigen Spurengase CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O und Wasserdampf für den Flug am 27. Januar 1999.

Druck	Höhe	$\Theta$	Temp- eratur	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	H
hPa	km	K	K	ppbv	ppmv	ppmv	ppmv
6.9	31.4	826.4	199.4	12.1 ± 15%	0.41 ± 10%	6.4 ± 11%	7.3 ± 11%
11.7	28.3	715.4	200.7	21.2 ± 11%	0.43 ± 10%	6.4 ± 11%	7.2 ± 11%
19.5	25.2	623.9	202.5	55.7 ± 11%	0.71 ± 10%	5.8 ± 10%	7.2 ± 10%
32.5	22.2	543.0	203.9	86.5 ± 10%	0.83 ± 11%	5.5 ± 11%	7.1 ± 11%
51.7	19.4	479.6	205.8	98.1 ± 10%	0.87 ± 10%	5.3 ± 11%	7.1 ± 11%
85.7	16.3	422.3	209.3	210.7 ± 11%	1.34 ± 11%	4.3 ± 11%	7.0 ± 13%
148.5	12.8	370.4	214.8	274.1 ± 12%	1.56 ± 11%	3.8 ± 12%	6.9 ± 15%
215.2	10.1	333.2	214.8	299.0 ± 12%	1.68 ± 12%	6.9 ± 13%	10.3 ± 14%



Tabelle A.1.2: Ergebnisse und 1- $\sigma$  Fehler der NO<sub>y</sub>-Spezies, gemessen am 27. Januar 1999.

Pres- sure hPa	HNO <sub>3</sub> ppbv	ClONO <sub>2</sub> ppbv	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ppbv	HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> pptv	NO <sub>2</sub> ppbv	NO <sub>y</sub> ppbv
6.9	2.3 ± 14%	1.04 ± 12%	1.71 ± 18%	27 ± 44%	3.4 ± 21%	10.1 ± 10%
11.7	7.1 ± 8%	1.26 ± 6%	1.97 ± 13%	62 ± 26%	1.4 ± 26%	13.7 ± 6%
19.5	10.3 ± 8%	1.22 ± 6%	0.49 ± 12%	28 ± 28%	0.1 ± 32%	12.6 ± 7%
32.5	10.6 ± 8%	1.16 ± 6%	0.08 ± 12%	27 ± 30%	-	11.9 ± 7%
51.7	9.9 ± 9%	1.23 ± 7%	0.05 ± 44%	8 ± 36%	-	11.3 ± 8%
85.7	5.4 ± 9%	0.69 ± 8%	-	-	-	6.1 ± 8%
148.5	1.9 ± 10%	0.14 ± 9%	-	-	-	2.0 ± 9%
215.2	0.9 ± 10%	0.03 ± 19%	-	-	-	1.0 ± 10%

## A.2 Flug am 30. April 1999

Tabelle A.2.1: Druck-Temperaturdaten sowie Ergebnisse und 1- $\sigma$  Fehler der langlebigen Spurengase CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O und Wasserdampf für die Nachtsequenz des Fluges am 30. April 1999.

