



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5631

**Auswertung und Interpretation
von bodengebundenen
Absorptionsmessungen im
infraroten Spektralbereich mit
MIPAS-LM**

A. Wegner

Institut für Meteorologie und Klimaforschung

September 1995

FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5631

**AUSWERTUNG UND INTERPRETATION VON
BODENGEBUNDENEN ABSORPTIONSMESSUNGEN
IM INFRAROTEN SPEKTRALBEREICH MIT
MIPAS-LM ¹**

Andreas Wegner

Institut für Meteorologie und Klimaforschung

¹ Von der Fakultät für Physik der Universität (TH) Karlsruhe genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1995

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Spektral hochaufgelöste Absorptionsmessungen im infraroten Spektralbereich mit der Sonne als Hintergrundstrahler, die mit einem bodengebundenen Fourierspektrometer in polaren Breiten durchgeführt werden, ermöglichen das kontinuierliche Erfassen von u.a. für die stratosphärische Ozonchemie relevanten Spurengasen über den gesamten Polarwinter. Die im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten Messungen wurden mit dem bodengebundenen MIPAS-LM (Michelson Interferometer für passive atmosphärische Sondierung, Labormodell) im Winter 1991/92, im Sommer 1992 und im Winter 1992/93 durchgeführt.

Im ersten Teil dieser Arbeit steht die Verbesserung der allgemeinen Auswertestrategie im Vordergrund. Teilweise konnte auf Vorarbeiten zurückgegriffen werden, bei einzelnen Spurengasen mußte jedoch ein geeigneter Spektralbereich neu festgelegt oder der bis dahin verwendete Spektralbereich modifiziert werden. So konnte erstmals aus Messungen mit dem MIPAS-LM ein Datensatz von Zenitsäulengehalten der Spurengase Ethan (C_2H_6) und Formaldehyd (H_2CO) über den Meßzeitraum ermittelt werden. Bei der Auswertung der gemessenen Spektren wurden erstmals bestimmte Effekte durch gerätebedingte Fehlerquellen berücksichtigt. Einen solchen Effekt stellt die Verschiebung der Nulllinie im gemessenen Spektrum dar, der bei der Bestimmung verschiedener Spurengasgehalte einen nicht zu vernachlässigenden Fehler hervorruft, wenn er bei der Auswertung nicht berücksichtigt wird.

Das Ziel dieser Arbeit war neben der Verbesserung der bis dahin verfolgten Auswertestrategie die umfassende Interpretation der ermittelten Spurengasgehalte hinsichtlich der stratosphärischen Ozonchemie. Besonderes Interesse galt dabei der möglichen Trennung der durch die dynamischen Absinkbewegungen in der Stratosphäre bedingten Variationen der Spurengasgehalte von denen, die durch chemische Vorgänge bewirkt werden. Darüberhinaus interessieren auch mögliche Aussagen über die chemische Zusammensetzung troposphärischer Luftmassen und daraus resultierender Rückschlüsse auf chemische Vorgänge in der Troposphäre.

Ein wesentlicher Fortschritt wurde durch die Anwendung einer völlig neuen Auswertemethodik erzielt, die eine getrennte Bestimmung des troposphärischen und stratosphärischen Anteils am Zenitsäulengehalt von Salzsäure (HCl) ermöglicht, die damit unabhängig voneinander ermittelt werden können. Dies erlaubte erstmals eine Interpretation des troposphärischen HCl-Gehaltes hinsichtlich verschiedener troposphärischer Luftmassen, die eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung aufweisen. Die niedrigsten HCl-Gehalte treten bei troposphärischen Luftmassen auf, die ihren Ursprung auf dem europäischen Festland haben. Die höchsten beobachteten Gehalte treten im Gegensatz dazu bei polaren troposphärischen Luftmassen auf. Diese Variationen können nicht nur mit dynamischen Prozessen erklärt werden und weisen auf eine Erhöhung der troposphärischen HCl-Konzentrationen in polaren Luftmassen hin.

Bei dem Spurengas C_2H_6 konnte eine starke jahreszeitliche Variation in den Zenitsäulengehalten identifiziert werden, die ebenfalls auf eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung der beobachteten troposphärischen Luftmassen zurückgeführt werden konnte. Dabei treten die niedrigsten C_2H_6 -Gehalte im polaren Sommer bei maximalen OH-Konzentrationen in der Troposphäre auf, und die höchsten Werte werden im polaren Hochwinter ermittelt.

Der dynamische Einfluß auf die beobachtete Luftmasse in der Stratosphäre kann über das chemisch inerte Spurengas HF bestimmt werden, weil die Variationen im Zenitsäulengehalt bei diesem Spurengas nur durch die dynamischen Absinkbewegungen in der unteren Stratosphäre bewirkt werden. Dies wurde anhand von Untersuchungen verifiziert, bei der alle verfügbaren meteorologischen Datensätze zur Bestimmung der Potentialen Vorticity genutzt wurden, die eine wichtige meteorologische Kenngröße zur Einordnung der dynamischen Lage in der Stratosphäre darstellt. Ein ähnliches Verhalten zeigen die ermittelten Zenitsäulengehalte von Distickstoffmonoxid (N_2O), jedoch weist das Ergebnis durch die geringeren Variationen eine größere Streuung der Wertepaare auf.

Die Kenntnis des dynamischen Einflusses auf die beobachteten stratosphärischen Spurengasgehalte über den HF-Gehalt erlaubt für die stratosphärischen Spurengase HCl, HNO_3 und $ClONO_2$ eine Trennung in dynamische und chemische Anteile an den beobachteten Variationen. So wurde die Chloraktivierung im Winter 1991/92 und 1992/93, die eine Reduktion des stratosphärischen HCl-Gehaltes bewirkt, identifiziert und hinsichtlich der Charakteristik des jeweiligen polaren Winters gedeutet. Die Chloraktivierung im Winter 1992/93 war bei niedrigeren Temperaturen im Zentrum des Polarwirbels ausgeprägter als im Winter 1991/92 und durch die geometrische Lage des Kältepol im Wirbelzentrum signifikant auf das Wirbelinnere beschränkt, während im Winter 1991/92 der Kältepol zum Wirbelrand hin verschoben war und dadurch eine Chloraktivierung auch am Wirbelrand verstärkt möglich war.

Im Winter 1991/92 wurde außerdem ein Datensatz von Zenitsäulengehalten des Chlornitrats ($ClONO_2$) ermittelt, das neben HCl ein wichtiges Reservoirgas für das verfügbare stratosphärische Chlor darstellt. Die Messung des Chlornitratgehaltes ermöglicht die Darstellung der Anteile der verschiedenen Chlorverbindungen am Gesamtchlorgehalt im Winter 1991/92 an bestimmten Tagen und bestätigt, daß am Ende des Winters 1991/92 im Polarwirbel der Hauptanteil des stratosphärischen verfügbaren Chlors in $ClONO_2$ gebunden und der HCl-Gehalt wider Erwarten noch nicht angestiegen war.

Eine wichtige Rolle in den chemischen Reaktionen zum Ozonabbau spielt das Auftreten von polaren stratosphärischen Wolken (PSCs). Eine Abnahme des HNO_3 -Gehaltes durch das Auskondensieren an PSCs konnte verifiziert und quantifiziert werden. Der HNO_3 -Zenitsäulengehalt wurde an Tagen, an denen das Auftreten von PSCs identifiziert wurde, zwischen 19.7 % (18.1.1992) und 50.6 % (10.2.1993) reduziert. Im Winter 1992/93 konnte analog dazu eine Reduktion im Ozongehalt von bis zu 33 % an Tagen, an denen eine prozessierte Luftmasse aus dem Wirbelzentrum beobachtet wurde, ermittelt werden.

Analysis and interpretation of ground-based absorption measurements in the infrared spectral region with MIPAS-LM

High resolution absorption measurements in the infrared spectral region, performed with a ground-based Fourier spectrometer at polar latitudes using the sun as radiation source, enable the continuous monitoring of the vertical column amounts of some relevant trace gases for the stratospheric ozone chemistry over the complete polar winter. The measurements analysed in this report were performed with the ground-based MIPAS-LM (Michelson-Interferometer for Passive Atmospheric Sounding - Laboratory Model) in winter 1991/92, in summer 1992, and in winter 1992/93.

In the first part of this report, the improvement of the general strategy for the data analysis is emphasized. While in some cases strategies of former work could be utilized, in other cases spectral intervals for the analysis of certain trace gases had to be defined or redefined. Zenith column amounts of the trace gas species ethane (C_2H_6) and formaldehyde (H_2CO) could be determined for the first time over the whole period of measurement from MIPAS-LM spectra. For the analysis of the measured spectra error sources of the instrument were taken into consideration, e.g. the offset of the zero line of the measured spectrum, which causes a non-negligible error in the derived vertical column amounts if this effect is not taken into account during the analysis.

In addition to the improvement of the strategy of data analysis used so far, the aim of this work was the comprehensive interpretation of the retrieved trace gas amounts with respect to stratospheric ozone chemistry. The main interest focused on the separation of the variations in the trace gas amounts caused by dynamical subsidence in the stratosphere from those caused by chemical processes. In addition, a possible identification of the chemical composition of tropospheric air masses as well as resulting conclusions on chemical processes in the troposphere are scientifically relevant.

An essential progress was obtained by using a new data analysis method, which enables a separate analysis of the tropospheric and stratospheric part of the zenith column amount of HCl. These partitions can be retrieved independently of each other. This method allows for the first time an explanation of the tropospheric HCl amounts due to the tropospheric air masses with different chemical compositions. The lowest amounts of HCl were observed in tropospheric air masses originating from the European continent. Contrary to that, the highest HCl amounts in the troposphere are observed in polar tropospheric air masses. These variations cannot be explained by dynamical processes and give a hint to an increase of tropospheric HCl concentrations in polar air masses.

For the trace gas C_2H_6 a high seasonal variation in the zenith column amounts could be identified caused by photochemical processes of varying intensity in the observed tropospheric air masses. The lowest C_2H_6 amounts appear in polar summer and corre-

respond to the highest amounts of OH concentrations in the polar summer troposphere. The highest amounts of C_2H_6 were observed in the polar winter.

The dynamical processing of the observed stratospheric air mass can be analysed by means of the chemical inactive trace gas HF, as the variations in the zenith column amounts of this trace gas are exclusively effected by dynamical subsidence in the lower stratosphere. This was verified by the analysis of all available meteorological data for the evaluation of the potential vorticity, which is a characteristic parameter for the meteorological classification of the dynamical situation of the stratosphere. Similar to HF, the zenith column amounts of N_2O are modified exclusively by dynamical subsidence in the lowest stratosphere. However, the results show a higher spread of the data, because of the lower variations of the zenith column amounts of N_2O .

The insight in the dynamical impact on the observed zenith column amounts of stratospheric trace gases through the variation of the HF amounts allows a separation of dynamical and chemical partitions of the observed variations of HCl, HNO_3 , and $ClONO_2$. Thus, the chlorine activation in winter 1991/92 and 1992/93, causing a reduction of the stratospheric HCl amount, was identified and explained with the help of the meteorological characteristics of the polar winters. The chlorine activation in winter 1992/93 was more pronounced than in winter 1991/92 corresponding to lower temperatures in the centre of the polar vortex and was significantly restricted to the core of the vortex, due to the geometrical position of the centre of coldest temperatures. In winter 1991/92 the centre of coldest temperatures was shifted to the edge of the polar vortex, and therefore a chlorine activation at the edge of the vortex was observed.

In winter 1991/92 time series of zenith column amounts of $ClONO_2$ could also be analysed. HCl und $ClONO_2$ are relevant reservoir trace gases for the stratospheric chlorine. Thus, the measurement of the $ClONO_2$ amounts enables the representation of the complete available chlorine amount into partition of the various chlorine compounds for the winter 1991/92 at particular days. This analysis confirms that at the end of the polar winter 1991/92 inside the polar vortex the main part of the available stratospheric chlorine is represented by $ClONO_2$ and a recombination to HCl has not taken place, in accordance to recent chemical models.

An important role for chemical reactions relevant for ozone destruction is assigned to the existence of polar stratospheric clouds (PSCs). A reduction of the HNO_3 amount caused by the condensation in PSCs could be identified and quantified. On days where the existence of PSCs was identified, the zenith column amount of HNO_3 was reduced by 19.7 % (18.1.1992) to 50.6 % (10.2.1993). Accordingly, in winter 1992/93 the ozone zenith column amount was reduced by up to 33 % at days where processed air masses from inside the polar vortex were observed.

1. Einführung	1
2. Die Messungen mit dem bodengebundenen Meßgerät MIPAS-LM	3
3. Auswertemethodik	9
3.1 Der verwendete Strahlungsübertragungsalgorithmus	10
3.2 Die verwendeten Spektralbereiche	12
3.3 Die Entwicklung neuer Auswertestrategien	20
3.3.1 Status quo und Weiterentwicklung in dieser Arbeit	20
3.3.2 Die Anpassung der Gasprofile in polaren Breiten	22
3.3.3 Trennung des troposphärischen und stratosphärischen Anteils von HCl ...	26
3.3.4 Berücksichtigung gerätebedingter Fehlerquellen	30
3.3.5 Schema der allgemeinen Auswertestrategie	33
4. Ergebnisse der Auswertung	37
4.1 Übersicht über die ausgewerteten Tage und Spektren	37
4.2 Fehlerrechnung	41
4.3 Die ermittelten Zenitsäulengehalte	46
5. Grundlagen der Ozonchemie in der Stratosphäre	57
5.1 Die ungestörte Ozonchemie	57
5.2 Die gestörte Ozonchemie in polaren Breiten	58
6. Einordnung der Ergebnisse	61
6.1 Vergleich mit Ergebnissen anderer Gruppen und Meßmethoden	61
6.1.1 Vergleich mit anderen bodengebundenen FTIR-Messungen im Winter 1991/92	61
6.1.2 Vergleichsmessungen zwischen MIPAS-LM und BRUKER IFS 120M im März	64
1993 in Kiruna	64
6.1.3 Vergleich der Ozonergebnisse von MIPAS-LM mit TOMS- und	66
TOVS-Messungen	66
6.1.4 Vergleich der HCl-Ergebnisse in der Troposphäre von MIPAS-LM mit	67
In-situ-Messungen	67
6.1.5 Vergleich der HF-Ergebnisse von MIPAS-LM mit In-situ-Messungen	69
6.2 Vergleich der Ergebnisse mit chemischen Modellen	70
7. Interpretation der ermittelten Zenitsäulengehalte	73
7.1 Die stratosphärischen Winter im Meßzeitraum	73
7.1.1 Der stratosphärische Winter 1991/92	73
7.1.2 Der stratosphärische Winter 1992/93	75
7.2 Dynamische Vorgänge in der Stratosphäre	77

7.2.1 Die Potentielle Wirbelstärke (Potential Vorticity) als meteorologischer Parameter der Dynamik	77
7.2.2 HF als Indikator für die beobachtete Luftmasse in der unteren Stratosphäre	91
7.2.3 N ₂ O als Indikator für die beobachtete Luftmasse in der untersten Stratosphäre	99
7.3 Chemische Vorgänge in der Atmosphäre	106
7.3.1 Chloraktivierung im stratosphärischen Polarwirbel	106
7.3.2 Das Chlorbudget in der Stratosphäre	110
7.3.3 PSC-Ereignisse und Photolyse von HNO ₃	115
7.3.4 Jahreszeitliche Schwankungen in der Gesamtsäule von Ethan (C ₂ H ₆)	124
7.4 Der troposphärische Gehalt von HCl und troposphärische Luftmassen	126
8. Schlußfolgerungen und Ausblick	137
Liste der Symbole und Abkürzungen	141
Literaturverzeichnis	143

Abbildungsverzeichnis

1.	Beobachtungsgeometrie der vorliegenden Messungen (stark überhöht gezeichnet)	4
2.	Beispiel für ein gemessenes Spektrum im EASOE-Winter (4.2.1992)	6
3.	Geeigneter Spektralbereich für die Auswertung von Ozon des gemessenen Spektrums von Abbildung 2	7
4.	Theoretisches Spektrum für den Spektralbereich von Abbildung 3	8
5.	Fitergebnis ClONO ₂	14
6.	Simulation mit und ohne ClONO ₂	15
7.	Fitergebnis HF	15
8.	Simulation mit und ohne HF	16
9.	Fitergebnis HCl	17
10.	Simulation mit und ohne HCl	17
11.	Fitergebnis C ₂ H ₆	18
12.	Simulation mit und ohne C ₂ H ₆	18
13.	Fitergebnis H ₂ CO	19
14.	Simulation mit und ohne H ₂ CO	19
15.	Verwendetes Standardprofil für HF	23
16.	Ergebnisprofile für HF (Extremfälle Winter 1991/92)	24
17.	Fitergebnis für HF (Absinkprofil)	24
18.	Fitergebnis für HF (skaliertes Standardprofil)	25
19.	Fitergebnis für HCl (troposphärischer und stratosphärischer Anteil getrennt angepaßt)	26
20.	HCl-Profile mit verschiedenem Troposphärengehalt	27
21.	Simulierte Spektren gegenüber dem gemessenen bei verschiedenen HCl-Profilen	28
22.	Atmosphärenmodelle für den 7.2.1992 und 18.1.1992 und die Tropopausenhöhe	29
23.	Gemessenes Spektrum am 20.02.1992	30
24.	Fitergebnis ohne Berücksichtigung des Offsets im Spektralbereich von HF	31
25.	Fitergebnis ohne Berücksichtigung des Offsets für die HF-Signatur	32
26.	Schema der allgemeinen Auswertestrategie	35
27.	Die verwendeten Standardprofile einiger troposphärischer Spurengase	46
28.	Die verwendeten Standardprofile einiger stratosphärischer Spurengase	47
29.	Zeitreihen von wichtigen stratosphärischen Spurengasen im Winter 1991/92	48
30.	Zeitreihen von wichtigen stratosphärischen Spurengasen im Winter 1992/93	49
31.	Standorte verschiedener Meßgeräte im EASOE-Winter 1991/92	61
32.	Vergleich der ermittelten Gesamtozon-Gehalte von TOMS, TOVS und MIPAS-LM	66
33.	Retrievalergebnisse des troposphärischen HCl und in-situ-Messungen vor der Küste Norwegens	67
34.	Retrievalergebnisse und in-situ-Messungen von HCl über Spanien	68

35.	Vergleich der ermittelten HF-Profile von MIPAS-LM und In-situ-Messungen von Arnold und Spreng (1994) im Winter 1991/92 über Kiruna	69
36.	Die Reservoirgase der Chlorverbindungen im Vergleich Messung - Modell: die Mischungsverhältnisse in der unteren Stratosphäre (unteres Schaubild) und Zenitsäulengehalte über Kiruna nach Müller et al. (1994)	71
37.	Temperaturverteilung über Esrange bei Kiruna im Winter 1991/92 (aus Naujokat et al., 1992)	74
38.	Temperaturverteilung über Ny-Ålesund im Winter 1992/93 (aus Naujokat et al., 1993)	75
39.	Gewichtsfunktionen für die ausgewertete HF-Signatur am 17.01.1992	92
40.	Gewichtsfunktionen für die ausgewertete HF-Signatur am 31.01.1992	92
41.	Gewichtsfunktionen für die ausgewertete HF-Signatur am 07.02.1992	93
42.	Gewichtsfunktionen für die ausgewertete HF-Signatur am 11.03.1992	93
43.	Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity in 350 K	94
44.	Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity in 380 K	95
45.	Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity in 400 K	95
46.	Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity in 475 K	96
47.	Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity in 550 K	96
48.	Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity in 700 K	97
49.	Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity in 475 K	98
50.	Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity in 475 K	98
51.	Gewichtsfunktionen für eine N ₂ O-Signatur am 17.01.1992	100
52.	Gewichtsfunktionen für eine N ₂ O-Signatur am 31.01.1992	100
53.	Gewichtsfunktionen für eine N ₂ O-Signatur am 07.02.1992	101
54.	Gewichtsfunktionen für eine N ₂ O-Signatur am 11.03.1992	101
55.	Korrelation zwischen N ₂ O-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity im 350 K Niveau (nur für Tage innerhalb oder außerhalb des Polarwirbels)	102
56.	Korrelation zwischen N ₂ O-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity im 380 K Niveau (nur für Tage innerhalb oder außerhalb des Polarwirbels)	103
57.	Korrelation zwischen N ₂ O-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity im 400 K Niveau (nur für Tage innerhalb oder außerhalb des Polarwirbels)	103
58.	Korrelation zwischen N ₂ O-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity im 350 K Niveau (alle Werte)	104

59.	Korrelation zwischen N_2O -Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity (Isentropendaten) im 350 K Niveau (alle Werte)	105
60.	Die verwendeten Standardprofile von HCl und HF	106
61.	Korrelation der Zenitsäulengehalte von HCl_{strat} und HF im Winter 1991/92	107
62.	Korrelation der Zenitsäulengehalte von HCl_{strat} und HF im Winter 1992/93	108
63.	Profile von verschiedenen Chlorverbindungen in der Stratosphäre am 18.1.1992	111
64.	Das Chlorbudget in der Stratosphäre im Winter 1991/92	112
65.	Korrelation der Zenitsäulengehalte von HF und $ClONO_2$	113
66.	Analyse der Potentiellen Vorticity auf der Isentropenfläche 550 K (ECMWF-Daten)	114
67.	Gewichtsfunktion für eine HNO_3 -Signatur am 07.03.1992	115
68.	Korrelation der Zenitsäulengehalte von HNO_3 und HF im Winter 1991/92	116
69.	Radiosonden- und Ozonsondenaufstiege in Kiruna vom 17.1. bis 19.1.1992	118
70.	Trajektorie im 475 K Niveau, die am 18.1.1992 um 12 Uhr UTC in Kiruna endet	119
71.	Korrelation der Zenitsäulengehalte von HNO_3 und HF (alle Werte)	120
72.	Ozonsondenaufstiege in Sodankylä (Finnland) vom 27.1. und 10.2.1993	121
73.	Korrelation der Zenitsäulengehalte von O_3 und HF im Winter 1992/93 und Sommer 1992	122
74.	Korrelation der Zenitsäulengehalte von HNO_3 und O_3 im Winter 1992/93	123
75.	Jahreszeitlicher Verlauf der Zenitsäulengehalte von C_2H_6 im gesamten Meßzeitraum	125
76.	Zenitsäulengehalte von N_2O über den Zenitsäulengehalten von CH_4	126
77.	Zenitsäulengehalte von CH_4 über den troposphärischen HCl-Zenitsäulengehalten	127
78.	Zenitsäulengehalte von H_2CO und HCl (troposphärischer Anteil) im Winter 1991/92	128
79.	Troposphärische Trajektorien mit Ankunftsort Kiruna am 12.2.1992	129
80.	Troposphärische Trajektorien mit Ankunftsort Kiruna am 15.2.1992	130
81.	Troposphärische Trajektorien mit Ankunftsort Kiruna am 24.1.1992	130
82.	Troposphärische Trajektorien mit Ankunftsort Kiruna am 8.2.1992	131
83.	Zenitsäulengehalte von H_2CO über den troposphärischen HCl-Zenitsäulengehalten (alle Werte)	132
84.	Zenitsäulengehalte über Kiruna von C_2H_6 gegen H_2CO im Winter 1991/92	133
85.	Zenitsäulengehalte von CH_4 über den troposphärischen HCl-Zenitsäulengehalten, nach troposphärischen Luftmassen klassifiziert	134

1.	Die verwendeten Spektralbereiche bei der Auswertung	13
2.	Die ausgewerteten Spektren im Winter 1991/92	38
3.	Die ausgewerteten Spektren im Sommer 1992	39
4.	Die ausgewerteten Spektren 1993	40
5.	Die Ergebnisse der Fehlerrechnung für die statistischen Fehler (Fortsetzung)	43
6.	Statistische und systematische Fehler der ermittelten Zenitsäulengehalte	45
7.	Säulengehalte der ausgewerteten stratosphärischen Spurengase im Winter 1991/92	50
8.	Säulengehalte der ausgewerteten stratosphärischen Spurengase im Sommer 1992	51
9.	Säulengehalte der ausgewerteten stratosphärischen Spurengase im Winter 1992/93	52
10.	Säulengehalte der ausgewerteten troposphärischen Spurengase im Winter 1991/92	53
11.	Säulengehalte der ausgewerteten troposphärischen Spurengase im Sommer 1992	54
12.	Säulengehalte der ausgewerteten troposphärischen Spurengase im Winter 1992/93	55
13.	Von verschiedenen Gruppen ermittelte Zenitsäulengehalte von HF nach Lage zum Polarwirbel klassifiziert	62
14.	Von verschiedenen Gruppen ermittelte Zenitsäulengehalte von HNO ₃ nach Lage zum Polarwirbel klassifiziert	63
15.	Ergebnisse der Vergleichsmessungen zwischen NPL und IMK im März 1993 in Kiruna	64
16.	Die Werte für die Potentielle Vorticity im 475 Kelvin Niveau (ca. 19.5 km Höhe) im Winter 1991/92	81
17.	Die geometrische Höhe der Standard-Isentropenflächen für die Potentiellen Temperaturen im Winter 1991/92	83
18.	Die Werte für die Potentielle Vorticity in allen anderen Niveaus im Winter 1991/92	85
19.	Die Werte für die Potentielle Vorticity im Winter 1992/93	87
20.	Klassifizierung der Lage relativ zum Polarwirbel im Winter 1991/92	88
21.	Klassifizierung der Lage relativ zum Polarwirbel im Winter 1992/93	90
22.	Ergebnisse für das Verhältnis von HCl _{strat} zu HF im Winter 1991/92	109
23.	Ergebnisse für das Verhältnis von HCl _{strat} zu HF im Sommer 92 und im Winter 1992/93	109

Durch die dramatische, zeitlich und räumlich aber begrenzte Abnahme des Gesamt-ozongehaltes der Atmosphäre über dem antarktischen Festland alarmiert, wurde das öffentliche und wissenschaftliche Interesse auf den Ozongehalt der Atmosphäre gelenkt. Es wurde festgestellt, daß global einer Abnahme des Ozongehaltes in der Stratosphäre eine Zunahme in der Troposphäre gegenübersteht. Das über das Jahr gemittelte Maximum dieser Entwicklung auf der Nordhalbkugel liegt dabei ausgerechnet über den dicht besiedelten Gebieten der nördlichen mittleren Breiten (WMO, 1992). Auf dieser für das Leben auf der Erde bedenklichen Entwicklung beruht das hohe wissenschaftliche Interesse an möglichen Ozonabbaumechanismen in der Stratosphäre. Zur permanenten Beobachtung des Ozongehaltes dienen verschiedene Fernerkundungsmethoden, die satellitengestützt den Vorteil einer flächendeckenden Datenaufnahme bieten. Unterstützt werden solche Meßsysteme, wie z. B. das TOMS¹ - oder TOVS² -Gerät, die auf polarumlaufenden Satelliten betrieben werden, durch stationär arbeitende Bodenmeßgeräte wie Dobsonspektrometer etc.

Der Gesamt-ozongehalt wird sehr stark von dynamischen Vorgängen in der Stratosphäre beeinflusst, so daß eine mögliche Ozonabnahme durch chemische Abbaumechanismen nur sehr schwer zu erkennen ist, weil die - im Normalfall - verhältnismäßig geringen chemischen Veränderungen von den wesentlich stärker ausgeprägten Schwankungen durch die meteorologische Dynamik kaum zu trennen sind. Bei sehr genauer Kenntnis des dynamischen Zustands der Atmosphäre ist es jedoch lokal möglich, solche chemischen Vorgänge zu erkennen und zu erforschen.

Die komplizierten chemischen Reaktionen, die mit den Ozonabbaumechanismen in der Stratosphäre in Verbindung stehen, sind bis in die Gegenwart nicht vollständig erforscht und verstanden. Um möglichst viele Spurengase erfassen zu können, die mit der Ozonchemie in Zusammenhang gebracht werden, werden verstärkt große internationale Meßkampagnen in den Polarregionen der Süd- und Nordhemisphäre durchgeführt. Das Ziel solcher Meßszenarien ist ein möglichst vollständiges Zusammenführen aller Messungen, die mit unterschiedlichen Methoden die verschiedensten Spurengase erfassen können. Die Messungen dienen entweder der Validierung der einzelnen Meßmethoden, wenn - wie im Fall von Ozon selbst - die gleichen Spurengase über verschiedene Meßmethoden bestimmt wurden, oder es werden die nur individuell über bestimmte Meßverfahren erfassbare Spezies mit den übrigen Messungen in Zusammenhang gestellt.

¹ Total Ozone Mapping Spectrometer

² Tiros Operational Vertical Sounder

Einen wichtigen Beitrag können in diesem Zusammenhang die vom Institut für Meteorologie und Klimaforschung betriebenen MIPAS³ -Geräte (Fischer, 1993) liefern, die mit Fernerkundungsmethoden im infraroten Spektralbereich unter anderem die Reservoirgase HCl, ClONO₂, HNO₃ und N₂O₅ detektieren. Mit Hilfe des ballongetragenen MIPAS-B wurde im Winter 1991/92 im Rahmen der EASOE⁴ -Kampagne erstmals ein ClONO₂-Profil im polaren Spätwinter gemessen, wegen dessen die bis dahin gültigen Vorstellungen vom Reaktionsgefüge der Chlorspezies in polaren Breiten revidiert werden mußten (v. Clarmann et al., 1993b; Oelhaf et al., 1994). Diese Messungen konnten über das bodengebundene MIPAS-LM gestützt und bestätigt werden (Adrian et al., 1994).

Die in dieser Arbeit behandelten Messungen wurden mit dem stationär am Boden betriebenen MIPAS-LM gewonnen. Der Vorteil dieses Meßszenarios liegt in der Messung und Erfassung bestimmter Spezies wie HCl und HNO₃ über einen längeren Zeitraum. Im polaren Winter 1991/92 wurden die Messungen nur durch die fehlende direkte Sonnenstrahlung von Ende November 1991 bis Mitte Januar 1992 unterbrochen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist neben der Verbesserung der Auswertemethodik die Interpretation der ermittelten Ergebnisse hinsichtlich einer möglichen Trennung von chemischen und dynamischen Vorgängen zur Erklärung der beobachteten Variationen in den Gesamtgasgehalten.

³ Michelson Interferometer für passive atmosphärische Sondierung

⁴ European Arctic Stratospheric Ozone Experiment

2. Die Messungen mit dem bodengebundenen Meßgerät MIPAS-LM

Die behandelten Messungen wurden mit dem Fouriertransformationsspektrometer MIPAS-LM durchgeführt. Die Abkürzung LM steht für Labormodell und stellt eine Version des nach dem Doppelpendelprinzip arbeitenden MIPAS-Experiments dar (Gulde und Trieschmann, 1989). Erste Atmosphärenmessungen mit diesem Gerät fanden im Frühjahr 1989 auf dem Jungfrauoch in der Zentralschweiz statt. In polaren Breiten wurde das Gerät erstmals im Spätwinter 1990 - bereits in Kiruna - eingesetzt, wo auch in den folgenden arktischen Wintern Meßkampagnen durchgeführt wurden. Auch diese ersten Messungen wurden ausgewertet und lieferten interessante Ergebnisse (Adrian et al., 1990).

In der Zwischenzeit wurden andere, nach dem gleichen Prinzip arbeitende Experimente entwickelt, die für jeweils andere Zielsetzungen und Beobachtungsgeometrien ausgelegt sind (Fischer, 1993). Das MIPAS-LM wird im Absorptionsmodus betrieben, während die anderen Experimente im Emissionsmodus arbeiten und damit nicht auf direktes Sonnen- oder Mondlicht als Hintergrundstrahlung angewiesen sind. Diese Geräte müssen gekühlt werden, um die Eigenstrahlung des Meßgeräts so weit zu verringern, daß das gemessene Atmosphärensignal nicht gestört wird. Das MIPAS-LM kann im Gegensatz dazu ungekühlt betrieben werden, da die Sonne eine sehr starke Hintergrundstrahlung liefert. Lediglich die Detektoren selbst werden mit flüssigem Stickstoff auf ca. 77 K ($\hat{=}$ ca. -196° C) Arbeitstemperatur gehalten. Die Meßgeometrie ist im hier betrachteten Fall allerdings durch die Position der Sonne bestimmt, bei den Emissionsexperimenten ist die Beobachtungsgeometrie dagegen im Prinzip frei wählbar.

Die in dieser Arbeit behandelten Messungen wurden auf der Forschungsstation Esrange nahe Kiruna in Nordschweden (67.9° N, 21.1° O) in den Wintern 1991/92 und 1992/93 im Zusammenhang mit den internationalen Meßkampagnen EASOE und dem anschließenden ES MOS-5 Projekt durchgeführt, das die Ermittlung längerer Zeitserien von Spurengasgehalten zum Ziel hatte. Diese Messungen wurden zur Erforschung der stratosphärischen Ozonchemie in der arktischen Polarregion durchgeführt. Der Schwerpunkt lag auf der Meßkampagne EASOE; die Hauptmeßphase erstreckte sich vom 1. November 1991 bis 30. April 1992.

Während der EASOE-Kampagne wurden unter anderem auch Spurenstoffkonzentrationen mit verschiedenen Fernerkundungsmethoden und mit Hilfe von in-situ-Messungen bestimmt, deren Messung mit dem MIPAS-LM zum Teil nicht möglich ist. Mit LIDAR-Meßverfahren wurde nach dem möglichen Auftreten von polaren stratosphärischen Wolken geforscht, sogenannten PSCs (Polar stratospheric clouds, siehe Kapitel 5). Aber auch die meteorologischen Bedingungen sind sehr gut dokumentiert und nutzbar (siehe

⁵ European Stratospheric Monitoring Stations

Kapitel 7). Im Zusammenhang mit diesen großen Meßszenarien wurden erstmals mit dem MIPAS-LM auch Messungen im Sommer 1992 in Kiruna durchgeführt.

Die Beobachtungsgeometrie ist in Abbildung 1 dargestellt. Das Meßgerät wurde auf einem Hügel postiert, um den frei sichtbaren Horizont zu vergrößern und damit den möglichen Beobachtungszeitraum zu erhöhen. Im Zeitraum von Ende November bis Mitte Januar, in dem auf dieser geographischen Breite die Sonne nicht nennenswert oder gar nicht mehr über den Horizont steigt, sind keine Absorptionsmessungen gegen die Sonne mehr möglich. Prinzipiell mögliche, aber technisch sehr aufwendige Absorptionsmessungen mit dem Mond als Hintergrundstrahler wurden mit MIPAS-LM nicht durchgeführt.

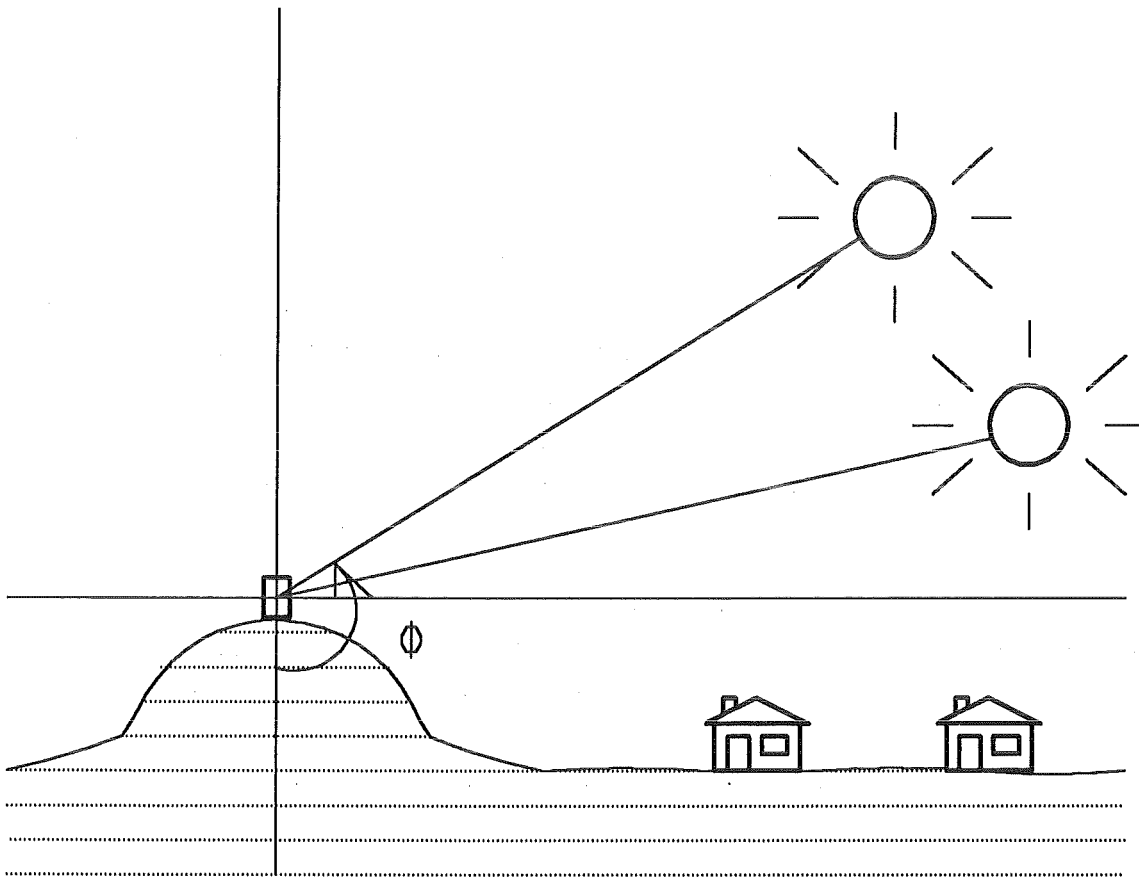


Abbildung 1. Beobachtungsgeometrie der vorliegenden Messungen (stark überhöht gezeichnet)

Der Beobachtungswinkel Φ , der auch als Nadirwinkel bezeichnet wird, liegt definitionsgemäß zwischen 90° bei Blick gegen den Horizont und 180° im Zenit.

Das Ergebnis der Messungen mit dem MIPAS-LM, die zur Auswertung zur Verfügung standen, sind unkalibrierte Spektren. Um die Spektrenqualität zu verbessern, werden viele Einzelspektren zu einem einzigen Rohspektrum koaddiert. Damit wird das Verhältnis vom spektralen Rauschen, das technisch bedingt durch die Detektoren immer vorhanden ist, zum nutzbaren Signal wesentlich verbessert. Die Rohspektren bilden die durch die atmosphärischen Spurengase geschwächte Intensität der Sonnenstrahlung

ab, ohne daß deren absolute Größe verläßlich bestimmt wurde. In den Spektren werden daher nur relative Intensitäten angegeben.

Dazu werden die Rohspektren auf die spektrale Stützstelle im Spektrum normiert, an der die höchste gemessene Intensität auftritt. Somit ist an allen übrigen spektralen Stützstellen die relative Intensität ≤ 1 . Dabei ist zu beachten, daß die relative Intensität nicht zwingend identisch mit der theoretischen Transmission ist. Im Idealfall unterscheidet sich die relative Intensität von der theoretischen Transmission nur unwesentlich, da in den gemessenen Spektralintervallen atmosphärische Fensterbereiche liegen, und kann bei der Auswertung über eine geringfügige Korrektur der theoretischen Transmission direkt verwendet werden (siehe Kapitel 3.1).

Gemessen wurde im behandelten Zeitraum analog zu vorhergehenden Messungen in zwei Kanälen mit einem Indium-Antimonid (InSb)- und Quecksilber-Cadmium-Tellurid (MCT)-Detektor (Gulde und Trieschmann, 1989). Ein von Bild zu Bild kleinerer Ausschnitt aus einem typischen Spektrum, das mit dem MCT-Detektor gewonnen wurde, ist in Abbildung 2 dargestellt.

Einige wichtige technische Details der vorliegenden Messungen:

Spektrale Auflösung	0.016 cm^{-1} unapodisiert 0.029 cm^{-1} apodisiert
Koaddition	begrenzt auf 5 Minuten während Sonnenuntergang bzw. bei niedrigen Nadirwinkeln bzw. auf 15 Minuten während Sonnenhöchststand bzw. bei hohen Nadirwinkeln
Spektralbereiche	750 - 1250 cm^{-1} (MCT) 2450 - 4100 cm^{-1} (InSb)
Beobachtungsort	ESRANGE bei Kiruna 67.9° N, 21.1° O 470 m. ü. NN
Beobachtungzeiträume	1. November - 24. November 1991 15. Januar - 18. März 1992 15. Juni - 31. Juli 1992 15. Januar - 25. März 1993

Der Zustand des Geräts verschlechterte sich kontinuierlich im betrachteten Zeitraum, besonders im Bereich des MCT-Detektors. Das Gerät, die erste experimentelle Version des Doppelpendelinterferometers, wurde nach Abschluß dieser Meßreihen nicht weiter verwendet und war im Winter 1992/93 bereits in einem sehr instabilen Zustand, weshalb für sehr schwer auszuwertende Spurengase wie das Chlornitrat (ClONO_2) keine kontinuierliche Auswertung mehr möglich war. Die Spektren wurden aber sehr sorgfältig auf ihre Auswertbarkeit hin überprüft und als Ergebnis die brauchbaren Spektren über den gesamten Zeitraum bestimmt (siehe Kapitel 4).

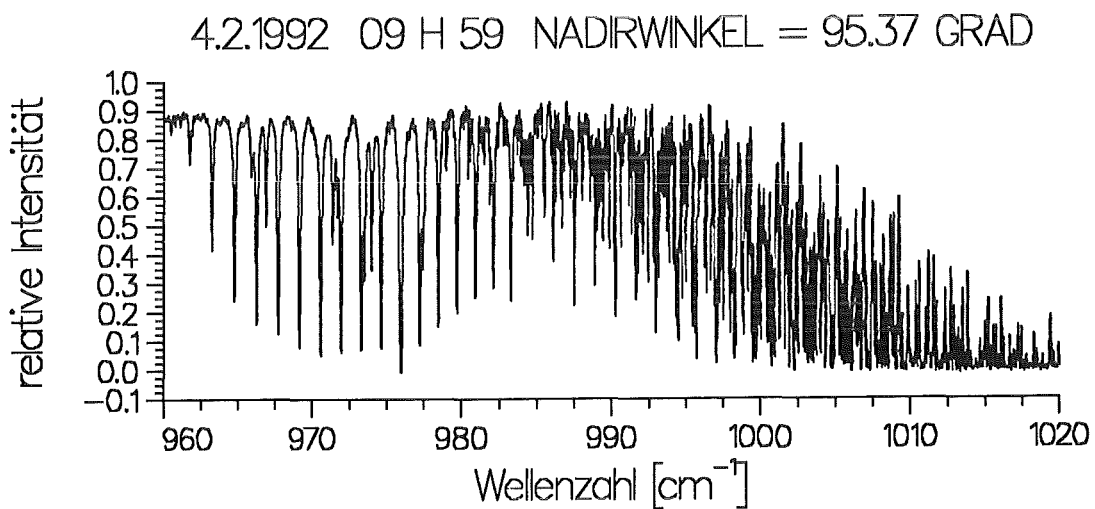
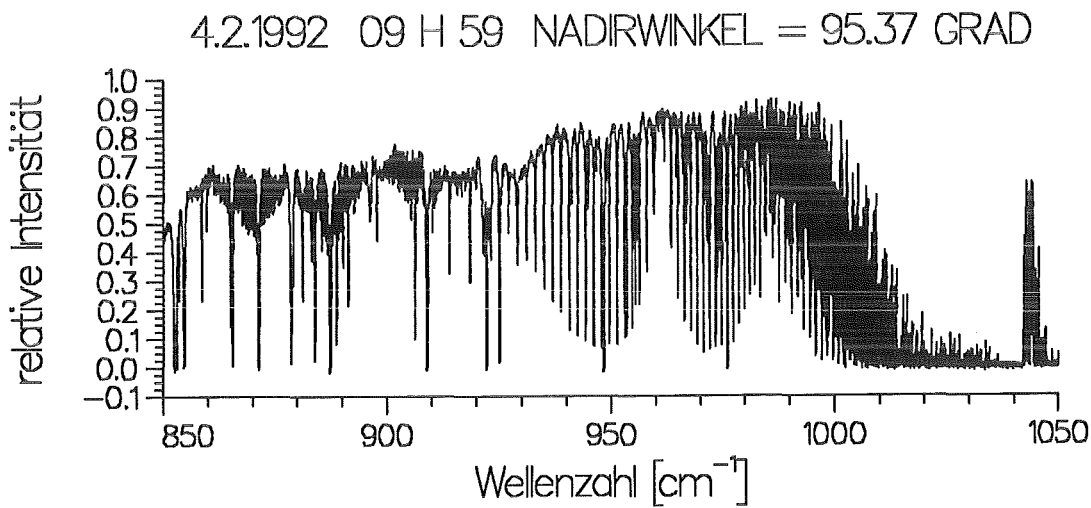
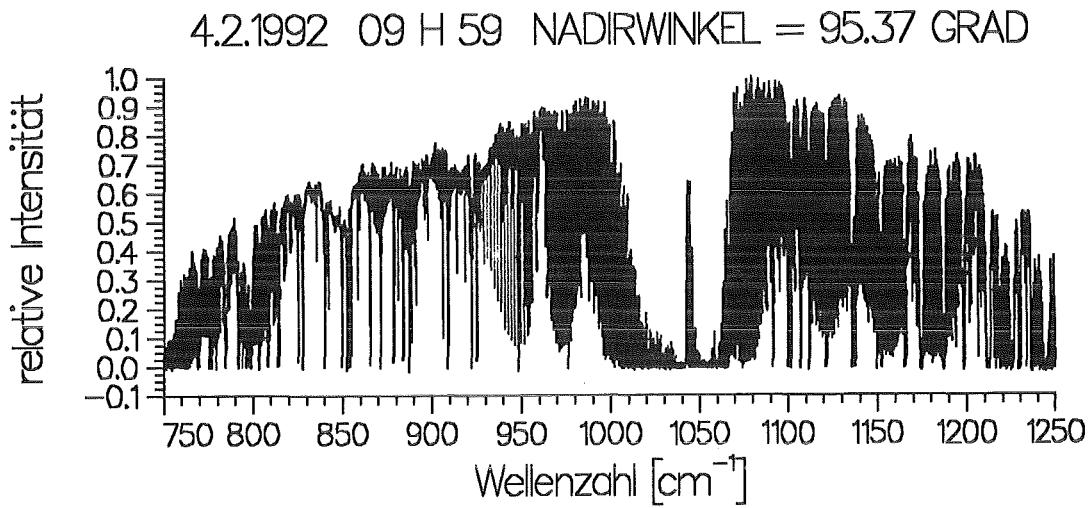


Abbildung 2. Beispiel für ein gemessenes Spektrum im EASOE-Winter (4.2.1992)

Eine prinzipielle Schwierigkeit stellt die Korrektur von sogenannten „Spikes“ im Interferogramm dar, die im Spektrum Schwingungen hervorrufen. Je näher diese am Zentrum des Interferogramms liegen, desto schwieriger ist die Identifizierung und damit Korrektur (Friedle, 1993). Dabei versagt die Korrektur aus physikalischen Gründen öfter, wenn die Atmosphärenmessung bei einem größeren Nadirwinkel durchgeführt wurde; das bedeutet für die vorliegenden Messungen, daß eher im Frühjahr und Sommer Probleme auftreten. Dies muß dann bei der Genauigkeit der Auswertung von Frühjahrsmessungen berücksichtigt werden.

Eine wichtige Vorarbeit zur Auswertung der Spektren bildet die Auswahl sehr kleiner Spektralbereiche, die zur Bestimmung eines ganz bestimmten Spurengases geeignet sind. Da die verwendeten Auswertelgorithmen sehr aufwendig sind, erspart dies viel unnötige Rechenzeit und Speicherplatz. Als Beispiel ist in Abbildung 3 das geeignete Fenster für Ozon (O_3) aus dem betrachteten Meßspektrum ausgeschnitten.

