



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 7385

# **Trendbestimmung stratosphärischer Spurengase mit Hilfe bodengebundener FTIR-Messungen**

**S. Mikuteit**

Institut für Meteorologie und Klimaforschung

**März 2008**



**Forschungszentrum Karlsruhe**

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7385

**Trendbestimmung stratosphärischer Spurengase  
mit Hilfe bodengebundener FTIR-Messungen\***

Sabine Mikuteit

Institut für Meteorologie und Klimaforschung

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2008

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

urn:nbn:de:0005-073853

# Trendbestimmung stratosphärischer Spurengase mit Hilfe bodengebundener FTIR-Messungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik der Universität (TH)  
Karlsruhe

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Met. Sabine Mikuteit  
aus Freiburg i. Br.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Oktober 2007

Referent Prof. Dr. H. Fischer

Korreferent PD Dr. T. von Clarmann



# Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit sind Zeitreihen stratosphärischer Spurengase, abgeleitet aus Daten bodengebundener FTIR (Fourier-Transformations-InfraRot)-Messungen. Hierfür werden in Kiruna ( $67,84^\circ$  N,  $20,41^\circ$  O) seit 1996 kontinuierlich Messungen im Rahmen des NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) durchgeführt. Aus diesen Messungen werden Profile und Zenitsäulengehalte zahlreicher Spurengase abgeleitet. Der Schwerpunkt in dieser Arbeit liegt auf den im Wesentlichen stratosphärischen Spezies  $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{O}_3$ . Da sich die ausgewerteten Zeitreihen auf über 10 Jahre erstrecken, bieten sie eine gute Möglichkeit zur Ableitung von Trends.

Vor der Trendbestimmung erfolgte zunächst die Ableitung der Mischungsverhältnisse bzw. Säulendichten aus den einzelnen gemessenen Spektren. Um Unstimmigkeiten innerhalb der Zeitreihe aufgrund unterschiedlicher Auswerteparameter zu vermeiden, wurden zunächst die Daten jeder Spezies einheitlich ausgewertet, selbst wenn vereinzelt bereits alte Auswertungen zur Verfügung standen. Vor allem  $\text{ClONO}_2$  ist aufgrund seiner schwachen Signatur ein problematisches Spurengas. Deshalb wurde im Vorfeld die Auswertestrategie mehrmals modifiziert, bis eine endgültige Strategie festgelegt wurde.

Da die Messungen kontinuierlich und stationär erfolgen, eignet sich der vorhandene Datensatz auch gut zur langfristigen Satellitenvalidierung. So wurden die Daten des FTIR in Kiruna u. a. für die Validierung des Instruments MIPAS an Bord des Satelliten ENVISAT verwendet. Es wurden sowohl Teilsäulengehalte als auch Profile verglichen. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit MIPAS und den anderen Validierungsexperimenten stellten somit gleichzeitig eine Qualitätskontrolle der Daten des FTIRs dar.

Alle Spezies weisen aufgrund der Lage der Station in den polaren Breiten mit starken chemischen und dynamischen Effekten eine große jahreszeitliche Variabilität auf. Die Berücksichtigung des jeweiligen Jahresgangs für die Trendableitung erfolgte mittels verschiedener Verfahren. Neben der Analyse mit der „Bootstrap-Methode“, einer statistischen Trend-Analyse-Methode, welche unabhängig von Annahmen über die Anfangsverteilung der Residuen ist, wurden die Zeitreihen auch desaisonalisiert, es wurden Jahresmittel gebildet und auch die berücksichtigten Monate wurden eingeschränkt. Vergleiche mit den Zeitreihen des Modells KASIMA zeigen, dass die vorhandenen Messlücken (z. B. Polarnacht) zu keiner wesentlichen Trendänderung führen. Gleiches gilt für die Zeitreihen der FTIR-Station auf dem Jungfraujoch, mit der die Trendergebnisse verglichen wurden.

Die Chlorreservoirgase ( $\text{ClONO}_2$  und  $\text{HCl}$ ) zeigen eine signifikante Abnahme im Verlauf der letzten 10 Jahre an beiden Stationen, wobei diese für  $\text{ClONO}_2$  in Kiruna deutlich stärker ist. Der  $\text{HF}$ -Säulengehalt steigt weiterhin signifikant an, wenn auch deutlich schwächer als in früheren Jahren. Zusätzlich zeigen die  $\text{HF}$ -Trends, die aus den einzelnen Monaten abgeleitet wurden, einen signifikanten Verlauf mit stark erhöhten Werten im Januar. Für  $\text{HNO}_3$  ergibt sich keine Änderung während der letzten 10 Jahre. Neben den Chlor-Spezies zeigt sich auch an  $\text{O}_3$  der Erfolg der politischen Abkommen, denn im Gegensatz zu früheren Zeitreihen gibt es keine signifikante stratosphärische  $\text{O}_3$ -Abnahme mehr. Die Teilsäulen-Analyse für Kiruna ergibt in den Schichten unterhalb von 20 km Höhe eher abnehmende und darüber eher zunehmende Werte. Eine

signifikante Änderung zeigt jedoch lediglich die Teilsäule oberhalb ca. 28 km Höhe mit einer Zunahme von ca. +1% pro Jahr.

Zusätzlich konnten in den desaisonalisierten Zeitreihen erstmals Anomalien für beide Stationen beobachtet werden, welche bisher nur für O<sub>3</sub> untersucht wurden und welche nicht mit den gängigen Faktoren (quasi-zweijährige Schwingung, 11-Jahreszyklus,...) erklärbar sind. Die Tatsache, dass diese Anomalien in fast allen untersuchten Spezies auftreten, zeigt, dass es sich um ein dynamisches Phänomen handelt.



# Abstract

## Determination of trends of stratospheric trace gases derived from ground-based FTIR-measurements

This study deals with stratospheric trace gases, derived from groundbased FTIR-measurements (Fourier-Transform-InfraRed). In the framework of the NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) long-term measurements are performed continuously by the IMK (Institute for Meteorology and Climate Research) in Kiruna (Sweden) since 1996. Based on these measurements profiles and column amounts of numerous trace gases such as ClONO<sub>2</sub>, HCl, HF, HNO<sub>3</sub> and O<sub>3</sub> are derived. With a length of more than 10 years, these time series provide a good opportunity for the determination of trends.

First, each species was evaluated consistently to avoid differences within the time series caused by different data analysis parameters. In order to get reliable results in spite of its weak signatures, several attempts were made to improve the retrieval strategy of ClONO<sub>2</sub>, before a final strategy was chosen.

Since measurements are recorded routinely and stationarily, this dataset is very suitable for long-term satellite validations. So, this dataset has been used amongst others to validate the instrument MIPAS onboard ENVISAT. Both, profiles and partial column amounts have been compared. Good agreement of the results with MIPAS as well as with other validation experiments also attests the quality of the FTIR-data.

Due to the geographical location of the station in polar regions with strong chemical and dynamical changes, all species show large seasonal variabilities. To derive trends of these time series, several methods considering the seasonal cycle were compared. In addition to the so-called "Bootstrap Resampling Method", a statistical trend analysis method, without making assumptions of the distribution of the residuals, the deseasonalisation-method, yearly means, and a method, where the considered months are limited, were used. Comparisons with the model KASIMA show for Kiruna as well as for the time series of the FTIR-station upon the Jungfraujoch, that existing gaps in the time series (e.g. polar night) have no strong influence on the trend-result.

The chlorine reservoir species (ClONO<sub>2</sub> and HCl) both show a significant decrease during the last 10 years for both stations, whereas the decrease is stronger for ClONO<sub>2</sub> in Kiruna. HF-columns continue increasing but clearly weaker than before. Additionally HF-trends derived for each month show a significant seasonal cycle. HNO<sub>3</sub> shows no change during this period. Not only chlorine but also O<sub>3</sub> shows the success of the political amendments, because the significant decrease in former time-series of O<sub>3</sub> has been stopped. Partial columns of Kiruna show that layers below 20 km height still tend to decrease whereas layers above show an increase. Only the column above 28 km height shows a significant result with an increase of approx. +1% per year.

Additionally, the deseasonalised time series show noticeable anomalies for both stations, which only have been examined for O<sub>3</sub> before, and which are not explainable by other factors like e.g. quasi-biennial oscillation or solar cycle. The fact that nearly all species show these anomalies supports the presumption of a dynamical phenomenon.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Die Atmosphäre</b>	<b>3</b>
2.1	Vertikaler Aufbau der Erdatmosphäre . . . . .	3
2.2	Grundgleichungen der atmosphärischen Dynamik . . . . .	4
2.3	Polarer Vortex und atmosphärische Zirkulation . . . . .	7
2.4	Chemie der Stratosphäre . . . . .	9
2.4.1	Chlor in der Atmosphäre . . . . .	9
2.4.2	Der Sauerstoffzyklus . . . . .	11
2.4.3	Katalytische Reaktionen . . . . .	12
2.4.4	Heterogene Chemie . . . . .	13
<b>3</b>	<b>IR-Fourierspektroskopie</b>	<b>17</b>
3.1	Funktionsweise des Fourierspektrometers . . . . .	17
3.2	Erfassung von Spektren . . . . .	19
3.2.1	Fouriertransformation . . . . .	19
3.2.2	Phasenkorrektur . . . . .	20
3.2.3	Das Apparateprofil . . . . .	21
3.2.4	Diskrete Fouriertransformation . . . . .	21
3.3	Instrumentelle Fehlerquellen . . . . .	22
3.3.1	Instrumentelle Eigenstrahlung . . . . .	22
3.3.2	Interferenzen an Grenzflächen . . . . .	22
3.3.3	Nichtlinearität . . . . .	23
3.3.4	Instrumentelle Linienform . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Auswertung von bodengebundenen Spektren</b>	<b>25</b>
4.1	Die Station Kiruna . . . . .	25
4.2	Strahlungsübertragungsgleichung . . . . .	26

4.3	Inversionsrechnung . . . . .	27
4.4	Fehleranalyse . . . . .	29
4.5	Analyse der einzelnen Spezies . . . . .	32
4.5.1	ClONO <sub>2</sub> . . . . .	32
4.5.2	HCl . . . . .	34
4.5.3	HF . . . . .	36
4.5.4	HNO <sub>3</sub> . . . . .	38
4.5.5	O <sub>3</sub> . . . . .	40
<b>5</b>	<b>Trendbestimmung</b>	<b>43</b>
5.1	Bootstrap-Methode . . . . .	43
5.2	Weitere Methoden der Trendbestimmung . . . . .	45
5.3	Datensätze zum Vergleich . . . . .	46
5.3.1	Jungfraujoch . . . . .	46
5.3.2	KASIMA . . . . .	46
<b>6</b>	<b>Vergleiche mit MIPAS-Satelliten-Daten</b>	<b>49</b>
6.1	Beschreibung von MIPAS-ENVISAT . . . . .	49
6.2	O <sub>3</sub> . . . . .	51
6.3	HNO <sub>3</sub> . . . . .	53
<b>7</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>57</b>
7.1	ClONO <sub>2</sub> . . . . .	57
7.2	HCl . . . . .	68
7.3	HF . . . . .	77
7.4	HNO <sub>3</sub> . . . . .	88
7.5	O <sub>3</sub> . . . . .	97
7.6	Anomalien . . . . .	110
7.7	Übersicht über die Trendergebnisse . . . . .	112
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>115</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	<b>119</b>
	Abbildungsverzeichnis . . . . .	132
	Tabellenverzeichnis . . . . .	133
	<b>Anhang</b>	<b>134</b>

<b>A</b>	<b>Ergänzende Informationen</b>	<b>134</b>
A.1	Übersicht der arktischen Winter 1996-2006 . . . . .	134
<b>B</b>	<b>Ergänzende Zeitreihen</b>	<b>136</b>
B.1	Kiruna - FTIR: O <sub>3</sub> -Teilsäulengehalt . . . . .	136
B.2	Kiruna - KASIMA . . . . .	139
B.3	Jungfraujoch - FTIR . . . . .	142
B.4	Jungfraujoch - KASIMA . . . . .	145
B.5	Monatstrends . . . . .	148



# Kapitel 1

## Einleitung

Im Jahr 1988 wurde der Zwischenstaatliche Ausschuss für Klimawandel (engl.: Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) vom Umweltprogramm der Vereinten Nationen (UNEP) und der Weltorganisation für Meteorologie (WMO) ins Leben gerufen, um Risiken des Klimawandels zu beurteilen und Vermeidungsstrategien zusammenzutragen. Die Zusammenfassung der aktuellen Forschungsergebnisse wird seit 1990 in den „IPCC Assessment Reports“ und zahlreichen „Special Reports“ veröffentlicht (z. B. IPCC, 2001). Gegenwärtig wird von den beteiligten Gruppen an der Ausarbeitung eines aktuellen Reports gearbeitet, dessen kürzlich vorgestellten Ergebnisse die Diskussion um den Klimawandel in den politischen Vordergrund gerückt haben (IPCC, 2007). Zudem entstand z. B. in Zusammenarbeit von IPCC und TEAP (Technology and Economic Assessment Panel of the Montreal Protocol) eine Spezialveröffentlichung, in der die Zusammenhänge zwischen Ozon abbauenden chemischen Stoffen und dem Klimawandel verdeutlicht wurden (IPCC, 2005). Weiter warnen Rex et al. (2004) davor, dass der Klimawandel durch eine kühlere Stratosphäre die Ozon-Abbaurrate in einem deutlich höheren Maß verstärken wird als bisher angenommen.

Bereits seit der Entdeckung des Ozonlochs in den 1980-er Jahren (Chubachi, 1984; Farman et al., 1985), ist bekannt, dass die Aktivitäten des Menschen einen starken Einfluss auf die Ozonschicht in der Stratosphäre haben. Die dünnere Ozonschicht führt zu vermehrter krebserregender UV-Strahlung auf der Erde und stellt somit eine direkte Gefahr für den Menschen dar. Die Untersuchung des Phänomens des arktischen Ozonlochs zeigte, dass Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs), die in vielen Bereichen der Industrie (z. B. als Treibmittel) verwendet wurden, maßgeblich am Abbau beteiligt sind. Die FCKWs werden in die Stratosphäre transportiert, wo sie durch UV-Strahlung aufgespalten werden. Das dabei frei werdende Chlor wird zunächst in den Reservoirgasen  $\text{ClONO}_2$  und  $\text{HCl}$  gebunden, jedoch wird durch heterogene Reaktionen Chlor freigesetzt, welches im Frühjahr am starken Ozonabbau beteiligt ist.

Als Folge der gewonnenen Erkenntnisse wurde 1987 das Montrealer Abkommen unterzeichnet, in dem sich die Industrienationen verpflichteten, den Ausstoß von FCKWs bis 1999 auf 50% zu reduzieren. Dies war der erste Schritt, welcher zu einem Verbot der FCKWs in der Folgezeit führte. In weiteren Abkommen wurde beschlossen, die Produktion von FCKWs komplett zu untersagen. Aufgrund ihrer langen Lebenszeit werden die FCKWs jedoch noch jahrzehntelang die Atmosphäre beeinflussen. Die nach

dem Verbot eingesetzten Ersatzstoffe haben eine kürzere Lebenszeit, sind schwächer ozonwirksam, jedoch gehören sie wie ihre Vorgänger zu den Treibhausgasen und stellen somit lediglich einen Kompromiss und keine Ideallösung dar (IPCC, 2005).

Um die Veränderungen der Atmosphäre und besonders der Stratosphäre zu beobachten, wurden zahlreiche Messprogramme ins Leben gerufen. Messungen werden sowohl vom Boden als auch vom Ballon, Flugzeug oder auch aus dem Weltraum von Satelliten aus durchgeführt. Auch das aus Bodenmessstationen bestehende globale NDACC-Netzwerk (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) wurde vor über 15 Jahren zu dem Zweck gegründet, langfristige Veränderungen, wie z. B. die Entwicklung des Chlor-Gehalts der Atmosphäre von der Erdoberfläche aus zu beobachten (NDACC, 2006). Neben der aktuellen lokalen Zustandsbeobachtung der Atmosphäre werden bodengebundene Messungen z. B. zur Validierung von Satelliteninstrumenten verwendet, welche die globale Zustandsbeschreibung der Atmosphäre verbessern.

Die Lage der bodengebundenen FTIR-Station, welche gemeinsam vom Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK) in Karlsruhe, dem Institut für Raumfahrttechnik (IRF) in Kiruna (Schweden) und der Universität Nagoya (Japan) in Kiruna ( $67,84^\circ$  N,  $20,41^\circ$  O) betrieben wird, ermöglicht Messungen der chemisch-dynamischen Prozesse während des arktischen Winters, wenn auch während der Polarnacht keine solaren Absorptionsmessungen durchgeführt werden können. Dennoch bildet die Kiruna-Zeitreihe mit über 900 Messtagen zwischen 1996 und 2006 einen einzigartigen Datensatz zur Beobachtung längerfristiger Änderungen zahlreicher Spurengase. So konnte bisher beobachtet werden, dass z. B. das FCKW-Verbot sich bereits durch eine Trendwende im Verlauf der Chlor-Reservoirgase  $\text{ClONO}_2$  und  $\text{HCl}$  bemerkbar macht (Rinsland et al., 2003a; Mikuteit, 2003). Eine Änderung im Verlauf von  $\text{O}_3$  ist derzeit zwar Thema vieler Veröffentlichungen (Dhomse et al., 2006; Fioletov und Shepherd, 2005; Newchurch et al., 2003; Randel und Wu, 2007; Stolarski und Frith, 2006; Zanis et al., 2006), teilweise wird bereits eine Zunahme von  $\text{O}_3$ -Säulengehalten diskutiert (Reinsel et al., 2005), diese kann jedoch bisher aus den Kiruna-Zeitreihen nicht signifikant abgeleitet werden.

Gegenstand dieser Arbeit sind die Zeitreihen der stratosphärischen Spezies  $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{O}_3$  der FTIR-Station in Kiruna. Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der Trendbestimmung für diese Spezies für den Zeitraum 1996–2006. Zunächst werden Vergleiche von einzelnen Messtagen der FTIR-Zeitreihe für Kiruna mit Daten des Instruments MIPAS an Bord des Umwelt-Satelliten ENVISAT gezeigt. Dann wird zunächst der Jahresgang analysiert, bevor Trends aus den Zeitreihen abgeleitet werden. Für die Trendbestimmung kommen verschiedene Methoden (Bootstrapverfahren, Desaisonalisierung, Vernachlässigung der Monate mit starker jahreszeitlicher Variabilität und Jahresmittel) zum Einsatz, mit denen zunächst die jahreszeitlichen Schwankungen eliminiert werden, bevor die eigentliche Ableitung des Trends erfolgt. Zur Ergänzung werden die Zeitreihen der bodengebundenen FTIR-Station auf dem Jungfraujoch, ebenfalls Mitglied des NDACC, als Repräsentant der mittleren Breiten hinzugezogen, wobei zur Verbesserung der Vergleichbarkeit die Trendbestimmung ebenfalls für den Zeitraum 1996–2006 durchgeführt wird. Die Zeitreihen beider Stationen werden weiter mit dem Chemie-Transport-Modell KASIMA (KARlsruher SIMulations-Modell der Mittleren Atmosphäre) verglichen, um die Interpretation der Trendergebnisse zu erleichtern und gleichzeitig den Effekt von vorhandenen Messlücken in den FTIR-Zeitreihen auf die Trendbestimmung zu untersuchen.

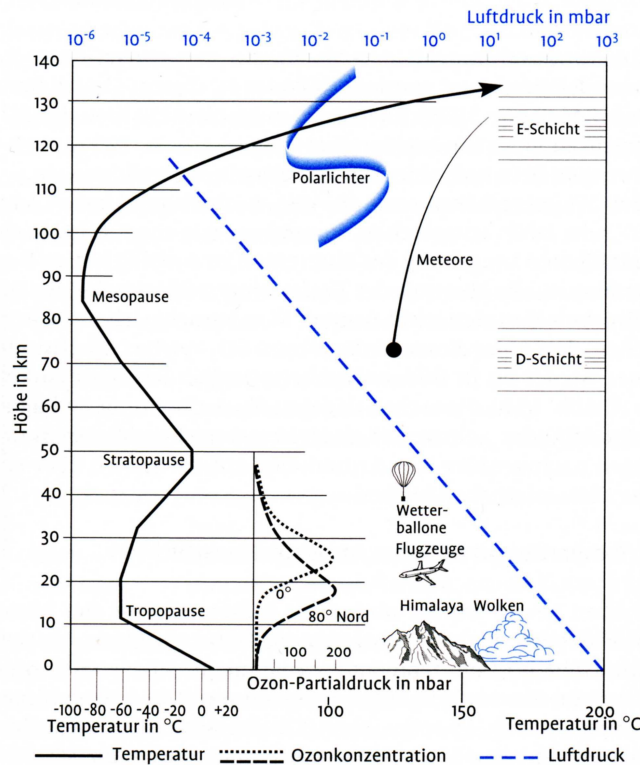


# Kapitel 2

## Die Atmosphäre

### 2.1 Vertikaler Aufbau der Erdatmosphäre

Allgemein bezeichnet eine Atmosphäre die gasförmige Hülle um einen Himmelskörper. Im Fall der Erde setzt sich die Atmosphäre im Wesentlichen aus 78,08% Stickstoff, 20,95% Sauerstoff und 0,94% Argon und anderen Edelgasen zusammen. Der Kohlendioxid-Gehalt ist mit 0,0380% zwar sehr gering, ist aber neben Wasserdampf, dessen Anteil sehr variabel ist, der wichtigste Verursacher des natürlichen Treibhauseffektes. Die Atmosphäre der Erde lässt sich zunächst grob in zwei Bereiche einteilen, die *Homosphäre* und die *Heterosphäre*, welche sich deutlich voneinander unterscheiden. In der *Homosphäre*, die sich über einen Höhenbereich vom Erdboden bis etwa 100 km Höhe erstreckt, sorgen turbulente Prozesse für eine gleichmäßige Durchmischung der chem. und photochemisch stabilen und nicht kondensierenden Spurenstoffe (z. B.  $N_2$ ). Oberhalb von 100 km, in der *Heterosphäre*, erfolgt die Verteilung entsprechend des molekularen Gewichts der Bestandteile. Im Weiteren erfolgt eine feinere Unterteilung der beiden Schichten anhand des Temperaturprofils (hier: US-Standardatmosphäre), dargestellt in Abb. 2.1. Der sichtbare Anteil des Sonnenspektrums kann bis zum Erdboden durchdringen und führt zu dessen Erwärmung. Die Luft in der untersten Atmosphärenschicht, der *Troposphäre*, wird durch die Abstrahlung des Erdbodens (fühlbare Wärme) erwärmt. Zusätzlich verdunstet Wasser (latente Wärme), das beim Aufsteigen der Luft wieder kondensiert, wodurch Kondensationswärme frei wird und den Aufstieg der Luft weiter antreibt. Hieraus ergibt sich der adiabatische bzw. feuchtadiabatische Temperaturverlauf der *Troposphäre*. Die *Troposphäre* ist geprägt durch unaufhörliche Durchmischung und Turbulenzen. In ihr finden alle unter dem Begriff Wetter bekannten Prozesse statt. In der *Tropopause*, der Grenzschicht zu der sich anschließenden *Stratosphäre*, erreicht die Temperatur ein lokales Minimum. Die Höhe der *Tropopause* variiert, abhängig von Jahreszeit und Ort, zwischen 8 km im polaren Winter und ca. 17 bis 18 km in den Tropen. In der *Stratosphäre* wirkt die Absorption von UV-Strahlung (im Wesentlichen durch Ozon) der Strahlungskühlung entgegen und führt zu einem Ansteigen der Temperatur mit der Höhe bis auf ein relatives Maximum in der *Stratopause*, bei etwa 50 km. Dieses Maximum stellt gleichzeitig die Abgrenzung zur *Mesosphäre* dar. In der *Mesosphäre* sinkt die Temperatur wieder bis auf das absolute Minimum der Atmosphäre in der *Mesopause* bei etwa 80 bis 90 km, da der vorhandene Ozonge-



**Abb. 2.1:** Vertikaler Aufbau der Erdatmosphäre (aus Häckel, 2005). Die blau gestrichelte Linie zeigt die Luftdruckabnahme, die dazugehörige Skala befindet sich am Oberrand der Grafik. Im unteren Bereich der Grafik sind Konzentrationsprofile von Ozon für  $0^\circ$  und  $80^\circ$  nördliche Breite dargestellt.

halt nicht mehr ausreicht, um die Strahlungskühlung zu kompensieren. Oberhalb der *Mesopause* steigt die Temperatur erneut an, man spricht von der *Thermosphäre*. Der oberste Bereich der *Mesosphäre* und die gesamte *Thermosphäre* werden auch als *Ionosphäre* bezeichnet, da in ihr  $O_2$ - und  $N_2$ -Moleküle durch kurzweilige UV-Strahlung sowohl aufgespalten als auch ionisiert werden.

## 2.2 Grundgleichungen der atmosphärischen Dynamik

Um die Dynamik kontinuierlicher Medien (z. B. Luft, Wasser,...) vollständig zu beschreiben, müssen die Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls, Drehimpuls (Vorticity) und Energie erfüllt sein. Das Prinzip der Massenerhaltung führt zur Kontinuitätsgleichung, die Impulserhaltung liefert die Bewegungsgleichung, wobei die Kontinuitätsgleichung und die Bewegungsgleichung durch die Dichte  $\rho$  gekoppelt sind. Über die Temperatur des Systems sind dann Energie-, Masse- und Impulserhaltung miteinander verknüpft, wobei der primäre antreibende Energieeintrag durch die Sonneneinstrahlung erfolgt.

### Kontinuitätsgleichung

Die Kontinuitätsgleichung, welche die Massenerhaltung beschreibt, besagt, dass eine lokale Änderung der Dichte  $\rho$  nur über eine Konvergenz (Divergenz) des Massenflusses  $\rho\mathbf{v}$  ( $\mathbf{v}$  = Geschwindigkeitsvektor) erfolgen kann. Sie lautet somit:

$$\frac{\delta\rho}{\delta t} + \nabla \cdot \rho\mathbf{v} = 0 \quad (2.1)$$

### Bewegungsgleichung

Luft hat die wichtigen Eigenschaften, dass sie kompressibel ist und eine relativ geringe Dichte mit großen Schwankungen aufweist. Bei den an ein Luftpaket angreifenden Kräften unterscheidet man zwischen Volumenkräften, d. h. von außen angreifende Kräfte, die dem Volumen, bzw. der Masse proportional sind (z. B. Schwerkraft) und Kräften, die flächenproportional sind, d. h. auf ein Druckgefälle zurückzuführen sind oder Reibungskräfte. Für ein ruhendes Bezugssystem erhält man die Bewegungsgleichung, auch Navier-Stokes-Gleichung genannt, aus Schwere-, Druckgradienten- und Reibungskraft. Sie lautet allgemein:

$$\rho\left(\frac{\delta\mathbf{v}}{\delta t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\mathbf{v}\right) = \rho\mathbf{k} - \nabla p + \nabla \cdot \mathbf{P} \quad (2.2)$$

mit der Druckgradientkraft  $-\nabla p$  pro Volumeneinheit (mit dem Druck  $p$ ), der äußeren Kraft pro Volumeneinheit  $\rho\mathbf{k}$  ( $\mathbf{k}$  = Einheitsvektor, der radial nach außen zeigt) und der molekularen Reibungskraft  $\nabla \cdot \mathbf{P} = \mu\nabla^2\mathbf{v} + (\lambda + \frac{2}{3}\mu)\nabla(\nabla \cdot \mathbf{v})$  mit dem Reibungstensor  $\mathbf{P}$  (für den Fall, dass der dynamische Viskositätskoeffizient  $\mu$  und der Volumenviskositätskoeffizient  $\lambda$  quasi konstant sind).

Bezieht man die Bewegungsgleichung auf die Erde, welches ein rotierendes Koordinatensystem (mit der Winkelgeschwindigkeit  $\boldsymbol{\Omega}$ ) darstellt, so muss Gl. 2.2 noch um zwei weitere Trägheitskräfte ergänzt werden, der Zentripetalkraft  $\mathbf{F}_{Zent} = m \cdot \boldsymbol{\Omega} \times (\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r})$  (mit dem Radiusvektor  $\mathbf{r}$ ) und der Corioliskraft  $\mathbf{F}_{Cor} = -2m \cdot (\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{v})$ . Hierbei ist die lotrechte Komponente der Zentripetalbeschleunigung, die am Äquator etwa 4‰ der Erdbeschleunigung  $g$  beträgt, jedoch normalerweise in dem Standardwert von  $g$  enthalten. Die Corioliskraft ist am Äquator vernachlässigbar und nimmt zu den Polen hin zu. Sie bewirkt auf der Nordhemisphäre eine Ablenkung nach rechts und auf der Südhemisphäre entsprechend nach links. Somit lautet die allgemeine Bewegungsgleichung pro Volumeneinheit dann:

$$\rho\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \rho\left(\frac{\delta\mathbf{v}}{\delta t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\mathbf{v}\right) = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{P} - 2(\boldsymbol{\Omega} \times \rho\mathbf{v}) - \rho\nabla\Phi. \quad (2.3)$$

Dabei wird die äußere Kraft durch die Schwerkraft  $\mathbf{g}$  ersetzt, beschrieben durch  $\mathbf{g} = -\nabla\Phi$ , wobei  $\Phi$  das Schwere- oder Geopotential darstellt, welches sich aus der Summe des Gravitationspotentials und des Potentials der Zentrifugalkraft zusammensetzt mit  $\Phi = -\gamma\frac{M}{r} - \frac{1}{2}\Omega^2 R^2$ . Hierbei ist  $\gamma$  die universelle Gaskonstante,  $M$  die Masse der Erde,  $r$  der Radius und  $R$  steht für den Normalabstand von der Rotationsachse.

### Barometrische Höhenformel

Betrachtet man lediglich die vertikale Komponente der Bewegungsgleichung (Gl. 2.3) und wird dabei beachtet, dass bei der vertikalen Komponente Gravitation und vertikale Druckgradientenbeschleunigung dominierend sind, so erhält man direkt die hydrostatische Grundgleichung:

$$\frac{dw}{dt} = -g = -\frac{1}{\rho(z)} \cdot \frac{\delta p(z)}{\delta z} \quad (2.4)$$

mit der vertikalen Geschwindigkeit  $w$ . Hieraus lässt sich der Druck in der Höhe  $z$  mit der idealen Gasgleichung  $\rho(z) = \frac{p(z)}{R_L \cdot T(z)}$  berechnen und nach Integration wird aus Gl. 2.4

$$p = p_0 \cdot e^{-\int_0^z \frac{g}{R_L T} dz} \quad (2.5)$$

mit der Gaskonstante des Gasgemisches Luft  $R_L$ . Für trockene Luft hat  $R_L$  den Wert  $287 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Dies entspricht der Energiemenge, die man aufbringen muss, um 1 kg eines idealen Gases um 1 K zu erwärmen. Wird feuchte Luft betrachtet, so ist anstelle der Temperatur  $T$  die virtuelle Temperatur  $T_v$  zu verwenden, welche der Temperatur entspricht, bei welcher absolut trockene Luft denselben Druck und dieselbe Dichte aufweisen würde, wie Luft mit der tatsächlichen vorhandenen Feuchte und Temperatur. Durch die virtuelle Temperatur kann immer die Gaskonstante für trockene Luft verwendet werden.

### Potentielle Temperatur $\theta$

Aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik

$$T ds = c_p dT - \frac{1}{\rho} dp \quad (2.6)$$

lässt sich eine Gleichung ableiten, welche die zeitliche Änderung der Temperatur beschreibt.  $T ds$  ist die zugeführte Wärmemenge (mit der Entropie  $s$ ). Durch Einführen der potentiellen Temperatur  $\theta = T \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{R_L}{c_p}}$  und durch die Bildung des totalen Differentials von  $\theta$  lässt sich Gl. 2.6 in eine Haushaltsgleichung für  $\theta$  umwandeln:

$$\frac{T ds}{dt} = c_p \frac{T}{\theta} \frac{d\theta}{dt} \quad (2.7)$$

Hierbei ist  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck, ihr Wert beträgt bei trockener Luft  $c_p = 1005 \frac{\text{J}}{\text{kgK}}$ . Die zeitliche Änderung der potentiellen Temperatur ergibt sich folglich direkt aus der diabatischen Heizrate ( $\frac{ds}{dt}$ ). Die potentielle Temperatur  $\theta$  ist ein Maß für die Summe aus potentieller und innerer Energie eines Luftpakets. Mit  $\theta$  können die Energieinhalte verschiedener Luftpakete miteinander verglichen werden. Sie ist definiert als die Temperatur, die ein Luftpaket annehmen würde, wenn man es trocken-adiabatisch auf den Normaldruck von 1013 hPa bringen würde.

## Vorticity

Die absolute Vorticity ist ein Maß für die Wirbelstärke an einem bestimmten Ort im Wirbelfeld und setzt sich zusammen aus der relativen Vorticity  $\zeta$  und der planetaren Vorticity  $f$ :

$$\eta = \zeta + f \quad (2.8)$$

Die planetare Vorticity  $f = 2\Omega \sin \phi$ , auch Coriolisparameter genannt, ist auf der Nordhalbkugel positiv und wächst von Null am Äquator bis auf den Wert der zweifachen Erdwinkelgeschwindigkeit am Pol an.

Um bei der Betrachtung von Zirkulationen mit Erhaltungsgrößen zu arbeiten, führt man die Potentielle Vorticity (PV) ein, welche unter der Voraussetzung konstant ist, dass die Bewegung adiabatisch ist, hydrostatisches Gleichgewicht herrscht und keine Reibung auftritt. Die PV ist die absolute Vorticity relativ zur Höhendifferenz zweier Isentropenflächen:

$$PV = \frac{\eta}{\Delta z} \quad (2.9)$$

Die potentielle Vorticity besitzt die Einheit PVU (Potential Vorticity Unit) mit  $1 \text{ PVU} = 10^6 \frac{\text{m}^2 \text{K}}{\text{s kg}}$ . Im Zentrum des Polarwirbels (vgl. Kap. 2.3) nimmt die PV ein Maximum an und nimmt auf einer Isentropenfläche nach außen monoton ab. Mit Hilfe der PV wird die Außengrenze des Polarwirbels lokalisiert, wobei der Grenzwert häufig auf 36 PVU gesetzt wird. Die Grundlagen zur Berechnung der atmosphärischen Dynamik sind somit beschrieben. Die wichtigsten sich daraus ergebenden atmosphärischen Zirkulationsmuster und die Entstehung des polaren Vortex werden im folgenden Abschnitt erläutert.

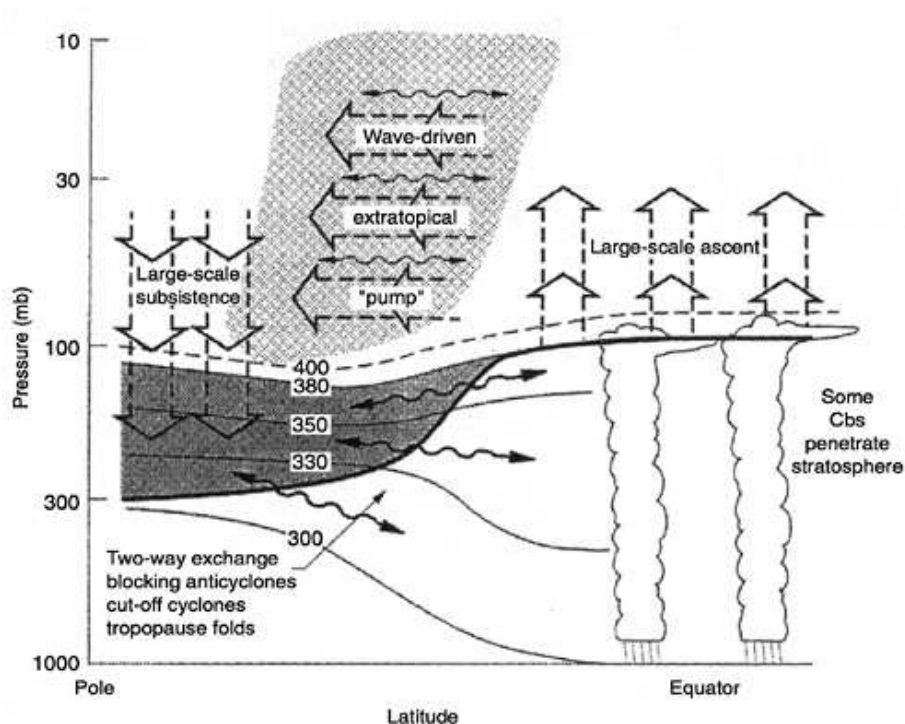
## 2.3 Polarer Vortex und atmosphärische Zirkulation

Aufgrund der Breitenabhängigkeit der solaren Einstrahlung ist die mittlere Energiebilanz der Erde im Bereich des Äquators positiv, während im polaren Bereich die Ausstrahlung überwiegt. Der Energieausgleich wird durch Luft- und Meeresströmungen herbeigeführt, die durch die meridionalen Temperaturoegensätze angetrieben werden. Die langsame globale Meridionalzirkulation der Atmosphäre wird als Brewer-Dobson-Zirkulation bezeichnet und hat eine Umlauf-Zeit von etwa 5 Jahren (Solomon, 1999). Da die Dynamik der Stratosphäre durch verschiedene weitere Faktoren beeinflusst wird, wie z. B. Land-Meer-Verteilung, Topographie und vor allem Corioliskraft (vgl. Gl. 2.3), lässt sie sich nicht einfach durch eine meridionale, polwärts gerichtete Strömung beschreiben. Vor allem planetare Wellen, mit Wellenlängen bis zu 10000 km, beeinflussen die Zirkulation der Stratosphäre in den Wintermonaten.

Im Winter sinkt die stratosphärische Temperatur an den Polen infolge fehlender solarer Einstrahlung stark ab, so dass ein großes Temperaturgefälle vom Äquator zum entsprechenden Winterpol entsteht. Begleitet wird dieser starke Temperaturgradient von einem starken thermischen Westwind. Zum Pol hin nimmt die potentielle Wirbelstärke zu und es entsteht eine Luftmasse mit hohen PV-Werten (vgl. Gl. 2.9), die als polarer Wirbel oder auch Vortex bezeichnet wird. Der Vortex wird durch eine Zone mit großem PV-Gradienten begrenzt, in denen die Windgeschwindigkeiten ein Maximum

erreichen. über den Wirbelrand erfolgt nahezu kein Austausch, so dass die Luftmasse innerhalb des Vortex nahezu isoliert ist. Außerhalb des Wirbelrands folgt eine Zone mit sehr geringem PV-Gradienten, in der durch brechende planetare Wellen eine starke horizontale Durchmischung stattfindet. Diese Zone wird nach McIntyre und Palmer (1983) als *surf zone* bezeichnet. Die planetaren Wellen bewirken den Horizontaltransport ausgedehnter Luftmassen von den Tropen in mittlere und hohe Breiten. Sie sorgen somit gleichzeitig für die zur Massenerhaltung notwendigen großräumigen Vertikalbewegungen. Holton et al. (1995) bezeichnen diesen Vorgang auch als *extratropical pump*, da die Luftmassen im Bereich des Äquators angesaugt und im Winter der jeweiligen Hemisphäre in das Polargebiet gepumpt werden (s. Abb. 2.2). Dieser Transport wird durch die *surf zone* behindert.

Der Luftaustausch, welcher zwischen Stratosphäre und Troposphäre und auch in umgekehrter Richtung stattfindet, führt zum Eintrag von natürlichen und anthropogenen Luftbeimengungen aufwärts und von stratosphärischen Spurengasen in entgegengesetzter Richtung. Intrusionen erfolgen durch Höhenkaltlufttröge und -fronten, wobei sich tiefreichende Tropopausenfalten bilden können.



**Abb. 2.2:** Schematische Darstellung der Meridionalzirkulation und des Stratosphären-Troposphären-Austauschs (ST-Austauschs). Die dünnen Linien stellen isentrope Flächen mit Angabe der potentiellen Temperatur in Kelvin dar. Der dunkelgraue Bereich repräsentiert die unterste Stratosphäre, aus der die isentropen Flächen in die Troposphäre niedriger Breiten hineinreichen. Die globale Meridionalzirkulation mit aufsteigender Luft in niederen Breiten und absinkender Luft in hohen Breiten ist durch breite Pfeile markiert. Im hellgrauen Bereich tragen Wellen zum Antrieb der Zirkulation bei (*extratropical pump*). Die gewellten Pfeile entlang der Tropopause (dicke Linie) stellen mesoskalige ST-Austausch-Vorgänge (Tropopausenfalten u. a.) dar (aus Holton et al., 1995).

## 2.4 Chemie der Stratosphäre

### 2.4.1 Chlor in der Atmosphäre

Chlorverbindungen in der Atmosphäre stammen meistens aus anthropogenen Quellen. Der natürliche Anteil des Chlors in der Atmosphäre liegt bei etwa 0,6 ppbv, wohingegen der anthropogene Anteil mit 3 ppbv etwa 5-mal höher ist (Graedel und Crutzen, 1994). In Abb. 2.3 sind die wichtigsten Chlorquellen für die Stratosphäre dargestellt. Wesentliche natürliche Quelle für Chlor in der Stratosphäre ist die Biosphäre, durch die Methylchlorid ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) freigesetzt wird. Ebenso gelangt Chlor bei starken Vulkanausbrüchen (z. B. Pinatubo 1991) in Form von  $\text{HCl}$  (Hydrogenchlorid; Salzsäure) direkt in die Stratosphäre. Aufgrund seiner Wasserlöslichkeit erreicht das vom Meer abgegebene  $\text{NaCl}$  (Natriumchlorid; Meersalz) die Stratosphäre in nur relativ geringen Mengen. Im Vergleich zu den anthropogenen Quellen ist der Anteil der natürlichen Quellen am Chloreintrag in die Stratosphäre sehr gering. Zwar sind einige der anthropogenen Chlorverbindungen wasserlöslich (z. B. Bleichmittel) und erreichen somit kaum die Stratosphäre, künstliche Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) hingegen, welche als Treib-, Löse- und Kühlmittel verwendet werden, sind nicht wasserlöslich und werden auch nicht durch andere chemische Reaktionen abgebaut. Nach der Freisetzung am Erdboden folgt eine Durchmischung durch die Windsysteme in der Troposphäre. Der Aufstieg in die Stratosphäre findet schließlich aufgrund der starken Erwärmung der Luftmassen in den Tropen statt.

Ein weiteres Element, welches durch die FCKWs in die Stratosphäre gelangt, ist Fluor. Dieses ist ebenfalls sehr reaktiv, jedoch hat es keinen nennenswerten Anteil am Ozonabbau, da es nach seiner Freisetzung sehr schnell in das chemisch stabile Reservoirgas  $\text{HF}$  (Hydrogenfluorid) übergeführt wird.

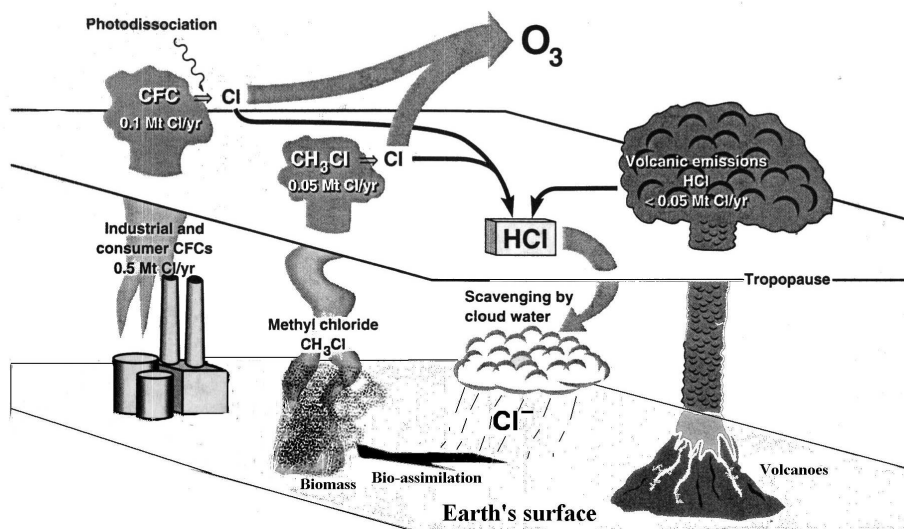
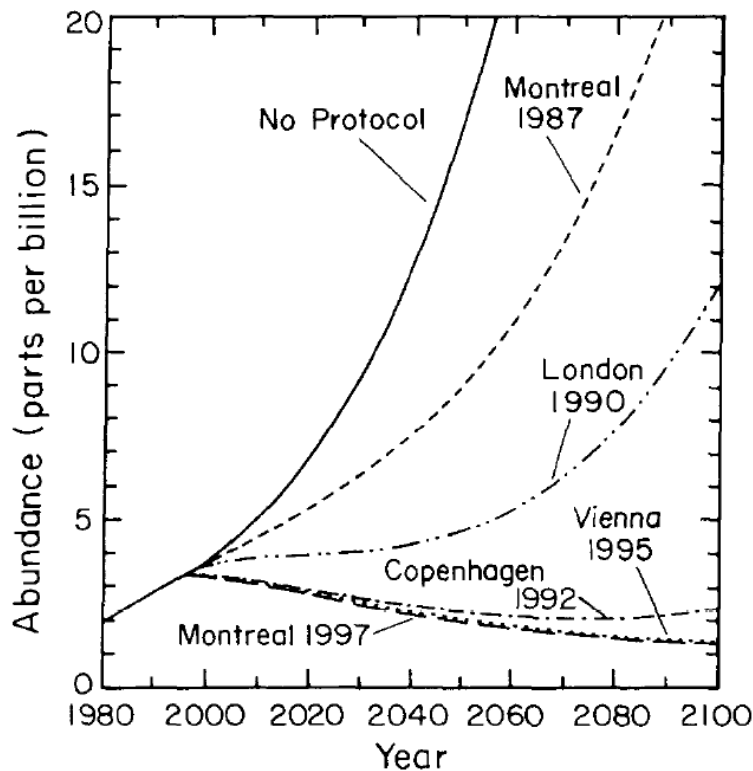


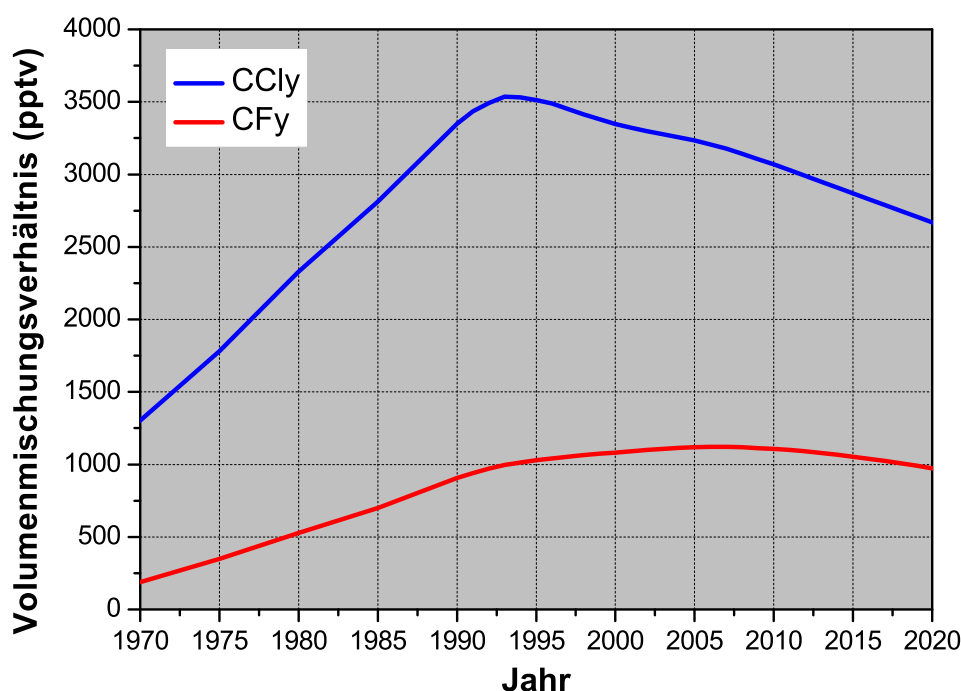
Abb. 2.3: Kreislauf des stratosphärischen Chlors (aus Turco, 1997).



**Abb. 2.4:** Einfluss der Klimaabkommen auf Stratosphärisches Chlor und Brom (aus WMO, 1998).

Bereits vor der Entdeckung des Ozonlochs wurde vor den Gefahren durch FCKWs gewarnt (Molina und Rowland, 1974), das eigentliche Ausmaß des Problems wurde jedoch erst danach erkannt. Eine Folge dieser Erkenntnis war, dass die Weltpolitik sich mit diesem Thema auseinandersetzen musste und internationale Abkommen abgeschlossen wurden, als erstes mit Thema Ozonabbau das Montrealer Abkommen 1987 und später folgende Zusatzabkommen, welche die Produktion und den Verbrauch Ozon abbauender Stoffe schrittweise einschränken bzw. verringern sollten (WMO, 1998). Abb. 2.4 zeigt die vergangene und erwartete Entwicklung der Anteile von stratosphärischem Chlor ohne Klimaabkommen, mit dem Montrealer Abkommen (1987) und den darauf aufbauenden Folgeabkommen. Ohne Klimaabkommen hätten sich durch anhaltenden Einsatz von FCKWs und anderen Ozon zerstörenden Substanzen die Chloranteile bis 2050 im Vergleich zu 1980 verzehnfacht. Diese enormen Chlorwerte hätten einen Ozonverlust verursacht, der um ein Vielfaches größer wäre als der gegenwärtige Ozonabbau. Inwiefern das Chlor den Ozonhaushalt beeinflusst, wird in den Abschnitten 2.4.3 und 2.4.4 beschrieben. Durch die Abkommen kam es bereits seit 1995 zu einer Abnahme der Chlor- und Bromverbindungen in der Troposphäre. Dies ist am Beispiel von organischen Chlorverbindungen  $\text{CCl}_y$  (FCKW, HFCKW,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  und Halone) (blau) in Abb. 2.5 dargestellt. Zusätzlich ist der Verlauf von organischen Fluorverbindungen  $\text{CF}_y$  eingetragen. Während der  $\text{CCl}_y$ -Gehalt bereits abnimmt, wird für  $\text{CF}_y$  ein Verlauf berechnet, nach welchem gegenwärtig das Maximum erreicht wird. Aufgrund der Mischungsprozesse von der Troposphäre in die Stratosphäre beträgt die Zeitverzögerung ca. 6 Jahren (Waugh et al., 2001), bevor auch hier zunächst ein konstantes





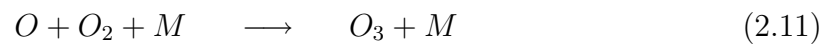
**Abb. 2.5:** Verlauf von CCl<sub>y</sub> und CF<sub>y</sub>. Aus IPCC baseline scenario Ab (Tab. 1-16, S. 1.66, WMO-Report Nr. 47, 2003).

Niveau erreicht ist und später eine langsame Abnahme beginnen kann. Bei Erfüllung der Auflagen durch die Klimaabkommen werden die Chlor-Emissionen um 2050 wieder Werte wie vor dem Einsatz von FCKWs annehmen (WMO, 2006). Den Zeitpunkt für die Wiederherstellung der Ozonschicht genau zu berechnen, ist quasi unmöglich, da bereits eine kleine Änderung der angenommenen Emissionen zu einem deutlich anderen Ergebnis führt (UNEP, 2002). Dieser langsame Wiederaufbau im Vergleich zum schnellen Abbau durch FCKWs und Halone (enthalten Brom und teilweise Chlor), wird durch die lange Lebensdauer dieser Stoffe verursacht. Die meisten FCKWs und Halone haben Lebenszeiten in der Atmosphäre von über 50 bis zu mehreren 100 Jahren. Wie das in diesen Verbindungen enthaltene Chlor am Ozonabbau beteiligt ist, wird in den folgenden Abschnitten kurz erläutert.

## 2.4.2 Der Sauerstoffzyklus

Bereits 1929 entdeckte Chapman einen Kreislauf, der den ungestörten Ozonhaushalt in der Stratosphäre beschreibt (Chapman, 1930). Hierbei wird molekularer Sauerstoff durch kurzwelliges UV-Licht photolysiert. Die gebildeten Sauerstoff-Atome können entweder in Dreierstößen mit Sauerstoff-Molekülen und den Stoßpartnern M (z. B. Stickstoff-Moleküle) Ozon bilden, oder in Zweierstößen mit Ozon-Molekülen Ozon vernichten. Ozon selber kann aber auch durch längerwelliges UV-Licht photolysiert werden. Wenn ausschließlich die beschriebenen Chapman-Reaktionen stattfinden, dann

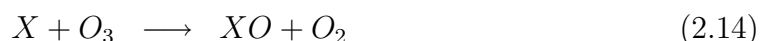
befindet sich die Ozonkonzentration im photochemischen Gleichgewicht.



Die maximale Ozonproduktion erfolgt somit in den Tropen in einem Höhenbereich oberhalb von ca. 30 km. Durch die Meridionalzirkulation (s. Kap. 2.3) wird das Ozon anschließend in höhere Breiten transportiert. Da Reaktion 2.13 am effektivsten für Strahlung im UV-Bereich ist, erklärt sich hiermit auch die schützende Eigenschaft der Ozonschicht. Die dort aufgenommene Strahlungsenergie wird als kinetische Energie der Dissoziationsprodukte abgeführt und letztendlich in Wärme umgewandelt. Die von Chapman gefundenen Gleichungen erklären zwar die Existenz und die ungefähre Lage der Ozonschicht, jedoch überschätzt der nach Chapmans Theorie berechnete Ozongehalt die tatsächlich beobachteten Werte (Bates und Nicolet, 1950).

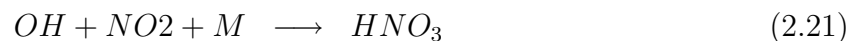
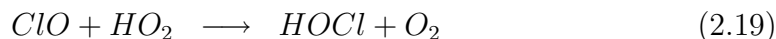
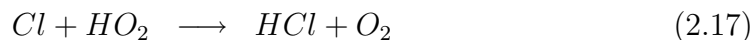
### 2.4.3 Katalytische Reaktionen

In den folgenden Jahrzehnten nach Chapmans Veröffentlichung wurden weitere Ozonabbau-Mechanismen entdeckt. Zunächst schlugen Bates und Nicolet (1950) den HO<sub>x</sub>-Zyklus vor, Crutzen ergänzte 1970 den NO<sub>x</sub>-Zyklus. Kurze Zeit später erkannten Molina und Rowland (1974), dass ein Großteil der seit Mitte des Jahrhunderts in die Atmosphäre freigesetzten Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW) in die Stratosphäre gelangen und dort Chlorradikale freisetzen. Im gleichen Jahr ergänzten Stolarski und Cicerone (1974) die Reihe der am Ozonabbau beteiligten Katalysatoren um Chlor. Crutzen, Molina und Rowland erhielten 1995 für ihre Arbeiten den Nobelpreis für Chemie. Allgemein lauten die katalytischen Reaktionen für den Ozonabbau:



Wobei X hier stellvertretend für H, OH, NO, Cl und in geringerem Maße auch für Br steht. Die Effizienz der BrO<sub>x</sub>-Reaktionen ist zwar viel größer als mit Cl, jedoch ist der Cl-Anteil in der Stratosphäre deutlich höher und spielt somit eine wichtigere Rolle beim Ozonabbau. Für all diese Radikale gilt, dass sowohl die Oxidation durch Ozon als auch die Umwandlung des oxidierten Radikals durch O sehr schnell abläuft, so dass sich bei hoher Konzentration der genannten Katalysatoren die Abbaurate vervielfacht (Mackenzie, 2003). Da der Katalysator X bei der Reaktion nicht abgebaut wird, kann jedes einzelne Molekül diesen Zyklus ca. tausendmal durchlaufen, wobei jedes Mal ein Sauerstoffradikal und ein Ozonmolekül abgebaut werden (Gl. 2.16).

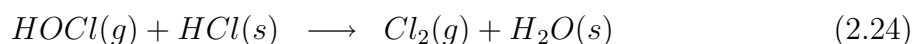
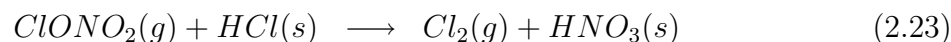
Es gibt jedoch auch Reaktionen, die diesen Zyklus beenden und zwar sind das jene Reaktionen, bei denen der Katalysator X in ein sogenanntes Reservoirgas überführt wird. Die wichtigsten Reaktionen zur Bildung der Reservoirgase sind:



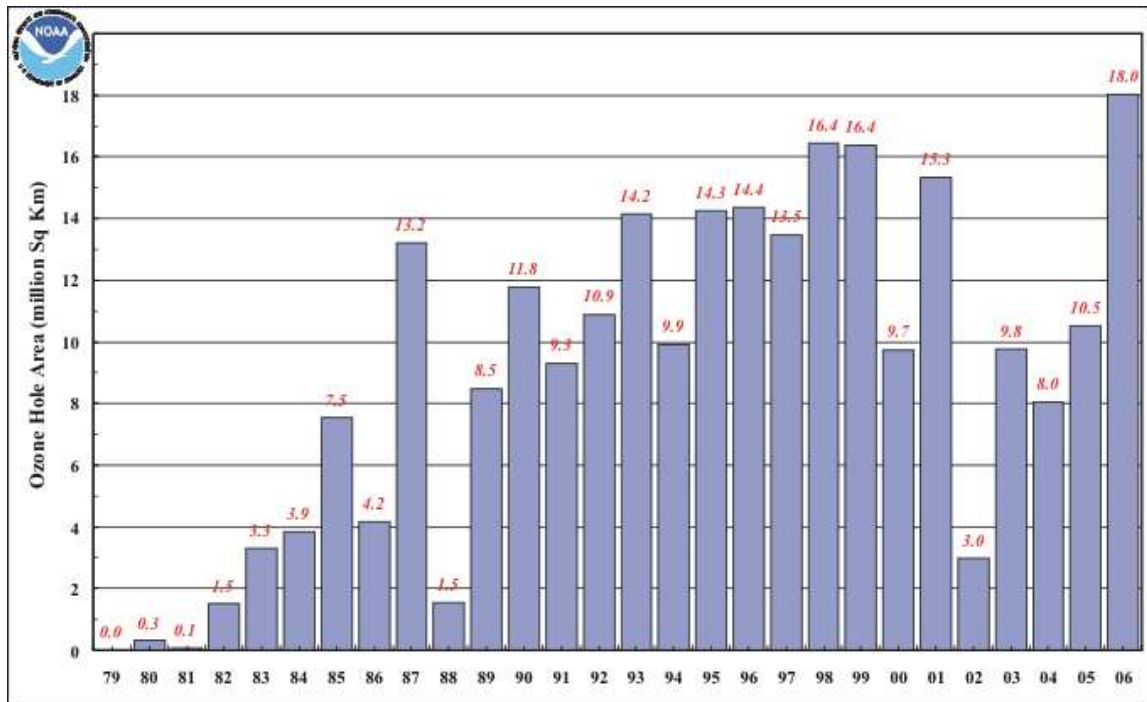
#### 2.4.4 Heterogene Chemie

Im November 1978 wurde erstmals an Bord eines Satelliten ein Ozonmessgerät, hier TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer), eingesetzt. Mit diesem war es erstmals möglich, globale und nahezu tägliche Messungen der Ozonschicht vorzunehmen. Dennoch waren Chubachi (1984) und Farman et al. (1985) die ersten Forscher, welche auf eine starke Abnahme der Ozonschicht hinwiesen. Farman et al. hatten bereits Anfang der 1980-er Jahre Ozondefizite in den bodengebundenen Messungen über der arktischen Station Halley Bay festgestellt, diese Ergebnisse jedoch erst veröffentlicht, als zwei weitere Forschungsstationen ebenfalls geringe Ozonwerte gemessen hatten. Daraufhin wurden die TOMS-Daten überarbeitet und festgestellt, dass die geringen Ozonwerte aufgrund zu hoher Grenzwerte als Messfehler aussortiert worden waren. Die überarbeiteten Messreihen ergaben, dass bereits seit etwa 1978 eine Ausdünnung der Ozonschicht im antarktischen Frühling stattfand. Die folgenden Jahre zeigten, dass sich die Fläche des Ozonlochs weiter ausweitete (Abb. 2.6) und dass die Ozonschicht in diesem Bereich fast nicht mehr vorhanden war. Zudem zeigte sich auch ab ca. 1988 eine, wenn auch nicht so starke, Ozonabnahme über dem Nordpol. Diese Vorgänge waren mit der bis dahin bekannten Gasphasenchemie nicht erklärbar.

Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, bildet sich im Herbst des entsprechenden Pols ein stratosphärisches Tiefdruckgebiet, der polare Vortex. Aufgrund der fehlenden solaren Einstrahlung und durch die Isolation der Luftmassen innerhalb des Wirbels kann die Temperatur dort sehr gering werden. Diese sehr tiefen Temperaturen führen in der unteren Stratosphäre zur Bildung von polaren stratosphärischen Wolken, auch PSCs (engl.: *Polar Stratospheric Clouds*) genannt, an deren Oberfläche heterogene Reaktionen ablaufen (Crutzen und Arnold, 1986).



Hierbei steht g für 'gaseous' und s für 'solid'. Diese Reaktionen (2.22-2.23) laufen an der Oberfläche der PSCs um ein Vielfaches schneller ab als reine Gasphasenreaktionen und führen unter anderem zur Freisetzung von molekularem Chlor aus den sogenannten Reservoirgasen HCl und ClONO<sub>2</sub>. Dieser Vorgang wird Chloraktivierung genannt. Der Abbau der Reservoirgase erfolgt also zum einen durch Reaktionen mit anderen Stoffen, wie z. B. H<sub>2</sub>O und HOCl, aber auch durch Reaktionen zweier Reservoirgase



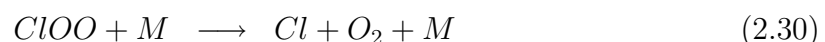
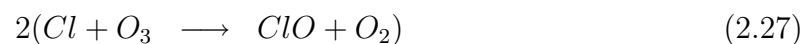
**Abb. 2.6:** Durchschnittliche Ausdehnung des Ozonlochs über der Antarktis (Gesamtozon < 220 DU) zwischen dem 1. Oktober und dem 30. November, ermittelt durch spektrometrische (SBUV) Messungen mit NIMBUS-7 und NOAA-Satelliten im polaren Orbit (aus NOAA, 2006).

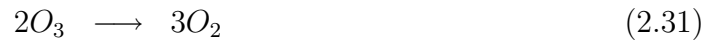
miteinander. Gl. 2.22 und 2.23 beschreiben den Übergang von aktiven Stickstoffverbindungen  $\text{NO}_x$  in Salpetersäure, welche in den PSCs gebunden ist und hierdurch aus der Gasphase entfernt wurde (Denoxifizierung). Bestehen die PSCs über einen längeren Zeitraum, wird ein Absinken dazu führen, dass die Stickstoffverbindungen aus bestimmten Höhenschichten entfernt werden (Denitrifizierung). Dies hat eine lang anhaltende Chloraktivierung mit starkem Ozonabbau zur Folge, da sich Chlor relativ langsam in die Reservoirgase zurückbildet (Gl. 2.17–2.20).

Das bisher verfügbare molekulare Chlor ist noch nicht ozonwirksam, sondern wird mit beginnender Sonneneinstrahlung photolysiert:



Der katalytische Ozonabbau (Gl. 2.14 und 2.15) hat im polaren Frühling keinen großen Anteil am Ozonabbau, da in dieser Zeit aufgrund der geringen Sonnenstrahlung nur wenig atomarer Sauerstoff gebildet wird. Der wesentliche Mechanismus ist der von Molina und Molina (1987) vorgeschlagene ClO-Dimer Zyklus:





Dieser Zyklus ist besonders bei starker Chloraktivierung effektiv. Die Geschwindigkeit hängt bei Helligkeit im Wesentlichen von der Bildung des  $Cl_2O_2$  ab, bei Dämmerung übernimmt die Photolyse von  $Cl_2O_2$  die Rolle des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts.

Mit beginnender UV-Strahlung erwärmt sich die Atmosphäre wieder und die PSCs lösen sich auf, so dass sich nach Gleichung 2.18 und 2.20 wieder die Reservoire Gase HCl und ClONO<sub>2</sub> bilden. Da Gleichung 2.18 langsamer als Gleichung 2.20 abläuft, kommt es über der Arktis zunächst zu einem starken Anstieg des ClONO<sub>2</sub>-Gehalts, da dieser sowohl vom Chlor- als auch vom NO<sub>2</sub>-Gehalt abhängt (von Clarmann et al., 1995). NO<sub>2</sub> wird vor allem bei der Photolyse von HNO<sub>3</sub> freigesetzt, welches bei tiefen Temperaturen in den PSCs gebunden ist. Im Laufe des Frühjahrs steigt der HCl-Gehalt weiter an und der ClONO<sub>2</sub>-Gehalt nimmt aufgrund der zunehmenden Photolyse wieder ab, so dass während des Sommers das Verhältnis von ClONO<sub>2</sub> zu HCl nahezu konstant bleibt.



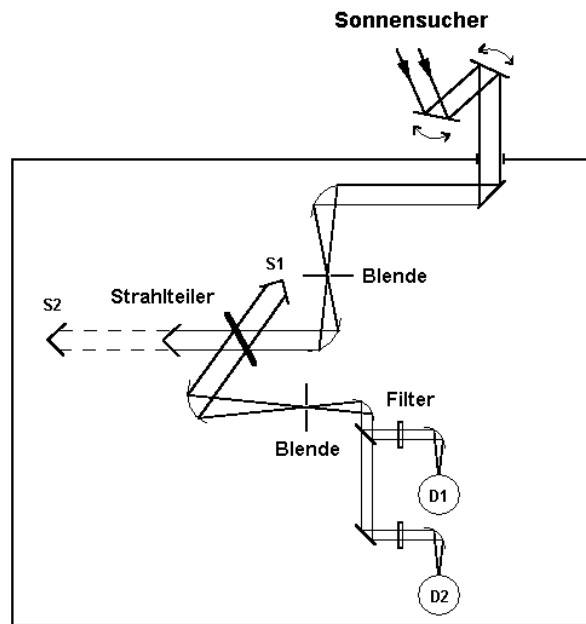
# Kapitel 3

## IR-Fourierspektroskopie

Mit Hilfe der Fourierspektroskopie ist man aufgrund der hohen spektralen Auflösung und der großen Bandbreite in der Lage, die Konzentrationen vieler atmosphärischer Bestandteile gleichzeitig zu bestimmen. Das Messgerät kann sich dabei entweder am Boden, an einem Messballon, an Bord eines Flugzeuges oder Schiffs oder auch auf einem Satelliten befinden. Vom Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK) wurden bereits einige Instrumente entwickelt und eine Vielzahl solcher Messungen durchgeführt (Fischer, 1992). Sowohl Daten aus bodengebundenen als auch satellitengestützten Messungen werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt. In diesem Kapitel werden die Grundlagen der IR-Fourierspektroskopie dargestellt. Zunächst wird das Prinzip eines Fourierspektrometers erläutert, dann wird beschrieben, wie man aus der gemessenen Größe, dem Interferogramm, zum Spektrum gelangt. Weiterführende Literatur findet man z. B. bei Griffiths und De Haseth (1986); Beer (1992); Davis et al. (2001).

### 3.1 Funktionsweise des Fourierspektrometers

Allgemein wird bei einem Interferometer eine einfallende Lichtwelle in mindestens zwei Teilwellen aufgespalten, welche im Interferometer unterschiedlich lange optische Wege zurücklegen, bevor sie wieder überlagert werden (Demtröder, 1991). Das Fourier-Transformations-Infrarot- (FTIR) Spektrometer beruht auf einer Zweistrahl-Interferenz, wobei die Lichtquelle polychromatisches Licht abgibt. In Abb. 3.1 ist der Aufbau eines FTIR-Spektrometers mit der Sonne als Strahlungsquelle schematisch dargestellt. Zunächst wird die Sonnenstrahlung mit einem Sonnensucher verfolgt und dann über drehbare Spiegel ins Innere des Messgerätes gelenkt. Dort wird die Strahlung mit einem parabolischen Spiegel in eine Ebene fokussiert, in der sich eine Blende befindet, welche die Divergenz des Strahlenbündels begrenzt. Anschließend trifft die Strahlung auf einen weiteren parabolischen Spiegel, der die Eintrittsblende nach Unendlich abbildet, also das Strahlbündel parallelisiert. Dann folgt das Michelson-Interferometer, das eigentliche Kernstück des FTIR-Spektrometers. Es besteht aus einem Strahlteiler, der den Strahl in zwei Teilbündel zerlegt und zwei Spiegeln. Der Strahlteiler hat im idealen Fall einen Transmissions- und Reflexionsgrad von jeweils 0,5, d. h. die eine Hälfte der eintretenden Strahlung wird reflektiert und die andere Hälfte geht durch den Strahlteiler hindurch. Die Beschichtung des Strahlteilers muss entsprechend des



**Abb. 3.1:** Schema eines Spektrometers.

gewünschten Wellenlängenbereichs gewählt werden, um den idealen Fall von Transmission und Reflexion zu erhalten. Für die in dieser Arbeit ausgewerteten Messungen im mittleren Infrarot-Bereich wurde ein KBr-Strahlteiler verwendet. Das eine Strahlenbündel wird auf einen festen Spiegel (S1) reflektiert, während das andere durch den Strahlteiler zu dem beweglichen Spiegel (S2) transmittiert wird. Beide Teilstrahlen werden am jeweiligen Spiegel zum Strahlteiler zurück reflektiert und interferieren miteinander. Entsprechend der Position des beweglichen Spiegels besitzen beide Teilbündel eine Laufzeit- bzw. Wegdifferenz. Bevor schließlich der Detektor erreicht wird, geht das rekombinierte Strahlbündel durch eine weitere Blende, wird von einem parabolischen Spiegel wieder parallelisiert und passiert einen Filter. Anstelle von Spiegeln werden oft auch Retroreflektoren verwendet. Am Detektor wird die Intensität des interferierenden Strahlbündels als eine Funktion des Wegunterschieds erfasst. Die resultierenden Helligkeitsschwankungen entsprechen dem so genannten Interferogramm. Statt Sonnenlicht können auch andere Quellen, z.B. Laborquellen verwendet werden. Auf diese Weise wird das Instrument mit einem Schwarzkörper im Labor kalibriert. Auch die instrumentelle Linienform wird regelmäßig mit Hilfe einer  $N_2O$ -Zelle erfasst, welche zwischen Schwarzkörper und Strahlteiler positioniert wird. Das Bruker 120HR-Spektrometer in Kiruna enthält vier Detektoren, zwei MCT- (Mercury-Cadmium-Telluride) und zwei InSb-Detektoren (Indium-Antimonide).