Druck (hPa)	Höhe (km)	Θ (K)	Temp- eratur (K)	N <sub>2</sub> O (ppbv)	CH <sub>4</sub> (ppmv)	H <sub>2</sub> O (ppmv)	H (ppmv)
3.7	38.1	1254.3	252.5	14.0 ± 15%	0.51 ± 13%	6.0 ± 14%	7.0 ± 12%
4.5	36.6	1160.1	247.6	16.1	0.57	5.9	7.0
5.7	34.9	1052.9	241.0	21.0 ± 11%	0.58 ± 10%	5.5 ± 11%	6.6 ± 9%
7.0	33.4	969.2	234.9	27.5	0.65	5.4	6.7
9.0	31.9	886.2	230.4	33.0 ± 10%	0.64 ± 11%	5.6 ± 11%	6.9 ± 9%
11.2	30.4	823.6	228.4	44.9	0.76	5.5	7.1
14.1	28.9	757.3	224.0	40.5 ± 11%	0.66 ± 11%	5.5 ± 10%	6.8 ± 9%
17.7	27.3	695.9	228.4	80.8	0.92	5.2	7.1
23.2	25.6	637.5	217.4	115.1 ± 10%	0.99 ± 10%	5.0 ± 10%	7.0 ± 8%
29.6	24.0	587.9	215.1	167.2	1.12	4.8	7.1
38.0	22.4	542.3	213.0	206.9 ± 11%	1.28 ± 10%	4.6 ± 12%	7.2 ± 8%
49.6	20.7	498.3	211.2	225.8	1.40	4.1	6.9
64.3	19.0	463.4	211.6	220.8 ± 12%	1.36 ± 11%	4.0 ± 12%	6.7 ± 9%
84.9	17.3	430.0	212.5	254.8	1.49	4.0	7.0
113.1	15.4	402.4	215.9	290.3 ± 12%	1.57 ± 11%	6.3 ± 14%	9.4 ± 10%
157.3	13.4	368.1	217.0	300.2	1.63	12.1	15.4

Tabelle A.2.2: Druck-Temperaturdaten sowie Ergebnisse und 1- $\sigma$  Fehler der langlebigen Spurengase CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O und Wasserdampf für die Sonnenaufgangssequenz des Fluges am 30. April 1999.

Druck (hPa)	Höhe (km)	$\Theta$ (K)	Temp- eratur (K)	N <sub>2</sub> O (ppbv)	CH <sub>4</sub> (ppmv)	H <sub>2</sub> O (ppmv)	H (ppmv)
3.7	38.0	1243.6	251.5	14.4± 14%	0.52± 12%	5.9± 13%	6.9± 12%
4.5	36.7	1160.6	247.3	17.1	0.58	5.9	7.0
5.5	35.3	1070.2	241.6	18.3± 12%	0.55± 11%	5.6± 12%	6.7± 9%
6.7	33.8	994.8	237.9	27.7	0.64	5.6	6.8
8.6	32.2	807.3	233.0	31.9± 11%	0.63± 11%	5.7± 11%	7.0± 9%
10.7	30.8	838.0	228.9	44.3	0.74	5.7	7.1
13.5	29.2	768.0	224.5	33.9± 11%	0.66± 11%	5.5± 10%	6.8± 9%
16.7	27.6	708.6	220.2	61.5	0.83	5.3	6.9
21.8	26.0	647.0	216.8	115.3± 10%	0.97± 10%	5.1± 10%	7.1± 8%
28.0	24.4	595.5	214.4	148.3	1.10	5.0	7.2
35.9	22.8	550.0	212.6	211.9± 11%	1.33± 10%	4.8± 12%	7.4± 8%
46.9	21.0	506.3	211.3	233.1	1.33	4.2	7.1
62.1	19.2	467.7	211.4	228.8± 12%	1.41± 11%	4.1± 12%	6.9± 9%
80.1	17.6	434.4	211.2	212.4	1.41	4.0	6.8

Tabelle A.2.3: Druck-Temperaturdaten sowie Ergebnisse und 1- $\sigma$  Fehler der langlebigen Spurengase CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O und Wasserdampf für die Tagsequenz des Fluges am 30. April 1999.

Druck (hPa)	Höhe (km)	$\Theta$ (K)	Temp- eratur (K)	N <sub>2</sub> O (ppbv)	CH <sub>4</sub> (ppmv)	H <sub>2</sub> O (ppmv)	H (ppmv)
3.5	38.4	1267.2	252.8	14.3± 14%	0.52± 12%	5.9± 13%	6.9± 12%
4.4	36.8	1169.9	248.0	17.5	0.55	5.9	7.0
5.4	35.3	1086.9	244.6	17.0± 11%	0.51± 11%	5.6± 11%	6.7± 10%
6.7	33.7	1000.8	239.6	25.4	0.59	5.6	6.8
8.5	32.3	915.7	234.9	28.4± 11%	0.62± 12%	5.7± 12%	7.0± 10%
10.8	30.7	839.0	230.0	48.1	0.80	5.7	7.1
13.5	29.2	772.9	225.7	34.0± 11%	0.64± 11%	5.5± 10%	6.8± 9%
16.9	27.6	711.4	221.7	59.5	0.79	5.3	6.9
21.7	26.0	652.5	218.5	119.7± 10%	1.01± 10%	5.1± 10%	7.1± 9%
27.9	24.4	599.9	215.9	142.4	1.11	5.0	7.2