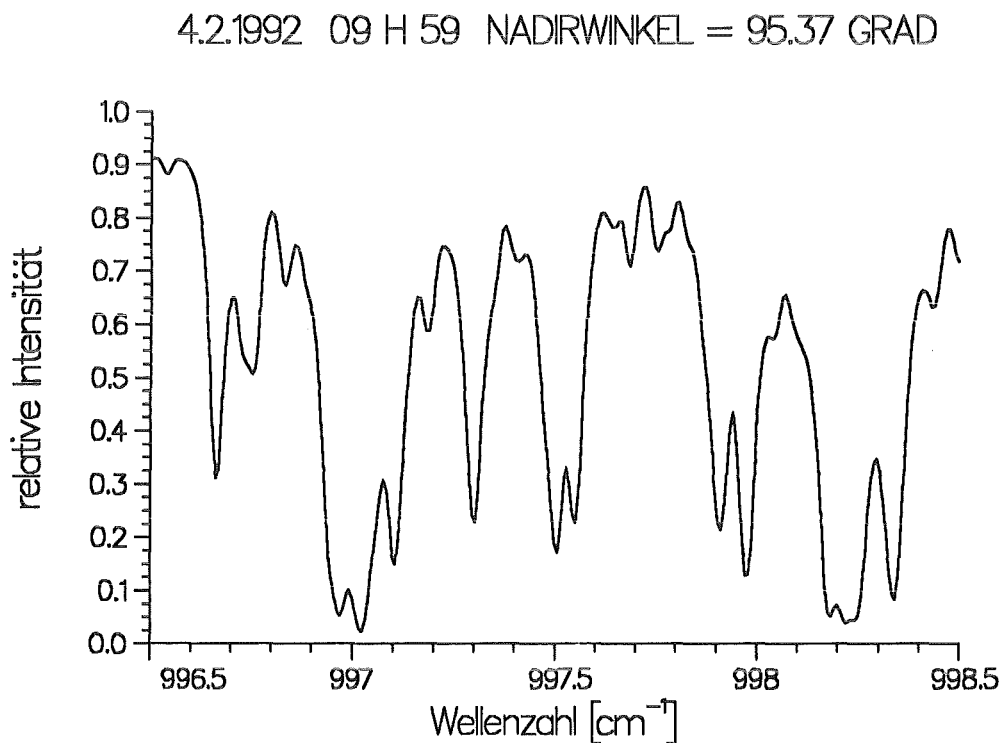


Abbildung 3. Geeigneter Spektralbereich für die Auswertung von Ozon des gemessenen Spektrums von Abbildung 2

Abbildung 4 stellt das gerechnete Spektrum für dieses Beispiel dar. In dem betrachteten Intervall trägt praktisch nur Ozon selbst zur Gesamtabsorption bei. Die Absorption von Wasserdampf (H_2O) und Aerosol spielen nur eine untergeordnete Rolle.

4.2.1992 09 H 59 NADIRWINKEL = 95.37 GRAD

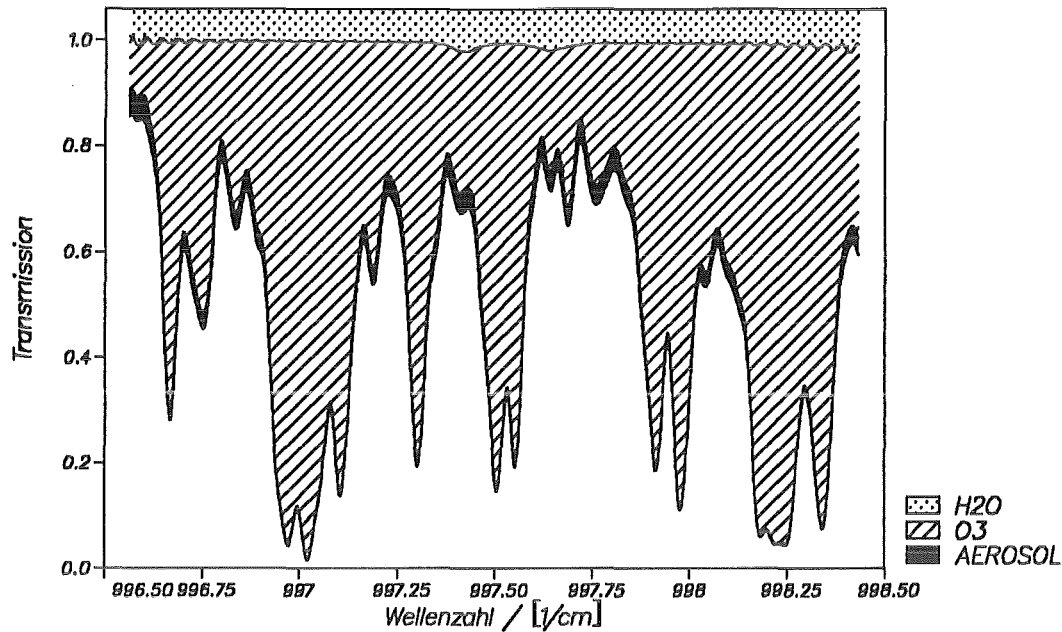


Abbildung 4. Theoretisches Spektrum für den Spektralbereich von Abbildung 3

In anderen Fällen bilden jedoch die Absorptionslinien der gesuchten Spurengase nur einen geringen Anteil an der Gesamtabsorption. Die anderen Spurengase, die im untersuchten Spektralintervall neben dem gesuchten zur Gesamtabsorption einen Beitrag liefern oder sogar die Hauptabsorber sind, nennt man **Störgase** und müssen bei der Auswertung eventuell vorher aus anderen Spektralbereichen bestimmt werden (siehe Kapitel 3.2).

Es können sich Unterschiede bei dem ermittelten Gehalt der Störgase in den verschiedenen Spektralintervallen durch Unterschiede in der Genauigkeit der verwendeten Liniendaten ergeben. In diesen Fällen muß zunächst das ausgewählte Spektralintervall als ganzes mit allen Störgasen angepaßt werden, die wichtige Absorber sind. Dann muß ein geeigneter, sehr kleiner Ausschnitt um die betrachtete Signatur ausgewählt werden, um die gesuchten Spurengase (wie z. B. HCl und HF) mit höherer Genauigkeit zu bestimmen.

Die Grundlage jeder analytischen Auswertung bildet die Strahlungsübertragungsgleichung, die für den gegebenen Fall der Beobachtung vom Boden gegen die Sonne lautet

$$L_{\Delta\nu} = \varepsilon_s \cdot B_{\Delta\nu}(T_s) \cdot \tau_{\Delta\nu}(z_{\text{obs}}, \infty) + \int_{z_{\text{obs}}}^{\infty} B_{\Delta\nu}(T(z)) \cdot \frac{\partial \tau_{\Delta\nu}(z)}{\partial z} \cdot dz \quad (3.1)$$

mit $L_{\Delta\nu}$	Strahldichte im Wellenzahlintervall $\Delta\nu$
ε_s	Emissivität der Sonne
$B_{\Delta\nu}$	Planckfunktion im Wellenzahlintervall $\Delta\nu$
T_s	Temperatur der Sonne
$\tau_{\Delta\nu}$	mittlere Transmission im Intervall $\Delta\nu$, aus den monochromatischen Transmissionswerten τ_ν berechnet
z	Höhenkoordinate
z_{obs}	Beobachterhöhe

Diese Gleichung beschreibt unter den Annahmen, daß sich die Atmosphäre lokal im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und Streueffekte vernachlässigt werden können, die gemessene Strahldichte am Ort des Beobachters. Die Sonne dient als Strahlungsquelle. Diese Meßgeometrie wird als *Okkultationsmessung* bezeichnet. Dabei dürfen wellenlängenabhängige Streueffekte im mittleren Infrarot nur unter der Voraussetzung vernachlässigt werden, daß die Atmosphäre nicht zu stark mit Aerosolen angereichert ist (z.B. nach Vulkanausbrüchen). Gerade dies war jedoch im Winter 1991/92, nach Ausbruch des Pinatubo-Vulkans auf den Philippinen im Sommer 1991 nicht der Fall. Darauf soll später noch näher eingegangen werden (siehe Kapitel 3.2).

Den wesentlichen Anteil an der gemessenen Strahldichte liefert die durch die Atmosphäre geschwächte Emission der Sonne, die der erste Term auf der rechten Seite beschreibt. Wegen der niedrigen Temperaturen in der Atmosphäre, verglichen mit der Sonnenoberflächentemperatur, ist der emittierte Beitrag der atmosphärischen Spurengase relativ gering, den der zweite Term auf der rechten Seite darstellt.

Die vorliegenden normierten Spektren werden daher als Absorptionsspektren interpretiert. Unter Vernachlässigung des zweiten Terms der Gleichung (3.1) wird die atmosphärische Transmission $\tau_{\Delta\nu}(z_{\text{obs}}, \infty)$ an die gemessenen Spektren angepaßt.

Bei Messungen mit dem Mond als Hintergrundstrahler mit relativ niedriger Temperatur ist der zweite Term in Gleichung (3.1) gegenüber dem ersten nicht mehr vernachlässigbar. Die Spektren dürfen in diesem Fall nicht mehr als Absorptionmessungen interpretiert werden. Statt dessen müssen die theoretischen Strahldichten an gemessene, kalibrierte Strahldichten angepaßt werden.

Die Transmission τ_ν an der Stelle ν wird für einen schrägen Weg durch die Atmosphäre zwischen den Höhen z_1 und z_2 nach der folgenden Gleichung bestimmt

$$\tau_\nu(z_1, z_2) = \exp \left\{ - \int_{z_1}^{z_2} \sigma_\nu(p(z), T(z)) \cdot \frac{dm(z)}{dz} \cdot dz \right\} \quad (3.2)$$

mit σ_ν monochromatischer Absorptionskoeffizient an der Stelle ν
 p Druck
 m absorbierende Masse entlang des optischen Weges

Der Gradient

$$\frac{\partial \tau_{\Delta\nu}}{\partial z} \quad (3.3)$$

wird als Gewichtsfunktion bezeichnet. Sie beschreibt die Änderung der Transmission mit der Höhe längs des optischen Weges.

Der Ausdruck

$$B_{\Delta\nu}(T) \cdot \frac{\partial \tau_{\Delta\nu}}{\partial z} \quad (3.4)$$

wird als Beitragsfunktion bezeichnet. Hier geht neben der Massenverteilung die starke Temperaturabhängigkeit der Planckfunktion ein.

3.1 Der verwendete Strahlungsübertragungsalgorithmus

Das institutseigene Strahlungsübertragungsmodell SCAIS⁶ (unveröffentlichte Software von Stiller, basierend auf Redemann, 1984) löst die Gleichungen (3.1) und (3.2) numerisch für eine frei wählbare Modellatmosphäre mit einer beschränkten Anzahl von horizontal homogen angenommenen Atmosphärenschichten. Das Atmosphärenmodell wird definiert durch Höhenprofile für Druck, Temperatur und Volumenmischungsverhältnisse der berücksichtigten Spurengase, deren Anzahl - zum gegenwärtigen Zeitpunkt - auf sieben begrenzt ist. Die relevanten Spurengase in einem bestimmten Spektralbereich sind durch Vorstudien bekannt (Adrian et al., 1992). SCAIS ist im Prinzip für jede beliebige Beobachtungsgeometrie anwendbar.

⁶ Simulation Code for Atmospheric Infrared Spectra

Um Strahlungsübertragungsmodelle für die Auswertung gemessener Spektren verwenden zu können, wird ein iterativ arbeitendes Inversionsprogramm benötigt, das die - mit einem als erste Annahme eingegebenem Gasprofil - simulierten Spektren mit den gemessenen vergleicht und mit Hilfe eines nichtlinearen Optimierungsverfahrens neue, verbesserte Gasprofile erzeugt, mit denen für den nächsten Iterationsschritt neu gestartet werden kann. Diese Methode der Bestimmung von Gasprofilen nennt man **Retrieval**.

Ein in dieser Art arbeitendes Verfahren stellt das am Institut entwickelte Inversionsprogramm RAT⁷ dar (v. Clarmann, 1994). Es eignet sich zur simultanen Bestimmung von Gasmischungsverhältnissen, Druck und Temperatur in der Atmosphäre unter Verwendung von FASCOD2⁸, FASCOD3⁹ oder SCAIS (v. Clarmann, 1986; Adrian, 1990). Der Algorithmus FASCOD2 bzw. FASCOD3, der am AFGL¹⁰ entwickelt wurde, wurde hier jedoch nicht verwendet.

Die Messungen mit dem MIPAS-LM produzieren unkalibrierte Spektren (siehe Kapitel 2). Bei dem verwendeten Inversionsprogramm RAT kann man die relativen Intensitäten direkt mit der theoretischen Transmission in Beziehung setzen, indem man die Transmissionen mit einem frei wählbaren Skalierungsfaktor versieht. Im Idealfall ist dieser Skalierungsfaktor gleich 1, da im mittleren Infrarot atmosphärische Fensterbereiche liegen, in denen die Transmission in einem weiten Spektralbereich nahe 1 ist, und bei den Messungen keine optischen Filter verwendet wurden.

Nach geeigneter Auswertung der in 3.2 beschriebenen Spektralbereiche und Bestimmung der Ergebnisprofile für die einzelnen Spurengase (siehe Kapitel 3.3.1 f.), kann man die Gesamtmasse eines Spurengases in Molekülen pro cm² in der Atmosphäre bestimmen. Diese wird üblicherweise für einen senkrechten Sehstrahl berechnet, um Variationen, die durch den winkelabhängigen optischen Weg durch die Atmosphäre bedingt sind, zu vermeiden. Das Ergebnis sind sogenannte **Zenitsäulengehalte**.

⁷ Retrieval of Atmospheric Trace gas profiles

⁸ Fast Atmospheric Signature CODE 2

⁹ Fast Atmospheric Signature CODE 3

¹⁰ Air Force Geophysics Laboratory, Hanscom Air Force Base

3.2 Die verwendeten Spektralbereiche

Die Spektralbereiche werden in dieser Arbeit im folgenden hauptsächlich in Wellenzahlen angegeben. Die Wellenzahl entspricht dem Kehrwert der Wellenlänge, so daß beide Größen problemlos ineinander umgerechnet werden können. In nicht näher erläuterten Voruntersuchungen wurden geeignete Spektralbereiche für die Auswertung wichtiger Spurengase festgelegt (Adrian et al., 1992).

Neben diesen wurde erstmals ein geeigneter Spektralbereich für das Spurengas Ethan (C_2H_6) in der ν_7 4Q_3 -Bande (Ehhalt et al., 1991; Rinsland, 1986) festgelegt und über den gesamten Meßzeitraum ausgewertet. Analog wurde auch für das Formaldehyd (H_2CO) ein geeigneter Spektralbereich für die Auswertung festgelegt, und es wurden im gesamten Meßzeitraum Zenitsäulengehalte bestimmt.

Untersuchungen zum Spurengas Kohlenstoffoxisulfid COS ergaben, daß eine Auswertung zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich ist. Wenn jedoch genauere Liniendaten für HNO_3 zur Verfügung stehen, in deren $\nu_5/2\nu_9$ -Bande die Linien für COS liegen (z.B. $866 - 870\text{ cm}^{-1}$), sollte die Identifizierung und Auswertung geeigneter Linien prinzipiell möglich sein. Dies muß nachfolgenden Arbeiten vorbehalten bleiben.

Die verwendeten Liniendaten zur Berechnung der theoretischen Spektren wurden der HITRAN¹¹-Datenbank (ROTHMAN et al. 1987, 1991) entnommen. Die Liniendaten sind in der HITRAN-Datenbank durch sogenannte „Cross-Sections“ für die schweren Moleküle (z.B. Fluorchlorkohlenwasserstoffe, kurz: FCKWs) ergänzt, die nur temperaturabhängig, aber nicht druckabhängig vorliegen. Für die FCKWs wird im folgenden die englische Abkürzung CFC verwendet.

Treten bei der Auswertung gemessener Spektren größere Schwierigkeiten auf, sind Ausnahmen von den optimierten Auswertintervallen in Tabelle 1 möglich. So wurden für HNO_3 je nach Größe des spektralen Rauschens oder dem Verlauf überlagerter Schwingungen unterschiedliche Intervall verwendet. Wenn möglich, wurde das Intervall zwischen 867.5 und 868.8 cm^{-1} verwendet. Bei Lage dieses Intervalls in der Flanke einer spektralen Schwingung wurde das Spektralintervall dahingehend verändert, daß das Maximum oder Minimum dieser Schwingung im Zentrum des ausgewerteten Spektralintervalls lag. Das Intervall wurde in allen Fällen so angepaßt, daß es immer drei HNO_3 -Signaturen beinhaltete. Insbesondere bei stark verrauschten Spektren machte dies eine sehr sorgfältige Wahl des auszuwertenden Intervalls notwendig.

In den aufgeführten Intervallen wurden bei den Störgasen im allgemeinen die Ergebnisse für dieses Spurengas aus anderen Spektralbereichen verwendet (siehe Kapitel 2).

¹¹ High TRANsmission

Spektralbereich		Spurengase
in cm^{-1}	in μm	Auswertegase (hervorgehoben) und Störgase
779.8 - 780.8	12.82 - 12.81	ClONO₂ , H ₂ O, CO ₂ , O ₃
866.0 - 870.0	11.55 - 11.49	HNO₃ (867.5 - 868.8 cm^{-1}), H ₂ O, CFC-12, OCS
996.5 - 998.5	10.04 - 10.02	O₃ , H ₂ O, CO ₂
2774.0 -2776.0	3.605 - 3.602	HCl (2775.6 - 2775.8 cm^{-1}),H ₂ O,N ₂ O,CH ₄ ,H ₂ CO,O ₃
2925.5 -2927.0	3.418 - 3.416	HCl (2925.7 - 2926.1 cm^{-1}),H ₂ O,HDO,CH ₄ ,H ₂ CO,NO ₂
841.5 - 854.0	11.88 - 11.71	CFC-11 , H ₂ O, CO ₂ , O ₃ , OCS, CFC-12
1160.5 -1161.5	8.617 - 8.610	CFC-12 , H ₂ O, O ₃ , N ₂ O, CH ₄ , NH ₃
2806.0 -2808.0	3.564 - 3.561	N₂O , H ₂ O, HDO, CH ₄
2833.0 -2837.0	3.530 - 3.525	CH₄ , H ₂ O, HDO
2908.7 -2911.2	3.440 - 3.435	CH₄ , H ₂ O, NO ₂ , H ₂ CO
2914.5 -2915.5	3.431 - 3.430	CH₄ , H ₂ O, NO ₂
2819.0 -2820.0	3.547 - 3.546	H₂O , CH ₄ , N ₂ O, HCl, H ₂ CO
2768.8 -2771.2	3.612 - 3.609	HDO , H ₂ O, O ₃ , N ₂ O, CH ₄ , H ₂ CO
2869.5 -2870.5	3.485 - 3.484	H₂CO , H ₂ O, HDO, CH ₄ , NO ₂
2976.0 -2977.5	3.360 - 3.359	C₂H₆ , H ₂ O, CH ₄
4037.0 -4042.0	2.477 - 2.474	HF (4038.7 - 4039.1 cm^{-1}), H ₂ O, HDO, N ₂ O, CH ₄

Tabelle 1. Die verwendeten Spektralbereiche bei der Auswertung

Der Einfluß der Streuung durch das Pinatubo-Aerosol kann durch Wahl der kleinen Spektralbereiche normalerweise vernachlässigt werden, da dieser Anteil in den kleinen Bereichen im allgemeinen keine ausgeprägte Wellenzahlabhängigkeit zeigt und durch den Skalierungsfaktor korrigiert werden kann. Außerdem wird in allen Fällen eine Kontinuumsabsorption durch das stratosphärische Aerosol berücksichtigt.

Für die Auswertung von CFC-12 wurde nur der in Tabelle 1 angegebene Bereich verwendet. Messungen von Rinsland et al. (1994) belegen, daß in dem bisher verwendeten Spektralbereich von 918 bis 925 cm^{-1} der Absorptionsanteil durch das Pinatubo-Aerosol nicht wellenzahlunabhängig ist und damit nicht durch den Skalierungsfaktor ausgeglichen werden kann. Bei der Anpassung des gerechneten an das gemessene Spektrum wird in diesem Spektralbereich die erhöhte Absorption durch das Aerosol durch eine

Erhöhung des CFC-12-Gehalts zu kompensieren versucht. Die ermittelten Ergebnisse in diesem Spektralbereich passen daher nicht zu denen aus dem verwendeten Spektralbereich, sondern die ermittelten Zenitsäulengehalte von CFC-12 sind in dem Spektralbereich von 918 bis 925 cm^{-1} gegenüber dem verwendeten von 1160.5 bis 1161.5 cm^{-1} um ca. 20 % erhöht.

In Abbildung 5 ist ein typisches Fitergebnis für die Auswertung von ClONO_2 bei sehr hohem Säulengehalt von $5.92 \cdot 10^{15}$ Molekülen pro cm^2 dargestellt. Dieser Spektralbereich ist besonders stark vom spektralen Rauschen beeinflusst, da er am Rand einer starken CO_2 -Bande liegt. Die CO_2 - und die H_2O -Absorption verringern die Transmission vor allem bei niedrigen Nadirwinkeln in diesem Spektralbereich nicht unerheblich.

Das Residuum wird nach der Formel berechnet

$$\text{Residuum} = \frac{R_{\text{mes}} - R_{\text{rech}}}{R_{\text{mes}}} \quad (3.5)$$

- mit R_{mes} Relative Intensität des gemessenen Spektrums an einer spektralen Stützstelle
 R_{rech} Relative Intensität des gerechneten Spektrums an einer spektralen Stützstelle

Diese Berechnungsmethode bedingt bei relativen Intensitäten nahe Null ein relativ großes Residuum, ohne daß die absoluten Abweichungen tatsächlich sehr groß sind.

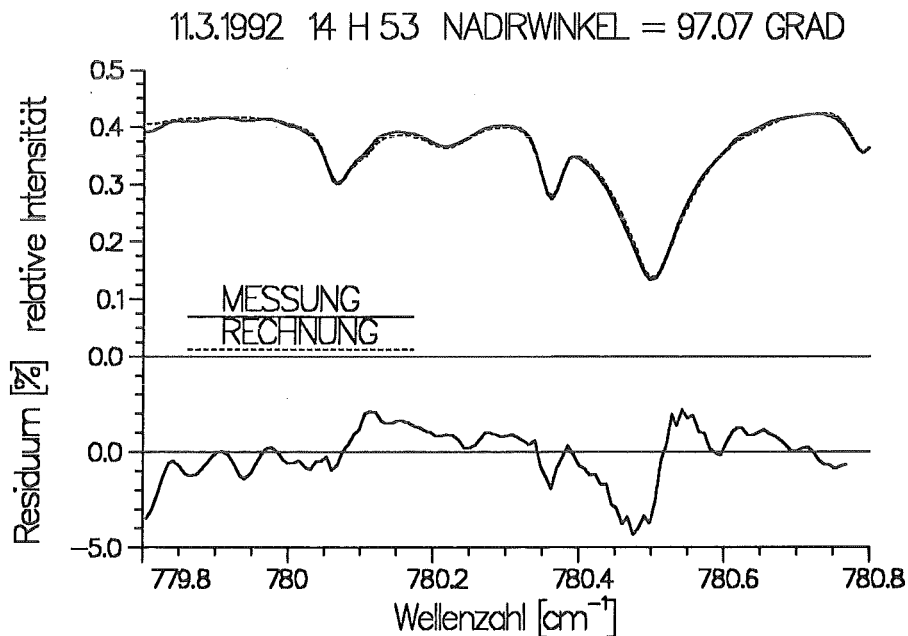


Abbildung 5. Fitergebnis ClONO_2

In Abbildung 6 ist zum Vergleich das errechnete Spektrum mit und ohne Berücksichtigung von ClONO₂ zu sehen. Der Beitrag von Chlornitrat ist deutlich zu erkennen.

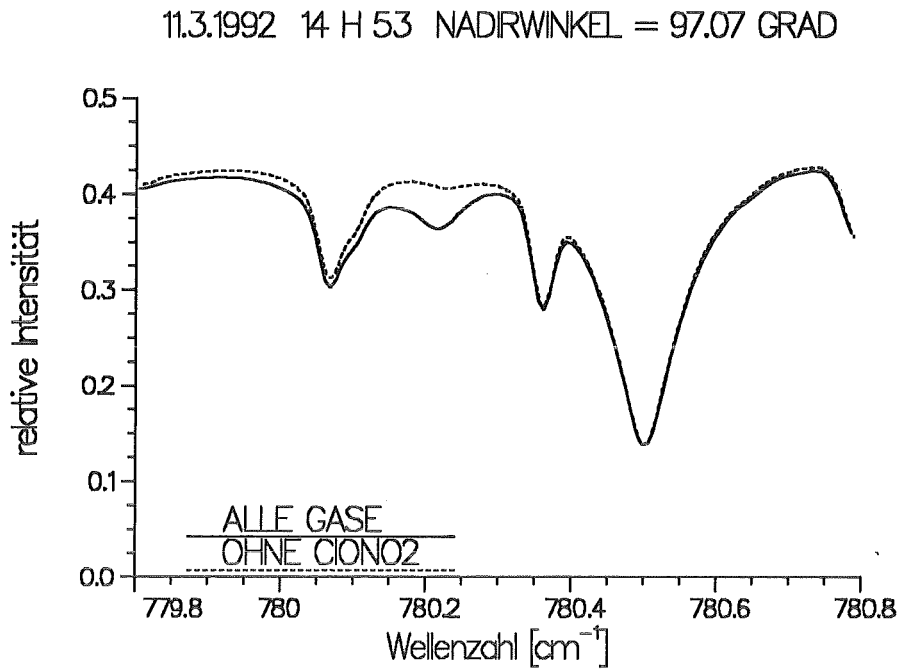


Abbildung 6. Simulation mit und ohne ClONO₂

Abbildung 7 zeigt ein typisches Fitergebnis für die Auswertung von HF. Die Verschiebung der Nulllinie, der sogenannte **Offset**, kann in diesem Fall nicht vernachlässigt werden.

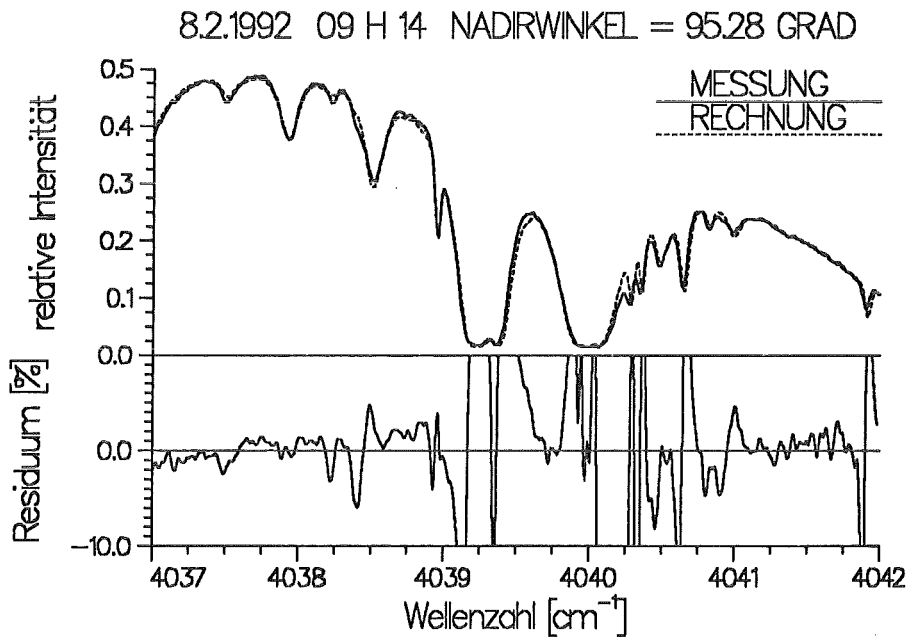


Abbildung 7. Fitergebnis HF

In Abbildung 8 ist zur Identifizierung der HF-Signatur das errechnete Spektrum mit und ohne Berücksichtigung von HF aufgetragen. Die HF-Signatur befindet sich in der Flanke einer starken H_2O -Linie. Diese Konstellation bedingt Schwierigkeiten bei niedrigen Nadirwinkeln und hohen Wasserdampfgehalten der beobachteten Luftmasse. In der sommerlichen Atmosphäre mit extrem hohen Wasserdampfgehalten ist zum Teil keine Auswertung mehr möglich.

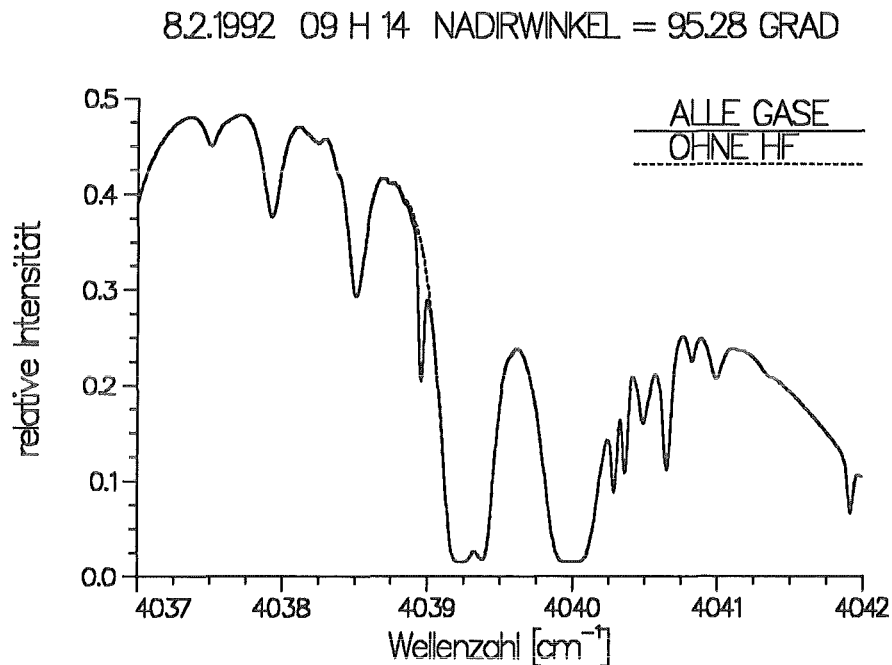


Abbildung 8. Simulation mit und ohne HF

Abbildung 9 stellt ein typisches Fitergebnis für die Auswertung von HCl dar. Die Residuumberechnung an einer gesättigten Linie ist aus den bereits erläuterten Gründen nicht sinnvoll. Dies ist in diesem Beispiel besonders deutlich ersichtlich.

In Abbildung 10 ist zum Vergleich das errechnete Spektrum mit und ohne Berücksichtigung von HCl wiedergegeben. Die HCl-Signatur befindet sich in der Flanke einer starken CH_4 -Linie. Da das Methan ähnlich wie Wasserdampf in der Troposphäre sein Maximum in den Konzentrationen besitzt, treten hier analog Probleme bei niedrigen Nadirwinkeln auf. Ein eventuell auftretender Offset kann dagegen leicht bestimmt und berücksichtigt werden.

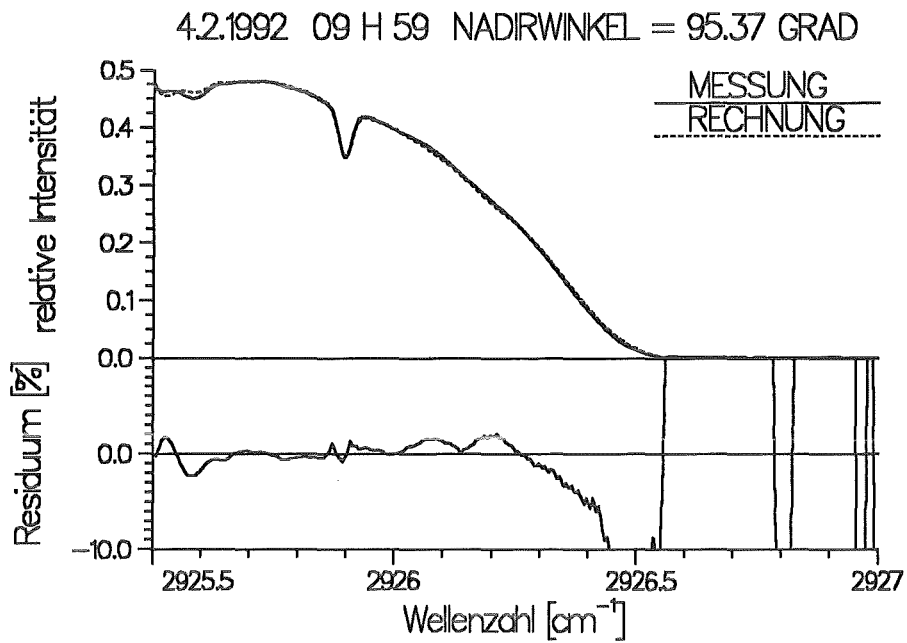


Abbildung 9. Fitergebnis HCl

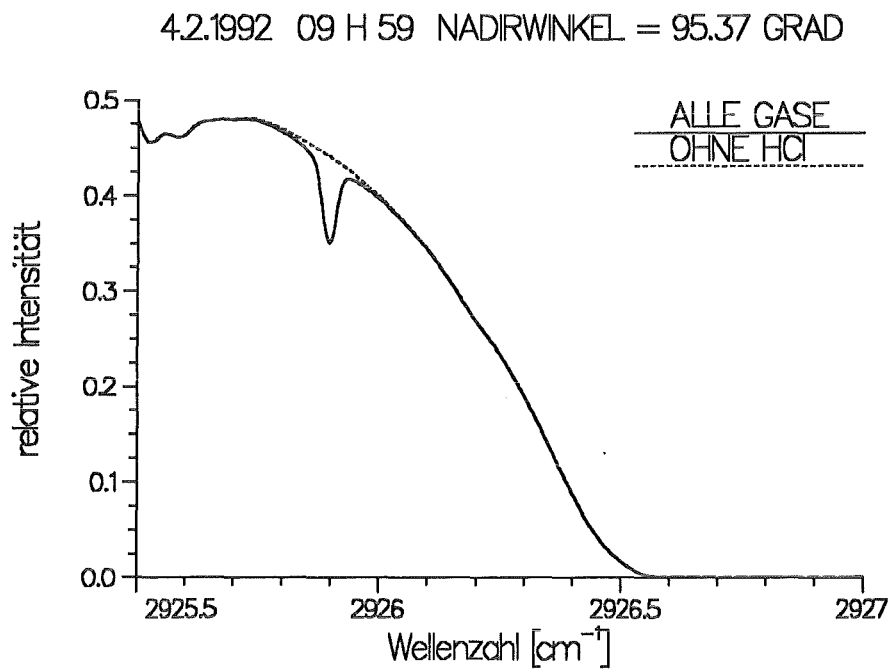


Abbildung 10. Simulation mit und ohne HCl

In Abbildung 11 wird ein typisches Fitergebnis für die Auswertung von Ethan (C_2H_6) vorgestellt. In dem betrachteten Beispiel muß analog zu den vorangegangenen Fällen der Offset berücksichtigt werden. Er kann aber auch in diesem Spektralbereich leicht bestimmt werden.

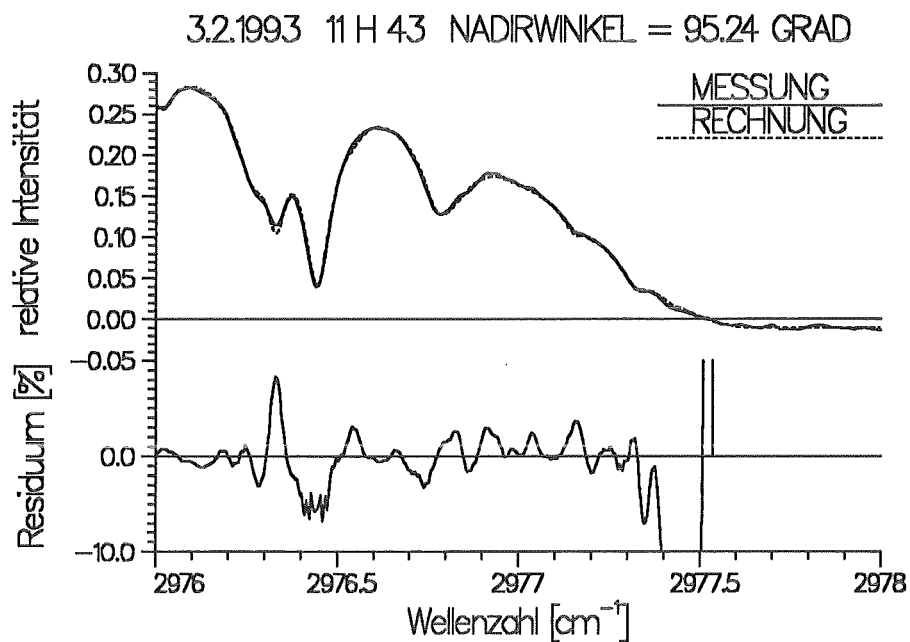


Abbildung 11. Fitergebnis C_2H_6

In Abbildung 12 ist zum Vergleich das errechnete Spektrum mit und ohne Berücksichtigung von C_2H_6 zu sehen.

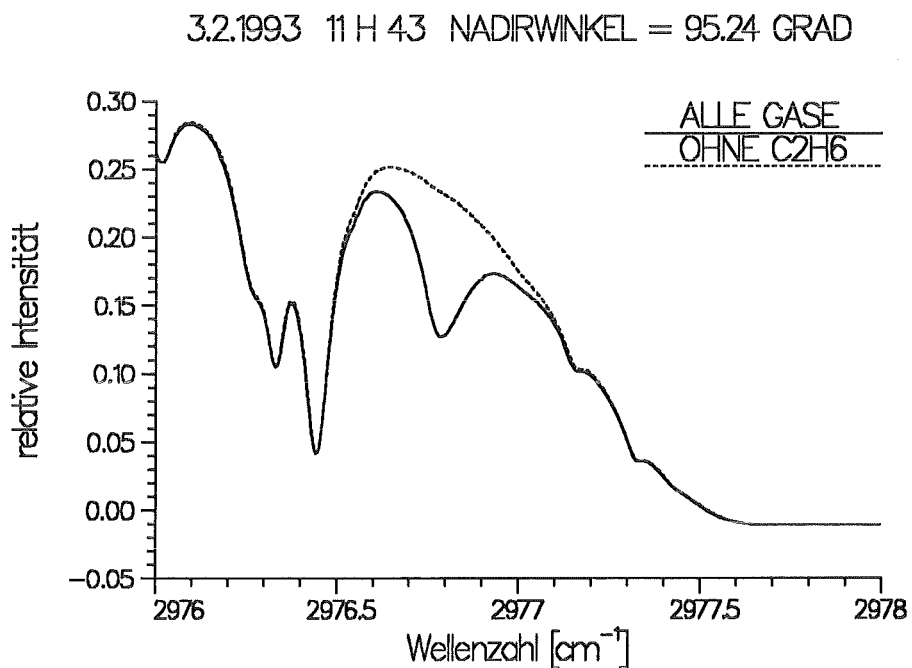


Abbildung 12. Simulation mit und ohne C_2H_6

Abbildung 13 zeigt ein typisches Fitergebnis für die Auswertung von Formaldehyd (H_2CO). In diesem Spektralbereich befindet sich keine Signatur, die unter den hier typischen Bedingungen gesättigt ist. Daher kann in diesem Spektralbereich ein maskier-

ter Offset das Ergebnis verfälschen. Er muß aus geeigneten Linien in benachbarten Spektralbereichen bestimmt werden.

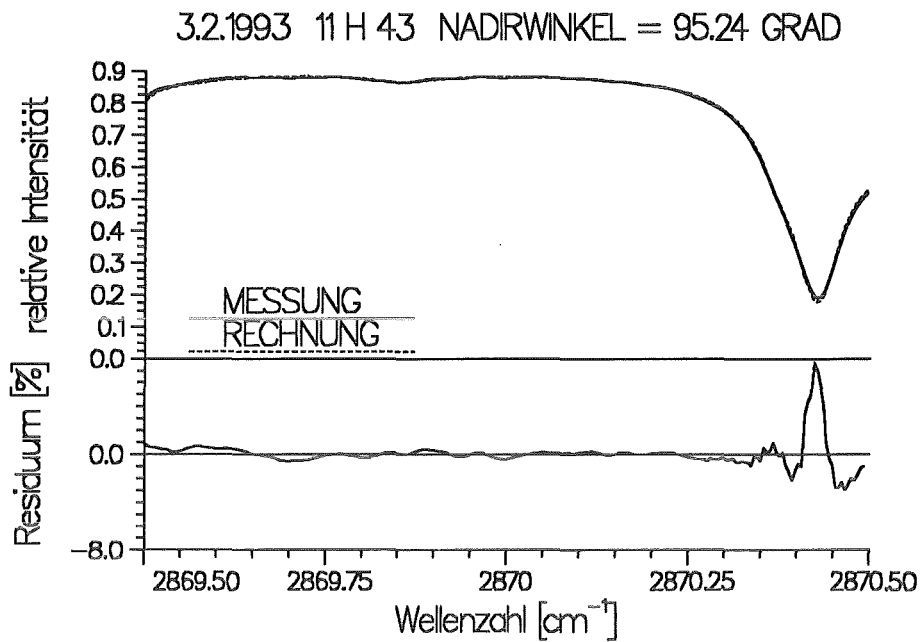


Abbildung 13. Fitergebnis H_2CO

In Abbildung 14 ist zum Vergleich das errechnete Spektrum mit und ohne Berücksichtigung von H_2CO dargestellt. Das Formaldehyd liefert nur einen kleinen Beitrag zur Gesamtabsorption und ist daher schwierig auszuwerten.

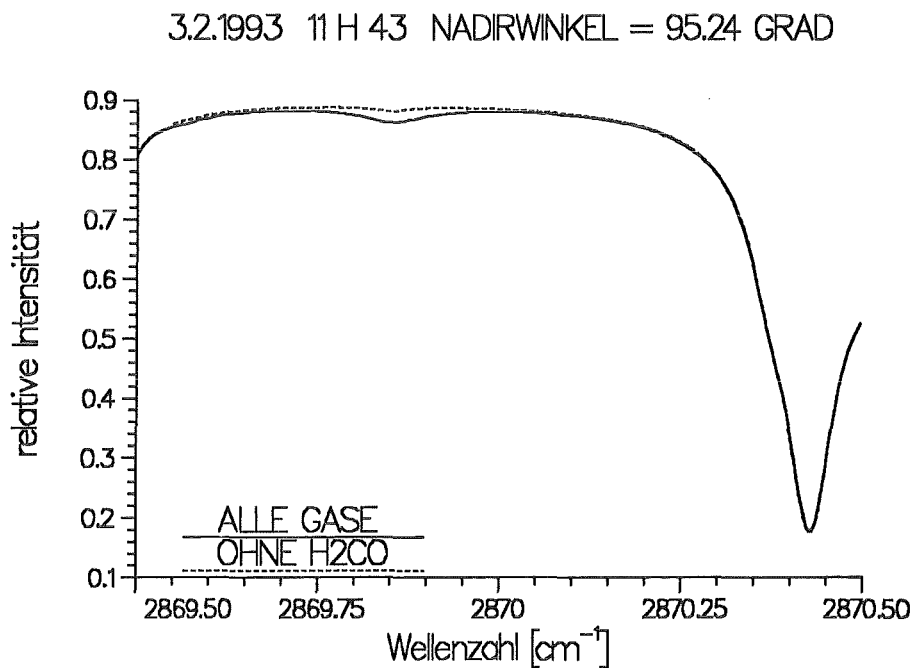


Abbildung 14. Simulation mit und ohne H_2CO

3.3 Die Entwicklung neuer Auswertestrategien

3.3.1 Status quo und Weiterentwicklung in dieser Arbeit

Als Vorbereitung für die nachfolgende Auswertung der gemessenen Spektren muß zunächst ein individuelles Atmosphärenmodell für jeden Meßtag erstellt werden. In den vorangegangenen Wintern, bei denen Messungen mit dem MIPAS-LM und entsprechende Auswertungen durchgeführt wurden, wurden zur Erstellung des Atmosphärenmodells Radiosonden- und Ozonsondenaufstiege verwendet, die räumlich und zeitlich möglichst nahe am Meßort lagen.

Radiosondenaufstiege, die im Beobachtungszeitraum in Kiruna selbst und in räumlicher Nähe durchgeführt wurden, besitzen jedoch den entscheidenden Nachteil, daß sie meist in ca. 10 km Höhe enden und neben dem Temperatur- nur ein Wasserdampfprofil liefern. Dadurch müssen die Temperaturwerte oberhalb durch Standardtemperaturen ergänzt werden, wenn keine sonstigen Temperaturdaten vorliegen. Ozonsondenmessungen liefern dagegen Daten bis ca. 30 km Höhe und ermitteln neben einem Temperatur- und Wasserdampfprofil auch ein aktuelles Ozonprofil.

Untersuchungen von Baumann (1994) haben ergeben, daß extrem große Fehler im Temperaturprofil bis ca. 30 km Höhe hohe Fehler im berechneten Zenitsäulengehalt verschiedener Spurengase hervorrufen können. Am Beispiel Ozon ermittelte er Abweichungen bis zu 23 % bei einer Abweichung im Temperaturprofil von ca. 20 K in Höhenbereichen zwischen 15 und 25 km. Oberhalb von ca. 30 km ist der Einfluß eines Temperaturfehlers bei der hier betrachteten Meßgeometrie vernachlässigbar. Bei der Festlegung eines individuellen Temperaturprofils für jeden Meßtag wurde in dieser Arbeit deswegen mit großer Sorgfalt vorgegangen, und es wurden alle verfügbaren Daten genutzt.

Als Standardmethode zur Bestimmung der Spurengasgehalte bei Absorptionsmessungen im infraroten Spektralbereich gegen die Sonne wird von vielen Gruppen ein Verfahren angewendet, bei dem zur Anpassung des gerechneten an ein gemessenes Spektrum in einem geeigneten Spektralbereich ein möglichst realistisches Standardprofil für ein Spurengas als gesamtes skaliert wird. Als Startprofile für das jeweilige Spurengas werden dabei Profile verwendet, die über verschiedene Meßmethoden in polaren Breiten gemessen wurden (siehe z.B. Echle et al., 1992). Sie unterscheiden sich zum Teil recht deutlich von typischen Profilen in mittleren Breiten.

Bei Spurengasen mit bekanntem Höhenprofil und relativ geringen Variationen der Volumenmischungsverhältnisse ist diese Methode sinnvoll und wird auch in dieser Arbeit bei den meisten Spurengasen verwendet. Schwierigkeiten ergeben sich jedoch bei der Festlegung eines geeigneten Standardprofils, wenn in polaren Breiten für ein Spurengas nur lückenhafte Messungen vorliegen.

Bei Spurengasen, die nur eine große Variabilität in der Höhenverteilung der Konzentrationen durch dynamische Vorgänge aufweisen, ohne daß die Größenordnung der Konzentrationen durch chemische Reaktionen stark verändert werden, muß dagegen diese Methode zu größeren Fehlern führen. In dieser Arbeit werden daher bestimmte Spurengase wie HF, N₂O und CFC-12 mit einer Methode behandelt, die die Auswirkung des Absinkens von Luftmassen in der polaren Stratosphäre auf das Spurengasprofil simuliert (siehe Kapitel 3.3.2).

Einen Sonderfall stellt das Spurengas HCl dar, daß wegen seiner chemischen Reaktivität in der Troposphäre und Stratosphäre unabhängig voneinander große Variationen aufweist. Für die bisher publizierten Zenitsäulengehalte konnten diese Anteile nicht getrennt angepaßt werden; inzwischen wurde eine Methode zur getrennten Anpassung des troposphärischen und stratosphärischen Anteils des HCl-Zenitsäulengehalts entwickelt und in den Retrievalalgorithmus RAT integriert (Stiller et al., 1995; siehe Kapitel 3.3.3).

Zusätzlich konnten im Gegensatz zu bisherigen Auswertungen verschiedene gerätebedingte Fehlerquellen, wie das Auftreten eines Offsets, berücksichtigt werden, die zu Fehlern im ermittelten Zenitsäulengehalt führen können und nicht immer vernachlässigbar sind. Insbesondere bei schwer auszuwertenden Spurengasen wie HCl und HF müssen die gerätebedingten Veränderungen im gemessenen Spektrum gewissenhaft analysiert und berücksichtigt werden.