Erstes experimentelles Anwendungsfeld des Michelson-Interferometers war die genaue Messung von Weg- und Wellenlängen. Die Ziele beim FTIR-Einsatz haben sich zwar geändert, der Anspruch auf exakte Wellenlängen- und Frequenzbestimmung bleibt dennoch bestehen. Um die Wegdifferenz bis auf einige wenige Nanometer genau bestimmen zu können, ist es eine gängige Methode, zusätzlich zur externen Strahlung eine monochromatische Lichtquelle, häufig ein He-Ne-Laser (mit einer Wellenlänge von 632,9 nm), dessen Licht gut definiert ist und dessen Wellenlänge konstant ist, in den Strahlengang



einzubringen. Der Laserstrahl ist parallel zu dem IR-Strahl orientiert und wird simultan zum IR-Licht im Interferometer transmittiert. Entsprechend entstehen simultan die Interferenzen des Laserlichts. Somit kann der Laserstrahl sehr gut zur Kalibrierung des Wegunterschieds des beweglichen Spiegels mit sehr hoher Genauigkeit verwendet werden (s. Abschnitt 3.2.1). Ein Vorteil der Fourier-Spektroskopie ist, dass im Gegensatz zum scannenden Monochromator, der einzelne Strahlungsanteile konsekutiv erfasst, zu jedem Zeitpunkt das Licht aller Wellenlängen zum Messsignal beiträgt. Dies bedeutet eine Zeitersparnis gegenüber dem scannenden Monochromator bei gleicher spektraler Auflösung und gleichem Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

## 3.2 Erfassung von Spektren

### 3.2.1 Fouriertransformation

Das Verfahren der Fouriertransformation dient der Analyse von Messsignalen. Mit ihr werden periodische Signale in ihre Frequenzkomponenten zerlegt. Somit kann die Intensität des interferierten Strahls als eine Funktion der Weglänge des Spiegels  $I(x)$  mit Hilfe der Fourier-Transformation in ein Spektrum umgewandelt werden. Einfachheitshalber wird zunächst der Fall einer monochromatischen Lichtquelle, wie z. B. des He-Ne-Lasers, betrachtet (gestrichene Größen). Das Interferometer erzeugt und überlagert zwei Wellenzüge mit einer relativen Phasendifferenz abhängig vom Weg, den der Strahl zurückgelegt hat. Diese zwei Teilwellen interferieren konstruktiv, liefern also auf dem Detektor ein Signal-Maximum, falls ihr Phasenunterschied exakt ein Mehrfaches der Wellenlänge  $\lambda$  ist, wenn also gilt  $2x = n\lambda$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ). Ein Minimum wird auf dem Detektor registriert, wenn die Interferenz destruktiv ist, wenn also  $2x$  ein ungerades Vielfaches von  $\lambda/2$  ist. Die vollständige Abhängigkeit  $I'(x)$  vom Weg  $x$  wird durch eine Cosinusfunktion beschrieben:

$$I'(x) = S'(k)\cos(2\pi kx) \quad (3.1)$$

wobei  $k = 1/\lambda$  gesetzt wurde, wie in der Fourier-Transformations-Spektroskopie üblich (Griffiths und De Haseth, 1986).  $S'(k)$  ist die Intensität des monochromatischen Strahls bei der Wellenzahl  $k$ . Somit kann mit Gleichung 3.1 für alle monochromatischen Quellen, wie auch für den He-Ne-Laser, das Interferogramm berechnet und der aktuelle Gangunterschied sehr präzise angegeben werden. Im Fall einer polychromatischen Strahlungsquelle, muss über alle monochromatischen Bestandteile integriert werden:

$$I(x) = \int_{k=-\infty}^{\infty} S(k)\cos(2\pi kx)dk \quad (3.2)$$

Diese Gleichung gilt unter der Annahme eines zum Ursprung symmetrischen Spektrums, da dann auch über negative Werte integriert werden darf. Anhand dieser Gleichung sieht man, dass das Interferogramm  $I(x)$  nichts anderes ist als die Fouriertransformierte des Spektrums. Mit Hilfe der inversen Fouriertransformation erhält man das Spektrum  $S(k)$  aus dem Interferogramm:

$$S(k) = \int_{x=-\infty}^{\infty} I(x)\cos(2\pi kx)dx \quad (3.3)$$

Gleichung 3.2 und 3.3 gelten nur für ein kontinuierlich aufgenommenes symmetrisches Interferogramm, die diskrete Fouriertransformation wird in Abschnitt 3.2.4 beschrieben.

### 3.2.2 Phasenkorrektur

Bis jetzt wurde angenommen, dass Gleichung 3.2 und 3.3 eine exakte Beschreibung des Interferogramms liefern. In der Praxis jedoch müssen Korrekturen zum Phasenwinkel  $2\pi kx$  hinzugefügt werden, um das gemessene Interferogramm darzustellen. Notwendig werden diese Korrekturen u. a. durch die unterschiedlichen optischen Eigenschaften des Strahlteilers für das Infrarotlicht des Messstrahls und das sichtbare Licht des Lasers, als auch durch die Frequenzabhängigkeit der Elektronik. Da der Phasenfehler im Allgemeinen von der Wellenzahl abhängig ist, kann folgender Ansatz verwendet werden:

$$I(x) = \int_{k=-\infty}^{\infty} S(k) \cos(2\pi kx - \Phi(k)) dk \quad (3.4)$$

Hierbei ist  $\Phi(k)$  das wellenzahlabhängige Phasenspektrum. Mit dem Additionstheorem  $\cos(a - b) = \cos(a) \cdot \cos(b) + \sin(a) \cdot \sin(b)$  folgt:

$$I(x) = \int_{k=-\infty}^{\infty} S(k) [\cos(2\pi kx) \cos(\Phi(k)) + \sin(2\pi kx) \sin(\Phi(k))] dk \quad (3.5)$$

Da jetzt sowohl Cosinus- als auch Sinus-Anteile im Interferogramm enthalten sind, muss eine komplexe Fouriertransformation verwendet werden.

$$I(x) = \int_{k=-\infty}^{\infty} C(k) e^{i2\pi kx} dk \quad (3.6)$$

Durch Inversion erhält man das Spektrum:

$$C(k) = \int_{x=-\infty}^{\infty} I(x) e^{-i(2\pi kx)} dx \quad (3.7)$$

Da das erhaltene Spektrum  $C(k)$  komplex ist, lässt es sich auch als Summe über einen Real- und einen Imaginärteil oder als Produkt des gesuchten Amplitudenspektrums  $S(k)$  mit dem komplexen Anteil  $e^{i\Phi(k)}$  beschreiben:

$$C(k) = \text{Re}(k) + i \text{Im}(k) = S(k) e^{i\Phi(k)} \quad (3.8)$$

Aus Gleichung 3.7 und 3.8 erhält man für das Amplitudenspektrum  $S(k)$ :

$$S(k) = e^{-i\Phi(k)} \int_{x=-\infty}^{\infty} I(x) e^{-i2\pi kx} dx \quad (3.9)$$

Das reale Spektrum  $S(k)$  erhält man, indem man das komplexe Spektrum mit der Inversen der Exponentialfunktion multipliziert. Dieser Schritt wird Phasenkorrektur und die hier beschriebene Methode wird Mertz-Methode genannt (Mertz, 1965).

Die Phase erhält man aus Gleichung 3.8 mit:

$$\Phi(k) = \arctan \frac{\text{Im}(k)}{\text{Re}(k)}. \quad (3.10)$$

### 3.2.3 Das Apparateprofil

Ein wichtiger Aspekt, welcher in den bisherigen Gleichungen nicht berücksichtigt wurde, ist der endliche Spiegelweg. Hierdurch kommt es zu einem abrupten Abbruch des Interferogramms durch die Umkehr der Spiegelbewegung. Die diskrete Fouriertransformation (s. Abschnitt 3.2.4) erzeugt durch dieses abrupte Umkehren Artefakte im Spektrum, welche eliminiert werden müssen. Das plötzliche Abschneiden des Interferogramms kann mathematisch durch die Multiplikation eines Interferogramms unendlicher Ausdehnung mit einer Rechteckfunktion  $B(x)$  („boxcar truncation“), die innerhalb der Grenzen  $-L \leq x \leq +L$  Eins und außerhalb Null ist, beschrieben werden. Somit lautet die Gleichung für das begrenzte Interferogramm:

$$I_b(x) = B(x)I_\infty(x) \quad (3.11)$$

Hierbei ist  $I_b$  das begrenzte Interferogramm und  $I_\infty$  das unendlich lange Interferogramm. Die Fouriertransformierte von  $B(x)$  ist die so genannte sinc-Funktion, die auch als ILS (Instrumental Line Shape) bezeichnet wird. Die ILS ist ein Maß für die Unvollkommenheit eines Instruments. Durch den endlichen Spiegelweg und das somit abgeschnittene Interferogramm kommt es im Spektrum zu störenden Banden um die Zentralfrequenz, welche im idealen Frequenzspektrum nicht vorkommen. Um diese Artefakte zu verhindern, wird das Interferogramm mit einer Dreiecks- oder trigonometrischen Funktion multipliziert, was einer Faltung im Spektralraum entspricht, so dass der Abbruch weniger abrupt ist. Dieser Vorgang wird Apodisation genannt. Mit dieser Methode werden die Nebenmaxima geglättet, so dass der bisherige abrupte Abbruch des Interferogramms vermieden wird. Zwar wird so die Überschwingung des Apparateprofils verhindert, jedoch nimmt gleichzeitig die Linienbreite zu bzw. die spektrale Auflösung verringert sich. Bei Messungen vom Boden aus ist jedoch keine Apodisation nötig, da die beobachteten Spektrallinien hinreichend aufgelöst sind, d. h. das gemessene Interferogramm ist bei  $L$  schon auf den Wert 0 abgeklungen, so dass durch die boxcar truncation keine Information verloren wird. Die Auflösung eines FTIR ist proportional zur maximalen optischen Wegdifferenz (OPD, engl.: optical path difference).

### 3.2.4 Diskrete Fouriertransformation

Da die Werte des Interferogramms  $I(x)$  nur in bestimmten Spiegelpositionen  $x$  aufgenommen werden, zwischen denen die Funktion  $I(x)$  nicht definiert ist, müssen die Gleichungen 3.6 und 3.7 durch die Gleichungen der diskreten Fouriertransformation (DFT) ersetzt werden (z. B. Beer (1992)).

$$I(n\Delta x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m=0}^{N-1} S(m\Delta k) e^{-i2\pi \frac{nm}{N}} \quad (3.12)$$

$$S(m\Delta k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} I(n\Delta x) e^{i2\pi \frac{nm}{N}} \quad (3.13)$$

Hierbei ist  $N$  die Anzahl der diskreten, äquidistanten Messpunkte. Die kontinuierlichen Variablen  $x$  und  $k$  werden durch die Stützstellen  $n\Delta x$  und  $m\Delta k$  ersetzt. Die Beziehung

zwischen dem Abstand zwischen zwei diskreten Stützstellen  $\Delta k$  und  $\Delta x$  lautet:

$$\Delta k = \frac{1}{N\Delta x} \quad (3.14)$$

Bei den auszuwertenden Messungen beträgt der Abstand der unabhängigen spektralen Stützstellen  $\frac{1}{2OPD_{max}}$ . Die spektrale Auflösung eines FTIR-Spektrometers ist somit umgekehrt proportional zur maximal erreichbaren optischen Wegdifferenz ( $OPD_{max}$ ) der interferierenden Strahlen.

Die diskrete Abtastung des Interferogramms ermöglicht nur dann eine eindeutige Abbildung auf die digitalisierte Interferogrammfunction, wenn die Bandbreite des Signals so beschränkt ist, dass nur Interferogramme aus dem Frequenzintervall  $\nu = 0$  bis  $\nu_{max}$  enthalten sind. Die Maximalfrequenz heißt Nyquist-Frequenz und ergibt sich zu (siehe z. B. Hecht (2003)):

$$\nu_{max} = \frac{1}{2\Delta x} \quad (3.15)$$

Enthält das Signal Anteile aus höheren Frequenzen, dann werden diese in den Frequenzbereich 0 bis  $\nu_{max}$  eingespiegelt, so dass durch die Überlagerung keine eindeutige Rekonstruktion des Funktionsverlaufs mehr möglich ist.

In der Praxis werden die Gleichungen 3.12 und 3.13 selten verwendet, da in der Regel  $2N^2$  Rechenoperationen notwendig sind und die DFT damit sehr zeitaufwendig ist. Stattdessen wird der so genannte Fast-Fourier-Transformations-(FFT)-Algorithmus benutzt (Cooley und Tukey, 1965). Vorteil hierbei ist, dass die Zahl der Rechenschritte von  $2N^2$  bei der DFT auf  $3N \log_2 N$  bei FFT reduziert wird. Jedoch muss dann die Anzahl der Stützstellen  $N$  Werte annehmen, welche ganzzahlige Exponenten zur Basis 2 sind.

## 3.3 Instrumentelle Fehlerquellen

### 3.3.1 Instrumentelle Eigenstrahlung

Die instrumentelle Eigenstrahlung ist gerade bei der FTIR-Spektroskopie ein Problem. Hier findet eine Überlagerung der Strahlung des zu untersuchenden Objektes mit der instrumentellen Eigenstrahlung statt. Die Phasenlage der Eigenstrahlung bei der FTIR-Spektroskopie ist vom Quellort abhängig, was sich erschwerend auf die Kalibrierung der Spektren auswirkt. Im Fall der solaren Absorptionsspektroskopie jedoch kann die instrumentelle Eigenstrahlung meist vernachlässigt werden.

### 3.3.2 Interferenzen an Grenzflächen

Bevor die zu untersuchende Strahlung auf den Detektor, welcher ebenfalls eine Grenzfläche darstellt, trifft, muss sie im Spektrometer eine Vielzahl von Grenzflächen passieren (optischer Resonator). Durch den sich dabei sprunghaft ändernden Brechungsindex kommt es zu unerwünschten Störungen. Um diese Effekte möglichst gering zu halten, werden die optischen Fenster und Filter wie auch der Strahlteiler gekeilt und geneigt in den Strahlengang eingesetzt.

### 3.3.3 Nichtlinearität

Halbleiter-Detektoren, wie z. B. MCT-Detektoren verhalten sich nichtlinear, führen zu einer falschen Wiedergabe der Intensitätsverhältnisse der einzelnen spektralen Komponenten des Spektrums. Die nichtlinearen Verzerrungen des Interferogramms verursachen im detektierten Spektrum eine Veränderung der Basislinie. Für die Korrektur der Nichtlinearität wurden alle Daten aus Kiruna aus dem Wellenzahlbereich des MCT-Detektors ( $700 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ ), die im Verlauf dieser Arbeit ausgewertet wurden, einer Basislinienkorrektur mit der Software OPUS der Firma Bruker unterzogen. Hierfür sind im Filterbereich einige gesättigte spektrale Signaturen nötig. Durch diese Signaturen wird eine Kurve gelegt und der entsprechende Versatz abgezogen und somit die Basislinie korrigiert.

### 3.3.4 Instrumentelle Linienform

Um das Apparateprofil zu bestimmen oder auch zu kontrollieren, werden Gaszellenmessungen bei geringem Fülldruck durchgeführt. Wir verwenden als Füllgas  $\text{N}_2\text{O}$ . Die gefüllte Gaszelle wird in den Strahlengang der Laborquelle, in unserem Fall ein Schwarzkörperstrahler mit  $1000^\circ \text{ C}$ , gebracht. Mit Hilfe der von Hase (1995) entwickelten Software LINEFIT wird durch einen Vergleich der gemessenen Linienform mit der theoretischen Linienform die instrumentelle Linienform errechnet. Abweichungen zwischen der tatsächlichen und der idealen Linienform kommen durch eine nicht perfekte Justierung des Messgerätes zustande. Gaszellenmessungen zeigen, dass für das Spektrometer in Kiruna (Bruker 120HR) von einem idealen Apparateprofil ausgegangen werden kann (Hase, 2000).



# Kapitel 4

## Auswertung von bodengebundenen Spektren

In diesem Kapitel werden die Grundlagen als auch die durchgeführte Auswerteprozedur der einzelnen Gase vorgestellt. Zunächst wird die Strahlungsübertragungsgleichung beschrieben, dann wird dargestellt, wie aus den gemessenen Spektren Vertikalprofile abgeleitet werden. Im Anschluss daran wird eine Fehleranalyse durchgeführt, bevor die Gase einzeln betrachtet werden. Eine Übersicht über die ausgewerteten Spezies gibt Tab. 4.1 (S. 42).

### 4.1 Die Station Kiruna

Das Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK) in Karlsruhe betreibt in Kooperation mit dem Institut für Weltraumphysik (IRF) in Kiruna (Schweden) und der Universität Nagoya (Japan) ein bodengebundenen FTIR in Kiruna ( $67,84^\circ$  N,  $20,41^\circ$  O). Zunächst wurden Messungen in Esrange (Schweden) mit einem mobilen FTIR Bruker 120M überwiegend während Winter-Kampagnen durchgeführt. 1996 wurde dann ein FTIR Bruker 120HR für einen durchgehenden Messbetrieb am IRF in Kiruna stationiert. Seit März 1996 werden mit diesem Gerät kontinuierlich solare Absorptionsmessungen durchgeführt. Aufgrund der fehlenden bzw. zu geringen Solarstrahlung während der Polarnacht können von Mitte November bis Mitte Januar keine Messungen durchgeführt werden. Anfangs stand vor allem die Beobachtung der winterlichen Prozesse in polaren Breiten im Mittelpunkt des Interesses (Blumenstock et al., 1997, 2000, 2006a; Hase et al., 2000). Gleichzeitig wurde die Auswertung ständig verbessert und erweitert, so dass inzwischen für über 20 Spezies Säulengehalte als auch teilweise deren Höhenverteilung abgeleitet werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Datensatz von März 1996 bis August 2006 nochmals komplett mit gleich bleibenden Parametern ausgewertet, um Schwankungen innerhalb der Zeitreihen, verursacht durch Änderungen wie z. B. der betrachteten Spektralbereiche, der zu berücksichtigenden Gase, usw. zu vermeiden. Nach wie vor besteht das Interesse, die winterlichen Prozesse zu erfassen. Zudem wurde aufgrund des nun vorhandenen Datensatzes mit über 900 Messtagen in über 10 Jahren für zahlreiche Spezies eine gute Voraussetzung zur Beobachtung längerfristiger Änderungen geschaffen, was Gegenstand dieser Arbeit ist.

## 4.2 Strahlungsübertragungsgleichung

Die solare elektromagnetische Strahlung, die den Erdboden erreicht, wird auf dem Weg durch die Atmosphäre aufgrund von Streuung und Absorption an Luftmolekülen und Aerosolen geschwächt. Im mittleren infraroten Spektralbereich, in dieser Arbeit ist der Bereich von  $\lambda = 2,5\text{--}14\ \mu\text{m}$  relevant, kann, falls der Staubgehalt der Luft nicht zu groß ist, die Streuung an Luftmolekülen und Aerosolen aufgrund der Proportionalität der Rayleighstreuung zur vierten Potenz der Frequenz vernachlässigt werden. Die Strahlungsübertragungsgleichung (SÜG) beschreibt den Zusammenhang zwischen Strahlungsfeld, Verteilung der Spurengase, Temperatur- und Druckprofil. Sie lautet unter Vernachlässigung der Streuung und unter der Annahme des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts (engl.: local thermodynamic equilibrium, LTE):

$$S(\nu, z_0) = B(\nu, T_S)e^{-\tau(\nu, z_0, \infty)} + \int_{z=z_0}^{\infty} \frac{1}{\mu} \kappa(\nu, z) B(\nu, T(z)) e^{-\tau(\nu, z_0, z)} dz \quad (4.1)$$

$z_0$	Höhe des Messgerätes
$z$	Höhe
$S(\nu, z_0)$	Strahldichte (Strahlungsenergie pro Zeit-, Flächen- und Raumwinkel-einheit) bei der Frequenz $\nu$
$T_S$	Temperatur der Sonnenoberfläche ( $\sim 6000\ \text{K}$ )
$T(z)$	Temperatur der Atmosphäre
$B(\nu, T_S)$	solare Planckfunktion
$B(\nu, T(z))$	atmosphärische Planckfunktion
$\tau(\nu, z_0, \infty)$	optische Dicke der Atmosphäre bei $\nu$ zwischen Beobachter und oberem Rand der Atmosphäre
$\tau(\nu, z_0, z)$	optische Dicke der Atmosphäre zwischen Beobachter und der Höhe $z$
$\kappa(\nu, z)$	Absorptionskoeffizient
$\mu = \frac{dz}{ds}$	schräger Weg durch die Atmosphäre

Die Planck-Funktion  $B(\nu, T)$  ist die Quellfunktion eines Schwarzkörpers mit der Temperatur  $T$ :

$$B_\nu(T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)} - 1} \quad (4.2)$$

und die optische Dicke  $\tau$  ist definiert als:

$$\tau(\nu, z_0, z) = \int_{z'=z_0}^z \frac{1}{\mu} \kappa(z') dz' \quad (4.3)$$



Der erste Term in Gleichung 4.1 beschreibt die beim Atmosphärendurchgang geschwächte Solarstrahlung und der zweite Term stellt den Emissionsbeitrag der Atmosphäre dar. Da die Eigenemission der Atmosphäre im mittleren Infrarotbereich im Vergleich zur Sonnenintensität lediglich etwa 1% beträgt, kann der zweite Term in Gl. 4.1 vernachlässigt werden. Die vereinfachte SÜG (Gl. 4.1) lautet somit:

$$S(\nu, z_0) = B(\nu, T_S) e^{-\tau(\nu, z_0, \infty)} \quad (4.4)$$

Für numerische Berechnungen muss jedoch die diskrete Version von Gleichung 4.4 verwendet werden, da u. a. das Spektrum nur an einigen Stellen und nicht kontinuierlich gemessen wird. Hierzu wird das eingestrahlte Spektrum mit der ILS gefaltet.

Mit Hilfe des Strahlungsübertragungsprogramms KOPRA (Karlsruhe Optimized and Precise Radiative Transfer Algorithm) werden die synthetischen Strahldichtespektren berechnet (Stiller et al., 1998; Höpfner et al., 1998; Kuntz et al., 1998). Bei der Berechnung werden neben der geographischen Lage der Messstation Sonnenelevationswinkel, Vertikalprofile von Druck und Temperatur sowie die Volumenmischungsverhältnisprofile der im jeweiligen Spektralbereich absorbierenden atmosphärischen Bestandteile berücksichtigt. Die Berechnung erfolgt bei KOPRA Linie für Linie und Schicht für Schicht. Eine Strahlungsübertragungsrechnung, bei der alle eingehenden Parameter als bekannt und konstant angenommen werden, wird als Vorwärtsrechnung bezeichnet.

### 4.3 Inversionsrechnung

Im Fall der Fernerkundung werden mit Hilfe der Inversionsrechnung die Vertikalprofile aus den gemessenen Spektren abgeleitet (Rodgers, 2000). Die Berechnung erfolgt allerdings nicht über das ganze Spektrum, sondern über kleine Teilbereiche, den so genannten Auswertefenstern, in denen Signaturen des gesuchten Gases zu finden sind. Vorteil dieser Auswertefenster ist, dass die Rechenzeit verkürzt wird, aber auch dass die Zahl der Gase in diesem Fenster reduziert und somit auch der Fehler durch unbekannte Konzentrationen anderer Gase begrenzt wird. Eine Inversionsrechnung beginnt mit einer Vorwärtsrechnung, bei der die Vertikalprofile der Gase als bekannt angenommen werden. Diese Anfangsprofile bezeichnet man als Startprofil. Durch die Vorwärtsrechnung erhält man ein synthetisches Spektrum  $\vec{S}_{ein}$ , welches von den Modellvariablen  $\vec{f}$  abhängt.

$$\vec{S}_{ein} = \vec{S}(\vec{f}) \quad (4.5)$$

$\vec{f}$  enthält die Parameter, welche das Spektrum beeinflussen, wie Temperatur, Druck und die Mischungsverhältnisse der absorbierenden Gase in allen Schichten. Durch die Verwendung eines diskreten Satzes von Variablen wird eine Näherung vorgenommen, da diese eigentlich kontinuierliche Funktionen des Ortes sind.

Aus den partiellen Ableitungen des Spektrums nach den Modellvariablen erhält man die Jacobi-Matrix  $\mathbf{A}$ . Die einzelnen Komponenten der Matrix lauten somit:

$$\frac{\delta S_{ein}(k_m)}{\delta f_n} = A_{mn}(f) \quad (4.6)$$

Die Elemente der Jacobi-Matrix werden ebenfalls vom Vorwärtsmodell berechnet. Die Dimension der Matrix zeigt an, wie gut  $S_{ein}$  den Zustand des physikalischen Systems

beschreiben kann. Für den Fall  $m < n$  ist das System unter- und für  $m > n$  ist es überdeterminiert. Das messbare Spektrum für geänderte Werte der Modellvariablen kann mit Hilfe des messbaren Spektrums für  $\vec{f}_0$  und den Ableitungen abgeschätzt werden.

$$\vec{S}_{ein}(\vec{f}_0 + \delta\vec{f}) \approx \vec{S}_{ein} + \mathbf{A}\delta\vec{f} \quad (4.7)$$

Dies ist die Strahlungsübertragungsgleichung in diskreter Form mit linearer Näherung. Hierbei ist  $\delta\vec{f} = \vec{f} - \vec{f}_0$ , wobei der Index 0 für die Startbedingungen steht. Die erhaltenen Spektren werden dann mit den gemessenen verglichen. Ziel ist es, die Differenz  $\Delta\vec{S} = \vec{S}_{mess} - \vec{S}_{ein}$  zu minimieren. Die Differenz bei einer Wellenzahl hängt von den Gasen ab, deren Linien im jeweiligen Fenster vorhanden sind. Daraufhin werden die Startprofile abgeändert und in der nächsten Vorwärtsrechnung verwendet. Um die größte Annäherung zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum zu erzielen, wendet man die Methode der kleinsten Quadrate an, so dass der zu minimierende Ausdruck lautet:

$$|\mathbf{A}\delta\vec{f} - \Delta\vec{S}|^2 = [\mathbf{A}\delta\vec{f} - \Delta\vec{S}]^T [\mathbf{A}\delta\vec{f} - \Delta\vec{S}] \quad (4.8)$$

Um eine möglichst gute Übereinstimmung der Spektren zu erhalten, müssen je nach Konvergenz mehrere Iterationsschritte für die Bestimmung von  $\vec{f}$  gemacht werden. Die linearisierte Lösung für ein minimales  $|\Delta\vec{S}|^2$  lautet für den  $i + 1$ -ten Iterationsschritt:

$$\vec{f}_{i+1} = [\mathbf{A}_i^T \mathbf{A}_i]^{-1} \mathbf{A}_i^T (\Delta\vec{S}_i + \mathbf{A}_i \vec{f}_i) \quad (4.9)$$

Die Differenz zwischen den in die Vorwärtsrechnung eingehenden Profilen und den Ergebnisprofilen wird zwar immer geringer, jedoch wird für den Fall der Unterbestimmung (schlechtgestelltes Problem) noch eine Restdifferenz bleiben, das so genannte Residuum. Im Fall von Bodenmessungen wird durch das Stellen zusätzlicher Bedingungen versucht, unrealistische Details im Inversionsergebnis zu unterdrücken (Regularisierung). Bei der Wahl der Regularisierungsparameter muss jedoch darauf geachtet werden, dass das Residuum nicht unnötig vergrößert wird.

Für die Profilbestimmung der Gase wurde das Inversionsprogramm PROFFIT (Hase, 2000; Hase et al., 2004) verwendet. Zwar hat man hier die Wahl zwischen zwei Arten der Regularisierung, der Optimal Estimation-Methode (Rodgers, 1976) und der Methode nach Tikhonov-Phillips (Tikhonov, 1963; Phillips, 1962), wobei jedoch meist letztere angewendet wird. Diese Methode ermöglicht es, zusätzlich zwei Nebenbedingungen der Form  $\mathbf{B}\vec{S} = \vec{c}$  zu stellen. Analog zu Gl. 4.8 wird versucht, die Tikhonov-Phillips-Funktion zu minimieren:

$$|\mathbf{A}_i \vec{f}_{i+1} - \Delta\vec{S}_i - \mathbf{A}_i \vec{f}_i|^2 + \gamma^2 |\mathbf{B} \vec{f}_{i+1} - \vec{c}|^2 \quad (4.10)$$

Der zweite Term ist ein so genannter Strafterm, welcher mit dem Regularisationsparameter  $\gamma$  gewichtet wird.  $\gamma$  kann Werte zwischen 0 (nur Methode der kleinsten Quadrate) und  $\infty$  annehmen. Die Lösung lautet nach Tikhonov und Phillips entsprechend Gleichung 4.9:

$$\vec{f}_{i+1} = ([\mathbf{A}_i^T \mathbf{A}_i] + \gamma^2 [\mathbf{B}^T \mathbf{B}])^{-1} [\mathbf{A}_i^T (\Delta\vec{S}_i + \mathbf{A}_i \vec{f}_i) + \gamma^2 \mathbf{B}^T \vec{c}] \quad (4.11)$$

Das vertikale Auflösungsvermögen wird mit Hilfe der Auflösungsmatrix  $\mathbf{K}$  charakterisiert. Sie lautet im Fall des Verfahrens nach Tikhonov und Phillips:

$$\mathbf{K} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A} + \gamma^2 \mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{A} \quad (4.12)$$

Jede Spalte gibt dabei das Ergebnis einer Störung in der entsprechenden Komponente des Eingabevektors des Vorwärtsmodells auf den regularisierten Lösungsvektor. Aus der Spur der Matrix erhält man die Anzahl der Freiheitsgrade. Das ist eine Angabe über die Anzahl der unabhängigen Informationen, die in der Messung enthalten sind.

PROFFIT erlaubt bei Verwendung der Näherung nach Tikhonov und Phillips die Inversion auf einer linearen oder logarithmischen Skala. Im Falle der logarithmischen Skala wird das Auftreten von negativen Volumen-Mischungs-Verhältnissen verhindert. Mit PROFFIT können mehrere verschiedenen Profile gleichzeitig invertiert werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, ein gegebenes Startprofil auch nur zu skalieren. Eine genauere Beschreibung von PROFFIT findet man in Hase (2000).

## 4.4 Fehleranalyse

Zu den bereits in Kapitel 3.3 erwähnten instrumentellen Fehlern kommen weitere Fehler, welche nicht durch das Messinstrument verursacht werden, sich aber auch auf die abgeleiteten Profile der Spezies auswirken. In diesem Abschnitt werden sowohl instrumentelle als auch nicht-instrumentelle Fehler analysiert.

### Spektrales Rauschen

Das Rauschen im Spektrum verursacht eine Unsicherheit in der regularisierten Lösung. Unter der Annahme, dass nur das Startprofil skaliert wird, lässt sich der relative Fehler im Skalierungsfaktor folgendermaßen abschätzen (Hase, 2000):

$$err_{Rauschen} = \frac{\sigma}{S_0 \sqrt{N}} \quad (4.13)$$

$\sigma$  ist die Standardabweichung des Rauschens im Spektrum,  $N$  ist die Zahl der linear unabhängigen Stützstellen innerhalb der Halbwertsbreite der Signatur.  $S_0$  ist die Tiefe der Signatur im Vergleich zum umgebenden Kontinuum. Das Rauschen ist nur bei schwachen Signaturen von Bedeutung. Typische Rauschfehler für stark absorbierende Gase (z. B. HF u. HCl) liegen bei 1,5%. Der Fehler für schwache Absorber (z. B. ClONO<sub>2</sub>) kann deutlich höhere Werte annehmen.

### Versatz der Nulllinie

Die Nichtlinearität des Detektors (s. Kap. 3.3) führt zu einem Versatz der Nulllinie (Offset) des Spektrums. Der entsprechende Fehler kann berechnet werden durch (Hase, 2000):

$$err_{Offset} = \frac{1}{1 - \frac{\Delta S}{S}} \quad (4.14)$$

Der Offset ist beim InSb-Detektor, mit dem z. B. die Gase HF und HCl registriert werden, kein Problem, da dieser nahezu linear arbeitet. Der MCT-Detektor allerdings, in dessen Messbereich (700–1350 cm<sup>-1</sup>) z. B. ClONO<sub>2</sub> liegt, weist Nichtlinearitäten auf (Abschn. 3.3). Der dadurch verursachte Fehler liegt im Bereich von 1%. Da diese

Fehler regelmäßig auftreten und auch korrigiert werden, liegt der resultierende Fehler weit unter 1%, so dass der Offset auch hier vernachlässigt werden kann.

## Sonnenzenitwinkel

Da die Sonnenzenitdistanz in die SÜG mit eingeht, beeinflusst sie das simulierte Spektrum und muss somit mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Der SZA (engl.: solar zenith angle), welcher bei der Simulation des Spektrums eingesetzt wird, muss mit dem Winkel der vom Spektrometer untersuchten Sonnenstrahlung übereinstimmen. Es gibt zwei wesentliche Ursachen, welche zu einer Differenz zwischen den Winkeln führen können. Zum einen ist dies, dass der Sonnensucher möglicherweise nicht exakt das Zentrum der Sonne trifft, zum anderen kann der in der SÜG verwendete Winkel falsch sein aufgrund fehlerhafter Eingangsdaten, wie z. B. der geographischen Position oder der Zeit. Bei bodengebundenen Messungen kann eine fehlerhafte Eingabe der geographischen Position ausgeschlossen werden. Die Eingabe der exakten Messzeit jedoch ist ein Problem, da eine Messung bis zu 12 Minuten dauern kann. Für höhere geographische Breiten (z. B. Kiruna) ist dies aber vernachlässigbar, da sich hier der SZA nur langsam ändert. Dort reicht es aus, wenn man den Sonnenwinkel nimmt, welcher nach der halben Messzeit vorherrscht. Für die Fehlerabschätzung aufgrund der fehlerhaften Zentrierung wird eine Ungenauigkeit von  $0,1^\circ$  angenommen (zum Vergleich: der Durchmesser der Sonnenscheibe beträgt  $0,5^\circ$ ).

## Das Apparateprofil

Wie bereits in Kap. 3.3 erwähnt, kann man bei dem Messgerät Bruker 120HR von einem idealen Apparateprofil ausgehen, so dass hier keine zusätzlichen Fehler zur Gesamtsäule hinzukommen. Das Apparateprofil wird durch Gaszellenmessungen eines Schwarzkörpers überwacht, die mit dem Programm Linefit ausgewertet werden. Diese zeigen nichtsignifikante Abweichungen zum theoretischen Apparateprofil. Detailliertere Ausführungen zur Bestimmung des Apparateprofils findet man bei Hase (1995).

## Das Temperaturprofil

Die Temperaturprofile für Kiruna basieren auf den Analysen der NCEP (National Centers for Environmental Prediction). Sie sind bis in eine Höhe von 45 km erhältlich, darüber wurde die US-Standardatmosphäre (US-76) eingesetzt. Der Fehler im Temperaturprofil liegt in der Troposphäre bei etwa 1 K. In der Stratosphäre beträgt der Fehler etwa 2 K und darüber steigt er auf etwa 5 K an. Ein verändertes Temperaturprofil hat Einfluss auf die Zuordnung von Druck und Höhe und somit auf das Mischungsprofil. Da der Temperaturfehler zwar zu einer fehlerhaften Zuordnung der Höhe führt, aber die Teilsäulen trotzdem korrekt erhalten werden, kann die entstehende Verschiebung aufgrund der geringen vertikalen Auflösung vernachlässigt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Dopplerverbreiterung zeigt nur relativ geringe Effekte und kann ebenfalls vernachlässigt werden. Somit verursacht nur die Temperaturabhängigkeit der Signatur aufgrund des fehlerhaften Temperaturprofils einen Fehler im Mischungsprofil. Für die

meisten Gase kann jedoch auch dieser Fehler vernachlässigt werden, da die Temperaturabhängigkeit meist sehr gering ist.

## Störgase

Der Einfluss von Störgasen ist sehr schwer zu beurteilen. Die Schwierigkeit liegt darin, dass teilweise deren vertikale Volumenmischungsprofile nicht genau bekannt sind und ihre spektroskopischen Daten fehlerhaft sein können. Unter der Annahme korrekter spektroskopischer Daten der überlagernden Signatur kann der Fehler jedoch meist vernachlässigt werden. Zusätzlich wird dieser Fehler durch das Anpassen der Störgase noch verringert.

## Spektroskopische Daten

Auch fehlerhafte Labormessungen können zu einer Unsicherheit führen, da aus diesen die Absorptionskoeffizienten und auch ihre Temperatur- und Druckabhängigkeit abgeleitet werden. Im vorliegenden Fall wurde die Auswertung mit der spektroskopischen Datenbasis HITRAN 2000 inklusive einiger Verbesserungen durchgeführt (Rothman et al., 1998, 2003). Der im Mischungsverhältnis resultierende relative Fehler entspricht dem relativen Fehler in der Linienstärke. Je nach Gas und betrachteter Bande liegt der Fehler zwischen 2 und 15%. Im Fall von ClONO<sub>2</sub> wurden zur Auswertung gemessene Wirkungsquerschnitte verwendet (Wagner und Birk, 2003). Da der Fehler aufgrund der spektroskopischen Daten systematischer Natur ist, sollte er von den anderen Fehlern, welche durch die Messung zustande kommen, getrennt betrachtet werden und er spielt bei der Trendbestimmung keine Rolle.

## Fehlerabschätzung

Die Fehlerabschätzung, welche im folgenden Abschnitt für jedes Gas gezeigt wird, wurde nach dem Verfahren von Hase (2005) durchgeführt und ist in fünf Fehlergruppen unterteilt:

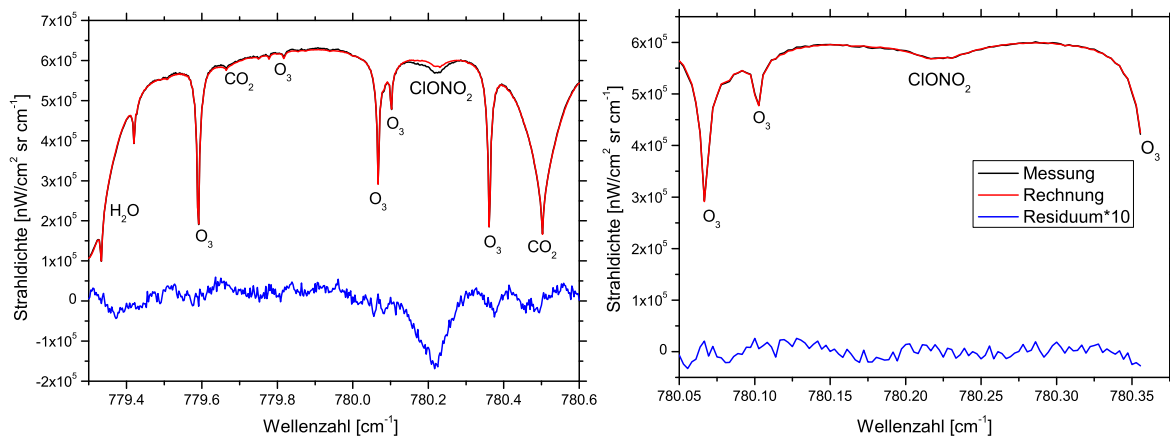
- instrumentelle Linienform (ILS), Sichtlinie, Basislinie
- Stehwelle, lineare Frequenzabhängigkeit der Hintergrundstrahlung (Kontinuumsneigung)
- Störgase
- Temperaturprofil
- Rauschen im gemessenen Spektrum

Die Fehler für die Profile wurden aus der Diagonale der zugehörigen Kovarianz berechnet. Strukturen in den Fehlerprofilen werden von der Beitragsfunktion des Retrievals bestimmt. Für die abgeleiteten Säulengehalte muss die Fehlerabschätzung anhand der kompletten Kovarianzmatrizen durchgeführt werden. Einen Überblick über die Spezies mit den Fehlern ( $1 \sigma$ ) des integrierten Gesamtsäulengehalts gibt Tab. 4.1 (S. 42).

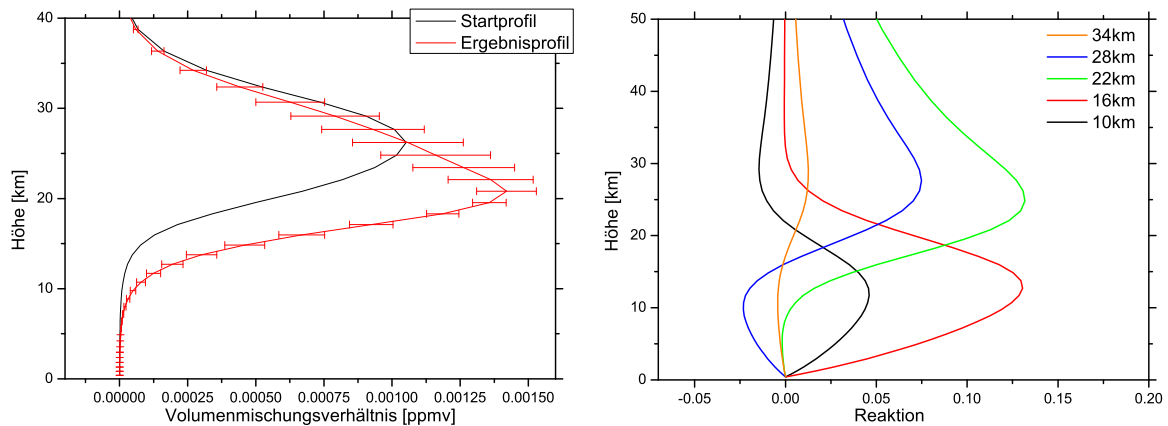
## 4.5 Analyse der einzelnen Spezies

### 4.5.1 ClONO<sub>2</sub>

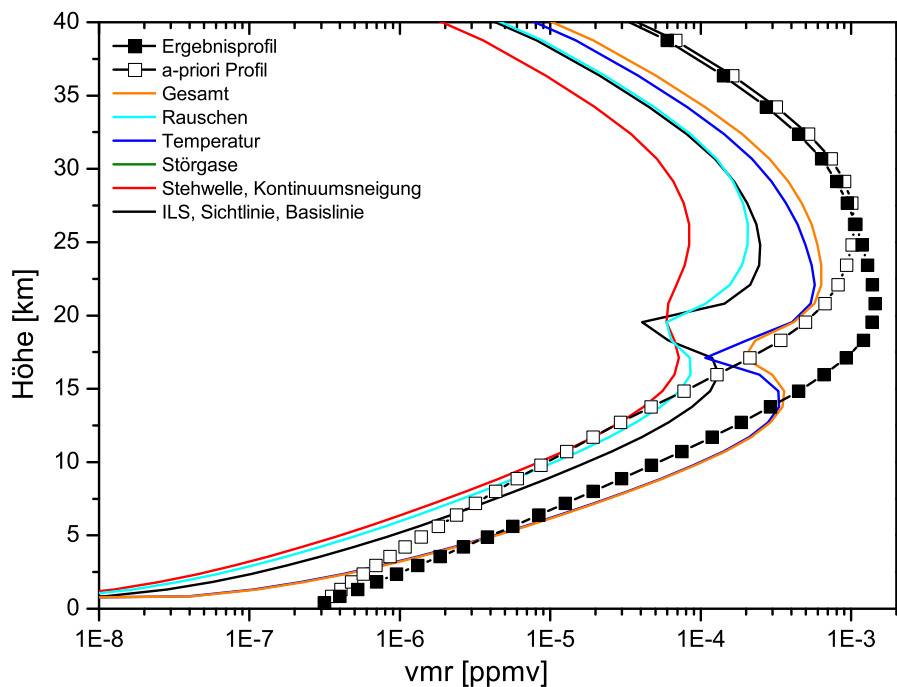
Generell ist ClONO<sub>2</sub> ein sehr schwacher Absorber, so dass sich eine zuverlässige Auswertung vor allem bei geringem ClONO<sub>2</sub>-Gehalt als schwierig erweist. Die in dieser Arbeit gezeigten ClONO<sub>2</sub>-Daten der FTIR-Station in Kiruna wurden ähnlich der von Reisinger et al. (1995) beschriebenen Methode ausgewertet. Hierbei erfolgt die Auswertung in zwei Schritten. Im ersten Schritt werden zunächst in einem breiteren Auswertefenster (779,3–780,6 cm<sup>-1</sup>) die Hauptabsorber gefittet (Abb. 4.1, links). Als Störgase werden HNO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> mitgerechnet. Zudem wird im ersten Schritt auch ClONO<sub>2</sub> als Störgas berücksichtigt. Mit den daraus erhaltenen Ergebnissen für H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> folgt dann der zweite Schritt, die Berechnung von ClONO<sub>2</sub> in einem engeren Auswertefenster (780,05–780,355 cm<sup>-1</sup>), wobei die Störgase weiterhin berücksichtigt werden (Abb. 4.1, rechts). Die Profilinversion von ClONO<sub>2</sub> erfolgt auf einer logarithmischen Skala, der Bodenwert des Profils ( $3,15 \times 10^{-7}$  ppmv) und der Wert am Oberrand ( $7,845 \times 10^{-12}$  ppmv) werden hierbei festgehalten. Die Profile der Störgase bleiben unverändert. Als klimatologisches Profil wurde wie für alle hier ausgewerteten Gase ein von Remedios (2001) vorgeschlagenes Profil für den polaren Sommer verwendet (Abb. 4.2). Das Startprofil wurde für alle Messtage verwendet, um keine Effekte in der Auswertung durch veränderte Startprofilaten zu erzeugen. Die Zahl der Freiheitsgrade schwankt zwischen ca. 1,7 im Frühjahr und 1 im Sommer. Der Fehler im Profil wird dominiert durch den Fehler im Temperaturprofil (Abb. 4.3). Der Fehler des Gesamtsäulengehalts liegt im Frühjahr bei ca. 10% und wächst aufgrund der schwachen Signatur mit geringerem ClONO<sub>2</sub>-Gehalt bis auf ca. 80% im Sommer an.



**Abb. 4.1:** Spektrum von ClONO<sub>2</sub> am Beispiel einer Messung vom 02.03.2006: Dargestellt sind das gemessene (schwarz) und das angepasste synthetische Spektrum (rot) und das Residuum (blau). Zur Verdeutlichung wurde das Residuum mit 10 multipliziert. 1. Schritt: breites Auswertefenster zur Bestimmung von H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> (links), 2. Schritt: engeres Auswertefenster zur Bestimmung von ClONO<sub>2</sub> (rechts).



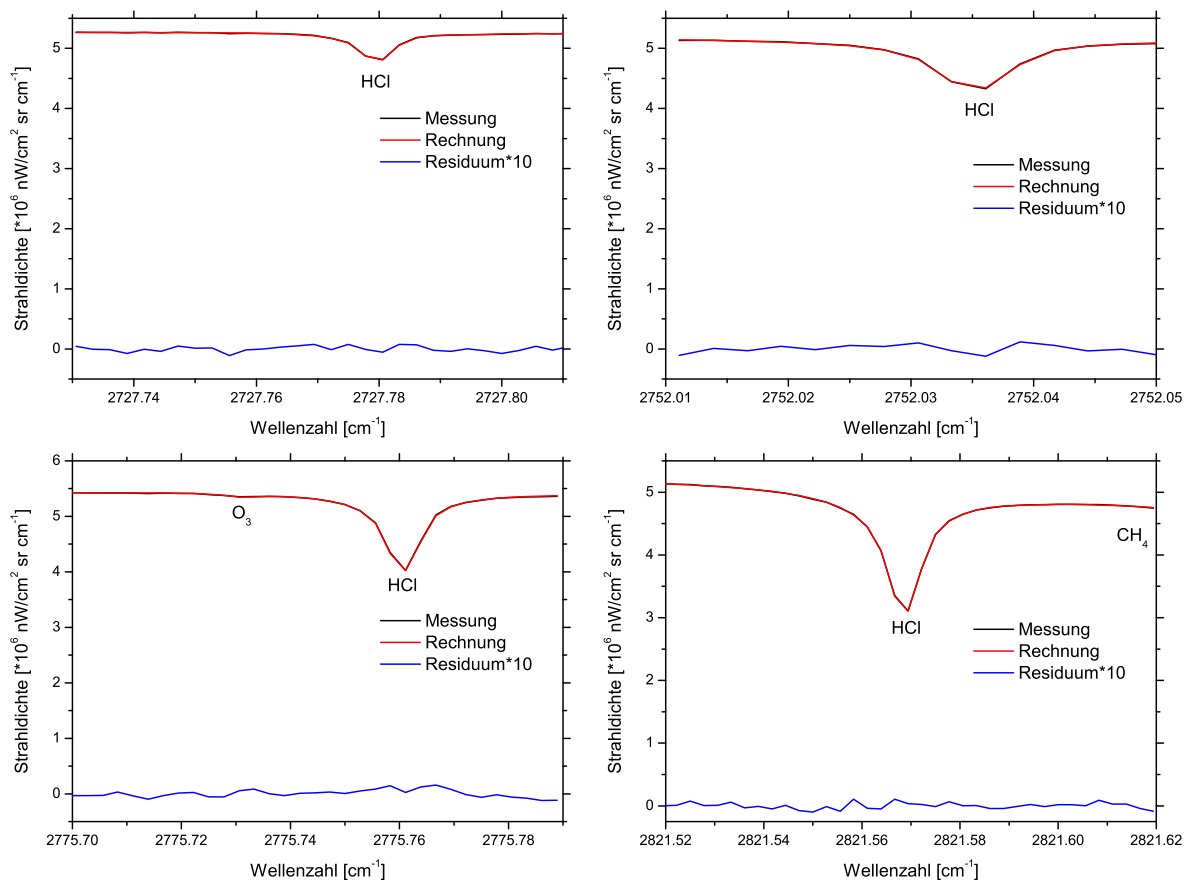
**Abb. 4.2:** ClONO<sub>2</sub>-Profil am Beispiel einer Messung vom 02.03.2006: Dargestellt ist das Start- und das Ergebnisprofil. Die Fehlerbalken kennzeichnen den Einfluss des Rauschens auf das angepasste Profil. Das Vertikalprofil ist nur in einem begrenzten Bereich durch die Messung bestimmt, in den übrigen Bereichen werden im Wesentlichen die Daten des Startprofils erhalten (links). Höhenauflösung von ClONO<sub>2</sub>, dargestellt sind einige Spalten der Auflösungsmatrix (rechts).



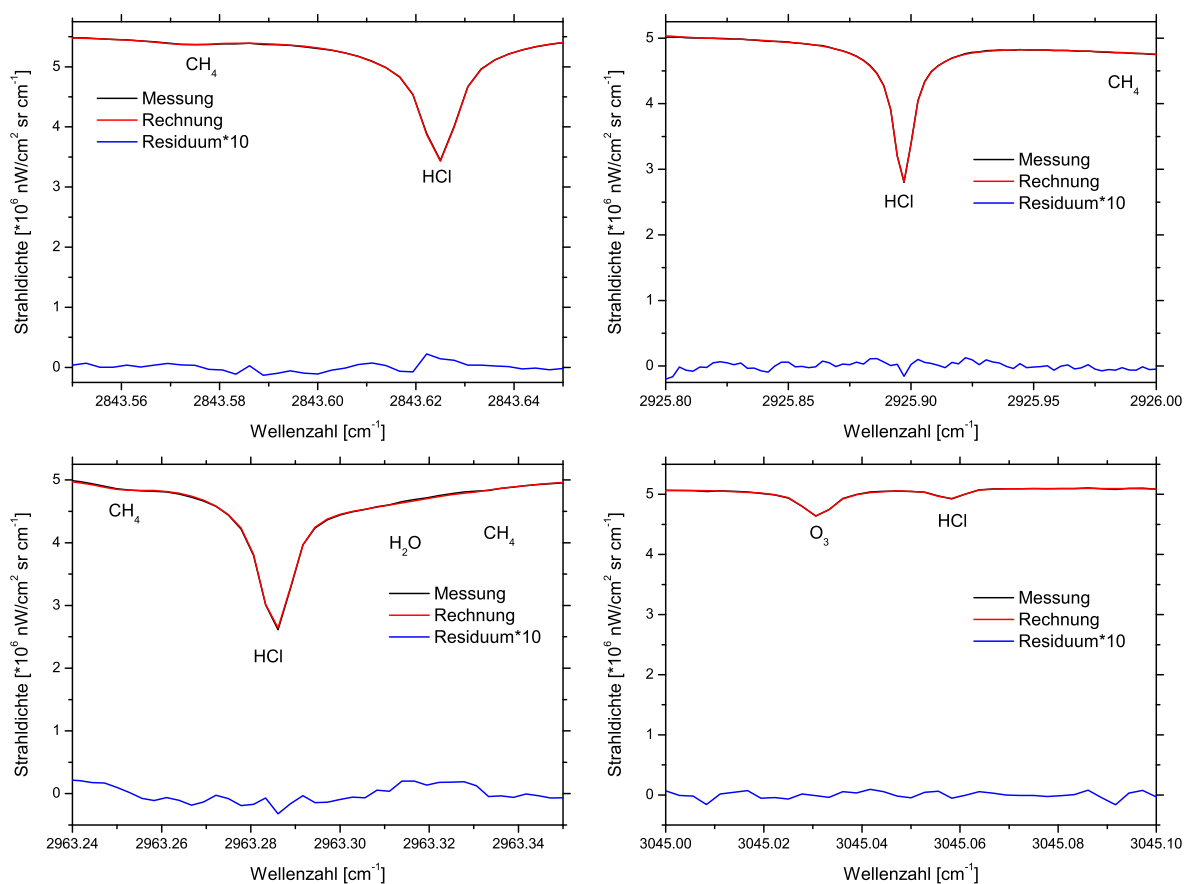
**Abb. 4.3:** ClONO<sub>2</sub>: Typische Profile von Fehlerbeiträgen für Kiruna, aufgeteilt in Gruppen verschiedener Fehlerquellen.

### 4.5.2 HCl

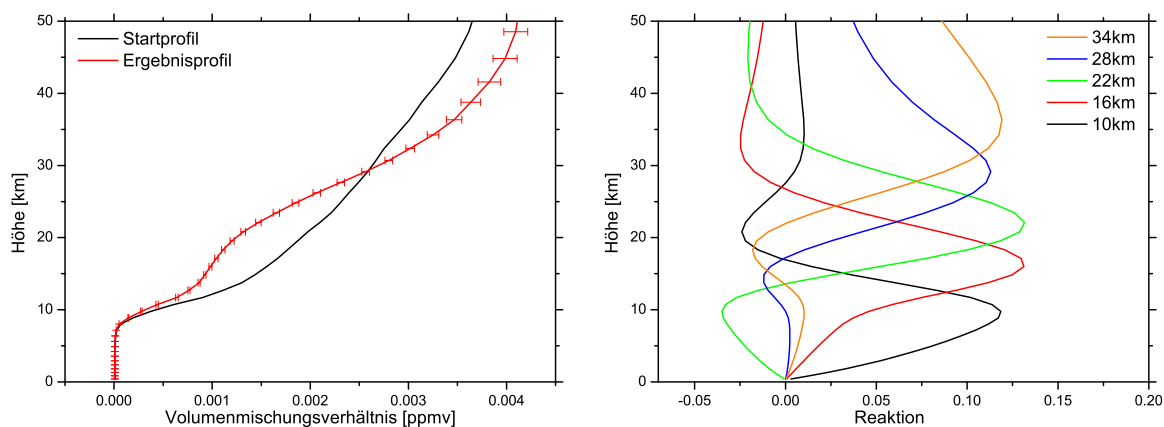
Bei der Auswertung von HCl wurden gleichzeitig acht spektrale Fenster ausgewertet. Diese ergeben im Vergleich zu weniger Fenstern eine verbesserte vertikale Auflösung. Die Fenster liegen im Wellenzahlbereich von  $2727,73\text{--}2727,82\text{ cm}^{-1}$ ,  $2752,01\text{--}2752,05\text{ cm}^{-1}$ ,  $2775,7\text{--}2775,79\text{ cm}^{-1}$ ,  $2821,52\text{--}2821,62\text{ cm}^{-1}$ ,  $2843,55\text{--}2843,65\text{ cm}^{-1}$ ,  $2925,8\text{--}2926,0\text{ cm}^{-1}$ ,  $2963,23\text{--}2963,35\text{ cm}^{-1}$  und  $3045,00\text{--}3045,1\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 4.4). Wesentliche Störgase in diesen Fenstern sind  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_3$ , aber auch  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{OCS}$  werden als Störgase bei den Berechnungen berücksichtigt. Die Profile für  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$  und  $\text{CH}_4$  werden skaliert, während die der anderen Störgase unverändert bleiben. Die Profilinversion für das Zielgas HCl erfolgt auf einer logarithmischen Skala. Hierbei wird der Bodenwert des Profils auf  $8,65 \times 10^{-6}$  ppmv und der Wert am Oberrand des Profils auf  $3,79 \times 10^{-3}$  ppmv festgehalten. Bei der Regularisierung wird das Profil geglättet, die Profilmform bleibt somit erhalten. Man erhält 3 unabhängige Schichten im Höhenbereich bis ca. 30 km (Abb. 4.5). Der Fehler in den Profilen wird in einer Schicht bis etwa 10 km im Wesentlichen durch Stehwellen und Neigung des Kontinuums beeinflusst. Darüber dominieren die Fehler durch das Temperaturprofil, durch Störgase als auch ILS, Sichtlinie und Basislinie (Abb. 4.6). Der mittlere Fehler im Gesamtsäulengehalt liegt bei etwa 2,2%.



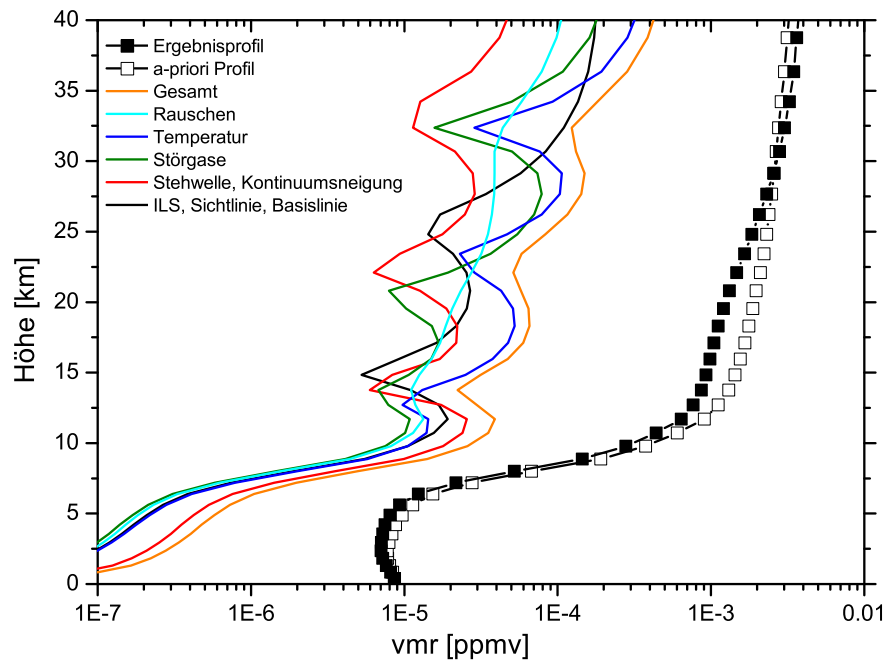




**Abb. 4.4:** Spektrum von HCl (8 Auswertefenster) am Beispiel einer Messung vom 02.03.2006: Dargestellt sind das gemessene und das angepasste synthetische Spektrum und das Residuum. Zur Verdeutlichung wurde das Residuum mit 10 multipliziert.



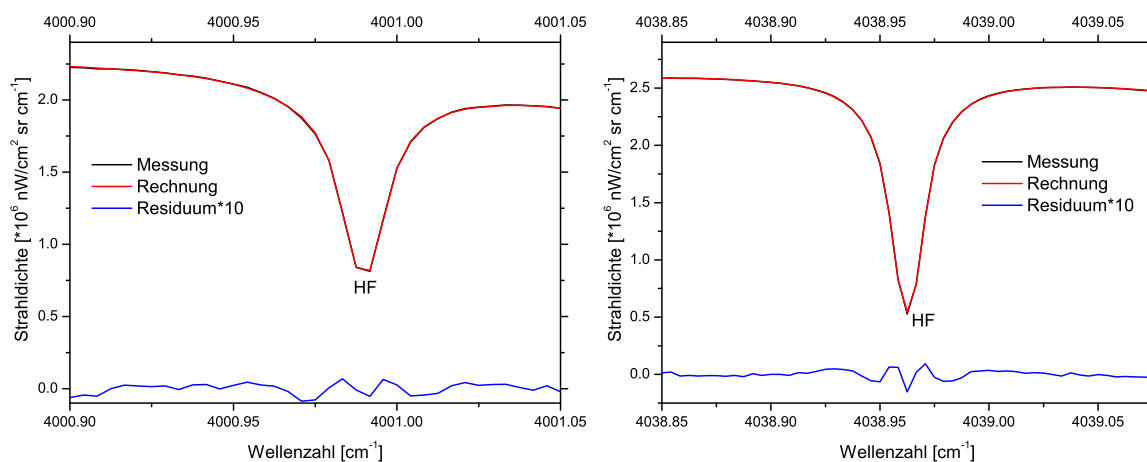
**Abb. 4.5:** HCl-Profil am Beispiel einer Messung vom 02.03.2006: Dargestellt ist das Start- und das Ergebnisprofil. Die Fehlerbalken kennzeichnen den Einfluss des Rauschens auf das angepasste Profil. Das Vertikalprofil ist nur in einem begrenzten Bereich durch die Messung bestimmt, in den übrigen Bereichen werden im Wesentlichen die Daten des Startprofils erhalten (links). Höhenauflösung von HCl, dargestellt sind einige Spalten der Auflösungsmatrix (rechts).



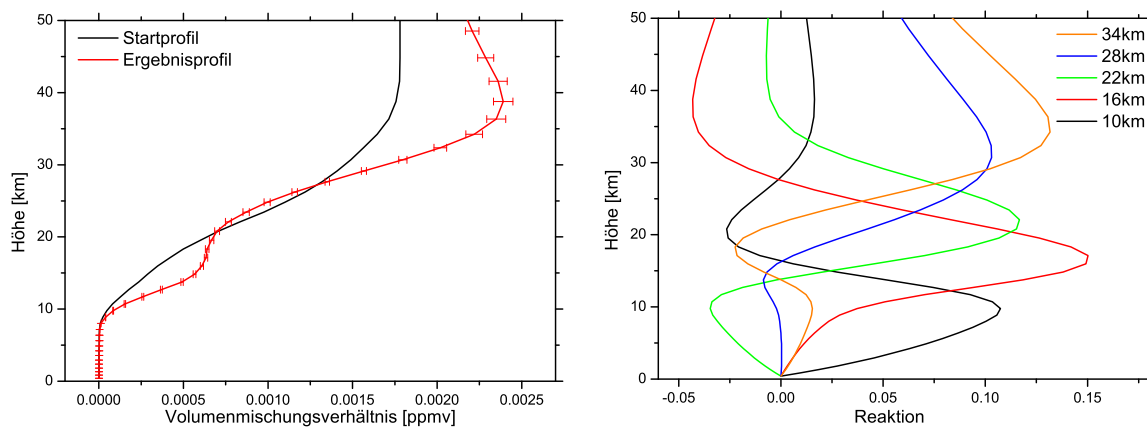
**Abb. 4.6:** HCl: Typische Profile von Fehlerbeiträgen für Kiruna, aufgeteilt in Gruppen verschiedener Fehlerquellen.

### 4.5.3 HF

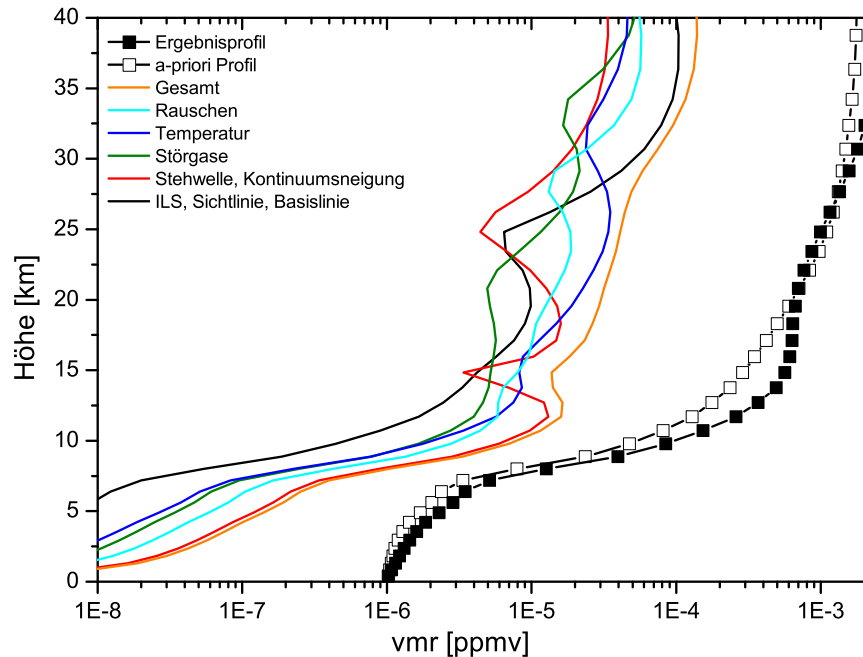
In der Stratosphäre gilt HF als chemisch inert, weshalb es einen dynamischen Tracer darstellt. HF wurde in dieser Arbeit ausgewertet, da es geeignet ist, Einflüsse durch dynamische Vorgänge aufzuzeigen. Für die Auswertung von HF wurden zwei Auswertefenster berücksichtigt, eines bei  $4000,9\text{--}4001,05\text{ cm}^{-1}$  und das zweite bei  $4038,85\text{--}4039,1\text{ cm}^{-1}$ . Neben schwächeren Signaturen durch  $\text{CH}_4$  und  $\text{O}_3$  erfolgt die wesentliche Störung durch  $\text{H}_2\text{O}$ . Vor allem im Linienflügel tritt die Überlagerung auf und erschwert dadurch die Anpassung (Abb. 4.7). Das Profil von  $\text{H}_2\text{O}$  wird skaliert, die Profile der anderen Störgase werden nicht verändert. Die Profilinversion für HF erfolgt auch hier auf einer logarithmischen Skala. Am Boden wird das Profil auf den typischen Wert von  $1,0 \times 10^{-6}$  ppmv und am Oberrand auf  $1,78 \times 10^{-3}$  ppmv fixiert, wie auch bei HCl bleibt bei der Regularisierung die Profilform erhalten. Das Ergebnis sind üblicherweise 3 unabhängige Schichten (Abb. 4.8). Der Fehler im Profil wird in der Troposphäre durch Stehwelle und Neigung des Kontinuums dominiert. Darüber kommt der größte Beitrag vom Fehler im Temperaturprofil und von ILS, Sichtlinie und Basislinie (Abb. 4.9). Der Fehler im Gesamtsäulengehalt liegt im Mittel bei etwa 2,5%.



**Abb. 4.7:** Spektrum von HF am Beispiel einer Messung vom 02.03.2006: Dargestellt sind das gemessene und das angepasste synthetische Spektrum und das Residuum. Zur Verdeutlichung wurde das Residuum mit 10 multipliziert.



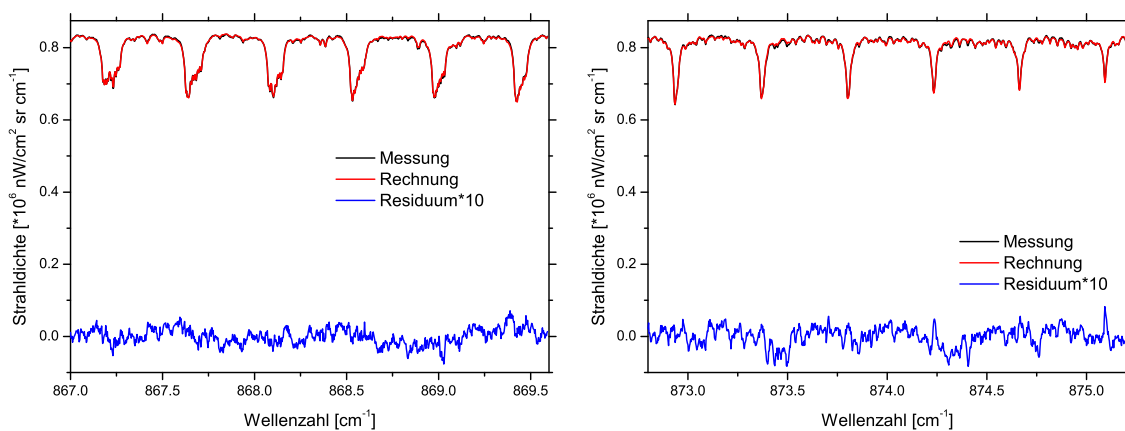
**Abb. 4.8:** HF-Profil am Beispiel einer Messung vom 02.03.2006: Dargestellt ist das Start- und das Ergebnisprofil. Die Fehlerbalken kennzeichnen den Einfluss des Rauschens auf das angepasste Profil. Das Vertikalprofil ist nur in einem begrenzten Bereich durch die Messung bestimmt, in den übrigen Bereichen werden im Wesentlichen die Daten des Startprofils erhalten (links). Höhenauflösung von HF, dargestellt sind einige Spalten der Auflösungsmatrix (rechts).



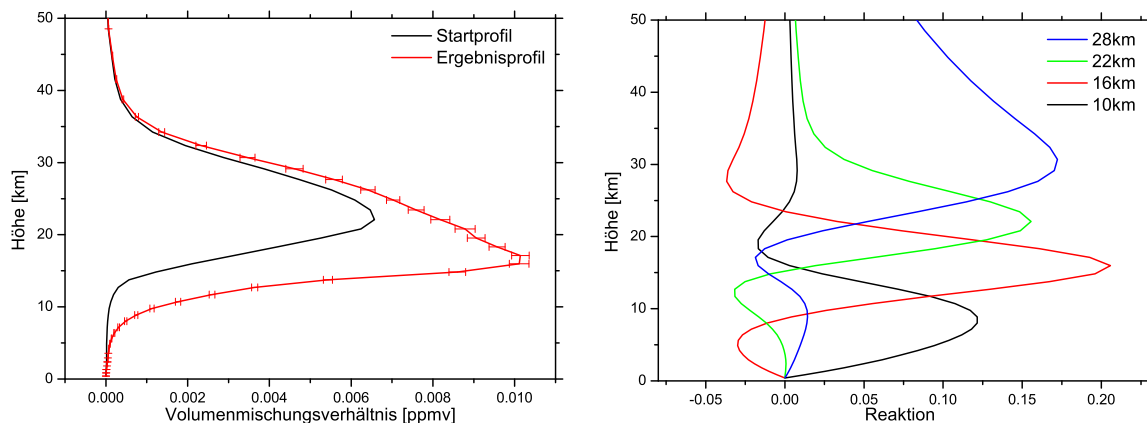
**Abb. 4.9:** HF: Typische Profile von Fehlerbeiträgen für Kiruna, aufgeteilt in Gruppen verschiedener Fehlerquellen.

#### 4.5.4 $\text{HNO}_3$

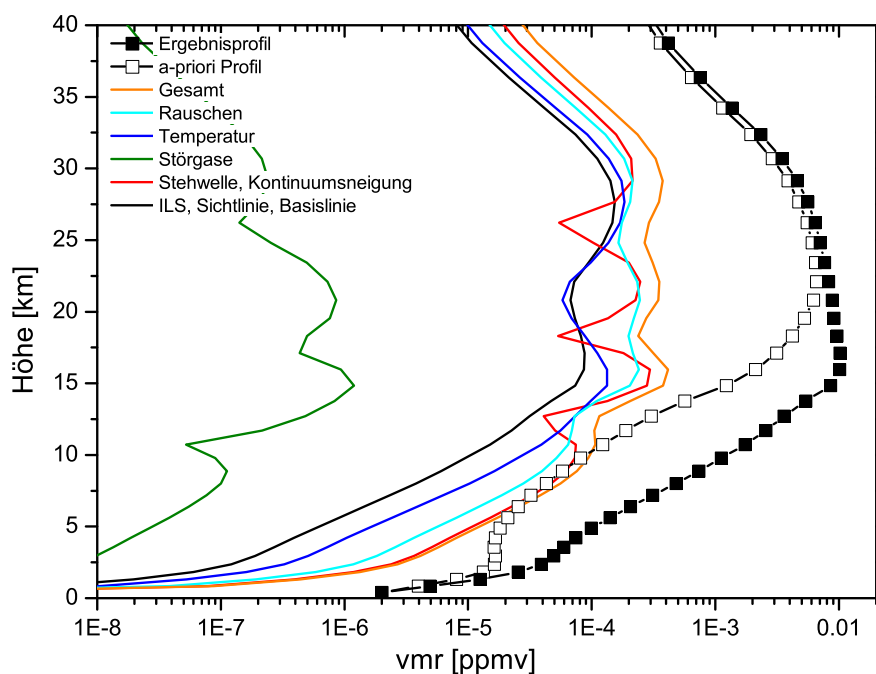
Die Auswertung von  $\text{HNO}_3$  erfolgt in zwei breiteren Auswertefenstern ( $867,0\text{--}869,6\text{ cm}^{-1}$  und  $872,8\text{--}875,2\text{ cm}^{-1}$ ). Als Störgase werden  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{OCS}$ , und  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (CFC-12) mitgerechnet, auch wenn deren Einfluss relativ gering ist. Die Profile von  $\text{OCS}$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  werden skaliert, während die der anderen Störgase nicht verändert werden. Die Inversion des Zielgases  $\text{HNO}_3$  erfolgt auf logarithmischer Skala, wobei die Profilwerte am Ober- und am Unterrand festgehalten werden (unten:  $2 \times 10^{-6}$  ppmv, oben:  $2,78 \times 10^{-7}$  ppmv). Es sind etwa drei Höhenschichten auflösbar (Abb. 4.11). Der Fehler im Profil wird durch das Rauschen und durch Stehwellen und Kontinuumsneigung dominiert (Abb. 4.12). Der Fehler des Gesamtsäulengehalts beträgt etwa 2%



**Abb. 4.10:** Spektrum von  $\text{HNO}_3$  am Beispiel einer Messung vom 02.03.2006: Dargestellt sind das gemessene und das angepasste synthetische Spektrum und das Residuum. Zur Verdeutlichung wurde das Residuum mit 10 multipliziert.