Tabelle A.2.4: Ergebnisse und 1- $\sigma$  Fehler der NO<sub>y</sub>-Spezies, gemessen am 30. April 1999. Nachtsequenz.

Druck (hPa)	HNO <sub>3</sub> (ppbv)	ClONO <sub>2</sub> (ppbv)	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppbv)	HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (pptv)	NO <sub>2</sub> (ppbv)	NO <sub>y</sub> (ppbv)
3.7	0.43± 14%	0.19± 12%	1.36± 18%	7± 90%	9.5± 21%	12.9± 16%
4.5	0.67	0.49	1.64	9	9.4	13.9
5.7	1.21± 9%	0.65± 9%	1.88± 12%	51± 62%	8.9± 18%	14.6± 11%
7.0	1.72	0.93	2.04	71	8.1	14.9
9.0	2.28± 9%	1.11± 6%	1.97± 9%	94± 38%	7.3± 16%	14.7± 8%
11.2	3.35	1.20	1.96	108	7.0	15.6
14.1	4.18± 9%	1.48± 7%	1.69± 10%	123± 40%	5.8± 17%	15.0± 7%
17.7	5.35	1.51	1.43	161	5.1	14.9
23.2	6.15± 10%	1.15± 6%	1.22± 19%	149± 40%	3.2± 21%	13.1± 8%
29.6	5.69	1.09	0.75	161	2.2	10.6
38.0	4.00± 10%	0.35± 9%	0.48± 24%	102± 45%	1.1± 32%	6.5± 9%
49.6	3.41	0.38	0.32	63	0.9	5.4
64.3	3.18± 12%	0.10± 20%	0.20± 45%	42± 50%	0.8± 35%	4.5± 10%
84.9	2.66	0.17	0.21	40	0.5	3.8
113.1	0.94± 13%	-	0.08± 54%	16± 60%	0.2± 45%	1.4± 14%
157.3	0.60	-	0.03	2	0.1	0.7

Tabelle A.2.5: Ergebnisse und 1- $\sigma$  Fehler der NO<sub>y</sub>-Spezies, gemessen am 30. April 1999. Sonnenaufgangssequenz.

Druck (hPa)	HNO <sub>3</sub> (ppbv)	ClONO <sub>2</sub> (ppbv)	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppbv)	HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (pptv)	NO <sub>2</sub> (ppbv)	NO <sub>y</sub> (ppbv)
3.7	0.47± 12%	0.21± 11%	1.65± 15%	6± 85%	9.2± 29%	13.2± 22%
4.5	0.64	0.57	1.97	8	7.6	12.8
5.5	1.05± 8%	0.70± 9%	2.06± 12%	41± 59%	5.8± 28%	11.7± 15%
6.7	1.57	0.74	2.36	79	4.4	11.5
8.6	2.11± 9%	1.09± 6%	2.26± 10%	81± 28%	3.6± 28%	11.4± 10%
10.7	3.22	1.13	2.24	90	3.1	12.1
13.5	3.94± 9%	1.49± 7%	1.80± 11%	135± 21%	3.0± 27%	12.1± 8%
16.7	5.35	1.58	1.55	168	3.0	13.2
21.8	6.12± 10%	1.15± 6%	1.16± 18%	133± 22%	2.3± 36%	12.0± 9%
28.0	6.00	1.08	0.77	166	1.2	10.0
35.9	4.35± 9%	0.57± 7%	0.48± 26%	107± 22%	0.7± 35%	6.7± 7%
46.9	3.26	0.28	0.30	64	0.3	6.7
62.1	3.21± 12%	0.28± 7%	0.20± 42%	63± 22%	0.2± 43%	4.2± 8%
80.1	3.30	0.14	0.19	52	0.2	4.2

Tabelle A.2.6: Ergebnisse und 1- $\sigma$  Fehler der NO<sub>y</sub>-Spezies, gemessen am 30. April 1999. Tagsequenz.