3.3.2 Die Anpassung der Gasprofile in polaren Breiten

Anders als bei Emissionsexperimenten, die vom Ballon oder Satellit aus die Spurengaskonzentrationen in bestimmten Atmosphärenschichten mittels Horizontsondierung detektieren und somit ein Höhenprofil bestimmen können, ist eine Aussage über dieses Höhenprofil bei der hier angewendeten Beobachtungsgeometrie nur sehr begrenzt möglich. Das ist naturgemäß bedingt durch die relativ breiten Gewichtsfunktionen in diesem Fall (siehe Kapitel 7.1.2), die eine Zuordnung des Beitrages eines bestimmten Spurengases zur Gesamtabsorption aus einer bestimmten Höhe nur sehr ungenau zulassen. Es besteht jedoch ein direkter Zusammenhang mit der spektralen Auflösung des Instruments. Je schlechter die Auflösung, desto weniger ist eine Aussage hierüber möglich. Das übergeordnete Ziel ist daher eine verlässliche Bestimmung der Gesamtmasse des betrachteten Spurengases, da diese prinzipiell präziser und z.B. für HF relativ unabhängig vom angenommenen Startprofil ermittelt werden kann.

Prinzipiell ergeben sich dennoch mehrere Möglichkeiten der Massenbestimmung des betrachteten Spurengases. Bei Gasen mit hoher chemischer Reaktivität bzw. natürlicher Variabilität wie z.B. HNO_3 oder CH_4 wird das angenommene Startprofil oder Schätzprofil (sogenannter „*first guess*“) über den gesamten Höhenbereich mit demselben Skalierungsfaktor modifiziert.

Bei anderen Gasen, bei denen die kurzfristige Variabilität im Höhenprofil bekanntermaßen nur durch dynamische Prozesse hervorgerufen werden, wird die Veränderung der Masse dieses Gases durch Simulieren des Absinkens bzw. Aufsteigens der Luftmassen erreicht. Ein solches Beispiel ist das stratosphärische Spurengas HF oder die troposphärischen Spurengase N_2O und CFC-12.

Das Absinken wird berechnet nach der Formel (Toon et al., 1992)

$$\text{VMR}(z) = \text{VMR}_{\text{start}} \cdot [z \cdot (1 + \text{DOS})] \quad (3.5)$$

mit VMR Volume Mixing Ratio = Volumenmischungsverhältnis
VMR_{start} Volumenmischungsverhältnis des Startprofils
z Höhenkoordinate
DOS Degree Of Subsidence = Absinkfaktor

Diese Methode erlaubt im Prinzip, eine Aussage über das Maß der atmosphärischen Absink- oder Aufwärtsbewegungen im Zeitraum der Messungen zu machen. Allerdings hängt dieses Ergebnis sehr stark vom angenommenen Startprofil des jeweiligen Spurengases ab. Das ergibt besonders bei relativ selten direkt gemessenen Spezies wie HF die Schwierigkeit, eben dieses Startprofil verlässlich anzunehmen.

Primär bleibt die möglichst genaue Bestimmung des atmosphärischen Säulengehalts von solchen Betrachtungen jedoch weitgehend unberührt. Untersuchungen speziell un-

ter diesem Gesichtspunkt ergaben eine erstaunlich gute Übereinstimmung bei den Säulengehalten, die über verschiedene Startprofile erzielt wurden. Die Abweichungen im Absinkfaktor sind zum Teil erheblich, während dies auf die Säulengehalte eben nicht zutrifft. Trotzdem wurde das bis dahin am Institut gebrauchte Startprofil für HF modifiziert, um ein realistisches Profil und damit eine glaubhafte Aussage über das Ausmaß der Absinkbewegung im Polarwirbel in der Stratosphäre zu erhalten. Dieses Startprofil für HF ist in Abbildung 15 dargestellt. Da der troposphärische HF-Gehalt keinen nennenswerten Beitrag zum Gesamtgehalt liefert, ist in der Troposphäre ein lineare Gleichverteilung im Volumenmischungsverhältnis auf niedrigem Niveau angenommen.

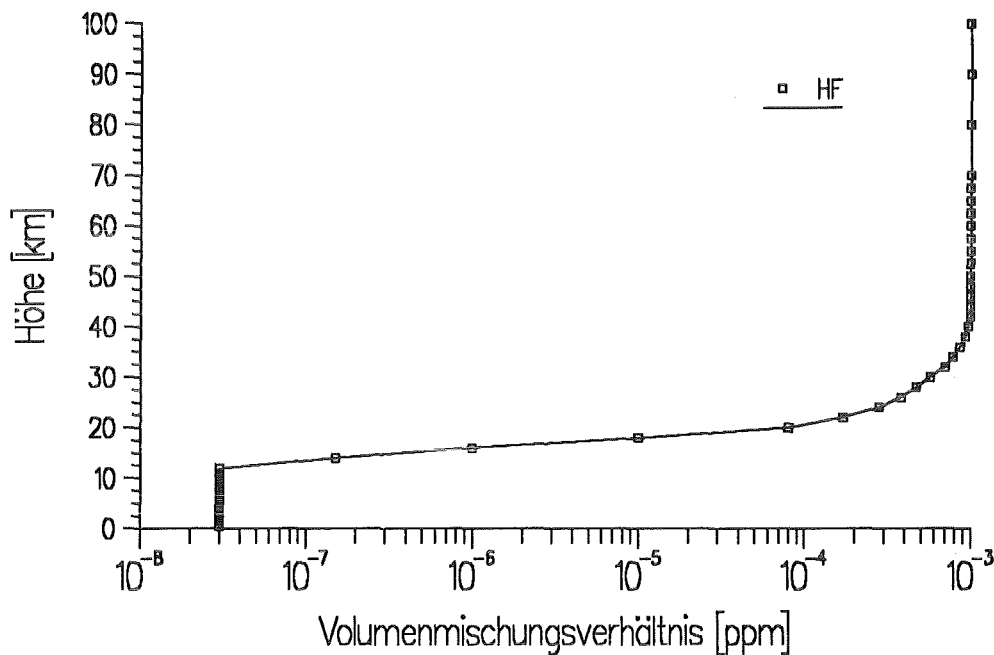


Abbildung 15. Verwendetes Standardprofil für HF

Im Prinzip müßten eigentlich alle Standardprofile durch einen Absinkfaktor modifiziert werden, da die Absinkbewegung in der Stratosphäre auf alle Spurengase wirkt. Der Absinkfaktor für die unterste Stratosphäre bzw. die Tropopausenhöhe ergibt sich aus dem Fitergebnis für N_2O . Entsprechend wird das Absinken in der unteren Stratosphäre über HF ermittelt. Bei Spurengasen mit hoher Variation durch chemische Reaktionen ist die Modifikation durch die Absinkbewegung jedoch vergleichsweise gering, so daß in diesen Fällen immer das Standardprofil skaliert wird. Der Einfluß dieser Modifikation auf die Genauigkeit des Zenitsäulengehaltes bei der gegebenen spektralen Auflösung des MIPAS-LM ist so gering, daß der Aufwand im allg. nicht gerechtfertigt ist.

Das Absinken im stratosphärischen Polarwirbel wirkt über den gesamten Winter, also über einen nicht zu vernachlässigenden Zeitraum. Deshalb ist das Absinken bei den HF-Profilen deutlich zu erkennen. In Abbildung 16 sind zur Verdeutlichung zwei Extrembeispiele dargestellt. Das Minimumprofil stellt ein typisches Profil außerhalb des Polarwirbels dar, während das Maximumprofil das weit abgesunkene Stratosphärenprofil im Polarwirbel am Ende des Winters widerspiegelt.

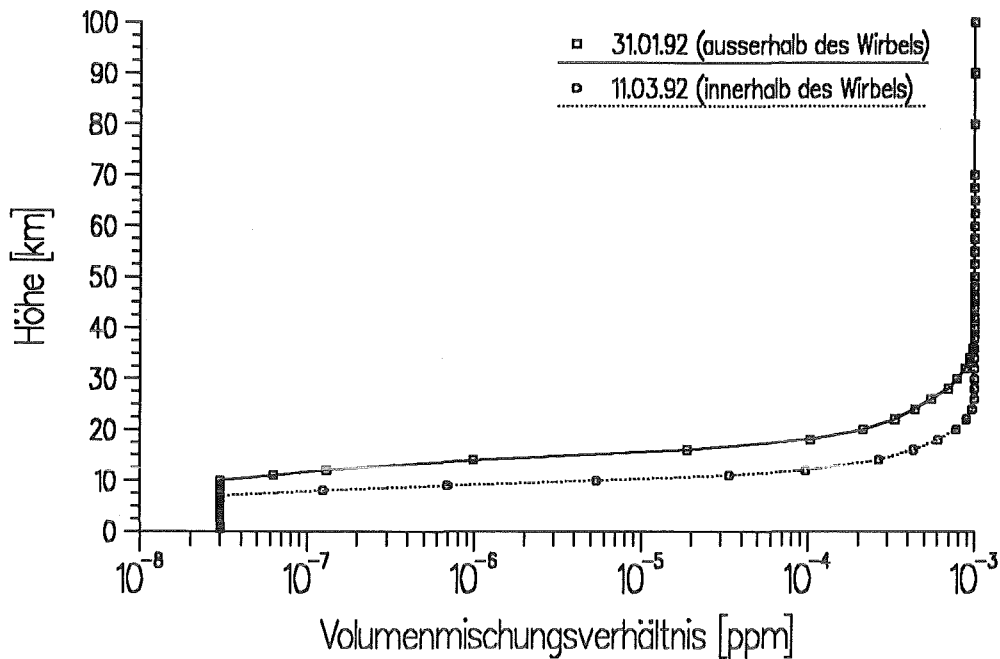


Abbildung 16. Ergebnisprofile für HF (Extremfälle Winter 1991/92)

Daß diese Profile der Wirklichkeit näher kommen als ein skaliertes Standardprofil zeigen Abbildung 17 und 18, in denen die Fitergebnisse zu sehen sind, die mit verschiedenen Methoden erzielt wurden. In Abbildung 17 ist das HF-Profil nach der in diesem Kapitel erläuterten Methode variiert worden. Die Residuen liegen im hier betrachteten Beispiel bei 1 - 2 %.

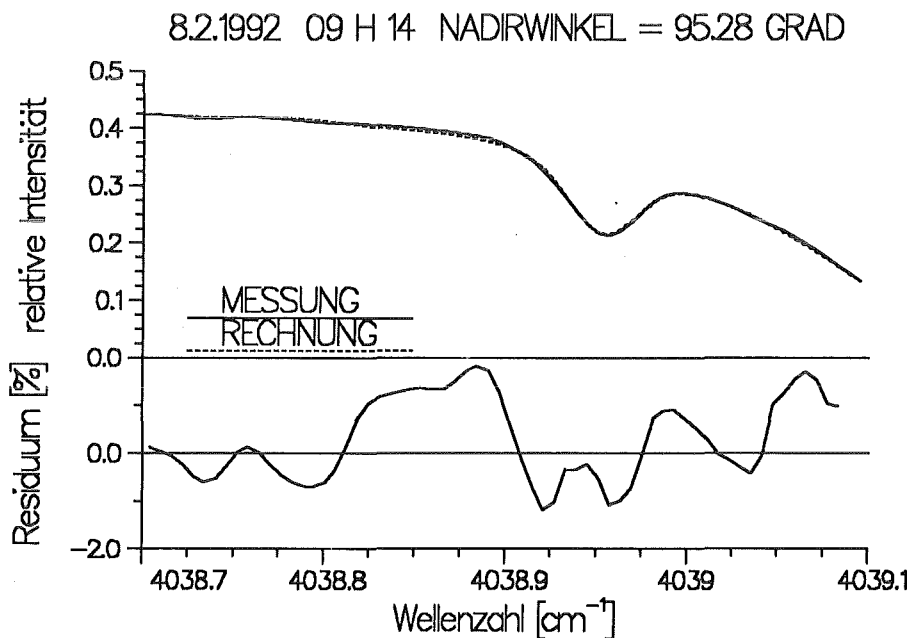


Abbildung 17. Fitergebnis für HF (Absinkprofil)

In Abbildung 18 wurde dagegen das Standardprofil für HF zur Anpassung skaliert und die Profilform nicht geändert. Die Form der HF-Signatur wird nicht befriedigend wiedergegeben. Am Schaubild ist das am deutlich größeren Residuum bis zu 7 % abzulesen.

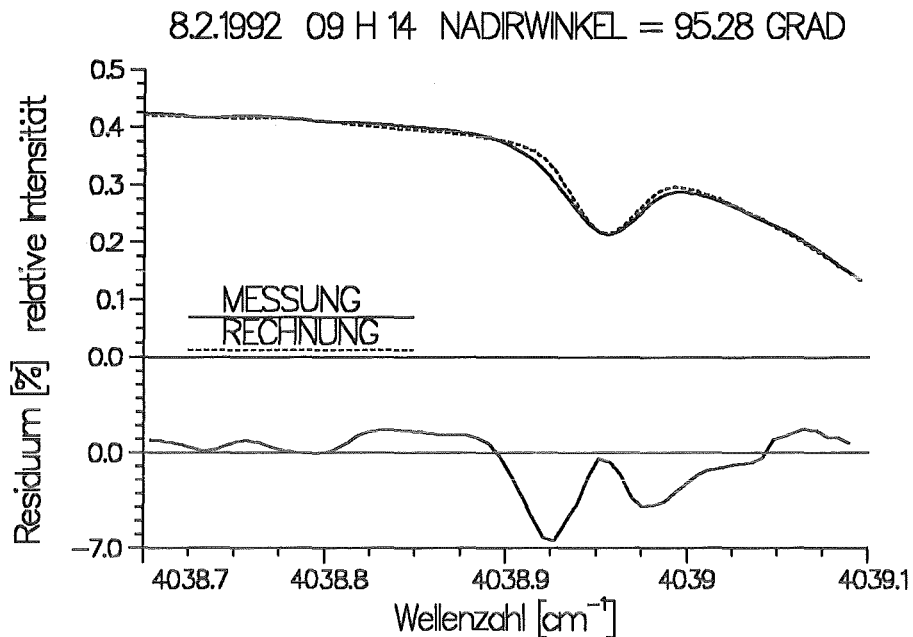


Abbildung 18. Fitergebnis für HF (skaliertes Standardprofil)

Im betrachteten Beispiel wurde bewußt auf die Darstellung eines Extremfalles verzichtet. An Tagen mit deutlich höherem HF-Zenitsäulengehalt sind die Unterschiede noch deutlicher sichtbar, während sie an anderen Tagen mit niedrigerem Zenitsäulengehalt nicht mehr so ausgeprägt sind. Auch in diesem typischen Fall ist der Unterschied noch deutlich zu erkennen und nicht vernachlässigbar.

3.3.3 Trennung des troposphärischen und stratosphärischen Anteils von HCl

Die natürliche Variation des troposphärischen Anteils der Salzsäure HCl (Pfeifle, 1994) erschwert die Auswertung der HCl-Signaturen erheblich. Es genügt in diesem Fall nicht, das Standardprofil von HCl als Ganzes zu skalieren. Um Aussagen über den Zenitsäulengehalt von HCl in der Stratosphäre machen zu können, der eine wichtige Rolle bei chemischen Vorgängen im Zusammenhang mit dem Ozonabbau spielt (siehe Kapitel 5), ist es notwendig, den troposphärischen Anteil von HCl abspalten zu können.

Bei der technischen Vorgabe der spektralen Auflösung des MIPAS-LM kann man keine Höhenverteilung von HCl mit einer befriedigenden vertikalen Auflösung ableiten. Aber das gemessene Spektrum enthält dennoch gewisse, räumlich schlecht aufgelöste Informationen über eben diese Höhenverteilung der Gaskonzentrationen. Begnügt man sich auf die durchaus sinnvolle Unterteilung des Zenitsäulengehaltes von HCl in einen individuell bestimmten troposphärischen bzw. stratosphärischen Anteil, so ist diese Unterscheidung mit den betrachteten Meßspektren möglich.

Dazu wurde eine Methode entwickelt und in den Auswertalgorithmus RAT integriert, der die getrennte Anpassung des troposphärischen und stratosphärischen Anteils von HCl zuläßt. In Abbildung 19 ist ein Fitergebnis für die HCl-Signatur zu sehen, für die diese Methode der Auswertung anwendbar ist. Das Residuum liegt unter 1 %.

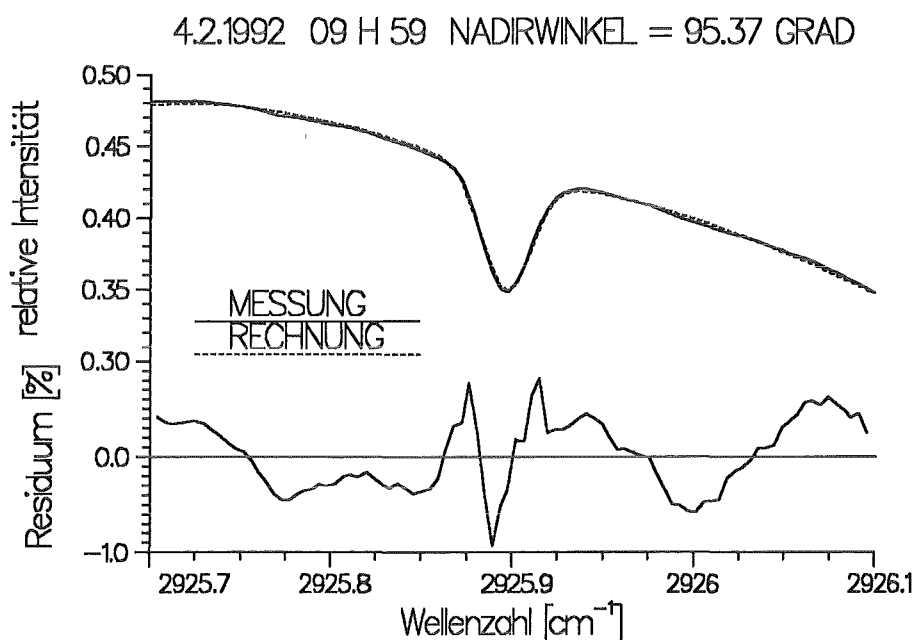


Abbildung 19. Fitergebnis für HCl (troposphärischer und stratosphärischer Anteil getrennt angepaßt)

In Abbildung 20 sind HCl-Profile mit verschiedenem troposphärischen Anteil von HCl bei identischem stratosphärischen Anteil dargestellt. Das Profil mit dem niedrigsten Volu-

menmischungsverhältnis von HCl in der Troposphäre stellt das Profil dar, das im betrachteten Beispiel das beste Filtergebnis lieferte.

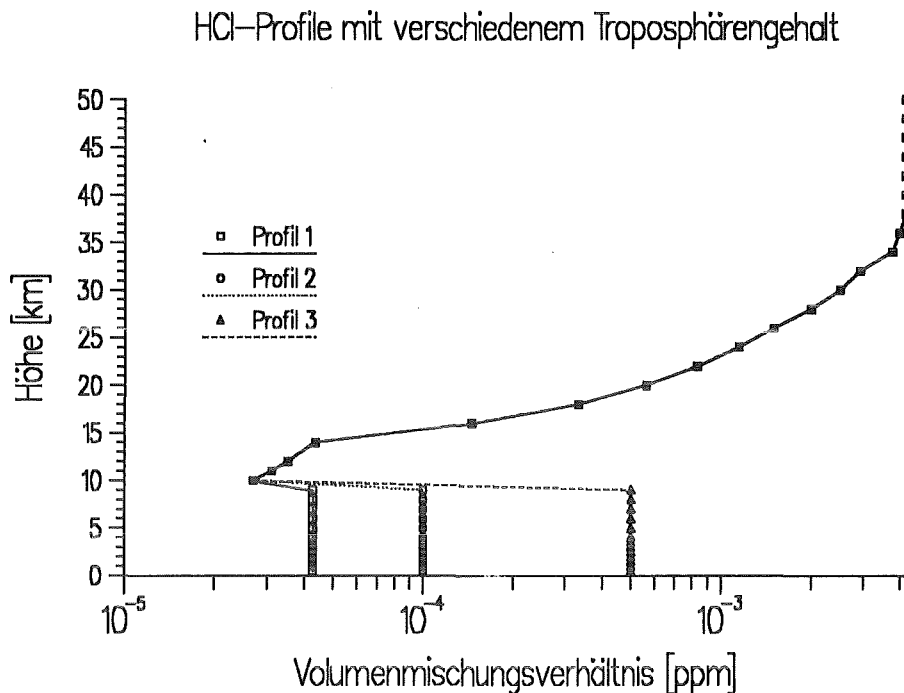


Abbildung 20. HCl-Profile mit verschiedenem Troposphärengehalt

In Abbildung 21 sind gerechnete Spektren mit verschiedenem Troposphärengehalt von HCl bei sonst gleichen Bedingungen dargestellt. Nur das Profil 1, das über die hier beschriebene Methode des Profilit aufwärts angepaßt wurde, beschreibt die gemessene HCl-Signatur exakt. Der Profilit aufwärts wird mit RAT erreicht, indem der stratosphärische und troposphärische Anteil des HCl-Profils als jeweils ein einzelnes Spurengas betrachtet wird und als solche als unabhängige Parameter angepaßt werden können. Die Trennung des HCl-Profils in zwei Zweige geschieht in einer geometrischen Höhe, die abhängig von der spektralen Auflösung des Meßgeräts und damit der Sensitivität des Spektrums in den jeweiligen Höhen ist (Stiller et al., 1995). Die Trennung des Zenitsäuregehaltes in einen troposphärischen und stratosphärischen Anteil erfolgt in Abhängigkeit von der meteorologischen Tropopausenhöhe.

Für diese Methode ist eine hohe Spektrenqualität unbedingt erforderlich, da eine verminderte Spektrenqualität einen großen Einfluß auf die Genauigkeit des troposphärischen Anteils hat. Dieser läßt sich ohnehin, im Gegensatz zum stratosphärischen Anteil, nur sehr schwer mit befriedigender Genauigkeit bestimmen. Die Genauigkeit liegt bei ca. 15 % (Stiller et al., 1995). Die Spektrenqualität war im Winter 1992/93 nicht mehr so gut wie im Winter 1991/92 (siehe Kapitel 2), so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Genauigkeit des troposphärischen Anteils im Winter 1992/93 geringer ist.

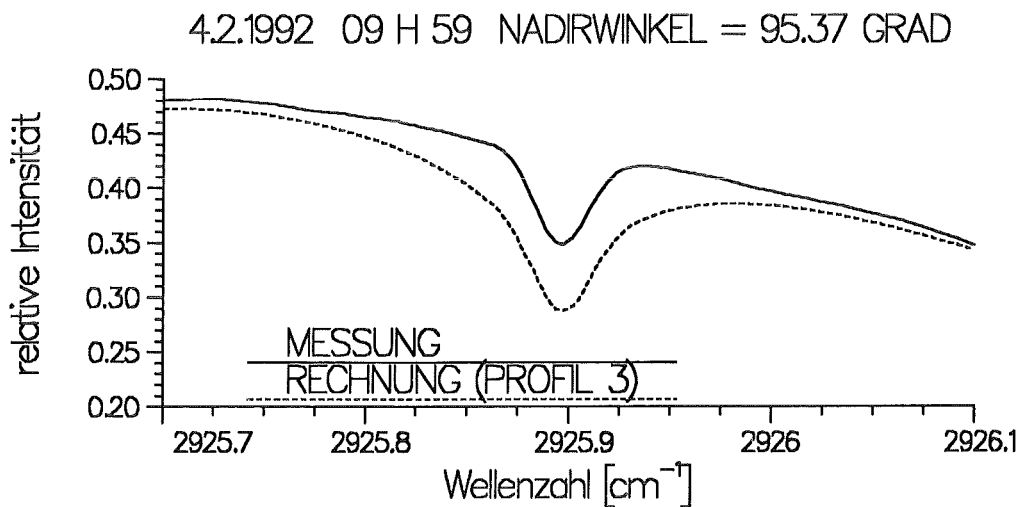
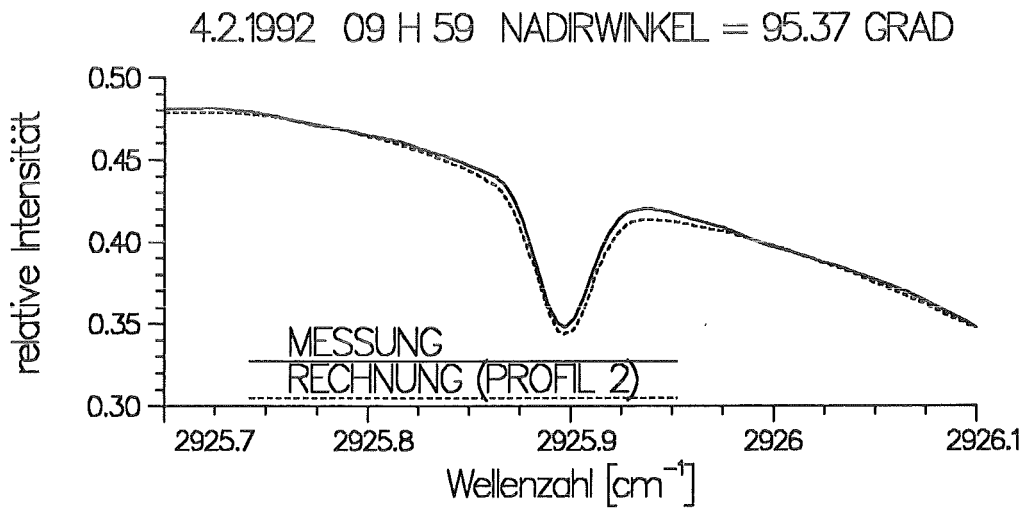
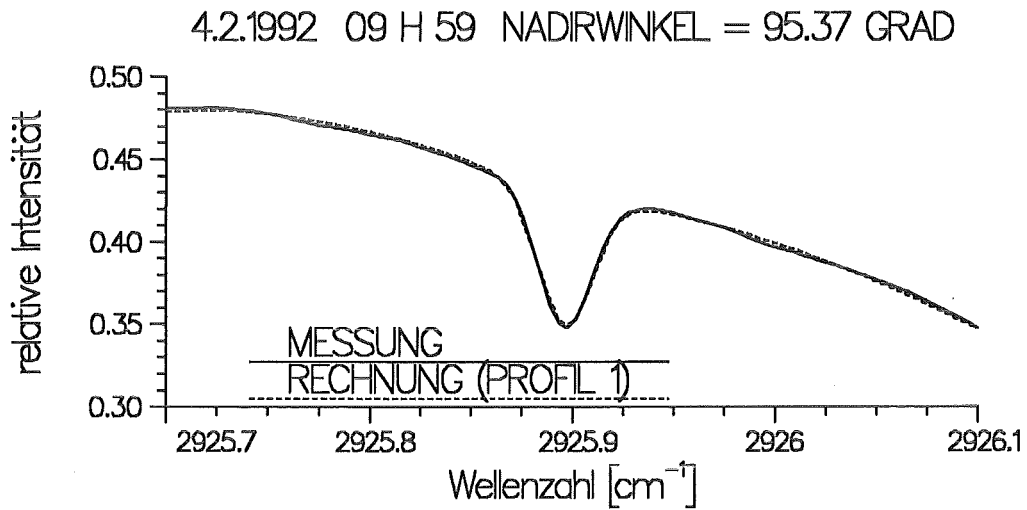


Abbildung 21. Simulierte Spektren gegenüber dem gemessenen bei verschiedenen HCl-Profilen

Über die Höhenverteilung der Volumenmischungsverhältnisse in der Troposphäre ist über diese Methode der Auswertung keine Aussage möglich. Da der ermittelte troposphärische HCl-Zenitsäulengehalt von der angenommenen troposphärischen Verteilung relativ unabhängig ist (Stiller et al., 1995), und auch in-situ-Messungen von Vierkorn-Rudolph et al. (1984) keine typische Höhenstruktur erkennen lassen, ist zur Vereinfachung eine Gleichverteilung im Volumenmischungsverhältnis angenommen.

Die Tropopausenhöhenbestimmung in polaren Breiten

Um den stratosphärischen HCl-Gehalt vom troposphärischen trennen zu können, wird bei der hier beschriebenen Methode die Höhe der Tropopause benötigt, die aus dem aktuellen Atmosphärenmodell für die Temperatur durch den Gradienten $\Delta T < 1.5 \text{ K / km}$ festgelegt wird.

Im Gegensatz zu der vertikalen Temperaturschichtung in mittleren Breiten oder in den Tropen, nimmt über der polaren Tropopause die Temperatur nicht zu bzw. bleibt in einem gewissen Höhenbereich gleich, sondern nimmt stattdessen in der unteren Stratosphäre weiter ab. Deshalb ist die Festlegung der Tropopausenhöhe in polaren Breiten an manchen Tagen nicht ganz eindeutig möglich, wie die in Abbildung 22 gezeigten Atmosphärenmodelle für den 18.1.1992 und den 7.2.1992 belegen.

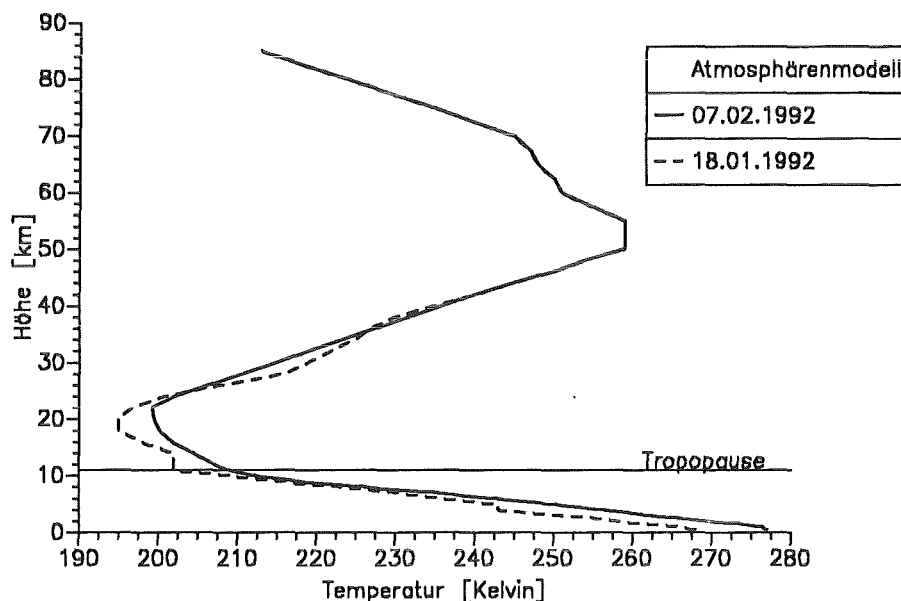


Abbildung 22. Atmosphärenmodelle für den 7.2.1992 und 18.1.1992 und die Tropopausenhöhe

Einen eindeutigen Rückgang des Temperaturgradienten in der Tropopausenhöhe, wie er am 18.1.1992 trotz sehr kalter Temperaturen in der unteren Stratosphäre zu erkennen ist, ist am 7.2.1992 nicht festzustellen. Die Tropopausenhöhe wurde am 7.2.1992 wie am 18.1.1992 auf 11 km festgelegt, weil in dieser Höhe der Temperaturgradient in einem für die Tropopausenhöhe sinnvollen Höhenbereich eine signifikante Abnahme zeigt.

3.3.4 Berücksichtigung gerätebedingter Fehlerquellen

Im theoretischen Fall eines idealen Meßgerätes sind keine gerätebedingten Fehlerquellen zu berücksichtigen. In der Praxis treten jedoch immer wieder Fehler auf, die durch fremde Einflüsse auf das Meßgerät entstehen. Mögliche gerätebedingte Fehlerquellen sind Phasenfehler, Schwingungen, ein auftretender Offset und die Dejustage des Geräts. Phasenfehler können mit dem derzeit vorhandenen Modell noch nicht simuliert und ihre Auswirkung daher nicht untersucht werden. Die Auswirkungen von Schwingungen im Spektrum auf die Auswertergebnisse wurden von Baumann (1994) studiert. Im folgenden werden der Offset und die Dejustage des Meßgeräts näher erörtert.

Offset

Bei den gemessenen Spektren treten häufig negative Intensitäten auf, die physikalisch nicht möglich sind. Meist ist die Größenordnung vernachlässigbar klein; im Einzelfall muß dieser Offset jedoch bei der Auswertung berücksichtigt werden. Diese negativen relativen Intensitäten entstehen durch Nicht-Linearitäten bei den Detektoren, die für die Umsetzung der einfallenden Sonnenstrahlung in gemessene Intensitäten verantwortlich sind. Die Eichung erfolgt aber linear, so daß bei sehr niedrigen Intensitäten fehlerhafte relative Intensitäten bestimmt werden können.

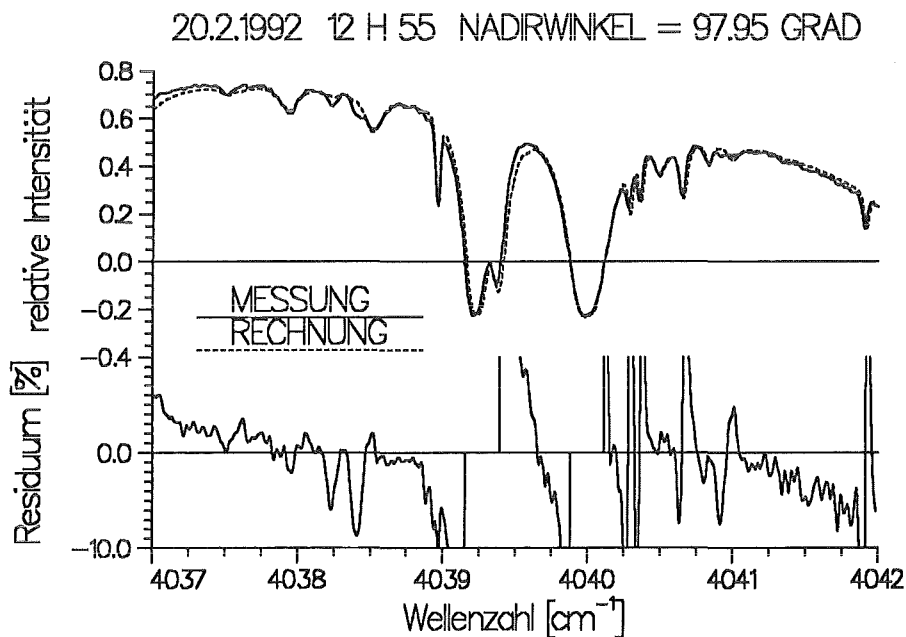


Abbildung 23. Gemessenes Spektrum am 20.02.1992

Diese Verschiebung der Nulllinie in den relativen Intensitäten kann zum Teil sehr ausgeprägt sein, wie das abgebildete Extrembeispiel für den 20.02.1992 zeigt. Hier muß der Offset unbedingt berücksichtigt werden und kann nicht vernachlässigt werden.

Aber auch relativ kleine Größenordnungen des Offsets können bei sehr schwierig auszuwertenden Spurengasen wie gerade HF bereits Fehler zur Folge haben, die nicht mehr zu vernachlässigen sind. Für das Beispiel in Kapitel 3.3.2 wird dieser Effekt im folgenden eingehend behandelt. Dazu ist zunächst in Abbildung 24 die Anpassung im Spektralbereich von HF zu sehen, wenn der Offset nicht berücksichtigt wurde.

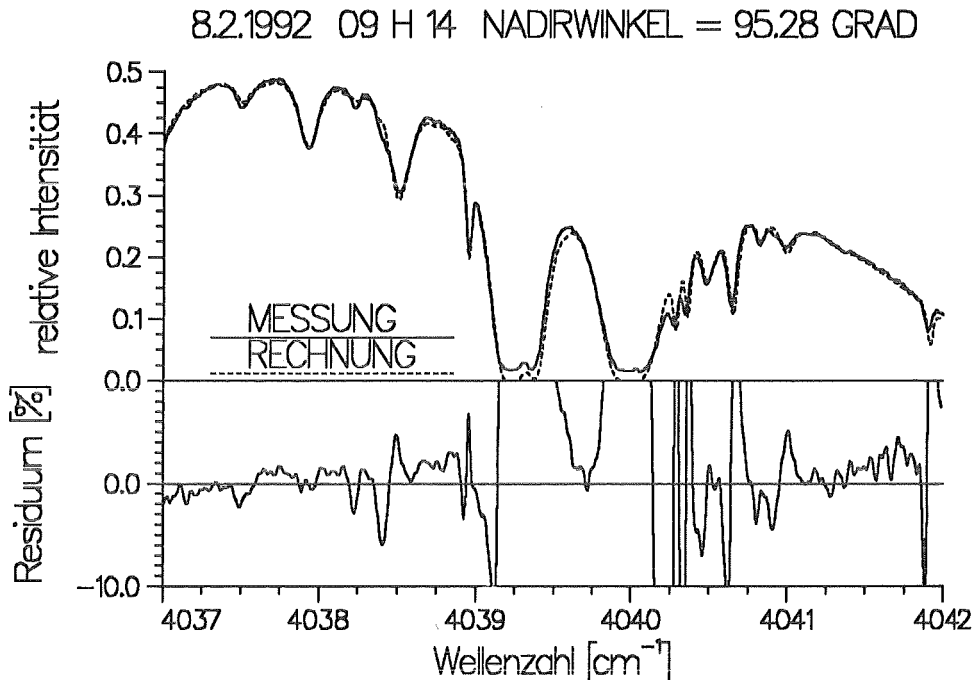


Abbildung 24. Fitergebnis ohne Berücksichtigung des Offsets im Spektralbereich von HF

Verfolgt man die Auswertung konsequent ohne Berücksichtigung des Offsets weiter und führt eine Anpassung in einem engeren Spektralbereich durch, so erhält man als Ergebnis für die HF-Signatur die Abbildung 25. Die HF-Signatur wird durch das gewonnene Ergebnisprofil nicht exakt wiedergegeben.

Im Säulengehalt resultiert eine Abweichung von + 2.7 % nur durch Vernachlässigung des verhältnismäßig geringen Offsets. Der bestimmte Zenitsäulengehalt erhöht sich vom Referenzwert $1.205 \cdot 10^{15}$ auf $1.237 \cdot 10^{15}$ Moleküle pro cm^2 . Generell würde man in diesem Fall einen verminderten HF-Säulengehalt als Ergebnis erwarten, da der Skalierungsfaktor für das gerechnete Spektrum im gesamten Spektralbereich wegen der Verschiebung der Nulllinie zu positiveren relativen Intensitäten hin größer wird bei identischer gemessener HF-Signatur. Die Abweichung ist jedoch positiv, da im gerechneten Spektrum der HF-Gehalt überschätzt wird, wie man am positiven Residuum im Bereich der HF-Signatur erkennt.

Im Extrembeispiel für den 20.2.1992 würde man analog einen deutlich erhöhten HF-Säulengehalt gegenüber einer Auswertung mit Berücksichtigung des Offsets erwarten, da der Skalierungsfaktor bei einer Berechnung ohne Anpassung des Offsets deutlich niedriger ausfallen würde bei gleicher Intensität der HF-Signatur.

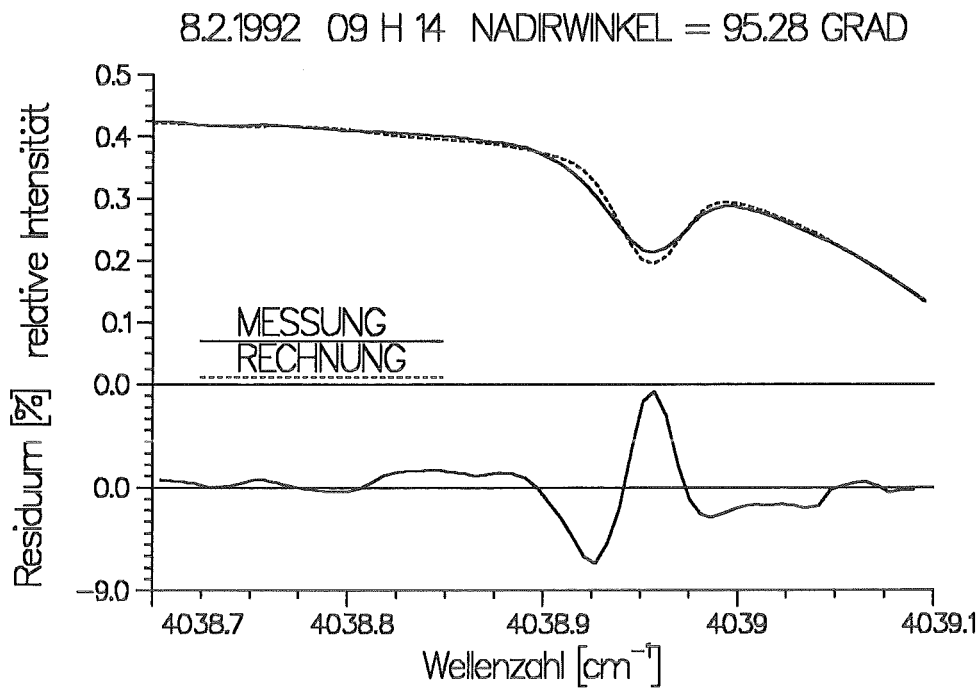


Abbildung 25. Fitergebnis ohne Berücksichtigung des Offsets für die HF-Signatur

Der Auswertalgorithmus RAT wurde dahingehend modifiziert, daß der vorhandene Offset in den gemessenen Spektren als freie Variable behandelt werden kann. Eine Sichtung des gemessenen Spektrums gibt Aufschluß darüber, ob bei diesem Spektrum bzw. in diesem Spektralbereich der Offset vernachlässigt werden kann oder nicht. Wenn nicht, muß er wie ein Spurengas bei der Auswertung bestimmt und berücksichtigt werden.

Dejustage des Meßgerätes

Idealerweise besitzt ein Meßgerät eine spektrale Auflösung, die nur durch die Länge der optischen Wegdifferenz des Interferometers vorgegeben ist. In der Praxis ist das Gerät jedoch mehr oder weniger gut justiert, weicht also in seinem spektralen Verhalten von diesem Idealzustand mehr oder weniger stark ab.

Normalerweise ist diese Abweichung vom Idealzustand gering und wird hier in erster Näherung über eine Anpassung der spektralen Auflösung berücksichtigt. In einer neueren Version des Auswertalgorithmus RAT ist eine Berücksichtigung der Dejustage über eine physikalisch sinnvollere Näherung möglich. Um das Auswertverfahren konsistent zu halten, wurde bei der Auswertung, deren Ergebnisse in dieser Dissertation vorgestellt werden, von dieser Möglichkeit noch keinen Gebrauch gemacht.

Bei der Anpassung der spektralen Auflösung wurden im EASOE-Winter 1991/92 und den folgenden Messungen bei sehr guter Justage des Geräts Abweichungen von wenigen Prozent beobachtet. In einzelnen Extremfällen wurde eine Variation der spektralen Auflösung von bis zu 15 % festgestellt, was auf eine leichte Dejustierung des Geräts

schließen läßt. Die herkömmliche Methode kann daher als gute Näherung akzeptiert werden.

3.3.5 Schema der allgemeinen Auswertestrategie

Aus den beschriebenen Vorüberlegungen zur Auswertemethodik folgt ein Schema der allgemeinen Auswertestrategie, wie es in Abbildung 26 zu sehen ist. Als Eingabeparameter in das individuell für jeden Meßtag erstellte Atmosphärenmodell wurden geeignete Standardprofile für polare Breiten und alle verfügbaren Temperatur-, Druck-, Wasserdampf- und Ozonprofile verwendet.

Im EASOE-Winter 1991/92 standen dafür verschiedene Datensätze zur Verfügung. An einzelnen Tagen gibt es Ozonsondenmessungen für Kiruna, die mit erster Priorität verwendet wurden. Häufiger sind Radiosondendaten, und die ECMWF-12 Daten für Druck-, Temperatur- und Wasserdampfprofil stehen für jeden Tag bis ca. 30 km Höhe (10 hPa) für die ganze Nordhemisphäre zur Verfügung. Diese wurden zur Erstellung des Atmosphärenmodells herangezogen, wenn keine Ozonsondendaten zur Verfügung standen, um größere Fehler im Temperaturprofil zu vermeiden. Insgesamt wurde mit 46 Höhenstufen gerechnet, woraus 45 Schichten des Atmosphärenmodells zwischen den einzelnen Höhenstufen resultieren.

Um ein möglichst realistisches Startprofil für Ozon zu erhalten, wurde das Ozonprofil aus Ozonsondenaufstiegen in Sodankylä (67.4° N, 26.6° O) erstellt, wenn kein Ozonprofil für Kiruna erhältlich war. Wenn überhaupt keine Information über das Ozonprofil vorhanden war, wurde ein Ozonprofil von einem Tag mit ähnlichen meteorologischen Bedingungen als Schätzprofil verwendet.

Im Winter 1992/93 lagen nur ECMWF-Daten und Ozonsondenmessungen in Sodankylä vor. Deswegen gestaltete sich in diesem Winter die Annahme eines realistischen Ozonprofils besonders schwierig. Die sonstigen Atmosphärendaten waren dagegen über die ECMWF-Daten mit relativ großer Genauigkeit zugänglich. Für die Auswertung der Sommermessungen standen nur Radiosondendaten von Luleå (65.6° N, 22.3° O) zur Verfügung. Oberhalb von ca. 10 km Höhe wurden daher die Temperatur- und Druckdaten mit Werten aus der Standardatmosphäre für den polaren Sommer ergänzt. Da bei der polaren Stratosphäre im Sommer nicht mit allzu großen Abweichungen von den Standardprofilen zu erwarten ist, ist nicht mit einem dramatischen Anwachsen der Fehlerquellen zu rechnen.

Eine wichtige Eingabegröße bei der Auswertung der gemessenen Spektren bildet der Nadirwinkel. Dazu wurde der Nadirwinkel für den Anfangszeitpunkt der Datenaufnahme eines betrachteten Spektrums berechnet unter Berücksichtigung der atmosphärischen

¹² European Centre for Medium-range Weather Forecasts

Brechung. Entsprechend wurde auch der Nadirwinkel am Ende der Atmosphärenmessung eines Spektrums bestimmt. Der individuelle Nadirwinkel für jedes Spektrum wird dann über eine massengewichtete Mittelung zwischen diesen beiden Winkeln bestimmt, in die die Massenverteilung der verschiedenen Spurengase mit der Höhe berücksichtigt wird.

In den ausgewerteten Spektralintervallen wurden bei den Störgasen im allgemeinen die Ergebnisse für dieses Spurengas aus anderen Spektralbereichen verwendet. Stellen die Störgase in einem Intervall einen wichtigen Absorber dar, kann es durch Unterschiede in der Genauigkeit der verwendeten Liniendaten und durch unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten der Linien bei fehlerhaftem Temperaturprofil zu Abweichungen im erwarteten Absorptionsbeitrag der einzelnen Störgase führen. Daher wurden die Gehalte dieser Spurengase in den einzelnen Spektralintervallen mit angepaßt, wie z. B. CH₄ im Auswertintervall von HCl (2925.5 - 2927 cm⁻¹).

Zum Teil sind im unteren Bereich des Schemas mehrere Durchgänge erforderlich, um eine zufriedenstellende Anpassung des berechneten an das gemessene Spektrum zu erreichen. Bei schwierig auszuwertenden Spurengasen muß eventuell in einem späteren Durchgang der ausgewertete Spektralbereich verkleinert werden (HCl, HF). Abhängig vom jeweils gemessenen Spektrum können sich auch Abweichungen in diesem allgemeinen Schema bezüglich des ausgewerteten Spektralbereichs etc. für ein bestimmtes Spurengas (siehe Kapitel 3.2) ergeben.

Der Zenitsäulengehalt wird durch Summation der Gasmassen, die jeweils für jede der 45 Schichten berechnet wird, bestimmt. Diese Summe wird für den Nadirwinkel 180° berechnet, um Ergebnisse unabhängig vom aktuellen Beobachtungswinkel zu erhalten.