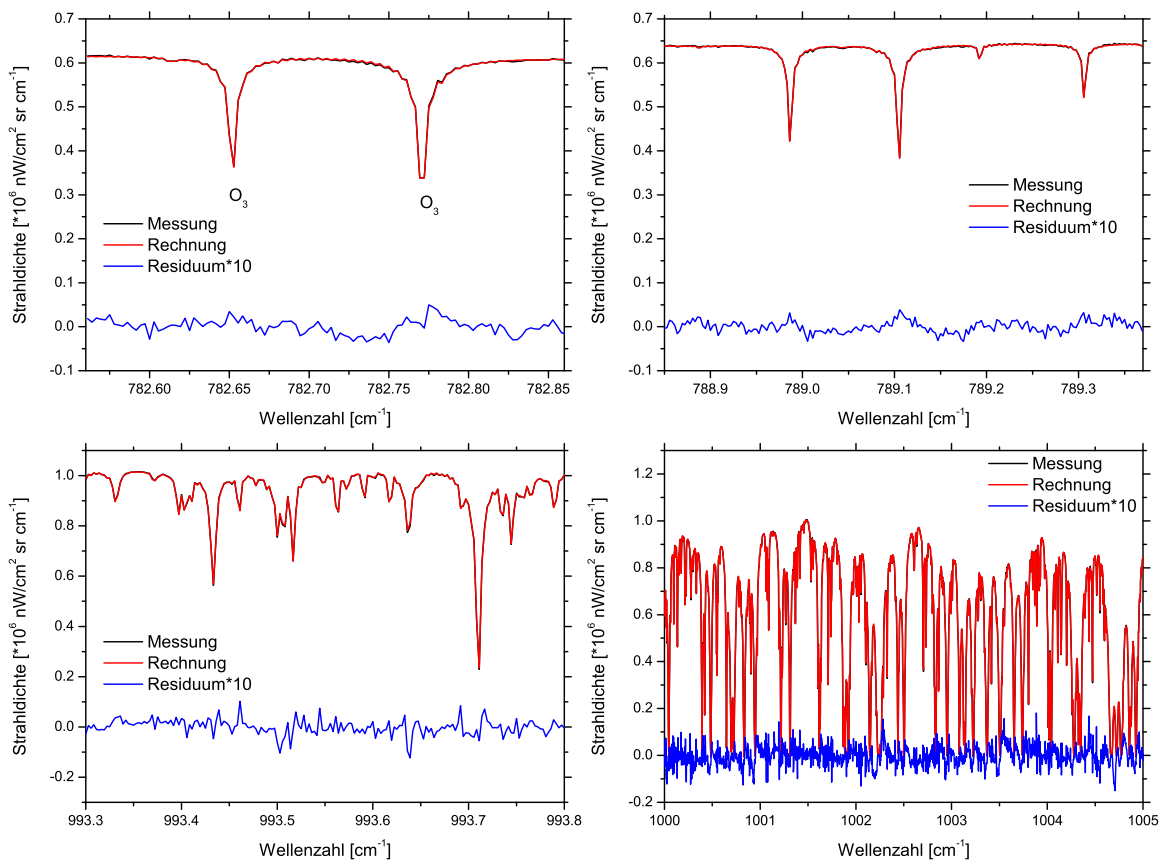
**Abb. 4.11:** HNO<sub>3</sub>-Profil am Beispiel einer Messung vom 02.03.2006: Dargestellt ist das Start- und das Ergebnisprofil. Die Fehlerbalken kennzeichnen den Einfluss des Rauschens auf das angepasste Profil. Das Vertikalprofil ist nur in einem begrenzten Bereich durch die Messung bestimmt, in den übrigen Bereichen werden im Wesentlichen die Daten des Startprofils erhalten (links). Höhenauflösung von HNO<sub>3</sub>, dargestellt sind einige Spalten der Auflösungsmatrix (rechts).



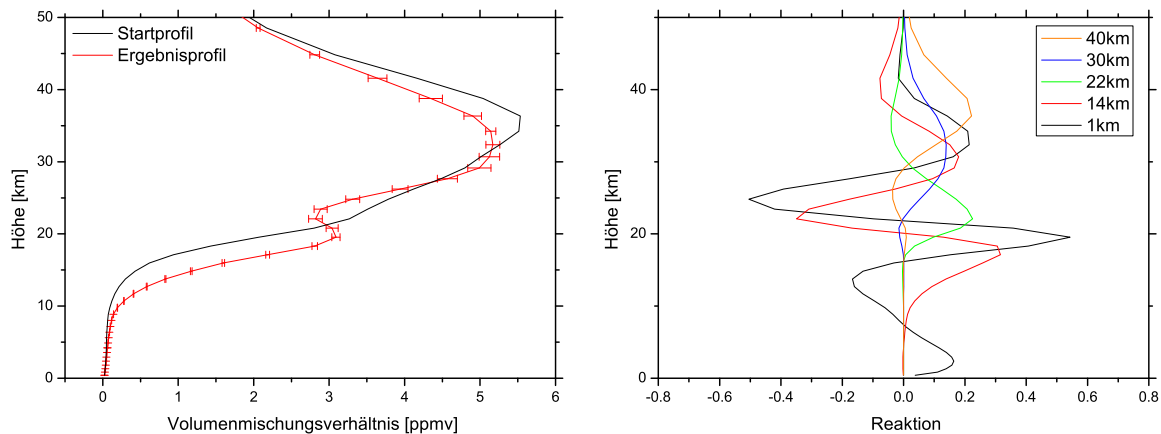
**Abb. 4.12:** HNO<sub>3</sub>: Typische Profile von Fehlerbeiträgen für Kiruna, aufgeteilt in Gruppen verschiedener Fehlerquellen.

4.5.5 O<sub>3</sub>

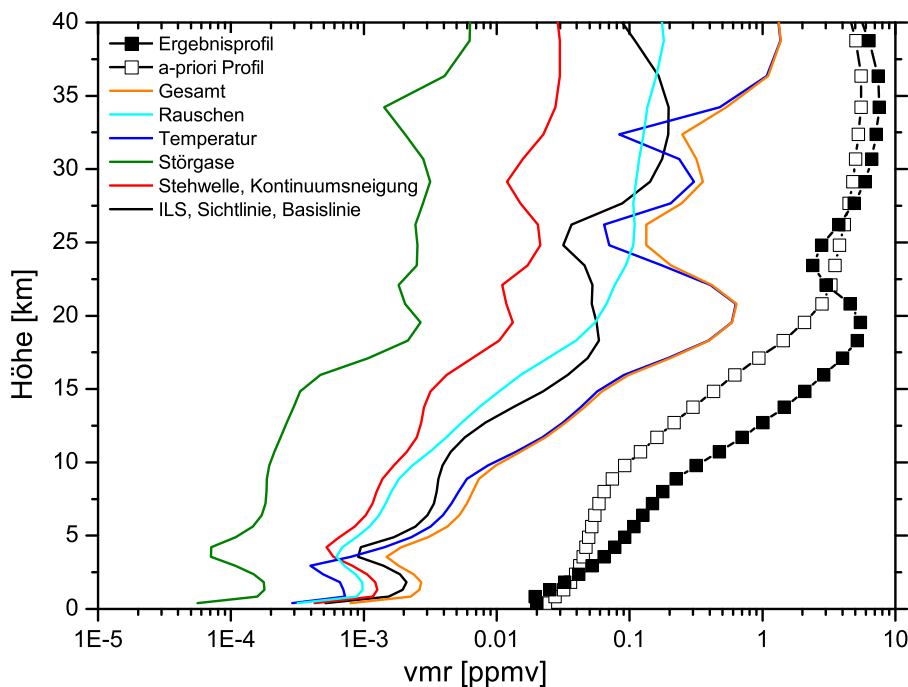
Die Auswertung des O<sub>3</sub>-Hauptisotops erfolgt in drei engeren und einem breiten Auswertefenster: 782,56–782,86 cm<sup>-1</sup>, 788,85–789,37 cm<sup>-1</sup>, 993,3–993,8 cm<sup>-1</sup> und 1000–1005 cm<sup>-1</sup>. Vor allem letzteres führt zu einer Verbesserung der Höheninformation. Gase, welche im Bereich der Auswertefenster die O<sub>3</sub>-Signaturen überlagern, sind H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und die O<sub>3</sub>-Nebenisotope. Die Profile der ersten drei Störgase werden bei der Berechnung des O<sub>3</sub>-Profils skaliert, das O<sub>3</sub>-Profil selbst wird mit der Methode nach Tikhonov-Phillips unter Annahme einer 20%-igen Variabilität des a priori-Profiles berechnet. Das Beispielpprofil (Abb. 4.14, links) zeigt einen typischen Verlauf im Frühjahr mit einem durch Ozonabbau verursachten Minimum in 25 km Höhe. In Abstimmung mit Mitgliedern des EU-Projekts UFTIR (Time series of Upper Free Troposphere observations from a European ground-based FTIR network) (Kramer, 2007) wurde die Inversion von O<sub>3</sub> auf linearer Skala vereinbart. Dies hat zur Folge, dass die Werte der Auflösungsmatrix negativ werden können. Es lassen sich vier bis fünf Höhenschichten auflösen (s. Abb. 4.14). Der Fehler im Profil (Abb. 4.15) wird in der Troposphäre durch den Fehler von ILS, Sichtlinie und Basislinie dominiert, in der Stratosphäre kommt der größte Beitrag vom Fehler im Temperaturprofil. Für den Gesamtsäulengehalt beträgt der mittlere Fehler etwa 4,5%, der Fehler für die Teilsäule unterhalb von 10 km liegt bei etwa 2% und oberhalb von 10 km bei 5%.



**Abb. 4.13:** Spektrum von O<sub>3</sub> am Beispiel einer Messung vom 03.03.2005: Dargestellt sind das gemessene und das angepasste synthetische Spektrum und das Residuum. Zur Verdeutlichung wurde das Residuum mit 10 multipliziert.



**Abb. 4.14:**  $O_3$ -Profil am Beispiel einer Messung vom 03.03.2005: Dargestellt ist das Start- und das Ergebnisprofil. Die Fehlerbalken kennzeichnen den Einfluss des Rauschens auf das angepasste Profil. Das Vertikalprofil ist nur in einem begrenzten Bereich durch die Messung bestimmt, in den übrigen Bereichen werden im Wesentlichen die Daten des Startprofils erhalten (links). Höhenauflösung von  $O_3$ , dargestellt sind einige Spalten der Auflösungsmatrix (rechts).



**Abb. 4.15:**  $O_3$ : Typische Profile von Fehlerbeiträgen für Kiruna, aufgeteilt in Gruppen verschiedener Fehlerquellen.

Spurengas	Auswertefenster [cm <sup>-1</sup> ]	Störgase	Skala	Freiheitsgrade	typ. Säulenfehler
ClONO <sub>2</sub>	1. Schritt: 779,30–780,60 2. Schritt: 780,05–780,36	1. Schritt: H <sub>2</sub> O(P), CO <sub>2</sub> (P), O <sub>3</sub> (P) 2. Schritt: statt a priori, H <sub>2</sub> O (-), CO <sub>2</sub> (-), O <sub>3</sub> (-) aus 1. Schritt	log	1–1,8	10–80%
HCl	2727,73–2727,82 2752,01–2752,05 2775,70–2775,79 2821,51–2821,62 2843,55–2843,65 2925,80–2926,00 2963,23–2963,35 3045,00–3045,10	H <sub>2</sub> O(S), O <sub>3</sub> (S), N <sub>2</sub> O(-), CH <sub>4</sub> (S), NO <sub>2</sub> (-), OCS(-)	log	2,5–3,5	2,2%
HF	4000,90–4001,05 4038,85–4039,08	H <sub>2</sub> O(S), O <sub>3</sub> (-), CH <sub>4</sub> (-)	log	2–3	2,5%
HNO <sub>3</sub>	867,00–869,59 872,80–875,20	H <sub>2</sub> O(-), CO <sub>2</sub> (-), OCS(S), C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (S), CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (-)	log	2,5–3,5	2%
O <sub>3</sub>	782,56–782,86 788,85–789,37 993,30–993,80 1000,00–1005,00	H <sub>2</sub> O(S), CO <sub>2</sub> (S), CHCl <sub>2</sub> F(S)	lin	4,5–5,5	4,5% trop.: 2% strat.: 5%

**Tab. 4.1:** Zusammenfassung der ausgewählten Auswertefenster für die ausgewerteten Spurengase. Der Buchstabe in Klammern kennzeichnet, in welcher Art das Störgas behandelt wird, dabei steht (S) für skaliert, (P) für Profilfit und (-), wenn das Gas nur entsprechend der a priori Schätzung in der Vorwärtsrechnung mitgefittet wird. Zur Definition der Freiheitsgrade s. S. 28.



# Kapitel 5

## Trendbestimmung

Einer der Hauptaspekte dieser Arbeit ist die Ableitung von Trends aus Zeitreihen unter Berücksichtigung des Jahresgangs und der Problematik von Messlücken. Aufgrund der regelmäßigen Lücken, verursacht durch die Polarnacht, und der unregelmäßigen Lücken, verursacht durch ungünstige meteorologische Bedingungen, wird eine Trendableitung erschwert. Weiter muss vorher der Jahresgang eliminiert werden, um den Trend einer Zeitreihe ableiten zu können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Verfahren zur Eliminierung des Jahresgangs mit anschließender Trendableitung miteinander verglichen, die in diesem Abschnitt vorgestellt werden.

### 5.1 Bootstrap-Methode

Lange Zeitreihen, z. B. von atmosphärischen Spurenstoffen, sind besonders wichtig angesichts der gegenwärtig diskutierten Problematik des globalen Klimawandels. Anhand dieser Zeitreihen werden neben der Entwicklung der atmosphärischen Konzentrationen auch sich verändernde Quellen und Senken untersucht. Der Verlauf wird anhand eines Trends beschrieben, zu dessen korrekter wissenschaftlicher Einschätzung jedoch zusätzlich noch der dazugehörige Unsicherheitswert mitangegeben werden muss. Eine genaue Trendbestimmung ist aufgrund von überlagernden Faktoren wie Jahresgang und weiteren Effekten keine einfache Aufgabe. Neben dem Trend und der Unsicherheit des Trends ist die Angabe der Konfidenzintervalle wünschenswert, ohne dabei zusätzliche Annahmen über die Unsicherheitsverteilung vorzunehmen. Eine Möglichkeit, den Langzeittrend zu bestimmen, wäre es, eine Gerade an die Daten anzupassen. Die Steigung der Geraden würde den Trend angeben und das zugehörige Konfidenzintervall kann unter der Annahme der Normalverteilung der Residuen angegeben werden. Nachteil dieser Methode ist, dass periodische Vorgänge wie der Jahresgang nicht berücksichtigt werden und sie statistisch nicht ganz korrekt ist, da die Verteilung der Residuen nicht der Annahme der Normalverteilung entspricht.

Aus diesen Gründen wurde in dieser Arbeit der Ansatz von Cox et al. (2002) und Gardiner (2006) angewendet, bei dem mehrere Regressionsmethoden verwendet werden. Neben dem Langzeittrend werden auch saisonale Faktoren berücksichtigt, mit denen jährliche periodische Trends im Datensatz erfasst werden sollen. Aufgrund der Tatsa-

che, dass für diesen Ansatz keine weiteren Annahmen über die Verteilung der Residuen gemacht werden, spricht man auch von einem nicht-parametrischen Ansatz.

Das Bootstrap-Verfahren wurde erstmals von Efron (1979) vorgeschlagen. In Fällen, in denen sich Größen nicht explizit berechnen lassen, sollen diese mit Hilfe von sog. Monte-Carlo-Verfahren (Wood, 1968) approximiert werden. Die Idee des Bootstrap-Verfahrens besteht darin, den unbekanntem datenerzeugenden Mechanismus aus den zur Verfügung stehenden Daten zu rekonstruieren, indem man die unbekannt zugrundeliegende Verteilung mit zugehöriger Verteilungsfunktion durch eine direkt aus den Daten geschätzte Verteilung ersetzt. Die Bootstrap-Methode beinhaltet die wiederholte Probenahme aus den Residuen, um neue Datensätze zu erzeugen, die wieder mit einem Regressionsmodell gefittet werden, um daraus neue Werte für die Modellparameter zu bestimmen. Die Zuverlässigkeit dieser Methode wurde bei der Anwendung auf Trends von Spurengasen auch von Cox et al. (2002) gezeigt.

Bei dieser Methode wird eine Modellfunktion  $F$  mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate an den Datensatz  $M_{ij}$  angefügt, so dass die Daten des Jahres  $i$  beschrieben werden durch:

$$M_{ij} = F(t_{ij}, a, b_j) \quad (5.1)$$

mit dem Zeitpunkt  $t_{ij}$ , dem Trendparameter  $a$  und der Funktion  $b_j$  zur Beschreibung des Jahresgangs zum Jahresanteil  $j$ .

Nachdem der Initialfit durchgeführt wurde, kann durch den Vergleich der Messdaten  $V_{ij}$  mit dem Initialfit  $M_{ij}$  ein Satz von Residuen berechnet werden mit:

$$R_{ij} = V_{ij} - M_{ij} \quad (5.2)$$

Als nächster Schritt wird ein neuer simulierter Datensatz  $V_{ij}^+$  erzeugt, indem zufällig ausgewählte Werte aus dem Residuen-Datensatz zum Initialfit addiert werden:

$$V_{ij}^+ = M_{ij} + R \quad (5.3)$$

Ein neuer Satz an Werten für  $a$  und  $b_j$  kann nun mit Hilfe des Initialfits berechnet werden.

Dieses Verfahren wird dann sehr oft durchlaufen (hier:  $N=5000$ ), dabei entsteht eine  $1 \times N$ -Matrix  $A$ , welche die  $N$  Werte für den Trendparameter enthält und eine  $n \times N$ -Matrix, deren  $n$  Parameter zur Beschreibung des Jahresgangs benötigt werden. Jede Reihe der Matrix beinhaltet eine Stichprobe der Verteilung des entsprechenden Parameters und bietet somit eine diskrete Näherung der Verteilung. Da die Elemente der Matrix  $A$  ein Muster der Trendverteilung bilden, erhält man anhand der 2,5 und 97,5 Perzentile dieser Verteilung das dem Trendwert entsprechende 95% Konfidenz-Intervall. Somit kann auf diesem Wege die Unsicherheit jedes Modellparameters bestimmt werden, ohne Annahmen über die statistische Verteilung der Residuen zu treffen.

Die gesuchte Funktion des Jahresgangs  $b_j$  wird durch das Fitten einer Fourierreihe bestimmt:

$$b_j = c_1 \cdot \cos(2\pi j) + c_2 \cdot \sin(2\pi j) + c_3 \cdot \cos(4\pi j) + \dots + c_n \cdot \sin(n\pi j) \quad (5.4)$$

mit den gefitteten Koeffizienten jedes Elements der Fourierreihe  $c_1$  bis  $c_n$ , wobei die Fourierreihe der Ordnung  $n/2$  ist. Diese Funktion erfasst den Jahresgang und reduziert

gleichzeitig den Einfluss von Messlücken, welche in den in dieser Arbeit gezeigten Daten zum einen durch Wolken als auch durch fehlendes Sonnenlicht in der Polarnacht verursacht werden. Im Rahmen der Arbeiten von Cox et al. (2002) und Gardiner (2006) wurden mehrere Berechnungen für verschiedene Ordnungen der Fourierreihe durchgeführt. Ein Vergleich ergab, dass mit 6 Faktoren (3. Ordnung) das beste Ergebnis des Jahresgang-Fits erreicht wurde. Ebenso führten beide den in Efron und Tibshirani (1993) beschriebenen Test durch, mit dem sichergestellt wurde, dass durch die Verwendung der Bootstrap-Methode kein systematischer Fehler eingeführt wird und somit keine Korrektur desselben nötig ist.

## 5.2 Weitere Methoden der Trendbestimmung

Allen folgenden Methoden ist gemeinsam, dass nach der Eliminierung des Jahresgangs ein linearer Trend angepasst wird.

### Sommermonate

Eine Möglichkeit, zur Reduktion der jahreszeitlichen Schwankungen, ist, die Monate mit den stärksten jahreszeitlichen Variationen zu vernachlässigen. Im Fall der Station in Kiruna müssen also die Monate eliminiert werden, in denen es durch die unterschiedlich ausgeprägten Winter zu deutlichen Änderungen im Jahresgang kommt. Hierbei wurde einheitlich für alle Spezies die gleiche Auswahl getroffen. Die Monate November bis Mai wurden als 'Wintermonate' bei diesem Verfahren vernachlässigt. Die verbleibenden Monate Juni bis Oktober werden im Folgenden als 'Sommermonate' bezeichnet. Diese Methode hat den Nachteil, dass sich die Zahl der Datenpunkte weiter reduziert und somit abweichende Werte mehr Gewicht erhalten. Ein reduzierter Restjahresgang ist zwar in den verbleibenden Monaten immer noch enthalten, jedoch ist die Variabilität deutlich geringer als im vollständigen Datensatz.

### Desaisonalisierung

Das Verfahren der Desaisonalisierung wird häufig zur Trendberechnung verwendet. Die genaue Vorgehensweise ist hierbei nicht festgelegt. In dieser Arbeit wurde die Desaisonalisierung so durchgeführt, dass zunächst der mittlere relative Jahresgang berechnet wurde. Hierfür wurde jeder Monat der gesamten Zeitreihe durch den jeweiligen Jahresmittelwert geteilt. Die so erhaltenen relativen Jahresgänge wurden gemittelt. Die komplette Zeitreihe wird dann durch den mittleren relativen Jahresgang geteilt. Man erhält so eine Zeitreihe, die nur noch die Schwankungen erhält, welche über den mittleren Jahresgang hinausgehen. Ein großer Vorteil im Gegensatz zur Methode der Sommermonate ist, dass alle Monate in die Trendberechnung mit eingehen. Die Analyse einzelner Ereignisse innerhalb der Zeitreihe wird erleichtert, da diese nun deutlicher sichtbar werden. Im Vergleich zur vorherigen Methode verbleiben Extrema durch den Einfluss des Wirbels in den Wintermonaten dennoch in der Zeitreihe.

## Jahresmittel

Das einfachste und schnellste Verfahren ist das der Jahresmittel. Hierbei werden alle Monatsmittelwerte zu Jahresmitteln zusammengefasst. Eine Eliminierung des Jahresgangs wird somit umgangen, da alle Jahre gleich behandelt werden. Probleme gibt es hier aufgrund unregelmäßiger Messungen und zusätzlich, wenn die betrachtete Zeitreihe z. B. nicht nach einem vollen Jahr endet. Der dann berechnete Mittelwert würde bei Spezies mit starken saisonalen Schwankungen von den anderen Mittelwerten abweichen und somit das Trendergebnis verfälschen. Um dieses Problem zu umgehen, wurde in diesem Fall der berechnete Mittelwert mit dem Faktor des fehlenden Restjahresgangs korrigiert.

## 5.3 Datensätze zum Vergleich

### 5.3.1 Jungfrauoch

Zum Vergleich der Trendergebnisse ermittelt aus den Kiruna-Zeitreihen wurde noch ein weiterer Datensatz einer bodengebundenen Messstation hinzugezogen. Hierfür wurde die FTIR-Station auf dem Jungfrauoch (3580 m ü. NN, 46,5° N, 8° O) ausgewählt. Diese Station wird von der Universität Lüttich betrieben und bietet eine der längsten Zeitreihen und wurde deshalb bereits häufiger zu Trendbestimmungen in zahlreichen Veröffentlichungen herangezogen (z. B. Rinsland et al., 2003a, 1996, 1991b; Mahieu et al., 1997; Zander et al., 1987a). Auch Rinsland et al. (2003a) zeigten Trendvergleiche von Jungfrauoch-Zeitreihen und weitere bodengebundene FTIR-Stationen, unter anderem auch die in Mikuteit (2003) gezeigten Zeitreihen der Spurengase ClONO<sub>2</sub> und HCl der Station in Kiruna. Die Zeitreihen dort hatten unterschiedliche Anfangspunkte und endeten alle bereits im Jahr 2002. Aufgrund der Lage in den mittleren Breiten sind die jahreszeitlichen Variabilitäten der Station auf dem Jungfrauoch deutlich geringer als für Stationen in höheren Breiten. Die Zeitreihe der Jungfrauoch-Station beginnt bereits 1983, jedoch wurde für die im folgenden Kapitel gezeigten Vergleiche lediglich der Zeitraum ab dem Jahr 1996 verwendet, um einerseits dem Zeitraum der Station in Kiruna zu entsprechen und andererseits hat diese Aufteilung den Vorteil, dass sich um diesem Zeitpunkt vor allem bei den Chlorgasen eine Trendwende bemerkbar machte (Rinsland et al., 2003a) und somit ein abgeleiteter linearer Trend nicht durch den Wendepunkt beeinflusst wird.

### 5.3.2 KASIMA

Da die solaren Absorptionsmessungen mit dem FTIR nur mit direkter Sonnenstrahlung durchgeführt werden können, gibt es aufgrund schlechten Wetters und im Fall der Station in Kiruna durch die Polarnacht mehr oder weniger regelmäßige Messlücken. Um den Effekt der fehlenden Tage auf den Trend zu untersuchen, ist es deshalb sinnvoll einen Vergleich mit Modelldaten durchzuführen. Gleichzeitig bietet der Vergleich mit Modelldaten die Möglichkeit, das gefundene Trendergebnis zu bestätigen und zu diskutieren. Für diese Arbeit wurden aus diesen Gründen zusätzlich KASIMA-Daten

hinzugezogen. KASIMA (Karlsruher Simulationsmodell der Mittleren Atmosphäre) ist eine Modellumgebung für die globale Simulation atmosphärischer Spurenstoffe in der mittleren Atmosphäre (ca. 7-100 km). Bis zu einer Höhe von 10 hPa gehen die Analysen des ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecast) sowohl zeitlich als auch räumlich interpoliert in das Modell ein. In dem Höhenbereich oberhalb von 10 hPa wird ein prognostisches Modell verwendet (Kouker, 1995). Ergebnisse aus Modellrechnungen von KASIMA wurden bereits häufiger zu Vergleichen mit bodengebundenen FTIR-Messungen herangezogen (z. B. Kramer, 2007; Blumenstock et al., 2006a; Schneider, 2002; Hase, 2000).

Bei diesen Vergleichen ist zu beachten, dass die untere Grenze der Gesamtsäule in Kiruna bei einer Höhe von ca. 400 m liegt, KASIMA jedoch Teilsäulengehalte erst ab einer Höhe von ca. 7 km berechnet. Da in dieser Arbeit außer O<sub>3</sub> im Wesentlichen stratosphärische Spezies behandelt werden, ist die sich dadurch ergebende Differenz zum Gesamtsäulengehalt vernachlässigbar. Für O<sub>3</sub> werden für die FTIR-Kiruna-Daten zusätzlich Teilsäulenvergleiche durchgeführt, anhand derer der Einfluss der fehlenden Schicht abgeschätzt werden kann.



# Kapitel 6

## Vergleiche mit MIPAS-Satelliten-Daten

In den vorhergehenden Abschnitten wurde der Weg von der Messung bis zum berechneten Profil und die verschiedenen Methoden der Trendbestimmung vorgestellt. Aufgrund der regelmäßigen und stationären Messungen, werden FTIR-Daten häufig für Vergleiche mit Satellitendaten (z. B. ACE (Mahieu et al., 2005), ILAS (Griesfeller et al., 2006) und SCIAMACHY (Blumenstock et al., 2004a)) verwendet. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten wurden kürzlich mit Satellitendaten des Instruments MIPAS (Michelson Interferometer für Passive Atmosphärische Sondierung) (Fischer et al., 2007) an Bord des Umwelt-Satelliten ENVISAT verglichen. Die Vergleiche wurden für die Spezies  $\text{NO}_2$  (Wetzel et al., 2007),  $\text{ClONO}_2$  (Höpfner et al., 2007),  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  (Payan et al., 2007),  $\text{HNO}_3$  (Wang et al., 2007) und  $\text{O}_3$  (Cortesi et al., 2007) durchgeführt. Im Folgenden werden exemplarisch die Ergebnisse der Vergleiche von  $\text{O}_3$  und  $\text{HNO}_3$  vorgestellt.

### 6.1 Beschreibung von MIPAS-ENVISAT

Der Umwelt-Satellit ENVISAT wurde am 1. März 2002 auf eine sonnensynchrone polare Umlaufbahn in 800 km Höhe geschickt, mit dem Ziel, globale Veränderungen der Umwelt zu erfassen. Eines von drei Instrumenten an Bord, welche den Zweck der Messung atmosphärischer Spurengase haben, ist das Michelson Interferometer für Passive Atmosphärische Sondierung (MIPAS) (Fischer et al., 2000, 2007). Es handelt sich bei diesem Gerät um eine Weiterentwicklung bodengebundener (Adrian et al., 1991, 1993), ballon- (Fischer und Oelhaf, 1996) und flugzeuggetragener (Blom et al., 1999) Versionen. Im Unterschied zu den anderen beiden Instrumenten (SCIAMACHY und GOMOS), welche ebenfalls der Messung atmosphärischer Spurengase dienen, ist MIPAS in der Lage, sowohl bei Tag als auch bei Nacht Messungen durchzuführen. Dies bringt den großen Vorteil, die wichtigen, sich während der Polarnacht abspielenden, ozonzerstörenden Prozesse in der Stratosphäre zu erfassen. MIPAS ist ein FTIR-Spektrometer, welches hochaufgelöste Emissionsspektren in der mittleren und oberen Atmosphäre in Horizontsondierung misst. Dabei blickt das Instrument tangential zur Erdoberfläche durch die Atmosphäre in den Weltraum. Hiervon profitiert die Auswertung von Ga-

sen mit niedrigen Konzentrationen, da durch den langen Weg des Sehstrahls innerhalb der Atmosphäre auch für diese eine gute Empfindlichkeit der Messung erreicht wird. Die Messungen erfolgen im mittleren Infrarotbereich (685 bis 2410  $\text{cm}^{-1}$ ) mit einer maximalen spektralen Auflösung von 0,035  $\text{cm}^{-1}$ . Aus den Tag- und Nachtmessungen werden Profile von etwa 25 Spezies bestimmt. Die vertikale Auflösung beträgt in einem Höhenbereich zwischen 8 und 70 km Höhe etwa 3 km, die horizontale Auflösung liegt etwa bei 500 km. Jeden Tag werden etwa 14 Orbits mit je 73 Scans pro Orbit erfasst. Die globale Abdeckung reicht dabei von Pol zu Pol, mit einem Abstand von 5° geographischer Breite und 12,5° geographischer Länge.

Im Rahmen eines großen Validierungsvorhabens wurden MIPAS-Profilen und Säulengehalte aus Daten der ESA (European Space Agency), Version v4.61, aus dem Zeitraum Juli 2002 bis März 2004 mit den Messungen zahlreicher Instrumente (z. B. Satelliten, Ballone, Sonden, Lidar, Mikrowellen-Geräte, bodengebundene FTIR-Spektrometer) verglichen. Die regelmäßigen und stationären Messungen vieler Spezies mit hoher Genauigkeit und der daraus folgenden guten Messstatistik sind einer der großen Vorteile bodengebundener FTIR-Spektrometer bei der Validierung von Satelliten-Experimenten. Die Daten des FTIR in Kiruna wurden bereits für die Validierung anderer Satellitenexperimente (z. B. Griesfeller, 2004; Griesfeller et al., 2006; Mahieu et al., 2005) verwendet und auch mit anderen Datenprodukten des MIPAS-ENVISAT, welche nicht von der ESA erzeugt wurden, wie z. B. die ClONO<sub>2</sub>-Daten des IMK-Prozessors (Höpfner et al., 2007), verglichen. Bei der im Folgenden vorgestellten Validierung wurden Vertikalprofile und Säulengehalte von O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O und NO<sub>2</sub> des FTIR in Kiruna mit denen des MIPAS-ENVISAT verglichen. Um gleichzeitig Differenzen durch räumliche und zeitliche Unterschiede zwischen den Messungen klein zu halten und dabei die Zahl der Koinzidenzen nicht zu gering werden zu lassen, wurde ein Kriterium von 300 km räumlicher und 3 h (für NO<sub>2</sub> 1 h) zeitlicher Distanz in einer Höhe von 21 km festgelegt. Um Unterschiede durch Messungen am Wirbelrand zu eliminieren, wurde zusätzlich ein PV-Kriterium (PV = potentielle Vorticity, s. Kap. 2.2) eingeführt, mit dem die Koinzidenzen ausgeschlossen wurden, bei denen der PV-Wert am Ort des Satelliten-Profils sich um mehr als 15% von dem des FTIR-Messortes unterschied.

Bei der Validierung wurde jedes MIPAS-Profil mit dem Mittel aus allen FTIR-Profilen verglichen, welche unter Erfüllung der Koinzidenzkriterien an dem entsprechenden Tag gemessen wurden. Aufgrund der höheren vertikalen Auflösung der MIPAS-Profilen wurden diese an die geringere Auflösung der FTIR-Profilen angepasst durch:

$$x_s = x_a + K(x_m - x_a), \quad (6.1)$$

$x_s$  ist das geglättete MIPAS-Profil,  $x_m$  ist das gemessene MIPAS-Profil,  $x_a$  ist das a priori Profil des FTIR und  $K$  ist die Averaging Kernel Matrix des FTIR. In früheren Vergleichen mit FTIR-Messungen wurde ein Höhenzuordnungsfehler in den ESA-Daten von 1,5 km deutlich sichtbar (z. B. Blumenstock et al., 2004b). Aufgrund dieses Fehlers wurde diese Validierung anhand der Druckskala durchgeführt.

Zusätzlich zu den Profilvergleichen wurden auch Teilsäulenvergleiche durchgeführt, wobei die Untergrenze der Teilsäule durch die höchste Untergrenze der zu vergleichenden Profile definiert ist und die Obergrenze auf 40 km festgelegt wurde, da dies der Bereich der höchsten Sensitivität von FTIR ist. Die Vergleiche wurden sowohl für die geglätteten als auch für die ungeglätteten MIPAS-Teilsäulen durchgeführt.

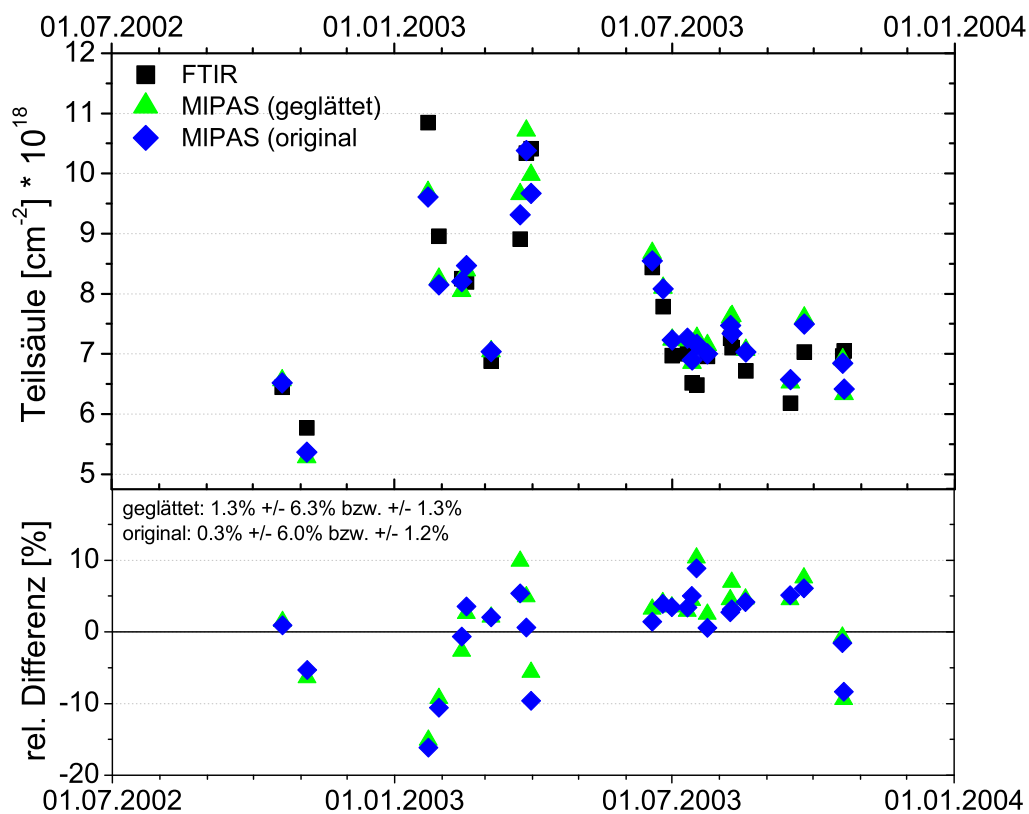


Der MIPAS-Rauschfehler entspricht der Kovarianzmatrix, welche mit den MIPAS Level-2 Produkten geliefert wird. Die systematischen MIPAS Fehler stammen aus der Oxford-Datenbank ([www.atm.ox.ac.uk/group/mipas/err](http://www.atm.ox.ac.uk/group/mipas/err)), die Unterteilung in rein systematische Anteile und Fehler mit variablen Anteilen erfolgte gemäß der dortigen Anleitung mit der Ausnahme, dass der pT-Fehler zu den variablen Anteilen hinzugefügt wurde. Der in den Vergleichen angegebene Random-Fehler beinhaltet somit den Random-FTIR-Fehler, den Rauschfehler und den systematischen Fehler mit variablen Anteilen von MIPAS. Der dominierende FTIR-Fehler ist der durch Spektroskopie verursachte Fehler. Der spektroskopische Fehler aufgrund der Linienintensität hebt sich beim Vergleich dieser zwei Instrumente auf, da beide die spektroskopischen Daten der HITRAN 2004 Datenbank verwenden (Rothman et al., 2005). Der spektroskopische Fehleranteil, welcher durch die Druckverbreiterung verursacht wird, war zum Zeitpunkt der Untersuchungen noch nicht in der Fehlerabschätzung implementiert und konnte noch nicht angegeben werden. Somit entspricht der angegebene systematische Fehler dem Anteil des MIPAS-Instruments.

Aufgrund der Themenstellung dieser Arbeit werden in den folgenden Abschnitten lediglich die Ergebnisse des Vergleichs mit den FTIR-Daten der Station Kiruna für die Spezies O<sub>3</sub> und HNO<sub>3</sub> gezeigt. Teile der Ergebnisse des Vergleichs von CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O wurden bereits von Payan et al. (2006) und Blumenstock et al. (2006b) präsentiert. Für NO<sub>2</sub> wurden lediglich Säulengehalte verglichen, welche bereits mit den NO<sub>2</sub>-Validierungsergebnissen anderer Gruppen zusammen veröffentlicht wurden (Wetzel et al., 2007; Oelhaf und Wetzel, 2006). Auch die Ergebnisse der ClONO<sub>2</sub>-Validierung wurden bereits von Höpfner et al. (2007) veröffentlicht. Die kompletten Vergleiche für alle Spezies werden im Rahmen eines Sonderbandes bei ACP (Atmospheric Chemistry and Physics) erscheinen.

## 6.2 O<sub>3</sub>

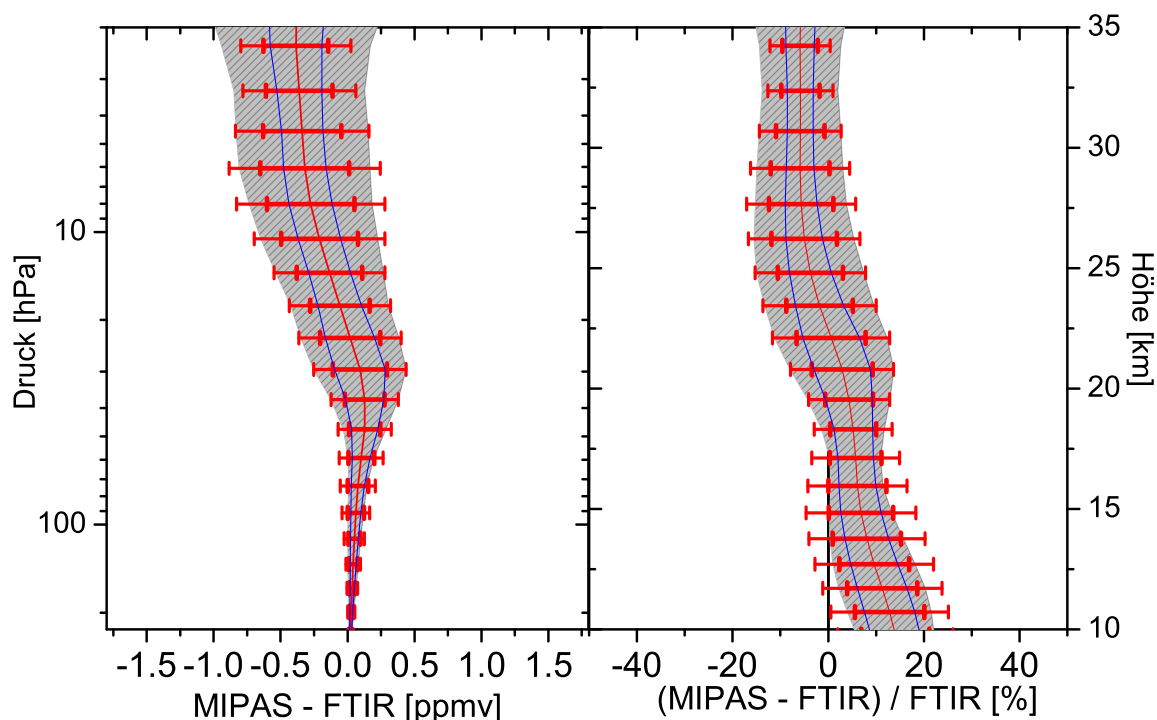
Für O<sub>3</sub> wurden 26 Koinzidenzen im Zeitraum Juli 2002 bis März 2004 gefunden, welche die vereinbarten Kriterien erfüllten (300 km, 3 h, max. 15% PV-Differenz). Die meisten Messtage liegen im Frühjahr und Herbst 2003. In Abb. 6.1 sind im oberen Teil der Abbildung die koinzidenten Teilsäulengehalte von FTIR für den Höhenbereich 12,7 km–40 km dargestellt. Zusätzlich wurden die Teilsäulen aus dem entsprechenden original MIPAS-Profil und dem geglätteten MIPAS-Profil bestimmt. Im unteren Teil der Abbildung ist die relative Differenz (MIPAS-FTIR)/mittel(FTIR) dargestellt, sowohl für den Vergleich mit den Teilsäulen aus dem Original-Profil als auch den Teilsäulen aus dem geglätteten Profil. Der kombinierte relative variable Fehler von FTIR und MIPAS liegt bei 6%. Zwei Koinzidenzen wurden für die Teilsäulenberechnung nicht berücksichtigt, da das unterste Niveau des MIPAS-Profiles über der Teilsäulen-Untergrenze lag. Der Vergleich des Säulengehalts erfolgt somit für 24 Koinzidenzen. Die mittlere Abweichung zwischen den Teilsäulen aus dem geglätteten MIPAS-Profil und FTIR liegt bei 1,3% mit einer Streuung von 6,3%. Die 3- $\sigma$  Standardabweichung des Mittelwerts beträgt 3,9%. Für den Vergleich der Teilsäulen aus dem Original-MIPAS-Profil mit FTIR ergibt sich eine mittlere relative Differenz von 0,3% mit einer Streuung von 6%. Hier beträgt die 3- $\sigma$  Standardabweichung des Mittelwerts 3,6%. Die Übereinstimmung



**Abb. 6.1:**  $O_3$ -Teilsäulenvergleich von FTIR und MIPAS-ENVISAT für Kiruna. Oben: FTIR (schwarz) und MIPAS (blau: Original-Profil, grün: geglättetes Profil) Teilsäulen (168-2hPa). Unten: Relative Differenz zwischen MIPAS und FTIR (blau: MIPAS (original), grün: MIPAS (geglättet)). Die Zahlenwerte repräsentieren die mittlere Differenz, die Streuung der Einzelwerte und die Streuung des Mittelwertes.

der Teilsäulen zwischen MIPAS und FTIR ist somit sehr gut, die erhaltene Standardabweichung des Mittelwerts liegt im Bereich des kombinierten Fehlers.

Abb. 6.2 zeigt die Ergebnisse des Profilvergleichs, links ist das Ergebnis in absoluten Werten und rechts sind die Differenzen relativ zum mittleren FTIR-Profil dargestellt. Die rote vertikale Linie repräsentiert die mittlere Differenz zwischen MIPAS und FTIR (links) bzw. rechts wurde die absolute Differenz zunächst durch das mittlere FTIR-Profil geteilt, bevor über alle Differenzen gemittelt wurde. Der dünnere lange Fehlerbalken repräsentiert die Standardabweichung der Einzelvergleiche und der dicke Fehlerbalken zeigt die  $3\text{-}\sigma$  Standardabweichung der mittleren Differenz. Die graue Schattierung ist der kombinierte Fehler von MIPAS und FTIR, welcher neben dem Rauschfehler auch die systematischen Fehler mit variablen Anteilen enthält. In blau wurde der rein systematische MIPAS-Fehler eingezeichnet. In allen Höhenbereichen ist die systematische Abweichung kleiner als 10% und verglichen mit der  $3\text{-}\sigma$  Standardabweichung des Mittelwerts statistisch nicht signifikant. Die Standardabweichung der Einzelmessungen liegt im Bereich des kombinierten variablen Fehlers bis auf den Bereich in der unteren Stratosphäre. In diesem Bereich ist die Standardabweichung größer, jedoch ist das auch gleichzeitig der Bereich, in dem die Variabilität von  $O_3$  größer ist. Cortesi et al. (2007) zeigen, dass die Abweichungen der  $O_3$ -Profile in der unteren

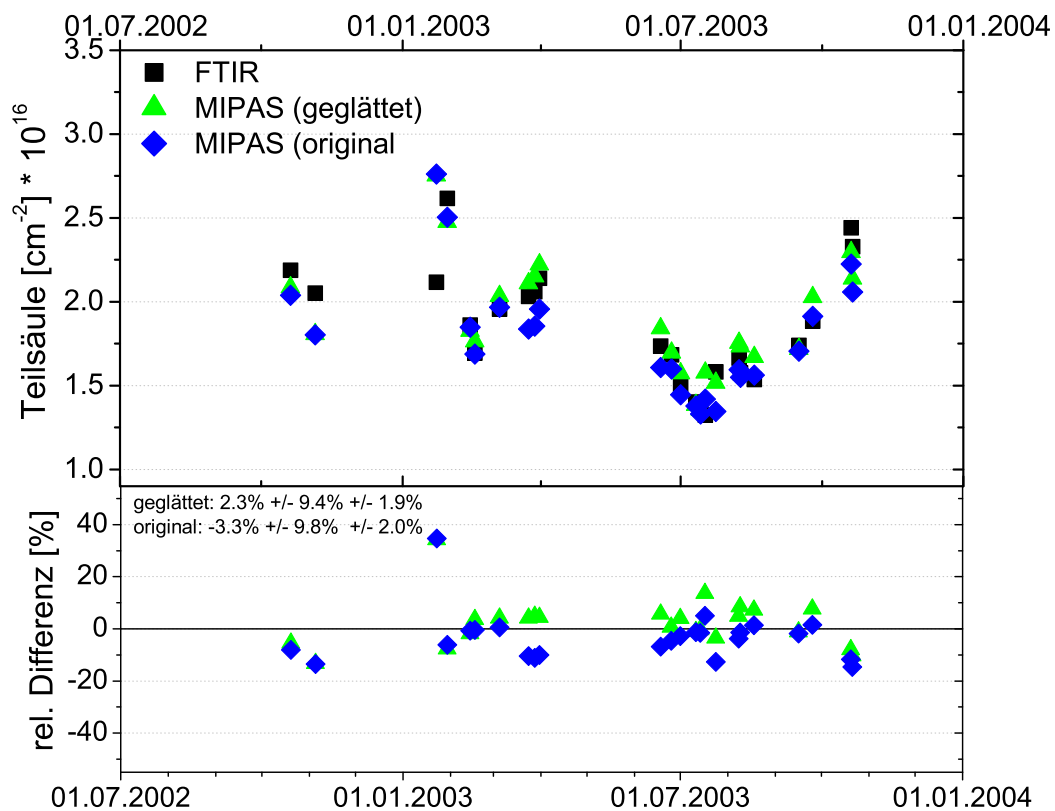


**Abb. 6.2:** O<sub>3</sub>-Profilvergleich von FTIR und MIPAS-ENVISAT für Kiruna. Statistische Mittel und Standardabweichungen (rot, dünn: Streuung der Einzelwerte; rot, dick: Standardabweichung des Mittelwerts ( $3\sigma$ )). Links: absolute Differenzen. Rechts: Mittel von  $(\text{MIPAS}-\text{FTIR})/\text{Mittel}(\text{FTIR})$ . Schraffierte Flächen sind die kombinierten variablen Fehler, blau: systematischer MIPAS-Fehler.

Stratosphäre auch in anderen Vergleichen erkennbar ist und zeigt, dass zumindest ein Teil der Differenzen durch die höhere Variabilität der Luftmassen erklärt werden kann. Ein weiterer Punkt ist, dass im Bereich der unteren Stratosphäre und oberen Troposphäre die verwendeten Fehlerwerte der Oxford-Datenbank den tatsächlichen Fehler unterschätzen, so z. B. den pT-Fehler, welcher als genäherter systematischer Fehler mit variablen Anteilen zu den variablen Fehlern gerechnet wurde. Eine Zusammenfassung aller Vergleiche und weitere Details der O<sub>3</sub>-Validierung findet man bei Cortesi et al. (2007).

## 6.3 HNO<sub>3</sub>

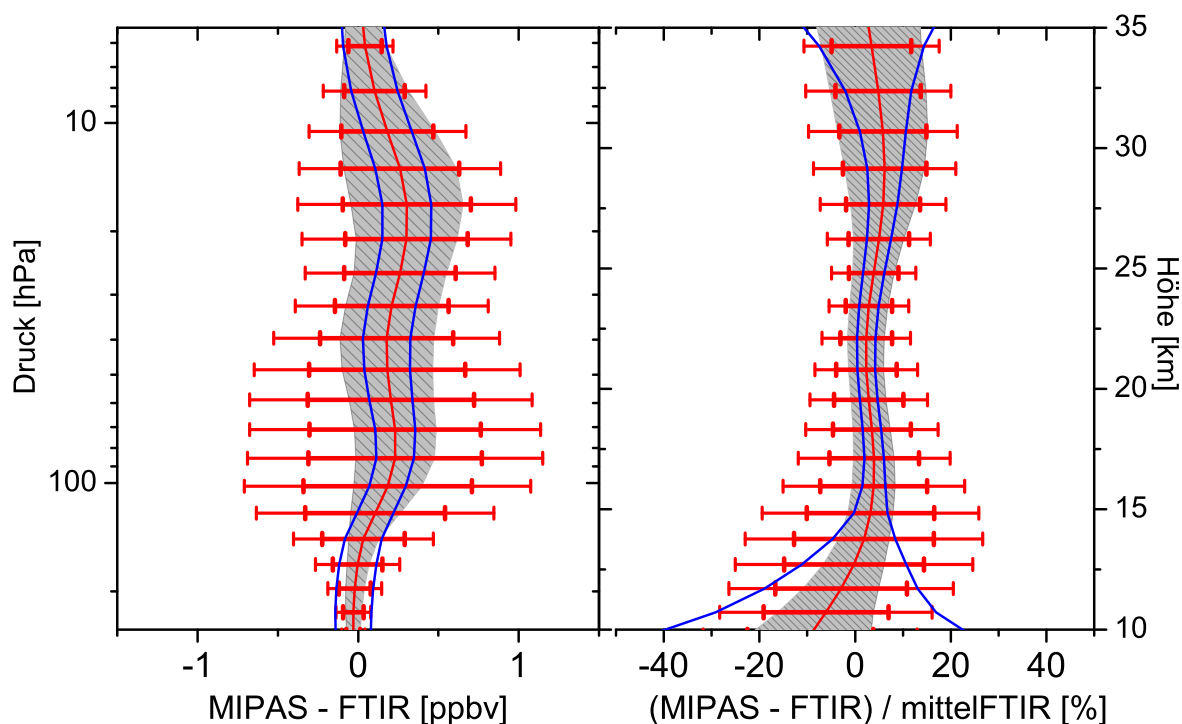
Für die Validierung von HNO<sub>3</sub> wurden die gleichen Koinzidenzkriterien wie für O<sub>3</sub> angewendet. Auch hier gab es 26 Koinzidenzen, welche diese Kriterien erfüllten. Einen ähnlichen Vergleich führten Vigouroux et al. (2007) durch, wobei hier einer der Hauptaspekte die Verwendung von Datenassimilations-Systemen, in diesem Fall BASCOE, bei der Validierung war. Weiter war das räumliche Koinzidenzkriterium dort mit 1000 km bzw. 400 km für alle Höhenstufen größer und die spektroskopischen Daten von MIPAS und FTIR waren nicht identisch. Die spektroskopische Datenbank mipas\_pf3.1 (Flaud



**Abb. 6.3:**  $\text{HNO}_3$ -Teilsäulenvergleich von FTIR und MIPAS-ENVISAT für Kiruna. Oben: FTIR (schwarz) und MIPAS (blau: Original-Profil, grün: geglättetes Profil) Teilsäulen (168-2hPa). Unten: Relative Differenz zwischen MIPAS und FTIR (blau: MIPAS (original), grün: MIPAS (geglättet)). Die Zahlenwerte repräsentieren die mittlere Differenz, die Streuung der Einzelwerte und die Streuung des Mittelwertes.

et al., 1996), welche für die Berechnung der MIPAS-Daten (v4.61) verwendet wurde, weist einen Unterschied durch einen Skalierungsfaktor der Linienstärke für  $\text{HNO}_3$  im Vergleich zu der für die FTIR-Auswertung verwendeten Datenbank HITRAN 2000 (Rothman et al., 2003) auf. Die von uns verwendete Version liefert 13,7% weniger  $\text{HNO}_3$  als die ESA-Spektroskopie. Bei Vigouroux et al. (2007) und auch in früheren Vergleichen (Oelhaf et al., 2004; Blumenstock et al., 2004a) wurde eine Differenz von ca. 14% zwischen MIPAS und FTIR ermittelt, welche somit dem Unterschied durch den Skalierungsfaktor entspricht. Für den hier durchgeführten Vergleich wurden aus diesem Grund die spektroskopischen Daten angeglichen.

In oberen Teil von Abb. 6.3 sind die Teilsäulen von FTIR, die MIPAS-Teilsäulen aus dem Original-Profil und die geglätteten Teilsäulen dargestellt. Im unteren Teil ist die absolute Differenz zwischen MIPAS und FTIR relativ zum mittleren FTIR-Säulengehalt dargestellt. Wie schon bei  $\text{O}_3$  wurde auch hier der Höhenbereich zwischen 12 und 40 km für die Teilsäulenberechnung verwendet. Der kombinierte Säulenfehler für MIPAS und FTIR beträgt für  $\text{HNO}_3$  ca. 3%. Für den Vergleich des Säulengehalts wurden wie für  $\text{O}_3$  2 Profile nicht berücksichtigt, da das unterste Niveau in den MIPAS-Daten über der Teilsäulenuntergrenze lag, somit wurden auch hier nur 24 Koinzidenzen



**Abb. 6.4:** HNO<sub>3</sub>-Profilvergleich von FTIR und MIPAS-ENVISAT für Kiruna. Statistische Mittel und Standardabweichungen (rot, dünn: Streuung der Einzelwerte; rot, dick: Standardabweichung des Mittelwerts ( $3\sigma$ )). Links: absolute Differenzen. Rechts: relative Differenzen. Schraffierte Flächen sind die kombinierten variablen Fehler, blau: systematischer MIPAS-Fehler.

verglichen. Im Mittel beträgt die Differenz zwischen den Teilsäulen aus den geglätteten Profilen und FTIR 2,3% mit einer Streuung von 9,4%. Die  $3\sigma$ -Standardabweichung des Mittelwerts liegt bei 5,7%. Für die Säulengehalte aus den Original-Profilen ergibt sich eine Differenz von -3,3% bei einer Streuung von 9,8%. Die  $3\sigma$ -Standardabweichung des Mittels liegt hier bei 6%. Wird zusätzlich noch der systematische MIPAS-Fehler von ca. 2% berücksichtigt, so zeigt der Vergleich keine statistisch signifikante systematische Abweichung. Die im Vergleich zum kombinierten variablen Fehler deutlich größere Streuung der Einzelmessungen können weitestgehend durch den Fehler durch räumliche und zeitliche Koinzidenzdifferenzen und dem horizontalen Glättungsfehler erklärt werden, welche in der Fehlerbetrachtung nicht berücksichtigt wurden. Beide Fehleranteile werden größer bei hoher räumlicher Variabilität der zu untersuchenden Spezies (s. a. von Clarmann, 2006; Cortesi et al., 2007).

Das Ergebnis der Profilvergleiche ist in Abb. 6.4 zusammengefasst. Links ist die gemittelte absolute Differenz zwischen MIPAS und FTIR und rechts ist die relative Differenz dargestellt. Hierfür wurden die absoluten Differenzen vor der Mittelung durch das mittlere FTIR-Profil geteilt. Als Fehlerbalken wurde die Streuung der Einzelmessungen (rot, dünn) und die  $3\sigma$ -Standardabweichung des Mittelwerts (rot, dick) eingezeichnet. Die graue Schattierung repräsentiert den kombinierten variablen Fehler, welcher wie bei O<sub>3</sub> den variablen FTIR- und MIPAS-Fehler und zusätzlich den systematischen Fehler

mit variablem Anteil für MIPAS (pT-Fehler) beinhaltet. Die blauen Linien stellen den systematischen MIPAS-Fehler dar. Wie schon aus dem Vergleich der Teilsäulen ersichtlich, ist auch hier keine statistisch signifikante systematische Abweichung erkennbar. In weiten Bereichen ist die Standardabweichung der Einzeldifferenzen größer als der kombinierte variable Fehler, was wie bei den Teilsäulen vermutlich damit begründet werden kann, dass Fehler durch räumliche und zeitliche Differenzen und der horizontale Glättungsfehler nicht in der Fehlerrechnung berücksichtigt sind. Die vollständigen HNO<sub>3</sub>-Vergleiche aller Instrumente und weitere Details wurden von Wang et al. (2007) veröffentlicht.

Somit zeigt sich anhand des Vergleichs der FTIR-Daten mit denen von MIPAS-ENVISAT eine gute Übereinstimmung von Profilen und Säulengehalten für HNO<sub>3</sub> und O<sub>3</sub>. Aufgrund der geringen Höhenauflösung wurden für ClONO<sub>2</sub> lediglich Gesamtsäulengehalte verglichen und auch diese zeigten keine signifikanten Abweichungen. Gestützt werden die Ergebnisse der Vergleiche durch die zahlreichen weiteren Instrumente mit verschiedenen Messmethoden, welche ebenfalls an der Validierung beteiligt waren. Die FTIR-Daten werden nicht nur für die Validierung von MIPAS-ENVISAT sondern auch für weitere Satelliten-Instrumente (ACE, GOMOS, ILAS, MOPITT,...) verwendet. Jeder weitere Vergleich trägt somit durch weitere Validierungs-Partner gleichzeitig dazu bei, die Qualität der FTIR-Daten zu überprüfen. Weiter konnte die Qualität der FTIR-Daten auch bereits durch Vergleiche mit anderen Messungen und Modellen, wie z. B. für HNO<sub>3</sub> von Farahani et al. (2007) gezeigt werden. Auch in Zukunft wird es weitere Validierungen und Vergleiche (z. B. ACE, OCO,...) geben, so dass die FTIR-Daten somit auch zukünftig einer ständigen externen Qualitätskontrolle unterliegen.

# Kapitel 7

## Diskussion der Ergebnisse

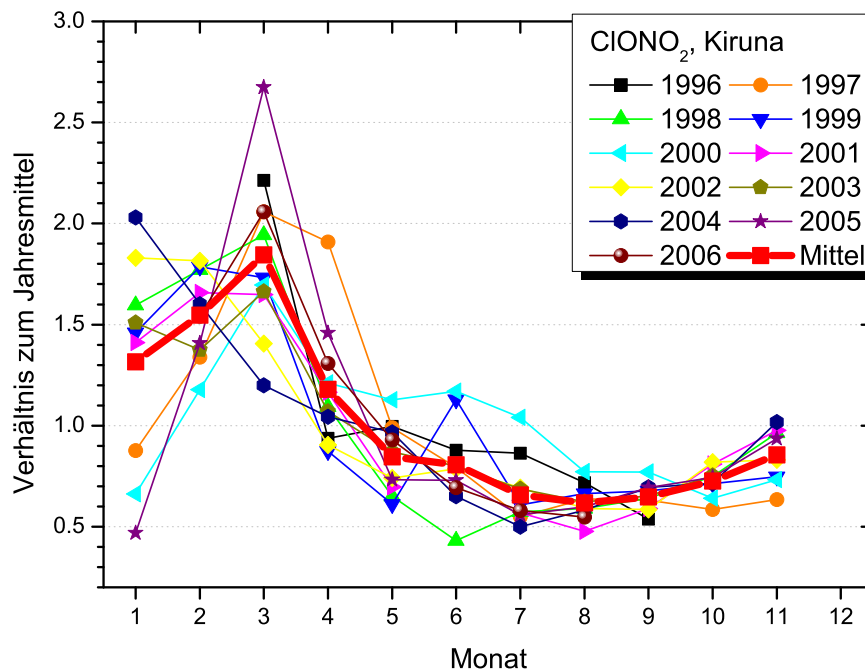
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten Zeitreihen der Station in Kiruna (März 1996 – August 2006) speziesweise präsentiert. Zunächst wird der Jahresgang analysiert, bevor eine Trendableitung mit den in Kapitel 5 beschriebenen Verfahren durchgeführt wird. Eine Übersicht über die unterschiedlichen Bedingungen während der arktischen Winter zwischen 1996 und 2006 wird im Anhang anhand der stratosphärischen Minimal-Temperaturen gezeigt (Abb. A.1.1). Die gefundenen Ergebnisse werden mit den KASIMA-Modelldaten verglichen. Anschließend folgt für jede Spezies der Vergleich mit den Trendergebnissen aus den mittleren Breiten, hier am Beispiel der Station Jungfraujoch. Auch für diese wird ein Vergleich mit Modelldaten durchgeführt. Alle angegebenen Trendwerte gelten pro Jahr und wurden zur Ermittlung der prozentualen Steigung ins Verhältnis zu dem Wert der Trendgeraden zu Beginn des Jahres 1996 gesetzt.

### 7.1 ClONO<sub>2</sub>

#### Kiruna: FTIR-Daten

ClONO<sub>2</sub> ist aufgrund seiner Eigenschaft als Reservoirgas für Chlor ein wichtiger Bestandteil der Atmosphäre, dessen Verlauf bereits seit Bekanntwerden seiner Funktion intensiv beobachtet wird. Die anthropogenen Emissionen der Vorläufersubstanzen wurden durch politische Abkommen reduziert. Ab Mitte der 90-er Jahre bestätigte eine Trendumkehr in den Chlor-Reservoirgasen die Effektivität dieser Abkommen.

In Abb. 7.1 ist der Jahresgang von ClONO<sub>2</sub> über Kiruna relativ zum jeweiligen Jahresmittel dargestellt. Die Monatsmittelwerte eines Jahres wurden durch den jeweiligen Jahresmittelwert dividiert, um etwaige Trends im Verlauf der gesamten Zeitreihe für die Berechnung des mittleren Jahresgangs zu eliminieren. Die Darstellung des Jahresgangs erfolgt von Januar (Monat 1) bis November (Monat 11), da in Kiruna im Dezember aufgrund fehlender Sonnenstrahlung (Polarnacht) keine solaren Absorptionsmessungen durchgeführt werden können. Die rote Linie ist das Mittel aller Jahresgänge. Der ClONO<sub>2</sub>-Jahresgang ist im Wesentlichen durch Photolyseprozesse geprägt. So sind aufgrund von Photodissoziation die Säulengehalte in den Sommermonaten relativ gering.



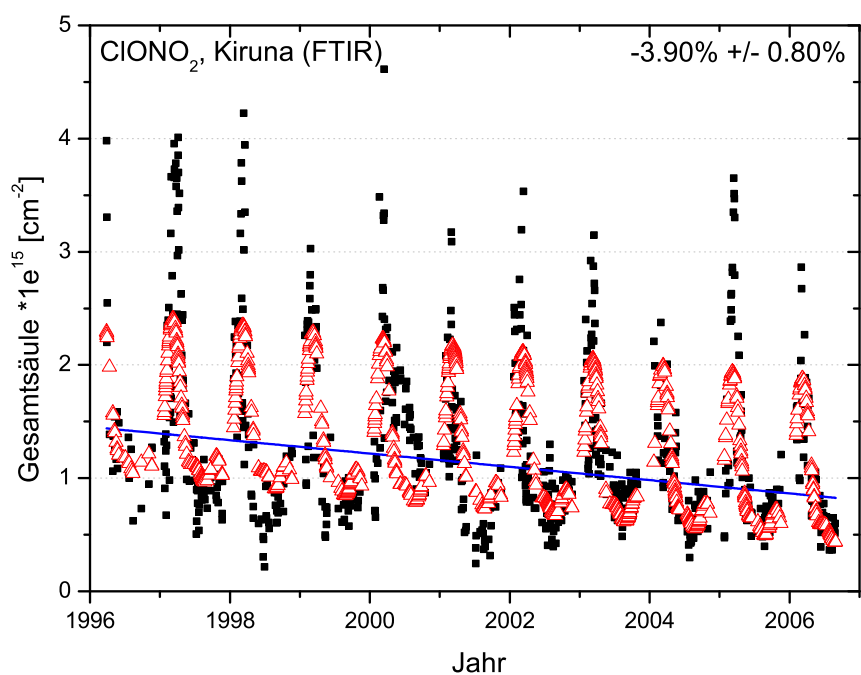
**Abb. 7.1:** ClONO<sub>2</sub>-Jahresgang über Kiruna. Monatsmittel relativ zum jeweiligen Jahresmittel.

Gegen Ende des Jahres, noch bevor sich PSCs bilden, beginnt der ClONO<sub>2</sub>-Gehalt auf Kosten des HCl-Gehalts anzusteigen. Nach Bildung der PSCs führen heterogene Reaktionen an der PSC-Oberfläche zu einer Abnahme von ClONO<sub>2</sub> (s. Gl. 2.22–2.23). Im Frühjahr ist das HNO<sub>3</sub> nach Auflösung der PSCs nicht mehr gebunden und durch Photolyse wird NO<sub>2</sub> freigesetzt. Durch die schnell ablaufende Reaktion mit ClO (Gl. 2.20) kommt es dann zu einem raschen Anstieg des ClONO<sub>2</sub>-Gehalts. Das Chlor wird somit wieder in Reservoirgasen gebunden und steht dem Ozonabbau dann nicht mehr zur Verfügung (z. B. von Clarmann et al., 1995). In den Jahresgängen der einzelnen Jahre fällt besonders der starke Anstieg von ClONO<sub>2</sub> nach Wintern mit sehr kalter Stratosphäre (z. B. 04/05) auf (vgl. Abb. A.1.1).

In Abb. 7.2 ist die Zeitreihe aller ClONO<sub>2</sub>-Tagesmittel dargestellt, wobei hierfür jeweils die vorhandenen ClONO<sub>2</sub>-Ergebnisse eines Tages gemittelt wurden. Deutlich zu erkennen ist die rasche ClONO<sub>2</sub>-Rückbildung mit hohen ClONO<sub>2</sub>-Werten im Frühjahr und die folgende photolytische Abnahme der ClONO<sub>2</sub>-Säulengehalte. Zusätzlich zu den Tagesmittelwerten wurden die Ergebnisse der Bootstrap-Methode (Kap. 5.1) eingezeichnet. Der Jahresgang mit starker Zu- bzw. Abnahme wird gut erfasst, jedoch wird die Amplitude unterschätzt. Dies lässt sich mit der Ordnung der Fourierreihe des Jahresgangs begründen. Eine Erhöhung würde jedoch zusätzlich zum gewünschten Jahresgang noch weitere kleine künstliche Signaturen erzeugen. Die überlagerte lineare Trendlinie zeigt eine signifikante Abnahme von 3,9% pro Jahr mit einer Unsicherheit von 0,8%. Zur Berechnung der prozentualen Steigung wurde der Absolutwert durch den Wert der Trendgeraden im Jahr 1996 dividiert.