Druck (hPa)	HNO <sub>3</sub> (ppbv)	ClONO <sub>2</sub> (ppbv)	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppbv)	HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (pptv)	NO <sub>2</sub> (ppbv)	NO <sub>y</sub> (ppbv)
3.5	0.43± 12%	0.02± 11%	0.63± 12%	4± 85%	2.8± 23%	4.6± 15%
4.4	0.70	0.18	0.83	12	3.3	5.9
5.4	0.86± 8%	0.41± 9%	1.09± 8%	15± 59%	3.7± 21%	7.1± 11%
6.7	1.65	0.45	1.27	55	3.8	8.5
8.5	2.02± 9%	0.77± 6%	1.42± 9%	58± 25%	3.8± 19%	9.5± 8%
10.8	3.41	1.05	1.50	105	4.0	11.6
13.5	4.00± 9%	1.11± 7%	1.28± 9%	128± 23%	3.1± 20%	10.9± 7%
16.9	5.25	1.39	1.08	136	2.7	11.6
21.7	6.50± 10%	1.11± 6%	1.00± 12%	185± 22%	2.6± 22%	12.3± 7%
27.9	6.29	1.42	1.04	121	1.1	9.8

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Der erste Ballonflug der Geschichte . . . . .	2
2.1	Mit dem Forschungsflugzeug FALCON durchgeführte Meßflüge im Rahmen des Projekts HIMSPEC während der Meßphase im Winter 1998/99. . . . .	6
2.2	Mit dem Forschungsflugzeug FALCON durchgeführte Meßflüge im Rahmen des Projekts HIMSPEC während der Meßphase im April 1999. . . . .	7
3.1	Schematische Darstellung der Stickstofffamilie in der Stratosphäre . . . . .	11
3.2	Wasserentstehung durch Methanoxidation, schematische Darstellung. . . . .	14
3.3	Globale Ozonverteilung ermittelt aus TOMS-Daten . . . . .	17
3.4	Schematische Darstellung der Brewer-Dobson Zirkulation . . . . .	25
3.5	Mittlere Temperatur- und Windverteilung in der Atmosphäre im Januar . . . . .	26
3.6	Schematische Darstellung des meridionalen Luftmassenaustausches und Absinken im winterlichen Polarwirbel . . . . .	29
4.1	Skizze eines Fourierspektrometers . . . . .	32
4.2	MIPAS-B-Gerät in flugfertiger Konfiguration . . . . .	36
4.3	Geometrie der mit dem ballongetragenen MIPAS-Gerät durchgeführten Horizontsondierung. . . . .	37
6.1	Sequenz gemessener Spektren im ersten Kanal des MIPAS-B-Gerätes für den Flug am 27. Januar 1999. . . . .	48
6.2	Sequenz gemessener Spektren im zweiten Kanal des MIPAS-B-Gerätes für den Flug am 27. Januar 1999. . . . .	49
6.3	Sequenz gemessener Spektren im dritten Kanal des MIPAS-B-Gerätes für den Flug am 27. Januar 1999. . . . .	50
6.4	Beispiel eines <i>best-fits</i> für Auswertefenster von $\text{HNO}_3$ und $\text{HO}_2\text{NO}_2$ . . . . .	52
6.5	Beispiel eines <i>best-fits</i> für das Auswertefenster von $\text{ClONO}_2$ mit verschiedenen spektroskopischen Daten . . . . .	52
6.6	Beispiel eines <i>best-fits</i> für Auswertefenster von $\text{CH}_4$ und $\text{N}_2\text{O}$ . . . . .	53
6.7	Beispiel eines <i>best-fits</i> für die Auswertefenster von $\text{N}_2\text{O}_5$ . . . . .	53
6.8	Beispiel eines <i>best-fits</i> für Auswertefenster von $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{N}_2\text{O}$ . . . . .	54
7.1	Verlauf der Minimumtemperaturen nördlich $50^\circ\text{N}$ auf der 30 hPa Fläche . . . . .	59