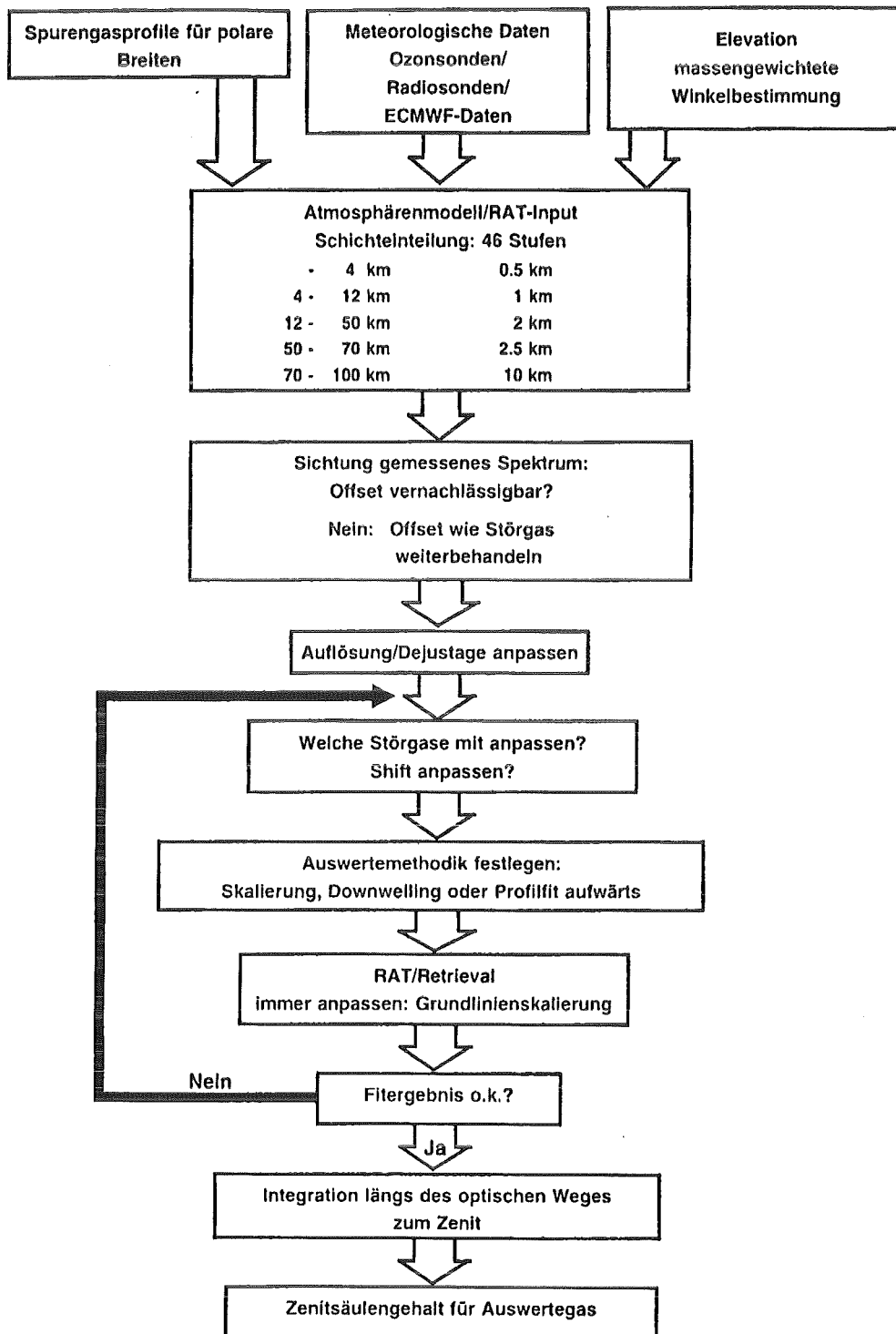
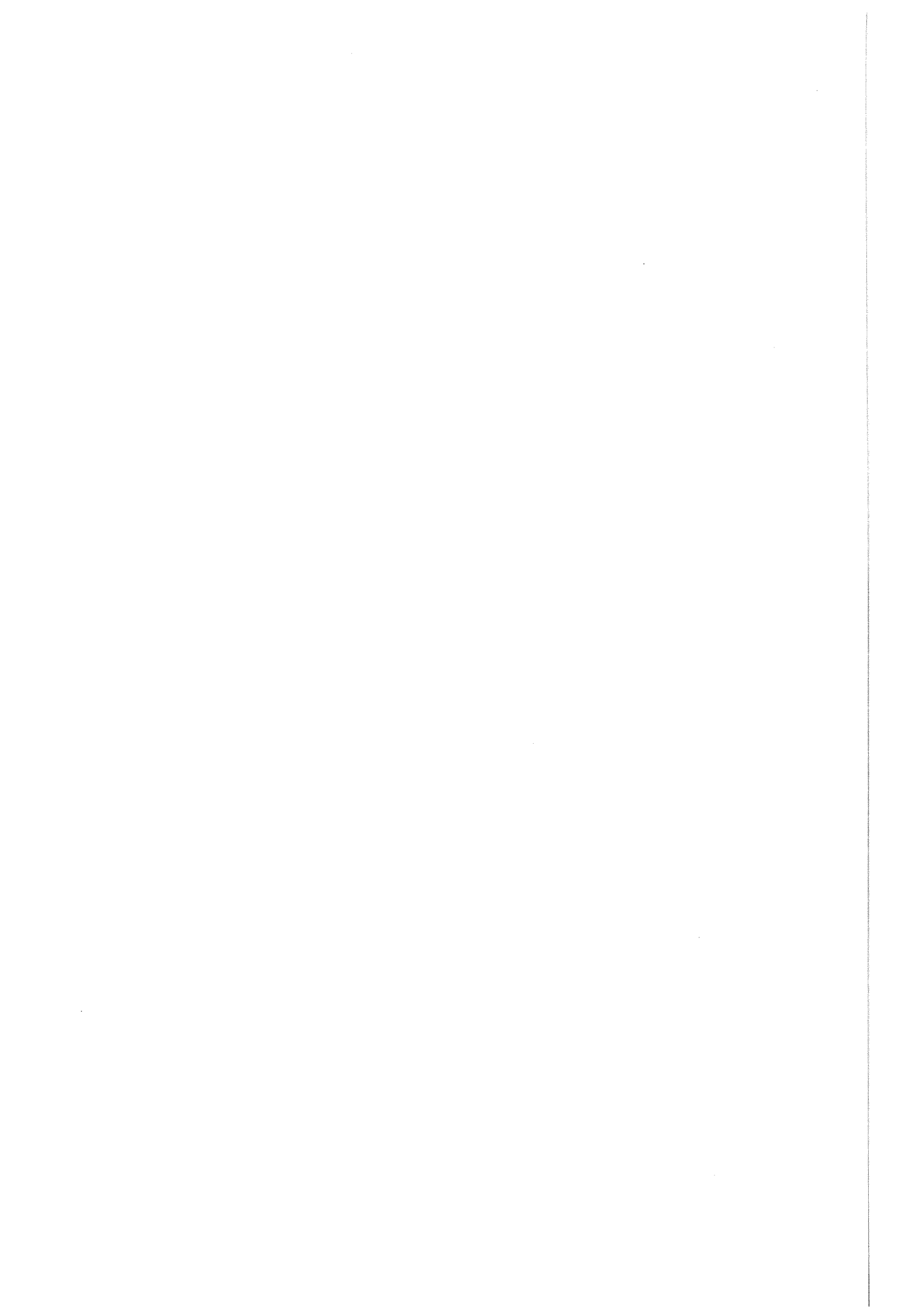


Abbildung 26. Schema der allgemeinen Auswertestrategie



4. Ergebnisse der Auswertung

4.1 Übersicht über die ausgewerteten Tage und Spektren

Eine wichtige Vorarbeit vor Beginn der systematischen Auswertung der mit dem MIPAS-LM durchgeführten Messungen bilden die Sichtung und Auswahl derjenigen Spektren, die gewisse notwendige Anforderungen an die Qualität hinsichtlich des spektralen Rauschens etc. erfüllen (siehe Kapitel 2). Da zum Teil für einen Meßtag sehr viele Messungen mit unterschiedlicher Qualität durchgeführt wurden, wurden im allgemeinen die besten Spektren für jeden Meßtag ausgesucht.

Die gemessenen Spektren zeigen aber auch eine sehr hohe Variabilität in der Qualität von Tag zu Tag. Bei niedrigen Winkeln ist das Rauschen tendenziell höher, da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis prinzipiell schlechter wird. Dadurch variiert auch der Fehlerbalken bei den ausgewerteten Spurengasen von Tag zu Tag und Spektrum zu Spektrum zum Teil ganz erheblich.

In den folgenden Tabellen sind die jeweils ausgewerteten Spektren mit Datum, Anzahl der Messungen in den jeweiligen Spektralbereichen sowie dem Nadirwinkel aufgeführt. Der Meßzeitraum erstreckt sich über den gesamten polaren Winter 1991/92 mit einer Pause von Ende November bis Mitte Januar, bedingt durch die fehlende direkte Sonnenstrahlung. Außerdem fanden Messungen von Mitte Juni bis Ende Juli 1992 im polaren Sommer und dem darauffolgenden Spätwinter 1992/93 mit einer Meßperiode von Ende Januar bis Ende März 1993 statt.

Da für die Messungen direktes Sonnenlicht erforderlich ist, gibt es nur für Tage mit geeigneten meteorologischen Bedingungen Atmosphärenmessungen, also für wolkenlose Tage oder Tage mit geringer Bewölkung. An Tagen mit geringer Bewölkung kommt als begrenzender Faktor hinzu, daß das Spektrum bei wolkenlosem Hintergrund um die Sonne aufgenommen worden sein muß, um eine Modifikation der gemessenen Intensitäten durch den Einfluß von Wolken zu vermeiden, die eine Auswertung nahezu unmöglich macht. Darin liegt die relativ geringe Anzahl der auswertbaren Messungen begründet. Während im Winter 1993 sehr wenige Spektren pro Meßtag zur Verfügung standen, waren es im Winter 1991/92 deutlich mehr mit bis zu 7 Spektren für einen Tag und Spektralbereich.

Typische Nadirwinkel liegen im Polarwinter in Kiruna bei ca. 91 - ca. 105° mit sehr niedrigen Winkeln um den Zeitraum der beginnenden und endenden Polarnacht und ansteigenden Winkeln von Januar bis März. Der Nadirwinkel bewegt sich definitionsgemäß zwischen 90° bei Blick gegen den Horizont und 180° bei vertikaler Blickrichtung (siehe Kapitel 2).

Datum	Anzahl der ausgewerteten Spektren			Nadirwinkel
	InSb		MCT	
	2450 - 3000	4000 - 4100	750 - 1250	
	cm ⁻¹			
11.11.1991	2	2	2	91.95° und 93.17°
19.11.1991	2	1	1	90.63° und 92.73°
20.11.1991	2	2	2	92.29° und 92.67°
17.01.1992	1	1	1	91.44°
18.01.1992	2	2	1	91.22° und 91.73°
19.01.1992	5	5	7	91.37° bis 91.97°
24.01.1992	5	6	5	92.07° bis 92.93°
26.01.1992	1	1	1	93.31° und 93.45°
28.01.1992	5	6	3	92.57° bis 93.85°
31.01.1992	2	1	1	91.43° und 93.09°
02.02.1992	3	1	1	92.31° bis 94.45°
04.02.1992	6	6	5	93.67° bis 95.77°
07.02.1992	3	3	-	92.27° bis 93.25°
08.02.1992	4	4	1	94.57° bis 95.28°
10.02.1992	4	4	3	96.70° bis 97.66°
12.02.1992	2	2	2	98.17° und 98.30°
15.02.1992	2	2	2	98.75° und 99.16°
17.02.1992	2	2	2	96.44° und 97.52°
20.02.1992	2	2	1	97.95° und 98.45°
23.02.1992	1	1	3	99.43° bis 102.09°
24.02.1992	2	2	1	102.25° und 102.50°
25.02.1992	1	1	1	102.64°

27.02.1992	1	1	1	96.52° und 98.02°
02.03.1992	2	2	1	103.95° und 104.98°
05.03.1992	2	2	-	95.75°
07.03.1992	1	1	2	106.81° und 107.05°
08.03.1992	2	2	3	104.12° bis 107.47°
09.03.1992	2	2	2	106.25° und 107.83°
10.03.1992	1	1	-	104.96°
11.03.1992	2	2	1	95.67° und 98.35°
12.03.1992	3	2	2	102.28° bis 108.44°
14.03.1992	1	1	-	98.60°

Tabelle 2. Die ausgewerteten Spektren im Winter 1991/92

Datum	Anzahl der ausgewerteten Spektren			Nadirwinkel
	InSb		MCT	
	2450 - 3000	4000 - 4100	750 - 1250	
	cm ⁻¹			
26.06.1992	1	1	-	125.58°
28.06.1992	1	1	1	91.45° und 92.73°
29.06.1992	2	2	2	99.24° und 101.13°
01.07.1992	1	1	1	118.80°
04.07.1992	1	1	1	130.38°
05.07.1992	1	1	-	105.39°
09.07.1992	2	2	1	108.01° und 116.95°
12.07.1992	1	1	1	93.85° und 98.06°
14.07.1992	1	1	1	104.56° und 107.23°
18.07.1992	2	1	-	99.49° und 105.47°

Tabelle 3. Die ausgewerteten Spektren im Sommer 1992

Datum	Anzahl der ausgewerteten Spektren			Nadirwinkel
	InSb		MCT	
	2450 - 3000	4000 - 4100	750 - 1250	
	cm ⁻¹			
25.01.1993	1	1	-	93.22°
28.01.1993	1	1	1	91.30°
31.01.1993	2	2	2	93.17° und 94.91°
02.02.1993	1	1	1	95.15°
03.02.1993	2	2	2	94.78° und 95.24°
05.02.1993	1	1	-	95.57°
06.02.1993	1	1	1	96.02°
10.02.1993	2	2	1	95.24° und 96.27°
11.02.1993	1	1	1	94.84° und 98.00°
13.02.1993	1	1	1	98.61°
18.02.1993	2	1	-	98.73° und 100.61°
22.02.1993	2	2	-	101.68° und 102.02°
24.02.1993	2	2	-	99.23° und 102.76°
10.03.1993	2	1	1	96.81° bis 107.34°
11.03.1993	3	3	-	97.28° bis 101.75°
16.03.1993	2	2	2	108.71° und 110.35°
20.03.1993	1	1	1	107.56°
22.03.1993	3	3	2	102.41° bis 110.95°
24.03.1993	2	2	1	108.76° und 112.14°

Tabelle 4. Die ausgewerteten Spektren 1993

4.2 Fehlerrechnung

Bei der Analyse der Genauigkeit der ermittelten Zenitsäulengehalte wurde der Beitrag verschiedener Fehlerquellen getrennt untersucht. Der Gesamtfehler wurde über quadratische Addition der als unkorreliert angenommenen Varianzen der Einzelfehler ermittelt. Folgende Fehlerquellen wurden berücksichtigt:

- Temperatur: Die Temperatur geht als wichtiger Parameter in die Berechnung der Absorptionskoeffizienten ein, die wiederum die Berechnung der atmosphärischen Transmission beeinflussen. Die Standardabweichung wird für die Temperatur mit $\sigma = 2 \text{ K}$ unterhalb von 2 km abgeschätzt. Für Höhen ab 2 km wird analog für $\sigma = 1.5 \text{ K}$ angenommen. Da der Einfluß auf die Bestimmung des Zenitsäulengehaltes in Höhen ab ca. 30 km vernachlässigbar klein wird, ist die als größer anzunehmende Standardabweichung der Temperatur in größeren Höhen hier nicht berücksichtigt.
- Nadirwinkel: Eine Abweichung im Beobachtungswinkel verändert insbesondere bei kleinen Nadirwinkeln die Massenverteilung der einzelnen Spurengase entlang des optischen Weges und beeinflusst daher das ermittelte Ergebnisprofil für das Auswertegases. Der mittlere Fehler des Nadirwinkels wird mit $\sigma = 0.1^\circ$ abgeschätzt.
- Spektrale Auflösung: Die reale spektrale Auflösung ist im allgemeinen aufgrund von Dejustierungseffekten schlechter als die ideale. Deshalb wurde sie direkt aus dem Spektrum ermittelt. Die Unsicherheit wird als $\sigma = 0.30 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ angenommen.
- Offset: Die fehlerbehaftete Annahme eines additiven spektralen Offsets bewirkt, daß Kontinuumsbeiträge im Spektrum durch eine entsprechend veränderte Gasabsorption kompensiert wird. Für den Offset wurde ein mittlerer Fehler von $\sigma = 5.0 \cdot 10^{-3}$ angenommen.
- Spurengasprofile: Die Standardabweichung für die Volumenmischungsverhältnisprofile der angepaßten Störgase im Auswertintervall wird mit $\sigma = 5 \%$ abgeschätzt. Bei dem Auswertegas N_2O , das über das Simulieren des Absinkens in der Atmosphäre ausgewertet wird, wird die Standardabweichung des troposphärischen Volumenmischungsverhältnisses mit $\sigma = 3 \%$ abgeschätzt. Dieser Wert erscheint in erster Näherung als realistisch, wenn man in-situ-Messungen mit dem verwendeten Standardprofil vergleicht (Bauer et al., 1994; Kondo et al., 1994).

Bei den Spurengasen, die über Skalierung der Volumenmischungsverhältnisse des gesamten Höhenprofils angepaßt werden, wird der Einfluß der atmosphärischen Absinkbewegungen über die Variation des Höhenprofils mit einem Absinkfaktor DOS (siehe Kapitel 3.3.2) mit der Standardabweichung $\sigma = 0.200$ abgeschätzt.

- Der Einfluß des spektralen Rauschens wird über die Simulation verrauschter Spektren ermittelt. Diese werden mit Hilfe eines Zufallgenerators (Press et al., 1986) und

der Box-Muller-Transformation (Box und Muller, 1958) simuliert, die an jeder spektralen Stützstelle entsprechende Zufallszahlen generieren, die zu den a-priori-Daten addiert werden. Um Verzerrungen des Ergebnisses durch die zufällige Wahl des unterlegten Rauschspektrums bei ansonsten gleicher Größenordnung des spektralen Rauschens zu vermeiden, wurden für jeden Fall eine bestimmte Anzahl veräuschter Spektren mit verschiedenem Rauschspektrum generiert. Diese Anzahl wurde als genügend große Stichprobenanzahl bei der Fehlerrechnung durch die geringe Abweichung der Mittelwerte vom Referenzwert bestätigt.

Die übrigen Berechnungen zur Untersuchung des Einflusses der Einzelfehler wurden für das theoretische unveräuschte Spektrum durchgeführt. Die detaillierten Ergebnisse für die statistischen Fehler sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die statistischen Fehler, die durch ein fehlerhaft angenommenes Temperaturprofil entstehen, waren bei allen hier betrachteten Spurengasen unter den gemachten Annahmen vernachlässigbar klein (< 0.2 %) und sind deshalb in Tabelle 5 nicht aufgeführt.

Das Spurengas Methan (CH_4) wurde hier repräsentativ für alle troposphärischen Spurengase eingehend untersucht. Als troposphärische Spurengase werden solche Gase bezeichnet, deren Hauptanteil an der Gesamtmasse in der Troposphäre zu finden ist. Das Maximum im Volumenmischungsverhältnis liegt ebenfalls in der Troposphäre, da sich die Quellen dieser Gase am Erdboden oder in den untersten Atmosphärenschichten befinden (siehe Kapitel 4.3). Zusätzlich wurden die Fehler der Spurengase ermittelt, die für die nachfolgende Interpretation von großer Bedeutung sind, wie N_2O , CFC-12, H_2CO und C_2H_6 .

Die statistischen Fehler wichtiger anderer Spurengase ermittelte M. Baumann (1994) in seiner Diplomarbeit. So stellte er fest, daß der statistische Fehler bei HNO_3 hauptsächlich durch Schwingungen im gemessenen Spektrum verursacht werden, da sich das Ergebnis ansonsten recht unempfindlich gegenüber spektralem Rauschen oder auch einem anderem Startprofil für HNO_3 zeigte. In seiner Arbeit ist auch eine detaillierte Fehleruntersuchung für ClONO_2 , HF und HCl zu finden, so daß auf eine genauere Untersuchung der Fehlerquellen bei diesen Spurengasen hier verzichtet wurde.

Zu beachten ist in diesem Zusammenhang, daß die betrachteten Fehlerquellen nur die Genauigkeit von Tag zu Tag beeinflussen und systematische Fehler, wie z.B. Ungenauigkeiten in den Liniendaten, hier nicht berücksichtigt sind; diese haben eine Auswirkung auf die absolute Genauigkeit der ermittelten Zenitsäulengehalte.

Bei den hier betrachteten Spurengasen liegt das Minimum des ermittelten gesamten statistischen Fehlers im allgemeinen bei Nadirwinkeln zwischen 95° und 100° . Eine Ausnahme bildet in diesem Zusammenhang das Formaldehyd (H_2CO), das eine schwache Signatur besitzt (siehe Kapitel 3.2). Hier ist eine kontinuierliche Zunahme des statistischen Gesamtfehlers zu größeren Nadirwinkeln hin zu sehen.

Spurengas	Referenz-Zenitsäulengehalt in Moleküle pro cm ²	Nadirwinkel	Fehlerquelle						
			Beobachtungswinkel	Auflösung	Offset	Form des Spurengasprofils		spektrales Rauschen	Gesamtfehler
						Auswertegas	Störgase		
O ₃	8.821 · 10 ¹⁸	91°	1.9 %	0.6 %	2.0 %	5.0 %	-	1.2 %	5.9 %
		95°	1.0 %	1.0 %	1.4 %	1.4 %	-	1.5 %	2.9 %
		100°	0.8 %	1.4 %	1.2 %	3.6 %	-	1.9 %	4.5 %
		105°	0.6 %	1.6 %	1.0 %	4.4 %	-	2.2 %	5.3 %
N ₂ O	5.695 · 10 ¹⁸	91°	2.2 %	0.0 %	0.9 %	0.2 %	0.6 %	1.2 %	2.7 %
		95°	0.5 %	0.6 %	0.3 %	1.3 %	0.4 %	1.5 %	2.2 %
		100°	0.4 %	0.6 %	0.2 %	1.5 %	0.4 %	1.1 %	2.0 %
		105°	0.2 %	0.6 %	0.2 %	1.6 %	0.4 %	1.2 %	2.1 %
CH ₄	3.714 · 10 ¹⁹	91°	2.9 %	0.6 %	1.8 %	0.9 %	0.5 %	0.4 %	3.6 %
		95°	1.5 %	0.3 %	1.2 %	1.5 %	0.2 %	0.3 %	2.5 %
		100°	0.8 %	0.2 %	1.0 %	1.6 %	0.1 %	0.4 %	2.1 %
		105°	0.5 %	0.3 %	0.9 %	1.9 %	0.1 %	0.1 %	2.2 %
CFC-12	8.934 · 10 ¹⁵	91°	0.5 %	1.0 %	2.4 %	5.0 %	0.9 %	2.4 %	6.2 %
		95°	1.1 %	0.5 %	0.9 %	0.7 %	0.4 %	2.0 %	2.6 %
		100°	0.6 %	0.5 %	0.5 %	0.5 %	0.4 %	2.0 %	2.3 %
		105°	0.4 %	0.5 %	0.4 %	0.8 %	0.4 %	2.3 %	2.6 %

Tabelle 5. Die Ergebnisse der Fehlerrechnung für die statistischen Fehler (Fortsetzung)

Spurengas	Referenz-Zenitsäulengehalt in Moleküle pro cm ²	Nadirwinkel	Fehlerquelle						
			Beobachtungswinkel	Auflösung	Offset	Form des Spurengasprofils		spektrales Rauschen	Gesamtfehler
						Auswertegas	Störgase		
H ₂ CO	7.379 · 10 ¹⁵	91°	2.0 %	1.0 %	1.9 %	0.8 %	1.0 %	1.9 %	3.7 %
		95°	1.2 %	2.4 %	1.5 %	1.8 %	3.0 %	4.0 %	6.1 %
		100°	0.7 %	4.4 %	1.2 %	1.7 %	5.8 %	6.6 %	10.1 %
		105°	0.5 %	5.8 %	1.1 %	1.6 %	7.7 %	9.2 %	13.5 %
C ₂ H ₆	2.916 · 10 ¹⁶	91°	3.5 %	0.0 %	2.8 %	3.9 %	11.6 %	3.5 %	13.5 %
		95°	1.7 %	0.3 %	1.6 %	1.9 %	4.0 %	0.8 %	5.1 %
		100°	0.9 %	0.5 %	1.1 %	3.8 %	1.7 %	0.8 %	4.5 %
		105°	0.5 %	0.7 %	1.0 %	4.4 %	0.4 %	0.8 %	4.7 %

Dies ist hauptsächlich auf die starke Zunahme des Fehlers, der durch das spektrale Rauschen verursacht wird, und des Einflusses des Fehlers, der durch falsch angenommene Spurengasprofile der Störgase entsteht, zurückzuführen.

Im Gegensatz dazu nimmt der statistische Fehler von C_2H_6 zu niedrigen Nadirwinkeln hin stark zu und ist bei hohen Nadirwinkeln geringer. Dieser Effekt entsteht durch die extreme Zunahme des Fehlers, der durch fehlerhaft angenommene Spurengasprofile der Störgase H_2O und CH_4 verursacht wird, da bei niedrigen Nadirwinkeln der Anteil der H_2O - und CH_4 -Absorption an der Gesamtabsorption in dem betrachteten Intervall sehr stark ansteigt.

Baumann (1994) untersuchte auch den Einfluß von Schwingungen im Spektrum auf den ermittelten Zenitsäulengehalt. Am Beispiel CFC-12 ermittelte er in einem Spektralbereich, in dem analog zu dem in dieser Arbeit betrachteten Spektralbereich von CFC-11 eine Kontinuumsabsorption ohne ausgeprägte Signatur beobachtet wird, Werte zwischen 6 % und 36 %. Diese Werte können analog auch für CFC-11 angenommen werden. Auf die Arbeit von Baumann (1994) geht auch die Abschätzung des systematischen Fehlers zurück, der Auswirkungen auf die absolute Genauigkeit der ermittelten Zenitsäulengehalte hat. Dieser Fehler kann durch fehlerbehaftete Liniendaten entstehen. Speziell sind es die angenommenen Linienintensitäten, die direkte Auswirkung auf die Massenbestimmung des jeweiligen Spurengases haben. Die Abschätzung auf den ermittelten Zenitsäulengehalt folgt dabei der Methode, wie sie in der Arbeit von G. Wetzel et al. (1995) beschrieben ist. Die Abschätzung für die Genauigkeiten der Linienintensitäten wurden der HITRAN-Datenbank entnommen (siehe Kapitel 3.2).

In Tabelle 6 sind alle ermittelten statistischen und systematischen Fehler dieser Arbeit und der Arbeit von Baumann (1994) zusammengefaßt.

Fehler	HCl	ClONO ₂	HF	HNO ₃	O ₃	N ₂ O
	%					
statistisch	strat.: 6 trop.: 15	5 - 14	4	4	3 - 6	2 - 3
systematisch	gesamt: 1 - 2	11 - 13	2 - 5	5 - 13	5 - 9	2 - 5

Fehler	CFC-12	CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂ CO
	%			
statistisch	2 - 6	2 - 4	5 - 13	4 - 13
systematisch	10 - 25	2 - 9	10	2 - 5

Tabelle 6. Statistische und systematische Fehler der ermittelten Zenitsäulengehalte

4.3 Die ermittelten Zenitsäulengehalte

Die ermittelten Zenitsäulengehalte werden in zwei Gruppen zusammengefaßt, der Gruppe der stratosphärischen und der Gruppe der troposphärischen Spurengase. Als troposphärische Spurengase werden solche Gase bezeichnet, deren Hauptanteil an der Gesamtmasse in der Troposphäre zu finden ist. Das Maximum im Volumenmischungsverhältnis liegt ebenfalls in der Troposphäre, da sich die Quellen dieser Gase am Erdboden oder in den untersten Atmosphärenschichten befinden. Der stratosphärische Anteil dieser Spezies ist im allg. vernachlässigbar klein. Die verwendeten Standardprofile bei der Auswertung einiger Vertreter dieser Gruppe zeigt Abbildung 27.

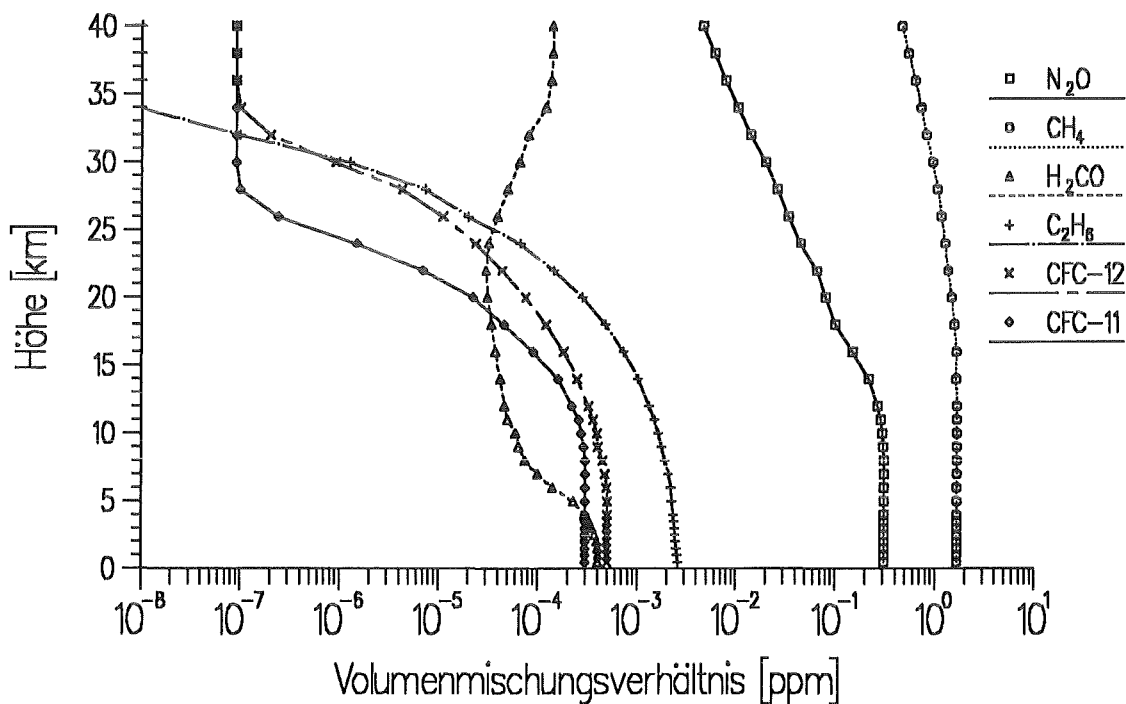


Abbildung 27. Die verwendeten Standardprofile einiger troposphärischer Spurengase

Analog werden Spurengase mit dem Maximum im Volumenmischungsverhältnis in der Stratosphäre als stratosphärische Spurengase bezeichnet. Folglich ist der Hauptanteil an der Gesamtmasse in höheren Schichten der Atmosphäre zu finden, der Anteil des troposphärischen Anteils schwankt jedoch von Spurengas zu Spurengas erheblich. So ist der troposphärische Anteil am Gesamtsäulengehalt von HF verschwindend gering, während er bei anderen Spurengasen wie dem HCl bis zu 50% betragen kann.

In Abbildung 28 sind die verwendeten Standardprofile für verschiedene stratosphärische Spurengase zu sehen. Die Profile für $ClONO_2$ und HNO_3 gehen auf Echle et al. (1992) zurück, wobei die troposphärischen Konzentrationen von HNO_3 reduziert wurden, weil sich bei der Auswertung herausstellte, daß diese bei Echle et al. in polaren Breiten zu hoch angenommen werden. Die Ozonprofile werden aus Ozonsondenaufstiegen, die ca. bis 30 km Höhe Messungen liefern, und einem Ozonstandardprofil für polare Breiten

zusammengesetzt. Als Beispiel ist das resultierende Ozonprofil für den 18.1.1992 ausgewählt. Standen keine Ozonsondenprofile von Kiruna zur Verfügung, wurden Ozonsondenaufstiege von Sodankylä in Finnland verwendet, da diese Station der nahesten benachbarte Meßort war. Standen für den Meßtag weder von Kiruna selbst noch von Sodankylä Ozonsondendaten zur Verfügung, wurde ein Ozonprofil angenommen, das an einem Tag mit ähnlicher dynamischer Situation gemessen wurde. Für die Profile von CFC-12 wurden Messungen von Schmidt et al. (1994) mit geringem zeitlichen Abstand verwendet. Die Standardprofile von HCl und HF werden an anderer Stelle eingehend diskutiert.

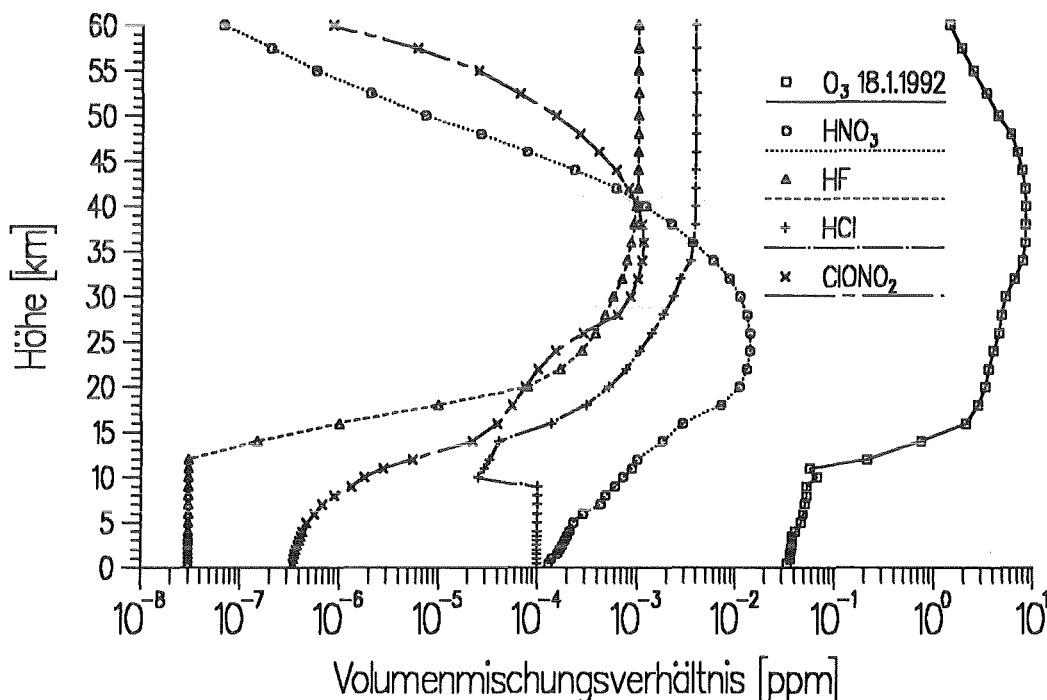


Abbildung 28. Die verwendeten Standardprofile einiger stratosphärischer Spurengase

In Abbildung 29 und 30 sind die Ergebnisse für wichtige stratosphärische Spurengase in beiden Wintern zusammengefaßt. Im Winter 1992/93 ist zusätzlich das jeweilige Temperaturminimum über Kiruna aufgetragen. Im Januar und Februar traten häufig Temperaturminima auf, die in ca. 20 km Höhe um $-80^\circ C$ lagen und damit im möglichen Bereich für die Bildung von polaren stratosphärischen Wolken. Darauf soll später noch im Detail eingegangen werden.

In den Tabellen 7 bis 12 sind sämtliche Ergebnisse der Auswertung zusammengestellt. Es handelt sich jeweils um die Gesamtsäulengehalte der einzelnen Spurengase bis auf den Sonderfall der Salzsäure (HCl), die in einen Gesamt- (Index ges), Troposphären- (Index trop) und Stratosphärengehalt (Index strat) unterschieden wird.

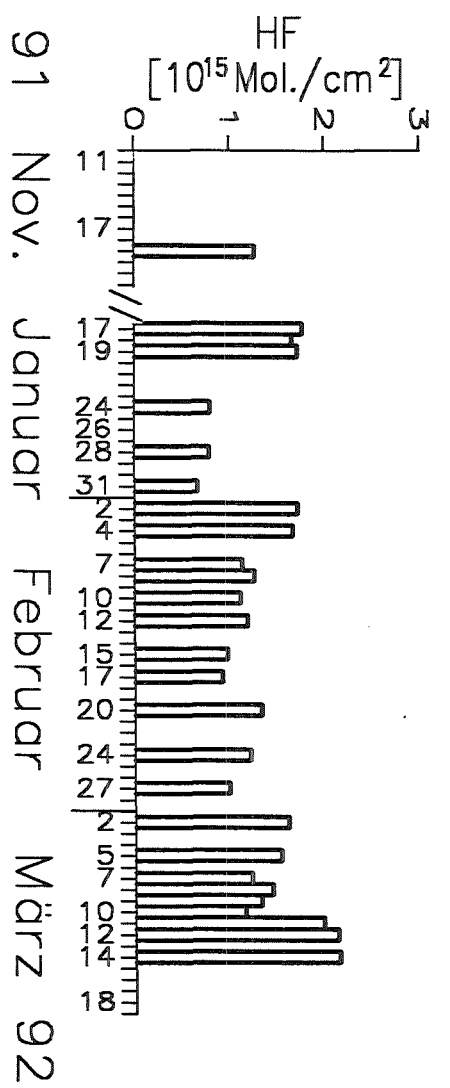
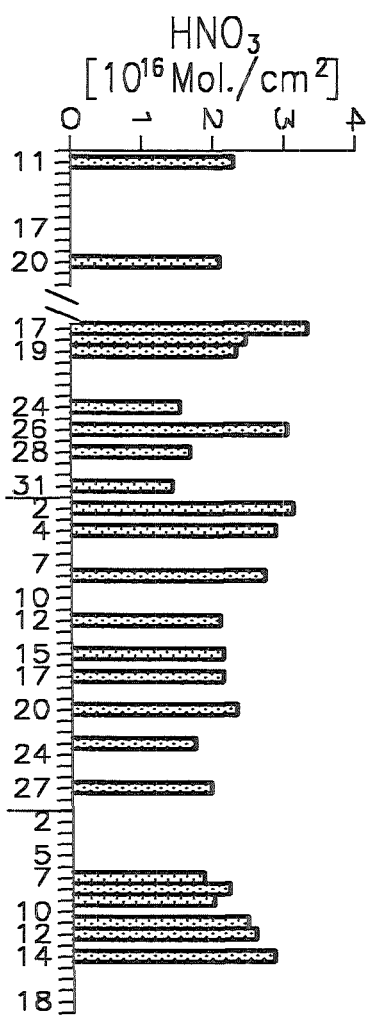
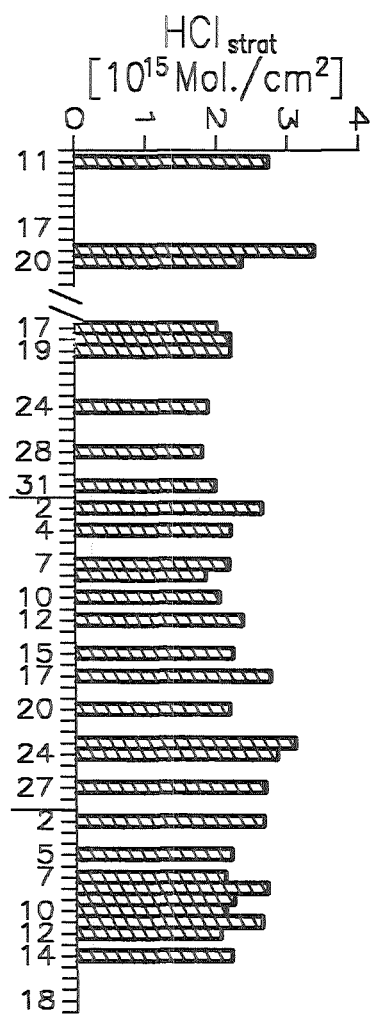
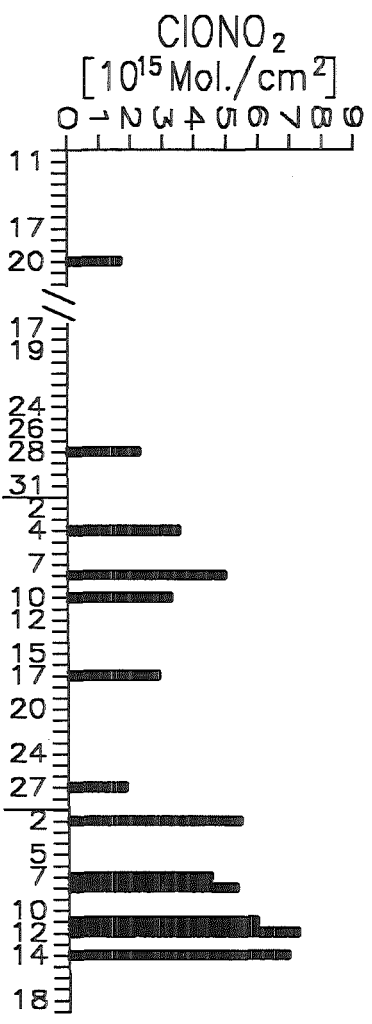


Abbildung 29. Zeitserien von wichtigen stratosphärischen Spurengasen im Winter 1991/92

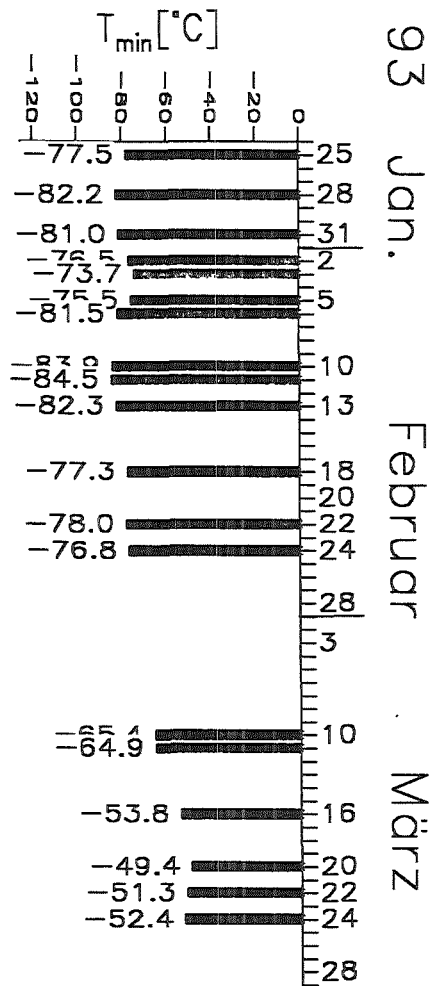
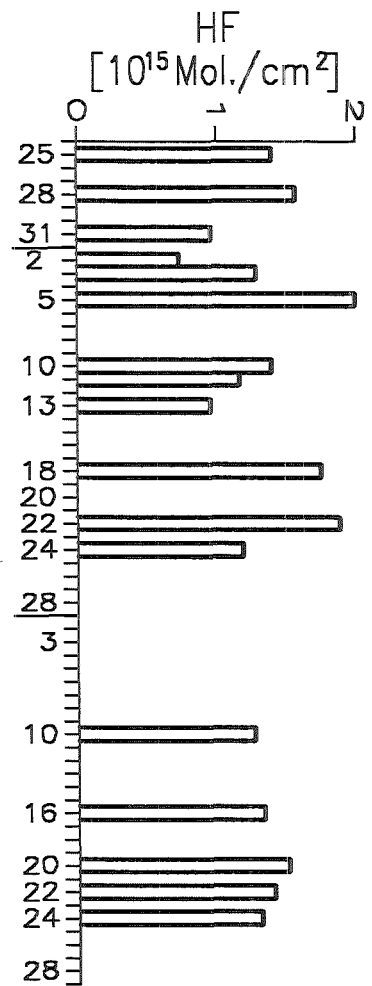
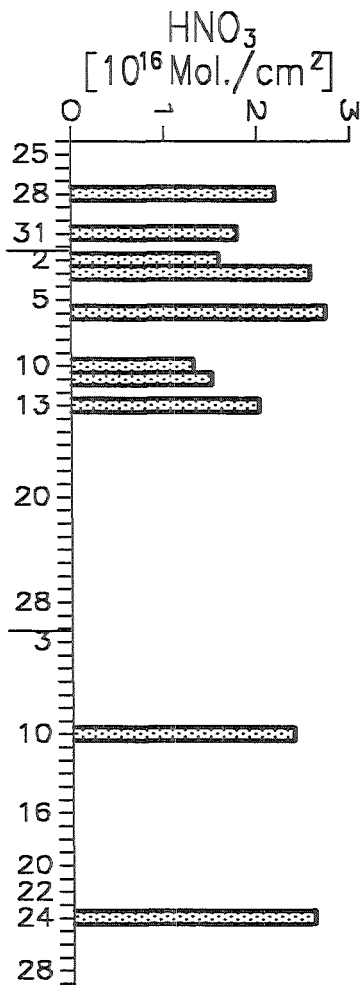
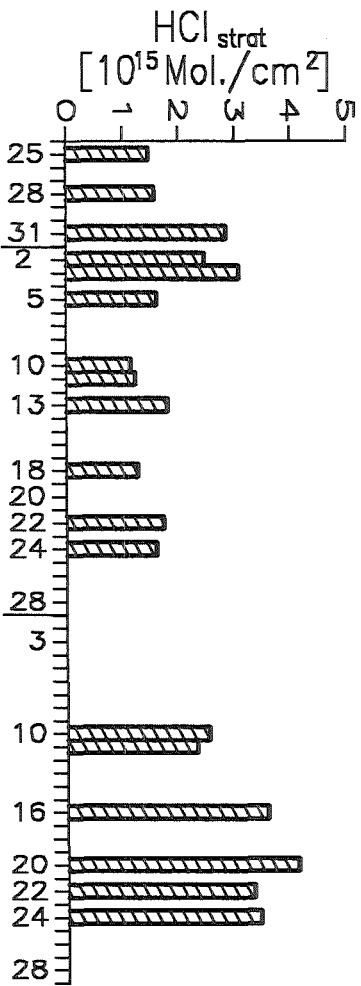


Abbildung 30. Zeitserien von wichtigen stratosphärischen Spurengasen im Winter 1992/93

Datum	Ausgewertete Spurengase							
	HCl _{ges}	HCl _{strat}	HCl _{trop}	HF	$\frac{\text{HCl}_{\text{strat}}}{\text{HF}}$	ClONO ₂	HNO ₃	O ₃
	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵		10 ¹⁵	10 ¹⁶	10 ¹⁸
	Moleküle cm ⁻²							
11.11.1991	3.59	2.72	0.87				2.28	7.77
19.11.1991	5.64	3.37	2.27	1.26	2.34			6.86
20.11.1991	4.17	2.35	1.82			1.65	2.09	7.53
17.01.1992	2.87	1.99	0.88	1.76	1.13		3.32	11.1
18.01.1992	3.20	2.18	1.02	1.65	1.32		2.45	9.04
19.01.1992	3.10	2.19	0.91	1.71	1.28		2.32	9.19
24.01.1992	2.64	1.87	0.77	0.79	2.01		1.53	6.34
26.01.1992							3.04	10.1
28.01.1992	3.44	1.79	1.65	0.79	2.48	2.24	1.68	9.57
31.01.1992	2.49	1.97	0.52	0.65	3.03		1.42	6.98
02.02.1992	3.24	2.62	0.62	1.71	1.53		3.11	10.1
04.02.1992	2.72	2.19	0.53	1.66	1.32	3.47	2.87	10.3
07.02.1992	3.41	2.16	1.25	1.13	1.78			
08.02.1992	3.16	1.84	1.32	1.25	1.47	4.92	2.72	8.84
10.02.1992	3.09	2.03	1.06	1.11	1.67	3.24		8.13
12.02.1992	3.62	2.35	1.27	1.19	1.97		2.09	9.01
15.02.1992	3.90	2.21	1.69	0.97	2.29		2.13	9.06
17.02.1992	4.17	2.74	1.43	0.92	2.99	2.83	2.12	9.30
20.02.1992	3.26	2.16	1.10	1.33	1.62		2.32	9.24
23.02.1992	4.40	3.08	1.32				1.73	8.89
24.02.1992	3.59	2.84	0.75	1.21	2.35			8.31
25.02.1992								