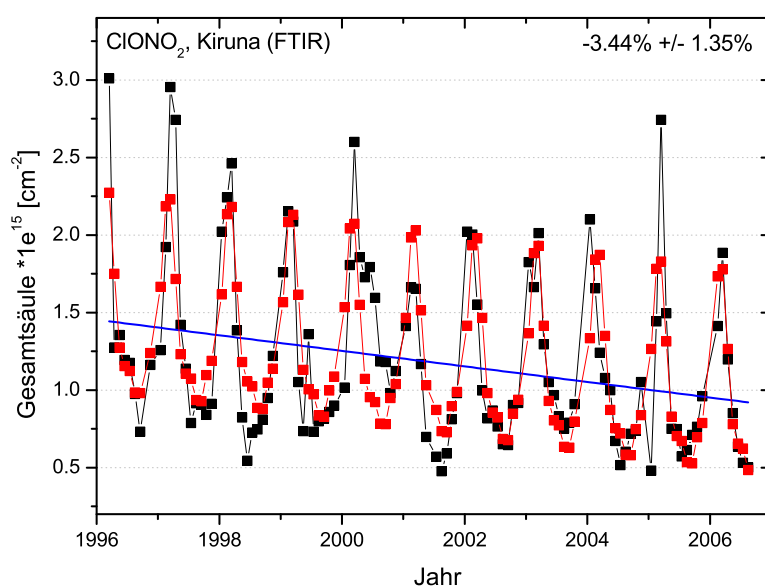
Abb. 7.3 zeigt die Zeitreihe der Monatsmittel. Aufgrund der wetterabhängigen Messhäufigkeit kann es in dieser Darstellung also sein, dass für einige Monate (z. B. Juni)



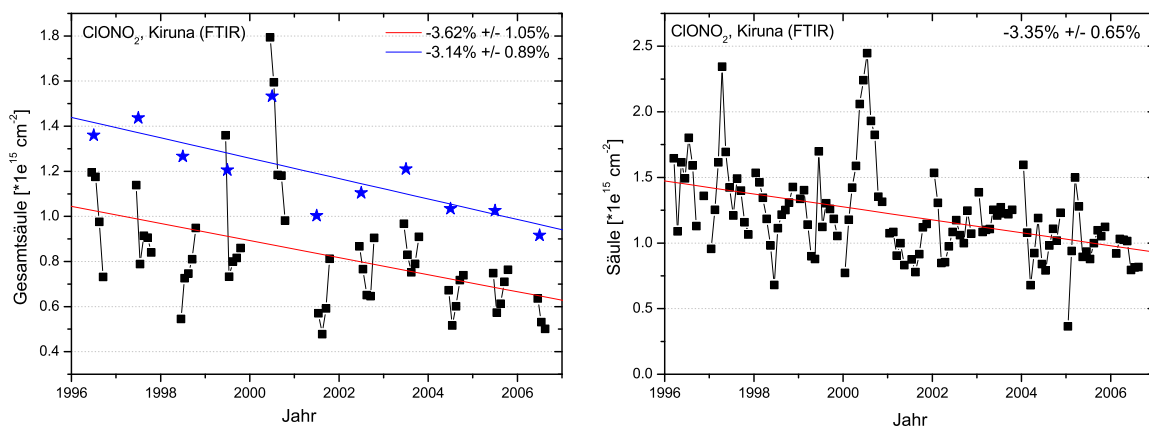


**Abb. 7.2:** ClONO<sub>2</sub>-Tagesmittel. Jahresgang (rot) und linearer Trend (blau) wurden mit der Bootstrappedmethode bestimmt.

nur wenige oder sogar gar keine Messtage zur Verfügung standen. Man sieht in dieser Darstellung, dass die Streuung deutlich geringer wird. Die Maxima werden besser wiedergegeben, wenn auch extrem hohe Werte nach kalten Wintern (z. B. Frühjahr 2005) nicht ganz von der Jahresgangsfunktion erreicht werden. Sowohl in der Zeitreihe der Tagesmittel als auch in der der Monatsmittel sieht man somit für ClONO<sub>2</sub> eine signifi-



**Abb. 7.3:** ClONO<sub>2</sub>-Monatsmittel. Jahresgang (rot) und linearer Trend (blau) wurden mit der Bootstrappedmethode bestimmt.



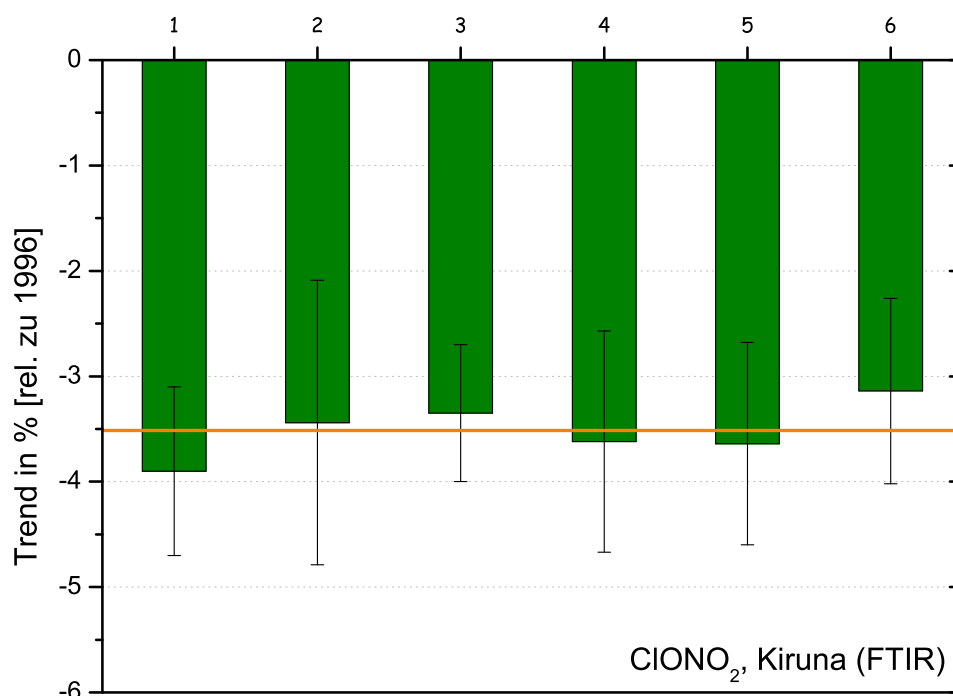
**Abb. 7.4:** ClONO<sub>2</sub>-Sommermonatsmittel (schwarz) und Jahresmittel in blau (links). Desaisonalisierte ClONO<sub>2</sub>-Zeitreihe (rechts).

kante Abnahme von etwa 3,9 bzw. 3,4%. Aufgrund der geringeren Zahl der eingehenden Werte vergrößert sich der Fehler im Fall der Monatsmittel-Zeitreihe auf 1,4%.

Ein weiteres in Kap. 5 vorgestelltes Verfahren zur Eliminierung des Jahresgangs ist das der Betrachtung der Sommermonate (5.2). Die Eliminierung erfolgt hierbei für die Monate November bis Mai, so dass in Abb. 7.4 nur noch die Monate Juni bis Oktober gezeigt werden. Da in dieser Zeitreihe der Jahresgang bereits weitestgehend dadurch eliminiert wurde, dass die Monate mit der geringsten Variabilität und dem geringsten Jahresgang ausgewählt wurden, muss dieser hier nicht mehr bestimmt werden und eine direkte Ableitung des Trends ist möglich. Auch die Sommermonate zeigen eine eindeutige Abnahme von etwa 3,6% pro Jahr  $\pm$  1,1%. Aufgrund der sich verringernden Anzahl der Datenpunkte haben einzelne Werte mehr Auswirkungen auf den Trend, wie in diesem Fall z. B. die hohen Werte im Jahr 2000.

Ebenfalls in Abb. 7.4 eingezeichnet sind die Jahresmittelwerte der Zeitreihe mit entsprechendem Trend. Die Jahresmittel wurden aus den vorhandenen Monaten (März 1996 – August 2006) gebildet, wobei der Jahresmittelwert im Jahr 2006 mit dem Faktor des fehlenden Restjahresgangs korrigiert wurde. Auch die Jahresmittel zeigen eine signifikante, wenn auch etwas schwächere Abnahme von  $-3,1\% \pm 0,9\%$ . Da mit der Methode der Sommermonate nur Teile des Jahresgangs eliminiert werden, wurde noch ein weiteres Verfahren auf die Zeitreihe angewandt, bei dem der Jahresgang für alle Monate eliminiert wird. Die mit Hilfe der Desaisonalisierung (Kap. 5.2) jahresgangbereinigte Zeitreihe für die Monatsmittel von ClONO<sub>2</sub> (Abb. 7.4), welche durch die Normierung mit dem in Abb. 7.1 gezeigten mittleren Jahresgang erzeugt wurde, bestätigt, dass die periodischen Schwankungen erfolgreich eliminiert wurden. Ausreißer, wie z. B. die hohen Werte im Jahr 2000 werden nun deutlicher sichtbar. Auch für diese Zeitreihe ergibt sich ein recht ähnlicher Trend mit etwa 3,4% Abnahme und diesmal einer geringeren Unsicherheit von 0,7%.

Abb. 7.5 stellt nochmal alle erhaltenen Trendergebnisse einander gegenüber. Für die desaisonalisierte Zeitreihe wurde zusätzlich ein Ergebnis aus den Sommermonaten abgeleitet, um den möglichen Einfluss eines vorhandenen Restjahresgangs in der Zeitreihe der originalen Sommermonate auf den Trend zu erkennen. Alle Verfahren zeigen in guter

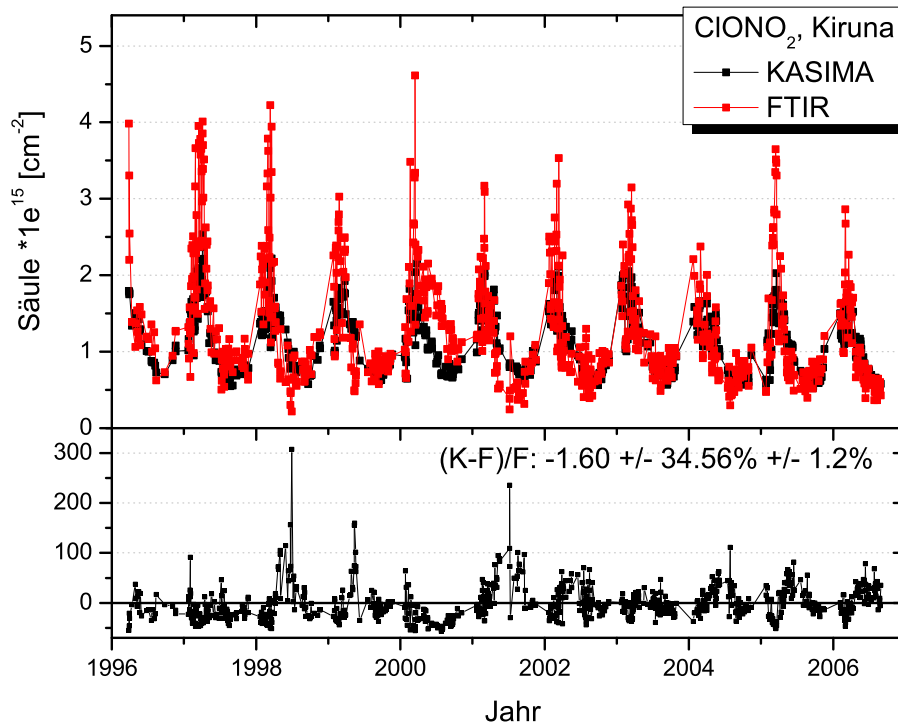


**Abb. 7.5:** ClONO<sub>2</sub>-Trendübersicht. Dargestellt sind alle Trends mit Fehlerbalken aus verschiedenen Verfahren. 1 = Tagesmittel (Bootstrap), 2 = Monatsmittel (Bootstrap), 3 = desaisonalisiert, 4 = Jun-Okt, 5 = desaisonalisiert (Jun-Okt), 6 = Jahresmittel. Die orange Linie repräsentiert den Mittelwert aus allen Trendmethoden.

Übereinstimmung eine signifikante Abnahme von ca. 3,5%. Der zugehörige Fehlerbalken ist vor allem bei den Zeitreihen größer, welche eine geringere Zahl an Datenpunkten enthalten. Den geringsten Fehler erhält man aus der desaisonalisierten Zeitreihe, welche alle Monate enthält.

## Kiruna: KASIMA-Daten

Um den Einfluss der Messlücken auf die Trendableitung zu untersuchen, wurden Zeitreihen des Modells KASIMA (vgl. Kap. 5.3.2) zum Vergleich hinzugezogen. Bevor jedoch ein Vergleich der Trendergebnisse durchgeführt werden kann, müssen zunächst die Zeitreihen selbst überprüft werden, um eventuelle Unterschiede systematischer Art oder auch Unterschiede im Jahresgang erkennen zu können, welche zur Änderung eines Trendergebnisses beitragen könnten. In Abb. 7.6 sind die beiden ClONO<sub>2</sub>-Zeitreihen der Tagesmittel der KASIMA-Werte und der FTIR-Daten dargestellt. Die entsprechende Differenz zwischen KASIMA und FTIR, relativ zu den FTIR-Werten, zeigt, dass die Frühjahres-Maxima meist von KASIMA etwas unterschätzt werden. Generell besteht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen beiden Zeitreihen. Insgesamt sind die KASIMA-Werte um etwa  $1,6\% \pm 1,2\%$  zu gering. Bei diesen Vergleichen ist zu beachten, dass die untere Grenze des Gesamtsäulengehalts in Kiruna bei einer Höhe

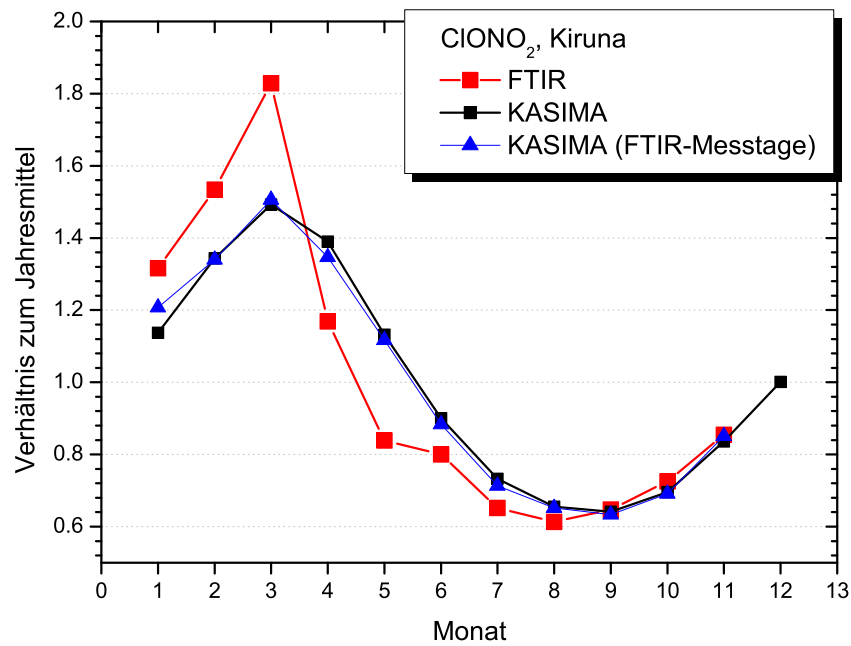


**Abb. 7.6:** Vergleich von ClONO<sub>2</sub>-Säulengehalten aus FTIR-Messungen mit KASIMA-Ergebnissen für die Station Kiruna. Unten: relative Differenz (KASIMA-FTIR)/FTIR mit den Ergebnissen Mittelwert, Standardabweichung der einzelnen Datenpunkte und Standardabweichung des Mittelwerts.

von ca. 400 m liegt, KASIMA die Säulengehalte aber erst ab einer Höhe von ca. 7 km berechnet. Im Mittel beträgt der Anteil des Teilsäulengehalts bis 7 km etwa 1,1% des Gesamtsäulengehalts und verringert damit die Differenz nochmals. Dieser Anteil ist für die Trendableitung vernachlässigbar.

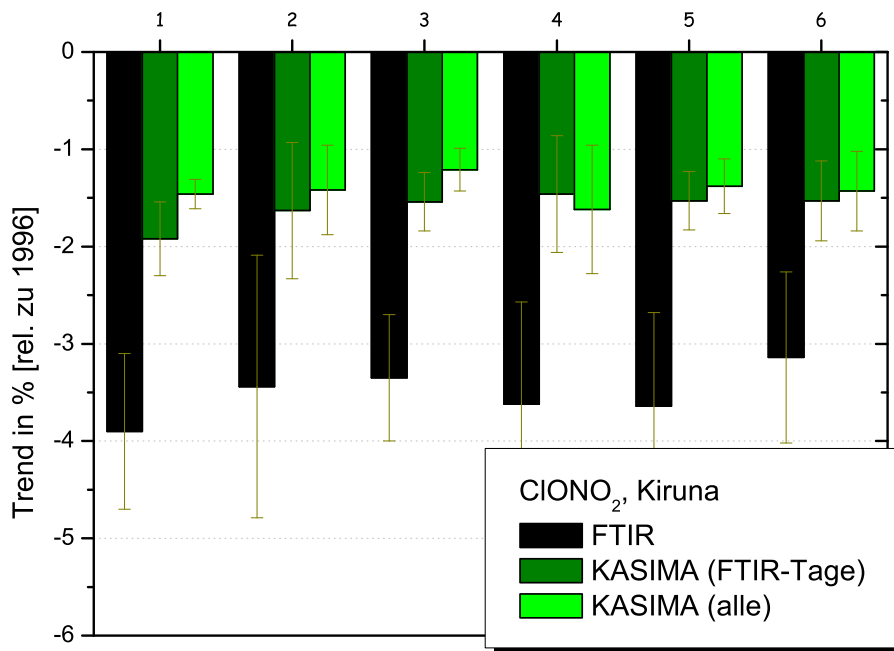
Neben der Übereinstimmung der Absolutwerte ist auch der Jahresgang von Interesse, da dieser anzeigt, ob chemische und dynamische Prozesse ausreichend gut wiedergegeben werden. In Abb. 7.7 ist der Jahresgang relativ zum Jahresmittelwert dargestellt. Die Berechnung erfolgte analog zu dem in Abb. 7.1 dargestellten Jahresgang, ermittelt aus den FTIR-Messungen. Es werden drei Zeitreihen verglichen: die Zeitreihe aller KASIMA-Daten aus dem Zeitraum zwischen 1996 und 2006, die KASIMA-Zeitreihe, welche lediglich an den Tagen Werte enthält, an denen auch FTIR-Messungen vorliegen und den bereits diskutierten ClONO<sub>2</sub>-Jahresgang, der sich aus den FTIR-Messungen ergibt. Die Unterschiede zwischen dem Jahresgang aus allen KASIMA-Daten und jenem, der nur KASIMA-Daten von FTIR-Messtagen beinhaltet, sind vernachlässigbar. Der Vergleich mit dem FTIR-Jahresgang zeigt, dass die Werte von Januar bis März von KASIMA unterschätzt und die Monate April und Mai überschätzt werden. Der Übergang von Maximum im März zum Minimum im Sommer ist in den Messungen deutlich stärker als in den KASIMA-Daten. Die Monate Juni bis November zeigen eine gute Übereinstimmung.

Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erhalten, wurden die gleichen Verfahren zur Trendbestimmung wie bei den FTIR-Messungen auch auf die KASIMA-Daten angewendet.



**Abb. 7.7:** Vergleich des mittleren ClONO<sub>2</sub>-Jahresgangs in Kiruna. Dargestellt ist der mittlere Jahresgang, berechnet aus allen Jahren relativ zum jeweiligen Jahresmittel.

Es wurde sowohl der Fall berechnet, bei dem alle KASIMA-Daten berücksichtigt wurden, wie auch der Fall, bei dem lediglich die Daten an FTIR-Messtagen berücksichtigt wurden. In Abb. 7.8 sind alle errechneten Trends für ClONO<sub>2</sub> für die Station Kiruna im Vergleich dargestellt. Die entsprechenden Zeitreihen der KASIMA-Daten für FTIR-Messtage, welche zur Ableitung von Trends verwendet wurden, sind im Anhang aufgeführt (Abb. B.2.1). Die Übersicht zeigt Trends, errechnet aus der Tagesmittelzeitreihe, der Monatsmittel-Zeitreihe, der desaisonalisierten Zeitreihe und der Sommermonate (Juni–Okt.) der Originaldaten, der Sommermonate der desaisonalisierten Zeitreihe und der Jahresmittel. Die Trends aus den einzelnen Zeitreihen ergeben einheitlich eine signifikante Abnahme von ClONO<sub>2</sub>. Diese ist in der FTIR-Zeitreihe (3,5%) deutlich stärker als in den KASIMA-Daten (1,5%). Die Abnahme wird etwas schwächer, wenn alle KASIMA-Daten berücksichtigt werden, was im Wesentlichen eine Folge des nun in der Zeitreihe enthaltenen Monats Dezember ist. Auffällig ist auch, dass diese Differenz sowohl in den Zeitreihen mit allen Monaten als auch in den Zeitreihen ohne Wintermonate vorhanden ist. Die Ergebnisse aus den Messungen sind mit denen des Modells signifikant unverträglich. Werden die Trends, welche aus den Zeitreihen der einzelnen Monate abgeleitet werden, miteinander verglichen (Abb. B.5.1), so zeigt sich, dass genau die Monate einen signifikant anderen Trend aufweisen, welche auch im Jahresgang voneinander abweichen und dass die Differenz in diesen Monaten fast unverändert bleibt. Die Differenzen im Jahresgang lassen darauf schließen, dass die Chloraktivierung unterschätzt wird und die folgende Photolyserate zu gering ist.

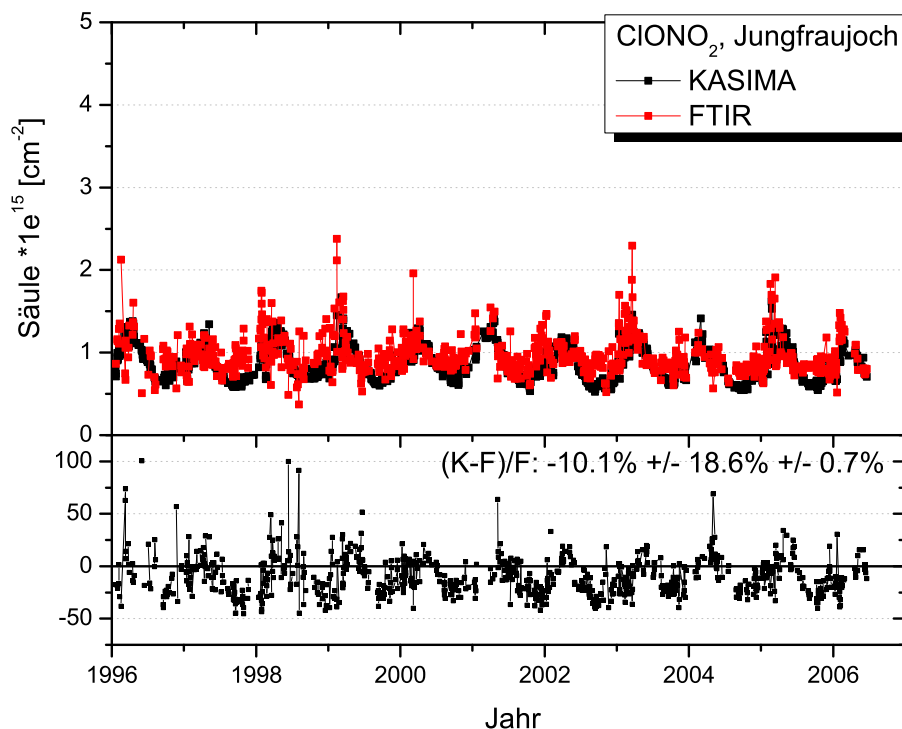


**Abb. 7.8:** Vergleich der berechneten ClONO<sub>2</sub>-Trendergebnisse für Kiruna. Dargestellt sind die Ergebnisse aus den FTIR-Daten, den KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen und allen KASIMA-Daten. 1 = Tagesmittel (Bootstrap), 2 = Monatsmittel (Bootstrap), 3 = desaisonalisiert, 4 = Jun-Okt, 5 = desaisonalisiert (Jun-Okt), 6 = Jahresmittel.

## Jungfraujoch: FTIR & KASIMA

Der Datensatz der Station auf dem Jungfraujoch wurde zur Ableitung von Trends in den mittleren Breiten ausgewählt (Kap. 5.3.1). Wie für Kiruna wurde auch für die Jungfraujoch-Station ein Vergleich mit den Modelldaten von KASIMA durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen geographischen Lage kann es durchaus sein, dass zuvor erkannte Differenzen in den Kiruna-Daten in denen des Jungfraujochs nicht mehr auftreten. Vor allem die Schwierigkeit, die polaren Prozesse exakt zu reproduzieren, besteht in diesem Fall nicht mehr. Der Vergleich der ClONO<sub>2</sub>-Tagesmittelwerte von FTIR und KASIMA ist in Abb. 7.9 dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung sind die Zeitreihen von FTIR und KASIMA in Absolutwerten gezeigt. Die jahreszeitlichen Schwankungen sind aufgrund der fehlenden Chloraktivierung und Rückbildung im Frühjahr deutlich geringer als über Kiruna. Der untere Teil der Abbildung repräsentiert die Differenz zwischen KASIMA und FTIR relativ zu den FTIR-Werten. Es ergibt sich eine mittlere Unterschätzung der ClONO<sub>2</sub>-Werte durch KASIMA von ca. 10% ± 0,7%. Dies ist ein deutlich schlechteres Ergebnis als das der Kiruna-Zeitreihen, wobei jedoch auch hier nochmals erwähnt werden sollte, dass die Signatur von ClONO<sub>2</sub> relativ schwach ist (vgl. Kap. 4.5) und auch die Spektroskopie Differenzen verursachen kann. Wie für Kiruna zeigt die Differenz auch hier jahreszeitliche Schwankungen.

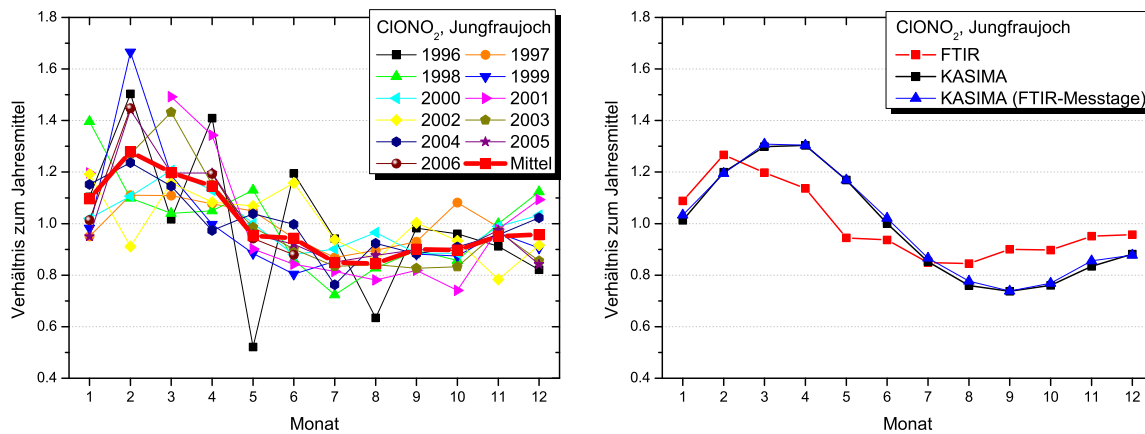
In Abb. 7.10 (links) ist der trendbereinigte Jahresgang von ClONO<sub>2</sub> aus den FTIR-Daten der Station auf dem Jungfraujoch dargestellt. Die Monatsmittelwerte wurden



**Abb. 7.9:** Vergleich von ClONO<sub>2</sub>-Säulengehalten aus FTIR-Messungen mit KASIMA-Ergebnissen für die Station Jungfraujoch. Unten: relative Differenz  $(K-F)/F$  mit den Ergebnissen Mittelwert, Standardabweichung der einzelnen Datenpunkte und Standardabweichung des Mittelwerts.

auch hier wieder zum jeweiligen Jahresmittelwert ins Verhältnis gesetzt, um mögliche Trendeinflüsse zu eliminieren. Der Jahresgang auf dem Jungfraujoch ähnelt dem in Kiruna (Abb. 7.1) mit Maximum gegen Ende des Winters, wobei das Maximum am Jungfraujoch meist bereits im Februar erreicht wird und die Abnahme danach schwächer ist als in Kiruna, da in den polaren Breiten gegen Ende des Winters die rasche Rückbildung von ClONO<sub>2</sub> mit der folgenden starken photolytischen Abnahme zugunsten von HCl beginnt. Die Unterschiede zwischen FTIR und KASIMA, die sich bereits im Vergleich der gesamten Zeitreihen angedeutet haben, werden bei Betrachtung des relativen Jahresgangs noch deutlicher. Abb. 7.10 (rechts) zeigt die ClONO<sub>2</sub>-Jahresgänge aus FTIR- und KASIMA-Daten im direkten Vergleich. Rot ist der FTIR-Jahresgang, schwarz ist das Ergebnis aller KASIMA-Werte und die blauen Datenpunkte wurden aus den KASIMA-Daten berechnet, welche für FTIR-Messtage ermittelt wurden. Der Unterschied zwischen den beiden KASIMA-Zeitreihen ist vernachlässigbar. Jedoch zwischen dem Jahresgang von FTIR und KASIMA besteht eine deutliche Differenz. Der Jahresgang, bestimmt aus den FTIR-Daten, zeigt bereits im Februar ein Maximum mit folgender Abnahme bis etwa Juli und anschließender schwacher Zunahme der ClONO<sub>2</sub>-Werte. Aus den KASIMA-Daten ergibt sich ein Verlauf, in dem der Jahresgang erst im März/April sein Maximum erreicht. Nach einer gleichmäßigen Abnahme bis September findet wieder ein leichter Anstieg von ClONO<sub>2</sub> statt.

Alle in Kap. 5 beschriebenen Verfahren wurden auch auf die Daten für das Jungfraujoch angewendet. Abb. 7.11 zeigt die Übersicht über alle ermittelten Trends für ClONO<sub>2</sub> über dem Jungfraujoch. Die einzelnen Zeitreihen, aus denen diese Trends ab-



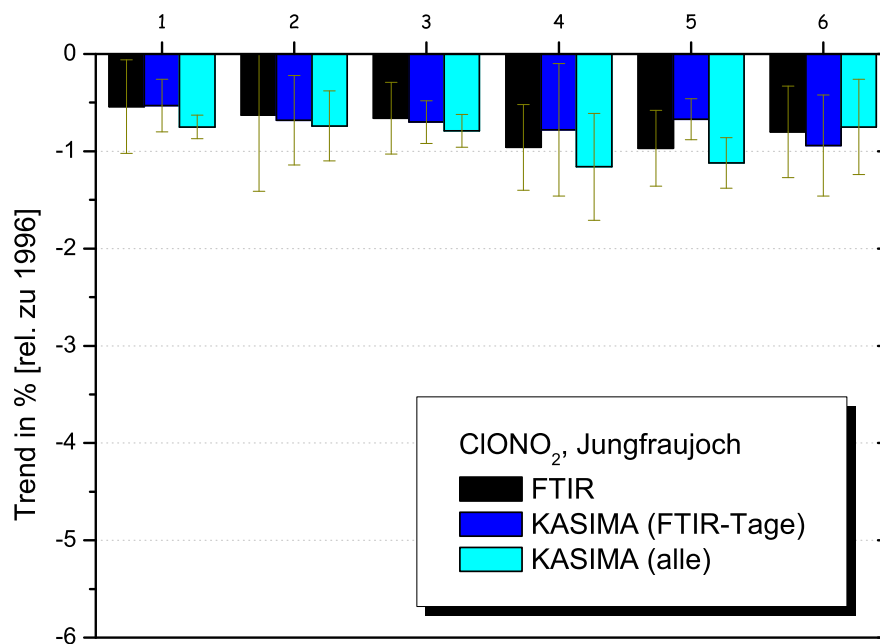
**Abb. 7.10:** ClONO<sub>2</sub>-Jahresgang auf dem Jungfraujoch. Monatsmittel relativ zum jeweiligen Jahresmittel und mittlerer Jahresgang aus FTIR-Daten (links). Vergleich des mittleren Jahresgangs (rechts).

geleitet wurden, werden im Anhang gezeigt (Abb. B.3.1 u. B.4.1). Verglichen werden die Ergebnisse der FTIR-Zeitreihe, der KASIMA-Zeitreihe, welche nur FTIR-Messtage enthält und die Trends aus allen KASIMA-Daten. Der Vergleich zwischen FTIR und KASIMA zeigt für das Jungfraujoch ein deutlich besseres Ergebnis. Vor allem in den Zeitreihen mit allen Monaten ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Auch über dem Jungfraujoch gibt es eine signifikante ClONO<sub>2</sub>-Abnahme, jedoch liegt diese zwischen 0,5% für alle Monate und ca. 1%, wenn nur die Sommermonate berücksichtigt werden. Die Berücksichtigung aller KASIMA-Werte führt zu keiner wesentlichen Änderung. Der Trend ist über dem Jungfraujoch somit deutlich schwächer als in Kiruna, wo die Abnahme ca. 3,5% pro Jahr beträgt. Die Differenz aus den beiden KASIMA-Datensätzen ist zwar geringer als aus den FTIR-Zeitreihen, jedoch verstärkt sich auch hier die Abnahme deutlich in Richtung polarer Breiten. Die unterschiedlichen Winter im Verlauf der Zeitreihe in den polaren Breiten können jedoch nicht Ursache dieses Trendunterschieds sein, da auch bei der Betrachtung der Sommermonats-Zeitreihen sich die Trends nicht wesentlich ändern. Keine Rolle spielt auch die unterschiedliche Höhe der Station, da es sich bei ClONO<sub>2</sub> um ein stratosphärisches Gas handelt und somit lediglich ein vernachlässigbar kleiner Teil des Säulengehalts nicht erfasst wird (s. Abb. 4.2).

## Zusammenfassung: ClONO<sub>2</sub>

Alle Zeitreihen (Modell und Messungen) zeigen eine signifikante Abnahme von ClONO<sub>2</sub> im Zeitraum 1996–2006. Die Messlücken führen zu keiner wesentlichen Änderung des Ergebnisses. Alle angewendeten Verfahren zeigen ähnliche Ergebnisse innerhalb der Fehlerbalken. Der Trend weist ein deutliches Gefälle in Richtung mittlere Breiten auf. Vergleiche der FTIR-Ergebnisse zeigen, dass über Kiruna eine Abnahme von 3,5% pro Jahr vorliegt, über dem Jungfraujoch beträgt diese nur zwischen 0,5 und 1% pro Jahr. Die Variabilitäten der Winter über Kiruna können als Ursache ausgeschlossen werden, da dieser Trend auch aus den Sommermonaten abgeleitet wurde. Die KASIMA-Daten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung des Ergebnisses in den mittleren Breiten, für





**Abb. 7.11:** Vergleich der berechneten ClONO<sub>2</sub>-Trendergebnisse für Jungfraujoch. Dargestellt sind die Ergebnisse aus den FTIR-Daten, den KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen und allen KASIMA-Daten. 1 = Tagesmittel (Bootstrap), 2 = Monatsmittel (Bootstrap), 3 = desaisonalisiert, 4 = Jun-Okt, 5 = desaisonalisiert (Jun-Okt), 6 = Jahresmittel.

Kiruna liegt die Abnahme bei unter 2%, jedoch ist damit auch in den KASIMA-Daten der Trend in den polaren Breiten deutlich stärker. Bereits in Rinsland et al. (2003a) ist zu erkennen, dass in den ClONO<sub>2</sub>-Zeitreihen bis 2002 die Abnahme in den Stationen höherer Breiten stärker ist als in den mittleren Breiten, jedoch konnte bisher dieses Phänomen noch nicht geklärt werden. Möglicherweise spielt das geringere Alter der Luft über der Arktis dabei eine Rolle.

## 7.2 HCl

### Kiruna: FTIR-Daten

$\text{ClONO}_2$  und HCl stellen etwa 80-90% des gesamten anorganischen Chlors ( $\text{Cl}_y$ ) in der Atmosphäre dar und sind somit die wichtigsten Reservoirgase für Chlor in der Stratosphäre (s. Abschnitt 2.4.3 und 2.4.4). HCl ist zudem eine Chlorsenke, denn es sinkt langsam in Richtung Troposphäre ab und wird dort durch Regen aus der Atmosphäre ausgewaschen. Wie bei  $\text{ClONO}_2$  wurde auch bei HCl eine Trendwende im Verlauf der Zeitreihe aufgrund der politischen Abkommen über Emissionen erreicht. Auch HCl weist einen deutlichen Jahresgang auf mit Minimum im Winter, was auch wie bei  $\text{ClONO}_2$  durch heterogene Reaktionen an PSCs begründet ist und einem im Vergleich zu  $\text{ClONO}_2$  um etwa einen Monat nach hinten verschobenen Maximum im Frühjahr (Abb. 7.12). In Jahren mit starker Abkühlung der Stratosphäre und häufigem Auftreten von PSCs kann die jahreszeitliche Schwankung bis zu 50% betragen, wie z. B. in den sehr kalten Wintern 1999/2000 und 2004/2005 (vgl. Abb. A.1.1) mit dem damit verbundenen überdurchschnittlich hohen PSC-Aufkommen (EORCU, 2000, 2005).

Die Zeitreihe aller Tagesmittelwerte zeigt nochmal deutlich die jahreszeitlichen Schwankungen (Abb. 7.13). Wie auch bei  $\text{ClONO}_2$  können Maxima und vor allem extreme Minima nicht von der Jahresgangsfunktion wiedergegeben werden. Der lineare Trend zeigt mit einer Abnahme von ca.  $0,6\% \pm 0,3\%$  einen deutlich schwächeren Trend als  $\text{ClONO}_2$ . Die Zeitreihe der Monatsmittelwerte (Abb. 7.14) weist eine etwas geringere Streuung auf. Die Fourierreihe gibt den mittleren Jahresgang gut wieder, jedoch werden die Maxima im Frühjahr nicht erreicht. Der überlagerte lineare Trend liegt mit

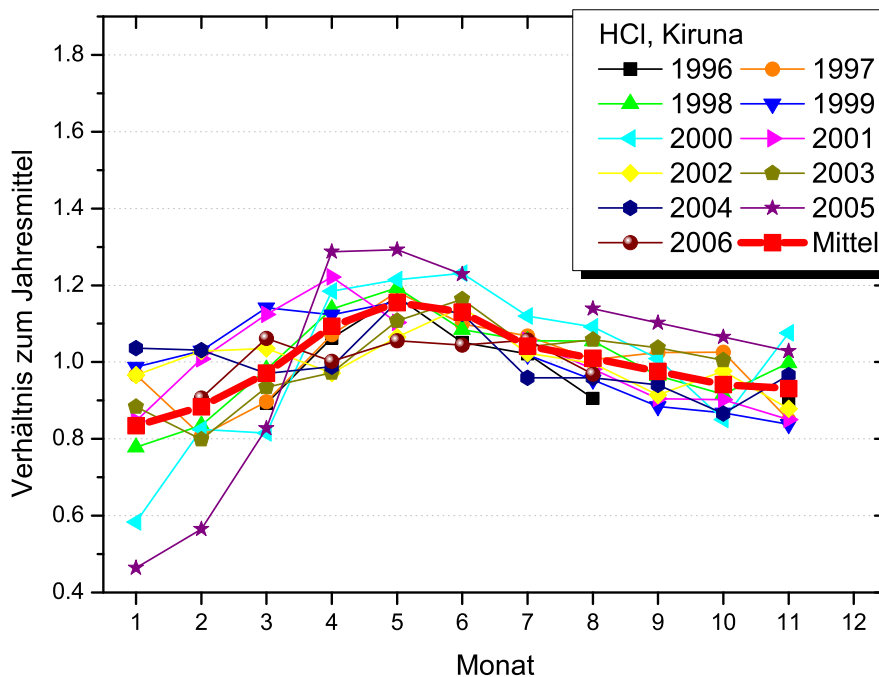
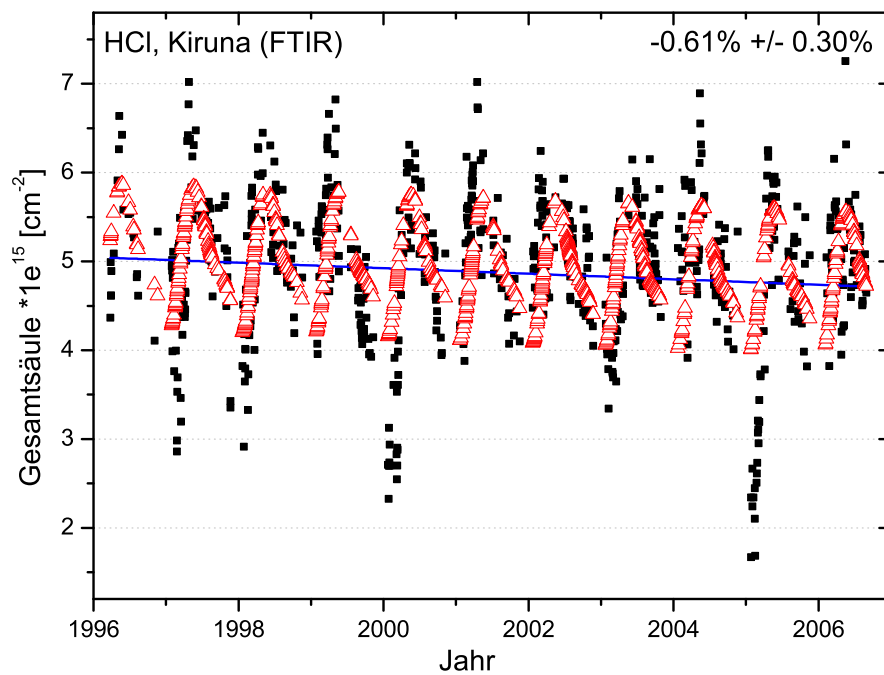


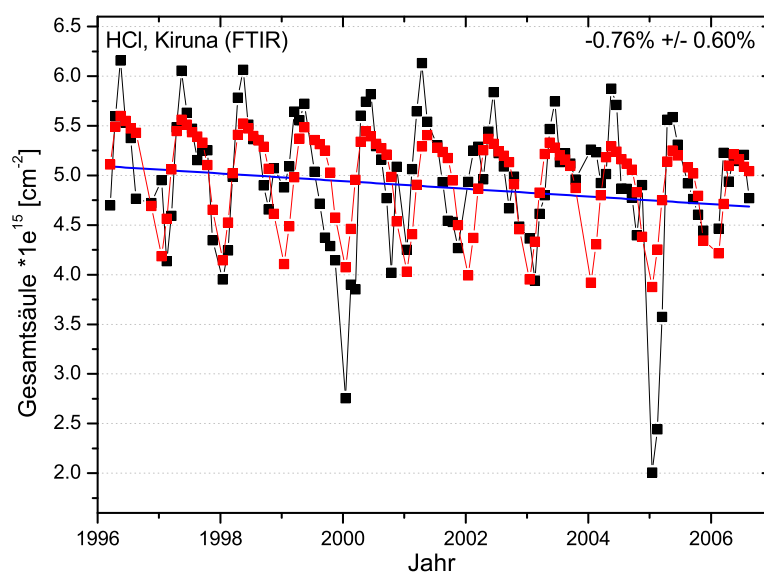
Abb. 7.12: HCl-Jahresgang über Kiruna. Monatsmittel relativ zum jeweiligen Jahresmittel.



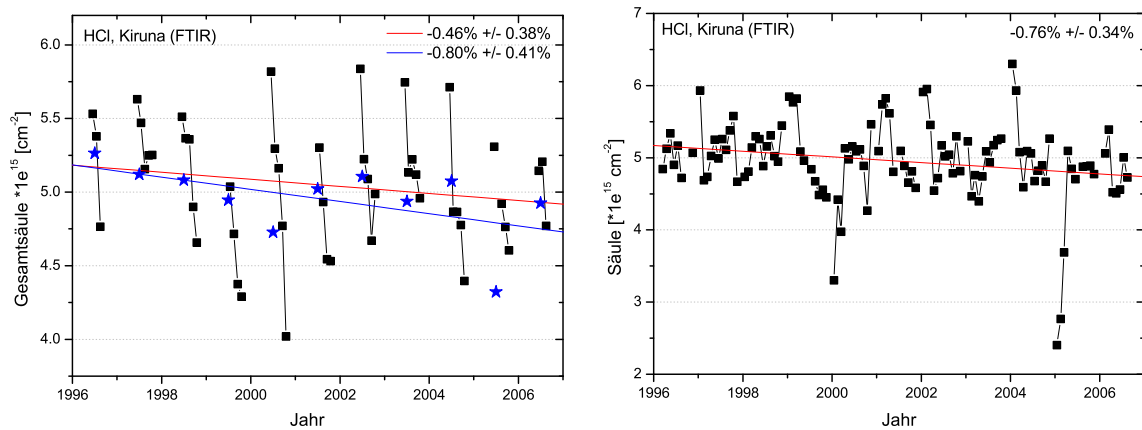
**Abb. 7.13:** HCl-Tagesmittel. Jahresgang (rot) und linearer Trend (blau) wurden mit der Bootstrapmethode bestimmt.

etwa -0,8% leicht über dem der Tagesmittelwerte. Durch die Reduzierung der Anzahl der Datenpunkte vergrößert sich der Fehler auf etwa 0,6%.

Wird der Datensatz der Monatsmittelwerte weiter um die Monate mit starker Variabilität (November – Mai) reduziert, so erhält man Abb. 7.15 (links). Auch hier wurde



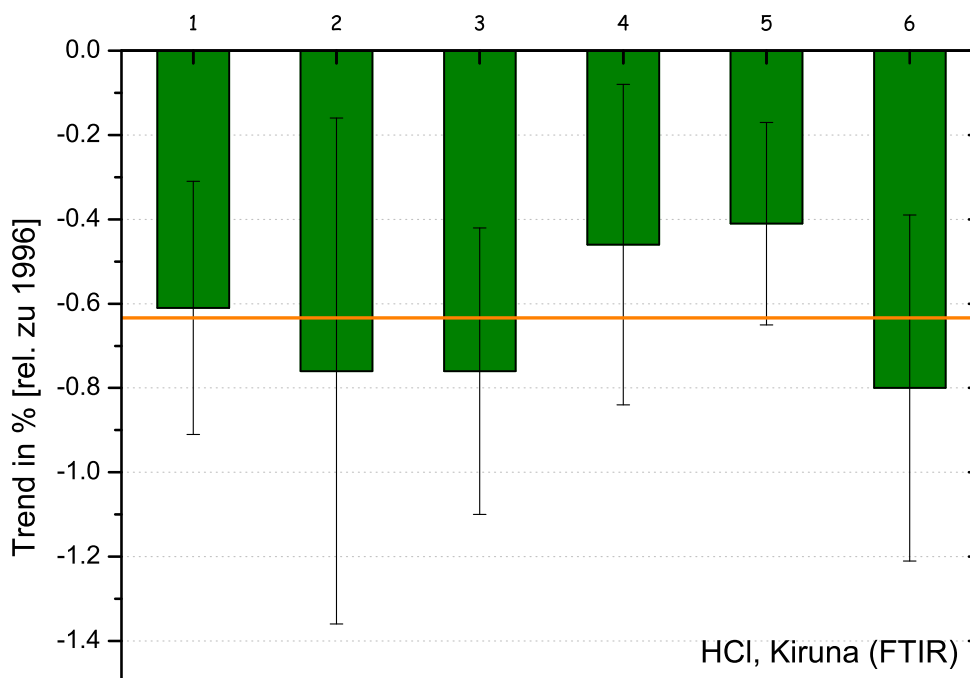
**Abb. 7.14:** HCl-Monatsmittel. Jahresgang (rot) und linearer Trend (blau) wurden mit der Bootstrapmethode bestimmt.



**Abb. 7.15:** HCl-Sommermonatsmittel (schwarz) und Jahresmittel in blau (links). Desaisonalisierte HCl-Zeitreihe (rechts).

ein linearer Trend abgeleitet (rot). Die Abnahme ist insgesamt mit ca.  $0,5\% \pm 0,4\%$  schwächer als in den bisher gezeigten Fällen. Der eingezeichnete Trend der Jahresmittelwerte zeigt wie die Zeitreihe aller Monatsmittel eine signifikante Abnahme von  $0,8\% \pm 0,4\%$ . Wie schon in Kap. 5.2 beschrieben, wurde mit der Desaisonalisierung ein weiteres Verfahren angewendet, mit dem Ziel, den Jahresgang aus der Zeitreihe zu entfernen (Abb. 7.15, rechts). Diese Zeitreihe verdeutlicht nochmals die tiefen Werte der kalten Wintermonate, ebenso wie relativ hohe Werte in Wintern mit wärmerer Stratosphäre und geringer Chloraktivierung, z. B. 1998/1999 und 2003/2004 (EORCU, 1999, 2004). Der daraus abgeleitete Trend zeigt eine Abnahme, welche mit etwa  $0,8\% \pm 0,3\%$  dem Ergebnis der Zeitreihe aller Monatsmittel und der Jahresmittelwerte entspricht.

Der Überblick über alle berechneten Trends (Abb. 7.16) zeigt, dass auch hier ein relativ einheitliches Ergebnis ermittelt wurde. Die Eliminierung des Jahresgangs durch Vernachlässigung der Wintermonate (November – Mai) führt zu einer leichten Abschwächung des Trends. Der aus den Jahresmitteln abgeleitete Trend stimmt sehr gut mit den aus allen Monatsmitteln bestimmten Trends überein. Insgesamt liegt die Abnahme von HCl zwischen  $0,4\%$  und  $0,8\%$  und ist somit deutlich schwächer als für ClONO<sub>2</sub> in gleicher geographischer Breite (vgl. Abb. 7.5). Dieser Effekt zeigt sich auch bei Rinsland et al. (2003a), wobei die dort gezeigten Zeitreihen lediglich bis Ende 2002 reichen und dort im Wesentlichen die verschobenen Maxima von HCl zu ClONO<sub>2</sub> gezeigt wurden. Da die Kirunazeitreihe erst im Frühjahr 1996 beginnt, ist es schwer, den Zeitpunkt der Trendwende auszumachen. Eine mögliche Erklärung für den geringeren HCl-Trend ist, dass HCl zunächst 1997 ein lokales Maximum erreicht, danach zunächst leicht abnimmt, bevor es um 2001 ein zweites lokales Maximum aufweist. Dieser Verlauf führt zu einer deutlich schwächeren Abnahme im gesamten Zeitraum als bei ClONO<sub>2</sub> (vgl. Kap. 7.6). Wieso es zu einer zeitlichen Verschiebung der Maxima und somit zu einer Abschwächung des Trends bei HCl kommt, konnte von Rinsland et al. (2003a) nicht begründet werden. Durch die Transportverzögerung der Chlor-Substanzen in die Stratosphäre wäre ein Maximum erst um 1999 erwartet worden. Da HCl bereits 1997 ein erstes Maximum im Verlauf aufweist, suchten Waugh et al. (2001) nach möglichen Ursachen für diesen frühen Zeitpunkt, konnten jedoch auch hier keine Erklärung finden.

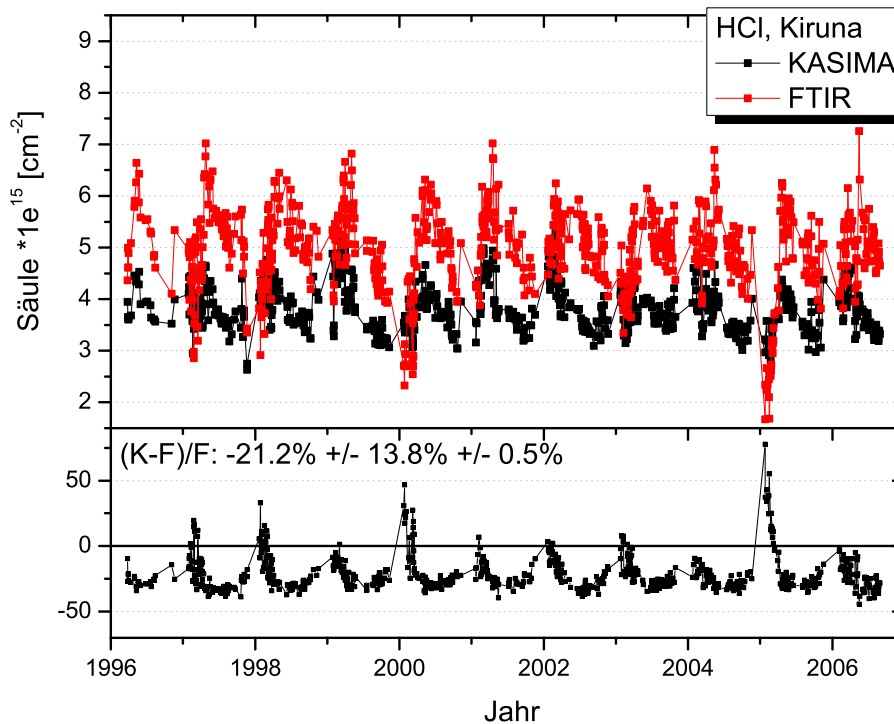


**Abb. 7.16:** HCl-Trendübersicht. Dargestellt sind alle Trends mit Fehlerbalken aus verschiedenen Verfahren. 1 = Tagesmittel (Bootstrap), 2 = Monatsmittel (Bootstrap), 3 = desaisonalisiert, 4 = Jun-Okt, 5 = desaisonalisiert (Jun-Okt), 6 = Jahresmittel. Die orange Linie repräsentiert den Mittelwert aus allen Trendmethoden.

## Kiruna: KASIMA-Daten

Wie für  $\text{ClONO}_2$  wird auch für HCl ein Vergleich mit Modelldaten durchgeführt, um auch hier den Einfluss der fehlenden Messtage auf den Trend untersuchen zu können. Auch hier werden zunächst die beiden Datensätze direkt miteinander verglichen. Zwischen der Zeitreihe der FTIR-Messungen und der KASIMA-Zeitreihe für Kiruna für den Zeitraum 1996 bis 2006 ist ein deutlicher Offset erkennbar (Abb. 7.17). Die Ursache dieses Offsets konnte trotz Untersuchungen von Hamann (2007) bisher noch nicht eindeutig geklärt werden. Noch deutlicher zu erkennen wird er, wenn die Differenz zwischen den beiden Zeitreihen berechnet wird. Im unteren Teil der Abbildung ist die Differenz zwischen KASIMA und FTIR relativ zu FTIR dargestellt. Im Mittel sind die KASIMA-Werte um  $20\% \pm 0,5\%$  zu gering. Aufgrund der schwächer ausgeprägten Minima im Winter in den KASIMA-Daten verringert sich in dieser Jahreszeit die Differenz etwas. Auch wenn der KASIMA-Säulengehalt erst ab einer Höhe von 7 km berechnet wird, kann dies nicht die Ursache für die Differenz sein, da diese Schicht lediglich 1,8% zum Gesamtsäulengehalt beiträgt.

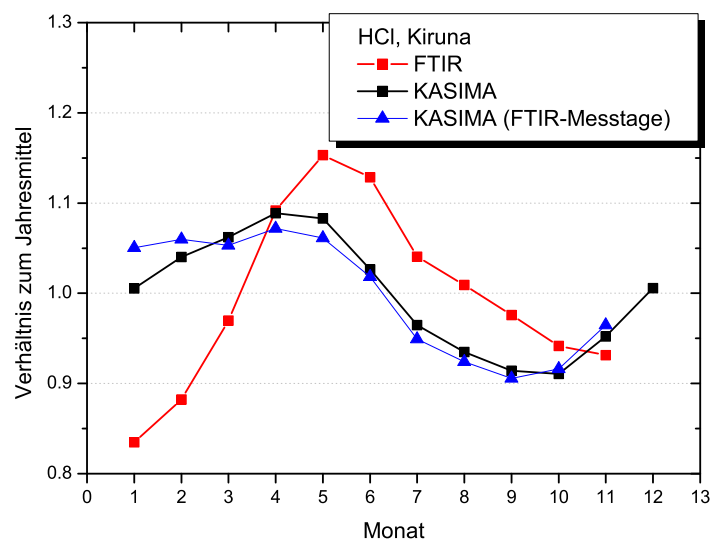
Ein Vergleich der berechneten Jahrgänge für beide Zeitreihen zeigt, dass es sich nicht um einen reinen Offset handelt, sondern dass auch der Jahrgang sehr große Unterschiede aufweist (Abb. 7.18). Zusätzlich zum bereits in Abb. 7.12 beschriebene Jahrgang relativ zum Jahresmittelwert für die FTIR-Messungen werden der Jahrgang für



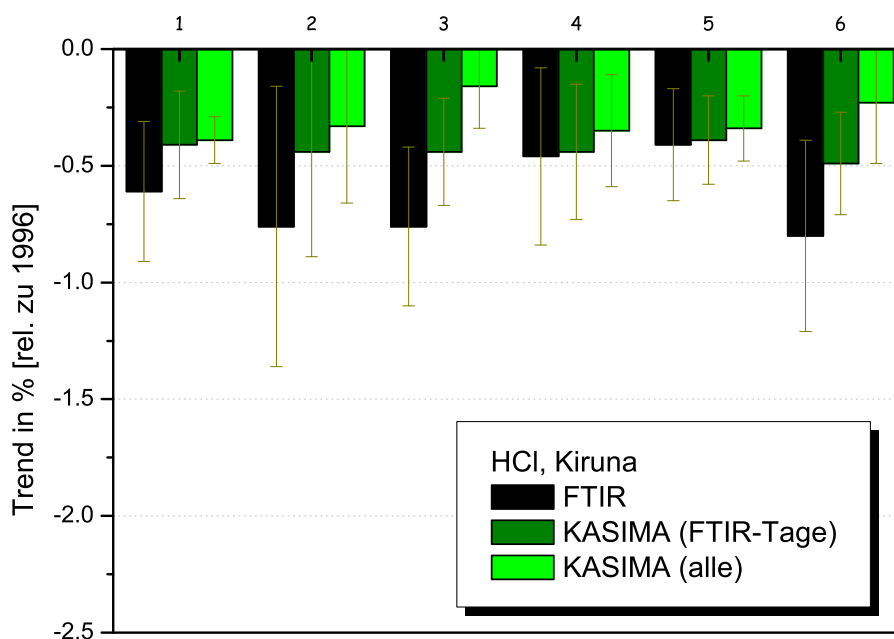
**Abb. 7.17:** Vergleich von HCl-Säulengehalten aus FTIR-Messungen mit KASIMA-Ergebnissen für die Station Kiruna. Unten: relative Differenz  $(K-F)/F$  mit den Ergebnissen Mittelwert, Standardabweichung der einzelnen Datenpunkte und Standardabweichung des Mittelwerts.

alle KASIMA-Daten und für die KASIMA-Daten an Tagen, an denen FTIR-Messungen vorlagen gezeigt. Aufgrund der Darstellung des Jahresgangs relativ zum Jahresmittelwert würde bei einem reinen Offset dennoch eine exakte Übereinstimmung vorliegen. Der HCl-Abbau und auch die HCl-Rückbildung werden von KASIMA deutlich unterschätzt. Werden nur noch die Daten von Tagen mit FTIR-Messungen berücksichtigt, so ändert sich das Bild nur unwesentlich.

Auch für die KASIMA-Daten wurden wieder alle Trendverfahren angewendet, sowohl für die Zeitreihen mit allen KASIMA-Daten als auch für jene, welche nur KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen enthalten (Abb. B.2.2). Eine Zusammenstellung aller berechneten Trends (Abb. 7.19) zeigt, dass die Übereinstimmung relativ gut ist. Gehen alle Monate in die Trendberechnung ein (1–3 u. 6), so sind die FTIR-Trends etwas größer, liegen jedoch im Bereich der Unsicherheit. Die Vernachlässigung der Wintermonate führt zu einer leichten Abschwächung des Trends aus den FTIR-Daten, wohingegen die KASIMA-Trends nahezu unverändert um  $-0,4\%$  in allen Zeitreihen betragen. Berücksichtigt man die absoluten Unterschiede, die sich in der gesamten Zeitreihe und vor allem im Jahresgang gezeigt haben, so findet man dennoch eine recht gute Übereinstimmung der Trendergebnisse. Die HCl-Abnahme ist in Kiruna somit deutlich schwächer als die von  $\text{ClONO}_2$ .



**Abb. 7.18:** Vergleich des mittleren HCl-Jahresgangs in Kiruna. Dargestellt ist der mittlere Jahresgang, berechnet aus allen Jahren relativ zum jeweiligen Jahresmittel.

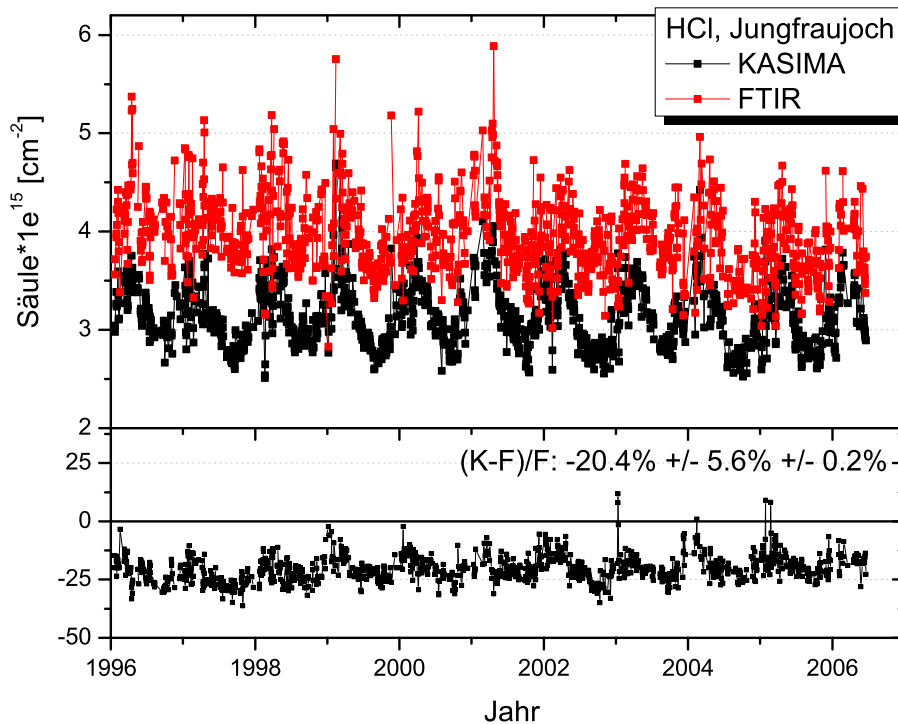


**Abb. 7.19:** Vergleich der berechneten HCl-Trendergebnisse für Kiruna. Dargestellt sind die Ergebnisse aus den FTIR-Daten, den KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen und allen KASIMA-Daten. 1 = Tagesmittel (Bootstrap), 2 = Monatsmittel (Bootstrap), 3 = desaisonalisiert, 4 = Jun-Okt, 5 = desaisonalisiert (Jun-Okt), 6 = Jahresmittel.

## Jungfraujoch: FTIR & KASIMA

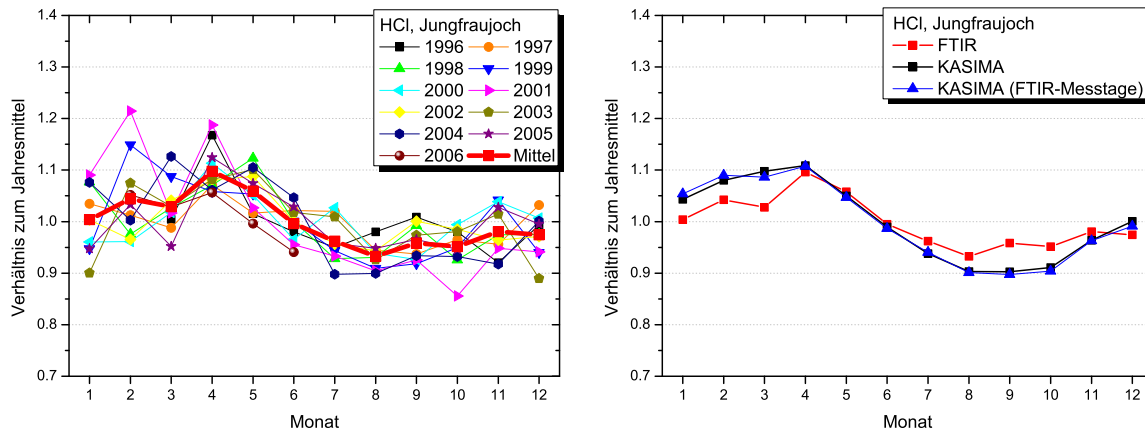
Der Vergleich von FTIR und KASIMA für HCl über Kiruna zeigte sehr große Differenzen, sowohl für die Zeitreihe der Tagesmittelwerte als auch im Jahresgang. Für die Station Jungfraujoch zeigt der Vergleich zwischen FTIR und KASIMA ebenfalls deutliche Unterschiede in den Säulengehalten (Abb. 7.20). Die Darstellung im unteren Teil der Abbildung zeigt, dass die relative Differenz im Mittel bei ca. 20% liegt. Auch hier ist die Untergrenze zur Berechnung des Gesamtsäulengehalts mit 7 km für KASIMA und 3,5 km für FTIR nicht identisch. Dies kann jedoch wie schon bei Kiruna aufgrund der geringen HCl-Mischungsverhältnisse in diesem Höhenbereich nicht die Ursache für diese Differenz sein. Die Ursachen des Offset der KASIMA-Daten werden derzeit noch untersucht (Ruhnke et al., 2007; Hamann, 2007).

Der Jahresgang von HCl für die Station auf dem Jungfraujoch wurde für frühere Zeitreihen (1983-85) bereits von Zander et al. (1987a) bestimmt. Abbildung 7.21 (links) zeigt den aus der aktuellen Zeitreihe (1996-2006) ermittelten Jahresgang relativ zum jeweiligen Jahresmittel, bei dem keine wesentlichen Unterschiede zu Zander et al. (1987a) erkennbar sind. Allgemein ähnelt der Jahresgang von HCl der Station auf dem Jungfraujoch sehr stark dem von ClONO<sub>2</sub> (Abbildung 7.10, links). Insgesamt ist die Amplitude etwas geringer und das Maximum wird erst im April erreicht. Olsen et al. (2006) hatten erst kürzlich eine Methode vorgestellt, mit der man anhand der sich ändernden Amplitude des Jahresgangs der Jungfraujoch-Zeitreihe für HCl-Gesamtsäulengehalte auf eine Änderung der Residual-Zirkulation schließen kann. Ein stärkerer Abwärtstransport im Winter führt zu einem größeren Maximalwert, wohingegen der Minimalwert nahezu



**Abb. 7.20:** Vergleich von HCl-Säulengehalten aus FTIR-Messungen mit KASIMA-Ergebnissen für die Station Jungfraujoch. Unten: relative Differenz  $(K-F)/F$  mit den Ergebnissen Mittelwert, Standardabweichung der einzelnen Datenpunkte und Standardabweichung des Mittelwerts.



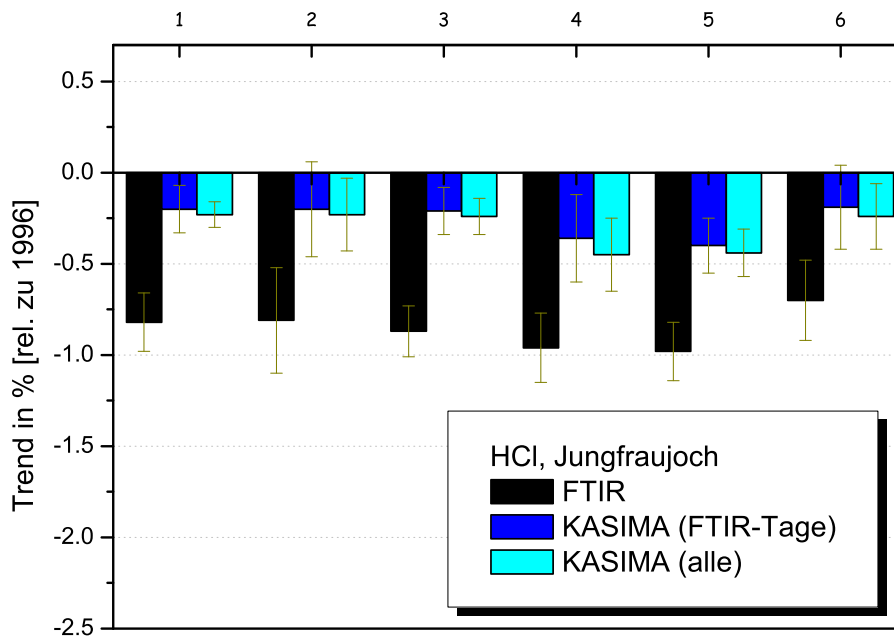


**Abb. 7.21:** HCl-Jahresgang auf dem Jungfraujoch. Monatsmittel relativ zum jeweiligen Jahresmittel und mittlerer Jahresgang aus FTIR-Daten (links). Vergleich des mittleren Jahresgangs (rechts).

unverändert bleibt aufgrund des eher tropischen Charakters in den Sommermonaten durch den Austausch mit der oberen tropischen Troposphäre. Olsen et al. (2006) weisen jedoch auch darauf hin, dass die FTIR-Zeitreihe derzeit noch zu kurz ist, um dieses Phänomen eindeutig zu erfassen.

Vergleicht man die Jahresgänge relativ zum Jahresmittel von FTIR und KASIMA für das Jungfraujoch, so ergibt sich im Gegensatz zu Kiruna, wo KASIMA bei der Reproduktion der arktischen Prozesse im Winter Probleme hatte, eine deutlich bessere Übereinstimmung (Abb. 7.21, rechts). Der Unterschied zwischen dem Jahresgang aller KASIMA-Werte und den KASIMA-Werten für FTIR-Messtage ist minimal, was wie bereits erwähnt damit zusammenhängt, dass die Verteilung der Messtage in der Jungfraujoch-Zeitreihe weniger regelmäßige Lücken aufweist und insgesamt mehr Messtage vorhanden sind. Die Jahresgänge zeigen insgesamt eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung mit geringen Unterschieden zu Jahresbeginn und im September/Oktober.

Auch für die HCl-Zeitreihen über dem Jungfraujoch wurden alle Verfahren zur Trendermittlung (Kap. 5) wie für Kiruna angewendet. Die einzelnen Zeitreihen werden im Anhang in Abb. B.3.2 und B.4.2 gezeigt. Eine Übersicht über alle ermittelten Trends (Abb. 7.22) zeigt deutliche Unterschiede zwischen FTIR und KASIMA in den Zeitreihen für das Jungfraujoch. Die FTIR-Trends zeigen eine einheitliche Abnahme zwischen 0,6% und 1,0%, wobei hier die Vernachlässigung der Wintermonate zu einer leichten Verstärkung des Trends führt. Aus den KASIMA-Zeitreihen ergibt sich eine deutlich schwächere Abnahme zwischen 0,2% und 0,4% pro Jahr. Der Unterschied zwischen den Zeitreihen, welche alle KASIMA-Werte beinhalten und den KASIMA-Zeitreihen, welche nur FTIR-Messtage beinhalten, ist vernachlässigbar. Auch in den KASIMA-Daten führen die Sommermonate zu einer leichten Verstärkung der Abnahme. Die einzelnen Monatszeitreihen zeigen, dass die Trenddifferenz zwischen Modell und Messung in fast allen Monaten vorhanden ist (vgl. Abb. B.5.2). Die Abnahme von  $\text{ClONO}_2$  und HCl ist für das Jungfraujoch etwa gleich stark.



**Abb. 7.22:** Vergleich der berechneten HCl-Trendergebnisse für Jungfraujoch. Dargestellt sind die Ergebnisse aus den FTIR-Daten, den KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen und allen KASIMA-Daten. 1 = Tagesmittel (Bootstrap), 2 = Monatsmittel (Bootstrap), 3 = desaisonalisiert, 4 = Jun-Okt, 5 = desaisonalisiert (Jun-Okt), 6 = Jahresmittel.

## Zusammenfassung: HCl

Die Modelldaten zeigen für beide Stationen deutliche Differenzen zu den gemessenen Werten, deren Ursache bisher noch nicht geklärt werden konnte (Ruhnke et al., 2007; Hamann, 2007). Die Trendergebnisse werden in Kiruna in den Zeitreihen mit allen Monaten von KASIMA leicht unterschätzt, liegen aber im Bereich der Fehlerbalken. Die Zeitreihen aller KASIMA-Daten und die mit Lücken ergeben keine signifikante Änderung des Trends. Die Übereinstimmung der Trends mit den Modelldaten ist aufgrund der Differenz im Jahresgang, welche im Winterhalbjahr besonders groß sind, während der Sommermonate deutlich besser als für die Zeitreihen mit allen Monatsmitteln. Für das Jungfraujoch sind die Differenzen der Trendergebnisse noch deutlicher als für Kiruna. Das Modell unterschätzt somit den HCl-Trend für beide Stationen. Die Abnahme von HCl ist über Kiruna mit 0,4% – 0,8% deutlich schwächer als die von ClONO<sub>2</sub>. Die Sommermonate führen zu einer leichten Abschwächung des Trends, wobei eine der Hauptursachen hier der fehlende Einfluss der geringen HCl-Säulengehalte im Winter 2004/2005 ist. Über dem Jungfraujoch entspricht die Abnahme von HCl der von ClONO<sub>2</sub> mit Werten zwischen 0,6 und 1%. Wesentliches Ergebnis ist, dass eine sehr gute Übereinstimmung zwischen polaren und mittleren Breiten bei der HCl-Abnahme besteht und dass diese in den polaren Breiten im Vergleich zu ClONO<sub>2</sub> signifikant schwächer als in den mittleren Breiten ist.