7.2	Trajektorie des MIPAS-Ballonexperimentes und Flugbahn des Forschungsflugzeuges FALCON . . . . .	60
7.3	Form und Ausdehnung des Polarwirbels am 27. Januar 1999 unter Anwendung der Definition des steilsten Gradienten für die isentropen Flächen 400, 475, 550 und 675K. . . . .	62
7.4	a) Wirbelfläche für jeden Tag zwischen 1. Dezember 1998 und 27. Januar 1999 in Abhängigkeit der Höhe. b) Schwellenwerte (PV) zur Bestimmung des Wirbelrandes als Funktion der Höhe . . . . .	63
7.5	Volumenmischungsverhältnisse von N <sub>2</sub> O gemessen mit MIPAS-B und modelliert mit KASIMA und SLIMCAT am 27. Januar 1999 . . . . .	64
7.6	Konturadvektionsberechnungen der potentiellen <i>Vorticity</i> auf der 600 K Fläche für den Zeitraum vom 20. November 1998 bis 30. April 1999 .	65
7.7	Trajektorie des MIPAS-Ballonexperimentes und Flugbahn des Forschungsflugzeuges FALCON . . . . .	66
7.8	Höhenprofile der langlebigen Spurengase N <sub>2</sub> O und CH <sub>4</sub> am 30. April 1999	68
7.9	Konturadvektionsberechnungen der potentiellen <i>Vorticity</i> auf der 400 K Fläche für den Zeitraum vom 21. bis 30. April 1999 . . . . .	69
7.10	CH <sub>4</sub> - N <sub>2</sub> O-Korrelation gemessen am 27. Januar 1999 und 30. April 1999	71
7.11	N <sub>2</sub> O - NO <sub>y</sub> -Korrelation gemessen am 27. Januar 1999 und 30. April 1999	72
7.12	Auswirkung von zwei unterschiedlichen Mischungsszenarien auf eine kanonische Tracer-Tracer Beziehung, schematische Darstellung . . . . .	73
7.13	Schematische Darstellung von Tracerstrukturen in der winterlichen Stratosphäre . . . . .	74
7.14	Effekte von Mischungs- und Abbauprozessen auf verschiedene Tracer-Tracer-Korrelationen, schematische Darstellung . . . . .	75
8.1	HNO <sub>3</sub> -Profile gemessen mit MIPAS-B am 27. Januar und 30. April 1999	78
8.2	ClONO <sub>2</sub> -Profile gemessen mit MIPAS-B am 27. Januar und 30. April 1999	79
8.3	HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> -Profile gemessen mit MIPAS-B am 27. Januar und 30. April 1999 . . . . .	79
8.4	NO <sub>2</sub> -Profile gemessen mit MIPAS-B am 27. Januar und 30. April 1999	80
8.5	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Profile gemessen mit MIPAS-B am 27. Januar und 30. April 1999	81
8.6	Partitionierung der NO <sub>y</sub> -Familie für den Flug am 27. Januar 1999 . . .	84
8.7	Gemessene und modellierte Ozonprofile am 27. Januar 1999 . . . . .	86
8.8	Verhältnisse der einzelnen Spezies der NO <sub>y</sub> -Familie zum Gesamt-NO <sub>y</sub> für den Flug am 27. Januar 1999 . . . . .	87
8.9	Vergleich der mit MIPAS-B am 27. Januar 1999 erzielten Meßergebnisse mit den beiden 3D-CTMs KASIMA und SLIMCAT . . . . .	88
8.10	Partitionierung von NO <sub>y</sub> für den Flug am 30. April 1999 . . . . .	91
8.11	Verhältnisse der einzelnen Stickstoffkomponenten zu NO <sub>y</sub> für den Flug am 30. April 1999 . . . . .	92
8.12	Vergleich der mit MIPAS-B in mittleren Breiten gemessenen Verhältnisse HNO <sub>4</sub> /NO <sub>y</sub> und N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /NO <sub>y</sub> mit Ergebnissen des 3-D CTM KASIMA	93