27.02.1992	4.20	2.67	1.53	0.99	2.78	1.81	1.96	9.25
02.03.1992	3.30	2.64	0.66	1.61	1.64	5.41		8.49
05.03.1992	3.24	2.19	1.05	1.53	1.43			
07.03.1992	4.52	2.09	2.43	1.22	1.71	4.48	1.84	9.40
08.03.1992	3.88	2.69	1.19	1.44	1.87	5.28	2.20	10.3
09.03.1992	3.81	2.22	1.59	1.32	1.68		1.99	9.08
10.03.1992	4.45	2.11	2.34	1.15	2.16			
11.03.1992	4.23	2.61	1.62	1.98	1.32	5.92	2.46	11.3
12.03.1992	4.02	2.03	1.99	2.13	0.95	7.20	2.57	9.42
14.03.1992	4.36	2.19	2.17	2.15	1.02	6.91	2.83	9.71

Tabelle 7. Säulengehalte der ausgewerteten stratosphärischen Spurengase im Winter 1991/92

Datum	Ausgewertete Spurengase							
	HCl _{ges}	HCl _{strat}	HCl _{trop}	HF	$\frac{\text{HCl}_{\text{strat}}}{\text{HF}}$	ClONO ₂	HNO ₃	O ₃
	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵		10 ¹⁵	10 ¹⁶	10 ¹⁸
	Moleküle cm ⁻²							
26.06.1992				1.15				
28.06.1992							1.93	9.34
29.06.1992	6.97	4.65	2.03	1.37	3.39		2.50	9.50
01.07.1992								8.78
04.07.1992				0.96				8.70
05.07.1992	5.70	4.02	1.68	0.83	4.84		1.76	8.30
09.07.1992	5.40	4.00	1.40	1.21	3.30			8.22
12.07.1992	5.81	4.94	0.87				2.01	10.1
14.07.1992	6.55	3.54	3.00	1.16	3.05		2.26	9.00
18.07.1992	5.92	3.52	2.40	1.00	3.52		1.77	8.80

Tabelle 8. Säulengehalte der ausgewerteten stratosphärischen Spurengase im Sommer 1992

Datum	Ausgewertete Spurengase							
	HCl _{ges}	HCl _{strat}	HCl _{trop}	HF	$\frac{\text{HCl}_{\text{strat}}}{\text{HF}}$	ClONO ₂	HNO ₃	O ₃
	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵		10 ¹⁵	10 ¹⁶	10 ¹⁸
	Moleküle cm ⁻²							
25.01.1993	2.26	1.47	0.79	1.40	1.05			
28.01.1993	1.85	1.57	0.28				2.19	7.88
31.01.1993	4.31	2.84	1.46	0.96	2.77		1.79	7.87
02.02.1993	3.92	2.46	1.47	0.73	3.20		1.59	7.24
03.02.1993	4.29	3.08	1.21	1.28	2.40		2.57	9.94
05.02.1993	2.14	1.61	0.53	2.00	0.86			
06.02.1993							2.74	9.82
10.02.1993	1.58	1.13	0.45	1.39	0.81		1.31	6.81
11.02.1993	1.62	1.22	0.40	1.16	1.05		1.51	6.59
13.02.1993	2.88	1.79	1.08	0.96	1.75		2.02	7.70
18.02.1993	1.68	1.26	0.42	1.75	0.72			
22.02.1993	2.42	1.72	0.70	1.88	0.92			
24.02.1993	2.49	1.59	0.89	1.19	1.37			
10.03.1993	5.74	2.53	3.21	1.26	2.00		2.38	10.3
11.03.1993	4.72	2.31	2.41					
16.03.1993	5.95	3.58	2.37	1.33	2.69			9.16
20.03.1993	6.99	4.11	2.88	1.51	2.73			10.8
22.03.1993	6.25	3.32	2.93	1.40	2.37			9.11
24.03.1993	5.99	3.44	2.55	1.31	2.61		2.60	9.39

Tabelle 9. Säulengehalte der ausgewerteten stratosphärischen Spurengase im Winter 1992/93

Datum	Ausgewertete Spurengase							
	N ₂ O	CH ₄	CFC-11	CFC-12	C ₂ H ₆	H ₂ CO	H ₂ O	HDO
	10 ¹⁸	10 ¹⁸	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁶	10 ¹⁵	10 ²²	10 ¹⁸
	Moleküle cm ⁻²							
11.11.1991	5.81	3.34	4.11	9.30	2.48	5.72	0.77	1.59
19.11.1991	6.15	3.38			2.60	10.0	1.56	3.35
20.11.1991	6.00	3.26	5.01	9.52	2.46		1.52	3.22
17.01.1992	5.70	3.25	5.10	8.88	3.87	5.02	0.94	2.08
18.01.1992	5.84	3.46	4.96	8.84	3.94	6.04	1.60	3.48
19.01.1992	5.78	3.45	5.00	9.05	3.59	9.48	1.63	2.96
24.01.1992	5.87	3.55		9.09	3.22	9.71	2.16	4.57
26.01.1992	5.89		5.10	9.03	3.80	7.07	1.89	4.13
28.01.1992	5.81	3.29	4.98	9.20	3.49	8.93	2.11	4.28
31.01.1992	6.01	3.59	4.95	9.72		7.51	3.06	6.35
02.02.1992	5.66	3.17	5.19	8.87	3.76	6.23	1.86	3.96
04.02.1992	5.63	3.37	5.51	8.52	3.59	8.33	1.36	2.90
07.02.1992	5.62	3.15			3.62	9.83	2.54	5.00
08.02.1992	5.61	3.34	5.48	9.25	3.86	6.75	2.20	4.75
10.02.1992	5.84	3.56	5.11	8.93	3.14	9.62	2.57	5.72
12.02.1992	5.69	3.46	5.59	8.58	3.68	11.4	1.27	2.59
15.02.1992	5.70	3.28	6.10	8.53	3.75	10.0	1.23	2.62
17.02.1992	6.05	3.51	5.75	9.67	4.03	6.63	1.27	2.99
20.02.1992	5.83	3.51	4.82	8.81	3.86	6.99	1.54	3.45
23.02.1992	5.59	3.39	5.55	8.30	3.77	6.68	1.96	3.91
24.02.1992	5.76	3.73			3.99		1.20	2.86
25.02.1992	5.71	3.26			3.06		1.52	3.32

27.02.1992	5.74	3.32	5.10	8.92	3.50		1.63	3.64
02.03.1992	5.76	3.90			3.91		1.71	3.58
05.03.1992	5.78				3.50	8.15	4.20	9.01
07.03.1992	5.75	3.29		8.72	3.79		1.60	3.54
08.03.1992	5.82	3.51		8.96	3.76		1.41	3.02
09.03.1992	5.75	3.26		8.91	3.27	8.90	3.15	7.23
10.03.1992	5.58	3.24			3.28	10.6	3.29	7.24
11.03.1992	5.42	3.18		8.20	3.29	7.45	1.68	5.44
12.03.1992	5.42	3.21		7.35			1.02	2.15
14.03.1992	5.24	2.93		8.72	3.60	10.2	1.88	3.98

Tabelle 10. Säulengehalte der ausgewerteten troposphärischen Spurengase im Winter 1991/92

Datum	Ausgewertete Spurengase							
	N ₂ O	CH ₄	CFC-11	CFC-12	C ₂ H ₆	H ₂ CO	H ₂ O	HDO
	10 ¹⁸	10 ¹⁹	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁶	10 ¹⁵	10 ²²	10 ¹⁸
	Moleküle cm ⁻²							
26.06.1992		3.40					6.60	15.5
28.06.1992	5.71	3.20		8.67			3.30	7.30
29.06.1992	5.90	3.60			1.69		3.40	8.00
01.07.1992	6.01						4.10	8.80
04.07.1992	6.01						2.74	5.88
05.07.1992	5.90			8.81	1.58		2.70	5.70
09.07.1992	5.81	3.32		8.47	1.43		3.74	8.58
12.07.1992	5.73	3.23		8.32			3.35	7.94
14.07.1992	5.80	3.30			1.19		6.95	15.6
18.07.1992	5.70	3.30		9.30			3.90	9.80

Tabelle 11. Säulengehalte der ausgewerteten troposphärischen Spurengase im Sommer 1992

Datum	Ausgewertete Spurengase							
	N ₂ O	CH ₄	CFC-11	CFC-12	C ₂ H ₆	H ₂ CO	H ₂ O	HDO
	10 ¹⁸	10 ¹⁹	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁶	10 ¹⁵	10 ²²	10 ¹⁸
	Moleküle cm ⁻²							
25.01.1993	5.55	3.28			3.11	4.20	1.05	2.29
28.01.1993	6.02	3.57	4.90	9.37		6.34	1.20	2.49
31.01.1993	5.84	3.39		8.78	2.55	6.14	1.66	3.93
02.02.1993	5.97	3.54			2.83	7.26	2.30	5.24
03.02.1993	5.68	3.46	4.75	8.53	2.97	5.40	1.59	3.49
05.02.1993	5.48	3.38			3.86	5.70	1.38	3.05
06.02.1993				8.93			1.44	2.98
10.02.1993	6.01	3.61	5.48	9.06	3.85	5.98	1.11	2.38
11.02.1993	5.95	3.53	5.14	9.32	2.82	7.79	3.57	7.51
13.02.1993	5.91	3.48	4.91		3.71	8.13	1.87	4.17
18.02.1993	5.24	2.98			4.04		0.40	0.75
22.02.1993	5.78	3.26			4.02		0.44	0.85
24.02.1993	5.94	3.41			3.29		2.26	4.79
10.03.1993	5.79	3.41					0.53	1.24
11.03.1993	5.76	3.35			3.86		0.78	1.53
16.03.1993	5.64	3.12			2.89		2.00	4.27
20.03.1993	5.64	3.15		8.86	3.02		0.88	1.80
22.03.1993	5.74	3.15	4.96	8.21	3.20		1.28	3.02
24.03.1993	5.69	3.11	5.26	7.92	3.26		1.20	2.60

Tabelle 12. Säulengehalte der ausgewerteten troposphärischen Spurengase im Winter 1992/93

5. Grundlagen der Ozonchemie in der Stratosphäre

5.1 Die ungestörte Ozonchemie

Die Grundgleichungen für das natürliche Ozongleichgewicht in der Stratosphäre sind schon seit Chapman (1930) bekannt. Demnach entsteht Ozon (O_3) als Spaltungsprodukt durch kurzweilige UV-Strahlung eines Sauerstoffmoleküls



mit ν Frequenz des Sonnenlichtes
 h Plancksches Wirkungsquantum

und durch eine Dreierstoßreaktion, an der Sauerstoff- oder Stickstoffmoleküle als neutrale Stoßpartner (M) beteiligt sind

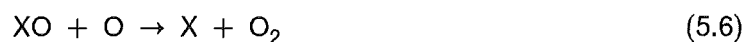


Diese natürliche Ozonproduktion wird durch die Abbaureaktionen



im Gleichgewicht gehalten.

Über diese Gleichungen allein kann man die Verteilung der Ozonkonzentrationen jedoch nicht erklären, die in Wirklichkeit deutlich niedriger sind als nach diesen Gleichungen berechnet. Vielmehr beeinflusst eine ganze Reihe von Spurengasen durch homogene katalytische Reaktionen die Gleichgewichtskonzentration des Ozons in der Stratosphäre. Diese Verbindungen entstammen den drei wichtigsten Spurengasfamilien, den Stickstoff-, Wasserstoff- und Chlorverbindungen. Die Reduktion des Ozons bewirken die Reaktionen



Der Buchstabe X steht stellvertretend für die Radikale O, H, OH und Cl, die solche katalytischen Zyklen mehrmals durchlaufen können. Sie entstehen durch Reaktionen mit angeregten Sauerstoffatomen oder durch Photolyse der Quellgase N₂O, CH₄, CH₃Cl etc., die in der Troposphäre entstehen und durch dynamische Vorgänge in die Stratosphäre transportiert werden. Durch Folgereaktionen werden die Radikale in stabilere Verbindungen (sogenannte Reservoirgase) wie z.B. ClONO₂, HCl, N₂O₅ und HNO₃ überführt und zeitweise den homogenen katalytischen Ozonzyklen entzogen.

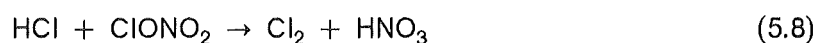
Damit stellt sich ein Gleichgewicht der Ozonverteilung in der Stratosphäre ein, das durch die natürliche Verteilung der beteiligten Spurengase und der Sonneneinstrahlung reguliert wird. Man nennt dieses Reaktionsgleichgewicht deshalb auch ungestörte Ozonchemie.

In diese natürlich ablaufenden Reaktionszyklen hat der Mensch indirekt eingegriffen, indem er seit den fünfziger Jahren Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW oder engl.: CFC) in die Atmosphäre abgegeben hat. Diese Verbindungen sind chemisch sehr stabil und werden erst in der Stratosphäre, ähnlich dem natürlichen CH₃Cl, photolytisch zerlegt. Dadurch werden der Stratosphäre zusätzliche Chloratome zugeführt, die in den stabilen Reservoirgasen gespeichert werden und den Gesamtchlorgehalt der Stratosphäre stetig erhöhen. Das gleiche gilt für die Fluoratome, weshalb die Konzentration des stabilen HF ebenfalls stetig zunimmt. In der Literatur werden für HF Wachstumsraten von 8.5 % pro Jahr (Rinsland et al., 1991) angegeben.

5.2 Die gestörte Ozonchemie in polaren Breiten

Entscheidend für den zeitlich begrenzten starken Ozonabbau in der Stratosphäre, das sogenannte Ozonloch, ist die Bildung von freien Chloratomen in der unteren Stratosphäre, also in Höhenbereichen, in denen unter normalen Bedingungen die höchsten Ozonkonzentrationen auftreten. Dann können verstärkt katalytische Reaktionen ablaufen, die zum Ozonabbau führen. Voraussetzung dafür ist die Bildung von Polaren Stratosphärischen Wolken (engl.: Polar Stratospheric Clouds, PSCs), die bei extrem niedrigen Temperaturen ($T < -80^{\circ}\text{C}$) in der unteren Stratosphäre entstehen. An der Oberfläche dieser Eisteilchen laufen bei fehlendem Sonnenlicht in der Polarnacht heterogene chemische Reaktionen ab.

Darunter sind die wichtigsten:



und



wobei Chloratome aus den reaktionsträgen Reservoirgasen HCl und ClONO₂ in die reaktiven Spezies Cl₂ und HOCl überführt werden. Gleichzeitig werden Stickoxide durch



in HNO₃ umgewandelt, das in den Eiskristallen gebunden wird. Dadurch wird NO_x nach und nach aus der Gasphase entfernt, und das ursprüngliche Konzentrationsverhältnis zwischen Stickstoff- und Chlorkradikalen verschiebt sich. Können diese Prozesse lange genug bei hinreichend niedrigen Temperaturen ablaufen, kann das in PSCs gebundene HNO₃ durch Sedimentation der Partikel teilweise aus der Stratosphäre entfernt werden und steht später nicht mehr zur Verfügung. Diesen Vorgang nennt man Denitrifizierung.

Bei beginnender Sonneneinstrahlung im Frühjahr werden die reaktiven Chlorverbindungen rasch photolysiert über



und die freien Chloratome können über die Reaktion



Ozon abbauen. Da das HNO₃ teilweise entfernt ist, ist die Produktion von NO₂ durch Photolyse von HNO₃ gering, und damit wird die natürliche Pufferung der Chlorkradikale durch die Reaktion



unterdrückt. Infolgedessen kann Cl in katalytischen Zyklen, in denen Cl₂O₂ und BrO beteiligt sind, immer wieder aus ClO zurückgebildet werden, weswegen über Reaktion (5.12) relativ geringe Mengen von Chloratomen eine dramatische Ozonzerstörung bewirken können.

Diese Reaktionen laufen im allgemeinen bis zur Auflösung des Polarwirbels durch die verstärkte Sonneneinstrahlung ungestört ab. Mit Einmischung von Luftmassen aus mittleren Breiten wird das ursprüngliche Gleichgewicht wieder hergestellt.

6. Einordnung der Ergebnisse

6.1 Vergleich mit Ergebnissen anderer Gruppen und Meßmethoden

6.1.1 Vergleich mit anderen bodengebundenen FTIR-Messungen im Winter 1991/92

In räumlicher Nähe zu Kiruna führten noch zwei andere Gruppen bodengebundene Messungen mit FTIR-Spektrometern, vergleichbar mit dem MIPAS-LM, durch. Bell et al. (1994) ermittelten Zenitsäulengehalte von stratosphärischen Spurengasen vom 10.11.1991 bis 24.3.1992 in Åre (63.4° N, 13.1° O) in Nordschweden. Notholt et al. (1994) bestimmten Zenitsäulengehalte zahlreicher Spurengase im März 1992 in Ny-Ålesund (78.9° N, 11.9° O) auf Spitzbergen. In Abbildung 31 ist eine Übersicht über die Lage der einzelnen Beobachtungsorte zu sehen.

STANDORTE VON MEßGERÄTEN IM WINTER 1991/92

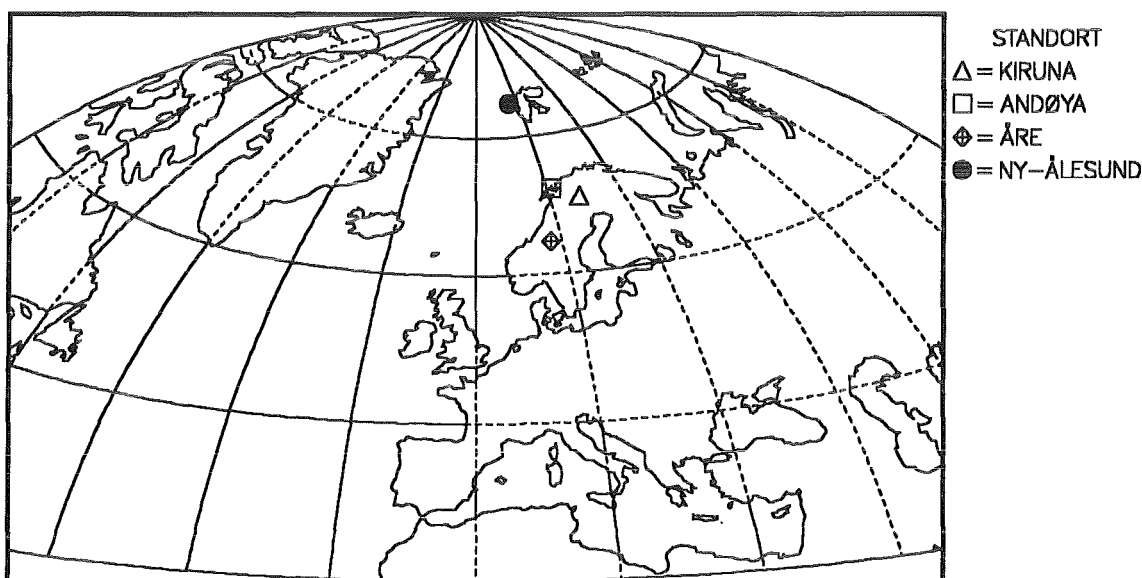


Abbildung 31. Standorte verschiedener Meßgeräte im EASOE-Winter 1991/92

Die ermittelten Zenitsäulengehalte von Bell et al. (1994), die den Messungen mit dem MIPAS-LM in Kiruna räumlich am nächsten liegen, zeigen für das Spurengas HF eine sehr gute Übereinstimmung der erzielten Ergebnisse. Allerdings ist aus Sicht des Autors der ermittelte Zenitsäulengehalt von Bell et al. am 9.1.1992, der innerhalb des Polarwirbels eingeordnet wird, mit $0.94 \cdot 10^{15}$ viel zu niedrig, um glaubhaft zu erscheinen.

Die korrespondierenden Werte von Notholt et al. (1994) passen ebenfalls sehr gut zu den übrigen Ergebnissen. Die Ergebnisse für das Spurengas HF sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Die Werte sind nach Lage zum Polarwirbel klassifiziert, um die Ergeb-

nisse sinnvoll vergleichen zu können. Der Index I bezeichnet ein beobachtetes Luftvolumen innerhalb des Polarwirbels, R steht für eine Lage am Rand des Polarwirbels und A bezeichnet eine beobachtete stratosphärische Luftmasse von außerhalb des Wirbels.

Datum	HF		
	Diese Arbeit	Bell et al., 1994 Åre	Notholt et al., 1994 Ny-Ålesund
	10 ¹⁵ Moleküle cm ⁻²		
November 91	I - R 1.26 A -	I 1.56 R 1.33 - 1.52 A -	I - R - A -
Dezember 91	I - R - A -	I - R - A 0.94	I - R - A -
Januar 92	I 1.65 - 1.76 R - A 0.65 - 0.79	I 0.94 R - A 0.63 - 0.84	I - R - A -
Februar 92	I 1.66 R 1.11 - 1.71 A 0.92 - 1.21	I - R - A 1.07	I - R - A -
März 92	I 1.98 - 2.15 R 1.15 - 1.61 A -	I - R - A 0.91 - 1.20	I - R 1.16 - 1.48 A -

Tabelle 13. Von verschiedenen Gruppen ermittelte Zenitsäulengehalte von HF nach Lage zum Polarwirbel klassifiziert

Eine große Ausnahme ist dagegen mit den Ergebnissen für HCl zu verzeichnen. Hier differieren die angegebenen Werte für den stratosphärischen und troposphärischen Anteil beträchtlich.

Bell et al. (1994) geben nur den Gesamt-Zenitsäulengehalt von HCl an mit dem Argument, daß der troposphärische Gehalt von HCl nicht chemisch gestört sei und damit konstant zwischen 15 und 25 % lägen. Ähnlich argumentiert Notholt et al. (1994) und gibt seinerseits nur den stratosphärischen HCl-Gehalt an mit der pauschalen Angabe, der troposphärische Anteil am Zenitsäulengehalt läge bei 20 %.

Gerade diese Annahmen erweisen sich aber als nicht haltbar, wie in Kapitel 7.4 ausgeführt wird. Der troposphärische Anteil am Zenitsäulengehalt ist relativ unabhängig vom stratosphärischen Geschehen durch die troposphärische Luftmasse bestimmt.

Somit sind die HCl-Werte von Bell et al. mit denen in dieser Arbeit nicht direkt vergleichbar. Ein direkter Vergleich mit Bell et al. fand im März 1993 in Kiruna statt und wird im folgenden Kapitel näher besprochen.

Die ermittelten stratosphärischen Zenitsäulengehalte für HCl von Notholt et al. zeigen zu Beginn dieser Messungen vom 12.3. bis 14.3.1992, also dem mit dem MIPAS-LM identischen Meßzeitraum, einen Wertebereich von 2.14 bis $2.72 \cdot 10^{15}$ und steigen dann bis Ende März 1992 teilweise bis auf $3.72 \cdot 10^{15}$ Moleküle pro cm^2 an. Die entsprechenden Werte, die mit dem MIPAS-LM bestimmt wurden, liegen zwischen dem 2. und 14. März 1992 zwischen 2.03 und $2.69 \cdot 10^{15}$ Molekülen pro cm^2 .

Die Ergebnisse für HNO_3 sind in Tabelle 14 zu sehen. Bell et al. (1994) gibt nur wenige Werte für HNO_3 an, im März ist es nur ein einziges Ergebnis, das in den gemeinsamen Meßzeitraum fällt. Insgesamt sind die Ergebnisse von Bell et al., Notholt et al. und dieser Arbeit jedoch konsistent und zeigen keine auffälligen Abweichungen.

Datum	HNO_3		
	Diese Arbeit	Bell et al., 1994 Åre	Notholt et al., 1994 Ny-Ålesund
	10^{15} Moleküle cm^{-2}		
Februar 92	I 2.87 R 1.73 - 3.11 A 1.81 - 2.12	I - R - A 2.1 - 2.2	I - R - A -
März 92	I 2.46 - 2.83 R 1.84 - 2.20 A -	I - R - A 1.9	I - R 1.92 - 2.28 A -

Tabelle 14. Von verschiedenen Gruppen ermittelte Zenitsäulengehalte von HNO_3 nach Lage zum Polarwirbel klassifiziert

Ein direkter Vergleich der ClONO_2 -Ergebnisse ist nur mit Bell et al. möglich. Es werden insgesamt zwei Ergebnisse angegeben, die mit 0.95 und $1.15 \cdot 10^{15}$ Moleküle pro cm^2 im Januar 1992 außerhalb des Polarwirbels nur etwa die Hälfte des entsprechenden Ergebnisses von MIPAS-LM mit $2.24 \cdot 10^{15}$ Moleküle pro cm^2 ergeben.

Da das MIPAS-LM im entsprechenden Zeitraum auch nur ein einziges Ergebnis liefert, ist der direkte Vergleich hier nicht signifikant. In diesem Zeitraum waren außerdem noch Bedingungen für die Bildung von PSCs im Polarwirbel und eine Chloraktivierung am Wirbelrand (siehe Kapitel 7) gegeben, so daß möglicherweise verschiedene chemische Bedingungen bei den Messungen vorlagen und deshalb die Ergebnisse nicht vergleichbar sind.

6.1.2 Vergleichsmessungen zwischen MIPAS-LM und BRUKER IFS 120M im März 1993 in Kiruna

Die direkten Vergleichsmessungen zwischen dem von Bell et al. am National Physical Laboratory (NPL) in Teddington, Großbritannien, betriebenen Meßgerät des Typs BRUKER IFS 120M und dem MIPAS-LM fanden vom 10.3. bis 22.3.1993 in Kiruna statt. Dort wurden zeitgleich Spektren von beiden Meßgeräten zur Bestimmung von Zenitsäulengehalten der Spurengase HCl, HF, N₂O und HNO₃ aufgenommen. Die BRUKER-Spektren wurden zum direkten Vergleich nachträglich auf die Auflösung des MIPAS-LM reduziert.

Das Meßgerät MIPAS-LM befand sich altersbedingt jedoch zu diesem Zeitpunkt nicht mehr im bestmöglichen Zustand, so daß bei den hier beschriebenen Ergebnissen eigentlich keine repräsentative Bestandsaufnahme möglich war. Nach Abschluß dieser Vergleichsmessungen wurde der Betrieb des MIPAS-LM dann auch folgerichtig eingestellt.

Zenitsäulengehalt						
		10.3.93	16.3.93	20.3.93	22.3.93	24.3.93
N ₂ O	10 ¹⁸ Moleküle cm ⁻²					
	NPL	5.74	5.51	5.52	5.59	5.54
	IMK	5.79	5.64	5.64	5.74	5.69
HF	10 ¹⁵ Moleküle cm ⁻²					
	NPL	1.46	1.30	1.44	1.19	1.18
	IMK	1.26	1.33	1.51	1.40	1.31
HNO ₃	10 ¹⁶ Moleküle cm ⁻²					
	NPL	2.33	1.97	2.23	1.78	-
	IMK	2.38	-	-	-	2.60
HCl	10 ¹⁵ Moleküle cm ⁻²					
	NPL	4.75	4.76	5.44	4.45	4.49
	IMK	5.74	5.95	6.99	6.25	5.99

Tabelle 15. Ergebnisse der Vergleichsmessungen zwischen NPL und IMK im März 1993 in Kiruna

Einen Vergleich der von beiden Seiten ausgeführten Auswertung der jeweils eigenen Spektren zeigt Tabelle 15. Im Rahmen der jeweiligen Meßgenauigkeiten, die für MIPAS-LM zwischen 6 % für HF und 2 - 3 % bei N₂O liegen und bei dem BRUKER-Gerät von

Bell et al. (1994) mit bis zu 10 % angegeben wird, liegen die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen.

Bei N_2O weisen die ermittelten Zenitsäulengehalte des IMK systematisch um ca. 2 % höhere Werte gegenüber den von NPL bestimmten auf. Dafür sind verschiedene Auswertemethoden bei differierenden Startprofilen verantwortlich zu machen.

Lediglich für das Spurengas HCl treten größere Differenzen zwischen den Zenitsäulengehalten für den Gesamt-HCl-Gehalt auf, die offensichtlich auf unterschiedliche Annahmen im verwendeten Startprofil beruhen, wie bereits angedeutet wurde. Eine eingehende Untersuchung der Ursachen dieser starken Diskrepanzen mußte jedoch mangels Interesse auf Seiten von NPL unterbleiben.

6.1.3 Vergleich der Ozonergebnisse von MIPAS-LM mit TOMS- und TOVS-Messungen

In Abbildung 32 ist ein Vergleich der ermittelten Gesamtozon-Gehalte von TOMS, TOVS und MIPAS-LM im Winter 1991/92 zusammengestellt. Die Umrechnung der Zenitsäulengehalte von Moleküle pro cm^2 in Dobson-Einheiten erfolgt über die Gleichung $100 \text{ D.U.} = 2.68 \cdot 10^{18} \text{ Moleküle} / \text{cm}^2$. Die TOMS- und TOVS-Daten wurden auf die geographische Breite und Länge von Kiruna interpoliert.

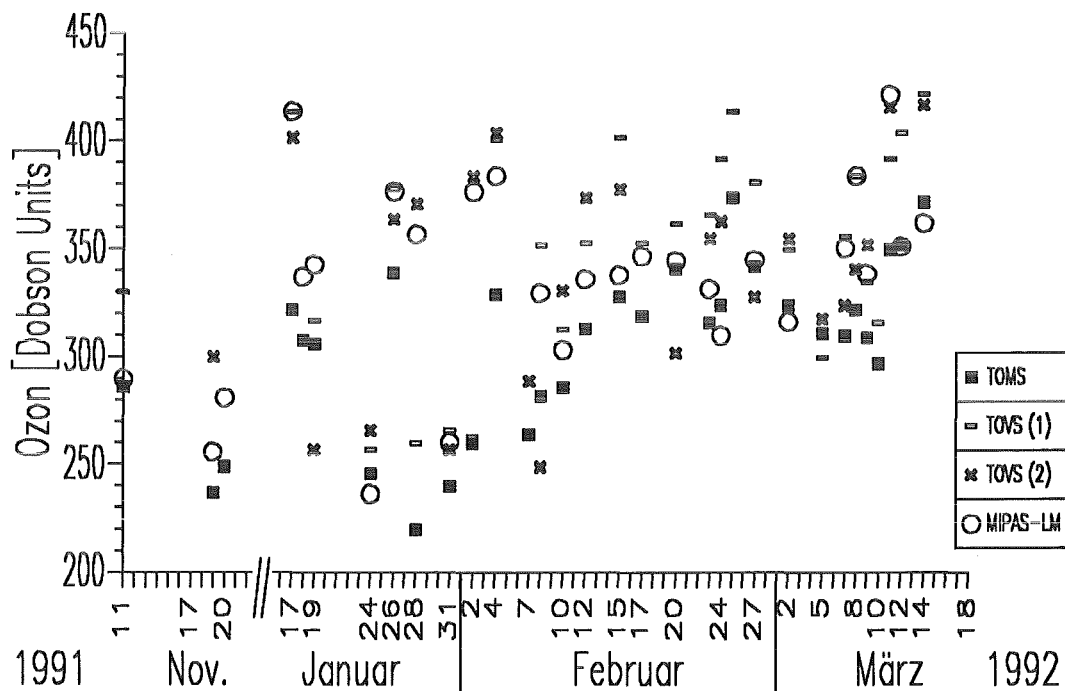


Abbildung 32. Vergleich der ermittelten Gesamtozon-Gehalte von TOMS, TOVS und MIPAS-LM

Man erkennt eine prinzipiell gute Übereinstimmung der ermittelten Werte von MIPAS-LM mit den satellitengestützten Meßsystemen. Das TOVS-Gerät liefert einen zeitlich höher aufgelösten Datensatz mit einem morgendlichen Überflug (1) und einem am späten Nachmittag (2).

Es kommen nach den TOVS-Daten Tage mit einer zeitlich ausgeprägten Entwicklung der Gesamtozongehalte vor, wie z. B. am 28.1.1992 oder dem 2.2.1992, die bei den TOMS-Daten wegen der zeitlichen Mittelung nicht wiedergegeben werden. In diesen Fällen passen die MIPAS-LM-Ergebnisse erheblich besser zu den zeitlich näher liegenden TOVS-Ergebnissen.

Obwohl die Datensätze zeitlich nicht unmittelbar vergleichbar sind, und das MIPAS-LM-Gerät nur ein verhältnismäßig kleines Luftvolumen beobachtet, sind die Datensätze im qualitativen Verlauf sehr ähnlich.

6.1.4 Vergleich der HCl-Ergebnisse in der Troposphäre von MIPAS-LM mit In-situ-Messungen

Über den troposphärischen Gehalt von HCl gibt es sehr wenig Quellen, weil In-situ-Messungen selten durchgeführt wurden und die Ableitung eines troposphärischen Profils aus Absorptionsmessungen mit größerer räumlicher Auflösung nur mit großer Ungenauigkeit möglich ist.

Die meisten Autoren, die Zenitsäulengehalte von HCl veröffentlicht haben, geben daher für den troposphärischen Gehalt nur einen pauschalen Beitrag an (siehe Kapitel 6.1.1). Marché et al. (1980) leiteten aus Absorptionsmessungen für verschiedene Jahreszeiten HCl-Profile ab, die eine große Variation von niedrigen Gehalten im Juni 1979 zu hohen Gehalten im Dezember 1979 über Reims (Frankreich) aufweisen.

Mit In-situ-Meßmethoden ermittelten Vierkorn-Rudolph et al. (1984) troposphärische Profile für HCl in Süd- und Nordeuropa. Im September 1981 bestimmten sie Profile vor der Küste Norwegens in räumlicher Nähe zu Kiruna. Abbildung 33 zeigt zum Vergleich diese Messungen und Retrieval-Ergebnisse von Messungen mit dem MIPAS-LM in Kiruna im Winter 1991/92. Die abgebildeten HCl-Profile stehen stellvertretend für alle Retrieval-ergebnisse, da sie das Minimal- und Maximalergebnis der ermittelten troposphärischen HCl-Profile im Winter 1991/92 repräsentieren.

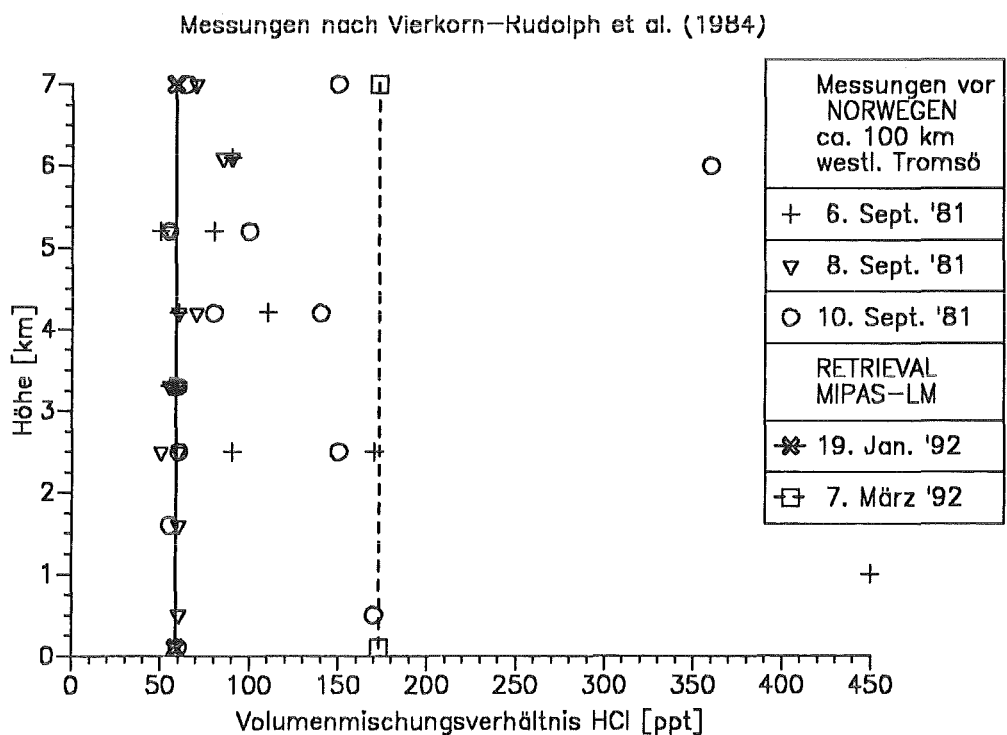


Abbildung 33. Retrievalergebnisse des troposphärischen HCl und in-situ-Messungen vor der Küste Norwegens

Die Retrievalergebnisse passen sehr gut zu den mit in-situ-Methoden gemessenen Profilen von Vierkorn-Rudolph et al. (1984). Insbesondere geben die In-situ-Messungen keinen Hinweis auf eine ausgeprägte Zu- oder Abnahme der Volumenmischungsverhältnisse mit der Höhe. Sie weisen eine weitgehende Gleichverteilung in der Troposphäre mit der Höhe auf.

Die Messungen vor der Küste Norwegens kann man als Referenzprofile für Kiruna bei Westwindlagen betrachten. Die Profile, die im Dezember 1981 über dem spanischen Festland bzw. dem Mittelmeer gemessen wurden, zeigen eine größere Variation mit der Höhe. Die Werte liegen insgesamt etwas höher als bei den Profilen, die über der Nordsee gemessen wurden. Bei dem Ibiza-Profil ist eine deutliche Erhöhung der Werte unterhalb ca. 3 km Höhe zu erkennen. Vierkorn-Rudolph et al. führen diese Erhöhung auf eine Anreicherung der troposphärischen Salzsäure unterhalb einer Inversionsschicht zurück.

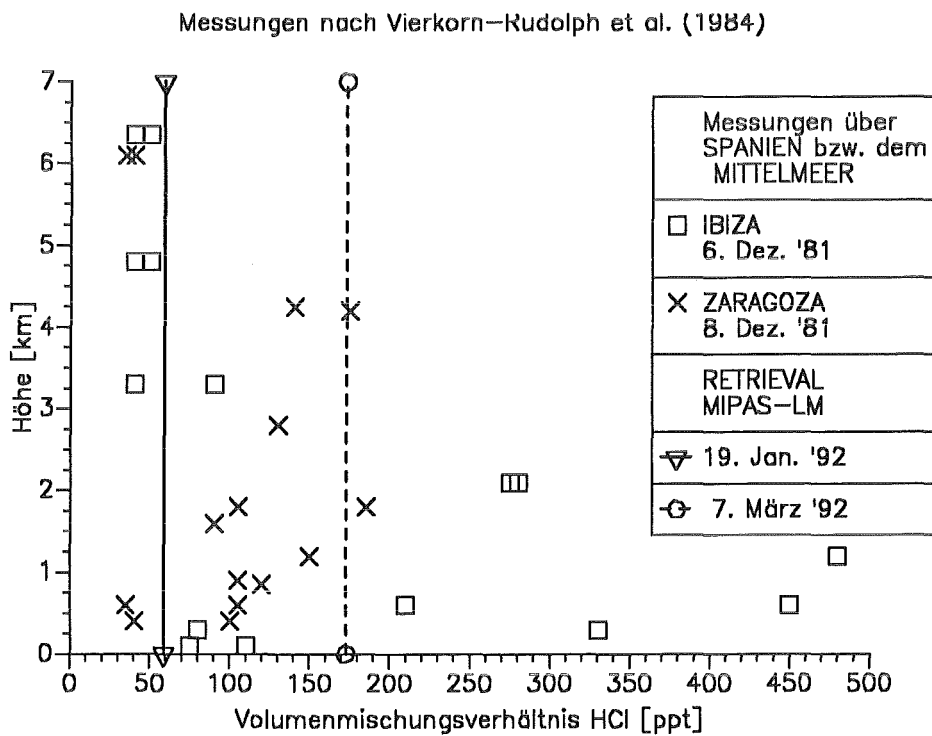


Abbildung 34. Retrievalergebnisse und in-situ-Messungen von HCl über Spanien

Eine ausführliche Interpretation der troposphärischen Zenitsäulengehalte von HCl über Kiruna erfolgt in Kapitel 7.4.

6.1.5 Vergleich der HF-Ergebnisse von MIPAS-LM mit In-situ-Messungen

Ein Vergleich einer In-situ-Messung, die nur ein eng begrenztes Luftvolumen repräsentiert, mit einer Absorptionsmessung in der Atmosphäre, die ein Ergebnis eines Absorptionsprozesses während des Weges durch die gesamte Atmosphäre ist, ist sehr problematisch und eigentlich nicht aussagekräftig. Dennoch sind in Abbildung 35 die mittels eines Ballonflugs ermittelten HF-Volumenmischungsverhältnisse über Esrange am 13.2.1992 von Arnold und Spreng (1994) gegenüber den Ergebnisprofilen für HF mit dem MIPAS-LM dargestellt, die zeitlich am nächsten zu diesen Messungen liegen.

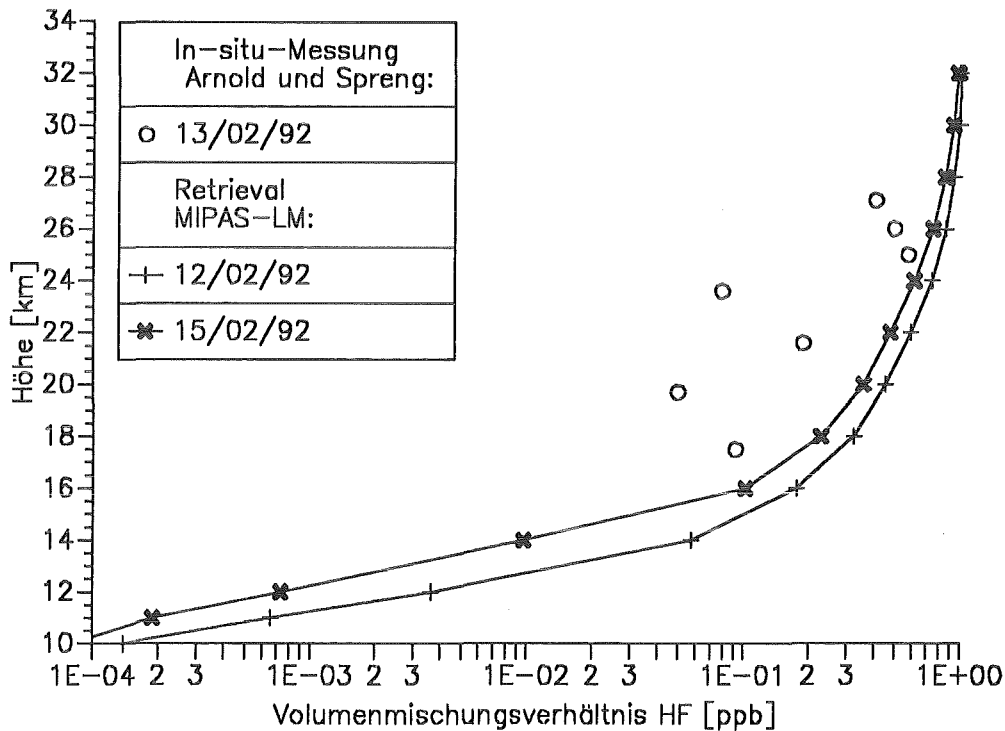


Abbildung 35. Vergleich der ermittelten HF-Profile von MIPAS-LM und In-situ-Messungen von Arnold und Spreng (1994) im Winter 1991/92 über Kiruna

Die Übereinstimmung ist wegen den prinzipiellen Unterschieden bei den Meßverfahren und der zeitlichen Trennung der Messungen nicht zufriedenstellend. Durch die herrschenden Windverhältnisse in Troposphäre und Stratosphäre ist auch eine räumliche Trennung der beobachteten Luftvolumen vorgegeben. Arnold und Spreng geben Fehlerbalken von $\pm 26\%$ bei ihren Messungen an und ermitteln für das Verhältnis von HCl zu HF in manchen Höhen Werte von mehr als 10, was auf größere Ungenauigkeiten in den ermittelten Volumenmischungsverhältnissen schließen läßt.

Der direkte Vergleich der HF-Zenitsäulengehalte dieser Arbeit mit denen anderer Gruppen, die mit bodengebundenen FTIR-Meßgeräten bestimmt wurden, zeigt ein anderes Bild (siehe Kapitel 6.1.1). Die Ergebnisse in dieser Arbeit sind konsistent zu den ermittelten HF-Gehalten anderer Gruppen.

6.2 Vergleich der Ergebnisse mit chemischen Modellen

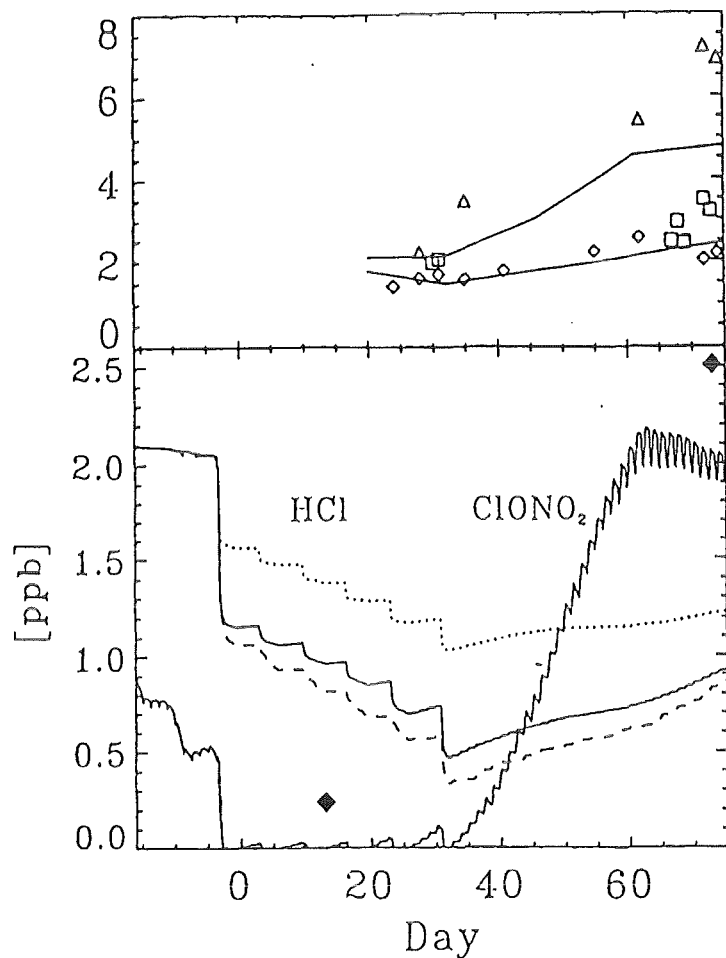
Man unterscheidet prinzipiell zwei Arten von chemischen Modellen. Bei dynamisch-chemischen Modellen ist ein strömungsmechanisches Modell, das globale Temperatur- und Druckfelder als meteorologische Eingabeparameter verwendet und globale Datensätze über den dynamischen Zustand der Atmosphäre liefert, mit einem chemischen Modell gekoppelt, das die chemischen Reaktionen in der Atmosphäre bei den vorgegebenen meteorologischen Zustandsgrößen simuliert. Als Endprodukt berechnet ein solches Modell globale Spurengaskonzentrationen in festgelegten Bezugshöhen.

Auf eine grundsätzlich andere Art arbeitet ein sogenanntes *Boxmodell*. Bei dieser Form eines chemischen Modells wird ein begrenztes Luftvolumen während des Transports betrachtet, in dem unter vorgegebenen Zeitreihen der meteorologischen Zustandsgrößen die resultierenden chemischen Vorgänge studiert werden.

Ein von Müller et al. (1994) diskutierter zeitlicher Verlauf von Spurengaskonzentrationen wichtiger Chlorverbindungen ist das Ergebnis eines Modellaufs für den Winter 1991/92 mit einem Boxmodell, das auf Crutzen et al. (1992) zurückgeht. Insbesondere sind in diesem Modell heterogene Prozesse an PSCs berücksichtigt, um unter polaren Bedingungen realistische Ergebnisse zu erzielen.