## 7.3 HF

### Kiruna: FTIR-Daten

HF spielt aufgrund seiner Langlebigkeit eine große Rolle als dynamischer Tracer (Chipperfield et al., 1997). Da Vorläufersubstanzen von HF fluoridhaltige Stoffe, z. B. FCKWs, sind und die einzig bekannte Senke in der Stratosphäre das Absinken in die Troposphäre und dortige Auswaschen durch Regen ist, war zu erwarten, dass die politischen Abkommen auch zu einer Trendänderung bei HF führen. Anhand der Zeitreihe der Station Kitt Peak (31,9° N, 111,6° W) zeigten Rinsland et al. (2002), dass sich der Trend von über +8% (1977–1990) auf +4% in den Jahren 1991–1998 abgeschwächt hat (s. a. Rinsland et al., 1991a; Gunson et al., 1994). Im Folgenden soll nun der HF-Verlauf der letzten Jahre untersucht werden. Auch HF weist einen deutlichen Jahresgang mit Maximum im Frühjahr kurz vor Auflösen des Vortex und Minimum im Herbst auf (Abb. 7.23).

In Abb. 7.24 ist die Zeitreihe der HF-Tagesmittel dargestellt. Deutlich zu sehen sind die hohen Werte im Frühjahr und die Minima in der zweiten Jahreshälfte. Der Bootstrap-Jahresgang erfasst auch hier die Extremwerte nicht, jedoch wird der Gesamtverlauf gut wiedergegeben. Der lineare Trend zeigt eine Zunahme von etwa 1% mit einem Fehler von 0,4%. Werden die Tagesmittelwerte zu Monatsmitteln zusammengefasst (Abb. 7.25) so erhält man ein ähnliches Bild, wobei hier noch deutlicher erkennbar ist, dass vor allem die Maxima im Frühjahr nicht von der Fourierreihe erfasst werden. Weiter fällt auf, dass die Zeitreihe der Monatsmittelwerte im Übergang der Jahre 2001 zu 2002 einen Sprung aufweist. Die Zeitreihe insgesamt zeigt eine etwas stärkere Zunahme von 1,3%, wobei sich auch hier die Unsicherheit aufgrund der geringeren Zahl an Datenpunkten auf 0,7% vergrößert.

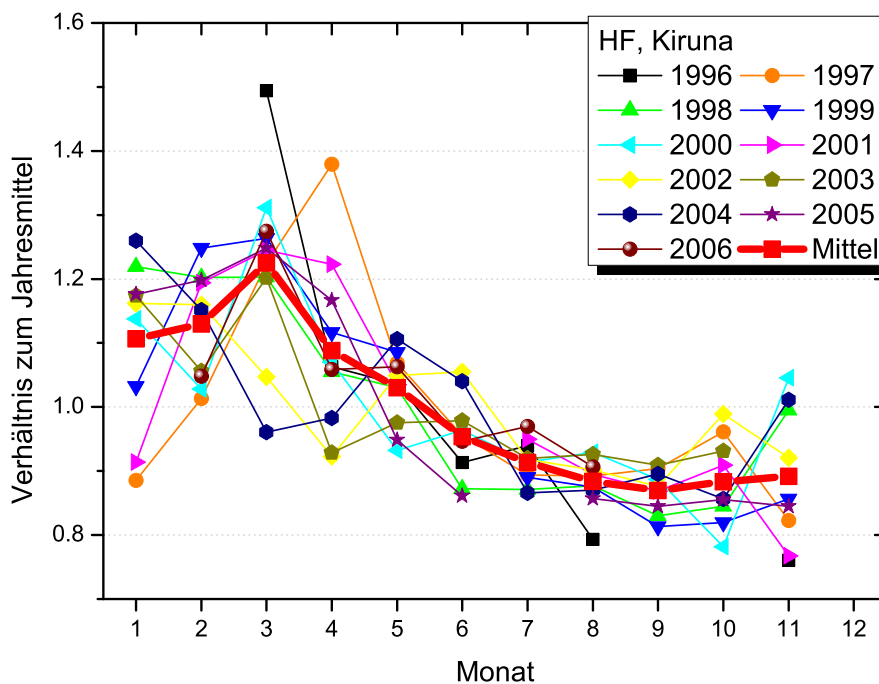


Abb. 7.23: HF-Jahresgang über Kiruna. Monatsmittel relativ zum jeweiligen Jahresmittel.

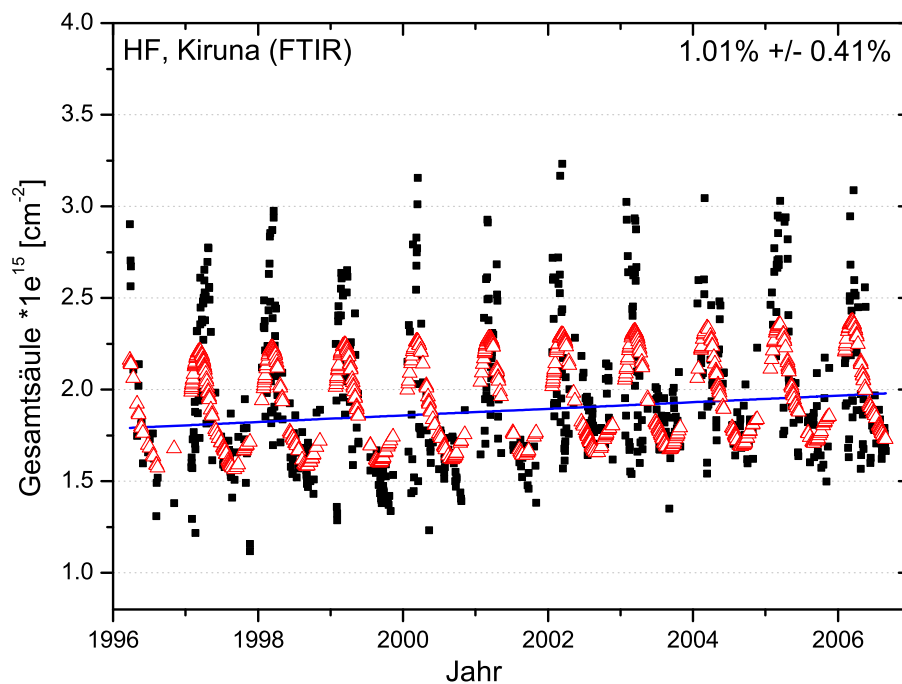


Abb. 7.24: HF-Tagesmittel. Jahresgang (rot) und linearer Trend (blau) wurden mit der Bootstrapmethode bestimmt.

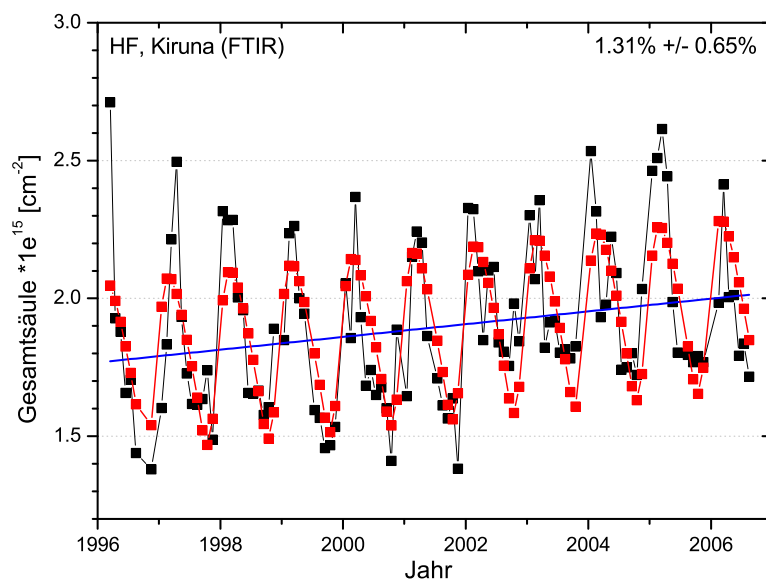
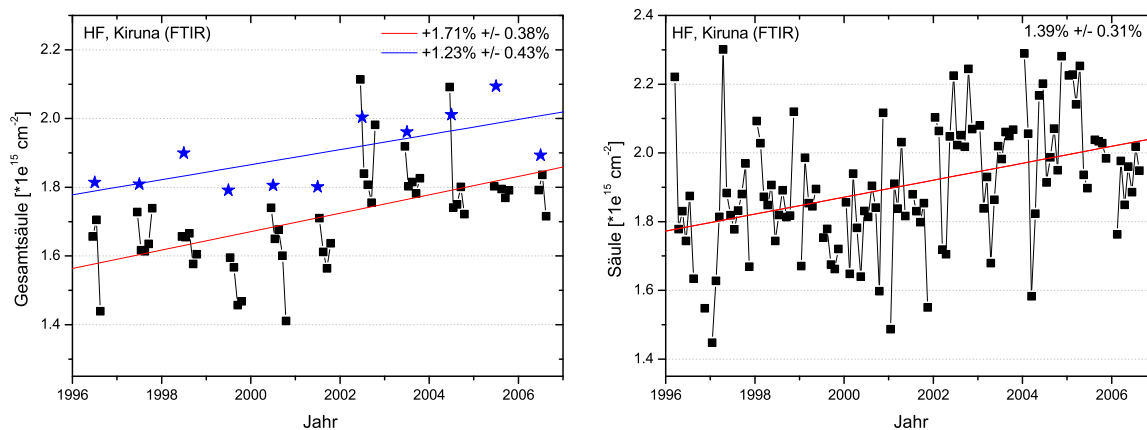


Abb. 7.25: HF-Monatsmittel. Jahresgang (rot) und linearer Trend (blau) wurden mit der Bootstrapmethode bestimmt.

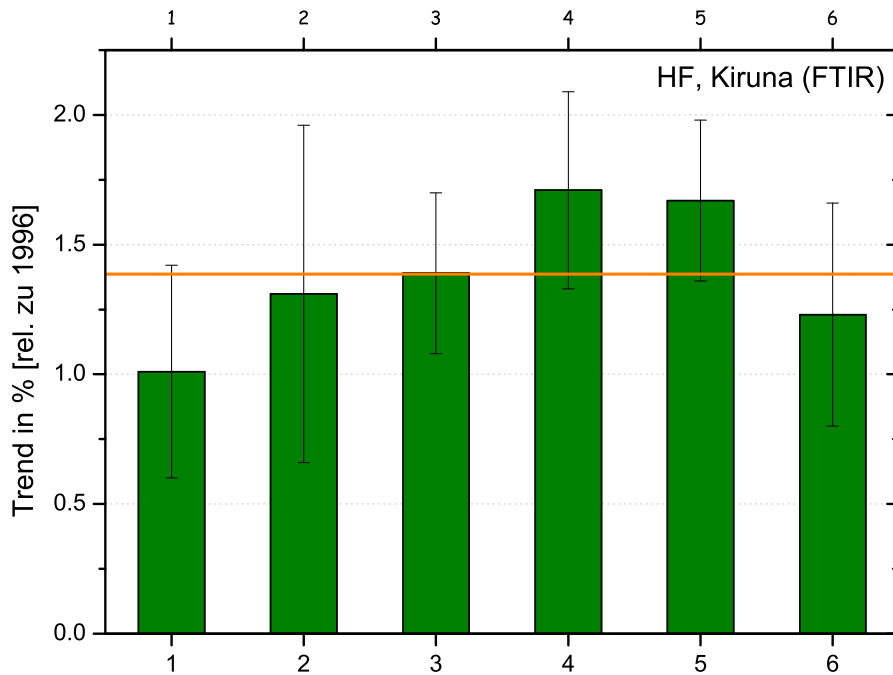


**Abb. 7.26:** HF-Sommermonatsmittel (schwarz) und Jahresmittel in blau (links). Desaisonalisierte HF-Zeitreihe (rechts).

Werden die Wintermonate aus der Zeitreihe der Monatsmittel entfernt (Abb. 7.26, links), so zeigt sich noch deutlicher der eben schon angedeutete Stufenverlauf mit erhöhten Werten ab 2002 (s. Kap. 7.6). Der Jahresgang wurde durch diese Methode relativ gut eliminiert und es verbleibt eine größere HF-Zunahme von  $1,7\% \pm 0,4\%$  (rot). Für die Jahresmittelwerte ergibt sich eine signifikante Zunahme von  $1,2\% \pm 0,4\%$ . Auch auf die HF-Zeitreihe wurde die Methode der Desaisonalisierung angewendet (Kap. 5.2) und auch hier ist der Stufenverlauf, wenn auch nicht mehr ganz so deutlich, zu erkennen (Abb. 7.26, rechts). Die desaisonalisierte Zeitreihe zeigt eine Zunahme von etwa  $1,4\%$  pro Jahr mit einem Fehler von etwa  $0,3\%$ .

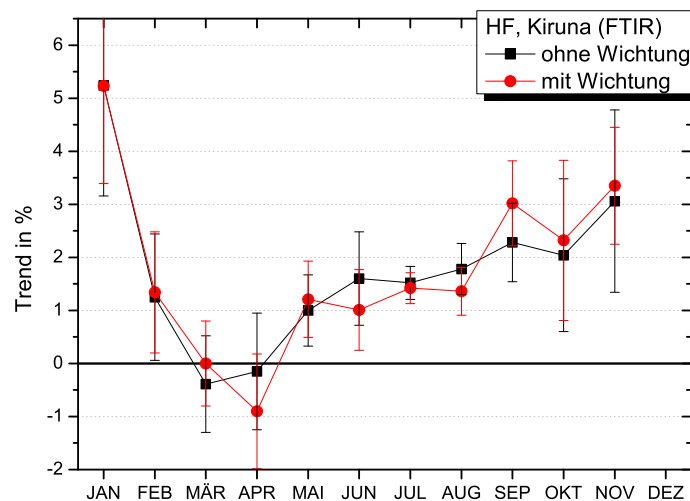
Die Zusammenfassung aller ermittelten Trends zeigt ein relativ einheitliches Ergebnis mit einer deutlichen Zunahme von etwa 1 bis  $1,5\%$  pro Jahr (Abb. 7.27), wobei der Trend vor allem in den Zeitreihen etwas höher ist, welche nur die Sommermonate enthalten. Den geringsten Trend von etwa  $1\%$  pro Jahr erhält man aus der Zeitreihe der Tagesmittelwerte. Das Ergebnis für die HF-Änderung aus den Jahresmittelwerten liegt im mittleren Bereich.

Bei den bisher ermittelten Trendergebnissen war auffällig, dass die Zeitreihen, in denen nur die Sommermonate enthalten waren, teilweise einen anderen Trend ergaben als die Zeitreihen, bei denen alle Monate berücksichtigt wurden. Trendbestimmungen für die Zeitreihen der einzelnen Monate sollen nun zeigen, ob es z. B. zwischen den einzelnen Monaten signifikant unterschiedliche Trends gibt. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass diese Trends aus einer Zeitreihe mit lediglich maximal 11 Datenpunkten abgeleitet wurden und somit nicht viel mehr als einen ersten Anhaltspunkt bieten können. In Abb. 7.28 ist nun der Trend-Jahresgang dargestellt. Die Zahl der Messtage hängt stark von den meteorologischen Bedingungen ab, so dass manche Monatsmittel nur aus wenigen Messtagen gebildet wurden. Um diesen Effekt bei der Berechnung der Monatstrends zu berücksichtigen, wurden diese für zwei Fälle berechnet. Der erste Fall ist der ungewichtete, bei dem jeder Monatsmittelwert gleich viel Gewicht hat, unabhängig von der Zahl der Messtage, aus denen der Mittelwert gebildet wurde. Der zweite Fall berücksichtigt die Anzahl der Messtage, so dass die Monatsmittel entsprechend der Anzahl der eingehenden Messtage gewichtet wurden. Das Ergebnis ist ein auffälliger



**Abb. 7.27:** HF-Trendübersicht. Dargestellt sind alle Trends mit Fehlerbalken aus verschiedenen Verfahren. 1 = Tagesmittel (Bootstrap), 2 = Monatsmittel (Bootstrap), 3 = desaisonalisiert, 4 = Jun-Okt, 5 = desaisonalisiert (Jun-Okt), 6 = Jahresmittel. Die orange Linie repräsentiert den Mittelwert aus allen Trendmethoden.

Verlauf mit Maximum im Januar bei einer Zunahme von ca. 5% und folgender starker Abschwächung bis auf ein Minimum im März/April mit Werten bis -1%. Anschließend steigt die Zunahme wieder bis auf ca. 3% im November. Die meisten Monate stimmen unter Berücksichtigung ihrer Fehlerbalken mit dem mittleren Trend der gesamten Zeitreihe (vgl. Abb. 7.27) überein, jedoch weichen die Monate März, April und vor allem der Januar signifikant davon ab. Der ausgeprägte Trend im Januar ist ein Zeichen für verstärkte Absinkvorgängen innerhalb des Vortex.

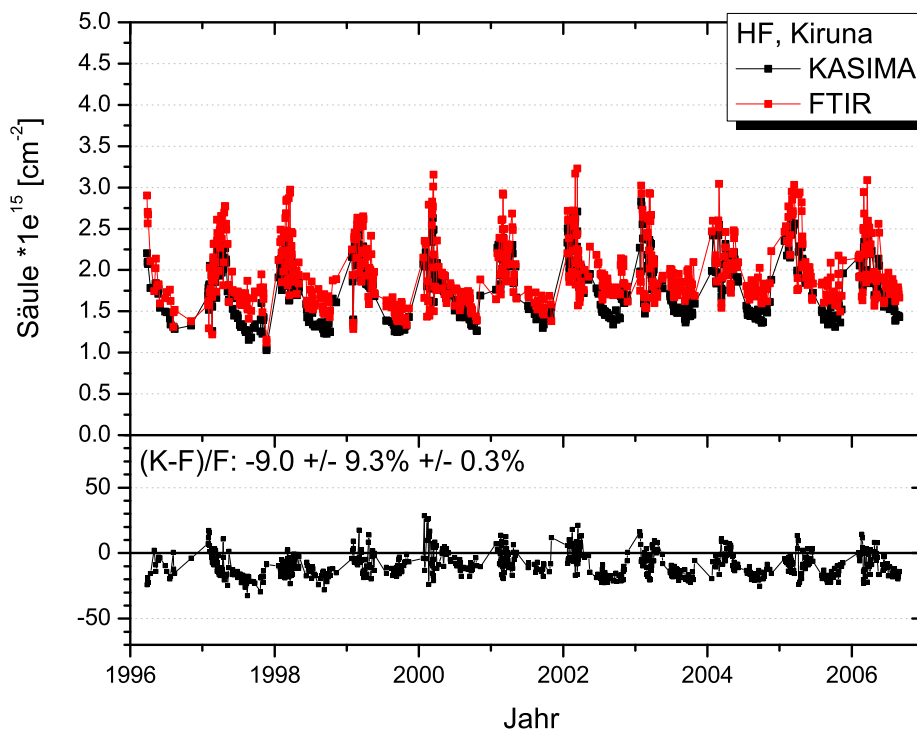


**Abb. 7.28:** Monatstrends der HF-Zeitreihe für Kiruna. Dargestellt ist die Trendkurve, die sich aus den Trends der Zeitreihen der einzelnen Monate ergibt

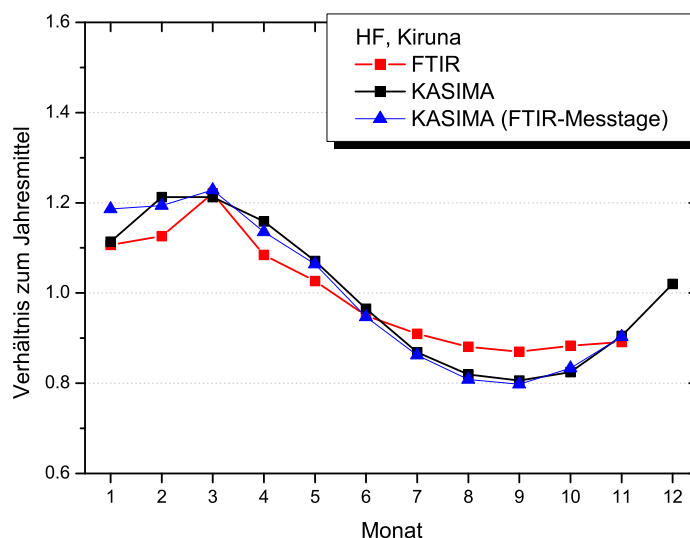
## Kiruna: KASIMA-Daten

Nachdem im Vergleich von FTIR und KASIMA bei den Absolutwerten von HCl deutliche Unterschiede sichtbar waren, ist es besonders interessant, die Unterschiede von HF zu untersuchen, da HF aufgrund seiner Langlebigkeit Hinweise auf dynamische Unterschiede geben kann. Im oberen Teil von Abb. 7.29 sind alle Tagesmittelwerte der FTIR-Zeitreihe und der KASIMA-Zeitreihe dargestellt. Bereits hier erkennt man, dass in den Sommermonaten der HF-Säulengehalt von KASIMA unterschätzt wird. Dies wird noch deutlicher in der Differenz zwischen KASIMA und FTIR relativ zu FTIR sichtbar. Sie weist einen Jahrgang mit Maximum im Sommer auf. Im Mittel beträgt der Unterschied  $-9\% \pm 0,3\%$ . Die Teilsäule bis 7 km trägt etwa 1% zum Gesamtsäulengehalt bei und erklärt somit nur einen geringen Teil der Differenz.

Um die Unterschiede zu verdeutlichen, wird auch hier der mittlere Jahrgang im Verhältnis zum Jahresmittel betrachtet. Diese Methode ist vor allem für Gase sinnvoll, bei denen ein stärkerer Trend im Verlauf der Zeitreihe vorhanden ist. Da zunächst der Jahrgang jedes einzelnen Jahres relativ zum jeweiligen Jahresmittel berechnet wird, bevor über alle relativen Jahrgänge gemittelt wird, wird somit der Trend eliminiert. Dieser Jahrgang wurde aus den FTIR-Daten (vgl. Abb. 7.23), allen KASIMA-Werten und aus den KASIMA-Werten der Tage, an denen FTIR-Messungen vorlagen, bestimmt (Abb. 7.30). Im Gegensatz zu HCl ist die Übereinstimmung hier deutlich besser, wobei die Amplitude in den KASIMA-Daten nur leicht größer als in den Messdaten ist. Hier zeigt sich nochmals, dass KASIMA den HF-Säulengehalt im Sommer leicht unterschätzt.



**Abb. 7.29:** Vergleich von HF-Säulengehalten aus FTIR-Messungen mit KASIMA-Ergebnissen für die Station Kiruna. Unten: relative Differenz  $(\text{KASIMA}-\text{FTIR})/\text{FTIR}$  mit den Ergebnissen Mittelwert, Standardabweichung der einzelnen Datenpunkte und Standardabweichung des Mittelwerts.

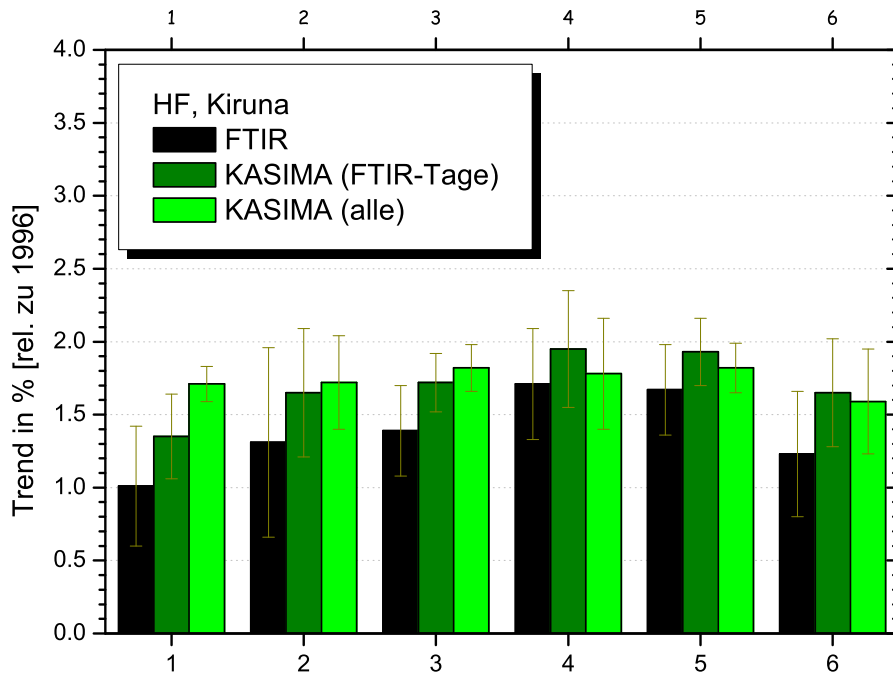


**Abb. 7.30:** Vergleich des mittleren HF-Jahresgangs in Kiruna. Dargestellt ist der mittlere Jahresgang, berechnet aus allen Jahren relativ zum jeweiligen Jahresmittel.

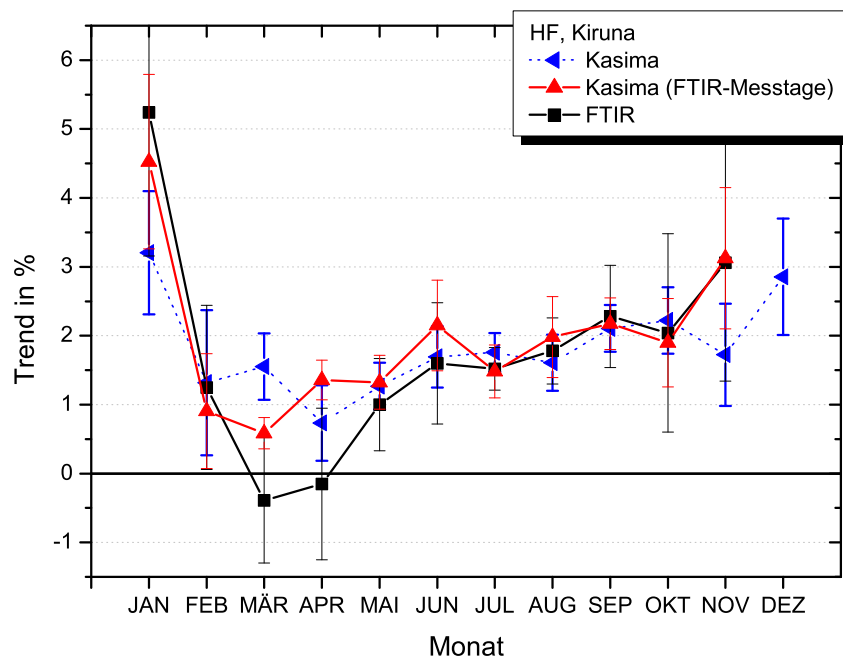
Alle ermittelten Trends der HF-Zeitreihen für Kiruna aus FTIR- und KASIMA-Daten sind in Abb. 7.31 einander gegenübergestellt. Insgesamt ist die Zunahme aus den FTIR-Daten schwächer als die der KASIMA-Zeitreihen. Die Vernachlässigung der Wintermonate führt zu einer weiteren Verstärkung der Zunahme, jedoch vor allem in den FTIR-Zeitreihen. Die Unterschiede zwischen den beiden KASIMA-Fällen sind nicht signifikant. Insgesamt ist die Übereinstimmung zwischen FTIR und KASIMA in den Sommermonaten besser.

Zusätzlich zu den bisher durchgeführten Verfahren zur Trendableitung (Abb. B.2.2) wurden auch für die KASIMA-Zeitreihe des HF-Säulengehalts Monatstrends abgeleitet. Der Jahresgang der Trends aus den einzelnen Monats-Zeitreihen ergab für die FTIR-Daten einen recht signifikanten Verlauf (Abb. 7.28). Die Signifikanz dieses Ergebnisses würde erhöht, wenn sich aus den KASIMA-Daten ein ähnlicher Verlauf ergäbe. Der entsprechende Vergleich ist in Abb. 7.32 dargestellt. Der FTIR-Jahresgang der Trends hat im Januar sein Maximum, nimmt bis auf ein Minimum im März/April ab und steigt dann zum Jahresende wieder an. Für KASIMA wurden wie für die anderen Zeitreihen auch zwei Fälle berechnet, der eine mit allen KASIMA-Werten und der andere, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den FTIR-Daten zu erreichen, bei dem nur die Werte für jene Tage berücksichtigt wurden, an denen FTIR-Ergebnisse vorlagen. Die Übereinstimmung ist recht gut, lediglich die Monate mit Trend-Minima im März und April weisen für die KASIMA-Zeitreihen etwas höhere Werte auf. Werden nur die FTIR-Messtage der KASIMA-Zeitreihe berücksichtigt, so ändert sich die Kurve nicht wesentlich, in den meisten Fällen findet eine leichte Annäherung an die Werte aus der FTIR-Zeitreihe statt. Die KASIMA-Daten bestätigen somit den signifikanten Januar-Wert. Da die Monatstrends aller weiteren Spezies keinen signifikanten Verlauf aufweisen, werden diese im Anhang gezeigt (Abb. B.5.1 u. Abb. B.5.2).





**Abb. 7.31:** Vergleich der berechneten HF-Trendergebnisse für Kiruna. Dargestellt sind die Ergebnisse aus den FTIR-Daten, den KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen und allen KASIMA-Daten. 1 = Tagesmittel (Bootstrap), 2 = Monatsmittel (Bootstrap), 3 = desaisonalisiert, 4 = Jun-Okt, 5 = desaisonalisiert (Jun-Okt), 6 = Jahresmittel.

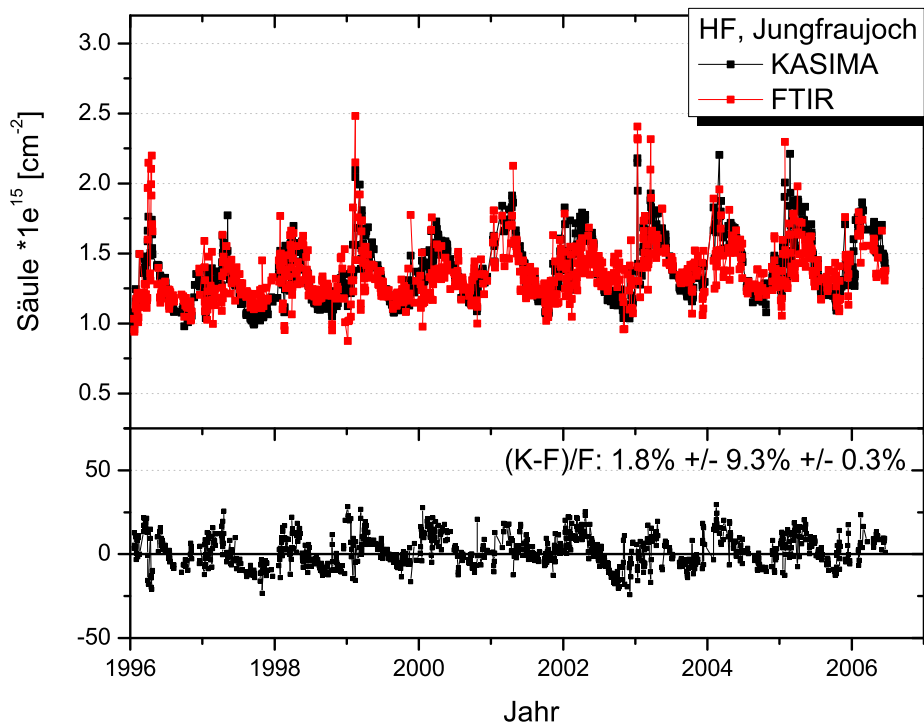


**Abb. 7.32:** Vergleich der Trends aus den HF-Zeitreihen der einzelnen Monate für die Station in Kiruna. Dargestellt sind die Ergebnisse aller KASIMA-Daten, der KASIMA-Daten für FTIR-Messtage und der FTIR-Zeitreihen.

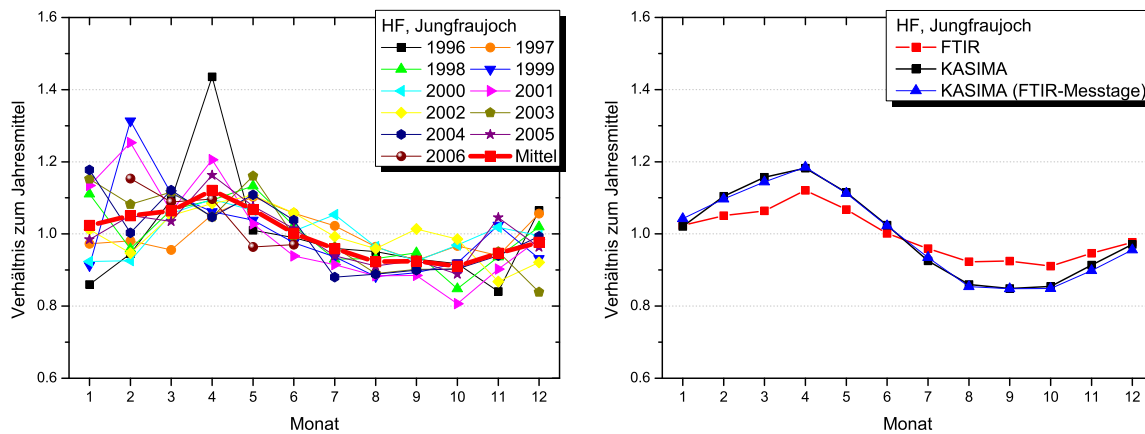
## Jungfraujoch: FTIR & KASIMA

Zunächst werden auch hier wieder die Absolutwerte der FTIR-Messungen der Station auf dem Jungfraujoch mit den Modellergebnissen von KASIMA verglichen. Die Zeitreihen von HF zeigten für Kiruna eine deutliche Differenz von ca. 9%. Die Differenz zwischen FTIR- und KASIMA-Zeitreihe für die Station Jungfraujoch ist in Abb. 7.33 dargestellt. Der direkte Vergleich der beiden Zeitreihen weist keine deutlichen Differenzen auf. Die Differenz zwischen KASIMA und FTIR relativ zu FTIR weist einen leichten Jahresgang auf und beträgt im Mittel nur  $1.8\% \pm 0,3\%$ , die Übereinstimmung ist somit im Mittel sehr gut.

Neben HCl haben Zander et al. (1987b) in einer weiteren Veröffentlichung auch die HF-Zeitreihen der Jungfraujoch-Station untersucht und unter anderem den Jahresgang bestimmt. Der bestimmte Jahresgang des HF-Gesamtsäulengehalts relativ zum jeweiligen Jahresmittel aus den FTIR-Zeitreihen ist in Abbildung 7.34 dargestellt. Er zeigt in Übereinstimmung mit Zander et al. (1987b) ein Maximum im Frühjahr und ein Minimum im Herbst. Wie schon bei HCl sind auch hier absinkende Luftmassen Ursache des Frühjahrs-Maximums. Im Vergleich zu dem aus den KASIMA-Daten abgeleiteten Jahresgang (Abb. 7.34, rechts) zeigen sich die bereits in der Differenz-Ansicht erkennbaren Unterschiede. Die beiden KASIMA-Jahresgänge erreichen im gleichen Monat wie die FTIR-Daten das Frühjahrsmaximum und Sommerminimum. Die Übereinstimmung der Jahresgänge ist gut, lediglich die Amplitude des Jahresgangs wird von KASIMA leicht unterschätzt. Zwischen den beiden KASIMA-Reihen gibt es keine wesentlichen Unter-



**Abb. 7.33:** Vergleich von HF-Säulengehalten aus FTIR-Messungen mit KASIMA-Ergebnissen für die Station Jungfraujoch. Unten: relative Differenz  $(\text{KASIMA} - \text{FTIR})/\text{FTIR}$  mit den Ergebnissen Mittelwert, Standardabweichung der einzelnen Datenpunkte und Standardabweichung des Mittelwerts.

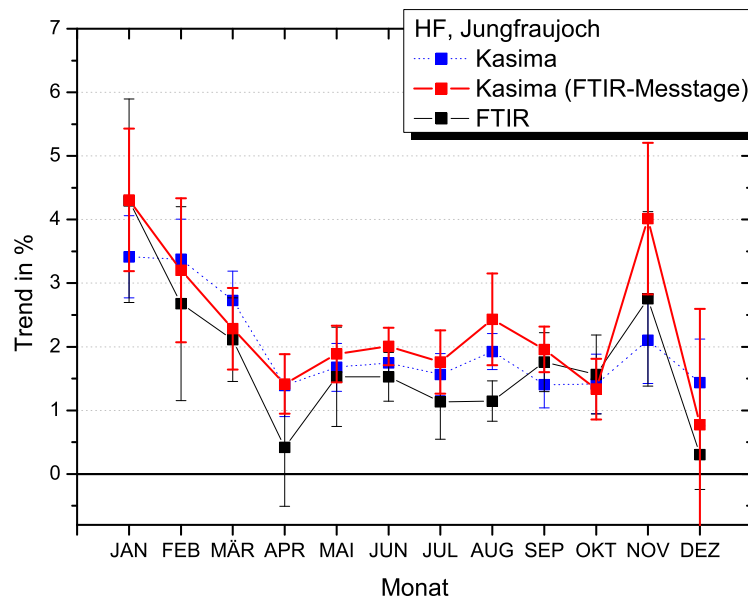


**Abb. 7.34:** HF-Jahresgang auf dem Jungfraujoch. Monatsmittel relativ zum jeweiligen Jahresmittel und mittlerer Jahresgang aus FTIR-Daten (links). Vergleich des mittleren Jahresgangs (rechts).

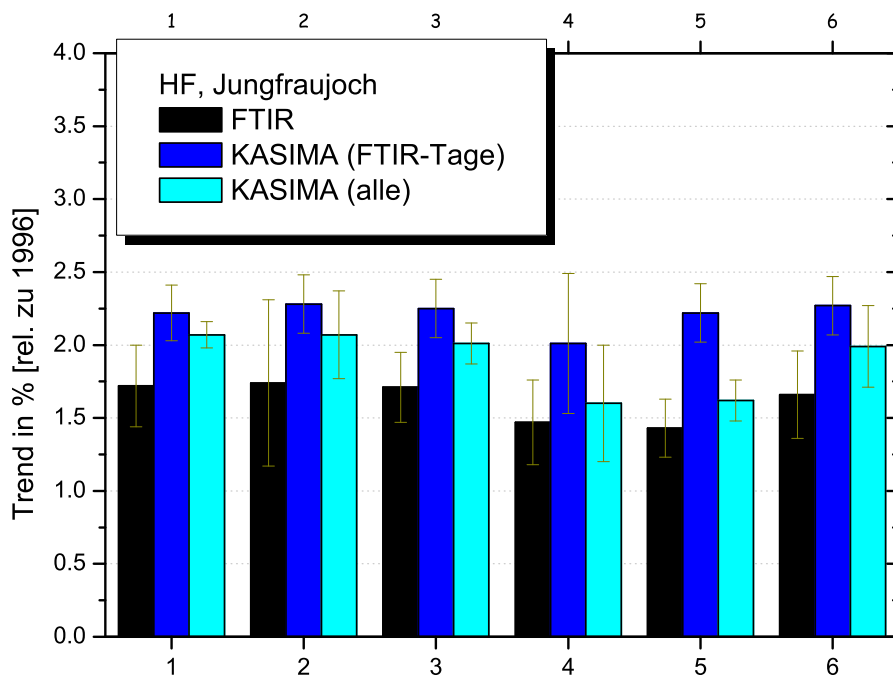
schiede. Aufgrund der Langlebigkeit von HF und seiner daraus folgenden Eigenschaft als Tracer, ist eine mögliche Erklärung für die leichten Unterschiede im Jahresgang, dass die dynamischen Effekte für die Station Jungfraujoch tendenziell überschätzt werden und somit im Frühjahr zu viel HF hin transportiert und im Sommer zu viel abtransportiert wird. Ähnliche Differenzen im Jahresgang wurden auch für Kiruna beobachtet.

HF hatte für die Kiruna-Zeitreihe einen sehr deutlichen Verlauf der Trends aus den einzelnen Monaten aufgezeigt mit stärkerer Zunahme zu Beginn des Jahres und darauf folgender starker Abnahme bis auf ein Minimum im April und anschließend wieder steigenden Werten (vgl. Abb. 7.32). Aus den Zeitreihen für das Jungfraujoch wurden nun ebenfalls Trends aus den einzelnen Monatszeitreihen abgeleitet, um den Verlauf für die mittleren Breiten auf ähnlich signifikante Ergebnisse hin zu untersuchen. Das Ergebnis sowohl für den Verlauf aus den FTIR-Daten für das Jungfraujoch als auch die Trends aus den beiden KASIMA-Zeitserien mit allen Werten und nur mit Werten von FTIR-Messtagen ist in Abb. 7.35 dargestellt. Vergleicht man die Ergebnisse nun mit denen aus der Kiruna-Zeitreihe, so entsteht ein auffallend ähnlicher Verlauf (vgl. Abb. 7.32). Im Monat Januar findet sich eine maximale Zunahme um mehr als 4% mit folgender Abschwächung bis auf etwa 0,5% im April. Anschließend verstärkt sich die Zunahme wieder bis auf ein Maximum im November, bevor der Wert im Dezember auf etwa 0% zurückgeht. Auch aus den KASIMA-Daten ergibt sich ein sehr ähnlicher Verlauf mit maximaler Zunahme im Januar, lokalem Minimum im April, auch wenn dieses in den KASIMA-Daten einen etwas höheren Wert annimmt. Die Übereinstimmung, vor allem in den Monaten Mai bis Oktober ist sehr gut. Auch der starke Anstieg im November und der sehr starke Rückgang der Zunahme findet sich in den KASIMA-Daten wieder. Die Übereinstimmung der Ergebnisse aus den Messungen und den Modelldaten und auch die Übereinstimmung von Arktis und mittleren Breiten zeigt, dass es sich um ein weitreichendes Phänomen handelt.

Die Trendübersicht (Abb. 7.36) zeigt alle aus den Jungfraujochzeitreihen abgeleiteten Trends für den HF-Gesamtsäulengehalt im Zeitraum 1996-2006 (Abb. B.3.3 u. B.4.3).



**Abb. 7.35:** Vergleich der Trends aus den HF-Zeitreihen der einzelnen Monate für die Station Jungfrauoch. Dargestellt sind die Ergebnisse aller KASIMA-Daten, der KASIMA-Daten für FTIR-Messtage und der FTIR-Zeitreihen.



**Abb. 7.36:** Vergleich der berechneten HF-Trendergebnisse für Jungfrauoch. Dargestellt sind die Ergebnisse aus den FTIR-Daten, den KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen und allen KASIMA-Daten. 1 = Tagesmittel (Bootstrap), 2 = Monatsmittel (Bootstrap), 3 = desaisonalisiert, 4 = Jun-Okt, 5 = desaisonalisiert (Jun-Okt), 6 = Jahresmittel.

Insgesamt liegt die Zunahme der FTIR-Werte bei 1,5% pro Jahr, wobei die Trends aus allen Monaten leicht darüber und die aus den Sommermonaten leicht darunter liegen. Die KASIMA-Zeitreihen ergeben eine stärkere Zunahme von ca. 2% pro Jahr, wobei hier die Reduzierung der Werte auf FTIR-Messtage zu einer Erhöhung der Zunahme führt. Werden nur Sommermonate berücksichtigt, so nähert sich die Zunahme aus allen KASIMA-Werten der der FTIR-Werte an. Die Übereinstimmung ist insgesamt dennoch gut, da die Ergebnisse im Bereich der Fehlerbalken liegen. Im Vergleich zu den für Kiruna ermittelten Trends besteht eine gute Übereinstimmung. Die Wintermonate führen jedoch in Kiruna zu einer Abschwächung und auf dem Jungfraujoch zu einer Verstärkung des Trends. Die Berücksichtigung aller Monate führt in Kiruna zu einer Zunahme um ca. 1,3% pro Jahr, auf dem Jungfraujoch beträgt die Zunahme ca. 1,7%.

### **Zusammenfassung: HF**

Für HF ergeben alle Zeitreihen einen signifikant positiven Trend. Die Zunahme ist in den polaren Breiten mit 1,3% leicht schwächer als in den mittleren Breiten (+1,7%). Insgesamt sind die Trends aus den Modelldaten leicht erhöht. Vor allem der Verlauf der Monatstrends zeigt mit guter Übereinstimmung von Messungen und Modell, dass der größte Beitrag zum positiven Trends sowohl in polaren als auch in mittleren Breiten durch die Monate am Jahresanfang erfolgt. Bisher konnte dieses Phänomen noch nicht geklärt werden. Festzuhalten ist, dass HF im Gegensatz zu den Chlorreservoirgasen ( $\text{ClONO}_2$  u.  $\text{HCl}$ ) trotz des Verbots von FCKWs weiterhin einen signifikant positiven Trend aufweist. Die Emissionen der Chlorquellgase haben ihr Maximum bereits vor 1996 überschritten, was sich in negativen Trends von  $\text{ClONO}_2$  (Kiruna: -3,5% u. Jungfraujoch: -0,7%) und  $\text{HCl}$  (Kiruna: -0,6% u. Jungfraujoch: -0,9%) bemerkbar macht, wohingegen die Emissionen der Quellgase von Fluor ihr Maximum in der unteren Atmosphäre erst zwischen 2005 und 2007 erreichen (vgl. Abb. 2.5). Der Trend hat sich zwar im Vergleich zu früheren Untersuchungen deutlich abgeschwächt (vgl. Rinsland et al., 2002), eine Trendwende von HF ist jedoch aufgrund der fluorhaltigen Ersatzstoffe und der Zeitverzögerung durch den Transport der Vorläufersubstanzen in die Stratosphäre erst in den nächsten Jahren zu erwarten.

## 7.4 HNO<sub>3</sub>

### Kiruna: FTIR-Daten

Wie schon HCl und ClONO<sub>2</sub> stellt auch HNO<sub>3</sub> ebenfalls ein Reservoirgas dar, jedoch nicht für Cl sondern für NO<sub>x</sub> (Gl. 2.21), wobei bei diesem Schritt gleichzeitig ein Radikal der NO<sub>x</sub>-Familie (NO + NO<sub>2</sub>) als auch der HO<sub>x</sub>-Familie (OH + HO<sub>2</sub>) entfernt wird. Neben dieser Funktion ist HNO<sub>3</sub> eine der Substanzen, aus denen PSCs bestehen (s. Kap. 2.4.4). Die wichtigste Quelle für NO<sub>x</sub> in der Stratosphäre ist der Abbau von N<sub>2</sub>O (Lachgas), welches in der Troposphäre inert ist und erst in der oberen Stratosphäre abgebaut wird. HNO<sub>3</sub> besitzt eine photochemische Lebensdauer von einigen Tagen. Die großen Vulkanausbrüche des El Chichon (1982) und des Pinatubo (1991) hatten einen bedeutenden Einfluss auf die HNO<sub>3</sub>-Zeitreihen weltweit (Koike et al., 1994; Rinsland et al., 2003b). Da die im Rahmen dieser Arbeit ausgewertete Zeitreihe der Station in Kiruna im Frühjahr 1996 beginnt, weisen die HNO<sub>3</sub>-Daten kaum noch Spätfolgen des Pinatubo-Ausbruchs auf (Rinsland et al., 2003b).

Der Jahresgang von HNO<sub>3</sub> (Abb. 7.37) ist im Wesentlichen durch Photolyse-Prozesse geprägt. So findet sich im Sommer ein deutliches Minimum im Jahresgang wieder. Das Maximum tritt im Frühjahr nach Auflösen der PSCs auf, aus denen dann HNO<sub>3</sub> wieder vom festen in den gasförmigen Zustand übergeht. Neben der Photolyse führt auch die Reaktion mit OH zu einer HNO<sub>3</sub>-Abnahme.

Die Zeitreihe der HNO<sub>3</sub>-Tagesmittel (Abb. 7.38) gibt den ausgeprägten Jahresgang mit Maximum im Frühjahr und dem durch Photolyse verursachten Minimum im Sommer

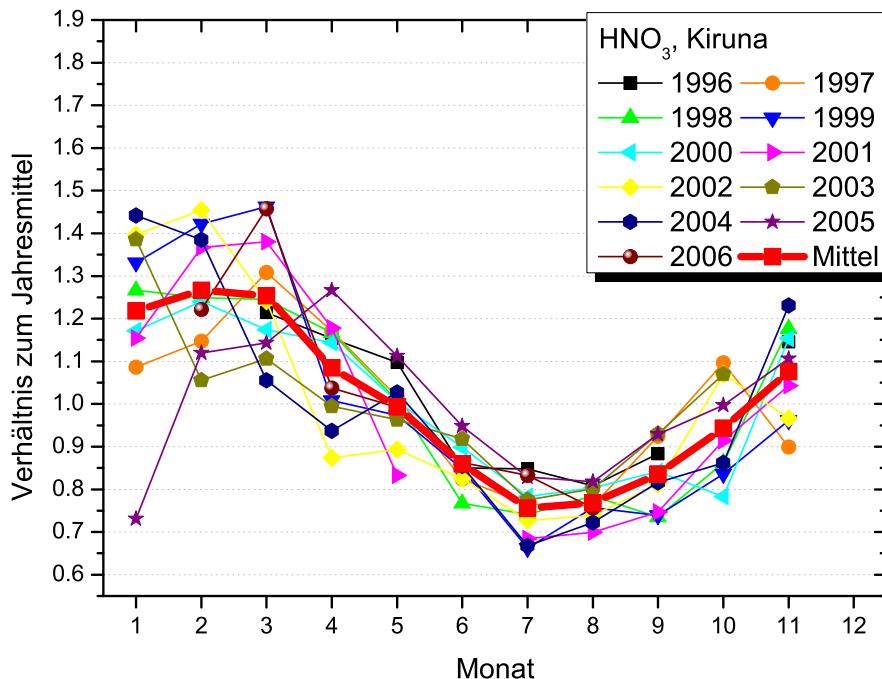
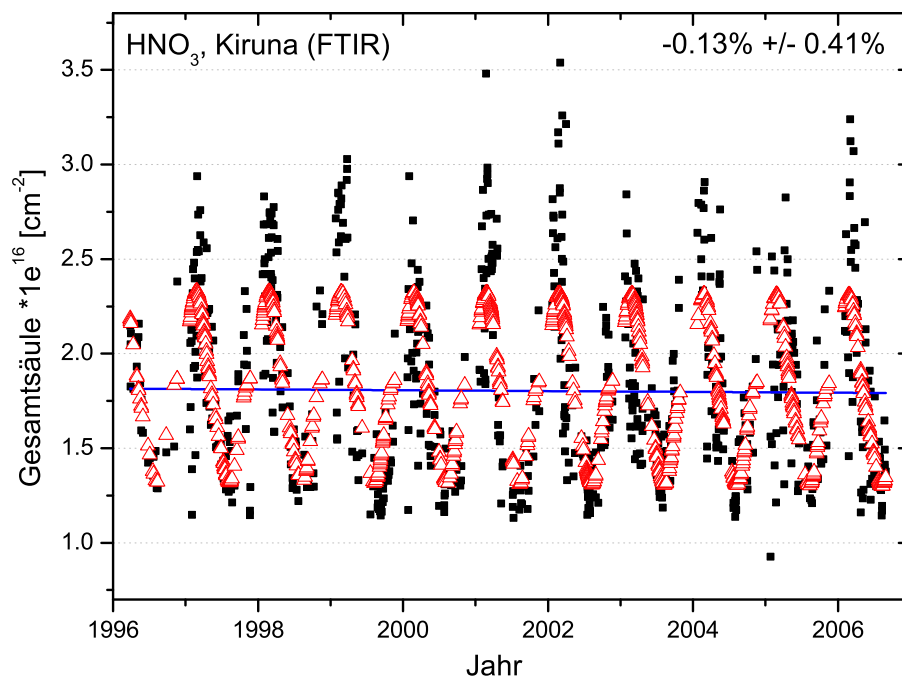
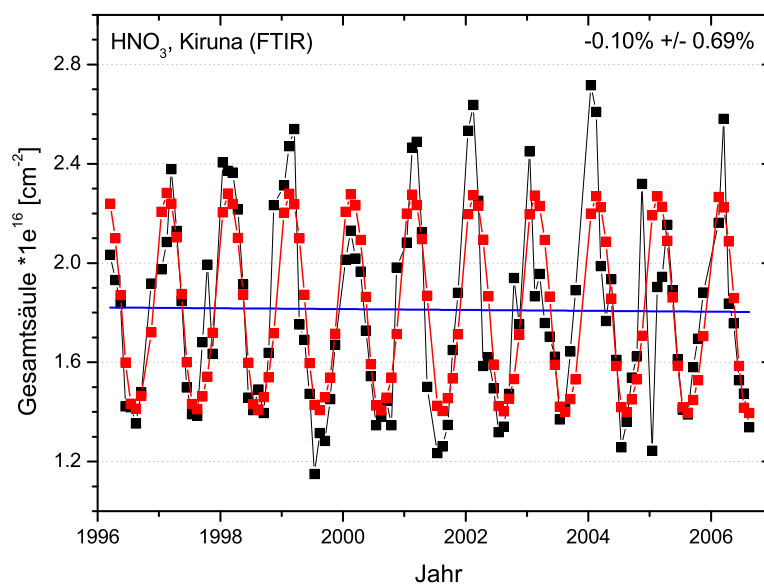


Abb. 7.37: HNO<sub>3</sub>-Jahresgang über Kiruna. Monatsmittel relativ zum jeweiligen Jahresmittel.

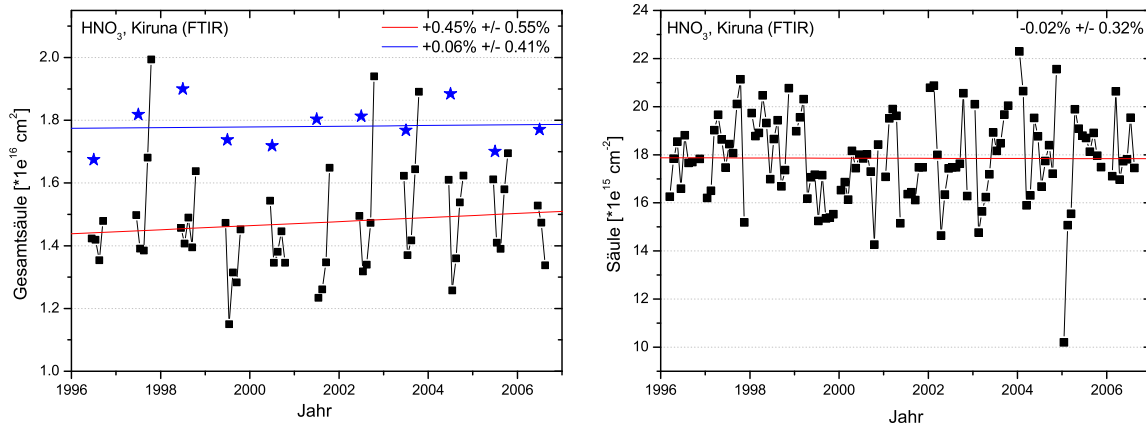


**Abb. 7.38:** HNO<sub>3</sub>-Tagesmittel. Jahresgang (rot) und linearer Trend (blau) wurden mit der Bootstrapmethode bestimmt.

wieder. Der Jahresgang, welcher mit einer Fourierreihe angepasst wurde gibt auch hier die Maxima nicht komplett wieder. Der lineare Bootstrap-Trend zeigt keine deutliche Änderung von HNO<sub>3</sub> mit einer schwachen, mit null verträglichen, Abnahme von 0,1% ± 0,4%.



**Abb. 7.39:** HNO<sub>3</sub>-Monatsmittel. Jahresgang (rot) und linearer Trend (blau) wurden mit der Bootstrapmethode bestimmt.



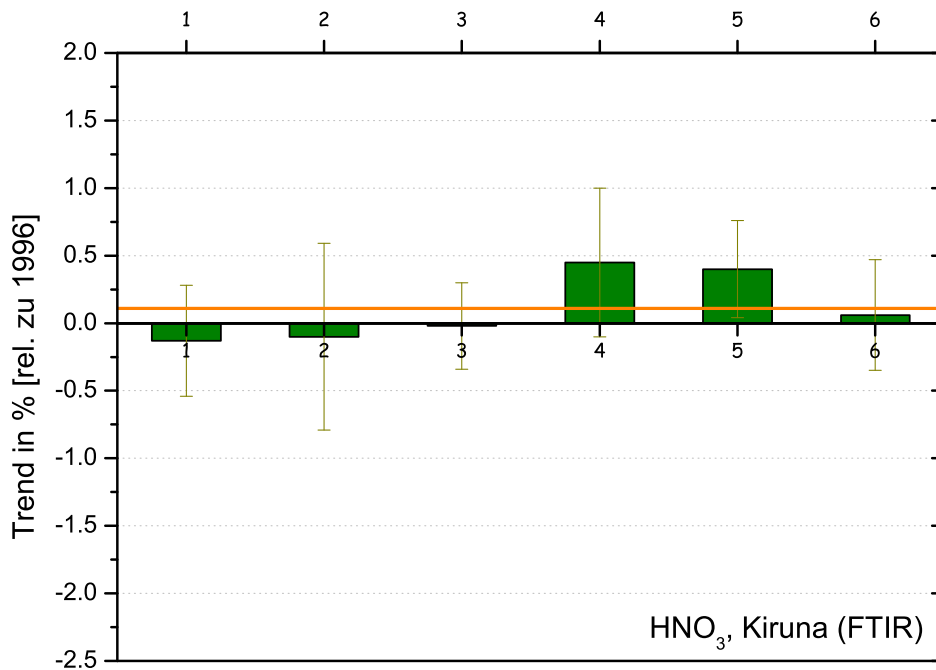
**Abb. 7.40:** HNO<sub>3</sub>-Sommermonatsmittel (schwarz) und Jahresmittel in blau (links). Desaisonalisierte HNO<sub>3</sub>-Zeitreihe (rechts).

Die Bildung der Monatsmittel (Abb. 7.39) führt zu keiner wesentlichen Änderung des Trends, es bleibt bei einer schwachen Abnahme von 0,1% mit einer leicht erhöhten Unsicherheit von 0,7%. Auffallend in den Zeitreihen sind die höheren Frühjahrs-Maxima nach Wintern mit wärmerer Stratosphäre mit geringem PSC-Vorkommen (Abb. A.1.1). Auch in diesen Zeitreihen werden die Maxima vom angepassten Jahresgang nicht komplett wiedergegeben. Besonders geringe HNO<sub>3</sub>-Säulengehalte gab es in den Wintern mit sehr kalter Stratosphäre (99/00 und 04/05), mit folgender Denoxifizierung und Denitrifizierung (Kleinböhl et al., 2005).

Werden nur noch die Monate mit geringerer jahreszeitlichen Variabilität berücksichtigt, so verbleiben die in Abb. 7.40 (links) gezeigten Datenpunkte (schwarz). Aufgrund des starken Jahresgangs bei HNO<sub>3</sub> (vgl. Abb. 7.37) ist auch in den verbleibenden Monaten noch eine, wenn auch reduzierte, jahreszeitliche Änderung zu erkennen. Ein angepasster linearer Trend (rot) ergibt eine Zunahme von etwa  $0,5\% \pm 0,6\%$  aus der Zeitreihe der Sommermonate. Auch die Jahresmittelwerte (blau) zeigen keine signifikante Änderung mit  $+0,1\% \pm 0,4\%$  pro Jahr. Abb. 7.40 (rechts) zeigt die desaisonalisierte Zeitreihe der HNO<sub>3</sub>-Monatsmittel. Vor allem der extrem geringe HNO<sub>3</sub>-Wert Anfang 2005 ragt aus der Zeitreihe heraus, verursacht durch die starke Denitrifizierung nach dem sehr kalten Winter 2004/2005 (EORCU, 2005; Kleinböhl et al., 2005; Jin et al., 2006). Der eingezeichnete lineare Trend zeigt keine Änderung, die Steigung beträgt  $0\% \pm 0,3\%$  pro Jahr.

Die Übersicht über alle ermittelten Trendwerte (Abb. 7.41) zeigt einheitlich keine signifikante Änderung von HNO<sub>3</sub>. Fast alle Zeitreihen, welche alle Monate berücksichtigen, tendieren zu abnehmenden Werten. Alle anderen Zeitreihen, welche nur die Monate Juni – Oktober beinhalten und zusätzlich die Zeitreihe der Jahresmittelwerte weisen in Richtung Zunahme. Bei allen Ergebnissen ist die Unsicherheit, dargestellt durch Fehlerbalken, so groß, dass bei HNO<sub>3</sub> von keiner signifikanten Änderung im Verlauf der Zeitreihe ausgegangen werden kann. Gleichzeitig bestätigt sich auch, dass der Pinatubo-Ausbruch (1991) keinen Einfluss mehr auf die gezeigte Zeitreihe ab 1996 hat, da andernfalls eine HNO<sub>3</sub>-Abnahme zu verzeichnen gewesen wäre (Rinsland et al., 2003b). Rinsland et al. (1991b) untersuchten bereits vor dem Ausbruch des Pinatubo HNO<sub>3</sub>-Zeitreihen und kamen damals ebenfalls zu dem Ergebnis, dass HNO<sub>3</sub> keinen



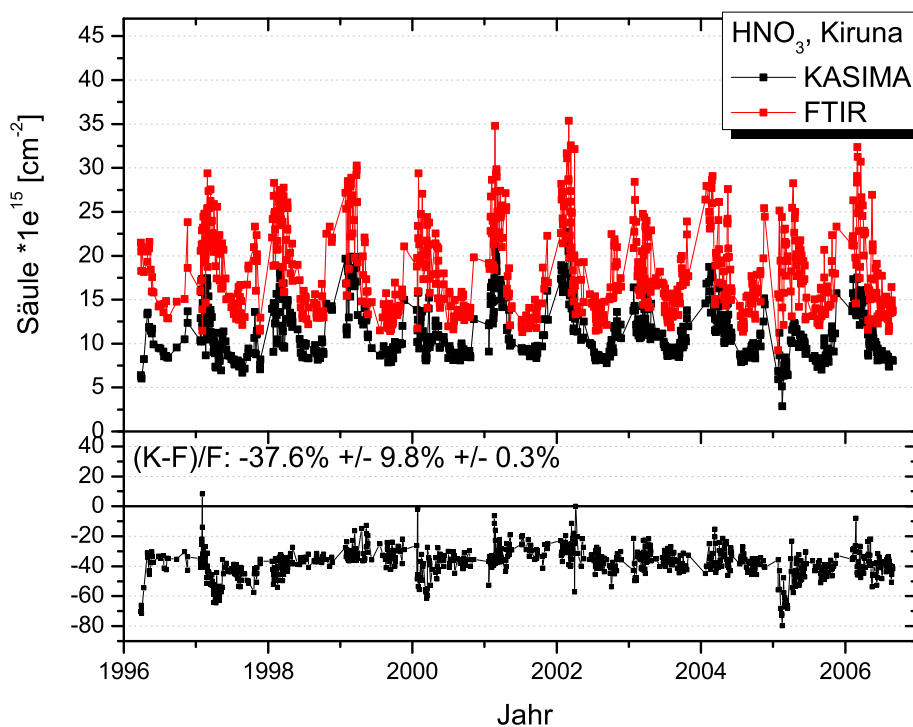


**Abb. 7.41:** HNO<sub>3</sub>-Trendübersicht. Dargestellt sind alle Trends mit Fehlerbalken aus verschiedenen Verfahren. 1 = Tagesmittel (Bootstrap), 2 = Monatsmittel (Bootstrap), 3 = desaisonalisiert, 4 = Jun-Okt, 5 = desaisonalisiert (Jun-Okt), 6 = Jahresmittel. Die orange Linie repräsentiert den Mittelwert aus allen Trendmethoden.

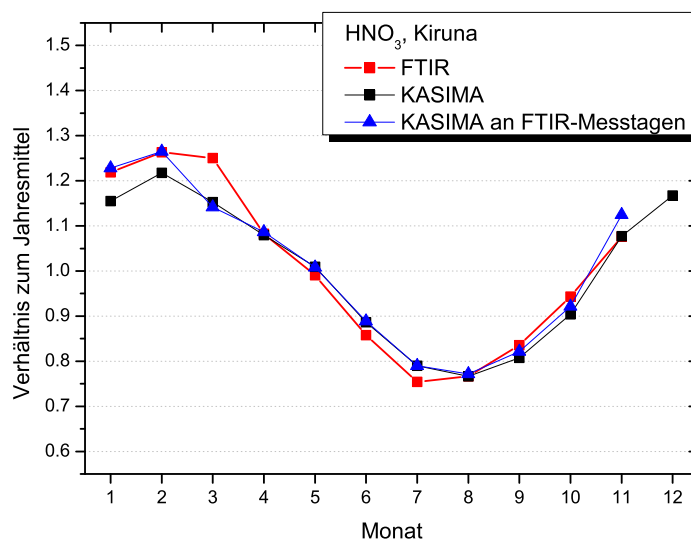
signifikanten Trend aufweist.

## Kiruna: KASIMA-Daten

Auch für HNO<sub>3</sub> wurden Ergebnisse aus FTIR-Messungen mit Berechnungen von KASIMA verglichen. Die kürzlich von Farahani et al. (2007) durchgeführten Vergleiche von HNO<sub>3</sub>-Daten des FTIR in Kiruna aus den Jahren 2001/2002 mit Modelldaten von CMAM (Canadian Middle Atmosphere Model) und SLIMCAT ergaben eine gute Übereinstimmung des Gesamtsäulengehalts. Die Darstellung der kompletten Zeitreihe von FTIR und KASIMA mit allen Tagesmittelwerten ist in Abb. 7.42 dargestellt. Bereits die Absolutwerte zeigen einen deutlicher Offset, welcher im unteren Teil der Grafik noch offensichtlicher wird, in dem die Differenz zwischen KASIMA und FTIR relativ zu den FTIR-Werten dargestellt ist. Im Mittel sind die KASIMA-Werte um  $37,6\% \pm 0,3\%$  zu gering, hierbei muss zusätzlich erwähnt werden, dass sich je nach verwendeten Liniendaten in den FTIR-Ergebnissen der Unterschied weiter erhöht (Vigouroux et al., 2007). Die Differenz würde auf bis zu 45% ansteigen, wenn die für die MIPAS-Validierung verwendeten Liniendaten verwendet würden (s. Kapitel 6). Die Reduzierung der FTIR-Säulengehalte auf den entsprechenden Höhenbereich (ab 7 km) von KASIMA führt lediglich zu einer minimalen Verbesserung um ca. 1,6%. Um zu untersuchen, ob es sich um einen reinen Offset handelt, ist es wichtig, den Jahresgang der beiden Zeitreihen zu vergleichen. Auch in diesem Fall ist die Darstellung des Jahresgangs relativ zum Jahresmittel sinnvoll, da aufgrund des großen Unterschieds ein direkter Vergleich



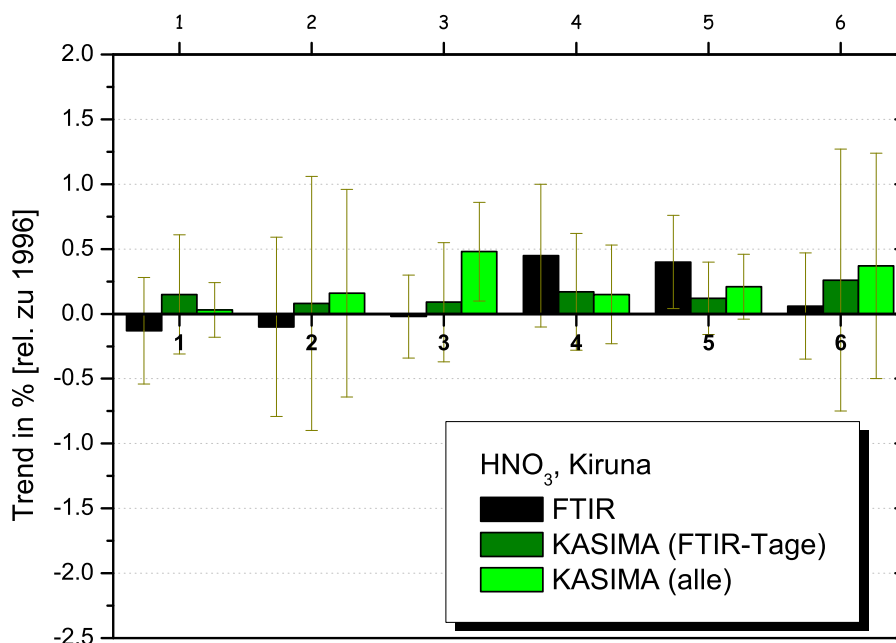
**Abb. 7.42:** Vergleich von  $\text{HNO}_3$ -Säulengehalten aus FTIR-Messungen mit KASIMA-Ergebnissen für die Station Kiruna. Unten: relative Differenz  $(\text{KASIMA}-\text{FTIR})/\text{FTIR}$  mit den Ergebnissen Mittelwert, Standardabweichung der einzelnen Datenpunkte und Standardabweichung des Mittelwerts.



**Abb. 7.43:** Vergleich des mittleren  $\text{HNO}_3$ -Jahresgangs in Kiruna. Dargestellt ist der mittlere Jahresgang, berechnet aus allen Jahren relativ zum jeweiligen Jahresmittel.

sehr schwierig wäre. Die Darstellung des relativen Jahresgangs (Abb. 7.43) zeigt bis auf leichte Unterschiede im März eine sehr gute Übereinstimmung. Werden von den KASIMA-Daten nur die Tage berücksichtigt, an denen FTIR-Messungen durchgeführt wurden, so findet man auch in den Monaten Januar und Februar eine sehr gute Übereinstimmung. Die für HNO<sub>3</sub> relevanten Prozesse, im Wesentlichen Photolyse, werden somit sehr gut von KASIMA reproduziert.

In Abb. 7.44 werden alle ermittelten Trends im Vergleich dargestellt. Die entsprechenden KASIMA-Zeitreihen werden in Abb. B.2.4 gezeigt. Insgesamt ergibt sich für die HNO<sub>3</sub>-Zeitreihen keine signifikante Änderung. Der Unterschied zwischen KASIMA-Zeitreihen mit allen Tagen und KASIMA-Zeitreihen mit FTIR-Lücken ist nicht signifikant. Für die FTIR-Zeitreihe führt eine Vernachlässigung der Wintermonate zu einer Zunahme des Trends, diese Änderung ist in den KASIMA-Zeitreihen nicht erkennbar. Im Gegensatz zu der großen Differenz der Absolutwerte zwischen Messung und Modell zeigen die abgeleiteten Trends eine gute Übereinstimmung. Das gemeinsame Ergebnis der Mess- und Modelldaten für HNO<sub>3</sub> ist somit, dass es keine signifikante Änderung von HNO<sub>3</sub> in den polaren Breiten im Zeitraum 1996–2006 gibt.