8.13	Vergleich der mit MIPAS-B am 30. April 1999 erzielten Meßergebnisse mit den beiden 3D-CTMs KASIMA und SLIMCAT . . . . .	94
8.14	Bilanz der wichtigsten nichtorganischen Chlorverbindungen für den Flug am 27. Januar 1997 . . . . .	96
8.15	Bilanz der wichtigsten nichtorganischen Chlorverbindungen für den Flug am 30. April 1999 . . . . .	97
8.16	MIPAS-B-Wasserdampfprofile für Messungen am 24. März 1997, 27. Januar 1999 und 30. April 1999) . . . . .	99
8.17	Korrelation zwischen $\text{CH}_4$ und $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	101
8.18	Chemische Lebensdauer von Methan und Wasserdampf in der Stratosphäre	102
8.19	Ergebnisse der Nacht- und Tagsequenzen für die langlebigen Spurengase $\text{N}_2\text{O}$ und $\text{CH}_4$ am 30. April 1999 . . . . .	104
8.20	Ergebnisse der Nacht- und Tagsequenzen für die Spurengase $\text{HNO}_3$ und $\text{HO}_2\text{NO}_2$ am 30. April 1999 . . . . .	105
8.21	Ergebnisse der Nacht- und Tagsequenzen für das Spurengas $\text{ClONO}_2$ am 30. April 1999 . . . . .	106
8.22	Ergebnisse der Nacht- und Tagsequenzen für das Spurengas $\text{N}_2\text{O}_5$ am 30. April 1999 . . . . .	107
8.23	Ergebnisse der Nacht- und Tagsequenz für das Spurengase $\text{NO}_2$ . Verwendetes Auswerteverfahren . . . . .	109
8.24	Ergebnisse der Nacht- und Tagsequenzen für das Spurengas $\text{NO}_2$ . . . . .	110
8.25	Verhältnisse der einzelnen Stickstoffspezies zu $\text{NO}_y$ am 30. April 1999 . . . . .	111



# Tabellenverzeichnis

2.1	Liste der am EU-Projekt HIMSPEC beteiligten Institute sowie der eingesetzten Instrumente und die wichtigsten der damit gemessenen Substanzen	6
3.1	Geschätzte Quellen und Senken von atmosphärischen $N_2O$	10
3.2	Geschätzte Quellen und Senken von atmosphärischen $CH_4$	13
3.3	Geschätzte Quellen und Senken von atmosphärischen Chlorverbindungen	15
6.1	Zur Spurengasableitung benutzten Auswertefenster	51
6.2	<i>a-priori</i> -Fehler des Fluges am 27. Januar 1999.	55
6.3	<i>a-priori</i> -Fehler des Fluges am 30. April 1999.	56
7.1	PV Werte des Wirbelrandes abgeleitet mit Hilfe der Methode des steilsten Gradienten der PV	61
7.2	Geometrien aller drei aufgenommen Limbsequenzen des MIPAS-B-Fluges am 30. April 1999.	66
8.1	Entwicklung der Größe $H$ von 1992 bis 2001	100
8.2	Meßgeometrie für die Sonnenaufgangssequenz des Fluges am 30. April 1999.	103

# Häufig verwendete Abkürzungen und Symbole

## Symbole

$\alpha$	Halbwertsbreite einer Spektrallinie
$B_\nu(T)$	Planckfunktion
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$c_p$	spezifische Wärme bei konstantem Druck
$c_v$	spezifische Wärme bei konstantem Volumen
$D$	Kraftkonstante
$\zeta$	relative Vorticity
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$H$	Skalenhöhe
$I$	Interferogramm
$\Theta$	potentielle Temperatur
$f$	Coriolis-Parameter
$\eta$	absolute Vorticity
$\kappa$	Wellenzahl
$L$	Strahldichte
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	reduzierte Masse
$N$	Brunt-Vaisala Frequenz
$\nu$	Frequenz
$\omega$	Kreisfrequenz
$Q$	Erwärmungsrate
$R$	Gaskonstante für trockene Luft
$s$	spezifische Entropie
$S$	Intensität einer Linie
$\sigma$	Absorptionskoeffizient
$\tau$	Lebensdauer eines Spurengases
$\Phi$	Geopotential