In Abbildung 36 ist im oberen Schaubild der zeitliche Verlauf der stratosphärischen Zentralsäulengehalte der HCl-Messungen in Kiruna (Rauten) und Grönland (Quadrate, siehe Adrian et al., 1994) und der ClONO₂-Werte in Kiruna (Dreiecke) gegenüber der zeitlichen Entwicklung dieser Spurengase dargestellt, wie sie das Modell für $68^{\circ} \pm 10^{\circ}$ N innerhalb des Polarwirbels berechnet.

Qualitativ ist ein konsistentes Bild der Ergebnisse des Modells und der Meßwerte zu erkennen. Müller et al. führen die bis dahin für unwahrscheinlich gehaltene zeitliche Entwicklung dieser Reservoirgase für das verfügbare Chlor in der Stratosphäre darauf zurück, daß die Rückbildung von ClONO₂ nach Verschwinden der letzten PSCs in der Stratosphäre chemisch wesentlich schneller vor sich geht als die von HCl, so daß Mitte März innerhalb des Polarwirbels alles verfügbare Chlor in ClONO₂ gebunden ist bei gleichzeitig niedrig gebliebenem HCl-Gehalt.



oben: — = Modellrechnungen, Δ = ClONO_2 -Zenitsäulengehalte über Kiruna,
 \diamond = $\text{HCl}_{\text{strat}}$ -Zenitsäulengehalte über Kiruna, \square = $\text{HCl}_{\text{strat}}$ über Grönland
 unten: \blacklozenge = ClONO_2 -Volumenmischungsverhältnis aus Ballonmessungen
 mit MIPAS-B

Abbildung 36. Die Reservoirgase der Chlorverbindungen im Vergleich Messung - Modell: die Mischungsverhältnisse in der unteren Stratosphäre (unteres Schaubild) und Zenitsäulengehalte über Kiruna nach Müller et al. (1994)

7. Interpretation der ermittelten Zenitsäulengehalte

7.1 Die stratosphärischen Winter im Meßzeitraum

Mit zunehmender Abkühlung in der Stratosphäre durch die negative Strahlungsbilanz bildet sich während der Polarnacht ein Polarwirbel aus, dessen Luftmasse von der in mittleren Breiten weitgehend abgetrennt ist und das Wirbelzentrum gemäß der meteorologischen Dynamik umströmt. Im Gegensatz zum Polarwirbel auf der Südhalbkugel, dessen räumliche Ausdehnung stark vom antarktischen Festland geprägt wird und damit relativ ortsfest ist, ist der entsprechende Polarwirbel in nördlichen Breiten sehr variabel in seiner räumlichen Lage und Ausdehnung. Insbesondere liegt er häufig asymmetrisch zum Nordpol. Das bedeutet für den hier betrachteten Meßzeitraum, daß die Luft teilweise durch Gebiete ohne und mit direkter Sonneneinstrahlung strömen kann. Gerade dies erschwert eine Differenzierung in mögliche chemische oder rein dynamische Vorgänge, weil für verschiedene chemische Reaktionen die direkte Sonneneinstrahlung notwendig ist.

7.1.1 Der stratosphärische Winter 1991/92

Im frühen Winter 1991/92 wurde wie in den Jahren zuvor ein starker, kalter Polarwirbel beobachtet, an dessen Rand einzelne Wärmeverstöße in nördliche Breiten erfolgten (Naujokat et al., 1992). Laut dieser Quelle führte das Ende November zu einer vorübergehenden Teilung des Polarwirbels.

Nach einer kalten, ungestörten Periode Ende Dezember / Anfang Januar erfolgte über Nordostasien eine sehr starke Erwärmung, die ihren Höhepunkt Mitte Januar erreichte. Im 10-hPa-Niveau wurde über dem Polargebiet ein Temperaturanstieg von mehr als 60 Kelvin innerhalb von vier Tagen beobachtet. Das Zentrum des Kältegebiets wurde aus dem Wirbelzentrum weg nach Nordwesteuropa verschoben. Das verstärkte Aufsteigen am Rand des Wirbels zwischen Kanada und Europa oberhalb einer blockierenden Antizyklone in der Troposphäre führte zu extrem niedrigen Gesamtozon-Werten über Europa und dem Nordatlantik, die im Januar 1992 sowohl von dem Satellitenexperiment TOMS als auch von vielen Bodenstationen beobachtet wurden.

Die die troposphärische Antizyklone überströmende Luft kühlte sich dabei stark ab und erwärmte sich dann während des anschließenden Absinkens hinter diesem System wieder. Wieviel Ozon dabei durch heterogene Chemie an den in der kalten Luft gebildeten PSCs zerstört wurde, ist wegen dem Hintergrund der großen, dynamisch bedingten Anomalien schwierig zu identifizieren. Diese blockierende Antizyklone in der Troposphäre führte zu extremen Mitteln im Bodendruck von Dezember bis Februar, wie sie sonst nur einmal in 100 Jahren beobachtet werden (Farman et al., 1994). Diese Randlage mit der kalten Luft verblieb den ganzen Januar über dem Atlantik und Nordeuropa mit ausgedehnter chemischer Prozessierung in der Peripherie des Polarwirbels, die aus

dem Verschieben des atmosphärischen Strahlstroms in das Temperaturminimum resultierte (Farman et al., 1994).

Die Erwärmung im Januar führte nicht zum Zusammenbruch des Polarwirbels, der sich im Laufe des Februars nach mehreren Erwärmungsvorstößen zwar mehrmalig teilte, Anfang März aber nur wenig geschwächt über der sibirischen Arktis zu finden war. Bereits Mitte März begann jedoch die Frühjahrserwärmung und führte zur Zirkulationsumstellung in der oberen Stratosphäre; in der unteren Stratosphäre war aber erst Ende April die endgültige Umstellung auf die Sommerzirkulation vollzogen.

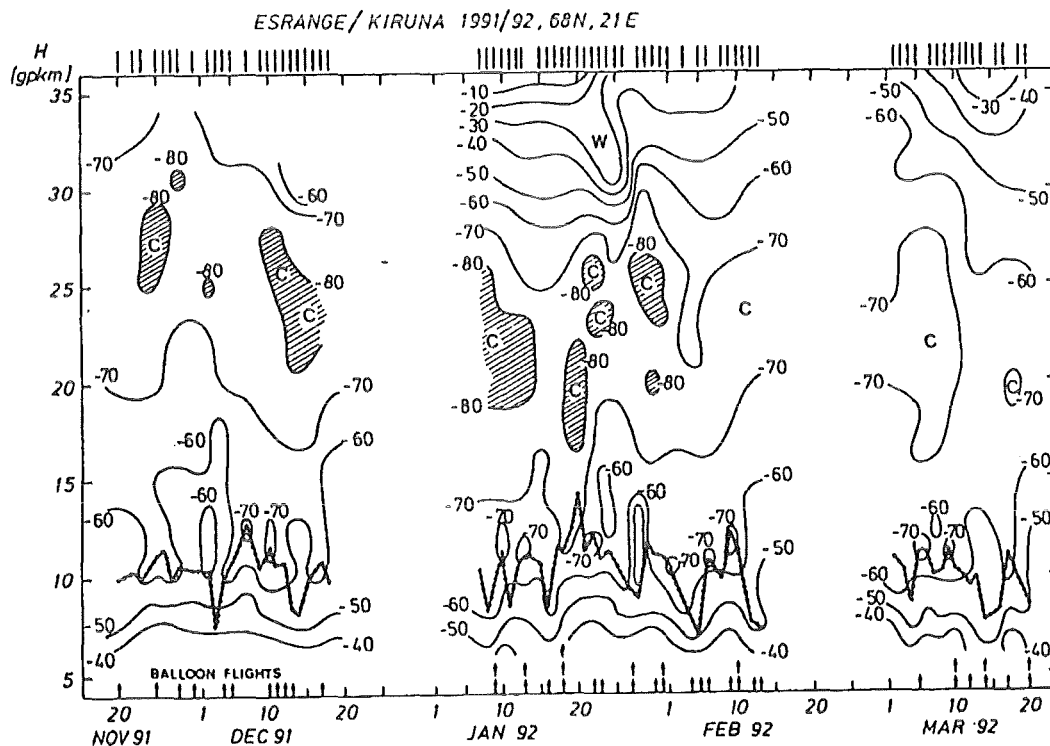


Abbildung 37. Temperaturverteilung über Esrange bei Kiruna im Winter 1991/92 (aus Naujokat et al., 1992)

Für die Atmosphäre über Esrange bei Kiruna resultiert daraus eine Temperaturverteilung, wie sie in Abbildung 37 von Naujokat et al. (1992) erstellt wurde. Die Temperaturverteilung resultiert aus Ozon- und Radiosondenmessungen und weist daher wegen fehlender Daten zwei größere Lücken um den Jahreswechsel 1991/92 und im Februar 1992 auf.

Die schraffierten Flächen kennzeichnen Bereiche, in denen die Temperatur unter -80°C liegt, in denen also die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von PSCs stark erhöht ist. Sehr markant ist die große Variation der Tropopausenhöhe, die über die gepunktete Linie gekennzeichnet ist.

7.1.2 Der stratosphärische Winter 1992/93

Im Gegensatz zum Winter 1991/92 blieb im Winter 1992/93 der Polarwirbel bis Ende Januar kalt und ungestört (Naujokat et al., 1993). Einzelne Erwärmungsvorstöße in nördliche Breiten machten sich im Temperaturverlauf am Nordpol in der unteren Stratosphäre nur wenig bemerkbar und konnten die Zirkulation kaum beeinflussen. Erst im Februar setzte sich eine stärkere Erwärmung bis in die untere Stratosphäre durch, aber auch sie führte nicht zum Zusammenbruch des Polarwirbels.

Während dieser Erwärmungsperiode Mitte Februar wurden über Europa wieder sehr niedrige Werte des Gesamt ozonegehalts beobachtet, ähnlich wie im Januar 1992. Das nach Nordeuropa verschobene Kältezentrum lag oberhalb einer troposphärischen Antizyklone. Das ist analog zum Winter 1991/92 die typische synoptische Situation, in der die Gesamtsäule von Ozon dynamisch erniedrigt wird durch Aufsteigen in der Stratosphäre am Rand des Polarwirbels im Bereich einer hochliegenden Tropopause, in der aber auch durch die niedrigen stratosphärischen Temperaturen die Bedingungen für einen chemischen Verlust gegeben waren (Naujokat et al., 1993).

Anfang März begann bereits die Frühjahrserwärmung, die sich aber nur sehr zögernd in der gesamten Stratosphäre durchsetzte. Erst im Laufe des Aprils erfolgte die endgültige Umstellung zur sommerlichen Zirkulation, nachdem das Wärmezentrum in der unteren Stratosphäre das Polargebiet erreicht hatte.

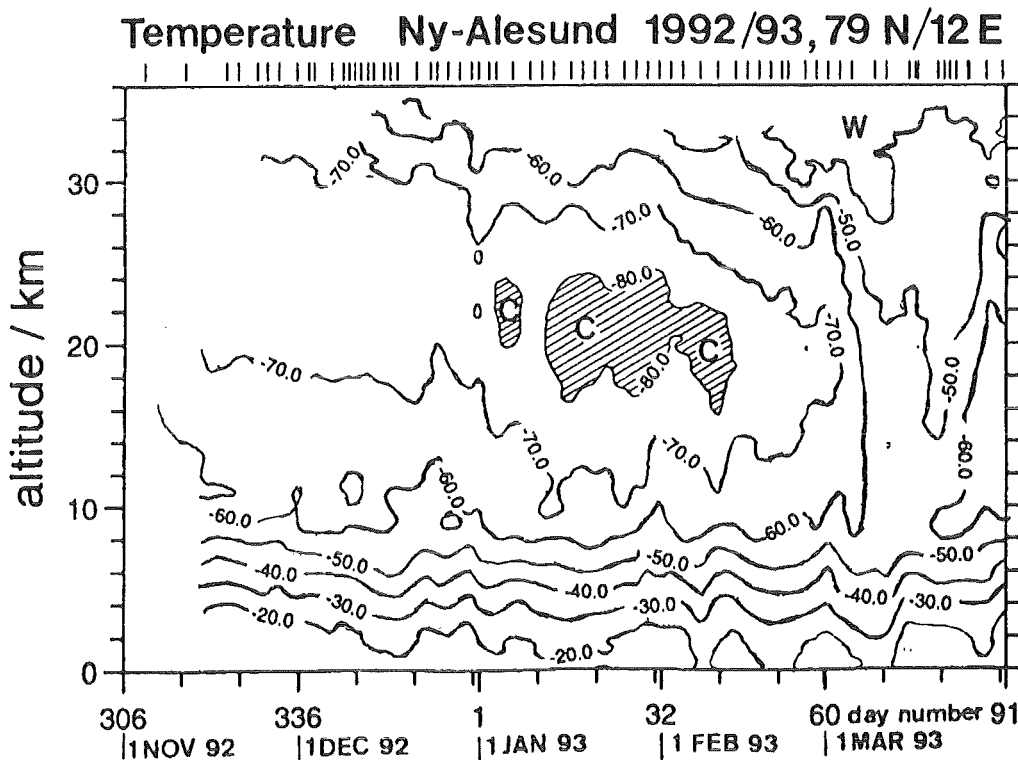


Abbildung 38. Temperaturverteilung über Ny-Ålesund im Winter 1992/93 (aus Naujokat et al., 1993)

Abbildung 38 zeigt den Temperaturverlauf im Winter 1992/93 über Ny-Ålesund (78.9° N, 11.9° O), wie er qualitativ auch über Kiruna aussehen würde (Naujokat et al., 1993). Es tritt ein größerer Höhenbereich mit Temperaturen unter - 80° C bis in den Februar hinein auf. In diesem Winter war die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von PSCs stark erhöht und hielt länger an als im Winter 1991/92.

7.2 Dynamische Vorgänge in der Stratosphäre

7.2.1 Die Potentielle Wirbelstärke (Potential Vorticity) als meteorologischer Parameter der Dynamik

Da die zu interpretierenden Messungen an einem festen Ort durchgeführt wurden, müssen die ermittelten Zenitsäulengehalte zunächst einer Lage relativ zum Polarwirbel zugeordnet werden. Als meteorologische Größe dient die Potentielle Wirbelstärke (Potential Vorticity) zur Beschreibung des dynamischen Zustands in der Stratosphäre. Über sie ist es möglich, eine Aussage über die Lage des Polarwirbels zu machen. Je größer diese meteorologische Größe, desto näher befindet sich das beobachtete Luftvolumen am Wirbelzentrum. So sind Aussagen über die Lage der beobachteten Luftmasse relativ zum Polarwirbel möglich. Diese Lage ist für die beschriebenen Messungen an einem festen Ort von entscheidender Bedeutung für die Interpretation der ermittelten Zenitsäulengehalte. Insbesondere ist es die Festlegung, ob das beobachtete Luftvolumen innerhalb oder außerhalb des Polarwirbels angesiedelt ist.

Zur mathematischen Erfassung der drehbehafteten Strömungen dient in der Meteorologie die Vorticity ζ , die den vertikalen Betrag der Rotation eines Vektorfeldes darstellt.

$$\zeta = \vec{K} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{v} \quad (7.1)$$

mit ζ Vorticity (Wirbelstärke)
 \vec{v} zweidimensionales Geschwindigkeitsfeld der Luftströmung
 \vec{K} Einheitsvektor senkrecht zur Fläche, auf der das zweidimensionale Geschwindigkeitsfeld definiert ist

Bei dem Spezialfall der rotierenden Erde setzt sich die sogenannte absolute Vorticity ζ_a aus der Vorticity der Strömung relativ zur Erde und einem Anteil, der durch die Erddrehung zustande kommt, zusammen.

$$\zeta_a = \zeta + f \quad (7.2)$$

mit ζ_a absolute Vorticity
 ζ relative Vorticity der Strömung
 f Erdvorticity

wobei

$$f = \zeta_E = \vec{k} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{v}_f \quad (7.3)$$

mit \vec{v}_f Führungsgeschwindigkeit

und

$$\vec{v}_f = \vec{\omega} \times \vec{R} \quad (7.4)$$

wobei \vec{R} den Abstand vom Erdmittelpunkt und $\vec{\omega}$ die Winkelgeschwindigkeit der Erde als vektorielle Größe darstellt.

Bei Multiplikation der absoluten Vorticity mit dem meteorologischen Stabilitätsmaß $\frac{\partial \theta}{\partial p}$ erhält man die sogenannte Potentielle Vorticity. In diesem Spezialfall wird die Vorticity auf Isentropenflächen betrachtet. Die Isentropenflächen sind Flächen gleicher potentieller Temperatur θ , die bestimmt wird über die Gleichung

$$\theta = T \left(\frac{1000}{p} \right)^{\frac{c_p - c_v}{c_p}} \quad (7.5)$$

mit T Temperatur in Kelvin
p Luftdruck in hPa
 c_p spezifische Wärme bei konstantem Druck
 c_v spezifische Wärme bei konstantem Volumen
 $\frac{c_p - c_v}{c_p} \approx 0.286$

Die Potentielle Temperatur θ ist die Temperatur, die ein Luftvolumen mit den Zustandsgrößen T, p annimmt, wenn man es adiabatisch auf den Normaldruck 1000 hPa bringt (Möller, 1973). Sie ist im Gegensatz zur Temperatur T eine konservative Größe.

Die Potentielle Vorticity P.V. wird allgemein aus der Gleichung bestimmt

$$P.V. = \frac{1}{\rho} \zeta_a \nabla \theta \quad (7.6)$$

mit ρ Luftdichte
 θ Potentielle Temperatur

In isentroper Form lautet die entsprechende Gleichung

$$P.V. = -g (f + \zeta_\theta) \frac{\partial \theta}{\partial p} \quad (7.7)$$

mit g Erdbeschleunigung
 ζ_θ isentrope Vorticity

Die isentrope Vorticity wird berechnet über

$$\zeta_{\theta} = \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_{\theta} - \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{\theta} \quad (7.8)$$

mit u, v x- und y-Komponente des Geschwindigkeitsfeldes auf der Isentropenfläche

In die Berechnung der Potentiellen Vorticity gehen verschiedene meteorologische Größen ein, die in den hier relevanten Höhen nur schwer verlässlich bestimmt werden können. Deshalb stellt die genaue Bestimmung dieser Größe ein mit großen Schwierigkeiten behaftetes Unterfangen dar.

Für die Bestimmung der Potentiellen Vorticity über Kiruna standen verschiedene Datensätze zur Verfügung, nämlich globale Felder der Potentiellen Vorticity aus Vorhersage- und Analysedaten auf verschiedenen θ -Flächen und Daten aus Trajektorienberechnungen. Zum Vergleich werden in Tabelle 16 die über verschiedene Methoden ermittelten Werte für die Potentielle Vorticity auf der θ -Fläche im 475 K Niveau dargestellt. Alle Ergebnisse wurden aus ECMWF-Daten in der NILU¹³ -Datenbank ermittelt, die zur logistischen und wissenschaftlichen Unterstützung der EASOE-Kampagne angelegt wurde (Pyle et al., 1994a).

Um eine größere Genauigkeit zu erzielen, wurden die Daten entlang des optischen Weges der gemessenen Intensitäten durch die Atmosphäre interpoliert bzw. zum Vergleich auch senkrecht über dem Beobachterort berechnet. Die Unterschiede zwischen den Werten der Analyse und der Vorhersage sind zum Teil erheblich (hervorgehobene Werte: Abweichungen zwischen Minimum und Maximum > 7 Einheiten längs des optischen Weges). Daneben werden die Ergebnisse der Trajektorienanalyse gestellt. Die Werte der Potentiellen Vorticity senkrecht über dem Beobachtungsstandort werden der Trajektorie entnommen, die an diesem Tag um 12 Uhr UTC in Kiruna ankommt und deren Vorgeschichte bis zu 10 Tagen vorher analysiert vorliegt. Die Werte liegen in 2 Stundenabständen vor und werden über 24 Stunden gemittelt, um die Fehler zu reduzieren (Knudson et al., 1994).

Zu beachten ist dabei, daß das beobachtete Luftvolumen nicht unbedingt identisch in seinen Eigenschaften ist mit dem in der Trajektorie über Kiruna ankommenden. Bis auf wenige Tage sind die Unterschiede jedoch relativ gering. An diesen Tagen (hervorgehobene Daten) zeigen die Werte jedoch eine große Variabilität von Methode zu Methode, die 20 % Abweichung zwischen Maximal- und Minimalwert übersteigt. Zusätzlich sind Tage hervorgehoben, an denen nach einer Methode der Grenzwert von

¹³ NILU = Norwegian Institute for Air Research

$42 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K kg}^{-1}$ überschritten wird (siehe unten), aus den anderen Datensätzen aber ein niedrigerer Wert ermittelt wird.

Dies ist tendenziell bei niedrigen Nadirwinkeln der Fall, bei denen das beobachtete Luftvolumen räumlich relativ weit entfernt von Kiruna war. Im Extremfall erreicht diese räumliche Entfernung bis zu drei Breitengrade und mehrere Längengrade. Deshalb wurden auch bei den Trajektorienanalysen zwischen den Mitteln der naheliegenden Stationen entlang des Weges interpoliert und die Werte in der letzten Spalte dargestellt.

Eine prinzipielle Schwierigkeit liegt in der Festlegung der Grenzen des Polarwirbels bzw. der Abgrenzung dessen Luftmasse. Wenn der Polarwirbel geometrisch schräg in der Atmosphäre liegt, sind sogar Fälle möglich, bei denen die beobachtete Luftmasse in bestimmten Bereichen innerhalb des Polarwirbels beheimatet ist, in anderen Höhenbereichen jedoch diese Luftmasse aus dem Rand des Wirbels oder sogar von außerhalb stammen kann.

Verschiedene Autoren geben für den Kernbereich des Polarwirbels im 475 Kelvin Niveau der Potentiellen Temperatur den Zahlenwert $42 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K kg}^{-1}$ an (Pyle et al., 1994b; Brandtjen et al., 1994). Der Randbereich wird durch das Auftreten des größten Gradienten definiert und liegt nach verschiedenen Autoren zwischen 30 und 42 (Brandtjen et al.), 36 bis 42 (Pyle et al.) und 30 bis $40 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K kg}^{-1}$ (Neuber et al., 1994). Der Autor schließt sich der Definition von Brandtjen et al. an. Die Frage, ob ein effektives Einmischen von Außenluft in den Polarwirbel erfolgt oder nicht, ist in der Fachwelt derzeit noch umstritten.

Diese Grenzwerte erlauben eine Zuordnung der Werte in Tabelle 16 hinsichtlich ihrer Lage zum Polarwirbel. Prinzipiell erkennt man, daß die beobachtete Luftmasse mehrfach eindeutig von innerhalb des Polarwirbels stammte. In anderen Fällen wurde eindeutig Luft aus dem Randbereich des Wirbels oder von außerhalb beobachtet. Ein interessanter Wechsel im Charakter der beobachteten Luftmassen fand zum Beispiel im Januar statt. Während Mitte Januar eindeutig Wirbelluft beobachtet wurde, wechselte diese Luftmasse Ende Januar auf Außenbedingungen. Am 4. Februar 1992 wurde wieder eindeutig ein Luftvolumen aus dem Polarwirbel sondiert.

Bei allen Werten ist die zeitliche Variation über den Polarwinter durch das diabatische Abkühlen zu beachten. Adiabatisch betrachtet ist die Potentielle Vorticity konstant mit der Zeit: $\frac{d P.V.}{dt} = 0$. Durch die kontinuierliche diabatische Abkühlung in der winterlichen Polarregion werden die Werte jedoch kontinuierlich kleiner bei gleichem dynamischen Zustand der Atmosphäre. Die potentielle Temperatur ist von der Temperatur linear abhängig, das heißt die Isentropenfläche wird bei sinkender Temperatur geometrisch nach unten verschoben. Da die potentielle Vorticity mit der Höhe zunimmt, nimmt daher bei der Verschiebung der Isentropenfläche nach unten die Potentielle Vorticity bei sonst gleichen Bedingungen ab.

Datum	Potentielle Vorticity 475 K					
	Isentropendaten				Trajektorien (24 Stunden-Mittel)	
	Analyse		Vorhersage			
	senk- recht	längs Weg	senk- recht	längs Weg	senk- recht	längs Weg
	10 ⁻⁶ km ² kg ⁻¹ s ⁻¹					
11.11.1991			26.40	22.55	24.39	23.18
19.11.1991	43.21	36.37	38.33	36.52	35.59	36.21
20.11.1991	31.14	28.70	31.64	28.99	28.13	29.43
17.01.1992	58.22	47.20	67.72	67.83	56.32	53.91
18.01.1992	70.50	57.80	61.71	58.96	52.98	51.27
19.01.1992	59.48	49.10	63.50	61.20	54.16	50.08
24.01.1992	25.05	22.99	27.73	25.32	24.44	22.40
26.01.1992	57.26	53.65	46.48	47.59	42.59	42.29
28.01.1992	23.59	20.36	20.49	17.77	19.08	20.14
31.01.1992	34.23	22.34	31.55	28.36	25.92	26.99
02.02.1992	40.58	38.69	50.93	49.02	38.74	35.52
04.02.1992	43.80	42.70	49.01	47.86	43.20	41.40
07.02.1992	40.35	36.42	45.33	39.38	40.24	35.82
08.02.1992	44.73	39.26	44.57	42.01	34.56	34.00
10.02.1992	42.75	39.97	41.02	37.44	30.94	30.47
12.02.1992	40.67	38.89			33.11	31.88
15.02.1992	25.77	24.96			23.78	23.83
17.02.1992	22.40	22.03	20.29	19.69	22.05	22.06
20.02.1992	41.82	38.00	40.85	39.78	32.80	33.50
23.02.1992	34.10	31.29	36.45	32.95	27.35	26.65
24.02.1992	25.19	23.02	29.09	27.45	23.46	23.26

Datum	Potentielle Vorticity 475 K					
	Isentropendaten				Trajektorien (24 Stunden-Mittel)	
	Analyse		Vorhersage			
	senk- recht	längs Weg	senk- recht	längs Weg	senk- recht	längs Weg
	$10^{-6} \text{ km}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$					
25.02.1992	39.00	36.87	34.37	32.06	27.36	26.73
27.02.1992	24.46	21.01			20.97	22.79
02.03.1992	44.91	44.24	42.49	40.92	32.84	32.45
05.03.1992	51.52	54.34	42.11	41.87	35.11	35.48
07.03.1992	39.46	38.77	41.55	40.11	33.73	33.27
08.03.1992	38.44	35.38	40.74	39.47	31.32	30.86
09.03.1992	34.99	33.66	36.78	35.88	29.04	29.51
10.03.1992	32.51	31.40	32.81	31.28	28.67	28.36
11.03.1992	41.85	40.24	42.36	41.96	40.02	39.33
12.03.1992	45.66	45.01	43.16	42.84	39.27	39.43
14.03.1992	43.81	43.80	41.02	41.66	40.37	40.18

Tabelle 16. Die Werte für die Potentielle Vorticity im 475 Kelvin Niveau (ca. 19.5 km Höhe) im Winter 1991/92

Für die Interpolation der Potentiellen Vorticity entlang des optischen Weges ist die geometrische Höhe der Isentropenfläche von Bedeutung. Sie wurde für eine einfache geometrische Berechnung des optischen Weges bei dem jeweiligen theoretischen Nadirwinkel ohne Berücksichtigung der Refraktion verwendet. In Tabelle 17 sind daher die Höhen für die Standardflächen angegeben, die für jeden Meßtag mit dem jeweiligen Atmosphärenmodell bestimmt wurden.

Die Variationen dieser Höhen sind in den unteren Niveaus größer als in den oberen Niveaus. Der meteorologische Hintergrund ist der Zusammenhang der Tropopausenhöhe mit dem dynamischen Geschehen in der Troposphäre. Schwerewellen in der Troposphäre können auch in der Stratosphäre dynamische Vorgänge anregen, die dort dann mit zeitlicher Verzögerung ablaufen. Die so entstehenden Variationen in der Druck- und

Temperaturverteilung wirken sich in der geometrischen Höhe der Potentiellen Temperatur entsprechend aus.

Datum	Potentielle Temperatur					
	350 K	380 K	400 K	475 K	550 K	700 K
	Höhe in km					
11.11.1991	11.0	13.0	14.3	18.6	22.1	27.4
19.11.1991	12.1	14.1	15.5	20.0	22.6	27.0
20.11.1991	11.8	13.7	15.0	19.5	23.1	27.2
17.01.1992	12.4	14.4	15.7	19.8	22.5	26.3
18.01.1992	13.0	14.8	16.2	19.9	22.5	26.3
19.01.1992	13.6	15.5	16.6	20.3	22.4	26.3
24.01.1992	12.6	14.5	15.8	20.1	23.2	27.5
26.01.1992	12.3	14.4	15.7	19.6	22.3	26.7
28.01.1992	11.0	13.2	14.9	19.8	23.6	28.1
31.01.1992	12.7	14.5	15.9	20.3	23.8	28.0
02.02.1992	12.2	14.1	15.3	19.3	22.4	26.9
04.02.1992	12.3	14.3	15.4	19.4	22.2	26.7
07.02.1992	12.7	14.7	16.0	19.7	22.6	26.9
08.02.1992	12.0	14.3	15.6	19.6	22.7	26.9
10.02.1992	12.3	14.1	15.4	19.8	22.9	27.2
12.02.1992	11.0	13.5	14.8	19.4	22.9	27.4
15.02.1992	11.0	13.0	14.3	19.2	22.8	28.1
17.02.1992	11.7	13.6	14.8	19.0	22.3	27.4
20.02.1992	12.8	14.6	15.7	19.3	22.3	27.2
23.02.1992	11.3	13.4	14.8	19.2	22.6	27.3
24.02.1992	11.9	13.6	14.8	19.2	22.7	27.4
25.02.1992	11.4	13.4	14.6	18.9	22.2	27.2

Datum	Potentielle Temperatur					
	350 K	380 K	400 K	475 K	550 K	700 K
	Höhe in km					
27.02.1992	12.0	14.0	15.3	19.3	22.4	27.3
02.03.1992	12.4	14.2	15.5	19.4	22.6	27.2
05.03.1992	13.0	14.8	16.0	19.9	22.7	27.1
07.03.1992	12.3	14.2	15.5	20.0	22.9	27.2
08.03.1992	12.4	14.3	15.6	19.9	23.0	27.4
09.03.1992	13.0	14.7	15.9	20.0	23.0	27.4
10.03.1992	12.5	14.2	15.4	19.5	22.8	27.2
11.03.1992	11.9	14.0	15.2	19.1	22.2	26.9
12.03.1992	11.7	13.7	14.9	19.0	22.0	26.7
14.03.1992	11.5	13.5	14.8	18.8	21.8	26.4

Tabelle 17. Die geometrische Höhe der Standard-Isentropenflächen für die Potentiellen Temperaturen im Winter 1991/92

Im folgenden werden die Werte für die Potentielle Vorticity für den schrägen Weg durch die Atmosphäre aus den Vorhersagedaten bzw. aus den Trajektorien Daten verwendet. Die Tage, an denen eine eindeutige Aussage aus den Daten für die Potentielle Vorticity nicht möglich ist, da die Werte von Methode zu Methode stark voneinander abweichen, sind in den Tabellen hervorgehoben.

An diesen Tagen ist eine Einordnung der Lage des Polarwirbels schwierig und offensichtlich nicht ganz eindeutig. Das muß bei der weiter unten folgenden Klassifizierung aller Meßtage hinsichtlich ihrer Lage zum Polarwirbel beachtet werden. An den Tagen mit zweifelhafter Zuordnung gaben die Werte aus den Trajektorienberechnungen den Ausschlag.

In Tabelle 18 sind die verwendeten Werte für die Potentielle Vorticity für den Winter 1991/92 zusammengestellt.

Da- tum	Potentielle Vorticity							
	Trajektorien- daten (24 Stunden-Mittel)					Isentropen- daten (Vorher- sage)		
	350 K	380 K	400 K	550 K	700 K	350 K	550 K	700 K
	$10^{-6} \text{ km}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$							
1991								
11.11.	7.73	8.44	11.85	47.61	168.59	8.32		
19.11.	6.83	10.80	14.06	89.38	260.03	6.63		
20.11.	7.06	10.69	12.40	74.81	242.63	7.69		
1992								
17.01.	8.29	14.29	18.46	114.75	285.48	8.13	151.78	235.94
18.01.	7.16	11.77	16.09	106.38	257.69	6.25	146.47	204.28
19.01.	6.60	11.77	16.71	108.97	236.31	5.46	138.15	217.18
24.01.	4.92	4.67	6.98	67.52	186.19	3.36	106.64	186.05
26.01.	7.23	11.36	16.21	92.01	233.35	7.61	114.40	190.68
28.01.	7.27	6.81	7.83	61.13	215.88	7.80	88.07	153.05
31.01.	5.41	7.21	9.03	71.96	225.95	5.84	106.09	174.09
02.02.	7.43	10.80	14.22	88.60	245.94	6.66	123.98	193.76
04.02.	8.64	11.86	16.74	94.23	244.18	9.50	132.26	219.41
07.02.	7.03	9.05	11.88	93.03	287.39	7.01	138.77	228.38
08.02.	6.96	9.46	11.58	89.78	247.93	7.47	138.93	212.71
10.02.	6.58	8.28	10.43	87.76	248.59	6.96	127.97	206.05
12.02.	7.10	9.30	12.16	82.64	239.45			
15.02.	6.77	8.36	9.90	58.52	188.13			
17.02.	5.48	7.79	10.27	44.57	141.72	5.74	58.05	121.87
20.02.	7.61	10.05	13.26	66.55	189.18	7.42	95.48	171.80
23.02.	6.90	8.49	11.48	74.96	233.40	7.81	118.66	192.22

Da- tum	Potentielle Vorticity							
	Trajektorien- daten (24 Stunden-Mittel)					Isentropen- daten (Vorher- sage)		
	350 K	380 K	400 K	550 K	700 K	350 K	550 K	700 K
	$10^{-6} \text{ km}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$							
24.02.	7.59	9.77	11.30	52.58	198.86	7.29	109.33	173.02
25.02.	7.97	11.89	14.01	61.04	184.01	7.66	96.33	170.69
27.02.	6.94	8.06	10.32	53.25	172.87			
02.03.	7.73	9.73	13.28	77.34	239.81	8.30	132.50	190.19
05.03.	7.84	10.87	13.71	79.48	231.09	7.79	120.08	189.93
07.03.	8.97	10.02	11.28	81.86	254.22	7.46	118.27	188.87
08.03.	7.71	9.90	12.08	80.84	253.05	7.23	125.60	187.87
09.03.	7.95	9.98	11.79	83.31	252.51	8.66	118.80	182.91
10.03.	6.93	9.77	11.68	76.23	252.79	8.02	118.03	189.75
11.03.	7.32	11.41	16.19	78.35	242.81	7.03	105.95	191.47
12.03.	7.06	11.60	16.19	88.50	271.75	7.80	119.86	213.46
14.03.	8.61	12.80	17.57	92.07	258.55	8.26	122.38	231.32

Tabelle 18. Die Werte für die Potentielle Vorticity in allen anderen Niveaus im Winter 1991/92

Für den Winter 1992/93 waren diese detaillierten Untersuchungen leider nicht möglich, da nicht alle notwendigen Daten zur Verfügung standen. Die Untersuchungen für den Winter 1991/92 haben aber gezeigt, daß die Abweichungen zwischen den einzelnen Methoden nur für einzelne Tage nicht vernachlässigbar sind. In Tabelle 19 sind die Werte für die Potentielle Vorticity für den Winter 1992/93 zusammengestellt, die aus den Analysefeldern der Isentropenflächen ermittelt sind. Die Werte wurden wie oben beschrieben für den Weg längs des optischen Weges durch die Atmosphäre interpoliert.

Datum	Potentielle Vorticity					
	Isentropendaten (Analyse)					
	350 K	380 K	400 K	475 K	550 K	700 K
	$10^{-6} \text{ km}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$					
25.01.1993	9.19	14.19	20.09	50.26	109.96	263.96
28.01.1993	6.61	6.17	11.75	42.77	122.32	297.77
31.01.1993	5.92	9.56	11.17	22.77	53.40	140.94
02.02.1993	7.93	7.46	10.56	17.15	46.77	131.95
03.02.1993	5.45	9.34	12.10	26.74	70.31	178.65
05.02.1993	8.01	13.09	19.62	55.02	118.83	303.16
06.02.1993	8.12	11.87	17.70	41.86	134.21	322.95
10.02.1993	6.02	10.97	15.93	52.41	127.14	297.83
11.02.1993	6.87	8.53	12.80	51.46	123.06	288.75
13.02.1993	6.29	8.55	9.55	30.07	95.96	227.22
18.02.1993	8.68	15.18	20.53	52.08	132.05	308.22
22.02.1993	7.61	15.93	21.88	51.42	88.91	208.56
24.02.1993	5.33	8.90	11.71	48.05	117.66	251.76
10.03.1993	8.33	14.55	12.92	25.01	65.10	177.87
11.03.1993	8.35	9.93	15.17	31.94	59.91	169.51
16.03.1993	7.65	9.65	12.04	27.52	50.14	137.65
20.03.1993	7.99	10.82	13.22	26.42	46.86	134.40
22.03.1993	6.30	7.68	9.38	25.93	51.91	146.73
24.03.1993	7.63	9.19	12.06	22.78	38.33	118.52

Tabelle 19. Die Werte für die Potentielle Vorticity im Winter 1992/93

Auch in diesem Winter befand sich der Polarwirbel mehrfach über dem Beobachtungsort, wenn man die Werte für die Potentielle Vorticity betrachtet. An einigen Tagen wurde eine Luftmasse von außerhalb oder von der Peripherie des Polarwirbels beobachtet.

In Tabelle 20 sind die Meßtage in Kiruna über den Winter 1991/92 hinsichtlich ihrer Lage relativ zum Polarwirbel zusammengestellt. Die Klassifizierung erfolgt dabei über die Größe der Potentiellen Vorticity im 475 K Niveau.

Datum	Lage relativ zum Polarwirbel		
	innerhalb	am Rand	außerhalb
11.11.1991			X
19.11.1991		X	
20.11.1991		X	
17.01.1992	X		
18.01.1992	X		
19.01.1992	X		
24.01.1992			X
26.01.1992	X		
28.01.1992			X
31.01.1992			X
02.02.1992		X	
04.02.1992	X		
07.02.1992		X	
08.02.1992		X	
10.02.1992		X	
12.02.1992		X	
15.02.1992			X
17.02.1992			X
20.02.1992		X	
23.02.1992		X	
24.02.1992			X

Datum	Lage relativ zum Polarwirbel		
	innerhalb	am Rand	außerhalb
25.02.1992		X	
27.02.1992			X
02.03.1992		X	
05.03.1992		X	
07.03.1992		X	
08.03.1992		X	
09.03.1992		X	
10.03.1992		X	
11.03.1992	X		
12.03.1992	X		
14.03.1992	X		

Tabelle 20. Klassifizierung der Lage relativ zum Polarwirbel im Winter 1991/92

Im Sommer 1992 existiert der stratosphärische Polarwirbel im klassischen Sinn nicht, so daß eine Klassifizierung in diesem Zeitraum physikalisch nicht möglich ist. Analog zum Winter 1991/92 sind in Tabelle 21 die Meßtage im Winter 1992/93 hinsichtlich ihrer Lage relativ zum Polarwirbel zusammengestellt.

Die Tabellen dürfen dabei nicht als einziges Kriterium zur Beurteilung der dynamischen Lage betrachtet werden. Der Luftmassencharakter und die Lage zum Polarwirbel, die aus den zugeordneten Potentiellen Vorticity-Werten abgeleitet werden, können im Einzelfall inkonsistente Ergebnisse ergeben. Insbesondere ist das bei räumlich schiefer Lage des Polarwirbels in der Atmosphäre der Fall oder wenn eine Einmischung von Luft von außerhalb in den Polarwirbel hinein erfolgt.

Datum	Lage relativ zum Polarwirbel		
	innerhalb	am Rand	außerhalb
25.01.1993	X		
28.01.1993	X		
31.01.1993			X
02.02.1993			X
03.02.1993			X
05.02.1993	X		
06.02.1993	X		
10.02.1993	X		
11.02.1993	X		
13.02.1993		X	
18.02.1993	X		
22.02.1993	X		
24.02.1993	X		
10.03.1993			X
11.03.1993		X	
16.03.1993			X
20.03.1993			X
22.03.1993			X
24.03.1993			X

Tabelle 21. Klassifizierung der Lage relativ zum Polarwirbel im Winter 1992/93

7.2.2 HF als Indikator für die beobachtete Luftmasse in der unteren Stratosphäre

Wie in Kapitel 3 bereits diskutiert wurde, eignet sich HF wegen der Höhenverteilung des Volumenmischungsverhältnisses und der fehlenden chemischen Umsetzungen als Indikator für Absinkbewegungen in der unteren Stratosphäre. Die stratosphärischen Absinkbewegungen sind unmittelbar korreliert mit der Lage des Polarwirbels, das Maximum befindet sich im Wirbelzentrum. Untersuchungen von Chipperfield et al. (1995) zeigen jedoch, daß auch innerhalb des Wirbels die Gaskonzentrationen stark variieren können, je nach der Geschichte der beobachteten Luftmassen. Es gibt also nicht nur die zwei Luftmassen *außerhalb* und *innerhalb* des Polarwirbels, sondern auch Zwischenstufen. Das ganze wird außerdem noch von einer zeitlichen Entwicklung überlagert durch das kontinuierliche Absinken im Polarwirbel.

Prinzipiell bewirkt das Absinken innerhalb des Polarwirbels eine starke Erhöhung des Zenitsäulengehaltes von HF gegenüber den Luftmassen außerhalb, da in den Luftschichten unterhalb des Maximums im Volumenmischungsverhältnis die konzentrationsärmere durch -reichere Luft ersetzt wird. Diese Erhöhung innerhalb des Polarwirbels wird kontinuierlich größer über den gesamten Meßzeitraum. Einen Absinkfaktor innerhalb eines bestimmten Zeitraumes im Polarwirbel anzugeben wäre aber aus den oben genannten Gründen mit den vorliegenden Messungen sehr schwierig, da wenige Stützstellen im Wirbel vorhanden sind, und nicht zuletzt auch durch die unbekannte Änderung der Potentiellen Vorticity durch das diabatische Abkühlen (s.o.).

Dennoch oder gerade deswegen ist HF hervorragend geeignet, um die beobachtete Luftmasse in der unteren Stratosphäre in bezug auf dynamische Bedingungen einzuordnen. Im folgenden werden die geometrischen Höhen diskutiert, für die dies zutrifft. Dazu werden die Ergebnisprofile von HF zunächst in verschiedene Klassen eingeteilt und den jeweiligen Klassen entsprechende Profile der Gewichtsfunktionen zugeordnet. Der 17.1. und 11.3.1992 werden stellvertretend für Ergebnisprofile einer Luftmasse innerhalb des Wirbels behandelt. Der 31.1.1992 kann als typisches Ergebnis für Profile außerhalb des Polarwirbels angesehen werden, und der 7.2.1992 wird als typischer Tag für eine Lage am Wirbelrand näher betrachtet.

In den Abbildungen 39 bis 42 sind die Gewichtsfunktionen für die ausgewertete HF-Signatur und zweier spektraler Stützstellen in der Flanke der Signatur an diesen Tagen dargestellt. Der Anteil des Wasserdampfes wurde für diese Betrachtung nicht berücksichtigt, da bei sorgfältiger HF-Auswertung dieser Anteil keinen Einfluß auf das Ergebnis von HF hat. Die geometrischen Höhen der Isentropenflächen sind eingezeichnet. Es sind deutliche Abweichungen im Einfluß der jeweiligen Isentropenflächen zu sehen. So spielen am 17.01.1992 nur die hohen Niveaus von 475 K bis 700 K eine Rolle, während am 11.03.1992 die Niveaus von 350 K bis 550 K einen entscheidenden Einfluß auf das Spektrum ausüben. In allen Fällen ist nicht nur ein Niveau von Bedeutung, sondern das beobachtete Spektrum stellt ein Mischsignal aus mehreren Höhenniveaus dar. Bei besserer spektraler Auflösung des Gerätes wäre dieser Höhenbereich kleiner, bei schlechterer

terer Auflösung wäre er noch größer. Offensichtlich genügt es nicht, nur ein bestimmtes Niveau zu betrachten, wenn man den Zenitsäulengehalt von HF mit der dynamischen Größe der Potentiellen Vorticity in Beziehung setzen will.