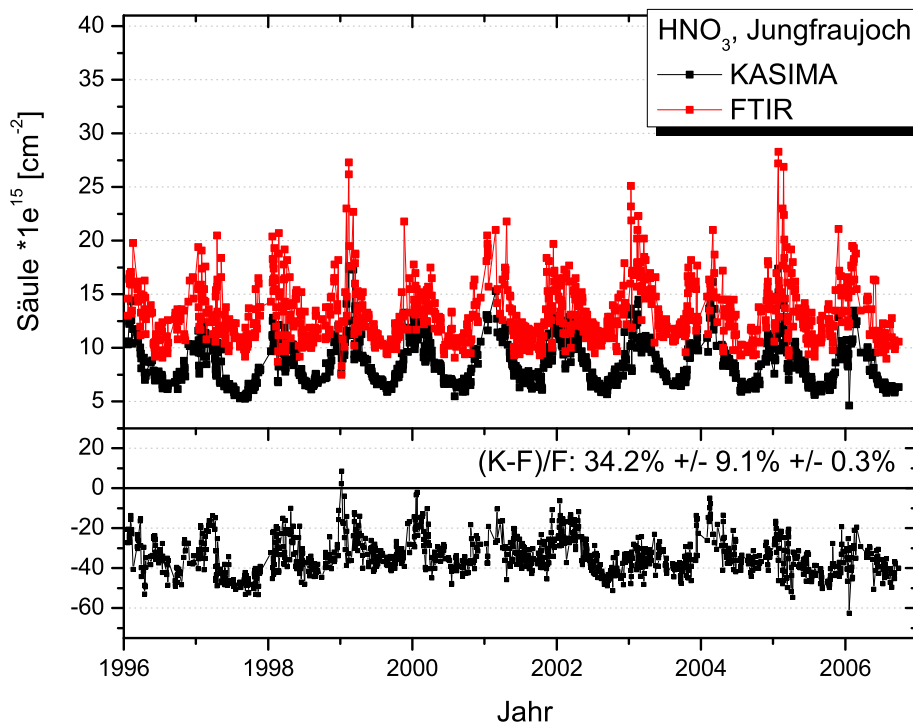


**Abb. 7.44:** Vergleich der berechneten HNO<sub>3</sub>-Trendergebnisse für Kiruna. Dargestellt sind die Ergebnisse aus den FTIR-Daten, den KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen und allen KASIMA-Daten. 1 = Tagesmittel (Bootstrap), 2 = Monatsmittel (Bootstrap), 3 = desaisonalisiert, 4 = Jun-Okt, 5 = desaisonalisiert (Jun-Okt), 6 = Jahresmittel.

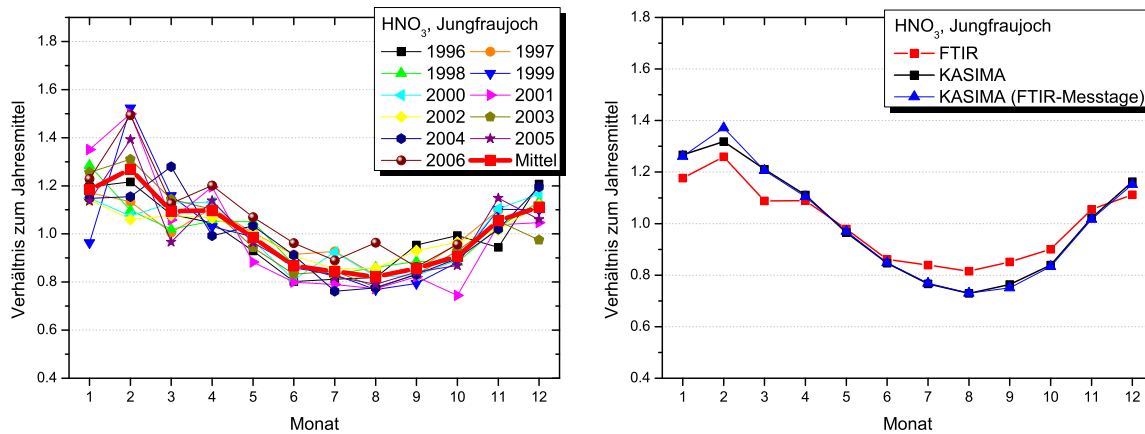
## Jungfraujoch: FTIR & KASIMA

Die Vergleiche der Absolutwerte für Kiruna von FTIR und KASIMA ergaben für  $\text{HNO}_3$  große Differenzen. Der gleiche Vergleich für das Jungfraujoch ist in Abbildung 7.45 dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung sind die Zeitreihen der Tagesmittelwerte der FTIR-Messungen und der KASIMA-Werte dargestellt. Ganz offensichtlich besteht auch hier eine deutliche Differenz zwischen FTIR und KASIMA. Auch die relative Differenz zwischen KASIMA und FTIR (unten) zeigt, dass die KASIMA-Werte im Mittel mehr als 30% zu gering sind, wobei auch hier wie bei Kiruna die Verwendung der aktuellsten Liniendatenversion die Differenz zusätzlich erhöhen würde. Der Verlauf der Differenz weist im Gegensatz zu dem Kiruna-Vergleich einen leichten Jahresgang auf.

In Rinsland et al. (1991b) wurde der Jahresgang von  $\text{HNO}_3$  für die Station auf dem Jungfraujoch anhand von Daten aus dem Zeitraum 1986 bis 1990 bestimmt und zusätzlich wurde versucht, aus den Juni-Messungen einen Trend abzuleiten. Hierfür wurden zusätzlich noch Messungen aus dem Jahre 1951 berücksichtigt. Generell problematisch war zu diesem Zeitpunkt, dass die Messungen nicht kontinuierlich durchgeführt wurden und somit in manchen Monaten gar keine Messungen vorlagen. Damals ergab die Zeitreihe keine signifikante Änderung ( $-0,16\% \pm 0,50\%$  pro Jahr). In Abbildung 7.46 (links) ist der Jahresgang relativ zum jeweiligen Jahresmittel für die Jahre 1996-2006 dargestellt. Ein wesentlicher Unterschied zu Rinsland et al. (1991b) ist, dass sich die Zahl der Messungen pro Jahr deutlich erhöht hat und somit zuverlässigere Ergebnisse erwartet werden können.  $\text{HNO}_3$  erreicht im Winter (Januar/Februar) Maximalwerte



**Abb. 7.45:** Vergleich von  $\text{HNO}_3$ -Säulengehalten aus FTIR-Messungen mit KASIMA-Ergebnissen für die Station Jungfraujoch. Unten: relative Differenz  $(\text{KASIMA}-\text{FTIR})/\text{FTIR}$  mit den Ergebnissen Mittelwert, Standardabweichung der einzelnen Datenpunkte und Standardabweichung des Mittelwerts.



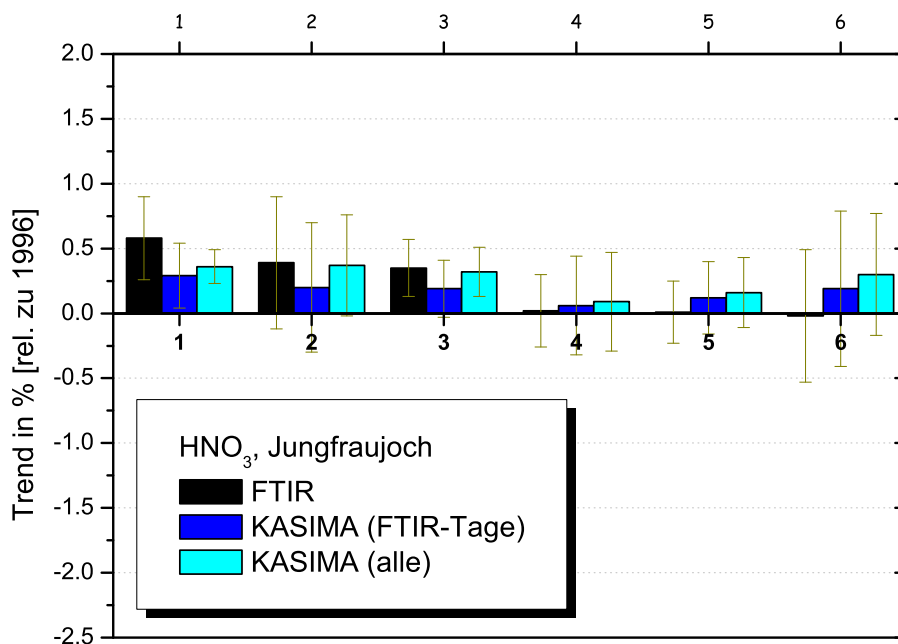
**Abb. 7.46:** HNO<sub>3</sub>-Jahresgang auf dem Jungfraujoch. Monatsmittel relativ zum jeweiligen Jahresmittel und mittlerer Jahresgang aus FTIR-Daten (links). Vergleich des mittleren Jahresgangs (rechts).

mit nachfolgender Abnahme bis zum Minimum in den Sommermonaten (Juli–August). Ein Vergleich mit dem Jahresgang von HNO<sub>3</sub> in Kiruna zeigt ein fast identisches Ergebnis mit einem mittleren Verlauf von 1,2 im Januar/Februar zu ca. 0,8 im August. Bereits in der Darstellung der relativen Differenz zwischen FTIR und KASIMA zeichneten sich Unterschiede im Jahresgang ab. Eine genauere Analyse des Jahresgangs (Abb. 7.46, rechts) zeigt diese Unterschiede nochmals im Detail. Zu beachten ist, dass hier nicht der absolute Jahresgang sondern das Mittel aller Jahresgänge, berechnet aus jedem Monat relativ zum jeweiligen Jahresmittel der betrachteten Zeitreihe, dargestellt ist. Somit ist der Offset aus dem absoluten Vergleich nicht mehr sichtbar. Wie in allen FTIR-KASIMA-Vergleichen für das Jungfraujoch ist auch hier die jahreszeitliche Variabilität von FTIR etwas geringer als die der KASIMA-Werte. Zwischen dem Jahresgang aus allen KASIMA-Werten und dem der KASIMA-Werte an FTIR-Messtagen besteht kein wesentlicher Unterschied. Der Maximalwert wird in allen drei Jahresgängen übereinstimmend im Februar und das Minimum im August erreicht.

Wie für die vorangegangenen Spezies wurden auch für HNO<sub>3</sub> alle Verfahren zur Trendableitung angewendet. Die einzelnen Zeitreihen sind im Anhang aufgeführt (Abb. B.3.4 u. B.4.4). Die Zusammenstellung aller ermittelten Trends der HNO<sub>3</sub>-Zeitreihe der Jungfraujoch-Station zeigt eine übereinstimmende Tendenz mit positivem Vorzeichen (Abb. 7.47). Die FTIR-Reihen ergeben für die Tagesmittel und die desaisonalisierte Reihe eine leichte Zunahme, alle anderen Ergebnisse sind nicht signifikant. Sowohl die Trends aus den KASIMA-Zeitserien mit FTIR-Messtagen als auch die Zeitserien mit allen KASIMA-Werten zeigen Werte in ähnlicher Größenordnung.

### Zusammenfassung: HNO<sub>3</sub>

Die abgeleiteten Ergebnisse aus Messungen und Modellrechnungen von HNO<sub>3</sub> stimmen für beide Stationen gut überein und Messlücken führen auch für HNO<sub>3</sub> zu keiner wesentlichen Trendänderung. Trotz einer sehr starken Unterschätzung des Säulengehalts aus den Modellrechnungen ist die Übereinstimmung der ermittelten Trends gut.



**Abb. 7.47:** Vergleich der berechneten HNO<sub>3</sub>-Trendergebnisse für Jungfraujoch. Dargestellt sind die Ergebnisse aus den FTIR-Daten, den KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen und allen KASIMA-Daten. 1 = Tagesmittel (Bootstrap), 2 = Monatsmittel (Bootstrap), 3 = desaisonalisiert, 4 = Jun-Okt, 5 = desaisonalisiert (Jun-Okt), 6 = Jahresmittel.

Auch der Jahresgang wird vom Modell sehr gut wiedergegeben. Bis auf die Tagesmittelzeitreihe und die desaisonalisierte Reihe für das Jungfraujoch, welche beide eine leichte Zunahme aufweisen, ergeben alle HNO<sub>3</sub>-Zeitreihen sowohl für die Messungen als auch für die Modellrechnungen keine signifikante HNO<sub>3</sub>-Änderung im Zeitraum 1996–2006. Es gibt somit auch keine signifikanten Unterschiede zwischen den Trends der arktischen Station und der Station in den mittleren Breiten.

## 7.5 O<sub>3</sub>

### Kiruna: FTIR-Daten

#### Gesamtsäulengehalt

Ozon, ist aufgrund seiner Bedeutung für Lebewesen wohl eines der bekanntesten Gase in unserer Atmosphäre. Zum einen dient die Ozonschicht in der Stratosphäre als Schutz vor hautschädigender UV-Strahlung, eine Abnahme des Ozons in dieser Höhe wurde deswegen mit großer Sorge betrachtet. Zum anderen gibt es aber auch das bodennahe Ozon, welches seit der Industrialisierung beständig zugenommen hat und bei heißen und trockenen Wetterlagen gesundheitsschädliche Spitzenwerte erreichen kann, die zu Ozonwarnungen führen. Betrachtet man die typische Höhenverteilung des Ozons (Abb. 2.1), so sieht man, dass der größte Beitrag zum Gesamtsäulengehalt aus der unteren Stratosphäre (10-25 km) kommt (WMO, 2003). Somit sind für den Jahresgang des Ozon-Gesamtsäulengehalts die Prozesse in diesem Höhenbereich dominierend. Der Ozonkreislauf als auch die katalytische Ozonzerstörung im polaren Frühjahr wurden in den Abschnitten 2.4.2 und 2.4.3 beschrieben. In der Darstellung des Jahresgangs (Abb. 7.48) sieht man deutlich anhand der kalten Winter (z. B. 99/00 und 04/05) den Einfluss des Vortex mit ozonärmerer Luft im Inneren des Wirbels. Das Ansteigen des Ozons nach Aufbrechen des Vortex erfolgt durch die Meridionalzirkulation, welche Ozon von der photochemischen Produktionsregion in der oberen tropischen Stratosphäre in die untere Stratosphäre der mittleren bis hohen Breiten transportiert. Diese Zirkulation wird im Wesentlichen durch planetare und orographische Wellen in den mittleren Breiten angetrieben (s. Abb. 2.2). Das Maximum des Ozons fällt deswegen mit dem Maximum der Meridionalzirkulation zusammen.

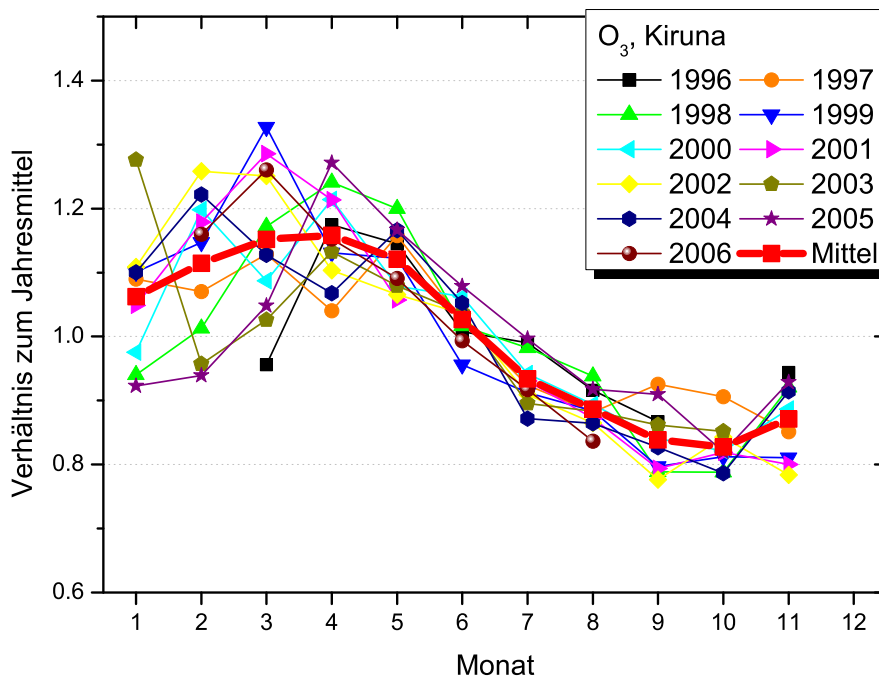
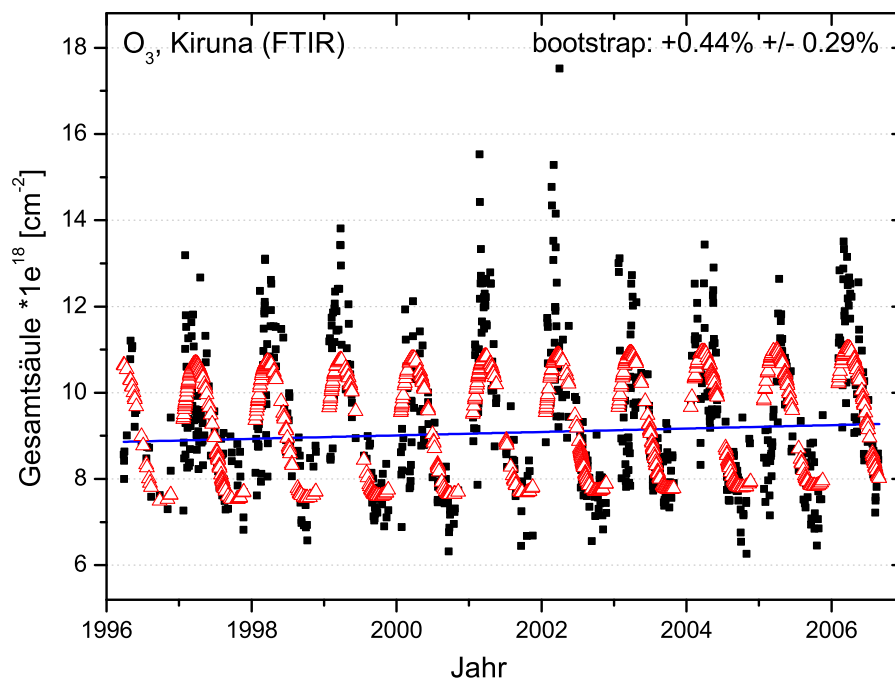


Abb. 7.48: O<sub>3</sub>-Jahresgang über Kiruna. Monatsmittel relativ zum jeweiligen Jahresmittel.

$O_3$  ist vermutlich hinsichtlich des Trends eines der am häufigsten analysierten Gase der Atmosphäre. Durch Verabschiedung des Montrealer Abkommens und seiner Folgeabkommen wurde versucht, den anthropogen verursachten Abbau der Ozonschicht aufzuhalten. Erste Erfolge waren zunächst direkt anhand verringerter FCKW-Werte und dann mit einiger Verzögerung auch an den sich verringernden Gesamtsäulengehalten der Folgesubstanzen (z. B.  $ClONO_2$  und  $HCl$ ) messbar. Die Trendumkehr des Gesamtsäulengehalts von  $O_3$  ist jedoch bis heute noch umstritten und hängt neben dem betrachteten Zeitraum auch stark von der geographischen Lage der Messstation ab. Randel et al. (1999) kündigen einen Rückgang der Ozonabnahme in der oberen Stratosphäre an, welche mit einer Umkehr des Chlorgehalts in dieser Höhe einhergehen soll, weisen aber auch darauf hin, dass in der Schicht mit dem meisten Ozonvorkommen (untere Stratosphäre), welche also den größten Anteil am Ozongesamtsäulengehalt besitzt, eine mögliche Trendwende durch verschiedene Effekte wie Transport, jahreszeitliche Variationen und Dynamik verschleiert und auch verzögert werden kann. Newchurch et al. (2003) bestätigten anhand von SAGE und HALOE-Daten eine deutliche Abschwächung der  $O_3$ -Abnahme seit 1997 in einer Höhe von ca. 40 km. Auch Steinbrecht et al. (2006) kommen zu diesem Ergebnis, wobei sie auf die möglichen Einflüsse durch den 11-jährigen Sonnenzyklus, sich ändernde Stratosphären-Temperaturen und auch eine sich ändernde Brewer-Dobson-Zirkulation hinweisen. Reinsel et al. (2005) sehen Anzeichen einer Trendumkehr im Gesamtozon in den mittleren Breiten ab dem Jahr 1996 (bis 2002), wobei sie gleichzeitig einschränken, dass auch die meteorologische Situation in diesem eher kurzen Zeitraum einen solchen Verlauf verursachen kann und es sich um keinen echten Trend handeln muss. Hadjinicolaou et al. (2005) bestätigen eine positive Tendenz (1994–2003) für das Gesamtozon mit einem dynamischen Modell, warnen aber davor, den positiven Trend als Zeichen einer chemischen Erholung des Ozons zu deuten. Weitergehende Untersuchungen von Yang et al. (2006) zeigen, dass sich das Gesamtozon zwar stärker als angenommen zu erholen scheint, diese Erholung jedoch vor allem im unteren Stratosphärenbereich nicht durch die Abnahme von Chlor und Brom, sondern vermutlich durch Transporteffekte verursacht wird. Aktuell wurde von der WMO (World Meteorological Organization) ein neuer Bericht über den derzeitigen Wissensstand zum Ozonabbau veröffentlicht (WMO, 2006), in dem bestätigt wird, dass in den außer-polaren Gebieten die Ozonabnahme gestoppt wurde. Eine Trendumkehr über der Arktis zu beobachten, wird dadurch erschwert, dass die meteorologischen Bedingungen, welche den Ozonabbau im Frühjahr begünstigen, zwar nicht häufiger auftreten, sich jedoch in den einzelnen Wintern verstärken. Die Ursachen hierfür konnten bisher noch nicht geklärt werden, es gibt aber Vermutungen, dass es sich entweder um eine längerfristige natürliche Variabilität oder aber um einen unbekanntem dynamischen Mechanismus handeln könnte.

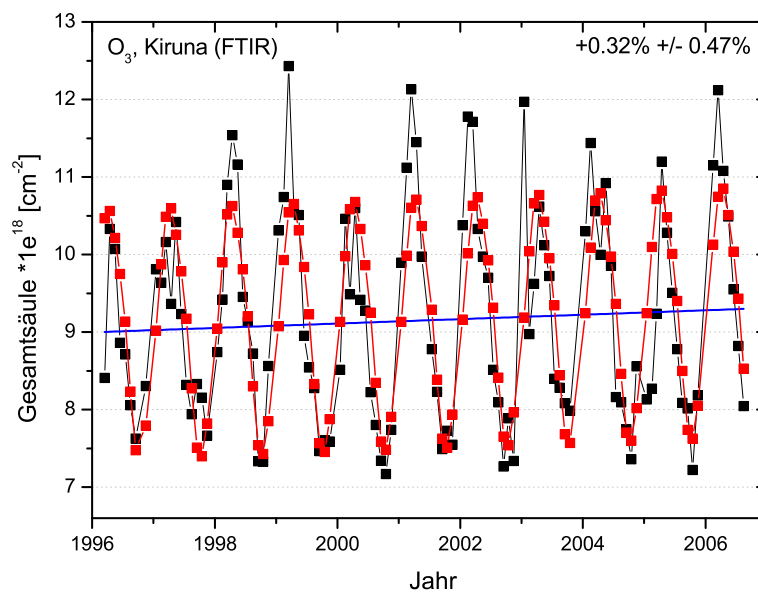
Die Zeitreihe der Kiruna-Daten startet im Jahr 1996 und beginnt somit etwa in dem Zeitraum, in dem eine beginnende Trendänderung beobachtet wurde. In Abb. 7.49 sind alle Tagesmittelwerte des  $O_3$ -Gesamtsäulengehalts aufgetragen. Auch hier ist der ausgeprägte Jahresgang sehr gut zu erkennen mit Maximum im Frühjahr und Minimum im Herbst (vgl. Abb. 7.48). Der angepasste Jahresgang gibt die jahreszeitlichen Schwankungen gut wieder, jedoch werden Maxima und Minima nicht gut wiedergegeben. Ein überlagerter linearer Trend ergibt eine schwache Zunahme des Ozongesamtsäulengehalts mit ca. 0,4%, wobei die Unsicherheit etwa 0,3% beträgt. Die daraus berechneten



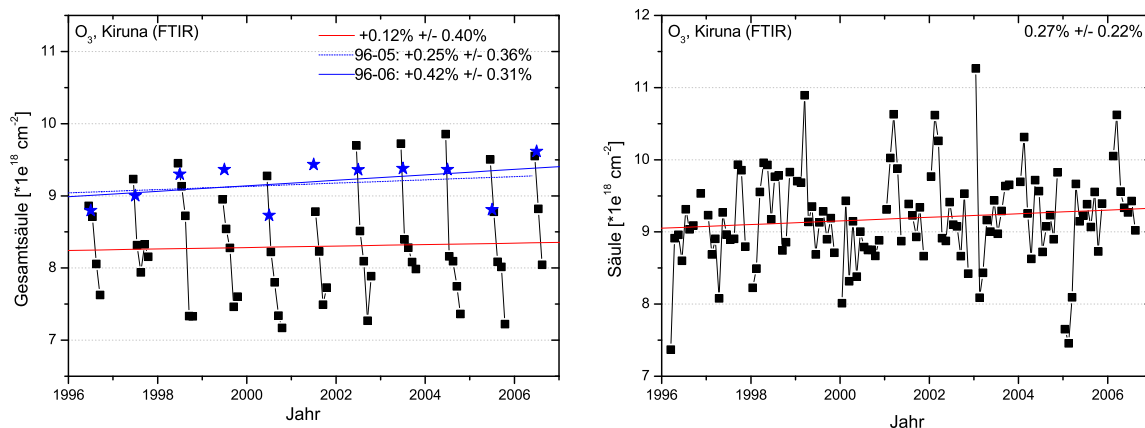


**Abb. 7.49:** O<sub>3</sub>-Tagesmittel. Jahresgang (rot) und linearer Trend (blau) wurden mit der Bootstrapmethode bestimmt.

Monatsmittel zeigt Abb. 7.50 und hier gibt der Jahresgang die Zeitreihe bis auf die Maxima sehr gut wieder. Auffallend sind die geringeren O<sub>3</sub>-Werte im Frühjahr der Jahre 1996, 1997 und 2000. Der dazugehörige Trend ist weiterhin positiv, wenn auch mit 0,3% etwas schwächer als der aus der Zeitreihe der Tagesmittel, die Unsicherheit des Trends



**Abb. 7.50:** O<sub>3</sub>-Monatsmittel. Jahresgang (rot) und linearer Trend (blau) wurden mit der Bootstrapmethode bestimmt.

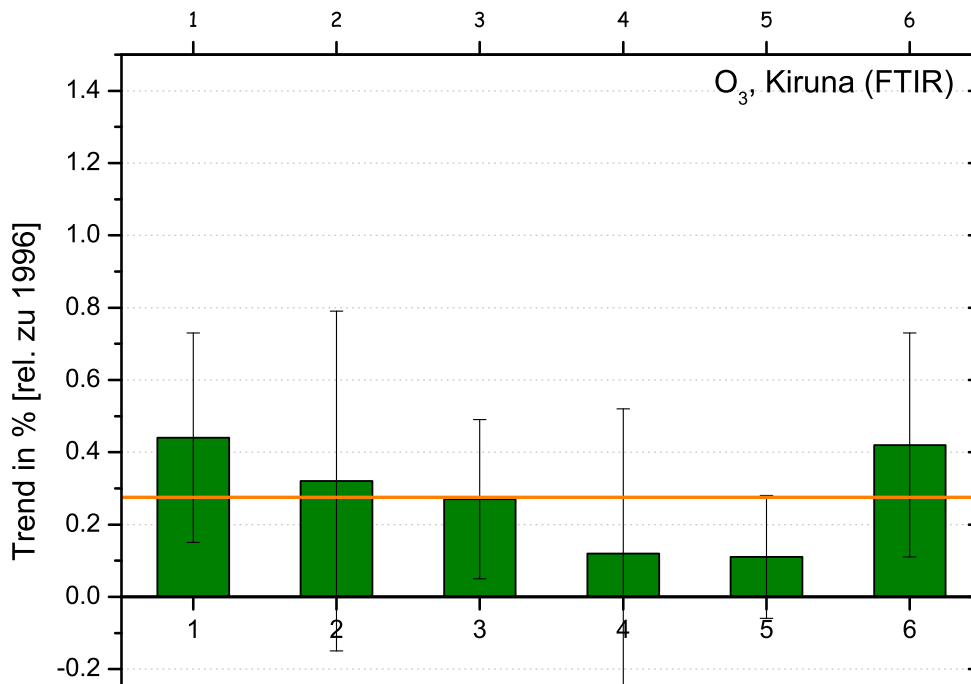


**Abb. 7.51:** O<sub>3</sub>-Sommermonatsmittel (schwarz) und Jahresmittel in blau (links). Desaisonalisierte O<sub>3</sub>-Zeitreihe (rechts).

steigt aufgrund der kleineren Zahl an Datenpunkten auf 0,5% und der Trend ist somit nicht signifikant.

Die Vernachlässigung der stark variablen Monate des Winterhalbjahres (November–Mai) zeigt, dass noch immer ein Restjahrgang verbleibt, dieser jedoch nicht mehr ganz so ausgeprägt ist (Abb. 7.51). Die verbleibenden Monate ergeben eine leichte Zunahme des O<sub>3</sub> im Verlauf der letzten 10 Jahre, wobei die Zunahme mit ca. 0,1% pro Jahr  $\pm$  0,4% nicht signifikant ist. Die Werte im Frühjahr 2006 sind für O<sub>3</sub> relativ hoch, so dass es hier bei der Jahresmittelberechnung besonders wichtig ist, dass nicht nur die vorhandenen Monate bis August gemittelt werden, sondern dass, wie auch bei den anderen Spezies, der fehlende Restjahrgang berücksichtigt wird. Die eingezeichneten Jahresmittel (blau) ergeben eine Zunahme von 0,4%  $\pm$  0,1%. Wird nur der Zeitraum 1996–2005 berücksichtigt, so schwächt sich der Trend nur leicht auf 0,3%  $\pm$  0,4% ab (blau, gestrichelt). Im rechten Teil von Abb. 7.51 ist der desaisonalisierte Datensatz für alle Monatsmittel dargestellt. Der Jahrgang ist verschwunden und auffallend sind geringe Ozon-Werte nach besonders kalten stratosphärischen Wintern mit starkem Ozonabbau (z. B. 2004/2005) (EORCU, 2005; WMO, 2006). Insgesamt zeigt die desaisonalisierte Zeitreihe eine leichte Zunahme entsprechend der Steigung der Zeitreihe aller Monatsmittel, wobei auch diese mit ca. 0,3%  $\pm$  0,2% nur sehr schwach ist.

Die Übersicht (Abb. 7.52) fasst nochmal die Ergebnisse aller Methoden für O<sub>3</sub> zusammen. Gut zu sehen ist, dass, anders als bei HNO<sub>3</sub>, alle bestimmten Trends das gleiche Vorzeichen haben. Alle Zeitreihen zeigen eine leichte Zunahme des Gesamt Ozons, wobei die dazugehörigen Fehlerbalken in den meisten Fällen die gleiche Größenordnung wie der Trend selbst aufweisen und somit die Änderung mit null verträglich ist. Das Ergebnis aus den Jahresmitteln stimmt mit den Tagesmitteln sehr gut überein und zeigt eine leichte Zunahme.

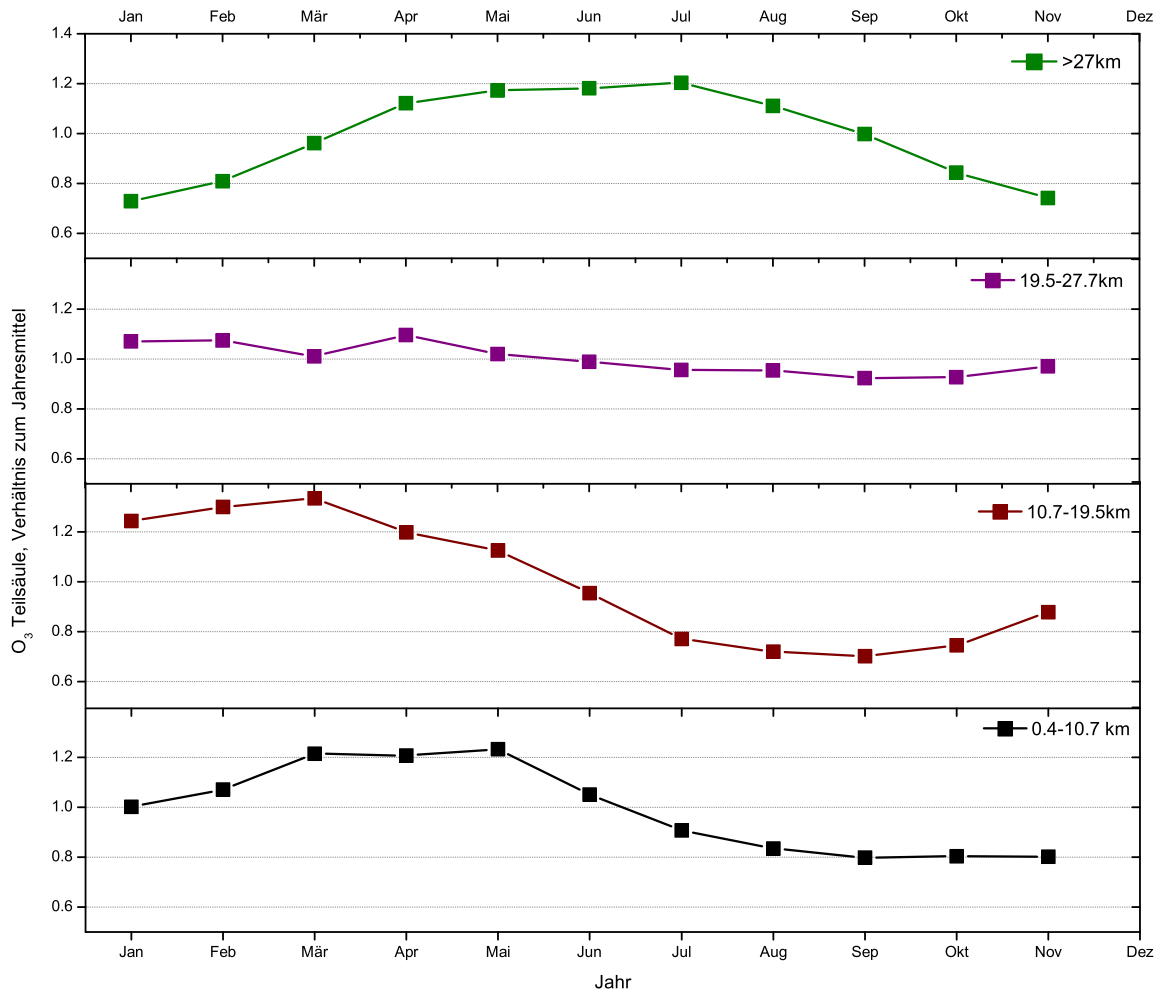


**Abb. 7.52:** O<sub>3</sub>-Trendübersicht. Dargestellt sind alle Trends mit Fehlerbalken aus verschiedenen Verfahren. 1 = Tagesmittel (Bootstrap), 2 = Monatsmittel (Bootstrap), 3 = desaisonalisiert, 4 = Jun-Okt, 5 = desaisonalisiert (Jun-Okt), 6 = Jahresmittel. Die orange Linie repräsentiert den Mittelwert aus allen Trendmethoden.

### O<sub>3</sub>-Teilsäulengehalte

Da es sich bei O<sub>3</sub> um eine Spezies handelt, bei der im Gegensatz zu den bisher in dieser Arbeit untersuchten Spezies der Anteil in der Troposphäre nicht unbedeutend ist und bei der aufgrund der vergleichsweise guten Höhengauflösung bis zu 5 Schichten aufgelöst werden können, wurden zusätzlich Trends für vier Teilsäulengehalte abgeleitet. Diese Untersuchung wurde jedoch nur für die FTIR-Daten von Kiruna durchgeführt, da alle anderen zur Verfügung stehenden Datensätze nur Gesamtsäulengehalte beinhalten. Die vier Teilsäulengehalte wurden so ausgewählt, dass jede Teilsäule mindestens einen Freiheitsgrad aufweist. Die Höhenbereiche sind 0,4–10,7 km, 10,7–19,5 km, 19,5–27,7 km und oberhalb von 27,7 km. Die ungeraden Werte werden durch die verfügbaren Höhenstufen der Auswertung verursacht.

Zunächst wird wie für den Gesamtsäulengehalt der Jahresgang der einzelnen Schichten analysiert (Abb. 7.53). Zur besseren Vergleichbarkeit werden die Ergebnisse der Teilsäulengehalte übereinander dargestellt. Der Jahresgang wurde analog dem des Gesamtsäulengehalts ermittelt, wobei hier lediglich der Mittelwert aus allen Jahren dargestellt ist. Der troposphärische Teilsäulengehalt (0,4–10,7 km) zeigt im Frühjahr (März–Mai) maximale Werte mit folgender Abnahme bis auf ein Minimum im Herbst (Sept.–Nov.). Dieser Verlauf kommt durch den Stratosphären-Troposphären-Austausch (STE) zustande. Die Teilsäule von 10,7–19,5 km erreicht ihr Maximum bereits im März und auch das Minimum wird bereits im September erreicht. In dieser Höhe dominiert der

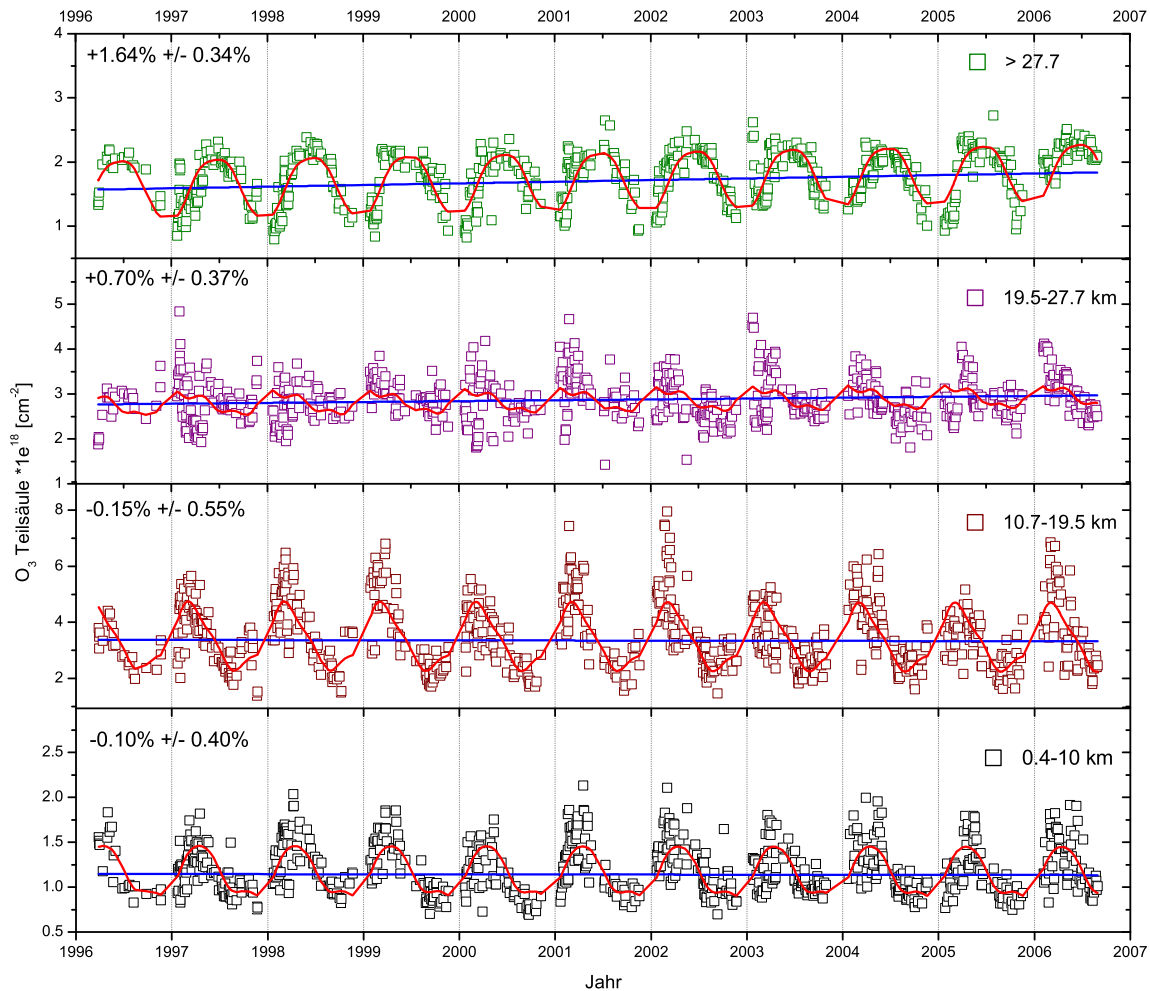


**Abb. 7.53:** Jahrgang der O<sub>3</sub>-Teilsäulen. Dargestellt ist der gemittelte Jahrgang relativ zum Jahresmittelwert. Von unten nach oben: 0,4–10,7 km; 10,7–19,5 km; 19,5–27,7 km; > 27 km.

Einfluss der Brewer-Dobson-Zirkulation, welche Ozon von den Tropen zum Winterpol transportiert. Die Schicht von 19,5–27,7 km weist keinen deutlichen Jahrgang auf. Der Jahrgang oberhalb von 27,7 km ist im Wesentlichen photolytischen Ursprungs mit Maximum im Sommer und Minimum im Winter.

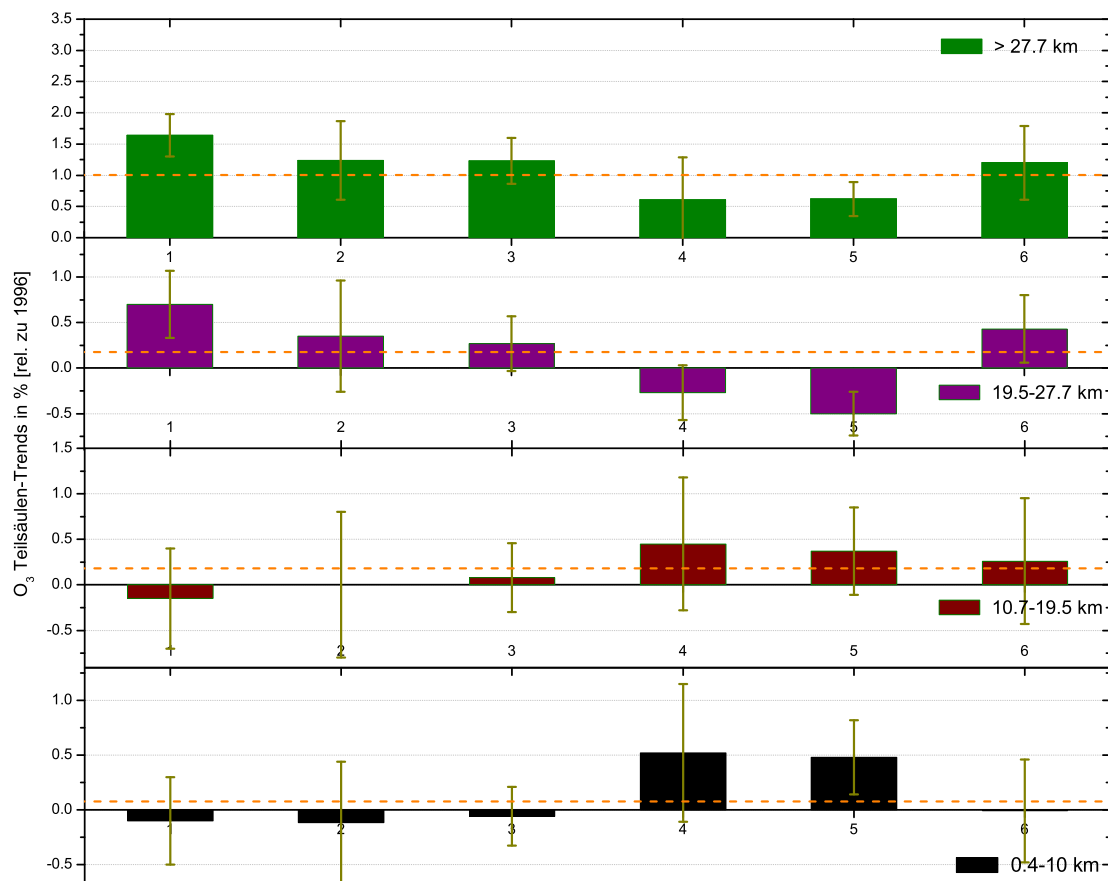
Alle vorgestellten Trendmethoden wurden auch auf die Zeitreihen der vier Teilsäulen angewandt. Die Zeitreihen der Tagesmittel mit abgeleitetem Bootstrap-Trend sind in Abb. 7.54 dargestellt. Der troposphärische Säulengehalt zeigt keine signifikante Änderung im Verlauf der letzten 10 Jahre (vgl. Kramer, 2007; WMO, 2006). Die Steigung zeigt eine schwache Abnahme von 0,1% pro Jahr, jedoch liegt die Unsicherheit hier bei 0,4%. Ein sehr ähnliches Ergebnis zeigt die Teilsäule von 10,7–19,5 km mit  $-0,15\% \pm 0,55\%$ . Die darüber liegende Schicht von 19,5–27,7 km zeigt ein anderes Ergebnis. Hier zeigt die Trendgerade mit  $+0,70\% \pm 0,37\%$  eine signifikante Zunahme. Noch deutlicher wird der Vorzeichenwechsel in der obersten Teilsäule, denn hier steigt die Zunahme auf  $1,64\% \pm 0,34\%$ .

Die Zeitreihen der anderen Methoden sind im Anhang dargestellt (Abb. B.1.1–B.1.5). Eine Übersicht über alle Teilsäulen-Trends gibt Abb. 7.55. In Übereinstimmung mit



**Abb. 7.54:** Tagesmittel der O<sub>3</sub>-Teilsäulen über Kiruna. Jahresgang (rot) und linearer Trend (blau) wurden mit der Bootstrappmethode bestimmt. Von unten nach oben: 0,4–10,7 km; 10,7–19,5 km; 19,5–27,7 km; > 27 km.

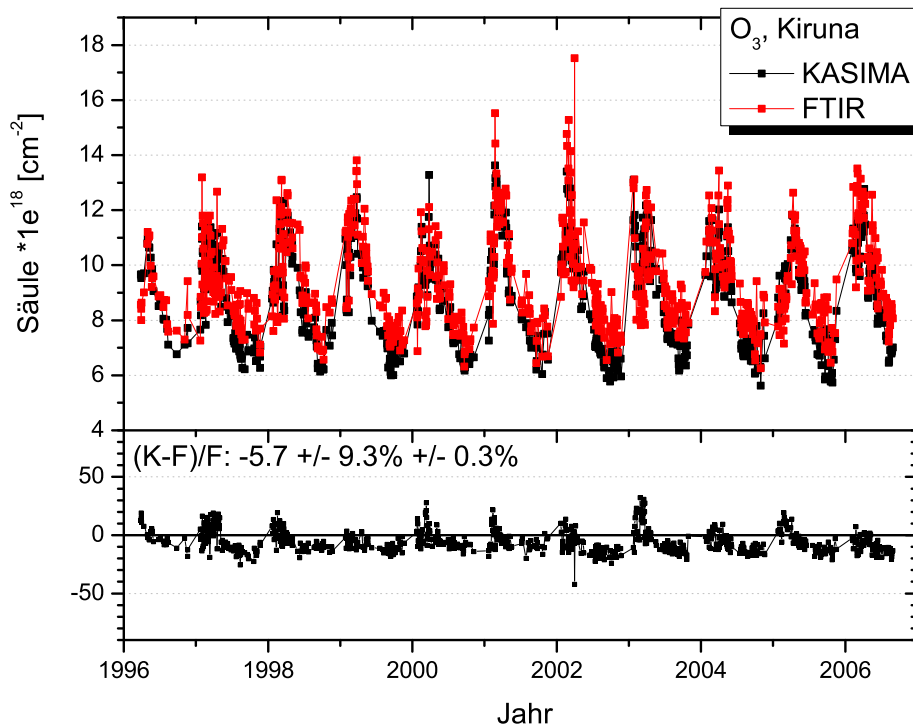
dem Ergebnis der Kiruna-Zeitreihe bis 2004 (Kramer, 2007), zeigt auch die verlängerte Zeitreihe bis Mitte 2006, dass der troposphärische Teilsäulengehalt keine signifikante Änderung während der letzten 10 Jahre aufweist. Die Zeitreihen mit den Sommermonaten weisen in Richtung Zunahme und bestätigen somit den allgemeinen positiven Trend in dieser Höhe in der Nordhemisphäre (WMO, 2006). Die veränderten Ergebnisse der Zeitreihen mit allen Monaten zeigen den Einfluss der winterlichen Variabilitäten in der Arktis. Ein sehr ähnliches Ergebnis zeigt die darüber liegende Teilsäule (10,7–19,5 km). Für die Teilsäule von 19,5–27,7 km ergeben die Zeitreihe der Tagesmittel und die der Jahresmittel eine signifikante Zunahme. Die Sommermonate weisen abnehmende Werte auf. Lediglich die oberste Teilsäule (ab 27,7 km) zeigt für alle Methoden eine Zunahme, welche (außer für die Zeitreihe der Sommermonate) signifikant ist. Positive Trends oberhalb von 27,7 km sind Zeichen der Effektivität der politischen Abkommen bezüglich einer Reduzierung des verfügbaren stratosphärischen Chlors (EESC = Effective Equivalent Stratospheric Chlorine). Der Verlauf der anderen Teilsäulen wird von den winterlichen Variabilitäten beeinflusst.



**Abb. 7.55:** Übersicht über alle abgeleiteten Trends der O<sub>3</sub>-Teilsäulen über Kiruna. Von unten nach oben: 0,4–10,7 km; 10,7–19,5 km; 19,5–27,7 km; > 27 km. Dargestellt sind alle Trends mit Fehlerbalken aus den verschiedenen Verfahren. 1 = Tagesmittel (Bootstrap), 2 = Monatsmittel (Bootstrap), 3 = desaisonalisiert, 4 = Jun-Okt, 5 = desaisonalisiert (Jun-Okt), 6 = Jahresmittel. Die orange Linie repräsentiert den Mittelwert aus allen Trendmethoden.

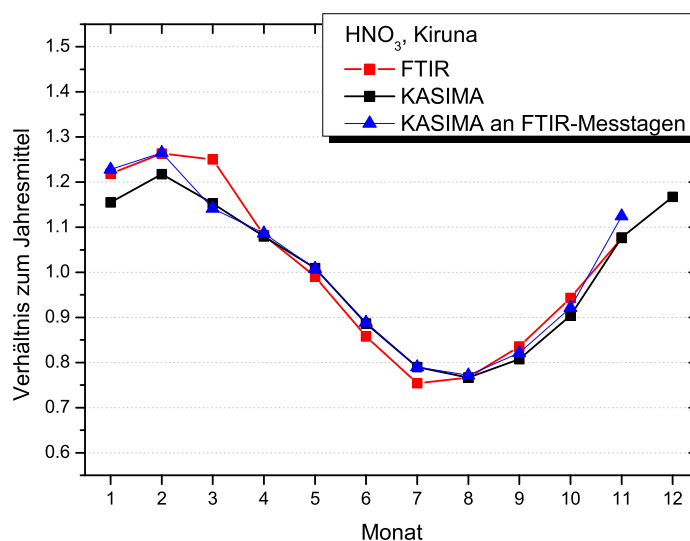
## Kiruna: KASIMA-Daten

Der Vergleich der Tagesmittelwerte von O<sub>3</sub> über Kiruna aus FTIR- und KASIMA-Zeitreihen in Abb. 7.56 zeigt eine deutlich bessere Übereinstimmung als der Vergleich der HNO<sub>3</sub>-Säulengehalte. Dennoch ist bereits im oberen Teil der Abbildung zu erkennen, dass die Minima im Herbst von KASIMA etwas unterschätzt werden. Dies wird deutlicher sichtbar, wenn die Differenz zwischen KASIMA und FTIR relativ zu FTIR betrachtet wird (Abb. 7.56, unten). Der Verlauf der Differenz weist einen Jahresgang auf mit leicht höheren KASIMA-Werten in den Wintermonaten bis hin zu größeren Unterschieden während der Sommerminima. Im Mittel sind die KASIMA-Werte um ca.  $5,7\% \pm 0,3\%$  zu gering, wobei auch hier beachtet werden muss, dass die Untergrenze der KASIMA-Säulen bei 7 km liegt und die Teilsäule von O<sub>3</sub> unterhalb von 7 km durchschnittlich etwa ca. 7% des Gesamtsäulengehalts beträgt. Ein Vergleich der Absolutwerte von KASIMA mit den FTIR-Teilsäulengehalten oberhalb von 7 km führt dazu, dass die Differenz sich verringert und ihr Vorzeichen ändert, so dass die KASIMA-Säulen im Mittel 2% höher als die der FTIR-Messungen sind und die Übereinstimmung somit sehr gut ist.

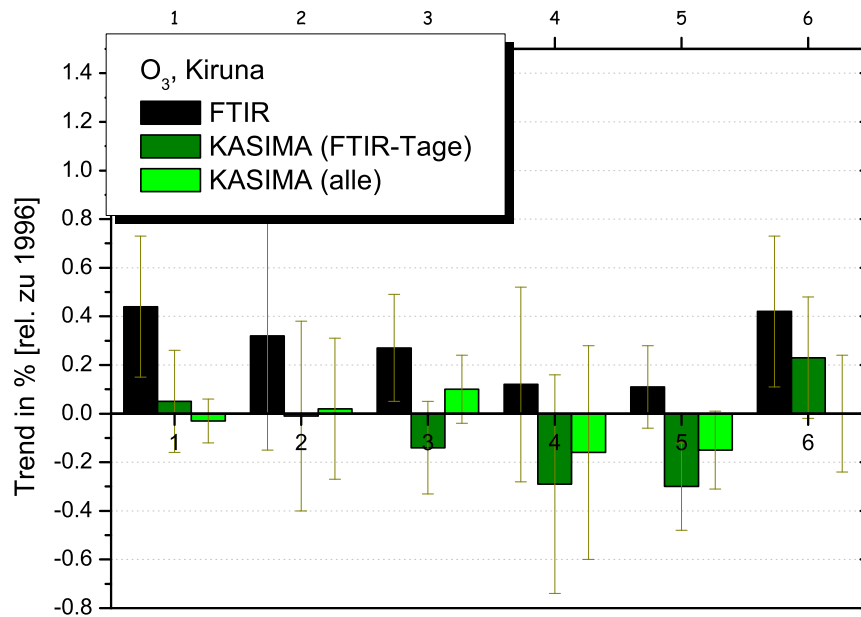


**Abb. 7.56:** Vergleich von O<sub>3</sub>-Säulengehalten aus FTIR-Messungen mit KASIMA-Ergebnissen für die Station Kiruna. Unten: relative Differenz (KASIMA-FTIR)/FTIR mit den Ergebnissen Mittelwert, Standardabweichung der einzelnen Datenpunkte und Standardabweichung des Mittelwerts.

Die Darstellung des desaisonalisierten Jahresgangs für O<sub>3</sub> (Abb. 7.57) zeigt im Verlauf eine gute Übereinstimmung zwischen KASIMA und FTIR, wobei die Werte zu Beginn des Jahres von KASIMA leicht überschätzt werden. Die Vernachlässigung der Tage, an denen keine FTIR-Messungen durchgeführt wurden, verändern das Ergebnis nicht wesentlich.



**Abb. 7.57:** Vergleich des mittleren O<sub>3</sub>-Jahresgangs in Kiruna. Dargestellt ist der mittlere Jahresgang, berechnet aus allen Jahren relativ zum jeweiligen Jahresmittel.



**Abb. 7.58:** Vergleich der berechneten O<sub>3</sub>-Trendergebnisse für Kiruna. Dargestellt sind die Ergebnisse aus den FTIR-Daten, den KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen und allen KASIMA-Daten. 1 = Tagesmittel (Bootstrap), 2 = Monatsmittel (Bootstrap), 3 = desaisonalisiert, 4 = Jun-Okt, 5 = desaisonalisiert (Jun-Okt), 6 = Jahresmittel.

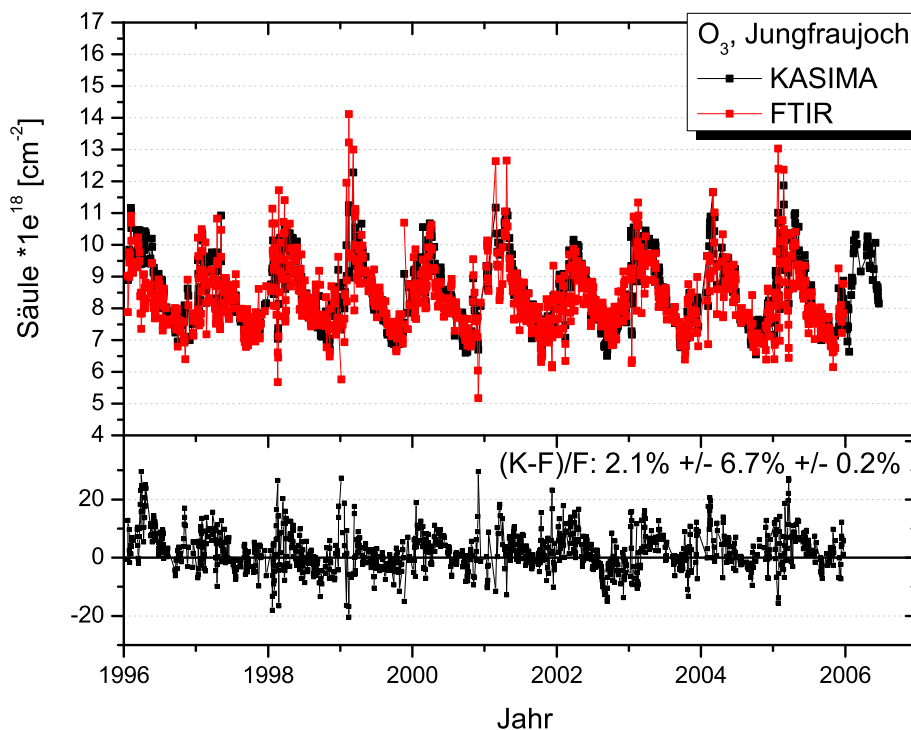
Die einzelnen Zeitreihen zur Trendermittlung aus KASIMA-Daten sind in Abb. B.2.5 dargestellt. Werden alle abgeleiteten Ergebnisse für die O<sub>3</sub>-Zeitreihen über Kiruna zusammengefasst, so ergibt sich insofern ein einheitliches Bild, dass keine signifikanten O<sub>3</sub>-Änderungen festgestellt wurden. Tendenziell zeigen die FTIR-Ergebnisse eine schwache Zunahme auf, die KASIMA-Ergebnisse aus den FTIR-Messtagen haben meist ein entgegengesetztes Vorzeichen. Werden alle KASIMA-Daten berücksichtigt, so ändert sich das Vorzeichen wieder. Insgesamt muss hierbei jedoch festgehalten werden, dass der in den KASIMA-Daten fehlende Teilsäulenbereich bis 7 km das Ergebnis noch leicht verändern könnte. Nach Analyse der troposphärischen Säulengehalte in den FTIR-Daten ist eine deutliche Änderung jedoch unwahrscheinlich.



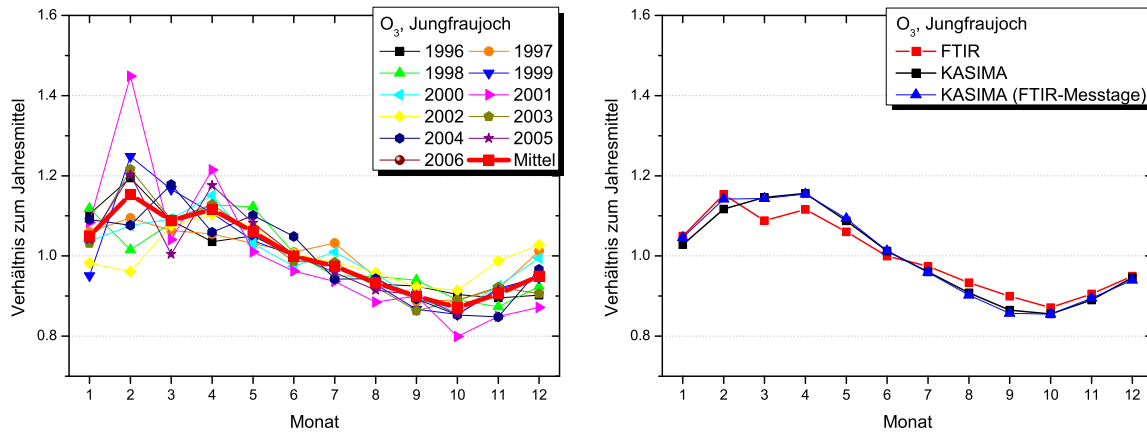
## Jungfraujoch: FTIR & KASIMA

Im Unterschied zu den bisher analysierten Zeitreihen der Jungfraujoch-Station wurde für O<sub>3</sub> lediglich der Zeitraum von 1996 – 2005 analysiert, da die Daten des Jahres 2006 zum Zeitpunkt dieser Untersuchung nicht verfügbar waren. Der Vergleich von O<sub>3</sub>-Säulengehalten über Kiruna von FTIR mit KASIMA ergab eine sehr gute Übereinstimmung unter der Berücksichtigung, dass die Säulen von KASIMA erst ab einer Höhe von 7 km beginnen. In Abb. 7.59 ist der Vergleich von FTIR und KASIMA für das Jungfraujoch dargestellt. Der direkte Vergleich der Tagesmittel zeigt keine systematischen Differenzen. Die relativen Differenzen zwischen KASIMA und FTIR (unten) zeigen einen mittleren Unterschied von ca.  $2\% \pm 0,2\%$ . Da die Säulengehalte für das FTIR-Instrument auf dem Jungfraujoch bei 3,5 km und die von KASIMA erst bei 7 km beginnt würde sich die Differenz noch etwas vergrößern, wenn die Teilsäulengehalte abgezogen werden würde. Wie für Kiruna überschätzt somit KASIMA die O<sub>3</sub>-Säulengehalte im Mittel leicht, zudem ist in der Differenz ein leichter Jahrgang erkennbar.

Auch der Jahrgang von O<sub>3</sub> der Jungfraujoch-Station (Abbildung 7.60, links) ähnelt dem von Kiruna sehr stark. Das Maximum wird im Mittel bereits im Februar erreicht, jedoch beginnt die eigentliche O<sub>3</sub>-Abnahme wie auch in Kiruna erst im April, mit Minimum im Oktober. Die Amplitude ist für das Jungfraujoch etwas schwächer als über Kiruna. Der mittlere relative Jahrgang (Abb. 7.60, rechts) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der FTIR-Werte sowohl mit dem Jahrgang aus allen KASIMA-



**Abb. 7.59:** Vergleich von O<sub>3</sub>-Säulengehalten aus FTIR-Messungen mit KASIMA-Ergebnissen für die Station Jungfraujoch. Unten: relative Differenz  $(K-F)/F$  mit den Ergebnissen Mittelwert, Standardabweichung der einzelnen Datenpunkte und Standardabweichung des Mittelwerts.



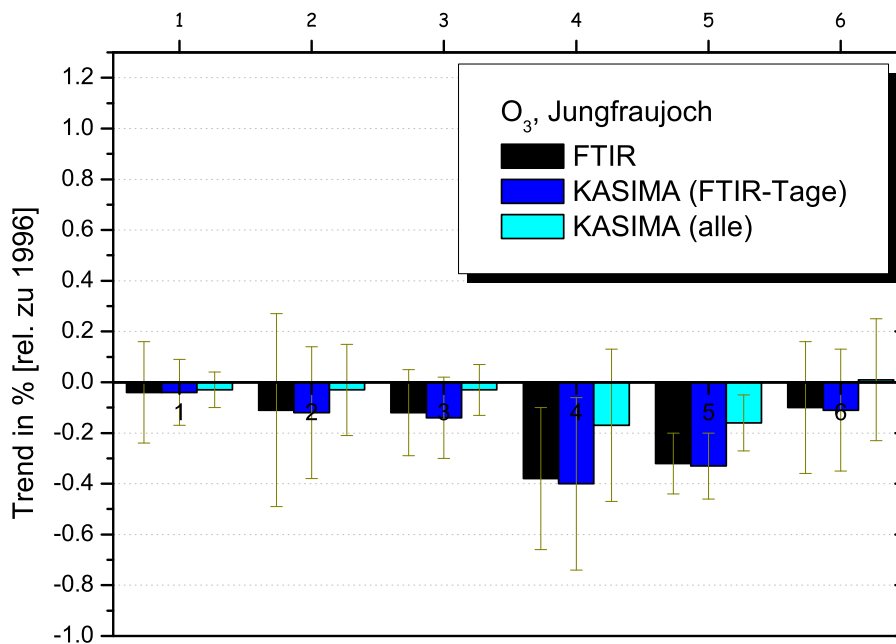
**Abb. 7.60:** O<sub>3</sub>-Jahresgang auf dem Jungfraujoch. Monatsmittel relativ zum jeweiligen Jahresmittel und mittlerer Jahresgang aus FTIR-Daten (links). Vergleich des mittleren Jahresgangs (rechts).

Werten als auch mit dem Jahresgang, welcher nur die KASIMA-Werte von FTIR-Messtagen berücksichtigt.

Die Zusammenstellung aller ermittelten Trendergebnisse der O<sub>3</sub>-Säulengehalte über dem Jungfraujoch Abb. 7.61 zeigt einheitlich eine schwache Tendenz in Richtung Abnahme. Die entsprechenden Zeitreihen sind in Abb. B.3.5 u. B.4.5 dargestellt. Die Übereinstimmung für die FTIR-Zeitreihen und die KASIMA-Zeitreihen der FTIR-Messtage ist fast perfekt. Insgesamt verstärkt sich die Abnahme leicht, wenn nur die Sommermonate berücksichtigt werden.

### Zusammenfassung: O<sub>3</sub>

Bei den Vergleichen von Modell und Messung in den polaren Breiten wiesen die Trends der Messung in Richtung Zunahme, die Modellergebnisse zeigten kleinere Werte oder wiesen in negative Richtung, die Ergebnisse liegen jedoch im Bereich der Unsicherheiten. Die Gesamtsäulengehalte zeigen für Kiruna keine signifikante Änderung sowohl die der Messung als auch die aus dem Modell. Die Teilsäulen-Analyse der FTIR-Daten für Kiruna ergab für die Troposphärensäulen keine signifikante Änderung, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der fehlende Beitrag der KASIMA-Teilsäulen bis 7 km Höhe keine signifikante Änderung des Trends im Vergleich zum Gesamtsäulengehalt zur Folge hat. Lediglich der Teilsäulengehalt oberhalb von 28 km weist eine signifikante Zunahme während der letzten 10 Jahre auf, was als Zeichen der Effektivität der politischen Abkommen zur Reduzierung der ozonzerstörenden Substanzen gedeutet werden kann. In den restlichen Teilsäulen werden mögliche Änderungen durch die winterlichen Variabilitäten in den polaren Breiten überlagert (WMO, 2006). Für die Station auf dem Jungfraujoch ergibt sich für Messungen und Modell eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse, welche alle eine Abnahme andeuten. Beide Stationen zeigen keine signifikante O<sub>3</sub>-Änderung, wenn auch Messungen in Kiruna eher in Richtung Zunahme, die Jungfraujoch-Daten eher in Richtung Abnahme weisen. Für beide Stationen haben die Messlücken keinen signifikanten Einfluss auf das Trendergebnis. Somit ist das einheitliche Ergebnis der O<sub>3</sub>-Zeitreihen, sowohl aus Messungen als auch aus Rechnungen, dass



**Abb. 7.61:** Vergleich der berechneten O<sub>3</sub>-Trendergebnisse für Jungfraujoch. Dargestellt sind die Ergebnisse aus den FTIR-Daten, den KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen und allen KASIMA-Daten. 1 = Tagesmittel (Bootstrap), 2 = Monatsmittel (Bootstrap), 3 = desaisonalisiert, 4 = Jun-Okt, 5 = desaisonalisiert (Jun-Okt), 6 = Jahresmittel.

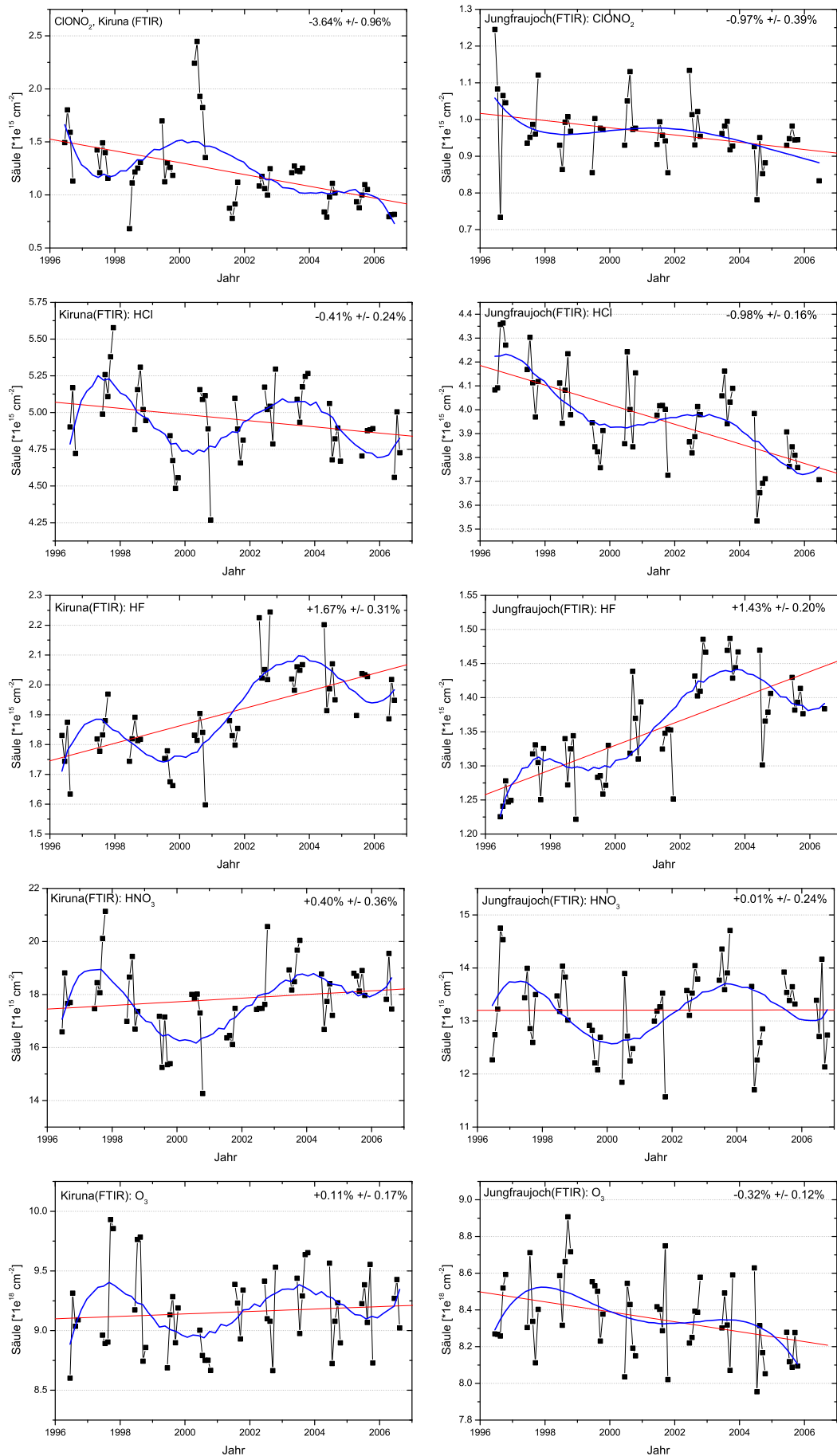
eine signifikante O<sub>3</sub>-Abnahme sowohl über Kiruna als auch in den mittleren Breiten über dem Jungfraujoch in den untersuchten Zeitreihen nicht mehr festzustellen ist.