## Abkürzungen

AHRS	Attitude and Heading Reference System
ATMOS	Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy Experiment
CTM	Chemical Transport Modell
DPI	Doppelpendelinterferometer
ENVISAT	ENVIRONMENT SATellite
FASCODE	Fast Atmospheric Signature Code
HALOE	HALOgen Occultation Experiments
HIMSPEC	HIgh and Middle latitude SPECciation of the nitrogen, chlorine and hydrogen chemical families by airborne measurements
HITRAN	High resolution TRANsmiission molecular absorption
ILS	Instrumental Line Shape
KASIMA	Karlsruhe Simulation Model of the Middle Atmosphere
KOPRA	Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm
LIMS	Limb Infrared Monitor of the Stratosphere
LOS	Line of Sight
LTE	Local Thermodynamic Equilibrium
MIPAS	Michelson Interferometer für Passive Atmosphärische Sondierung
NAT	Nitric Acid Trihydrat
NESR	Noise Equivalent Spectral Radiance
PSC	Polar Stratospheric Cloud
PV	Potential Vorticity
PVU	Potential Vorticity Unit
RAT	Retrieval of Atmospheric Trace Gas Profiles
RMS	Root of Mean Squares
SLIMCAT	Single Level Isentropic Model of Chemistry and Transport
THESEO	THird European Stratospheric Experiment of Ozone

# Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK) am Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Fischer für die Betreuung dieser interessanten Arbeit und Herrn Priv. Doz. Dr. habil. C. Blom für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Besonderer Dank geht an die MIPAS-Ballon Arbeitsgruppe: Das freundschaftliche Verhältnis zu meinen kompetenten und hilfsbereiten KollegInnen F. Friedl-Vallon, A. Kleinert, A. Lengel, H. Nordmeyer, Dr. G. Maucher, H. Oelhaf, Dr. O. Trieschmann und Dr. G. Wetzel trug wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei. Insbesondere möchte ich auch ihrem Leiter Herrn H. Oelhaf für die Unterstützung und Tips während allen Phasen meiner Arbeit danken. Herrn Dr. G. Wetzel gilt für diverse Hilfen ein zusätzliches Dankeschön. Ebenso Frau A. Kleinert für die Unterstützung bei Rasuren, Level 1-b Mühen und die Durchsicht einzelner Kapitel dieser Arbeit.

Herrn Dr. R. Ruhnke danke ich für die stete Hilfsbereitschaft bei allen Fragen der atmosphärischen Chemie und des Modells KASIMA, die Bereitstellung der KASIMA-Modellergebnisse, sowie die Durchsicht einzelner Kapitel dieser Arbeit.

Für die Durchführung der SLIMCAT-Rechnungen danke ich Herrn Dr. Martyn Chipperfield von der Universität Leeds ganz herzlich.

Für die Durchsicht dieser Arbeit und die anschließende konstruktive Kritik gilt Herrn H. Oelhaf und Dr. G. Wetzel ein zusätzlicher Dank, insbesondere auch Herrn Dr. R. Stowasser.

Für ihre Hilfe bei zahlreichen Computerproblemen möchte ich mich bei Frau C. Rosner und H. Seemayer bedanken; bei all den anderen Mitarbeitern am IMK für das freundliche und anregende Arbeitsklima.

Meiner Lebensgefährtin N. Träubler möchte ich für die Unterstützung und Hilfe in allen Phasen dieser Arbeit danken.

Nicht zuletzt gilt besonderer Dank meinen Eltern, die mir mit ihrer vielfältigen Unterstützung während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit den schnellen und reibungslosen Abschluß dieser Arbeit ermöglichten.