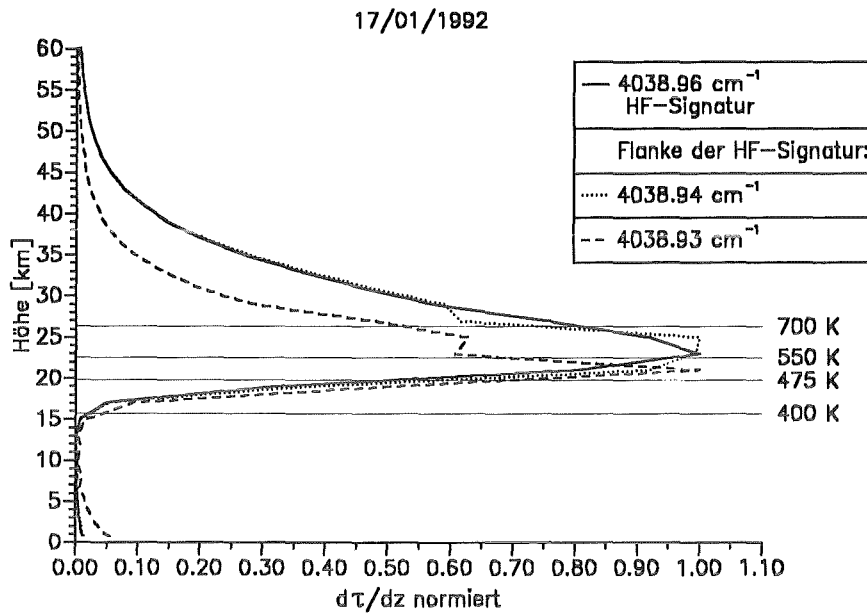


Abbildung 39. Gewichtsfunktionen für die ausgewertete HF-Signatur am 17.01.1992

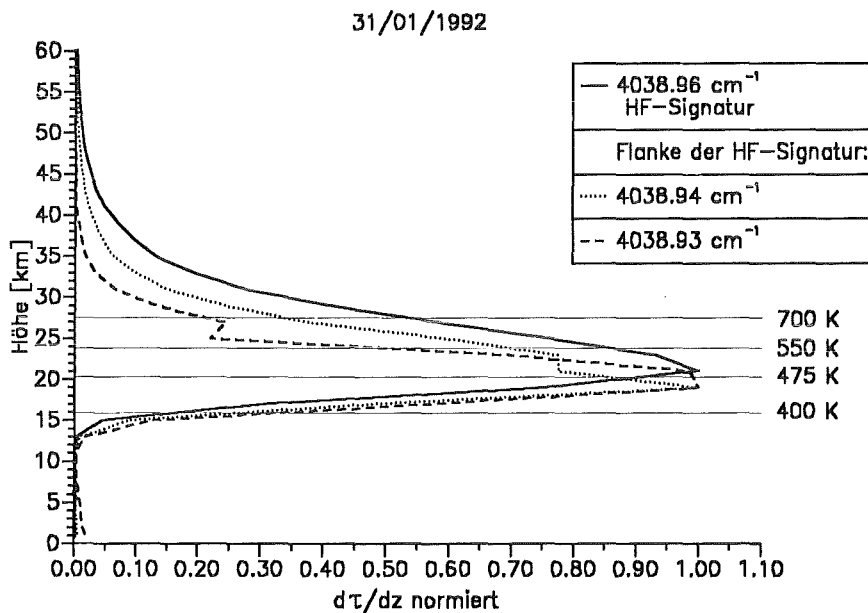


Abbildung 40. Gewichtsfunktionen für die ausgewertete HF-Signatur am 31.01.1992

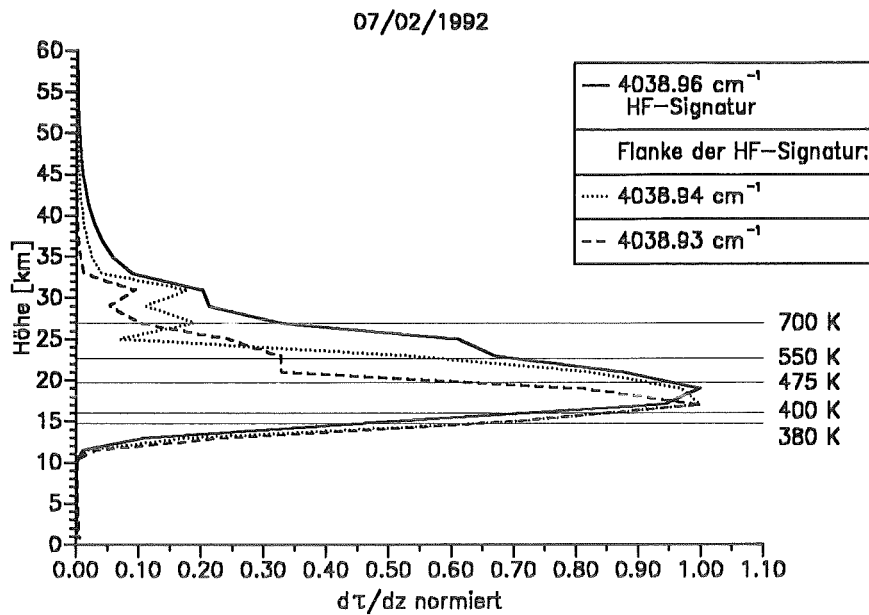


Abbildung 41. Gewichtsfunktionen für die ausgewertete HF-Signatur am 07.02.1992

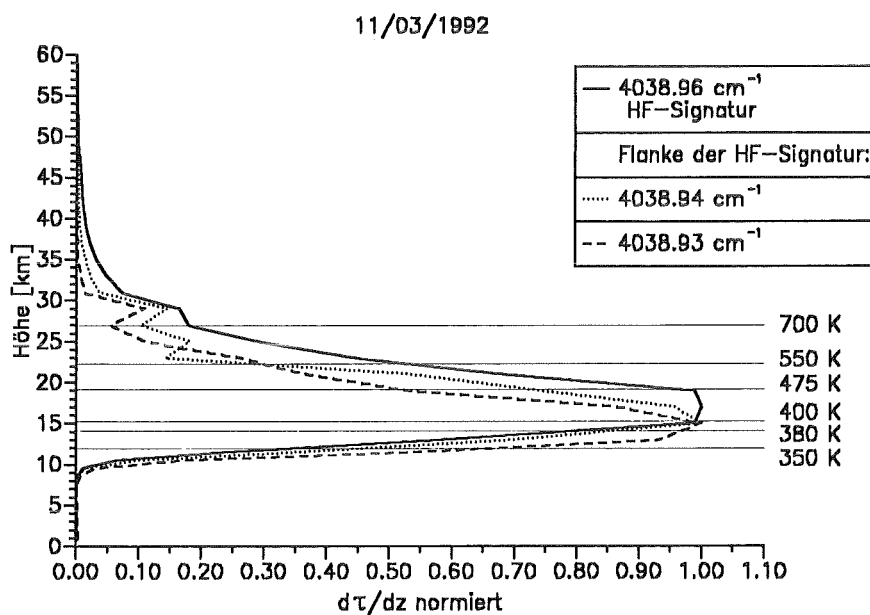


Abbildung 42. Gewichtsfunktionen für die ausgewertete HF-Signatur am 11.03.1992

Wenn der Zenitsäulengehalt von HF einen verlässlichen Indikator für die dynamischen Vorgänge in der Stratosphäre darstellt, muß eine Korrelation zwischen diesem und der Potentiellen Vorticity bestehen in den Höhen, in denen das Spektrum sensitiv für solche Vorgänge ist. Das sind wegen der Gewichtsfunktionen im Januar 1992 streng genom-

men nur die Höhen zwischen 475 K und 700 K. Da man aber davon ausgehen kann, daß der Polarwirbel im allgemeinen geometrisch nicht stark geneigt in der Atmosphäre liegt, kann man auch in unteren Niveaus ein ähnliches Ergebnis für das Absinken der Luftmassen und damit dieser Korrelation erwarten. An den übrigen Tagen sind entsprechend die Höhen zwischen 380 K bis 550 K relevant.

In Abbildung 43 bis 48 sind zunächst die Zenitsäulengehalte von HF über der Potentiellen Vorticity längs des Sehstrahls, die über die Trajektorieninterpolierten Vorticitywerten, in allen Niveaus von 350 K bis 700 K aufgetragen. Vor allem in den Niveaus zwischen 380 K und 475 K ist eine sehr gute Korrelation zu erkennen, der allerdings die zeitliche Variation von HF-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity überlagert ist. Für die Märztageliegen die Datenpunkte wie erwartet meist zu einem größeren HF-Zenitsäulengehalt hin verschoben.

Eine Ausnahme bilden die Januartage, die innerhalb des Polarwirbels lagen, die durch hohe Potentielle Vorticity und sehr hohe HF-Säulengehalte gekennzeichnet sind. Diese Tage weichen in den unteren Niveaus zwischen 350 K und 380 K von der Korrelation etwas ab, was aber durch die Tatsache erklärt werden kann, daß im Gegensatz zu den meisten anderen Datenpunkten diese Höhen nur einen geringen Einfluß im Spektrum haben. Für diese Wertepaare müßte die Korrelation im 550 K bzw. 700 K Niveau betrachtet werden, die jedoch für die anderen Datenpunkte nicht mehr signifikant ist. Daher kommt es insgesamt zu einer größeren Streuung in diesen Niveaus.

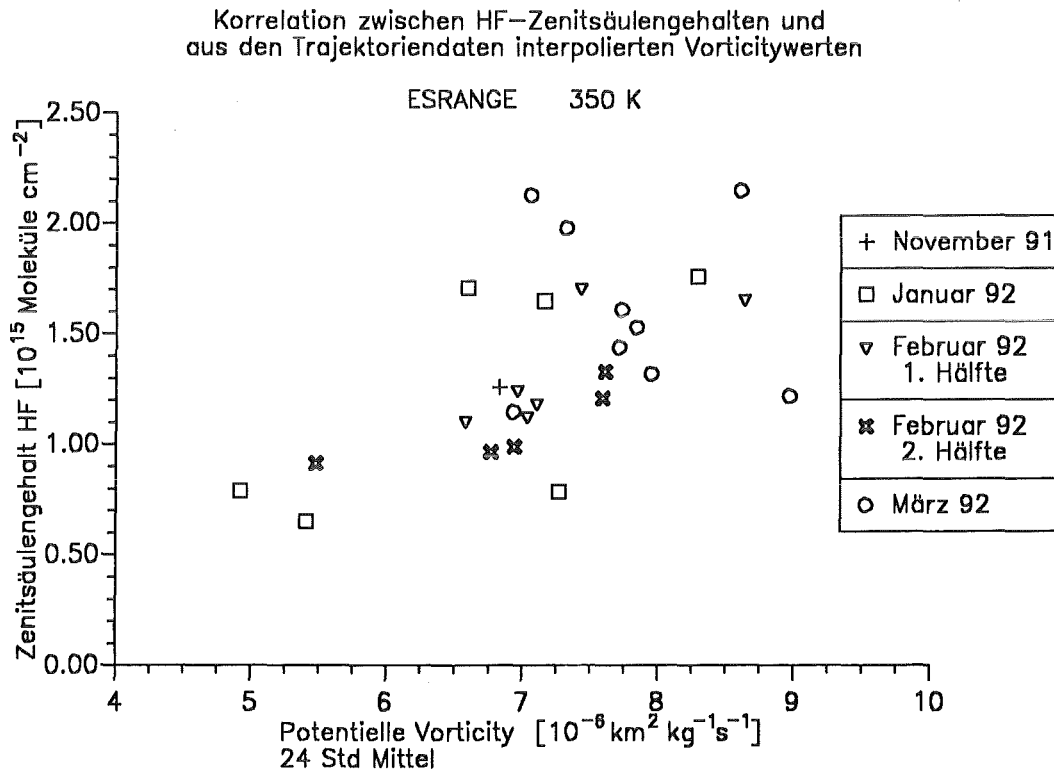


Abbildung 43. Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity in 350 K

Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und den aus Trajektorien­daten interpolierten Vorticity­werten

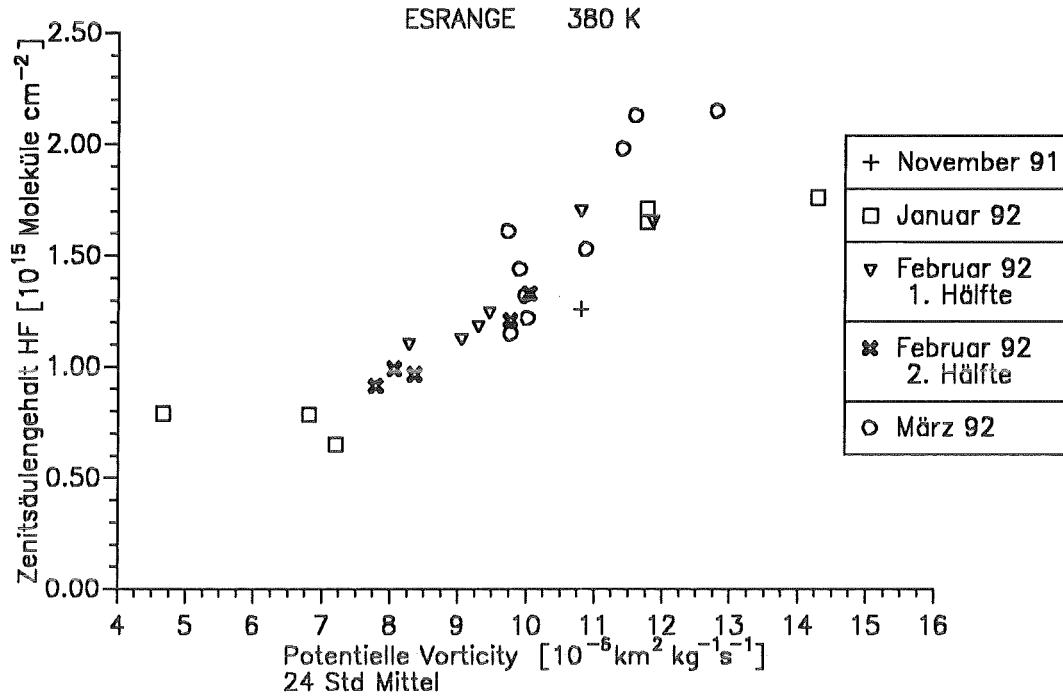


Abbildung 44. Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity in 380 K

Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und den aus Trajektorien­daten interpolierten Vorticity­werten

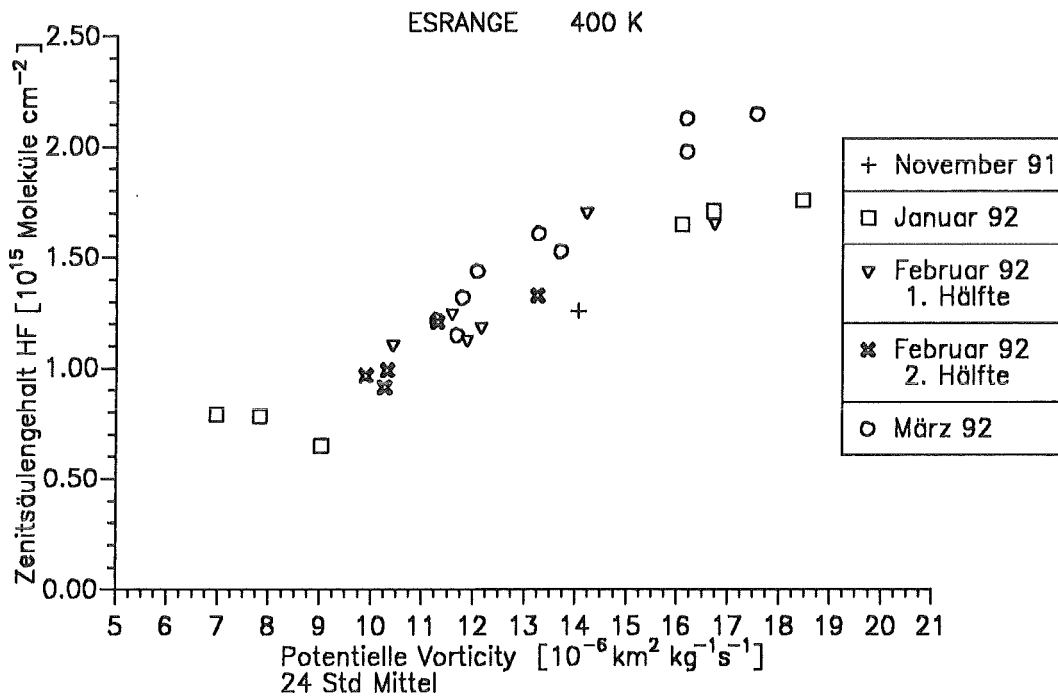


Abbildung 45. Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity in 400 K

Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und den aus Trajektoriendaten interpolierten Vorticitywerten

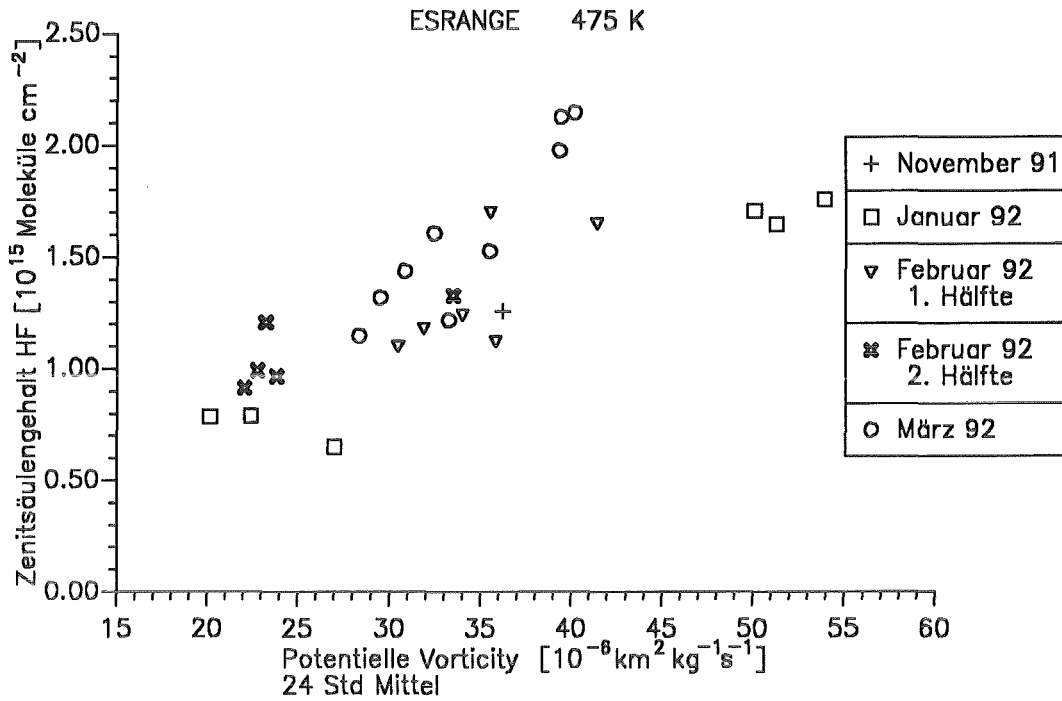


Abbildung 46. Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity in 475 K

Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und den aus Trajektoriendaten interpolierten Vorticitywerten

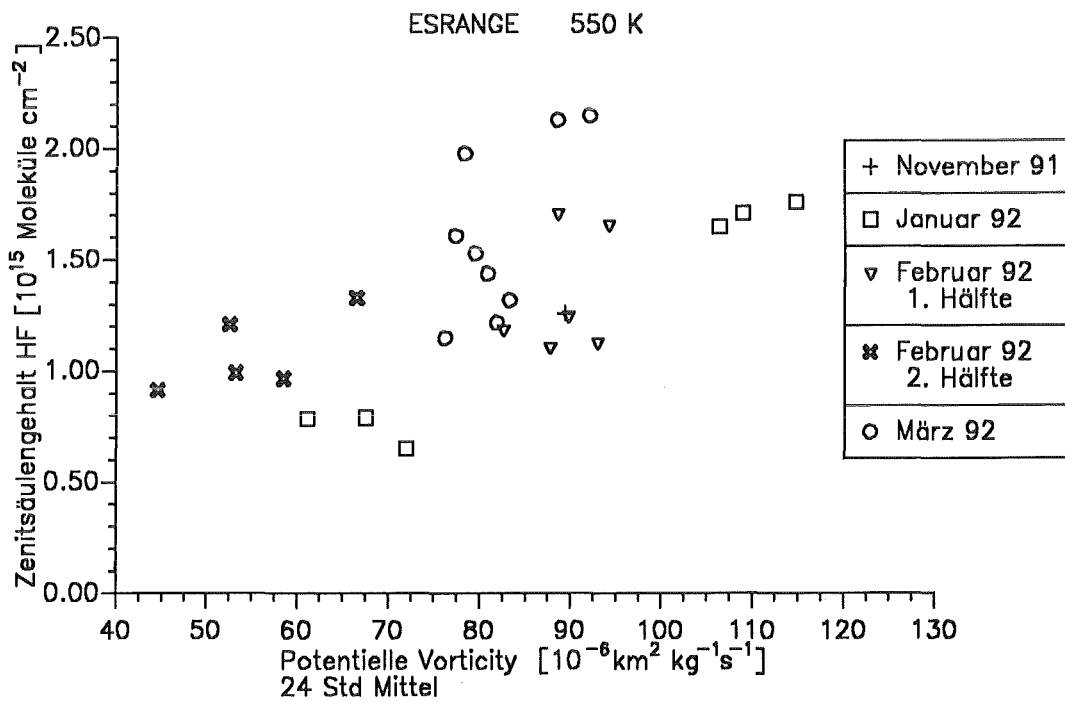


Abbildung 47. Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity in 550 K

Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und
aus Trajektorieninterpolierten Vorticitywerten

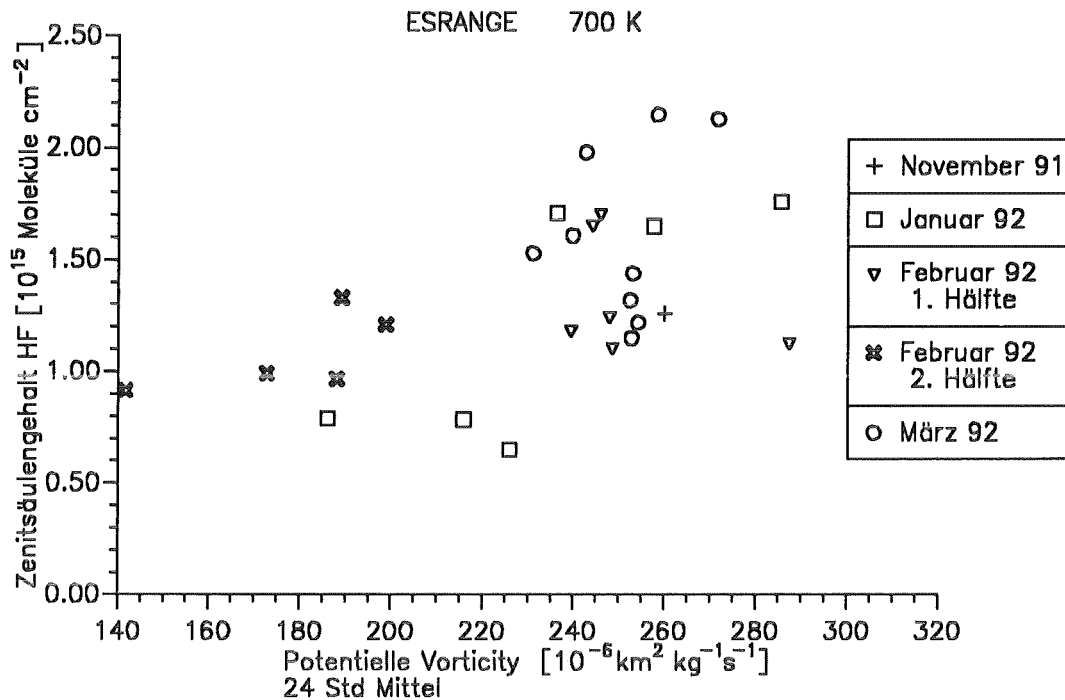


Abbildung 48. Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity in 700 K

In Abbildung 49 und 50 ist zum Vergleich die Korrelation zwischen den Zenitsäulengehalten von HF und der Potentiellen Vorticity in 475 K zu sehen, die aus den Analysen bzw. der 24 stündlichen Vorhersage der Isentropendaten längs des Sehstrahls interpoliert wurde. Diese Daten liegen nur für die Niveaus 350 K, 475 K, 550 K und 700 K vor. Prinzipiell ist auch hier eine lineare Korrelation zu erkennen, die jedoch für bestimmte Tage deutliche Unterschiede zeigt, wie bereits bei der Berechnung der Werte der Potentiellen Vorticity festgestellt wurde.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Schaubilder in den relevanten Niveaus eine ausgeprägte Korrelation der Zenitsäulengehalte von HF mit der Potentiellen Vorticity zeigen. Hohe HF-Zenitsäulengehalte geben einen Hinweis auf hohe Werte für die Potentielle Vorticity, die wiederum für eine beobachtete Luftmasse im Polarwirbel sprechen. Das Spurengas HF ist also ein geeigneter Indikator für Absinkbewegungen in der unteren Stratosphäre und für die Zuordnung der beobachteten Luftmassen relativ zum Polarwirbel.

Die Werte, die aus den Trajektorieninterpolierten Vorticitywerten analysiert wurden, werden im folgenden als Referenzwerte für die Potentielle Vorticity betrachtet.

Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und aus Isentropendaten (Analyse) interpolierten Vorticitywerten

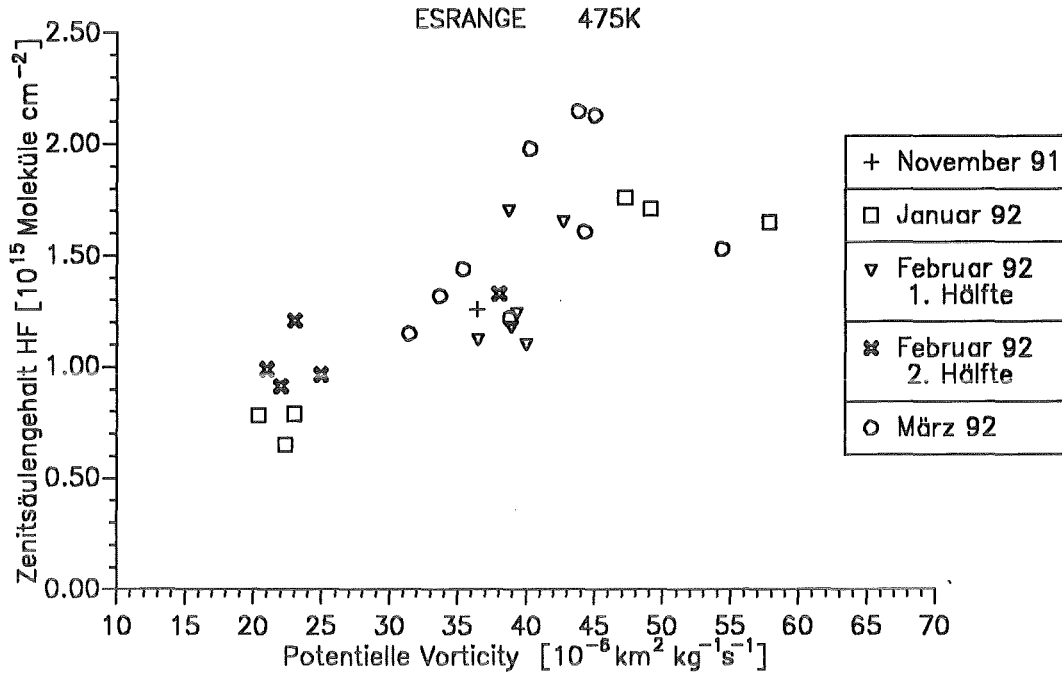


Abbildung 49. Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity in 475 K

Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und aus Isentropendaten (24 Std. Vorhersage) interpolierten Vorticitywerten

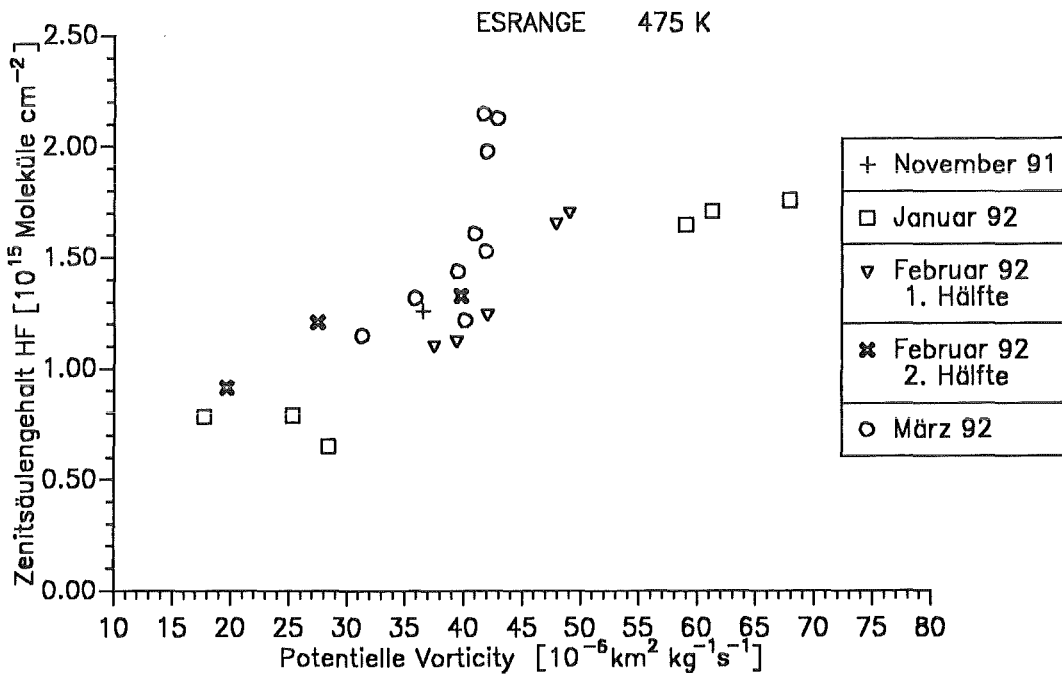


Abbildung 50. Korrelation zwischen HF-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity in 475 K

7.2.3 N₂O als Indikator für die beobachtete Luftmasse in der untersten Stratosphäre

Wegen der Höhenverteilung des Volumenmischungsverhältnisses eignet sich das Distickstoffmonoxid (N₂O) analog zu HF als Indikator für Absinkbewegungen in der untersten Stratosphäre. In der Troposphäre ist N₂O wegen der guten Durchmischung gleichverteilt. Gleichzeitig hat N₂O in der untersten Stratosphäre der Polarregion eine hohe photochemische Lebensdauer von mehr als 10 Jahren. Daher werden die Variationen der Konzentrationsverteilung in der Tropopausenhöhe und der untersten Stratosphäre nur durch vertikale Transportprozesse hervorgerufen.

Das Volumenmischungsverhältnis von N₂O kann in Extremfällen innerhalb des Polarwirbels in bestimmten Höhen auf die Hälfte reduziert sein (Loewenstein et al., 1990). Am Rand des Polarwirbels können die N₂O-Profile jedoch diffuse Verteilungen annehmen, die in bestimmten Höhen Volumenmischungsverhältnisse wie außerhalb des Polarwirbels aufweisen können und in anderen Höhen dagegen wie innerhalb (Loewenstein et al., 1990). Als Folge dieser Konzentrationsveränderungen ist der Zenitsäulengehalt innerhalb des Polarwirbels gegenüber den entsprechenden Werten außerhalb vermindert. Diese Abnahme im Zenitsäulengehalt ist aber nicht so ausgeprägt wie die entsprechende Zunahme im HF-Zenitsäulengehalt, weil die Hauptmasse des N₂O in der Troposphäre unverändert vorhanden ist.

Abbildung 51 bis 54 zeigen die Gewichtsfunktionen einer der drei im Auswertintervall liegenden N₂O-Signaturen an Tagen mit bestimmten dynamischen Bedingungen. Analog zu den Beispielen bei HF (siehe vorgehendes Kapitel) sind der 17.01. und 11.03.1992 als typische Tage innerhalb des Polarwirbels anzusehen, der 31.01. stellt ein typisches Ergebnis für ein Profil außerhalb des Wirbels dar, und am 7.2.1992 ist ein Beispiel für eine Gewichtsfunktion eines ermittelten Ergebnisprofils am Rande des Polarwirbels zu sehen. Das Ergebnis wird hier nur für diese eine N₂O-Signatur ausführlicher dargestellt, weil die anderen zwei Signaturen im Intervall ganz ähnliche Profile der Gewichtsfunktionen erzeugen.

Die Zuordnung des Einflusses bestimmter Höhen ist im Gegensatz zu HF sehr schwierig. Die Gleichverteilung der N₂O-Konzentrationen in der Troposphäre rechtfertigt aber, die ermittelten Zenitsäulengehalte mit der Lage des Polarwirbels über die Potentielle Vorticity in Verbindung zu setzen. Wegen des abgebildeten Verlaufs der Gewichtsfunktionen werden die Werte für die Potentielle Vorticity der drei untersten verfügbaren Niveaus der Isentropenflächen betrachtet.

17/01/1992

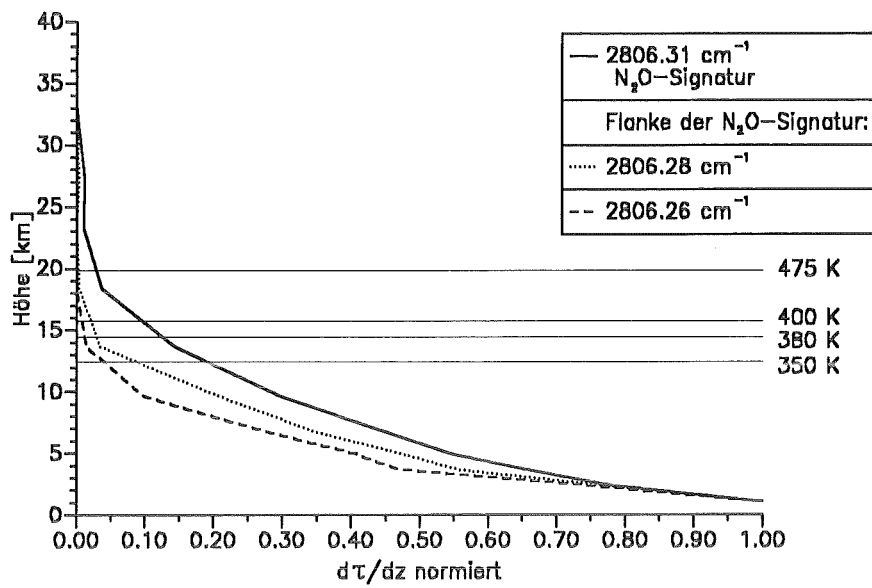


Abbildung 51. Gewichtsfunktionen für eine N₂O-Signatur am 17.01.1992

31/01/1992

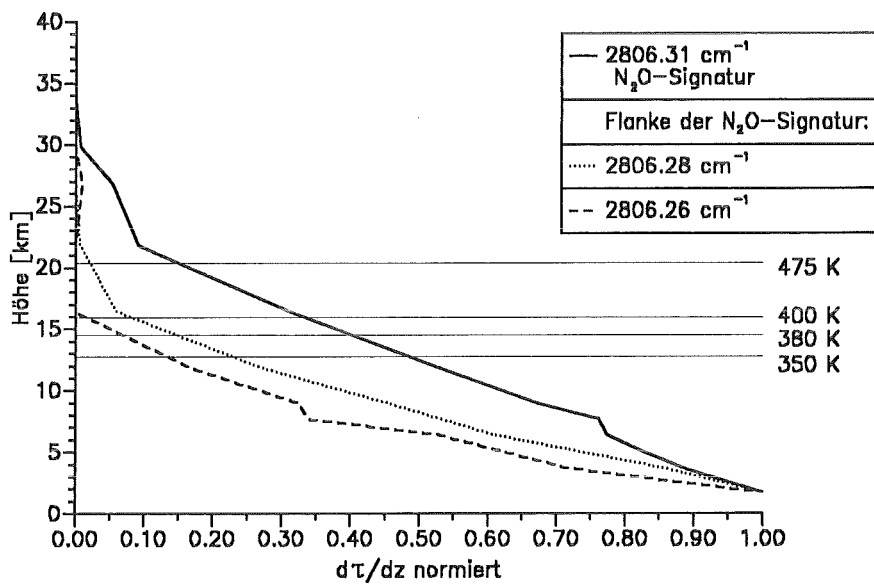


Abbildung 52. Gewichtsfunktionen für eine N₂O-Signatur am 31.01.1992

07/02/1992

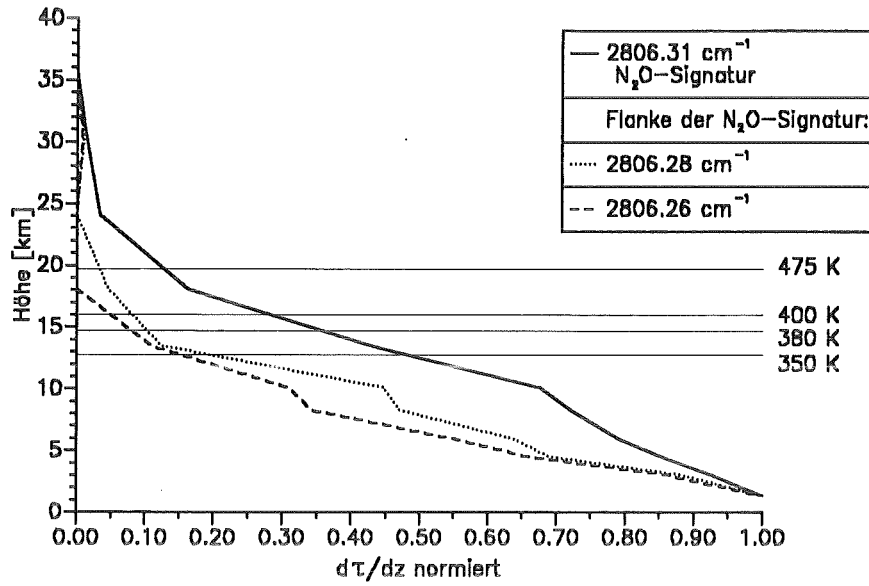


Abbildung 53. Gewichtsfunktionen für eine N₂O-Signatur am 07.02.1992

11/03/1992

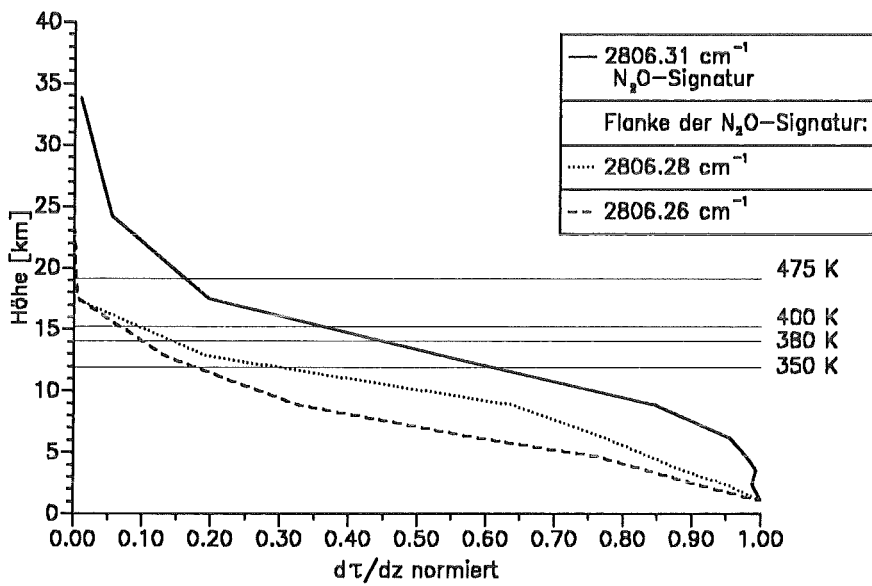


Abbildung 54. Gewichtsfunktionen für eine N₂O-Signatur am 11.03.1992

In Abbildung 55 bis 57 sind zunächst nur die Zenitsäulengehalte von N_2O gegen die Potentielle Vorticity aufgetragen, die an Tagen bestimmt wurden, an denen eindeutig ein Luftvolumen von außerhalb oder innerhalb des Polarwirbels beobachtet wurde. Da nach Loewenstein et al. (1990) die Höhenverteilungen der Volumenmischungsverhältnisse für N_2O am Wirbelrand eher eine Mischung aus Werten der beiden Zustände sind, sind die Zenitsäulengehalte für Tage mit einer Lage am Rand des Polarwirbels zunächst nicht berücksichtigt.

Analog zu HF erkennt man eine Abhängigkeit der Zenitsäulengehalte von N_2O von den Werten für die Potentielle Vorticity. Durch das Absinken im Wirbel sind die N_2O -Gehalte allerdings im Gegensatz zu den HF-Gehalten bei hoher Potentieller Vorticity gegenüber den Zenitsäulengehalten bei niedrigeren Werten der Potentiellen Vorticity vermindert. Auch hier ist wie bei HF bei hohen Werten für die Potentielle Vorticity eine zeitliche Entwicklung zu erkennen. Die Märzwerte von N_2O liegen deutlich unter denen vom Januar und Anfang Februar 1992.

Da die Variation der Zenitsäulengehalte von N_2O insgesamt relativ gering ist gegenüber denen von HF oder auch von anderen Spurengasen, ist die Streuung der Werte relativ bedeutend. Trotzdem ist die Abnahme Richtung Polarwirbel signifikant und bestätigt die These, daß das N_2O als ein Indikator für Absinkbewegungen in der untersten Stratosphäre geeignet ist.

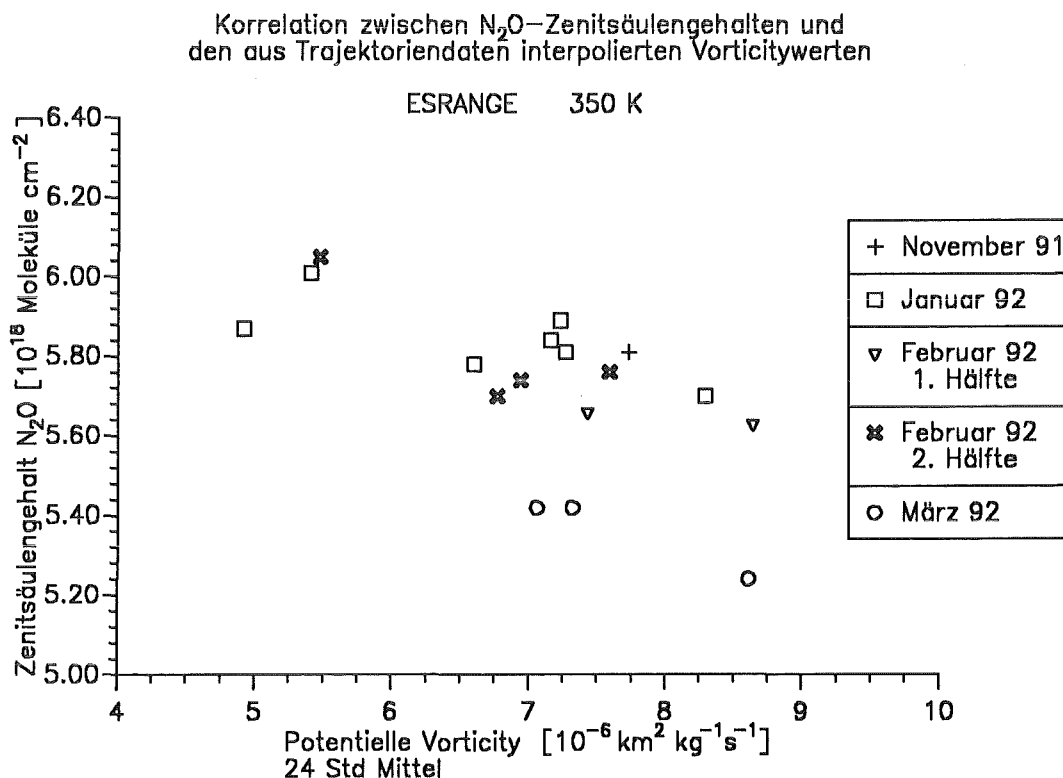


Abbildung 55. Korrelation zwischen N_2O -Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity im 350 K Niveau (nur für Tage innerhalb oder außerhalb des Polarwirbels)

Korrelation zwischen N_2O -Zenitsäulengehalten und den aus Trajektorien­daten interpolierten Vorticity­werten

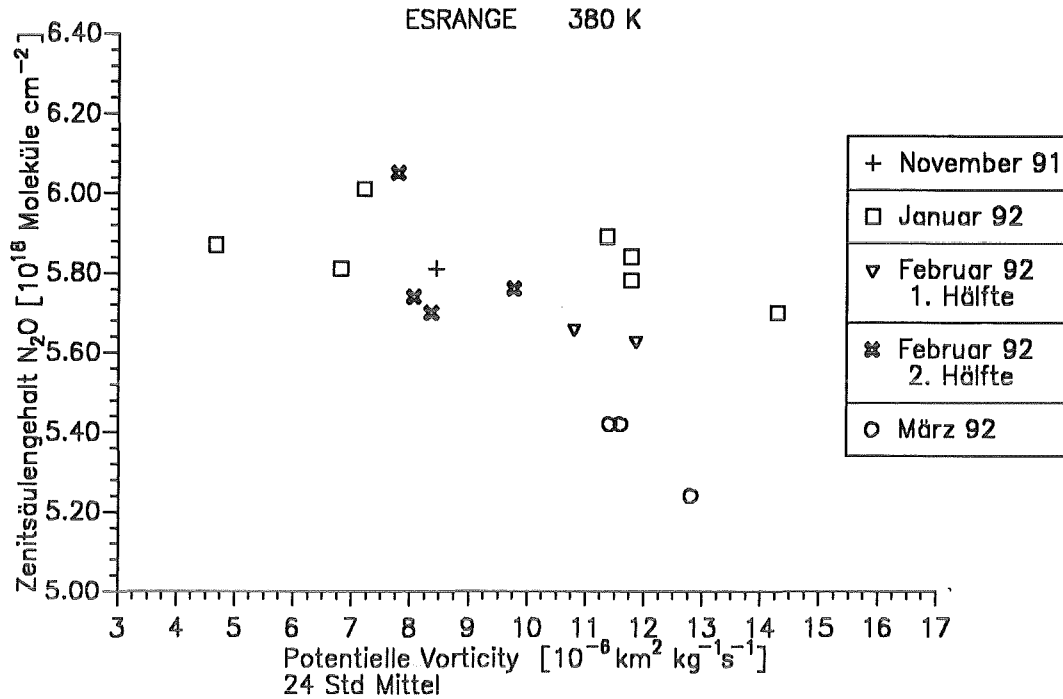


Abbildung 56. Korrelation zwischen N_2O -Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity im 380 K Niveau (nur für Tage innerhalb oder außerhalb des Polarwirbels)

Korrelation zwischen N_2O -Zenitsäulengehalten und den aus Trajektorien­daten interpolierten Vorticity­werten

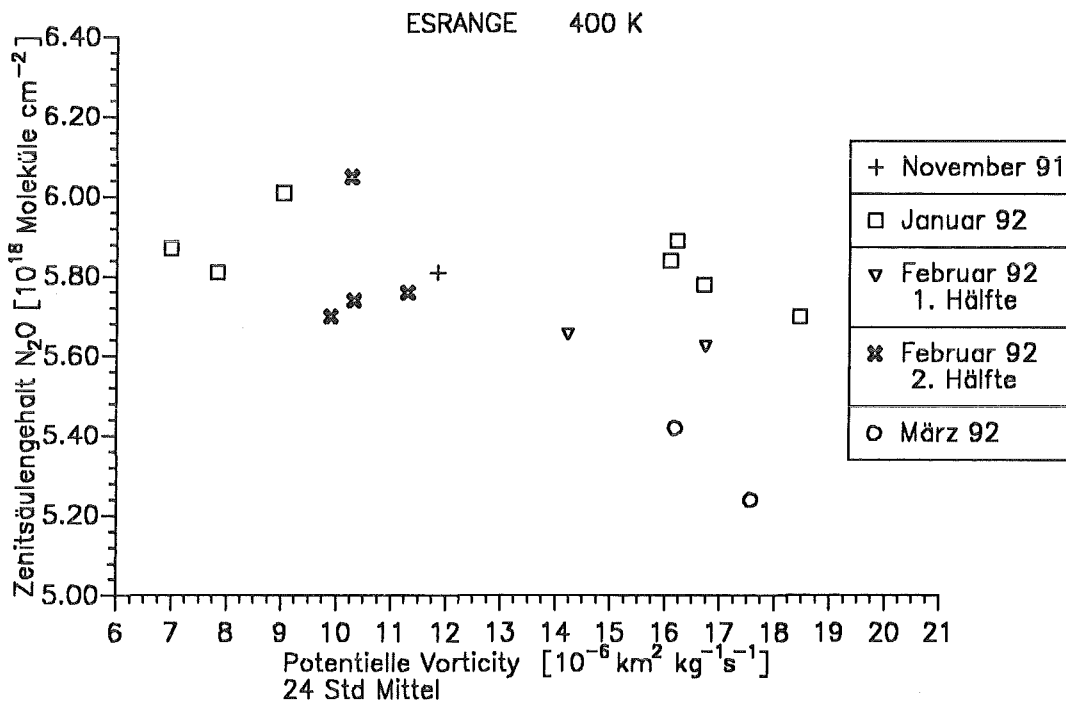


Abbildung 57. Korrelation zwischen N_2O -Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity im 400 K Niveau (nur für Tage innerhalb oder außerhalb des Polarwirbels)

In der folgenden Abbildung sind alle Zenitsäulengehalte von N_2O berücksichtigt worden. Die Werte, die der Größenordnung der Potentiellen Vorticity nach an Tagen mit einer Lage am Rand des Polarwirbels ermittelt wurden, zeigen eine größere Streuung. Im Gegensatz zu den HF-Zenitsäulengehalten, die, wenn man sie gegen die Potentielle Vorticity in den relevanten Höhen aufträgt, kein grundsätzlich anderes Verhalten der Werte vom Wirbelrand zeigen, weichen die N_2O -Zenitsäulengehalte von den Werten ab, die man bei den jeweiligen dynamischen Bedingungen erwarten würde.