## 7.6 Anomalien

Die Trends der Sommermonate der desaisonalisierten Zeitreihe (Kap. 5.2) wurden ermittelt, um den Einfluss des verbleibenden Restjahresgangs in den Sommermonaten der Originalzeitreihen auf das Trendergebnis zu untersuchen. Bei der Ableitung der Trends aus den desaisonalisierten Sommermonaten fiel auf, dass fast alle Spezies einen charakteristischen Verlauf zeigen. Um diesen Verlauf besser hervorzuheben, wurde ein polynomischer Fit (5. Ordnung) an die Zeitreihen angepasst (Abb. 7.62). Da zunächst die Vermutung aufkam, es könne sich um ein lokales Phänomen über Kiruna handeln, wurde mit den Zeitreihen der Station auf dem Jungfrauoch identisch verfahren. Abbildung 7.62 zeigt sowohl die Ergebnisse der Station Kiruna (links) als auch die der Station auf dem Jungfrauoch (rechts) für  $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{O}_3$  (von oben nach unten). Für Kiruna zeigen die Anomalien (blau) für alle Spezies außer  $\text{ClONO}_2$  eine deutliche Schwingung mit Maximum um 1998 und 2003 und einem Minimum um 2000. Für das Jungfrauoch zeigen die Spezies  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  und  $\text{HNO}_3$  einen fast identischen Verlauf. Für  $\text{O}_3$  findet sich dieser Verlauf noch in abgeschwächter Form wieder, wobei an dieser Stelle erneut darauf hingewiesen werden muss, dass für das Jungfrauoch lediglich Daten bis Ende 2005 zur Verfügung standen. Interessanterweise zeigt  $\text{ClONO}_2$  diesen Verlauf für beide Stationen nicht.

Ordóñez et al. (2007) zeigten diesen Verlauf für  $\text{O}_3$  in der unteren Troposphäre und unteren Stratosphäre über Europa. Anhand von Bodenmessungen (Jungfrauoch, Zugspitze) und Sondenmessungen (Hohenpeissenberg, Payerne) wurde demonstriert, dass dieser Verlauf in beiden Höhenschichten in ähnlicher Form vorhanden ist. Auch in WMO (2006, Kap. 3) werden Anomalien im Verlauf von Ozon gezeigt, welche vor allem in den Monaten Juni–November in der Nordhemisphäre sichtbar werden. In der Südhemisphäre tritt dieser Verlauf nicht auf (WMO, 2006, Abb. 3-5). Auch im Residuum der Ozonänderungen zwischen  $60^\circ \text{S}$ – $60^\circ \text{N}$ , bei denen bereits Jahresgang, 11-Jahres-Zyklus der Solarstrahlung, QBO, vulkanische Aktivität und der EESC-Trend berücksichtigt wurden, sind solche Schwankungen erkennbar (WMO, 2006, Abb. 3-1). Bereits in Rinsland et al. (2003a) zeigt sich anhand der bodengebundenen FTIR-Messungen an einigen Stationen in der nördlichen Hemisphäre (z. B. Ny Ålesund, Kiruna, Zugspitze), dass auch der  $\text{HCl}$ -Gesamtsäulengehalt einen ähnlichen Verlauf aufweist, wobei die Zeitreihen dort im Jahr 2002 endeten. Damals wurde dieser Verlauf als ein Plateau nach Erreichen des Maximums gedeutet. Dieses Plateau zeigte sich auch für Chlor in Satelliten-Daten (HALOE) in einer Höhe von 55 km. Froidevaux et al. (2006) zeigten die verlängerte HALOE-Zeitreihe bis 2005, in der nun auch das zweite Maximum um 2001 sichtbar ist.

Die Tatsache, dass diese Anomalien neben dem von Ordóñez et al. (2007) gezeigten Verlauf für  $\text{O}_3$  auch in anderen Spezies zu sehen sind und sowohl für Kiruna als auch das Jungfrauoch und zusätzlich in früheren Zeitreihen für  $\text{HCl}$  auch an anderen Stationen der nördlichen Hemisphäre auftritt, schließt somit einen chemischen Prozess aus und bestätigt damit die von Ordóñez et al. (2007) aufgestellte Vermutung, dass es sich um ein dynamisches Phänomen handelt. Anhand der hier dargestellten Zeitreihen kann somit gezeigt werden, dass dieses Phänomen sich bis in arktische Regionen auswirkt. Warum der  $\text{ClONO}_2$ -Verlauf dieses Muster nicht aufweist, kann bisher noch nicht geklärt werden.



**Abb. 7.62:** Desaisonalisierte Sommer-Zeitreihen der FTIR-Gesamtsäulengehalte für Kiruna (links) und das Jungfraujoch (rechts). Eingezeichnet ist der lineare Trend (rot) und ein polynomischer Fit (blau), welcher die Anomalien kennzeichnet.

## 7.7 Übersicht über die Trendergebnisse

<b>ClONO<sub>2</sub></b>	<b>FTIR</b>	<b>KASIMA</b>
Tagesmittel	$-3,90 \pm 0,80$	$-1,92 \pm 0,38$
Monatsmittel	$-3,44 \pm 1,35$	$-1,63 \pm 0,70$
desaisonalisiert	$-3,35 \pm 0,65$	$-1,54 \pm 0,30$
Monatsmittel (Jun-Okt)	$-3,62 \pm 1,05$	$-1,46 \pm 0,60$
desaisonalisiert (Jun-Okt)	$-3,64 \pm 0,96$	$-1,53 \pm 0,30$
Jahresmittel	$-3,14 \pm 0,88$	$-1,53 \pm 0,41$
<b>HCl</b>		
Tagesmittel	$-0,61 \pm 0,30$	$-0,41 \pm 0,23$
Monatsmittel	$-0,76 \pm 0,60$	$-0,44 \pm 0,45$
desaisonalisiert	$-0,76 \pm 0,34$	$-0,44 \pm 0,23$
Monatsmittel (Jun-Okt)	$-0,46 \pm 0,38$	$-0,44 \pm 0,29$
desaisonalisiert (Jun-Okt)	$-0,41 \pm 0,24$	$-0,39 \pm 0,19$
Jahresmittel	$-0,80 \pm 0,41$	$-0,49 \pm 0,22$
<b>HF</b>		
Tagesmittel	$+1,01 \pm 0,41$	$+1,35 \pm 0,29$
Monatsmittel	$+1,31 \pm 0,65$	$+1,65 \pm 0,44$
desaisonalisiert	$+1,39 \pm 0,31$	$+1,72 \pm 0,20$
Monatsmittel (Jun-Okt)	$+1,71 \pm 0,38$	$+1,95 \pm 0,40$
desaisonalisiert (Jun-Okt)	$+1,67 \pm 0,31$	$+1,93 \pm 0,23$
Jahresmittel	$+1,23 \pm 0,43$	$+1,65 \pm 0,37$
<b>HNO<sub>3</sub></b>		
Tagesmittel	$-0,13 \pm 0,41$	$+0,15 \pm 0,46$
Monatsmittel	$-0,10 \pm 0,69$	$+0,08 \pm 0,98$
desaisonalisiert	$-0,02 \pm 0,32$	$+0,09 \pm 0,45$
Monatsmittel (Jun-Okt)	$+0,45 \pm 0,55$	$+0,17 \pm 0,44$
desaisonalisiert (Jun-Okt)	$+0,40 \pm 0,36$	$+0,12 \pm 0,28$
Jahresmittel	$+0,06 \pm 0,41$	$+0,26 \pm 1,01$
<b>O<sub>3</sub></b>		
Tagesmittel	$+0,44 \pm 0,29$	$+0,05 \pm 0,21$
Monatsmittel	$+0,32 \pm 0,47$	$-0,01 \pm 0,39$
desaisonalisiert	$+0,27 \pm 0,22$	$-0,14 \pm 0,18$
Monatsmittel (Jun-Okt)	$+0,12 \pm 0,40$	$-0,29 \pm 0,45$
desaisonalisiert (Jun-Okt)	$+0,11 \pm 0,17$	$-0,30 \pm 0,18$
Jahresmittel	$+0,42 \pm 0,31$	$+0,00 \pm 0,24$

**Tab. 7.1:** Vergleiche der ungewichteten Trendergebnisse in Prozent pro Jahr für Kiruna. Die Trends wurden aus FTIR-Messungen und aus Modellrechnungen (KASIMA, mit FTIR-Messlücken) aus dem Zeitraum 1996–2006 abgeleitet. Die prozentualen Angaben beziehen sich auf das Jahr 1996.

<b>ClONO<sub>2</sub></b>	<b>FTIR</b>	<b>KASIMA</b>
Tagesmittel	-0,54 ± 0,48	-0,53 ± 0,27
Monatsmittel	-0,63 ± 0,78	-0,68 ± 0,46
desaisonalisiert	-0,66 ± 0,37	-0,70 ± 0,22
Monatsmittel (Jun-Okt)	-0,96 ± 0,44	-0,78 ± 0,68
desaisonalisiert (Jun-Okt)	-0,97 ± 0,39	-0,67 ± 0,21
Jahresmittel	-0,80 ± 0,47	-0,94 ± 0,52

<b>HCl</b>		
Tagesmittel	-0,82 ± 0,16	-0,20 ± 0,13
Monatsmittel	-0,81 ± 0,29	-0,20 ± 0,26
desaisonalisiert	-0,87 ± 0,14	-0,21 ± 0,13
Monatsmittel (Jun-Okt)	-0,96 ± 0,19	-0,36 ± 0,24
desaisonalisiert (Jun-Okt)	-0,98 ± 0,16	-0,40 ± 0,15
Jahresmittel	-0,70 ± 0,22	-0,19 ± 0,23

<b>HF</b>		
Tagesmittel	+1,72 ± 0,28	+2,22 ± 0,19
Monatsmittel	+1,74 ± 0,57	+2,28 ± 0,20
desaisonalisiert	+1,71 ± 0,24	+2,25 ± 0,20
Monatsmittel (Jun-Okt)	+1,47 ± 0,29	+2,01 ± 0,48
desaisonalisiert (Jun-Okt)	+1,43 ± 0,20	+2,22 ± 0,20
Jahresmittel	+1,66 ± 0,30	+2,27 ± 0,20

<b>HNO<sub>3</sub></b>		
Tagesmittel	+0,58 ± 0,32	+0,29 ± 0,25
Monatsmittel	+0,39 ± 0,51	+0,20 ± 0,50
desaisonalisiert	+0,35 ± 0,22	+0,19 ± 0,22
Monatsmittel (Jun-Okt)	+0,02 ± 0,28	+0,06 ± 0,38
desaisonalisiert (Jun-Okt)	+0,01 ± 0,24	+0,12 ± 0,28
Jahresmittel	-0,02 ± 0,51	+0,19 ± 0,60

<b>O<sub>3</sub> 1996–2005</b>		
Tagesmittel	-0,04 ± 0,20	-0,04 ± 0,13
Monatsmittel	-0,11 ± 0,38	-0,12 ± 0,26
desaisonalisiert	-0,12 ± 0,17	-0,14 ± 0,16
Monatsmittel (Jun-Okt)	-0,38 ± 0,28	-0,40 ± 0,34
desaisonalisiert (Jun-Okt)	-0,32 ± 0,12	-0,33 ± 0,13
Jahresmittel	-0,10 ± 0,26	-0,11 ± 0,24

**Tab. 7.2:** Vergleiche der Trendergebnisse in Prozent pro Jahr für die Station Jungfraujoch. Die Trends wurden aus FTIR-Messungen und aus Modellrechnungen (KASIMA, mit FTIR-Messlücken) aus dem Zeitraum 1996–2006 abgeleitet. Die prozentualen Angaben beziehen sich auf das Jahr 1996.





# Kapitel 8

## Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit ist die Ableitung von Trends aus Zeitreihen stratosphärischer Spezies ( $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) und  $\text{O}_3$ , welche seit 1996 im Rahmen des NDACC mit einem bodengebundenen FTIR-Spektrometer von Kiruna aus erfasst werden.

Anhand von Ergebnissen der Satelliten-Validierung des Instruments MIPAS-ENVISAT wurde zunächst die Qualität der Satelliten-Daten der ESA untersucht. Für Ozon zeigt der Vergleich der Teilsäulen eine sehr gute Übereinstimmung. Für die Profile gibt es im Vergleich mit allen Instrumenten leichte Abweichungen in der unteren Stratosphäre, welche durch erhöhte Variabilität der Luftmassen und durch eine Unterschätzung des Fehlers in diesem Höhenbereich erklärt werden können (Cortesi et al., 2007). Der Vergleich der  $\text{HNO}_3$ -Teilsäulen und auch der Profile zeigt keine systematischen Abweichungen. Durch die gute Übereinstimmung der Ergebnisse auch mit zahlreichen weiteren Validierungspartnern kann somit gleichzeitig die Qualität der FTIR-Messungen demonstriert werden.

Vor der eigentlichen Trendanalyse wurde zunächst der Jahresgang für die einzelnen Spezies analysiert. Alle zeigen deutliche jahreszeitliche Schwankungen, welche vor allem in den polaren Breiten durch die Variabilitäten der Winter gekennzeichnet sind. Die Trendableitung wurde anschließend anhand verschiedener Methoden durchgeführt, um die Stabilität des Ergebnisses auch hinsichtlich eines verbleibenden Restjahresgangs zu überprüfen. Hauptaugenmerk lag hierbei auf der statistischen Trend-Analyse-Methode des „Bootstrap Resampling“-Verfahrens, welches sowohl auf Tagesmittelwerte als auch auf Monatsmittel angewendet wurde. Die Ergebnisse wurden mit denen aus Zeitreihen der Station auf dem Jungfraujoch verglichen. Für beide Stationen wurden zusätzlich Vergleiche mit dem Modell KASIMA durchgeführt, um den Einfluss der Messlücken (Polarnacht, Wolken, etc.) auf den Trend zu untersuchen und um die Trenddiskussion zu erleichtern.

$\text{ClONO}_2$  zeigt in den polaren Breiten eine signifikante Abnahme von ca. 3,5% pro Jahr. Dieser Trend ist über dem Jungfraujoch mit ca. 0,7% deutlich schwächer. Die Ergebnisse werden vom Modell gestützt, wenn auch die Abnahme in Kiruna lediglich 2% beträgt. Eine Ursache für diesen Trendunterschied zwischen polaren und mittleren Breiten konnte bisher noch nicht gefunden werden. Da die starke Abnahme über Kiruna auch in den Zeitreihen der Sommermonate auftritt, können winterliche Prozesse diese Unterschiede nicht erklären.

Auch für HCl ergibt sich eine signifikante Abnahme, wobei diese für beide Stationen bei ca. 0,7% liegt und somit der Trend über Kiruna deutlich schwächer als für ClONO<sub>2</sub> ist. Die Modelldaten unterschätzen den HCl-Säulengehalt für beide Stationen signifikant (ca. 20%) und auch der Jahresgang für Kiruna wird nicht korrekt wiedergegeben. Insgesamt sind die Trendergebnisse etwas zu gering. Wieso im Modell die HCl-Säulengehalte zu gering sind, wird derzeit noch untersucht.

Alle HF-Zeitreihen zeigen eine sich fortsetzende signifikante Zunahme zwischen ca. 1,3% und 2% pro Jahr. Dies ist die Folge der weiteren Zunahme der Fluor-Quellgase. Durch die Verzögerung aufgrund des Transports in die Stratosphäre wird die Trendwende von HF erst in den nächsten Jahren stattfinden. Eine genauere Analyse der Trends der einzelnen Monate zeigt für HF eine starke Variabilität. Vor allem der Januar weist für beide Stationen einen deutlich erhöhten Trend im Vergleich zum Mittelwert auf, was auf sich ändernde dynamische Bedingungen hinweist.

HNO<sub>3</sub> zeigt keine signifikante Änderung im Verlauf der Zeitreihen, sowohl in polaren als auch in mittleren Breiten. Trotz einer sehr starken Unterschätzung des HNO<sub>3</sub>-Säulengehalts von KASIMA (>30%) werden für beide Stationen die Jahresgänge sehr gut reproduziert und auch die Trendergebnisse stimmen gut mit denen aus den Messungen überein.

Die analysierten O<sub>3</sub>-Zeitreihen des Gesamtsäulengehalts zeigen, dass die signifikante O<sub>3</sub>-Abnahme in beiden Regionen gestoppt werden konnte. Leichte Unterschiede werden dadurch verursacht, dass die Jungfraujoch-Zeitreihe lediglich O<sub>3</sub>-Daten bis 2005 enthält. Der Teilsäulenvergleich für O<sub>3</sub> über Kiruna ergibt keine signifikanten Änderungen zwischen 0,4–10,7 km und 10,7–19,5 km. Die darüberliegenden Teilsäulen zeigten zunehmende Werte, wobei sich die deutlichste Änderung mit einer Zunahme von ca. 1% oberhalb von 27,7 km ergibt. Dieser Höhenbereich wird im Wesentlichen durch chemische Vorgänge geprägt und ist nicht von den winterlichen Variabilitäten beeinflusst. Der positive Trend geht auf die Abnahme der ozonzerstörenden Substanzen zurück und zeigt somit die Effektivität der zahlreichen politischen Abkommen. In den darunterliegenden Höhenbereichen kann aufgrund der Überlagerung von variablen arktischen Prozessen im Winter kein signifikanter Trend abgeleitet werden.

Die Modellvergleiche zeigen, dass die Messlücken zu keiner wesentlichen Trendänderung führen. FTIR-Zeitreihen sind somit trotz Messlücken durchaus zur Trendableitung geeignet. Im Vergleich der Trendmethoden zeigen die Methoden, welche alle Messtage berücksichtigten, ähnliche Werte. Die Zeitreihen der Sommermonate (Jun.–Okt.) ergeben leichte Unterschiede aufgrund des fehlenden Einflusses der winterlichen Variabilitäten, jedoch sind diese nicht signifikant. Vergleiche mit den Sommermonaten der desaisonalisierten Zeitreihe bestätigen diese Ergebnisse und zeigen somit, dass nicht der verbleibende Jahresgang in den Sommermonaten Grund für die Unterschiede in den Trendergebnissen ist, sondern dass der Trend sich im Verlauf des Jahres ebenfalls ändern kann.

Fast alle Spezies (außer ClONO<sub>2</sub>) zeigen in den desaisonalisierten Sommermonaten bisher nicht erklärbare Anomalien mit Maxima um 1998 und 2003 und einem Minimum um 2000. Bisher wurde dieses Phänomen nur für O<sub>3</sub> in den mittleren Breiten gezeigt. Erstmals kann in dieser Arbeit dieser Verlauf auch anhand weiterer Spezies nachgewiesen werden, was die These von Ordóñez et al. (2007) stützt, dass die Ursa-

chen dynamischen Ursprungs sind. Durch den Verlauf in Kiruna kann zudem erstmals gezeigt werden, dass dieser Effekt auch in anderen Spezies sichtbar ist und sich bis in arktischen Regionen auswirkt.

Für zukünftige Untersuchungen ist eine Verlängerung der Kiruna-Zeitreihe durchaus wünschenswert, um damit auch die Unsicherheiten bei der Trendableitung zu verringern. Somit verringert sich das Gewicht der einzelnen Jahre und vor allen Dingen das der einzelnen Winter. Allen voran ist die O<sub>3</sub>-Zeitreihe besonders von Interesse, da hier in den nächsten Jahren wie auch bei HF eine deutliche Trendänderung erwartet wird. Vergleiche mit weiteren Stationen auch aus anderen Breitengraden sind zusätzlich eine sinnvolle Ergänzung, um den Einfluss der geographischen Lage besser analysieren zu können. Ebenso können diese auf Übereinstimmungen des Anomalienmusters hin untersucht werden. Vergleiche mit anderen Stationen sind auch für die genaueren Untersuchungen des Trend-Jahresgangs von HF von Interesse.

Ergebnisse dieser Arbeit sind in folgende Veröffentlichungen eingeflossen:

- Rinsland, C. P., E. Mahieu, R. Zander, N. B. Jones, M. P. Chipperfield, A. Goldman, J. Anderson, J. M. Russell III, P. Demoulin, J. Notholt, G. C. Toon, J.-F. Blavier, B. Sen, R. Sussmann, S. W. Wood, A. Meier, D. W. T. Griffith, L. S. Chiou, F. J. Murcray, T. M. Stephen, F. Hase, S. Mikuteit, A. Schultz, T. Blumenstock: Long-Term Trends of Inorganic Chlorine from Ground-Based Infrared Solar Spectra: Past Increases and Evidence for Stabilization, *J. Geophys. Res.*, 108 (D8), 4252, doi:10.1029/2002JD003001, 2003.
- Mahieu, E., R. Zander, P. Duchatelet, J.W. Hannigan, M.T. Coffey, S. Mikuteit, F. Hase, T. Blumenstock, A. Wiacek, K. Strong, J.R. Taylor, R. Mittermeier, H. Fast, C.D. Boone, S.D. McLeod, K.A. Walker, P.F. Bernath, C.P. Rinsland: Comparisons between ACE-FTS and ground-based measurements of stratospheric HCl and ClONO<sub>2</sub> loadings at northern latitudes, *Geophys. Res. Lett.* 32, doi:10.1029/2005GL022396, 2005.
- Blumenstock, T., G. Kopp, F. Hase, G. Hochschild, S. Mikuteit, U. Raffalski, R. Ruhnke: Observation of unusual chlorine activation by ground-based infrared and microwave spectroscopy in the late Arctic winter 2000/01, *ACP*, Vol. 6, 897-905, 2006.
- Griesfeller, A., J. Griesfeller, F. Hase, I. Kramer, P. Loës, S. Mikuteit, U. Raffalski, T. Blumenstock, and H. Nakajima: Comparison of ILAS-II and ground-based FTIR measurements of O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, and CH<sub>4</sub> over Kiruna, Sweden, *J. Geophys. Res.*, 111, D11S07, doi:10.1029/2005JD006451, 2006.
- Farahani, E., H. Fast, R. L. Mittermeier, Y. Makino, K. Strong, C. McLandress, T. G. Shepherd, M. P. Chipperfield, J. W. Hannigan, M. T. Coffey, S. Mikuteit, F. Hase, T. Blumenstock, and U. Raffalski: Nitric acid measurements at Eureka obtained in winter 2001-2002 using solar and lunar Fourier transform infrared absorption spectroscopy: Comparisons with observations at Thule and Kiruna and with results from three-dimensional models, *J. Geophys. Res.*, Vol. 112, D01305, doi:10.1029/2006JD007096, 2007.

- Höpfner, M., T. von Clarmann, H. Fischer, B. Funke, N. Glatthor, U. Grabowski, S. Kellmann, M. Kiefer, A. Linden, M. Milz, T. Steck, G. P. Stiller, P. Bernath, C. E. Blom, Th. Blumenstock, C. Boone, K. Chance, M. T. Coffey, F. Friedl-Vallon, D. Griffith, J. W. Hannigan, F. Hase, N. Jones, K. W. Jucks, C. Keim, A. Kleinert, W. Kouker, G. Y. Liu, E. Mahieu, J. Mellqvist, S. Mikuteit, J. Notholt, H. Oelhaf, C. Piesch, T. Reddmann, R. Ruhnke, M. Schneider, A. Strandberg, G. Toon, K. A. Walker, T. Warneke, G. Wetzels, S. Wood, R. Zander: Validation of MIPAS ClONO<sub>2</sub> measurements, *ACP*, Vol. 7, 257-281, 2007.
- Vigouroux, C., M. De Mazière, Q. Errera, S. Chabrillat, E. Mahieu, P. Duchatelet, S. Wood, D. Smale, S. Mikuteit, T. Blumenstock, F. Hase, and N. Jones: Comparisons between ground-based FTIR and MIPAS N<sub>2</sub>O and HNO<sub>3</sub> profiles before and after assimilation in BASCOE, *ACP*, Vol. 7, 377-396, 2007.
- Wetzels, G., A. Bracher, B. Funke, F. Goutail, F. Hendrick, J.-C. Lambert, S. Mikuteit, C. Piccolo, M. Pirre, A. Bazureau, C. Belotti, T. Blumenstock, M. De Mazière, H. Fischer, N. Huret, D. Ionov, M. López-Puertas, G. Maucher, H. Oelhaf, J.-P. Pommereau, R. Ruhnke, M. Sinnhuber, G. Stiller, M. Van Roozendael, G. Zhang: Validation of MIPAS-ENVISAT NO<sub>2</sub> operational data, *ACP*, Vol. 7, pp. 3261-3284, 2007.
- Cortesi, U., J. C. Lambert, C. De Clercq, G. Bianchini, T. Blumenstock, A. Bracher, E. Castelli, V. Catoire, K. V. Chance, M. De Mazière, P. Demoulin, S. Godin-Beekmann, N. Jones, K. Jucks, C. Keim, T. Kerzenmacher, H. Kuellmann, J. Kuttippurath, M. Iarlori, G. Y. Liu, Y. Liu, I. S. McDermid, Y. J. Meijer, F. Mencaraglia, S. Mikuteit, H. Oelhaf, C. Piccolo, M. Pirre, P. Raspollini, F. Ravagnani, W. J. Reburn, G. Redaelli, J. J. Remedios, H. Sembhi, D. Smale, T. Steck, A. Taddei, C. Varotsos, C. Vigouroux, A. Waterfall, G. Wetzels, and S. Wood: Geophysical validation of MIPAS-ENVISAT operational ozone data, *ACP*, Vol.7, pp. 4807-4867, 2007.
- Wang, D.Y., M. Höpfner, C. E. Blom, W. E. Ward, H. Fischer, T. Blumenstock, F. Hase, C. Keim, G. Y. Liu, S. Mikuteit, H. Oelhaf, G. Wetzels, U. Cortesi, F. Mencaraglia, G. Bianchini, G. Redaelli, M. Pirre, V. Catoire, N. Huret, C. Vigouroux, M. DeMazière, E. Mahieu, P. Demoulin, S. Wood, D. Smale, N. Jones, H. Nakajima, T. Sugita, J. Urban, D. Murtagh, C. D. Boone, P. F. Bernath, K. A. Walker, J. Kuttippurath, A. Kleinböhl, G. Toon, C. Piccolo: Validation of MIPAS HNO<sub>3</sub> operational data, *ACP*, Vol.7, pp. 4905-4934, 2007.
- S. Payan, C. Camy-Peyret, H. Oelhaf, G. Wetzels, G. Maucher, C. Keim, M. Pirre, N. Huret, A. Engel, M. C. Volk, H. Kuellmann, J. Kuttippurath, U. Cortesi, G. Bianchini, F. Mencaraglia, P. Raspollini, G. Redaelli, C. Vigouroux, M. De Mazière, S. Mikuteit, T. Blumenstock, V. Velasco, J. Notholt, M. Mahieu, P. Duchatelet, D. Smale, S. Wood, N. Jones, C. Piccolo, V. Payne, A. Bracher, N. Glatthor, G. Stiller, K. Grunow, P. Jeseck, Y. Te, K. Pfeilsticker, A. Butz: Validation and data characteristics of methane and nitrous oxide profiles observed by MIPAS and processed with Version 4.61 algorithm, *ACPD*, Vol. 7, pp. 18043-18111, 2007.

# Literaturverzeichnis

- Adrian, G. P., Blumenstock, T., Fischer, H., Gerhardt, L., Gulde, T., Oelhaf, H., Thomas, P. und Trieschmann, O.: 1991, *Column amounts of trace gases derived from ground-based measurements with MIPAS during CHEOPS III*, Geophys. Res. Lett. **18**, doi:10.1029/91GL00551.
- Adrian, G. P., von Clarmann, T., Fischer, H. und Oelhaf, H.: 1993, *Trace gas measurements with the ground-based MIPAS experiment during the Arctic winters 1990 to 1992*, International Radiation Symposium, Tallin, Estonia, August 3–8, 1992: Current Problems in Atmospheric Radiation, (Hrsg.) S. Keevallik und O. Kärner. A. Deepak Publishing, Hampton, Va, USA, 359–362.
- Bates, D. R. und Nicolet, M.: 1950, *The photochemistry of atmospheric water vapor*, J. Geophys. Res. **55**, 301–328.
- Beer, R.: 1992, *Remote Sensing by Fourier Transform Spectrometry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Blom, C. E., Gulde, T., Keim, C., Kimmig, W., Piesch, C., Sartorius, C. und Fischer, H.: 1999, *A new instrument for stratospheric aircraft*, Proc. European Symposium on Atmospheric Measurements from Space, ESAMS'99, 18–22 Jan 1999, Noordwijk, European Space Agencs, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 693–694.
- Blumenstock, T., Fischer, H., Friedle, A., Hase, F. und Thomas, P.: 1997, *Column Amounts of ClONO<sub>2</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub> and HF from Ground-Based FTIR Measurements Made Near Kiruna, Sweden, in Late Winter 1994*, J. Atmos. Chem. **26**, 311–321.
- Blumenstock, T., Hase, F., Fischer, H., Ruhnke, R., Stiller, G. P., Yashcov, D., Meier, A., Steen, A. und Kondo, Y.: 2000, *Ground Based FTIR Measurements of O<sub>3</sub>, HF, HCl, ClONO<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> at Kiruna (Sweden) since Winter 1993/1994*, in Proceedings of the 'Quadrennial Ozone Symposium', 145–146.
- Blumenstock, T., Kopp, G., Hase, F., Hochschild, G., Mikuteit, S., Raffalski, U. und Ruhnke, R.: 2006a, *Observation of unusual chlorine activation by ground-based infrared and microwave spectroscopy in the late Arctic winter 2000/01*, Atm. Chem. and Phys. **6**, 897–905.
- Blumenstock, T., Mikuteit, S., Fischer, H., Hase, F., Kramer, I., Raffalski, U., Vigouroux, C., DeMazière, M., Mahieu, E. und Wood, S.: 2006b, *Validation of O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O profiles from MIPAS-ENVISAT with groundbased FTIR measurements made at Kiruna (S)*, Third Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of Envisat (ACVE-3), Esrin, 4–7 December 2006.
- Blumenstock, T., Mikuteit, S., Griesfeller, A., Hase, F., Kopp, G., Kramer, I., Schneider, M., Fischer, H., Gil, M., Moreta, J., Coma, M. N., Raffalski, U., Cuevas, E., Dix, B. und Schwarz, G.: 2004a, *Validation of MIPAS and SCIAMACHY data by*

- ground-based spectroscopy at Kiruna, Sweden and Izana, Tenerife Island (AOID-191)*, Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of Envisat (ACVE-2), Frascati, 3–7 May 2004, ESA Special Publication SP-562.
- Blumenstock, T., Mikuteit, S., Hase, F., Boyd, I., Calisesi, Y., DeClercq, C., Lambert, J.-C., Koopman, R., McDermid, S., Oltmans, S., Swart, D., Raffalski, U., Schets, H., Muer, D. D., Steinbrecht, W., Stubi, R. und Wood, S.: 2004b, *Comparisons of MIPAS O<sub>3</sub> profiles with ground-based measurements*, Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of Envisat (ACVE-2), Frascati, 3–7 May 2004, ESA Special Publication SP-562, pp. 157–163.
- Chapman, S.: 1930, *A theory of upper-atmosphere ozone*, Mem. Roy. Meteorol. Soc.
- Chipperfield, M. P., Burton, M., Bell, W., Walsh, C. P., Blumenstock, T., Coffey, M. T., Hannigan, J. W., Mankin, W. G., Galle, B., Mellqvist, J., Mahieu, E., Zander, R., Notholt, J., Sen, B. und Toon, G. C.: 1997, *On the use of HF as a reference for the comparison of stratospheric observations and models*, J. Geophys. Res. **102**, doi:10.1029/96JD03964.
- Chubachi, S.: 1984, *A special ozone observation at Syowa station, Antarctica, from Feb. 1982 to Jan 1983*, in: C. S. Zerefos und A. Ghazi, Atmospheric Ozone, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 285.
- Cooley, J. W. und Tukey, J. W.: 1965, *An algorithm for the machine computation of complex Fourier series*, Mathematics of Computation, **19**, 297–301.
- Cortesi, U., Lambert, J. C., Clercq, C. D., Blom, C. E., Bianchini, G., Blumenstock, T., Bracher, A., Castelli, E., Catoire, V., Chance, K. V., Mazière, M. D., Demoulin, P., Jones, N., Jucks, K., Keim, C., Kerzenmacher, T., Iarlori, M., Liu, Y., Mencaraglia, F., Oelhaf, H., Meijer, Y., Mikuteit, S., Piccolo, C., Pirre, M., Raspollini, P., Ravagnani, F., Redaelli, G., Sembhi, H., Smale, D., Steck, T., Taddei, A., Varotsos, K., Vigouroux, C., Waterfal, A., Wetzol, G. und Wood, S.: 2007, *Geophysical validation of MIPAS-ENVISAT operational ozone data*, Atm. Chem. and Phys. **7**, 4807–4867.
- Cox, M., Harris, P., Milton, M. und Woods, P.: 2002, *Method for Evaluating Trends in Ozone Concentration Data and its Application to Data from the UK Rural Ozone Monitoring Network*, NPL Report CMSC 15/02.
- Crutzen, P. J.: 1970, *The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content*, Q. J. R. Meteorol. Soc. **96**, 320–325.
- Crutzen, P. J. und Arnold, F.: 1986, *Nitric acid cloud formation in the cold antarctic stratosphere: a major cause for the springtime 'ozone hole'*, Nature **324**, 651–655.
- Davis, S. P., Abrams, M. C. und Brault, J. W.: 2001, *Fourier transform spectrometry*, Elsevier LTD, Oxford, 262 S.
- Demtröder, W.: 1991, *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken. Zweite, überarbeitete und erweiterte Auflage*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 632 S.
- Dhomse, S., Weber, M., Wohltmann, I., Rex, M. und Burrows, J. P.: 2006, *On the possible causes of recent increases in northern hemispheric total ozone from a statistical analysis of satellite data from 1979 to 2003*, Atm. Chem. and Phys. **6**, 1165–1180.
- Efron, B.: 1979, *Bootstrap Methods: Another look at the Jackknife*, The Annals of Statistics **7**, No. 1, 1–26.
- Efron, B. und Tibshirani, R.: 1993, *An Introduction to the Bootstrap*, Monographs on

- Statistics and Applied Probability 57, Chapman and Hall.
- EORCU: 1999, *The Northern Hemisphere Stratosphere in the Winter of 1998/1999*, <http://www.ozone-sec.ch.cam.ac.uk/EORCU/Reports/wr9899.pdf>.
- EORCU: 2000, *The Northern Hemisphere Stratosphere in the Winter and Spring of 1999/2000*, <http://www.ozone-sec.ch.cam.ac.uk/EORCU/Reports/wr9900a.pdf>.
- EORCU: 2004, *The Northern Hemisphere Stratosphere in the 2003/04 Winter*, <http://www.ozone-sec.ch.cam.ac.uk/EORCU/Reports/wr0304.pdf>.
- EORCU: 2005, *The Northern Hemisphere Stratosphere in the 2004/05 Winter*, <http://www.ozone-sec.ch.cam.ac.uk/EORCU/Reports/wr0405.pdf>.
- Farahani, E., Fast, H., Mittermeier, R. L., Makino, Y., Strong, K., McLandress, C., Shepherd, T. G., Chipperfield, M. P., Hannigan, J. W., Coffey, M. T., Mikuteit, S., Hase, F., Blumenstock, T. und Raffalski, U.: 2007, *Nitric acid measurements at Eureka obtained in winter 2001-2002 using solar and lunar Fourier transform infrared absorption spectroscopy: Comparisons with observations at Thule and Kiruna and with results from three-dimensional models*, *J. Geophys. Res.* **112**, D01305, doi:10.1029/2006JD007096.
- Farman, J. C., Gardiner, B. G. und Shanklin, J. D.: 1985, *Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction*, *Nature* **315**, 207–210.
- Fioletov, V. E. und Shepherd, T. G.: 2005, *Summertime total ozone variations over middle and polar latitudes*, *Geophys. Res. Lett.* **32**, L04807, doi:10.1029/2004GL022080.
- Fischer, H.: 1992, *Remote Sensing of Atmospheric Trace Constituents using MID-IR Fourier Transform Spectrometry*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 306–314.
- Fischer, H., Birk, M., Blom, C., Carli, B., Carlotti, M., von Clarmann, T., Delbouille, L., Dudhia, A., Ehhalt, D., Endemann, M., Flaud, J. M., Gessner, R., Kleinert, A., Koopmann, R., Langen, J., López-Puertas, M., Mosner, P., Nett, H., Oelhaf, H., Perron, G., Remedios, J., Ridolfi, M., Stiller, G., und Zander, R.: 2007, *MIPAS: an instrument for atmospheric and climate research*, *Atm. Chem. and Phys. Discuss.* **7**, 8795–8893.
- Fischer, H., Blom, C., Oelhaf, H., Carli, B., Carlotti, M., Delbouille, L., Ehhalt, D., Flaud, J.-M., Isaksen, I., López-Puertas, M., McElroy, C. T. und Zander, R.: 2000, *Envisat-MIPAS an instrument for atmospheric chemistry and climate research*, edited by Readings, C. and Harris, R. A., ESA Publication SP-1229, European Space Agency.
- Fischer, H. und Oelhaf, H.: 1996, *Remote Sensing of vertical profiles of atmospheric trace constituents with MIPAS limb-emission spectrometers*, *Appl. Opt.* **35**, 2787–2796.
- Flaud, J.-M., Perrin, A., Orphal, J., Kou, Q., Flaud, P.-M., Dutkiewicz, Z. und Piccolo, C.: 1996, *New analysis of the hot band of  $\nu_5 + \nu_9 - \nu_9$  HNO<sub>3</sub>*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **77**, 355–364.
- Froidevaux, L., Livesey, N. J., Read, W. G., Salawitch, R. J., Waters, J. W., Drouin, B., MacKenzie, I. A., Pumphrey, H. C., Bernath, P., Boone, C., Nassar, R., Montzka, S., Elkins, J., Cunnold, D. und Waugh, D.: 2006, *Temporal decrease in upper atmospheric chlorine*, *Geophys. Res. Lett.* **33**, L23812, doi:10.1029/2006GL027600.

- Gardiner, T.: 2006, *Method for evaluating trends in greenhouse gases from ground-based remote FTIR measurements over Europe*, in Vorbereitung für ACP.
- Graedel, T. E. und Crutzen, P. J.: 1994, *Chemie der Atmosphäre*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, Oxford, 511 S.
- Griesfeller, A.: 2004, *Validierung von ENVISAT-Daten mit Hilfe von bodengebundenen FTIR-Messungen*, Dissertation, FZK Report No. 7072, Forschungszentrum Karlsruhe, Germany.
- Griesfeller, A., Griesfeller, J., Hase, F., Kramer, I., Loës, P., Mikuteit, S., Raffalski, U., Blumenstock, T. und Nakajima, H.: 2006, *Comparison of ILAS-II and ground-based FTIR measurements of O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> over Kiruna, Sweden*, J. Geophys. Res. **111**, D11207, doi:10.1029/2005JD006451.
- Griffiths, P. und De Haseth, J.: 1986, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York.
- Gunson, M. R., Abrams, M. C., Lowes, L. L., Mahieu, E., Zander, R., Rinsland, C. P., Ko, M. K. W., Sze, N. D. und Weisenstein, D. K.: 1994, *Increase in levels of stratospheric chlorine and fluorine loading between 1985 and 1992*, Geophys. Res. Lett. **21**, doi:10.1029/94GL02077.
- Häckel, H.: 2005, *Meteorologie*, Eugen Ulmer, Stuttgart.
- Hadjinicolaou, P., Pyle, J. A. und Harris, N. R. P.: 2005, *The recent turnaround in stratospheric ozone over northern middle latitudes: A dynamical model in perspective*, Geophys. Res. Lett. **32**, L12821, doi:10.1029/2005GL022476.
- Hamann, K.: 2007, *Untersuchung des Trends halogenhaltiger Verbindungen in der Stratosphäre*, Diplomarbeit am Institut für Meteorologie und Klimaforschung an der Universität Karlsruhe (TH).
- Hase, F.: 1995, *Messung des Apparateprofils eines hochauflösenden FTIR-Spektrometers*, Diplomarbeit am Institut für Meteorologie und Klimaforschung an der Universität Karlsruhe (TH).
- Hase, F.: 2000, *Inversion von Spurengasprofilen aus hochaufgelösten bodengebundenen FTIR-Messungen in Absorption*, Dissertation, FZK Report No. 6512, Forschungszentrum Karlsruhe, Germany.
- Hase, F.: 2005, *Extended error analysis of retrieved gas profiles*, NDSC IRWG Workshop, Toronto, Juni 2005.
- Hase, F., Blumenstock, T., Fischer, H., Höpfner, M., Thomas, P., Meier, A., Steen, A. und Kondo, Y.: 2000, *Profiles of O<sub>3</sub>, HCl, and HF as retrieved from ground-based FTIR spectra recorded at Kiruna (Sweden) during winter 1997/98*, submitted to the Proceedings of the Fifth European Workshop on Polar Stratospheric Ozone, St. Jean Du Luz 1999, European Commission - Air pollution research report 73, 244–247.
- Hase, F., Hannigan, J., Coffey, M., Goldman, A., Höpfner, M., Jones, N., Rinsland, C. und Wood, S.: 2004, *Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution, ground-based FTIR measurements*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **87**, 25–52.
- Hecht, E.: 2003, *Optics 2nd edition*, Addison-Wesley Longman, Amsterdam.
- Holton, J. R., Haynes, P. H., McIntyre, M. E., Douglass, A. R., Rood, R. B. und Pfister, L.: 1995, *Stratosphere-troposphere exchange*, Rev. Geophys. **33**, No. 4, 403–440.



- Höpfner, M., Stiller, G. P., Kuntz, M., v. Clarmann, T., Echle, G., Funke, B., Glatthor, N., Hase, F., Kemnitzer, H. und Zorn, S.: 1998, *The Karlsruhe optimized and precise radiative transfer algorithm. Part II: Interface to retrieval applications*, SPIE Proceedings, 3501, 186.
- Höpfner, M., von Clarmann, T., Fischer, H., Funke, B., Glatthor, N., Grabowski, U., Kellmann, S., Kiefer, M., Linden, A., Milz, M., Steck, T., Stiller, G. P., Bernath, P., Blom, C. E., Blumenstock, T., Boone, C., Chance, K., Coffey, M. T., Friedl-Vallon, F., Griffith, D., Hannigan, J. W., Hase, F., Jones, N., Jucks, K. W., Keim, C., Kleinert, A., Kouker, W., Liu, G. Y., Mahieu, E., Mellqvist, J., Mikuteit, S., Notholt, J., Oelhaf, H., Piesch, C., Reddman, T., Ruhnke, R., Schneider, M., Strandberg, A., Toon, G., Walker, K. A., Warneke, T., Wetzol, G., Wood, S. und Zander, R.: 2007, *Validation of MIPAS ClONO<sub>2</sub> measurements*, *Atm. Chem. and Phys.* **7**, 257–281.
- IPCC: 2001, *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, Contribution of the Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge and New York, 2001.
- IPCC: 2005, *Safeguarding the Ozone Layer and the Global Climate System: Issues related to Hydrofluorocarbons and Perfluorocarbons*, SIPCC/TEAP Special Report, Cambridge University Press, 2005.
- IPCC: 2007, *Climate Change 2007: The Physical Science Basis - Summary for Policymakers*, <http://www.ipcc.ch/SPM2feb07.pdf>, Februar 2007.
- Jin, J. J., Semeniuk, K., Manney, G. L., Jonsson, A. I., Beagley, S. R., McConnell, J. C., Rinsland, C. P., Boone, C. D., Walker, K. A. und Bernath, P. F.: 2006, *Denitrification in the Arctic winter 2004/2005: Observations from ACE-FTS*, *Geophys. Res. Lett.* **33**, L19814, doi:10.1029/2006GL027687.
- Kleinböhl, A., Bremer, H., Küllmann, H., Kuttipurath, J., Browell, E. V., Canty, T., Salawitch, R. J., Toon, G. C. und Notholt, J.: 2005, *Denitrification in the Arctic mid-winter 2004/2005 observed by airborne submillimeter radiometry*, *Geophys. Res. Lett.* **32**, L19811, doi:10.1029/2005GL023408.
- Koike, M., Jones, N. B., Matthews, W. A., Johnston, P. V., McKenzie, R. L., Kinnison, D. und Rodriguez, J.: 1994, *Impact of Pinatubo aerosols on the partitioning between NO<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub>*, *Geophys. Res. Lett.* **21**, doi:10.1029/94GL00303.
- Kouker, W.: 1995, *The Karlsruhe simulation model of the middle atmosphere (KASIMA)*, Wissenschaftliche Berichte, 5635, Forschungszentrum Karlsruhe, Germany.
- Kramer, I.: 2007, *Zeitreihen troposphärischer Spurengase abgeleitet aus bodengebundenen FTIR-Messungen*, Dissertation, FZK Report No. 7297, Forschungszentrum Karlsruhe, Germany.
- Kuntz, M., Höpfner, M., Stiller, G. P., v. Clarmann, T., Echle, G., Funke, B., Glatthor, N., Hase, F., Kemnitzer, H. und Zorn, S.: 1998, *The Karlsruhe optimized and precise radiative transfer algorithm. Part III: ADDLIN and TRANS algorithms for modeling spectral transmittance and radiance*, SPIE Proceedings, 3501, 247–256.
- Mackenzie, A. R.: 2003, *Handbook of Atmospheric Science: Principles and Applications*, edited by C.N. Hewitt and Andrea Jackson, Blackwell Publishing, Oxford.
- Mahieu, E., Zander, R., Delbouille, L., Demoulin, P., Roland, G. und Servais, C.: 1997, *Observed Trends in Total Vertical Column Abundances of Atmospheric Gases from*

- IR Solar Spectra Recorded at the Jungfraujoch*, J. Atmos. Chem. **28**, 227–243.
- Mahieu, E., Zander, R., Duchatelet, P., Hannigan, J. W., Coffey, M. T., Mikuteit, S., Hase, F., Blumenstock, T., Wiacek, A., Strong, K., Taylor, J. R., Mittermeier, R. L., Fast, H., Boone, C. D., McLeod, S. D., Walker, K. A., Bernath, P. F. und Rinsland, C. P.: 2005, *Comparisons between ACE-FTS and ground-based measurements of stratospheric HCl and ClONO<sub>2</sub> loadings at northern latitudes*, Geophys. Res. Lett. **32**, L15S08, doi:10.1029/2005GL022396.
- McIntyre, M. E. und Palmer, T. N.: 1983, *Breaking planetary waves in the stratosphere*, Nature **305**, 593–600.
- Mertz, L.: 1965, *Transformations in Optics*, John Wiley & Sons, London.
- Mikuteit, S.: 2003, *Trends von ClONO<sub>2</sub> und HCl aus bodengebundenen spektralen IR-Messungen*, Diplomarbeit am Institut für Meteorologie und Klimaforschung an der Universität Karlsruhe (TH).
- Molina, L. T. und Molina, M. J.: 1987, *Production of Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from the Self-Reaction of the ClO Radical*, J. Phys. Chem. **91**, 433–436.
- Molina, M. J. und Rowland, F. S.: 1974, *Stratospheric sink for chlorofluoromethanes—chlorine atomic catalyzed destruction of ozone*, Nature **249**, 810–812.
- NDACC: 2006, *NDACC-Sites*,  
[http://www.ndsc.ncep.noaa.gov/images/NDACCmap\\_20060913.jpg](http://www.ndsc.ncep.noaa.gov/images/NDACCmap_20060913.jpg).
- Newchurch, M. J., Yang, E.-S., Cunnold, D. M., Reinsel, G. C., Zawodny, J. M. und Russell III, J. M.: 2003, *Evidence for slowdown in stratospheric ozone loss: First stage of ozone recovery*, J. Geophys. Res. **108**, D16, 4507, doi:10.1029/2003JD003471.
- NOAA: 2006, *Southern Hemisphere Winter Summary*,  
[http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/stratosphere/winter\\_bulletins/sh\\_06](http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/stratosphere/winter_bulletins/sh_06).
- Oelhaf, H., Blumenstock, T., Mazière, M. D., Mikuteit, S., Vigouroux, C., Wood, S., Bianchini, G., Baumann, R., Blom, C., Cortesi, U., Liu, G. Y., Schlager, H., Camy-Peyret, C., Catoire, V., Pirre, M., Strong, K. und Wetzels, G.: 2004, *Validation of MIPAS-ENVISAT version 4.61 HNO<sub>3</sub> operational data by stratospheric balloon, aircraft and ground based measurements*, Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of Envisat (ACVE-2), Frascati, 3–7 May 2004, ESA Special Publication SP-562.
- Oelhaf, H. und Wetzels, G.: 2006, *Validation of MIPAS-ENVISAT H<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub> operational data*, Third Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of Envisat (ACVE-3), Esrin, 4–7 December 2006.
- Olsen, M. A., Douglass, A. R., Stolarski, R. S. und Schoeberl, M. R.: 2006, *On detecting a trend in the residual circulation from observations of column HCl*, Geophys. Res. Lett. **33**, L14815, doi:10.1029/2006JD026214.
- Ordóñez, C., Brunner, D., Staehelin, J., Hadjinicolaou, P., Pyle, J. A., Jonas, M., Wernli, H. und Prévôt, A. S. H.: 2007, *Strong influence of lowermost stratospheric ozone on lower tropospheric background ozone changes over Europe*, Geophys. Res. Lett. **34**, L07805, doi:10.1029/2006GL029113.
- Payan, S., Bureau, J., Camy-Peyret, C., Grunow, K., Payne, V., Bracher, A., Wetzels, G., Pirre, M., Kuttippurath, J., Glatthor, N., Stiller, G., Cortesi, U., Raspollini, P., Blumenstock, T., Mikuteit, S., Vigouroux, C., Engel, A., Volk, M. C., Piccolo, C. und Butz, A.: 2006, *Validation and data characteristics of methane and nitrous oxide*

- profiles observed by MIPAS and processed with Version 6.1 algorithm*, Poster at the Third Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of Envisat (ACVE-3), Esrin, 4–7 December 2006.
- Payan, S., Camy-Peyret, C., Oelhaf, H., Wetzell, G., Maucher, G., Keim, C., Pirre, M., Huret, N., Engel, A., Volk, M. C., Kuellmann, H., Kuttippurath, J., Cortesi, U., Bianchini, G., Mencaraglia, F., Raspollini, P., Redaelli, G., Vigouroux, C., Mazière, M. D., Mikuteit, S., Blumenstock, T., Velazco, V., Notholt, J., Mahieu, M., Duchatelet, P., Smale, D., Wood, S., Jones, N., Piccolo, C., Payne, V., Bracher, A., Glatthor, N., Stiller, G., Grunow, K., Jeseck, P., Te, Y., Pfeilsticker, K. und Butz, A.: 2007, *Validation and data characteristics of methane and nitrous oxide profiles observed by MIPAS and processed with Version 4.61 algorithm*, *Atm. Chem. and Phys. Discuss.* **7**, 18043–18111.
- Phillips, D.: 1962, *A technique for the numerical solution of certain integral equations of the first kind*, *J. Ass. Comput. Math.* **9**, 84–97.
- Randel, W. J., Stolarski, R. S., Cunnold, D. M., Logan, J. A., Newchurch, M. J. und Zawodny, J. M.: 1999, *Trends in the Vertical Distribution of Ozone*, *Science* **285**, 1689–1692.
- Randel, W. J. und Wu, F.: 2007, *A stratospheric ozone profile data set for 1979–2005: Variability, trends and comparisons with column ozone data*, *J. Geophys. Res.* **112**, D06313, doi:10.1029/2006JD007339.
- Reinsel, G. C., Miller, A. J., Weatherhead, E. C., Flynn, L. E., Nagatani, R. M., Tiao, G. C. und Wuebbles, D. J.: 2005, *Trend analysis of total ozone data for turnaround and dynamical contributions*, *J. Geophys. Res.* **110**, D16306, doi:10.1029/2004JD004662.
- Reisinger, A. R., Jones, N. B., Matthews, W. A. und Rinsland, C. P.: 1995, *Southern hemisphere midlatitude ground-based measurements of ClONO<sub>2</sub>: Method of analysis, seasonal cycle and long term-trend*, *J. Geophys. Res.* **100**, doi:10.1029/95JD02529.
- Remedios, J. J.: 2001, *POLAR SUMMER PROFILES FOR MIPAS*, <http://www-atm.physics.ox.ac.uk/RFM/sum.atm>.
- Rex, M., Salawitch, R. J., von der Gathen, P., Harris, N. R. P., Chipperfield, M. P. und Naujokat, B.: 2004, *Arctic ozone loss and climate change*, *Geophys. Res. Lett.* **31**, L04116, doi:10.1029/2003GL018844.
- Rinsland, C. P., Levine, J. S., Goldman, A., Sze, N. D., Ko, M. K. W. und Johnson, D. W.: 1991a, *Infrared Measurements of HF and HCl Total Column Abundances Above Kitt Peak, 1977-1990: Seasonal Cycles, Long-Term Increases, and Comparisons With Model Calculations*, *J. Geophys. Res.* **96**, doi:10.1029/91JD01249.
- Rinsland, C. P., Mahieu, E., Zander, R., Jones, N. B., Chipperfield, M. P., Goldman, A., Anderson, J., Russell III, J. M., Demoulin, P., Notholt, J., Toon, G. C., Blavier, J.-F., Sen, B., Sussmann, R., Wood, S. W., Meier, A., Griffith, D. W. T., Chiou, L. S., Murcray, F. J., Stephen, T. M., Hase, F., Mikuteit, S., Blumenstock, T. und Schultz, A.: 2003a, *Long-Term Trends of Inorganic Chlorine from Ground-Based Infrared Solar Spectra: Past Increases and Evidence for Stabilization*, *J. Geophys. Res.* **108**, doi:10.1029/2002JD003001.
- Rinsland, C. P., Weisenstein, D. K., Ko, M. K. W., Scott, C. J., Chiou, L. S., Mahieu, E., Zander, R. und Demoulin, P.: 2003b, *Post-Mount Pinatubo eruption ground-based*

- infrared stratospheric column measurements of HNO<sub>3</sub>, NO, and NO<sub>2</sub> and their comparison with model calculations*, J. Geophys. Res. **108**, doi:10.1029/2002JD002965.
- Rinsland, C. P., Zander, R. und Demoulin, P.: 1991b, *Ground-Based Infrared Measurements of HNO<sub>3</sub> Total Column Abundances: Long-Term Trend and Variability*, J. Geophys. Res. **96**, doi:10.1029/91JD00609.
- Rinsland, C. P., Zander, R., Demoulin, P. und Mahieu, E.: 1996, *ClONO<sub>2</sub> total vertical column abundances above the Jungfraujoch Station, 1986-1994: Long-term trend and winter-spring enhancements*, J. Geophys. Res. **101**, doi:10.1029/95JD03349.
- Rinsland, C. P., Zander, R., Mahieu, E., Chiou, L. S., Goldman, A. und Jones, N. B.: 2002, *Stratospheric HF column abundances above Kitt Peak (31.9° N latitude): trends from 1977 to 2001 and correlations with stratospheric HCl columns*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **74**, 205–216.
- Rodgers, C. D.: 1976, *Retrieval of atmospheric temperature and composition from remote measurements of thermal radiation.*, Rev. Geophys. Space Phys. **14**, 609–624.
- Rodgers, C. D.: 2000, *Inverse Methods For Atmospheric Sounding: Theory and Practice*, World Scientific Publishing, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong.
- Rothman, L., Jacquemart, D., Barbe, A., Benner, D. C., Birk, M., Brown, L., Carleer, M., Chackerian, Jr, C., Chance, K., Coudert, L., Dana, V., Devi, V., Flaud, J.-M., Gamache, R., Goldman, A., Hartmann, J.-M., Jucks, K., Maki, A., Mandin, J.-Y., Massie, S., Orphal, J., Perrin, A., Rinsland, C., Smith, M., Tennyson, J., Tolchenov, R., Toth, R., Auwera, J. V., Varanasi, P. und Wagner, G.: 2005, *The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **96**, 139–204.
- Rothman, L. S., Barbe, A., Benner, D. C., Brown, L. R., Camy-Peyret, C., Carleer, M. R., Chance, K., Clerbaux, C., Dana, V., Devi, V. M., Fayt, A., Flaud, J.-M., Gamache, R. R., Goldman, A., Jacquemart, D., Jucks, K. W., Lafferty, W. J., Mandin, J.-Y., Massie, S. T., Memtchinov, V., Newnham, D. A., Perrin, A., Rinsland, C. P., Schroeder, J., Smith, K. M., Smith, M. A. H., Tang, K., Toth, R. A., Auwera, J. V., Varanasi, P. und Yoshino, K.: 2003, *The HITRAN molecular spectroscopic database: Edition of 2000 Including Updates through 2001*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **82**, 5–44.
- Rothman, L. S., Rinsland, C. P., Goldman, A., Massie, S. T., Edwards, D. P., Flaud, J.-M., Perrin, A., Camy-Peyret, C., Dana, V., Mandin, J.-Y., Schroeder, J., Mc Cann, A., Gamache, R. R., Wattson, R. B., Yoshino, K., Chance, K. V., Jucks, K. W., Brown, L. R., Nemtchinov, V. und Varanasi, P.: 1998, *The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **60**, 665–710.
- Ruhnke, R., Blumenstock, T., Duchatelet, P., Hamann, K., Hase, F., Kouker, W., Kramer, I., Mahieu, E., Mikuteit, S., Notholt, J., Reddmann, T., Schneider, M., Sinnhuber, B.-M., Sussmann, R., Velazco, V., Warneke, T. und Wiehle, M.: 2007, *Measured and modelled trends of stratospheric Cly and Fy column amounts in the northern hemisphere*, Poster at the General Assembly 2007 of the European Geosciences Union, Vienna, Austria 15–20 April 2007.
- Schneider, M.: 2002, *Continuous Observations of Atmospheric Trace Gases by Ground-based FTIR Spectroscopy at Izaña Observatory, Tenerife Island*, Dissertation, FZKA

- Report 6727, Forschungszentrum Karlsruhe, Germany.
- Solomon, S.: 1999, *Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history*, Rev. Geophys. **No. 3, 37**, 275–316.
- Steinbrecht, W., Claude, H., Schöenborn, F., McDermid, I. S., Leblanc, T., Godin, S., Song, T., Swart, D. P. J., Meijer, Y. J., Bodeker, G. E., Connor, B. J., Kämpfer, N., Hocke, K., Calisesi, Y., Schneider, N., de la Noë, L., Parrish, A. D., Boyd, I. S., Brühl, C., Steil, B., Giorgetta, M. A., Manzini, E., Thomason, L. W., Zawodny, J. M., McCornick, M. P., Russell III, L. M., Bhartia, P. K., Stolarski, R. S. und Hollandsworth-Frith, S. M.: 2006, *Long-term evolution of upper stratospheric ozone at selected stations of the Network for the Detection of Stratospheric Change (NDSC)*, J. Geophys. Res. **111**, D10308, doi:10.1029/2005JD006454.
- Stiller, G. P., Höpfner, M., Kuntz, M., von Clarmann, T., Echle, G., Funke, B., Glatthor, N., Hase, F., Kemnitzer, H. und Zorn, S.: 1998, *The Karlsruhe optimized and precise radiative transfer algorithm. Part I: Requirements, justification, and model error estimation*, SPIE Proceedings, 301, 257.
- Stolarski, R. S. und Cicerone, R. J.: 1974, *Stratospheric chlorine: a possible sink for ozone*, Canadian Journal of Chemistry **52**, 1610–1615.
- Stolarski, R. S. und Frith, S. M.: 2006, *Search for evidence of trend slow-down in the long-term TOMS/SBUV total ozone data record: the importance of instrument drift uncertainty*, Atm. Chem. and Phys. **6**, 4057–4065.
- Tikhonov, A.: 1963, *On the solution of incorrectly stated problems and a method of regularisation*, Dokl. Acad. Nauk SSSR **151**, 501.
- Turco, R. P.: 1997, *Earth under Siege: From Air Pollution to Global Change*, Oxford University Press, New York, Oxford.
- UNEP: 2002, *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Executive Summary*, <http://www.unep.org/ozone/pdf/execsumm-sap2002.pdf>.
- Vigouroux, C., Mazière, M. D., Errera, Q., Chabrilat, S., Mahieu, E., Duchatelet, P., Wood, S., Smale, D., Mikuteit, S., Blumenstock, T., Hase, F. und Jones, N.: 2007, *Comparisons between ground-based FTIR and MIPAS N<sub>2</sub>O and HNO<sub>3</sub> profiles before and after assimilation in BASCOE*, Atm. Chem. and Phys. **7**, 377–396.
- von Clarmann, T.: 2006, *Validation of remotely sensed profiles of atmospheric state variables: strategies and terminology*, Atm. Chem. and Phys. **6**, 4311–4320.
- von Clarmann, T., Linden, A., Oelhaf, H., Fischer, H., Friedl-Vallon, F., Piesch, C., Seefeldner, M., Volker, W., Bauer, R., Engel, A., und Schmidt, U.: 1995, *Determination of the Stratospheric Organic Chlorine Budget in the Spring Arctic Vortex from MIPAS-B Limb Emission Spectra and Air Sampling Experiments*, J. Geophys. Res. **100**, doi:10.1029/95JD01048.
- Wagner, G. und Birk, M.: 2003, *A new infrared spectroscopic database for chlorine nitrate*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **82**, 443–460.
- Wang, D. Y., Höpfner, M., Blom, C. E., Ward, W. E., Fischer, H., Blumenstock, T., Hase, F., Keim, C., Liu, G. Y., Mikuteit, S., Oelhaf, H., Wetzel, G., Cortesi, U., Mencaraglia, F., Bianchini, G., Redaelli, G., Pirre, M., Vigouroux, C., Mazière, M. D., Mahieu, E., Duchatelet, P., Wood, S., Smale, D., Jones, N., Nakajima, H., Sugita, T., Urban, J., Murtagh, D., Boone, C. D., Walker, K., Bernath, P. F., Kuttippurath, J., Kleinböhl, A. und Toon, G.: 2007, *Validation of MIPAS HNO<sub>3</sub> operational data*,

- Atm. Chem. and Phys. **7**, 4905–4934.
- Waugh, D. W., Considine, D. B. und Fleming, E. L.: 2001, *Is upper stratospheric chlorine decreasing as expected?*, Geophys. Res. Lett. **28**, doi:10.1029/2000GL011745.
- Wetzel, G., Bracher, A., Funke, B., Goutail, F., Hendrick, F., Lambert, J.-C., Mikuteit, S., Piccolo, C., Pirre, M., Bazureau, A., Belotti, C., Blumenstock, T., Mazière, M. D., Fischer, H., Huret, N., Ionov, D., López-Puertas, M., Maucher, G., Oelhaf, H., Pommereau, J.-P., Ruhnke, R., Sinnhuber, M., Stiller, G., Roozendael, M. V. und Zhang, G.: 2007, *Validation of MIPAS-ENVISAT NO<sub>2</sub> operational data*, Atm. Chem. and Phys. **7**, 4905–4934.
- WMO: 1998, *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998, Executive Summary*, Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No. 44, World Meteorological Organization.
- WMO: 2003, *Scientific assessment of ozone depletion: 2002*, Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No. 47, World Meteorological Organization.
- WMO: 2006, *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006*, Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No. 50, World Meteorological Organization.
- Wood, W. W.: 1968, *Physics of Simple Liquids, edited by H. N. V. Temperley, J. S. Rowlinson and G. S. Rushbrooke*, Wiley, New York, p. 115–230.
- Yang, E.-S., Cunnold, D. M., Salawitch, R. J., McCornick, M. P., Russell III, J. R., Zawodny, J. M., Oltmans, S. und Newchurch, M. J.: 2006, *Attribution of recovery in lower-stratospheric ozone*, J. Geophys. Res. **111**, D17309, doi:10.1029/2005JD006371.
- Zander, R., Roland, G., Delbouille, L., Sauval, A., Farmer, C. B. und Norton, R. H.: 1987a, *Column Abundance and the Long-Term Trend of Hydrogen Chloride (HCl) above the Jungfrauoch Station*, J. Atmos. Chem. **5**, 395–404.
- Zander, R., Roland, G., Delbouille, L., Sauval, A., Farmer, C. B. und Norton, R. H.: 1987b, *Monitoring of the Integrated Column of Hydrogen Fluoride above the Jungfrauoch Station Since 1977 - the HF/HCl Column Ratio*, J. Atmos. Chem. **5**, 385–394.
- Zanis, P., Maillard, E., Staehelin, J., Zerefos, C., Kosmidis, E., Tourpali, K. und Wohltmann, I.: 2006, *On the turnaround of stratospheric ozone trends deduced from the reevaluated Umkehr record of Arosa, Switzerland*, J. Geophys. Res. **111**, D22307, doi:10.1029/2005JD006886.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Vertikaler Aufbau der Erdatmosphäre . . . . .	4
2.2	Meridionalzirkulation . . . . .	8
2.3	Kreislauf des stratosphärischen Chlors (aus Turco, 1997). . . . .	9
2.4	Einfluss der Klimaabkommen auf Stratosphärisches Chlor und Brom (aus WMO, 1998). . . . .	10
2.5	Verlauf von $\text{CCl}_y$ und $\text{CF}_y$ . . . . .	11
2.6	Entwicklung des Ozonlochs . . . . .	14
3.1	Schema eines Spektrometers. . . . .	18
4.1	Spektrum von $\text{ClONO}_2$ . . . . .	32
4.2	$\text{ClONO}_2$ -Profil und Höhenauflösung von $\text{ClONO}_2$ . . . . .	33
4.3	$\text{ClONO}_2$ -Fehlerbeiträge . . . . .	33
4.4	Spektrum von HCl (8 Auswertefenster) . . . . .	35
4.5	HCl-Profil und Höhenauflösung von HCl . . . . .	35
4.6	HCl-Fehlerbeiträge . . . . .	36
4.7	Spektrum von HF . . . . .	37
4.8	HF-Profil und Höhenauflösung von HF . . . . .	37
4.9	HF-Fehlerbeiträge . . . . .	38
4.10	Spektrum von $\text{HNO}_3$ . . . . .	38
4.11	$\text{HNO}_3$ -Profil und Höhenauflösung von $\text{HNO}_3$ . . . . .	39
4.12	$\text{HNO}_3$ -Fehlerbeiträge . . . . .	39
4.13	Spektrum von $\text{O}_3$ . . . . .	40
4.14	$\text{O}_3$ -Profil und Höhenauflösung von $\text{O}_3$ . . . . .	41
4.15	$\text{O}_3$ -Fehlerbeiträge . . . . .	41
6.1	$\text{O}_3$ -Teilsäulenvergleich, MIPAS . . . . .	52
6.2	$\text{O}_3$ -Profilvergleich, MIPAS . . . . .	53
6.3	$\text{HNO}_3$ -Teilsäulenvergleich, MIPAS . . . . .	54

6.4	HNO <sub>3</sub> -Profilvergleich, MIPAS . . . . .	55
7.1	Kiruna: ClONO <sub>2</sub> -Jahresgang . . . . .	58
7.2	Kiruna: ClONO <sub>2</sub> -Zeitreihe (Tagesmittel) . . . . .	59
7.3	Kiruna: ClONO <sub>2</sub> -Zeitreihe (Monatsmittel) . . . . .	59
7.4	Kiruna: ClONO <sub>2</sub> -Sommermonate u. desaisonalisierte Zeitreihe . . . . .	60
7.5	Kiruna: ClONO <sub>2</sub> -Trendübersicht . . . . .	61
7.6	Kiruna: ClONO <sub>2</sub> -Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	62
7.7	Kiruna: ClONO <sub>2</sub> -Jahresgang (KASIMA) . . . . .	63
7.8	Kiruna: ClONO <sub>2</sub> -Trendvergleich, Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	64
7.9	Jungfraujoch: ClONO <sub>2</sub> -Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	65
7.10	Jungfraujoch: ClONO <sub>2</sub> -Jahresgang . . . . .	66
7.11	Jungfraujoch: ClONO <sub>2</sub> -Trendvergleich, Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	67
7.12	Kiruna: HCl-Jahresgang . . . . .	68
7.13	Kiruna: HCl-Zeitreihe (Tagesmittel) . . . . .	69
7.14	Kiruna: HCl-Zeitreihe (Monatsmittel) . . . . .	69
7.15	Kiruna: HCl-Sommermonate u. desaisonalisierte Zeitreihe . . . . .	70
7.16	Kiruna: HCl-Trendübersicht . . . . .	71
7.17	Kiruna: HCl-Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	72
7.18	Kiruna: HCl-Jahresgang (KASIMA) . . . . .	73
7.19	Kiruna: HCl-Trendvergleich, Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	73
7.20	Jungfraujoch: HCl-Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	74
7.21	Jungfraujoch: HCl-Jahresgang . . . . .	75
7.22	Jungfraujoch: HCl-Trendvergleich, Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	76
7.23	Kiruna: HF-Jahresgang . . . . .	77
7.24	Kiruna: HF-Zeitreihe (Tagesmittel) . . . . .	78
7.25	Kiruna: HF-Zeitreihe (Monatsmittel) . . . . .	78
7.26	Kiruna: HF-Sommermonate u. desaisonalisierte Zeitreihe . . . . .	79
7.27	Kiruna: HF-Trendübersicht . . . . .	80
7.28	Kiruna: HF-Monatstrends . . . . .	80
7.29	Kiruna: HF-Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	81
7.30	Kiruna: HF-Jahresgang (KASIMA) . . . . .	82
7.31	Kiruna: HF-Trendvergleich, Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	83
7.32	Kiruna: HF-Monatstrends, Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	83
7.33	Jungfraujoch: HF-Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	84



---

7.34	Jungfraujoch: HF-Jahresgang . . . . .	85
7.35	Jungfraujoch: HF-Monatstrends, Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	86
7.36	Jungfraujoch: HF-Trendvergleich, Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	86
7.37	Kiruna: HNO <sub>3</sub> -Jahresgang . . . . .	88
7.38	Kiruna: HNO <sub>3</sub> -Zeitreihe (Tagesmittel) . . . . .	89
7.39	Kiruna: HNO <sub>3</sub> -Zeitreihe (Monatsmittel) . . . . .	89
7.40	Kiruna: HNO <sub>3</sub> -Sommermonate u. desaisonalisierte Zeitreihe . . . . .	90
7.41	Kiruna: HNO <sub>3</sub> -Trendübersicht . . . . .	91
7.42	Kiruna: HNO <sub>3</sub> -Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	92
7.43	Kiruna: HNO <sub>3</sub> -Jahresgang (KASIMA) . . . . .	92
7.44	Kiruna: HNO <sub>3</sub> -Trendvergleich, Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	93
7.45	Jungfraujoch: HNO <sub>3</sub> -Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	94
7.46	Jungfraujoch: HNO <sub>3</sub> -Jahresgang . . . . .	95
7.47	Jungfraujoch: HNO <sub>3</sub> -Trendvergleich, Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	96
7.48	Kiruna: O <sub>3</sub> -Jahresgang . . . . .	97
7.49	Kiruna: O <sub>3</sub> -Zeitreihe (Tagesmittel) . . . . .	99
7.50	Kiruna: O <sub>3</sub> -Zeitreihe (Monatsmittel) . . . . .	99
7.51	Kiruna: O <sub>3</sub> -Sommermonate u. desaisonalisierte Zeitreihe . . . . .	100
7.52	Kiruna: O <sub>3</sub> -Trendübersicht . . . . .	101
7.53	Kiruna: O <sub>3</sub> -Teilsäulen: Jahresgang . . . . .	102
7.54	Kiruna: O <sub>3</sub> -Teilsäulen: Tagesmittel . . . . .	103
7.55	Kiruna: O <sub>3</sub> -Teilsäulen: Trendübersicht . . . . .	104
7.56	Kiruna: O <sub>3</sub> -Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	105
7.57	Kiruna: O <sub>3</sub> -Jahresgang (KASIMA) . . . . .	105
7.58	Kiruna: O <sub>3</sub> -Trendvergleich, Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	106
7.59	Jungfraujoch: O <sub>3</sub> -Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	107
7.60	Jungfraujoch: O <sub>3</sub> -Jahresgang . . . . .	108
7.61	Jungfraujoch: O <sub>3</sub> -Trendvergleich, Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	109
7.62	Anomalien in den Sommer-Säulengehalten . . . . .	111
A.1.1	Minimum Temperaturen in der Arktis 1996-2006 . . . . .	135
B.1.1	Kiruna: O <sub>3</sub> -Teilsäulen: Monatsmittel . . . . .	136
B.1.2	Kiruna: O <sub>3</sub> -Teilsäulen: desaisonalisiert . . . . .	137
B.1.3	Kiruna: O <sub>3</sub> -Teilsäulen: Sommermonate . . . . .	137
B.1.4	Kiruna: O <sub>3</sub> -Teilsäulen: Sommermonate, desaisonalisiert . . . . .	138

---

B.1.5	Kiruna: O <sub>3</sub> -Teilsäulen: Jahresmittel . . . . .	138
B.2.1	Kiruna: weitere ClONO <sub>2</sub> -Zeitreihen (KASIMA) . . . . .	139
B.2.2	Kiruna: weitere HCl-Zeitreihen (KASIMA) . . . . .	140
B.2.3	Kiruna: weitere HF-Zeitreihen (KASIMA) . . . . .	140
B.2.4	Kiruna: weitere HNO <sub>3</sub> -Zeitreihen (KASIMA) . . . . .	141
B.2.5	Kiruna: weitere O <sub>3</sub> -Zeitreihen (KASIMA) . . . . .	141
B.3.1	Jungfraujoch: weitere ClONO <sub>2</sub> -Zeitreihen (FTIR) . . . . .	142
B.3.2	Jungfraujoch: weitere HCl-Zeitreihen (FTIR) . . . . .	143
B.3.3	Jungfraujoch: weitere HF-Zeitreihen (FTIR) . . . . .	143
B.3.4	Jungfraujoch: weitere HNO <sub>3</sub> -Zeitreihen (FTIR) . . . . .	144
B.3.5	Jungfraujoch: weitere O <sub>3</sub> -Zeitreihen (FTIR) . . . . .	144
B.4.1	Jungfraujoch: weitere ClONO <sub>2</sub> -Zeitreihen (KASIMA) . . . . .	145
B.4.2	Jungfraujoch: weitere HCl-Zeitreihen (KASIMA) . . . . .	146
B.4.3	Jungfraujoch: weitere HF-Zeitreihen (KASIMA) . . . . .	146
B.4.4	Jungfraujoch: weitere HNO <sub>3</sub> -Zeitreihen (KASIMA) . . . . .	147
B.4.5	Jungfraujoch: weitere O <sub>3</sub> -Zeitreihen (KASIMA) . . . . .	147
B.5.1	Kiruna: weitere Monatstrends, Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	148
B.5.2	Jungfraujoch: weitere Monatstrends, Vergleich KASIMA-FTIR . . . . .	149

# Tabellenverzeichnis

4.1	Details zur Auswertung der einzelnen Spezies . . . . .	42
7.1	Trendergebnisse für Kiruna aus FTIR- und KASIMA-Daten . . . . .	112
7.2	Trendergebnisse für das Jungfraujoch aus FTIR- und KASIMA-Daten	113

# Anhang A

## Ergänzende Informationen

### A.1 Übersicht der arktischen Winter 1996-2006

Um die einzelnen Winter besser charakterisieren zu können, werden hier Minimal-Temperaturen zwischen 50° und 90° N in 50 hPa Höhe für jeden Winter gezeigt. In jeder Grafik ist der Temperaturverlauf von zwei Wintern (rot und blau) dargestellt. In grün sind die Temperaturlimits eingezeichnet, welche zur Bildung der PSCs notwendig sind (die Stratosphären-Konzentrationen von H<sub>2</sub>O und HNO<sub>3</sub>, welche hierfür angenommen wurden, liegen bei 4 ppmv bzw. 6 ppbv). Zusätzlich ist der mittlere Verlauf (schwarz, dick) und die Bereiche der bisherigen Maximal- bzw. Minimal-Temperaturen eingezeichnet (schwarz, dünn).

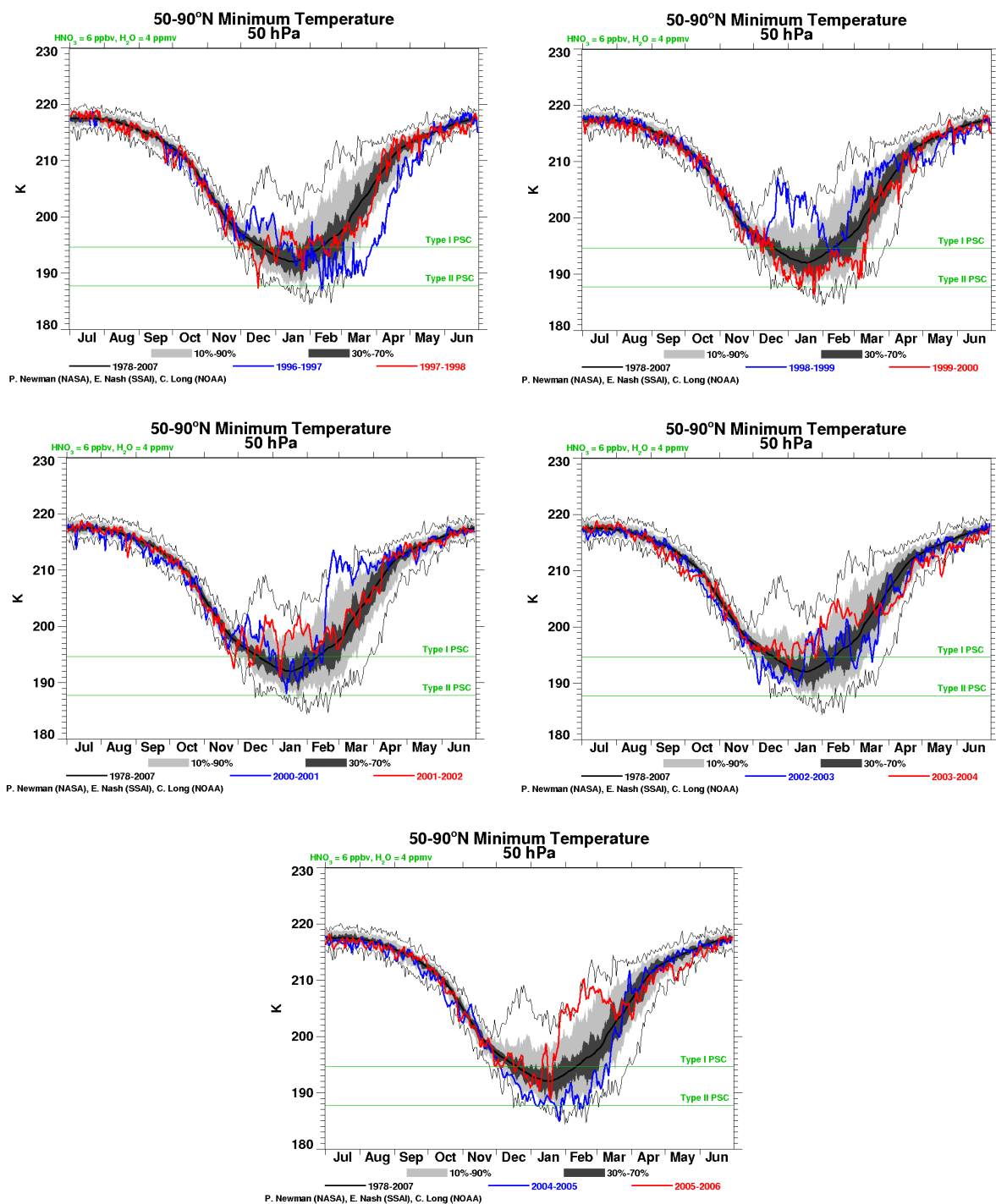
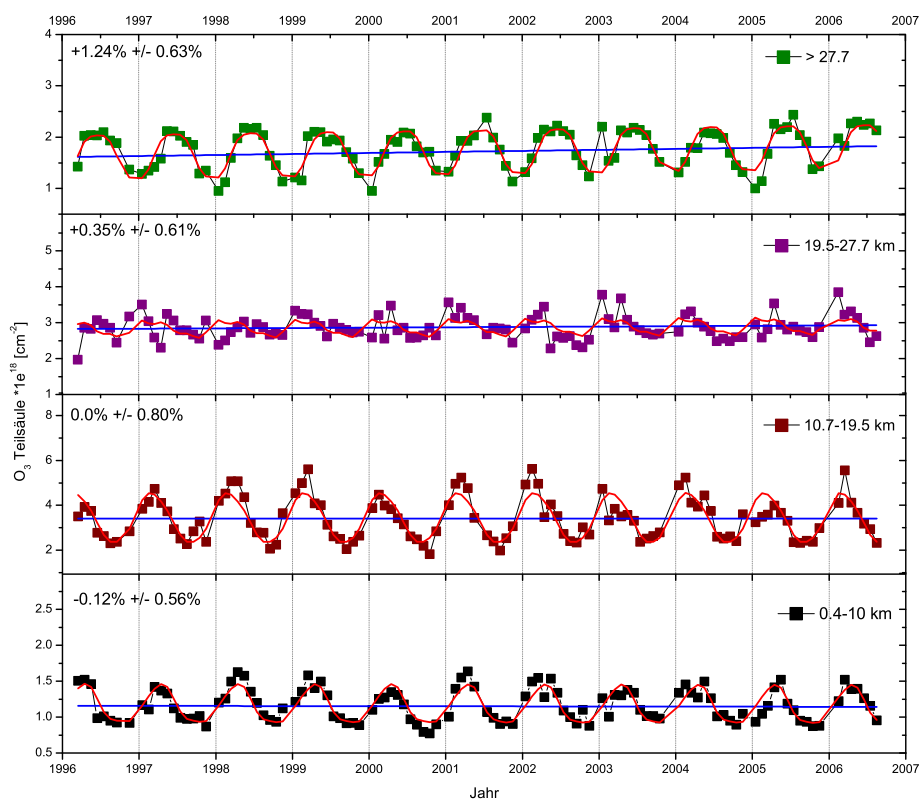


Abb. A.1.1: Übersicht über die Minimal-Temperaturen zwischen 50° und 90° N in 50 hPa Höhe. Quelle: NASA, NCEP.

# Anhang B

## Ergänzende Zeitreihen

### B.1 Kiruna - FTIR: O<sub>3</sub>-Teilsäulengehalt



**Abb. B.1.1:** Monatsmittel der O<sub>3</sub>-Teilsäulen über Kiruna. Jahresgang (rot) und linearer Trend (blau) wurden mit der Bootstrapmethode bestimmt. Von unten nach oben: 0,4–10,7 km; 10,7–19,5 km; 19,5–27,7 km; > 27 km.

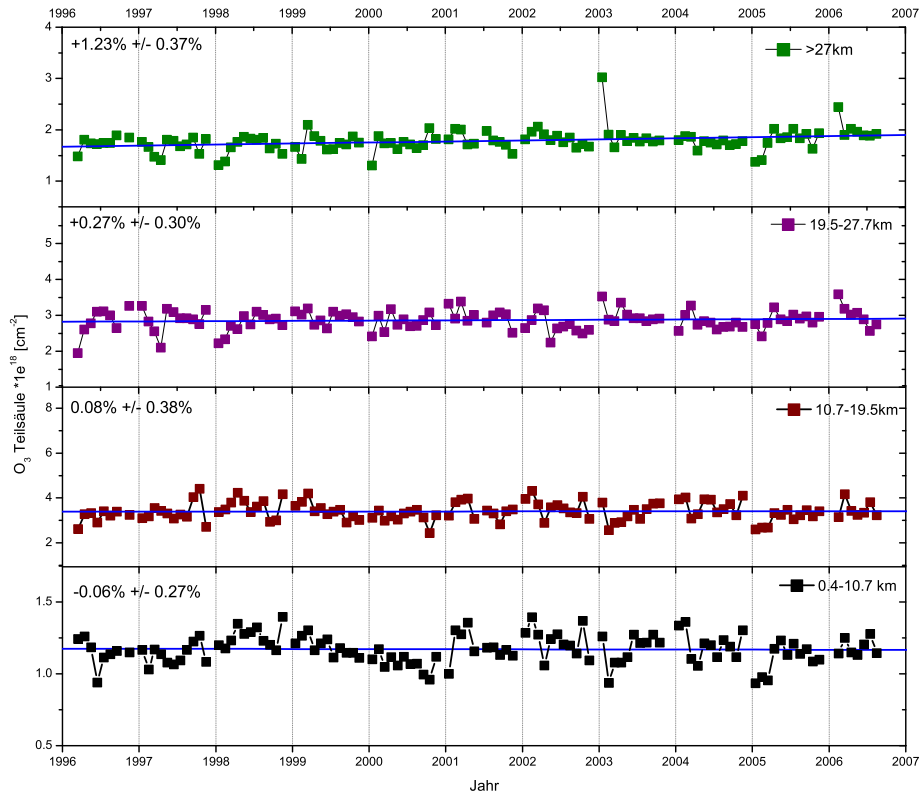


Abb. B.1.2: Desaisonalisierte Zeitreihe der O<sub>3</sub>-Teilsäulen über Kiruna. Von unten nach oben: 0,4–10,7 km; 10,7–19,5 km; 19,5–27,7 km; > 27 km.

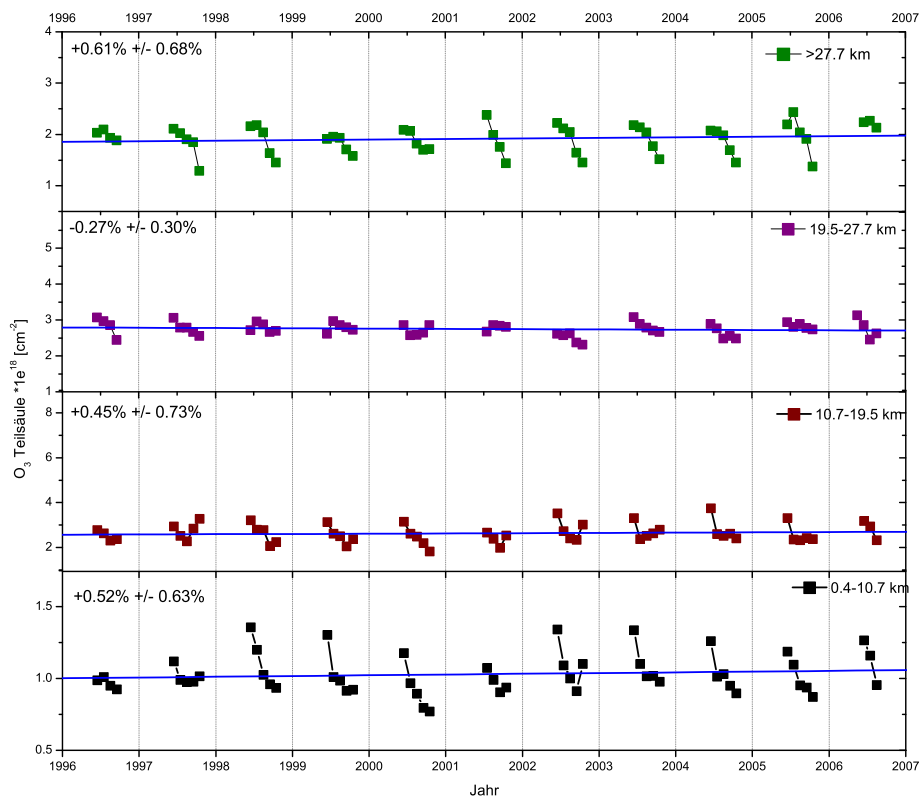


Abb. B.1.3: Sommermonate der O<sub>3</sub>-Teilsäulen über Kiruna (Juni–Okt.). Von unten nach oben: 0,4–10,7 km; 10,7–19,5 km; 19,5–27,7 km; > 27 km.

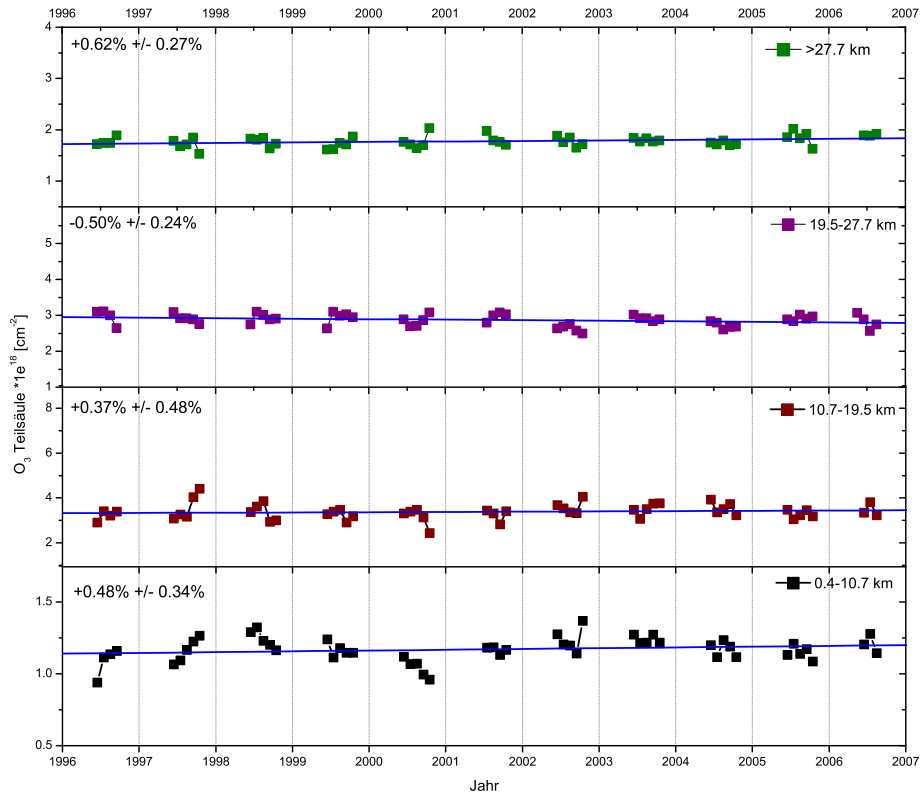


Abb. B.1.4: Desaisonalisierte Sommermonate der  $O_3$ -Teilsäulen über Kiruna (Juni–Okt.). Von unten nach oben: 0,4–10,7 km; 10,7–19,5 km; 19,5–27,7 km; > 27 km.

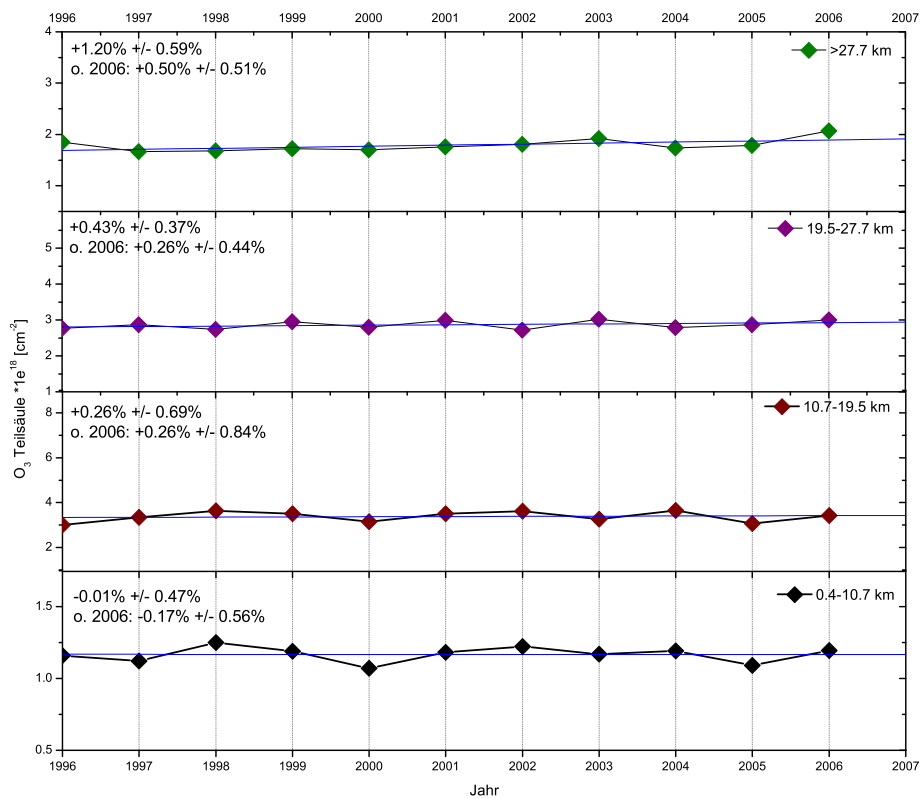
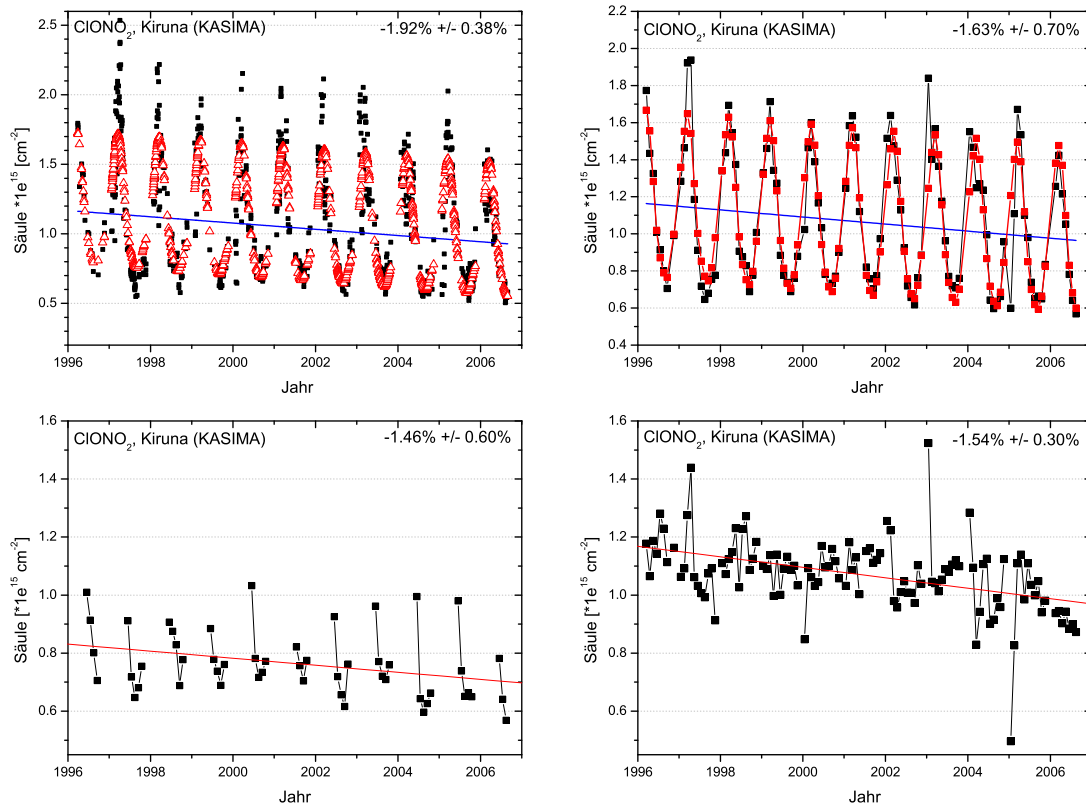


Abb. B.1.5: Jahresmittel der  $O_3$ -Teilsäulen über Kiruna. Von unten nach oben: 0,4–10,7 km; 10,7–19,5 km; 19,5–27,7 km; > 27 km.



## B.2 Kiruna - KASIMA



**Abb. B.2.1:** Zeitreihe von  $\text{ClONO}_2$  aus KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen für Kiruna. Oben: Jahrgang (rot) und linearer Trend (blau) wurden mit der Bootstrappmethode bestimmt. Tagesmittel (links) und Monatsmittel (rechts). Unten: Monatsmittel der Sommermonate (links). Desaisonalisierte Zeitreihe (rechts).

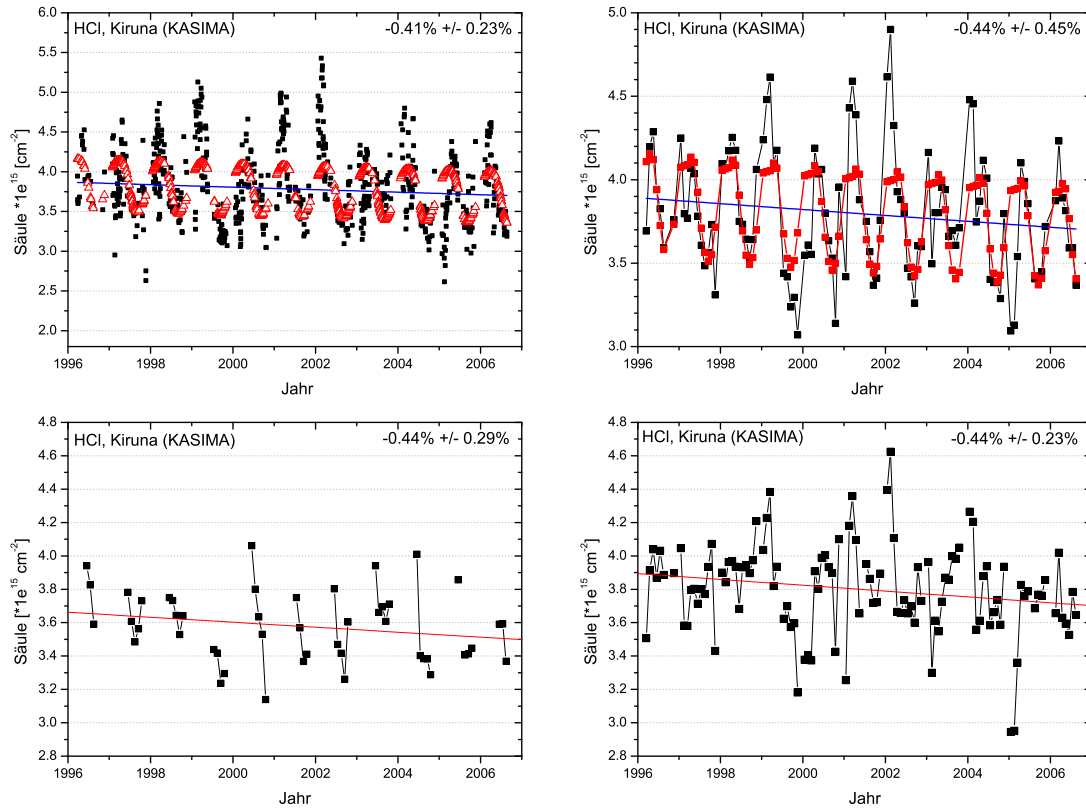


Abb. B.2.2: Zeitreihe von HCl aus KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen für Kiruna.

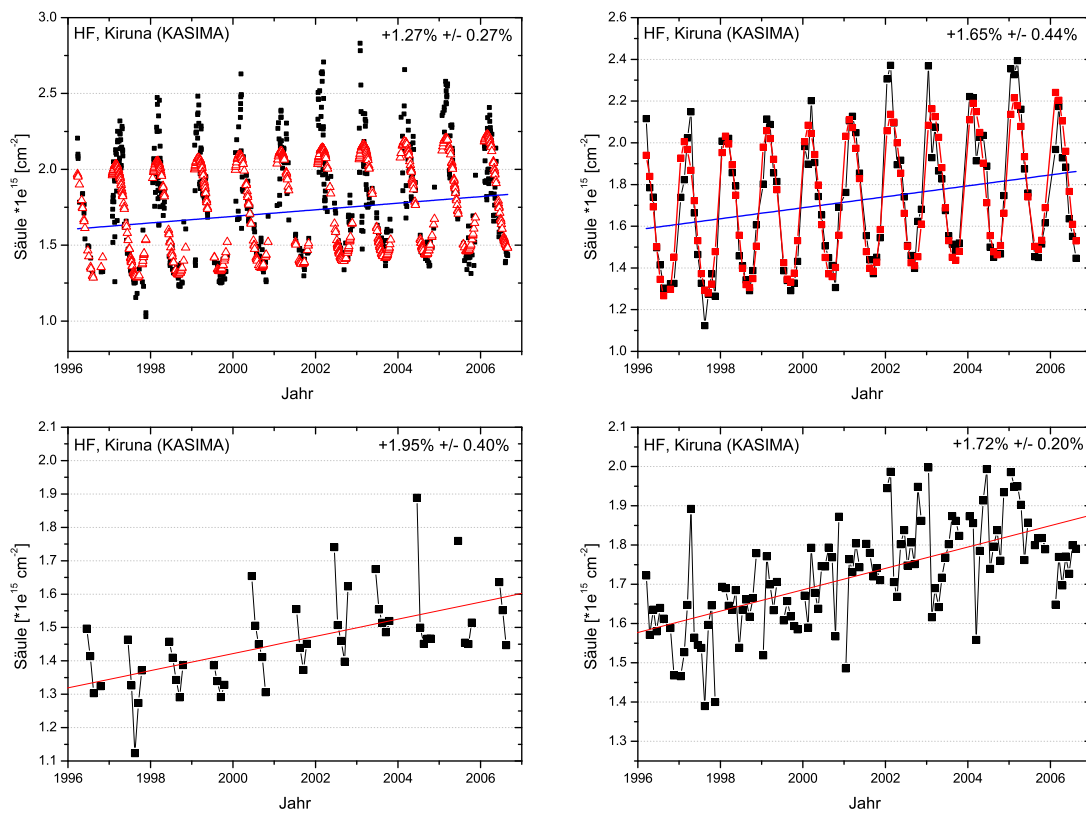


Abb. B.2.3: Zeitreihe von HF aus KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen für Kiruna.

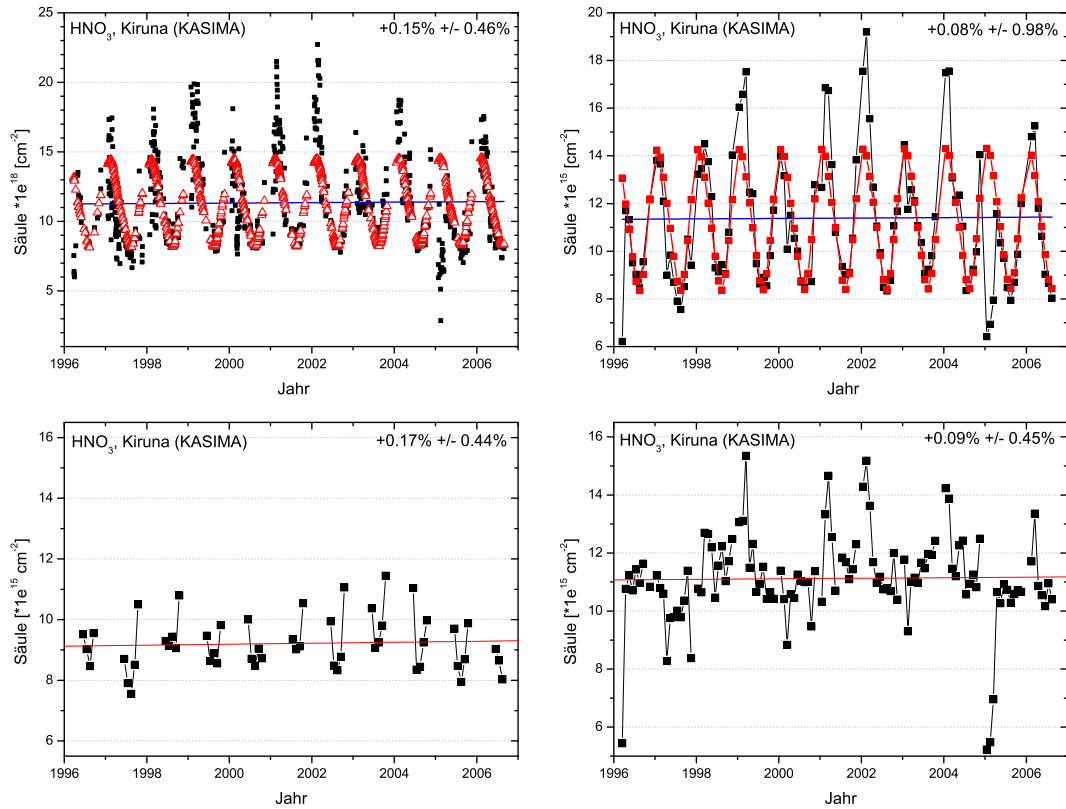


Abb. B.2.4: Zeitreihe von HNO<sub>3</sub> aus KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen für Kiruna.

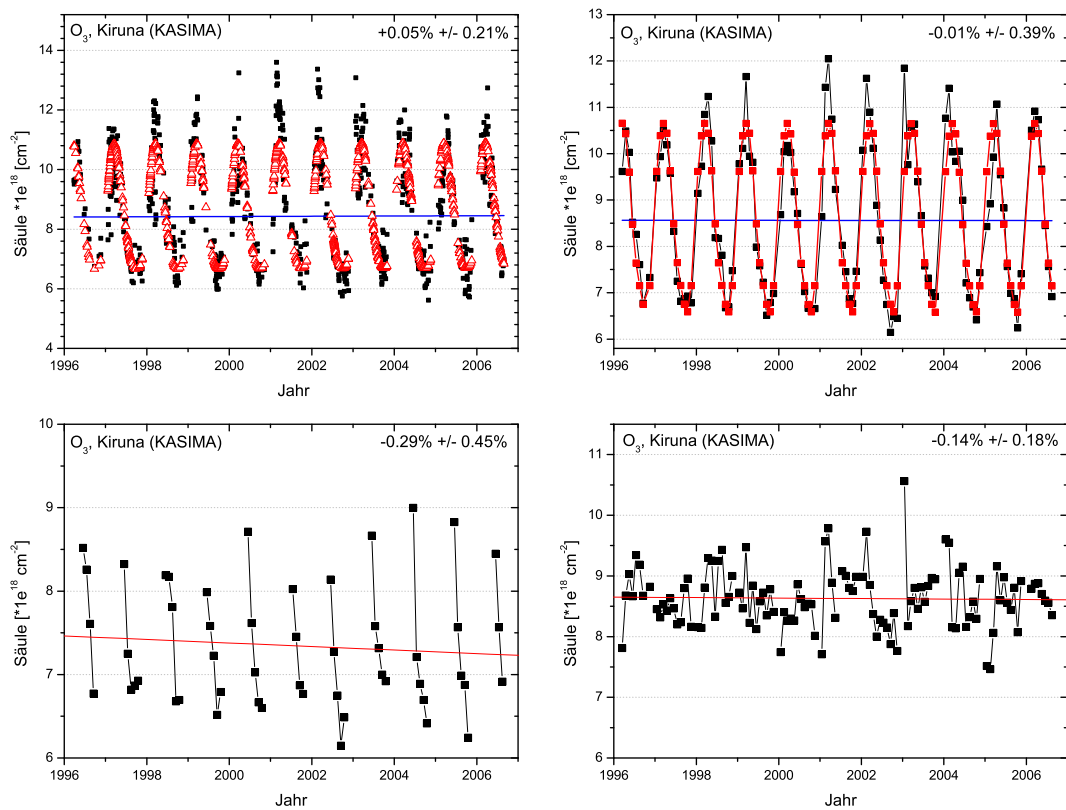
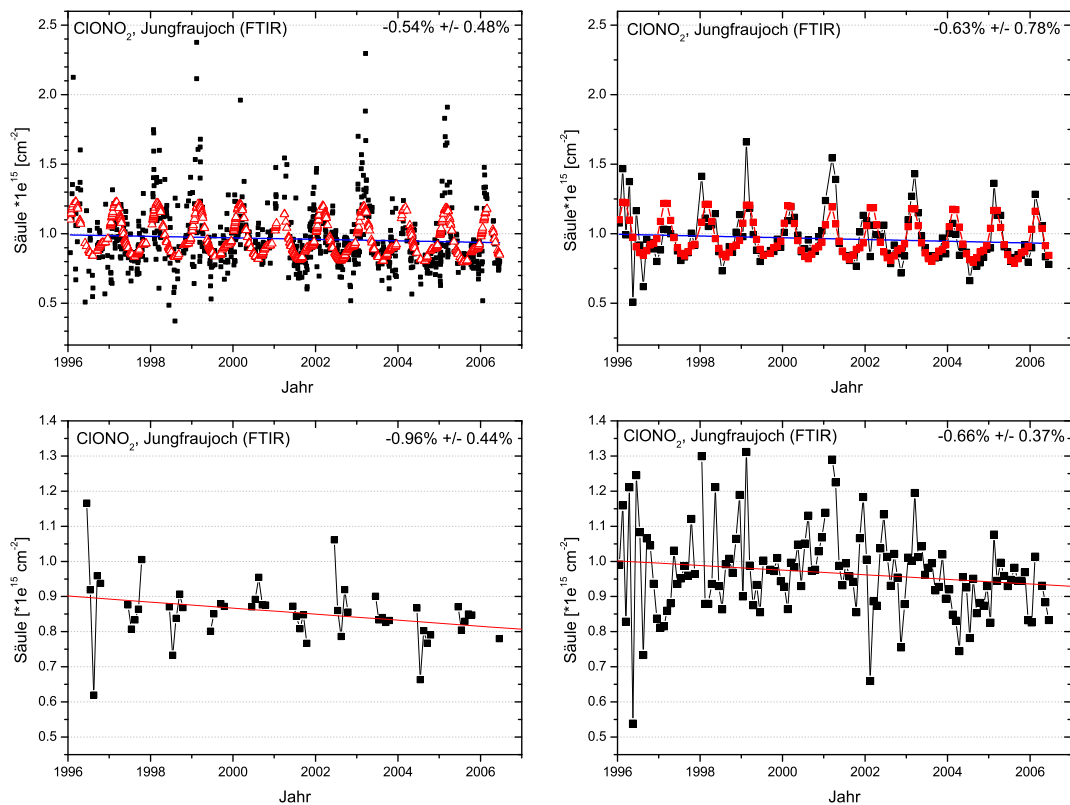


Abb. B.2.5: Zeitreihe von O<sub>3</sub> aus KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen für Kiruna.

### B.3 Jungfraujoch - FTIR



**Abb. B.3.1:** Zeitreihe von  $\text{ClONO}_2$  aus FTIR-Daten für das Jungfraujoch. Oben: Jahresgang (rot) und linearer Trend (blau) wurden mit der Bootstrappedmethode bestimmt. Tagesmittel (links) und Monatsmittel (rechts). Unten: Monatsmittel der Sommermonate (links). Desaisonalisierte Zeitreihe (rechts).

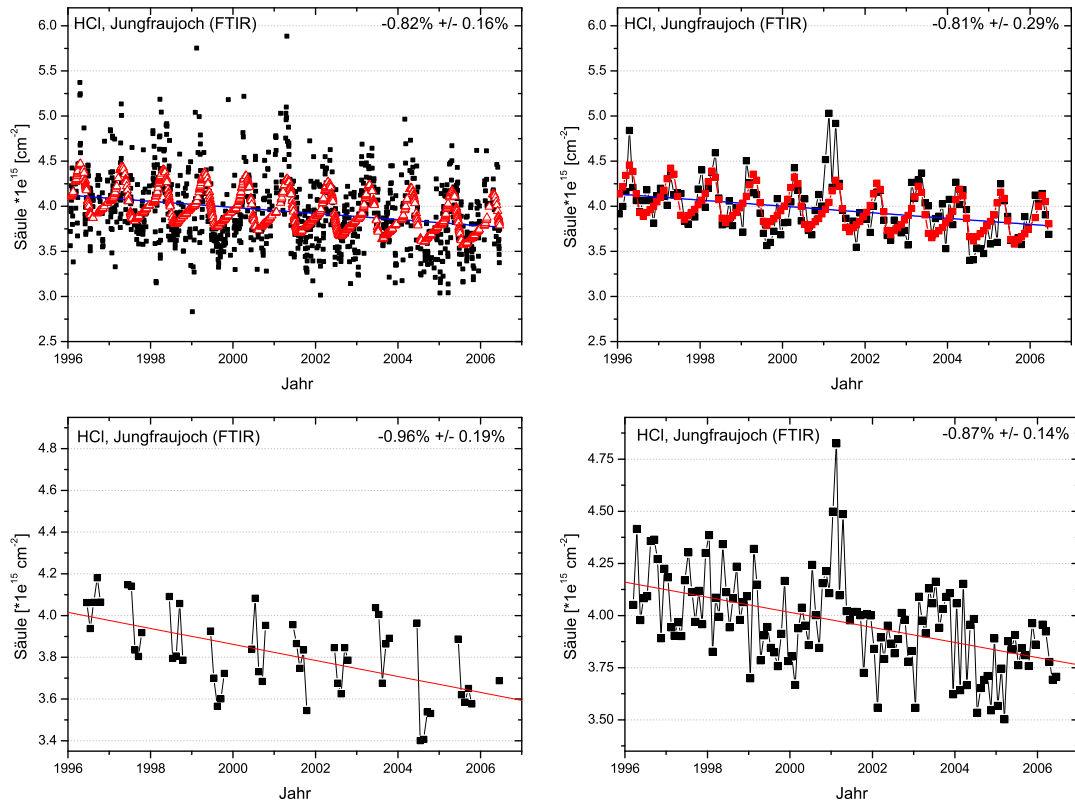


Abb. B.3.2: Zeitreihe von HCl aus FTIR-Daten für das Jungfraujoch.

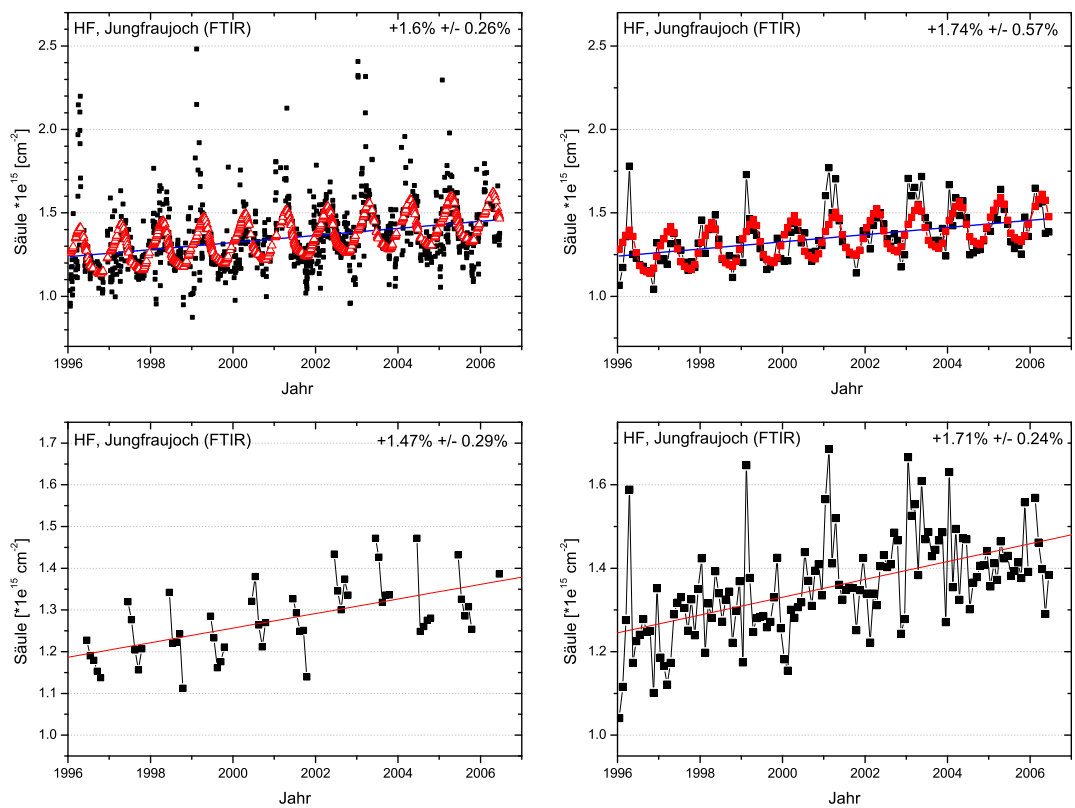
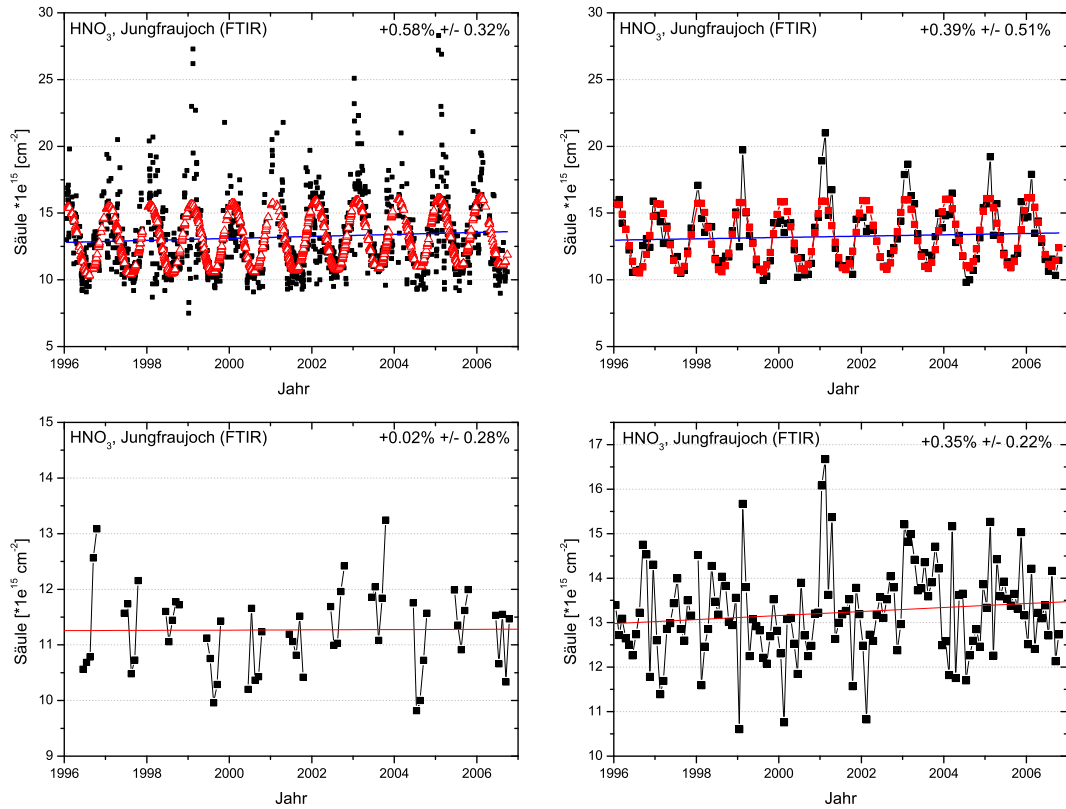
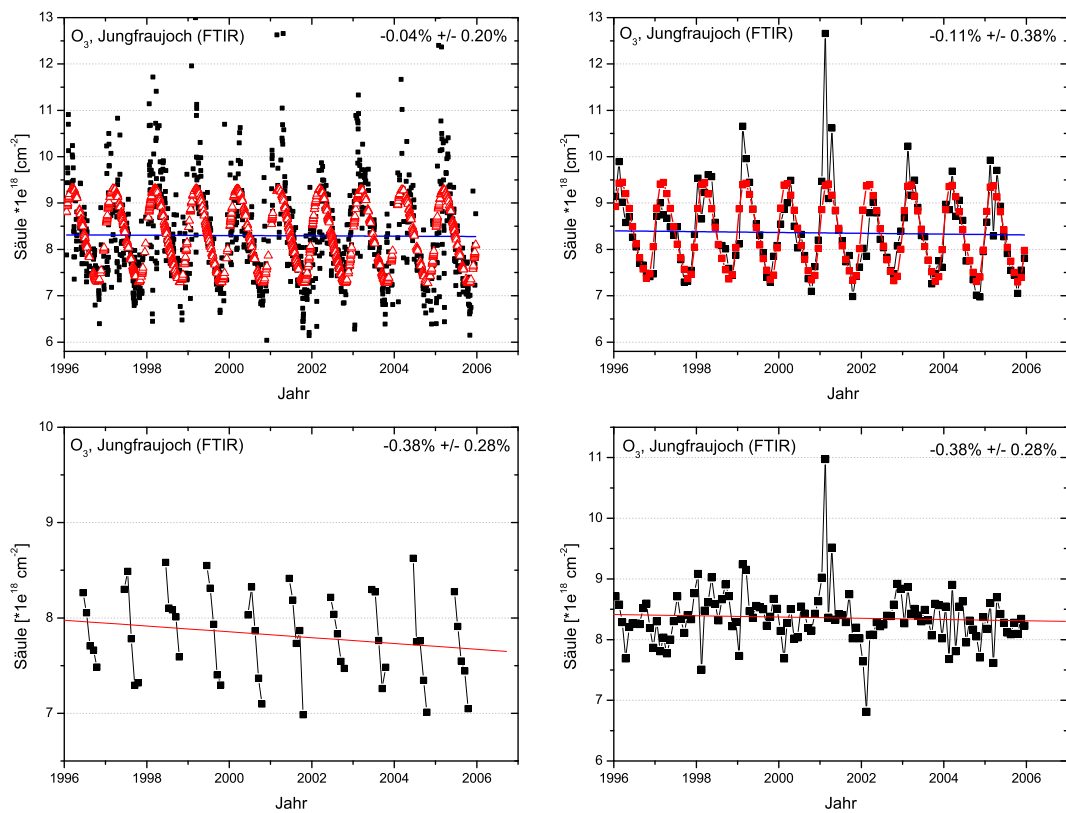
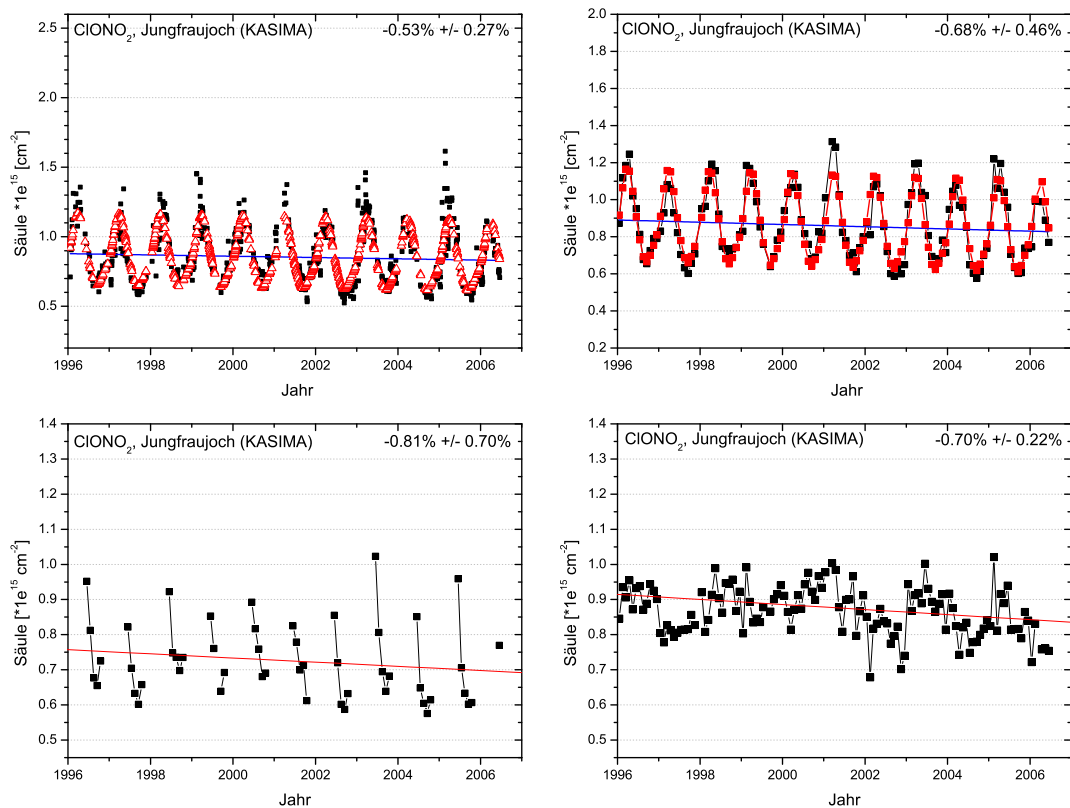


Abb. B.3.3: Zeitreihe von HF aus FTIR-Daten für das Jungfraujoch.

Abb. B.3.4: Zeitreihe von HNO<sub>3</sub> aus FTIR-Daten für das Jungfrauoch.Abb. B.3.5: Zeitreihe von O<sub>3</sub> aus FTIR-Daten für das Jungfrauoch.

## B.4 Jungfrauojoch - KASIMA



**Abb. B.4.1:** Zeitreihe von  $\text{ClONO}_2$  aus KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen für das Jungfrauojoch. Oben: Jahresgang (rot) und linearer Trend (blau) wurden mit der Bootstrapmethode bestimmt. Tagesmittel (links) und Monatsmittel (rechts). Unten: Monatsmittel der Sommermonate (links). Desaisonalisierte Zeitreihe (rechts).

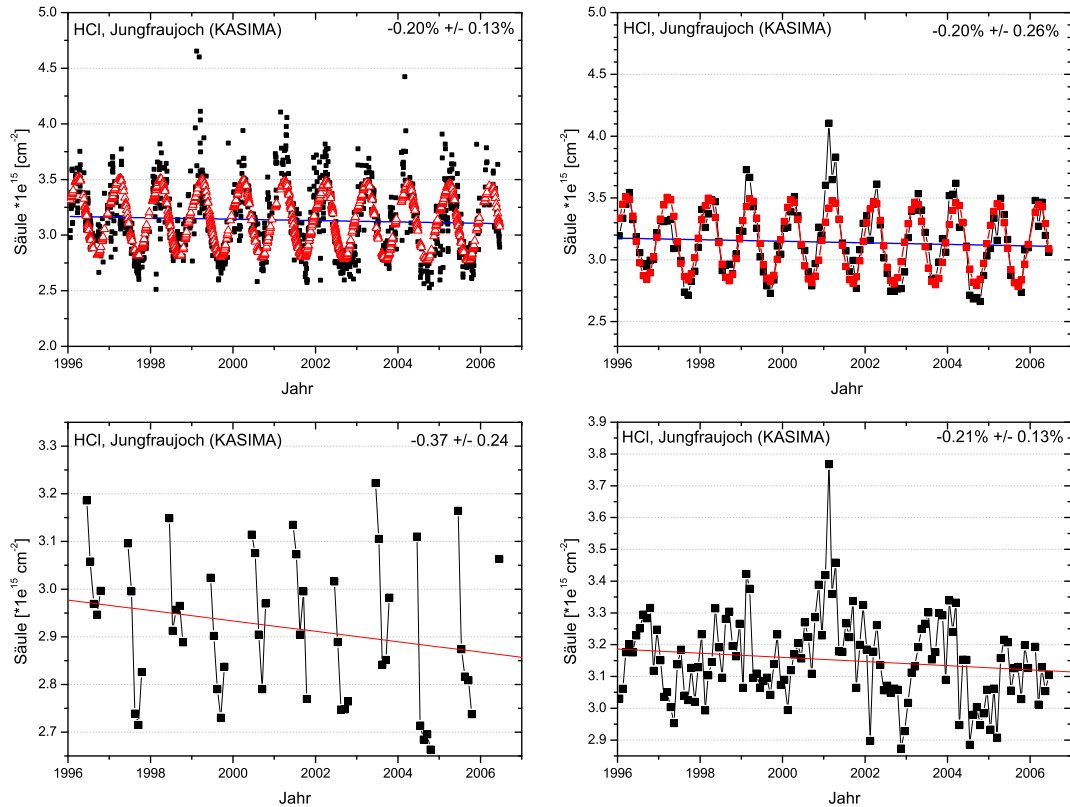


Abb. B.4.2: Zeitreihe von HCl aus KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen für das Jungfrauoch.

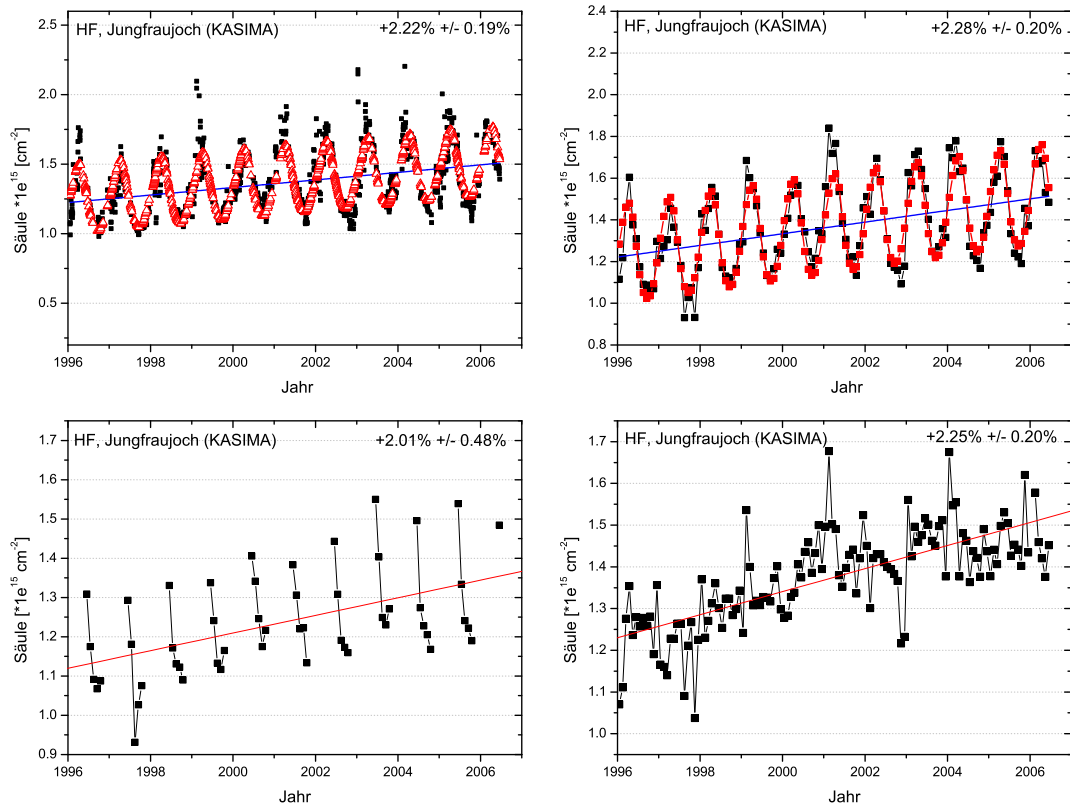


Abb. B.4.3: Zeitreihe von HF aus KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen für das Jungfrauoch.



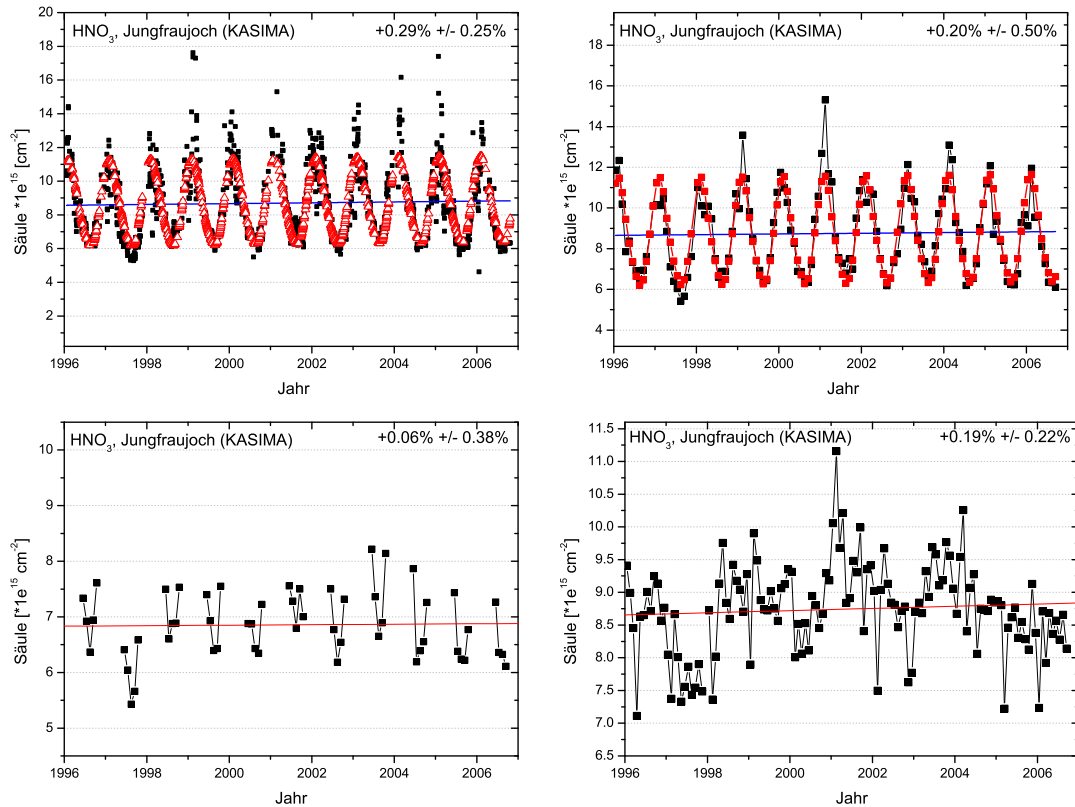


Abb. B.4.4: Zeitreihe von  $\text{HNO}_3$  aus KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen für das Jungfrauoch.

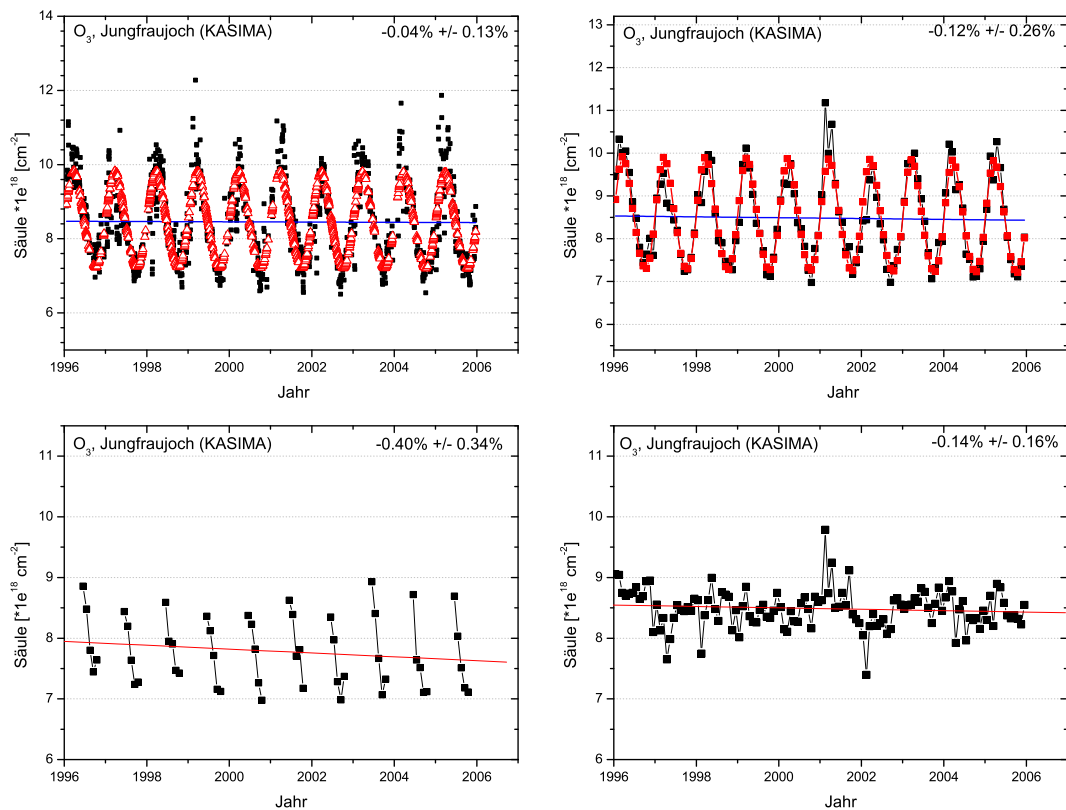
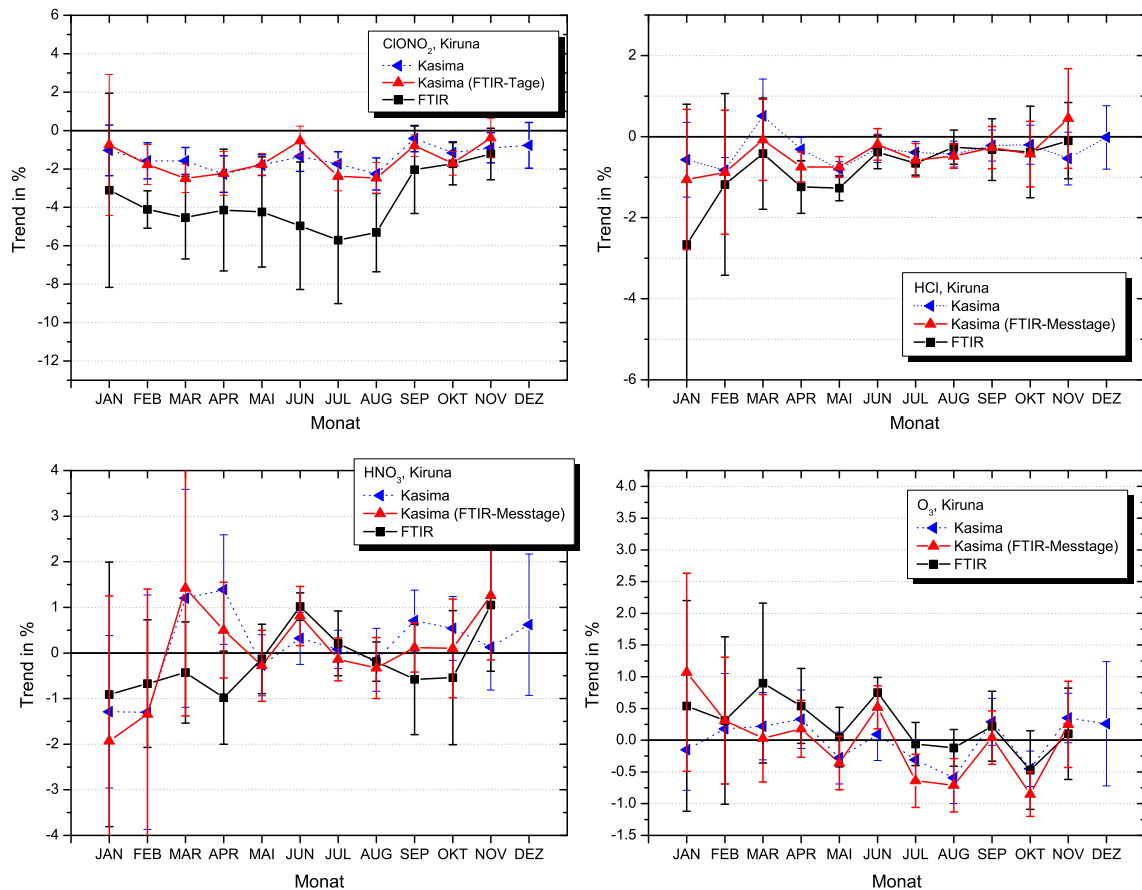


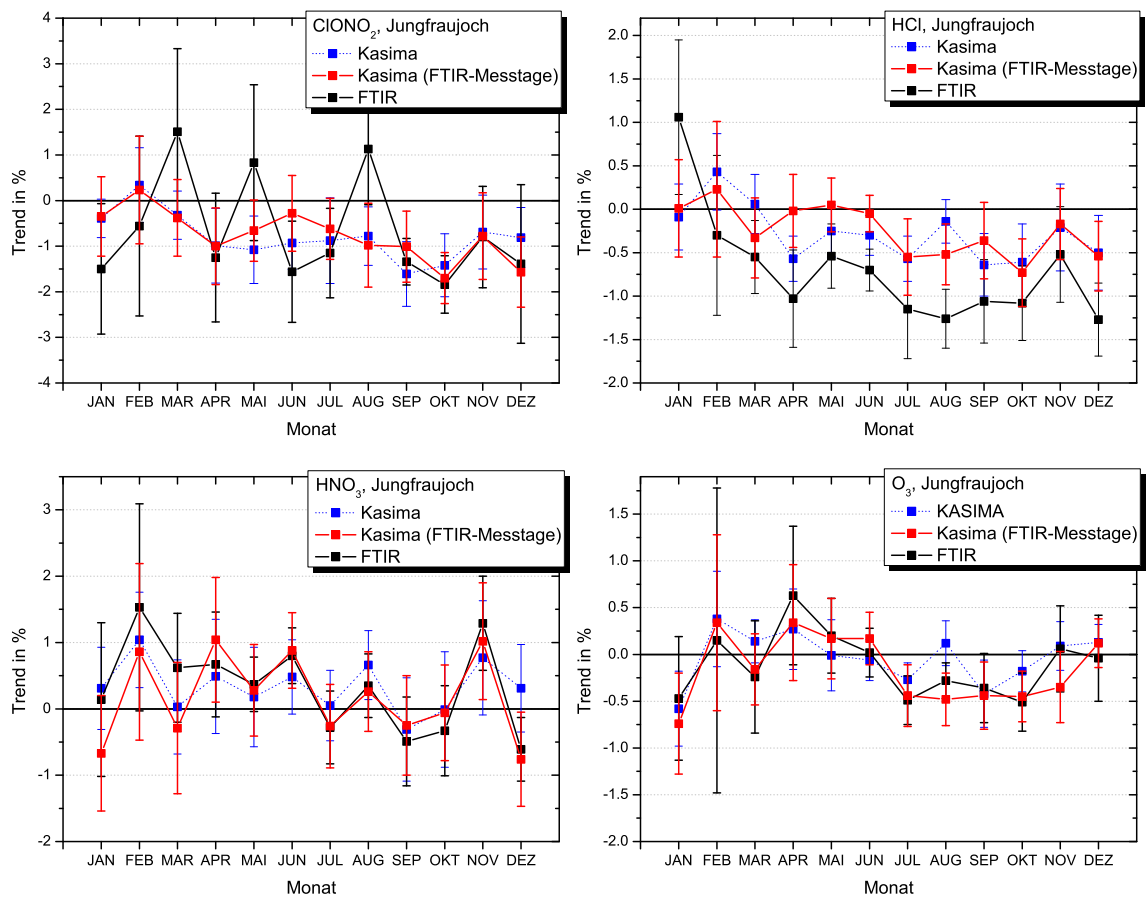
Abb. B.4.5: Zeitreihe von  $\text{O}_3$  aus KASIMA-Daten an FTIR-Messtagen für das Jungfrauoch.

## B.5 Monatstrends

Für HF wurden bereits in die Monatstrends gezeigt und diskutiert (Kiruna: Abb. 7.28 und 7.32, Jungfrauojoch: Abb. 7.35). Die Monatstrends wurden aus den Zeitreihen des jeweiligen Monats abgeleitet, somit liegt einem Trendwert eine Zeitreihe aus maximal 11 Datenpunkten zugrunde.



**Abb. B.5.1:** Vergleich der Trends aus den Zeitreihen der einzelnen Monate für die Station in Kiruna. Dargestellt sind die Ergebnisse aller KASIMA-Daten (blau), der KASIMA-Daten für FTIR-Messtage (schwarz) und der FTIR-Zeitserien (rot). Oben links: ClONO<sub>2</sub>, oben rechts: HCl, unten links: HNO<sub>3</sub>, unten rechts O<sub>3</sub>.



**Abb. B.5.2:** Vergleich der Trends aus den Zeitreihen der einzelnen Monate für die Station auf dem Jungfraujoch. Dargestellt sind die Ergebnisse aller KASIMA-Daten (blau), der KASIMA-Daten für FTIR-Messtage (schwarz) und der FTIR-Zeitserien (rot). Oben links: ClONO<sub>2</sub>, oben rechts: HCl, unten links: HNO<sub>3</sub>, unten rechts O<sub>3</sub>.