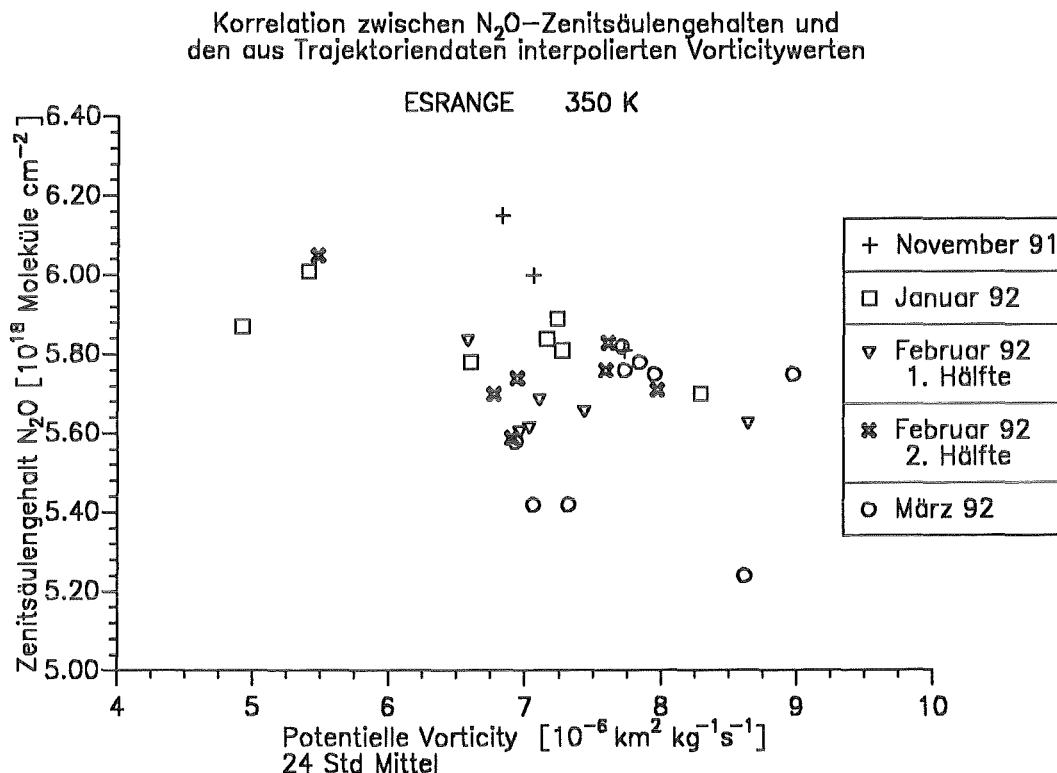


Abbildung 58. Korrelation zwischen N_2O -Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity im 350 K Niveau (alle Werte)

Ein Grund ist darin zu suchen, daß die Volumenmischungsverhältnisprofile in dem für diese Betrachtungen relevanten Höhenbereich einen nur relativ geringen Einfluß auf den gesamten Säulengehalt haben. In diesem Höhenbereich sind die Volumenmischungsverhältnisprofile jedoch oft nicht einheitlich einem bestimmten Absinken in der untersten Stratosphäre zuzuordnen, sondern zeigen in bestimmten Höhen Werte, die bei einem anderen dynamischen Zustand erwartet würden. In-situ-Messungen von Bauer et al. (1994) im Winter 1991/92 über Kiruna zeigen insbesondere für bestimmte März-tage, wie z. B. den 5.3.1992, einen Profilverlauf für N_2O , der in größeren Höhen Volumenmischungsverhältnisse von N_2O wie in mittleren Breiten aufweist.

An den hier betrachteten Tagen, die dynamisch einer Lage am Polarwirbelrand zugeordnet sind, fallen vor allem die Novemberwerte und die ermittelten Zenitsäulengehalte ab Mitte Februar in der beschriebenen Weise auf. Möglicherweise können die hohen

Werte im März dadurch erklärt werden, daß die beginnende Auflösung des stratosphärischen Polarwirbels eine Einmischung von Luftmassen aus mittleren Breiten erlaubt.

Zum Vergleich zeigt Abbildung 59 die N₂O-Zenitsäulengehalte gegenüber Werten der Potentiellen Vorticity, die aus Analysedaten auf Isentropenflächen berechnet wurden.

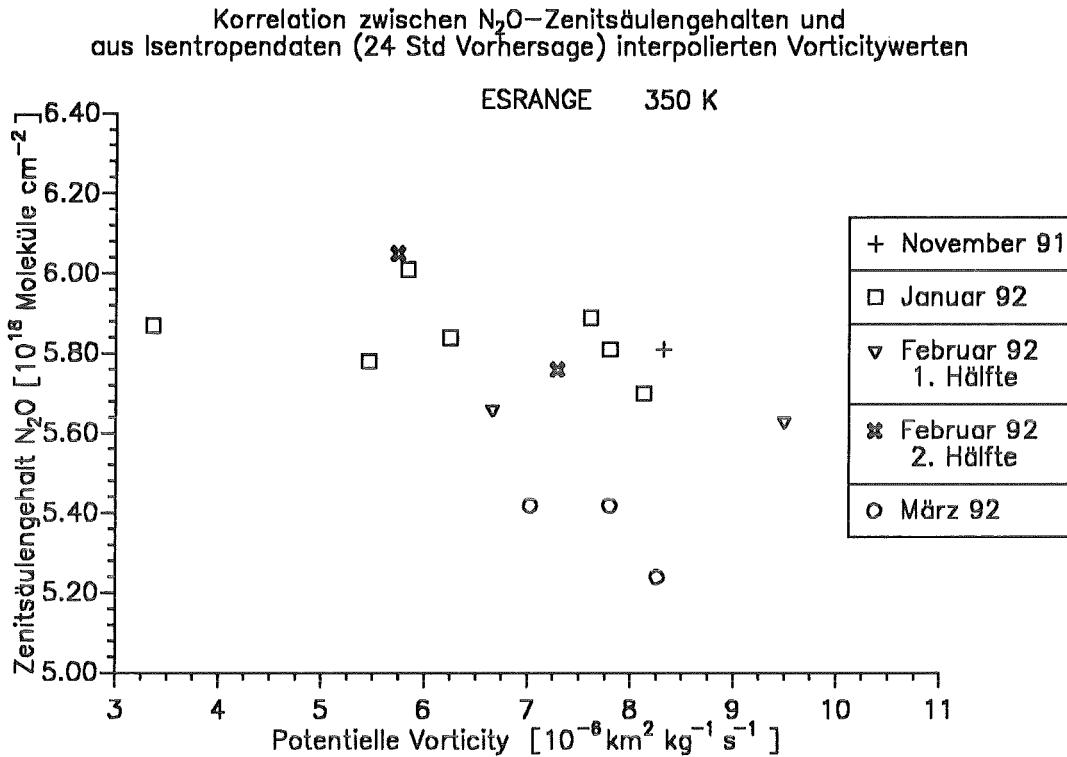


Abbildung 59. Korrelation zwischen N₂O-Zenitsäulengehalten und Potentieller Vorticity (Isentropendaten) im 350 K Niveau (alle Werte)

Die Abbildung zeigt qualitativ die gleiche Verteilung der Zenitsäulengehalte von N₂O, wird aber hier zur Vervollständigung der Betrachtung dargestellt, um die Unabhängigkeit des Ergebnisses von den verwendeten Werten der Potentiellen Vorticity zu beweisen, die aus verschiedenen Datensätzen stammen.

7.3 Chemische Vorgänge in der Atmosphäre

7.3.1 Chloraktivierung im stratosphärischen Polarwirbel

Die Kenntnis der dynamischen Situation in der unteren Stratosphäre über den HF-Zenitsäulengehalt als Indikator ermöglicht eine Interpretation der Zenitsäulengehalte von Spurengasen mit ähnlichem Höhenprofil des Volumenmischungsverhältnisses. Am ähnlichsten kommt dem Höhenprofil von HF dabei das Spurengas HCl, dem eine entscheidende Rolle in der gestörten Ozonchemie in der Polarregion zukommt (siehe Kapitel 5). In Abbildung 60 sind die verwendeten Standardprofile von HF und HCl gegenübergestellt.

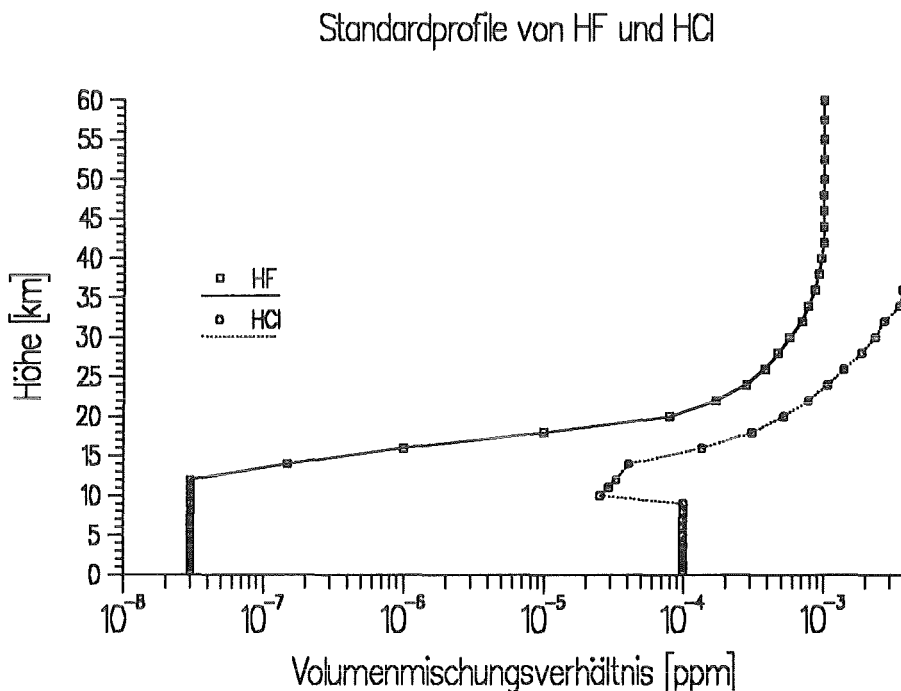


Abbildung 60. Die verwendeten Standardprofile von HCl und HF

Trägt man die Zenitsäulengehalte dieser Gase gegeneinander auf, so erhält man im Idealfall eine lineare Korrelation, da die Absinkbewegungen in der Stratosphäre im Polarwinter bei beiden Spurengasen eine ähnliche Erhöhung des Gesamtgehaltes zur Folge haben, wenn keine chemischen Vorgänge eine Reduktion oder Produktion von einem der beiden Spurengase bewirkt. Da dies gerade bei dem Spurengas HCl im stratosphärischen Polarwirbel sehr ausgeprägt vorkommt, sind innerhalb bestimmter Schranken sehr verschiedene Säulengehalte für den stratosphärischen Anteil von HCl möglich.

Zu beachten ist in diesem Zusammenhang, daß bei HCl der stratosphärische Anteil getrennt vom Gesamtgehalt betrachtet werden muß, da der troposphärische Anteil einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zum gesamten Zenitsäulengehalt liefert. Entscheidend ist dabei, daß der troposphärische Anteil von HCl starken Variationen unter-

liegt, die das Gesamtbild leicht verfälschen könnten. Dieser Anteil wird später gesondert betrachtet.

Die deutlichen chemischen Umsetzungen von HCl in der Stratosphäre, über die aus dem Reservoirgas HCl Chlor in reaktive Chlorspezies umgewandelt wird, nennt man auch **Chloraktivierung**. Daher stellt die Variation des Verhältnisses von stratosphärischem Anteil von HCl zu HF ein Maß für diese Chloraktivierung dar.

Toon et al. (1992) geben als typischen Wertebereich für dieses Verhältnis im arktischen Winter $1 \leq \frac{\text{HCl}_{\text{strat}}}{\text{HF}} \leq 4$. an. Sehr kleine Verhältnisse nahe 1 bilden einen Indikator für eine beobachtete Luftmasse innerhalb des Wirbels mit starker Chloraktivierung, das bedeutet mit starker Reduktion von HCl in der Stratosphäre. Größere Werte des Quotienten nahe 4 lassen dagegen auf eine Beobachtung ungestörter Luftmassen von außerhalb des Polarwirbels schließen. Im Randbereich des Polarwirbels ermitteln Toon et al. Werte zwischen 2 und 3. In-situ-Messungen von Arnold und Spreng (1994) ergaben im Winter 1991/92 über Kiruna vergleichbare Werte für diesen Quotienten in der unteren Stratosphäre.

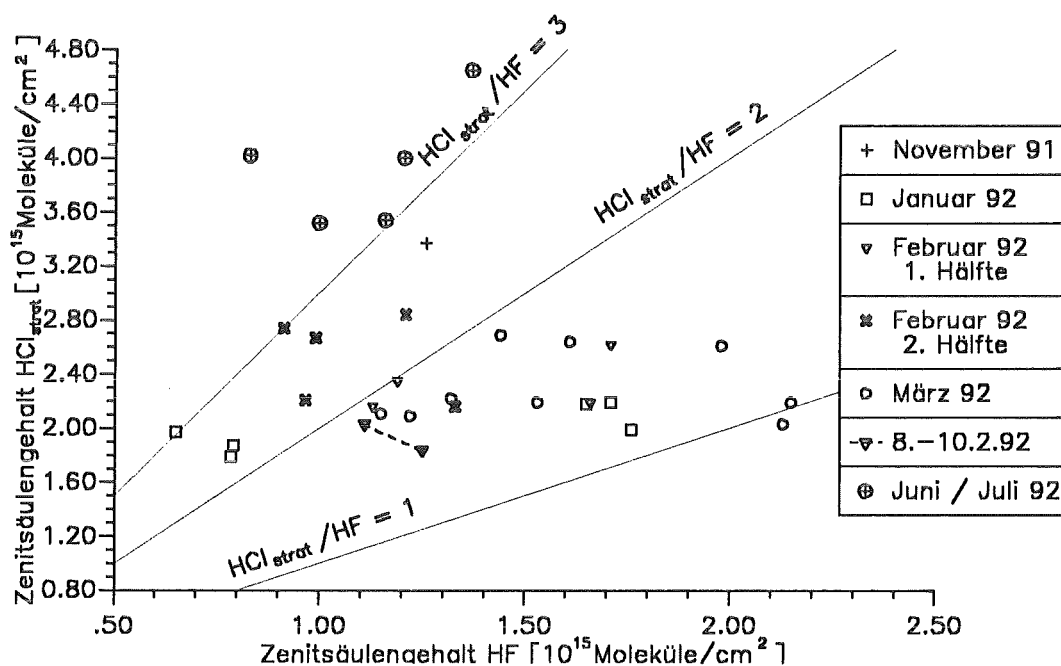


Abbildung 61. Korrelation der Zenitsäulengehalte von $\text{HCl}_{\text{strat}}$ und HF im Winter 1991/92

Abbildung 61 zeigt das Verhältnis der Zenitsäulengehalte von $\text{HCl}_{\text{strat}}$ und HF im Winter 1991/92. Der Quotient von $\text{HCl}_{\text{strat}}$ über HF bewegt sich ungefähr zwischen 1 und 3. Sehr viele Werte liegen dabei zwischen 1 und 2, auch an Tagen, an denen die HF-Werte bei ca. $1.50 \cdot 10^{15}$ liegen, das auf eine Lage am Wirbelrand schließen läßt. Eine Erklärung hierfür liefert die besondere Lage in diesem Winter mit einem Kältezentrum, das nicht

im Wirbelzentrum, sondern oft auch am Wirbelrand exponiert war und somit eine Chlorprozessierung am Wirbelrand möglich machte (siehe Kapitel 7.1). Einen Anhaltspunkt bietet der Novemberwert, bei dem wegen der zeitlichen Lage vor einer größeren Abkühlung von einer nicht so stark ausgeprägten Chloraktivierung ausgegangen werden kann.

Eine besondere Stellung nehmen in diesem Zusammenhang die Märzwerte ein, die wegen vergleichsweise hohen Temperaturen in der Stratosphäre nicht über eine Chloraktivierung am Wirbelrand erklärt werden können. Der Quotient wird stattdessen durch Ansteigen des HF-Zenitsäulengehaltes bei gleichbleibendem HCl-Gehalt in der Stratosphäre ständig kleiner (siehe Kapitel 6.2). Dies ist ein erster Hinweis darauf, daß die Rückführung von Cl in die Reservoirgase zunächst über ClONO₂ erfolgt, und HCl nicht zurückgebildet wird.

Als Beispiel für die Chloraktivierung am Wirbelrand im Winter 1991/92 soll später der 8. und 10. Februar 1992 näher besprochen werden (siehe Kapitel 7.3.2). In Abbildung 61 erkennt man eine größere Variation im stratosphärischen Zenitsäulengehalt von HCl_{strat} innerhalb dieser Tage, obwohl der Zenitsäulengehalt von HF und die Werte für die potentielle Vorticity auf eigentlich ähnliche dynamische Bedingungen schließen lassen. Dies wird bedingt durch eine Phase der Chloraktivierung am Wirbelrand an diesen Tagen, so daß der Stratosphärengehalt von HCl durch chemische Vorgänge diese Variation erfährt.

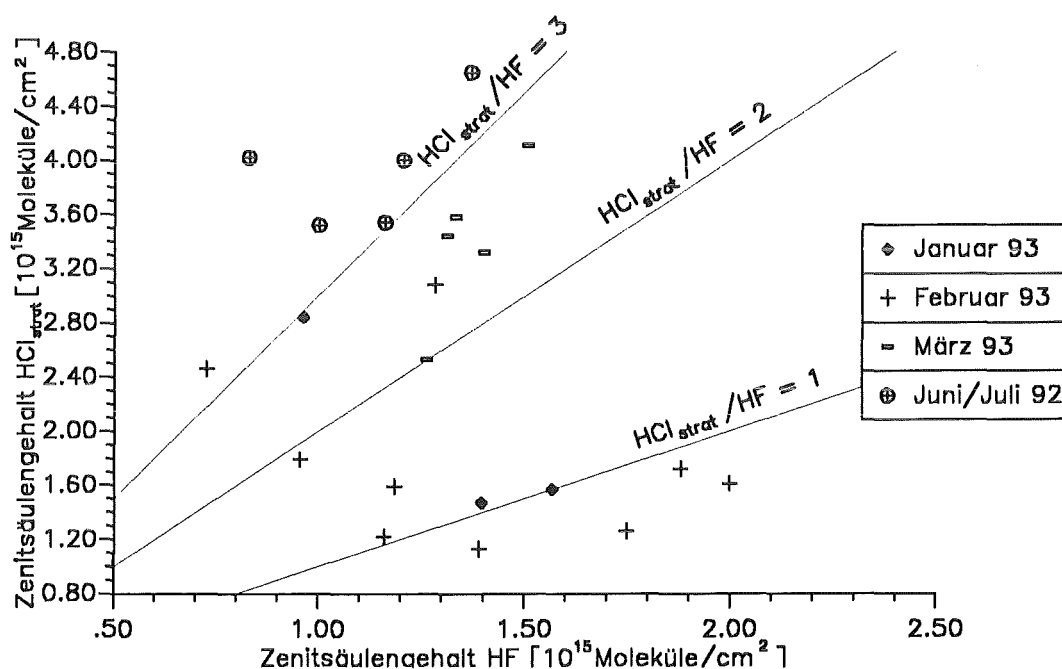


Abbildung 62. Korrelation der Zenitsäulengehalte von HCl_{strat} und HF im Winter 1992/93

Dagegen ist das Ergebnis für den Winter 1992/93 sehr viel besser einzuordnen. Offensichtlich lag der Kältepol in diesem Winter eher im Wirbelzentrum, somit fand eine Chloraktivierung hauptsächlich im Wirbelzentrum statt. Abzulesen ist das in Abbildung 62 an den zwei deutlich voneinander getrennten Gruppen von Zenitsäulengehalten von $\text{HCl}_{\text{strat}}$ und HF. Bei einer Gruppe bewegt sich das Verhältnis von $\text{HCl}_{\text{strat}}$ und HF zwischen 2 und 3 und charakterisiert Luftmassen außerhalb des Wirbels. Als Anhaltspunkte für ungestörte Luftmassen sind die Werte aus den Sommertagen 1992 eingezeichnet, die etwas höher liegen.

An einigen Tagen ist dieses Verhältnis sehr viel kleiner und liegt bei oder unter 1. Es handelt sich hier um Luftmassen innerhalb des Wirbels mit ausgeprägter Chloraktivierung, die eine starke Reduktion des $\text{HCl}_{\text{strat}}$ -Gehaltes bewirkt. Der Zenitsäulengehalt von $\text{HCl}_{\text{strat}}$ liegt im Vergleich zum Winter 1991/92 innerhalb des stratosphärischen Polarwirbels niedriger. Da die Temperaturen im Wirbel deutlich niedriger lagen als im Winter zuvor, deutet das auf eine stärkere Chloraktivierung im Winter 1992/93 hin.

Ein Gesamtbild über das Verhältnis von $\text{HCl}_{\text{strat}}$ zu HF im Meßzeitraum ist in Tabelle 22 und 23 wiedergegeben.

Lage zum Polarwirbel	$\frac{\text{HCl}_{\text{strat}}}{\text{HF}}$			
	November '91	Januar '92	Februar '92	März '92
innerhalb	-	1.1 - 1.3	1.3	1.0 - 1.3
am Rand	2.3	-	1.1 - 2.0	1.4 - 2.2
außerhalb	-	2.0 - 3.0	2.3 - 3.0	-

Tabelle 22. Ergebnisse für das Verhältnis von $\text{HCl}_{\text{strat}}$ zu HF im Winter 1991/92

Lage zum Polarwirbel	$\frac{\text{HCl}_{\text{strat}}}{\text{HF}}$			
	Juni/Juli '92	Januar '93	Februar '93	März '93
innerhalb	-	1.1	0.7 - 1.1	-
am Rand	-	-	1.4	-
außerhalb	3.1 - 4.8	2.8	1.8 - 3.2	2.0 - 2.7

Tabelle 23. Ergebnisse für das Verhältnis von $\text{HCl}_{\text{strat}}$ zu HF im Sommer 92 und im Winter 1992/93

Die höheren Verhältnisse von $\text{HCl}_{\text{strat}}$ zu HF im Juni und Juli 1992 deuten eine mögliche Rückführung von ClONO_2 zu HCl an, was die erhöhten Zenitsäulengehalte von $\text{HCl}_{\text{strat}}$ im Sommer 1992 erklären würde.

7.3.2 Das Chlorbudget in der Stratosphäre

Die Chlorverbindungen in der Stratosphäre, die Chloratome zur Ozonzerstörung freisetzen können, sind $\text{Cl}_y = \text{HCl} + \text{ClO} + 2 \times \text{Cl}_2\text{O}_2 + 2 \times \text{Cl}_2 + \text{Cl} + \text{OCIO} + \text{HOCl} + \text{ClONO}_2 + \text{BrCl}$ (WMO, 1992). Die Hauptverbindungen der Chlorfamilie, in denen das verfügbare Chlor unter Normalbedingungen in der Stratosphäre gebunden ist, sind die Reservoirgase HCl und ClONO₂. Durch das gestörte Gleichgewicht der Stratosphäre im Polarwirbel können auch andere Verbindungen in größerem Maße zu der Chlorbilanz beitragen. Da die Spurengasgehalte von HCl und ClONO₂ im Winter 1991/92 mit dem MIPAS-LM bestimmt wurden, erlauben die Messungen eine Bilanzierung der hauptsächlich vertretenen Chlorverbindungen über den Meßzeitraum.

Die Summe des verfügbaren Chlors in der Stratosphäre resultiert aus der Differenz zwischen dem Gehalt des totalen Chlors und dem totalen in organischen Chlorverbindungen gebundenen Chlorgehalt. Dieses organische Chlor befindet sich überwiegend in den FCKWs und hier speziell zu großen Teilen im CFC-12. Nach Schmidt et al. (1994) kann das Volumenmischungsverhältnis des totalen organischen Chlors zu 95 % aus dem Volumenmischungsverhältnis des CFC-12 berechnet werden nach der Formel

$$\text{VMR}(\Sigma \text{Cl}_{\text{org}}) = 0.045 \cdot \text{VMR}(\text{CCl}_2\text{F}_2)^{1.82} + 67.32 \quad (7.1)$$

mit $\text{VMR}(\Sigma \text{Cl}_{\text{org}})$ Volumenmischungsverhältnis des totalen organ. Chlors
 $\text{VMR}(\text{CCl}_2\text{F}_2)$ Volumenmischungsverhältnis des CFC-12

Bei den fehlenden 5 % handelt es sich zum Beispiel um den Anteil des CFC-22 an den organischen Chlorverbindungen. Wird das CFC-22 berücksichtigt, sind 98 % des totalen organischen Chlorgehalts erfaßt (v. Clarmann et al., 1995).

1991 wurde das troposphärische Volumenmischungsverhältnis des gesamten organischen Chlors ($\Sigma \text{Cl}_{\text{org}}$) zu 3.6 ppbv bestimmt (WMO, 1992). Von diesem Wert kann beim totalen Chlorgehalt (Summe aus organischem und anorganischem Gehalt) in der Tropopausenhöhe ausgegangen werden. In der mittleren Stratosphäre muß ein kleinerer Wert angenommen werden, weil der anthropogen bewirkte Anstieg der Quellengase (FCKWs) erst nach und nach durch Transportprozesse nach oben übertragen wird. Nach v. Clarmann et al. (1995) kann als entsprechender Wert in der mittleren Stratosphäre 3.4 ppbv für den totalen Chlorgehalt eingesetzt werden.

In Abbildung 63 sind für einen Meßtag die resultierenden Profile für die Spurengase CFC-12 und CFC-22, den Gesamtgehalt des organischen Chlors und des Gesamtchlorgehalts dargestellt. Das Profil für das CFC-12 resultiert aus einer Auswertung der Spektren von MIPAS-LM, bei der das Spurengasprofil nicht als Ganzes skaliert wurde, sondern das Absinken in der Stratosphäre zu simulieren versucht wurde (siehe Kapitel 3.3).

Als Startprofile für CFC-12 wurden für die jeweilige dynamische Lage möglichst realistische Profile verwendet, die auf gemessene Profile von Schmidt et al. (1994) im Winter 1991/92 zurückgehen.

Ergebnisprofile der Chlorverbindungen am 18.1.1992

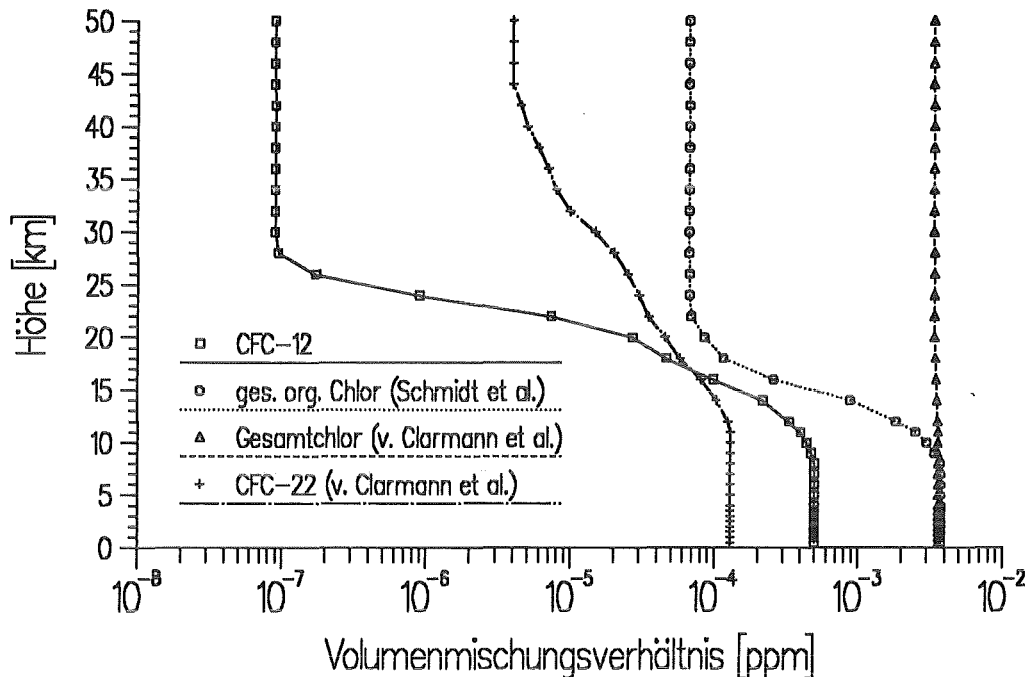


Abbildung 63. Profile von verschiedenen Chlorverbindungen in der Stratosphäre am 18.1.1992

Das Profil von CFC-22, das in der Bilanz von Schmidt et al. (1994) fehlt, geht auf Messungen von v. Clarmann et al. (1995) zurück und wurde bei der Berechnung des Zenitsäulengehaltes des gesamten organischen Chlors berücksichtigt.

Da wegen der hier betrachteten Meßgeometrie keine detaillierte Aussagen über die Partitionierung der Chlorverbindungen in den einzelnen Höhenniveaus möglich sind, wurden stratosphärische Zenitsäulengehalte für die einzelnen Komponenten der organischen Chlorverbindungen oberhalb der Isentropenfläche 350 K betrachtet. Daraus resultiert ein Gesamtchlorgehalt in der Stratosphäre, der bei ca. $13.0 \cdot 10^{15}$ Moleküle pro cm^2 liegt. Dieser Gesamtchlorgehalt der Stratosphäre wurde für alle betrachteten Tage jedoch individuell bestimmt und variierte zwischen $10.9 \cdot 10^{15}$ und $15.4 \cdot 10^{15}$ Moleküle pro cm^2 . Die troposphärischen Anteile der ClONO_2 -Gehalte sind vernachlässigbar, bei HCl wurde nur $\text{HCl}_{\text{strat}}$ berücksichtigt.

In Abbildung 64 sind die relativen Anteile der einzelnen Komponenten über den Winter 1991/92 aufgetragen. Der Index I steht für eine Lage der beobachteten Luftmasse innerhalb des Polarwirbels, A für eine entsprechende Lage außerhalb und R für eine Luftmasse am Rand des Polarwirbels. Am auffälligsten ist die Variation des relativen Anteils der organischen Chlorverbindungen am Gesamtchlorgehalt. Innerhalb des Polarwirbels

ist dieser Anteil durch die Absinkbewegungen deutlich reduziert im Vergleich zu außerhalb des Wirbels. In der Übergangszone des Wirbelrands sind folglich Werte zu finden, die zwischen den Werten von innerhalb und außerhalb des Wirbels liegen. Am 18. Januar ist der Anteil der übrigen Verbindungen sehr hoch, die verfügbares Chlor enthalten. An diesem Tage fanden an PSCs (siehe Kapitel 7.3.3) starke chemische Umsetzungen innerhalb des Wirbels statt, bei denen offensichtlich Verbindungen wie ClO und OCIO entstanden sind.

Gestützt wird diese These durch ClO-Messungen von Waters et al. (1993), die Mitte Januar 1992 über der Nordhemisphäre sehr hohe Konzentrationen von ClO auf der Isentropenfläche 465 K feststellten, und diese ungewöhnlich hohen Konzentrationen ebenfalls auf die Bildung von PSCs zurückführen.

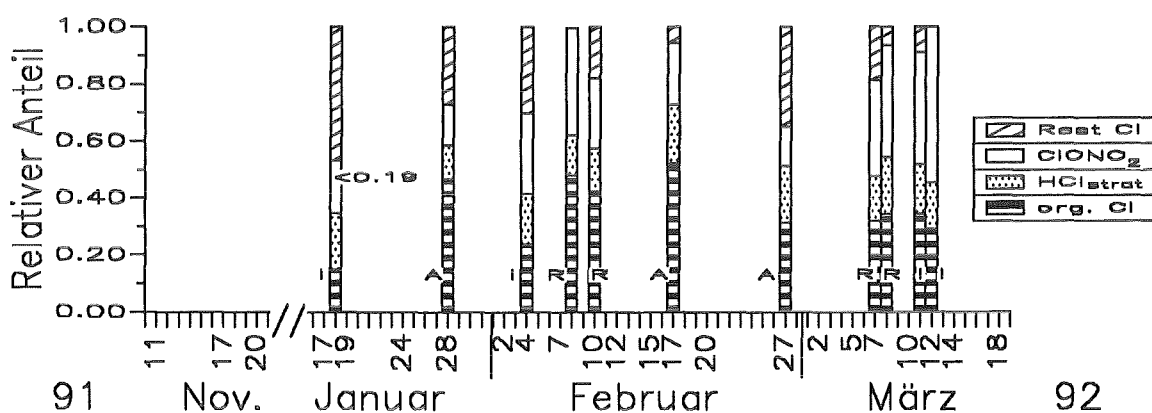


Abbildung 64. Das Chlorbudget in der Stratosphäre im Winter 1991/92

Bei gleichbleibendem HCl-Anteil wird der Anteil von ClONO₂ bis zum März innerhalb des Wirbels stetig größer mit bis dahin nicht für möglich gehaltenen, hohen Zenitsäulengehalten für dieses Spurengas. Der Rest des verfügbaren Chlors entspricht Mitte März dem Anteil eines ClO-Profiles, wie es typischerweise in mittleren Breiten ohne chemische Prozessierung gemessen wird (Brune et al., 1988; Toohey et al., 1991).

Die Chlorbilanz bestätigt, daß im März 1992 der überwiegende Anteil am verfügbaren stratosphärischen Chlor in ClONO₂ gebunden ist, während der Anteil des in HCl gebundenen Chlors konstant bleibt. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen auch v. Clarmann et al. (1995), dort fehlt allerdings der Anteil des HCl an der Gesamtbilanz.

Die besondere Lage in diesem Winter, bei der auch am Wirbelrand eine Prozessierung möglich war, bedingt das Ereignis vom 8. auf den 10. Februar 1992. Bei ähnlicher dynamischer Lageklassifizierung über den HF-Zenitsäulengehalt entstehen deutliche Verschiebungen zwischen den restlichen Chlorverbindungen und ClONO₂. Am 8. Februar ist bei hohem ClONO₂-Anteil ein sehr niedriger Anteil für die restlichen Chlorverbindungen

zu erkennen, der darauf schließen läßt, daß an diesem Tage ähnlich wie Mitte März, an Tagen innerhalb des Polarwirbels, alles verfügbare Chlor in ClONO_2 gebunden ist.

Zur Stützung dieser These zeigt Abbildung 65 die Korrelation zwischen den Zenitsäulengehalten von HF zu ClONO_2 . Die Variation des Zenitsäulengehalts von ClONO_2 ist bei ähnlichem Säulengehalt von HF extrem hoch. Die Chlornitratsäule nimmt vom 8.2. zum 10.2.1992 signifikant ab.

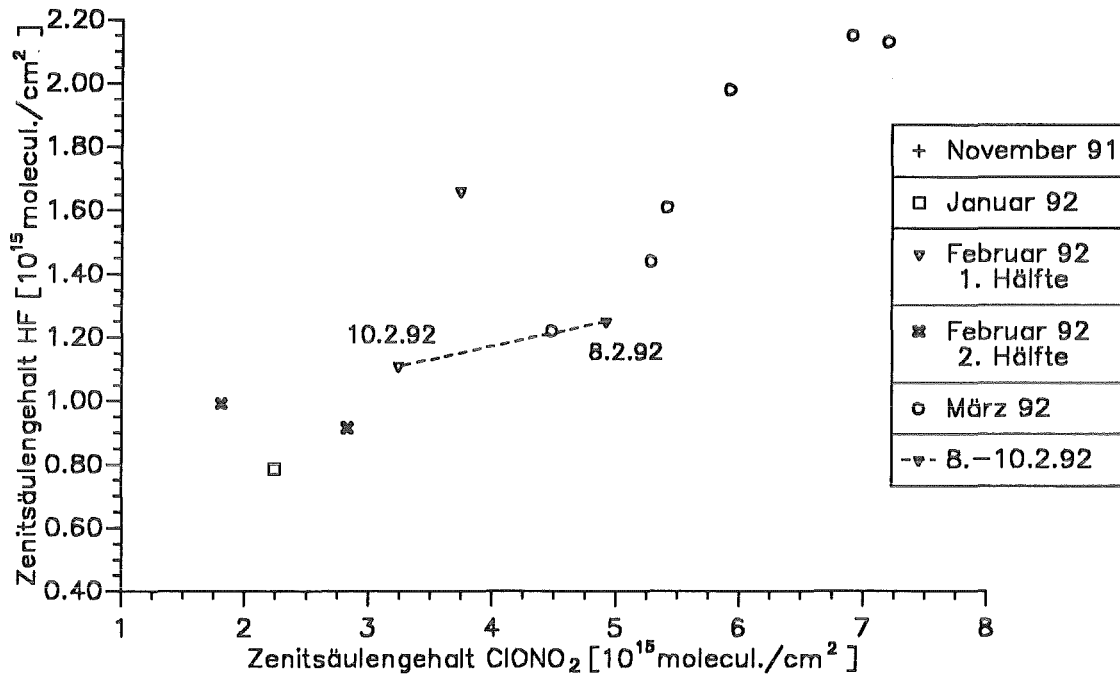


Abbildung 65. Korrelation der Zenitsäulengehalte von HF und ClONO_2

Eine genaue Analyse der Potentiellen Vorticity ergibt, daß der Polarwirbel am 8.2.1992 über Skandinavien in bezug auf die Vertikalkoordinate schräg in der Atmosphäre ausgebildet war und somit in Höhen oberhalb 475 K eine Luftmasse innerhalb oder am inneren Rand des Polarwirbels beobachtet wurde. In Höhen bis 475 K ist dagegen eine Lage am Wirbelrand gegeben.

In Abbildung 66 ist die globale Verteilung der Potentiellen Vorticity auf der Isentropenfläche 550 K zu sehen, wie sie am 8.2.1992 aus den Analysedaten von ECMWF ermittelt wird.

Da der Zenitsäulengehalt von HF im Gegensatz zu dem von ClONO_2 stärker von dem dynamischen Zustand in den Höhen unterhalb 550 K beeinflusst wird (siehe Kapitel 7.2.2), ist eine mögliche Erklärung, daß die Einordnung der dynamischen Lage über den Zenitsäulengehalt von HF an diesem Tag nicht repräsentativ für den von ClONO_2 ist, und der ClONO_2 -Gehalt von einer Luftmasse innerhalb oder am Rand des Polarwirbels mit erhöhtem ClONO_2 -Gehalt geprägt ist.

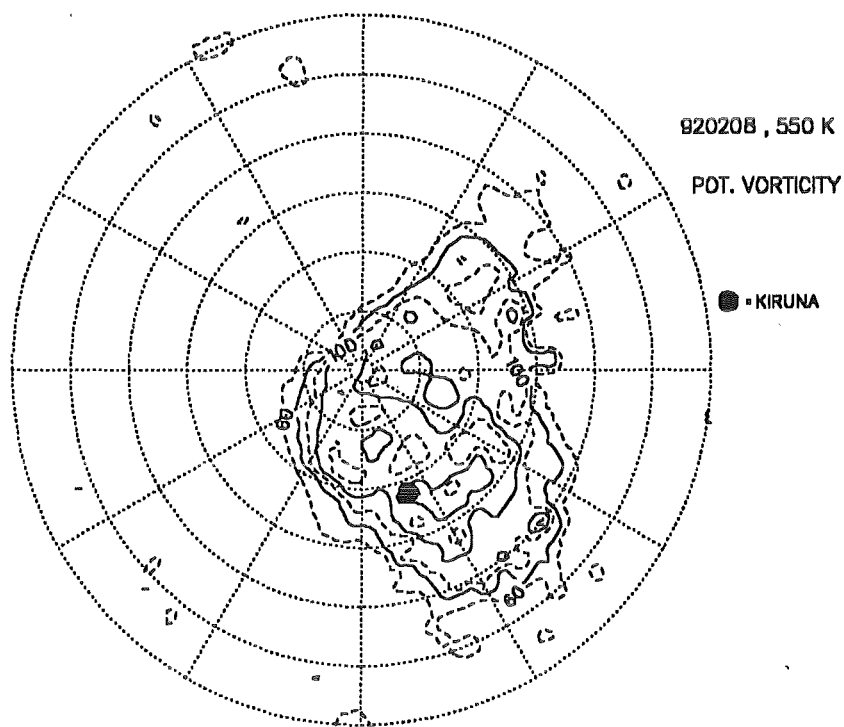


Abbildung 66. Analyse der Potentiellen Vorticity auf der Isentropenfläche 550 K (ECMWF-Daten)

Flugzeugmessungen von Blom et al. (1995) im Winter 1992/93 und entsprechende Modelluntersuchungen von Chipperfield et al. (1995) zeigen, daß am Wirbelrand große Variationen im ClONO₂-Gehalt auftreten können. Insbesondere können die Zenitsäulengehalte dabei stark erhöht sein gegenüber den erwarteten Werten im Wirbelzentrum. Diese Kragenstrukturen im ClONO₂-Gehalt um den Polarwirbel wurde auch von Roche et al. (1993) im Herbst 1992 auf der Südhalbkugel beobachtet.

7.3.3 PSC-Ereignisse und Photolyse von HNO_3

Die Absinkbewegungen in der unteren Stratosphäre bewirken für alle Spurengase, die dort das Maximum der Konzentrationsverteilung haben, eine Erhöhung des Zenitsäulengehaltes bzw. der Gesamtmasse. Zu diesen stratosphärischen Spurengasen zählt auch die Salpetersäure (HNO_3).

Obwohl die Höhenprofile der Volumenmischungsverhältnisse bei HNO_3 und HF sehr verschieden sind, ist die Massenverteilung dieser beiden Spurengase in der Stratosphäre relativ ähnlich. Da der Luftdruck exponentiell mit der Höhe abnimmt, tragen größere Konzentrationen in der mittleren und oberen Stratosphäre zur Gesamtmasse in der Stratosphäre mit zunehmender Höhe immer weniger bei.

Abbildung 67 zeigt die Gewichtsfunktionen für eine HNO_3 -Signatur und für spektrale Stützstellen in der Flanke dieser Signatur. Weil das Maximum der Massenverteilung von HNO_3 in ähnlichen Höhenbereichen wie bei HF liegt, liegt das Maximum der Gewichtsfunktionen in ähnlichen Höhenbereichen wie bei HF.

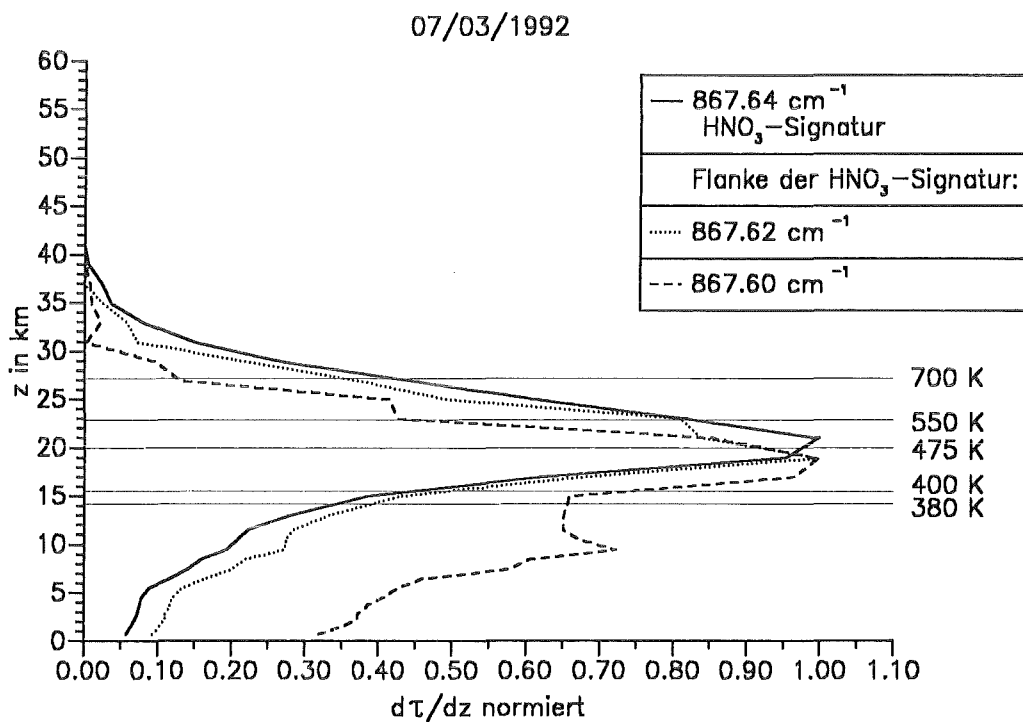


Abbildung 67. Gewichtsfunktion für eine HNO_3 -Signatur am 07.03.1992

Im Gegensatz zu HCl sind bei HNO_3 in polaren Breiten keine extremen kurzfristigen Variationen in der troposphärischen Konzentration bekannt, daher wird der troposphärische Beitrag zum Zenitsäulengehalt nicht gesondert betrachtet. Bei dem von Echle et al. (1992) angegebenen HNO_3 -Standardprofil für den polaren Winter mußten die troposphärischen Konzentrationen allerdings reduziert werden, um die Linienform beschrei-

ben zu können. Der troposphärische Anteil am Zenitsäulengehalt wird als konstant betrachtet und liegt bei ca. 20 %.

Das ähnliche Verhalten der Gewichtsfunktionen von HNO_3 - und HF-Signatur zeigt, daß eine Korrelation von HNO_3 - mit HF-Zenitsäulengehalten sinnvoll ist, obwohl sie ein anderes Profil der Konzentrationsverteilungen aufweisen. In Abbildung 68 sind die Zenitsäulengehalte von HF und HNO_3 im Winter 1991/92 gegeneinander aufgetragen.

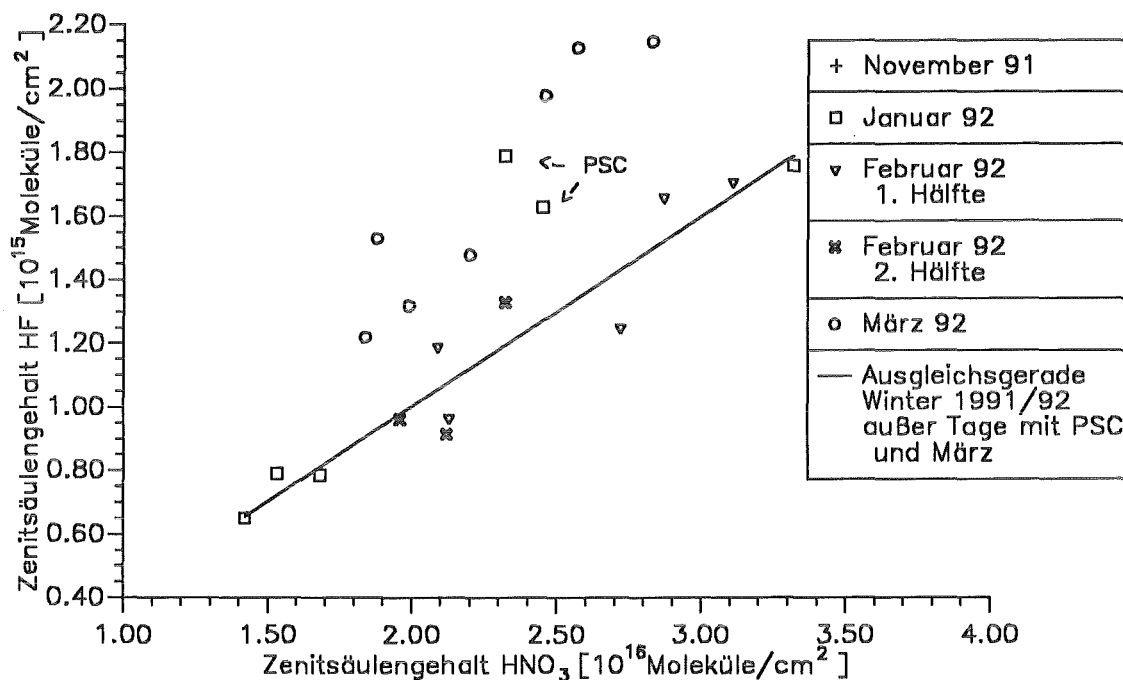


Abbildung 68. Korrelation der Zenitsäulengehalte von HNO_3 und HF im Winter 1991/92

Wenn keine physikalisch/chemischen Umsetzungen von HNO_3 wirken, die die Salpetersäure aus der Gasphase entfernen, erwartet man einen linearen Zusammenhang zwischen den Zenitsäulengehalten der beiden Spurengase. Abweichungen von einer linearen Korrelation deuten auf physikalisch/chemische Umsetzungen von HNO_3 hin.

Bei einer Reihe von Tagen existiert dieser lineare Zusammenhang, nämlich für alle Tage außer den mit PSC bezeichneten und den Märztagen. Für diese Werte wurde eine Ausgleichsgerade berechnet und in Abbildung 69 eingezeichnet. An zwei Tagen im Januar, am 18. und 19. Januar 1992, und für alle Märztermine weichen die Zenitsäulengehalte von HNO_3 signifikant von den erwarteten Werten ab.

Eine Betrachtung des Temperaturfeldes über Kiruna (siehe Kapitel 7.1) läßt im Januar 1992 die Möglichkeit der Bildung von PSCs zu, im März 1992 war die Temperatur dafür zu hoch. Daß an den beiden Januarterminen HNO_3 aus der Gasphase entfernt wurde und in PSCs gebunden war, beweist unter anderem Abbildung 69, auf der die Tempera-

turentwicklung über Kiruna an Hand von Radiosonden- und Ozonsondenaufstiegen zwischen dem 17. und 19. Januar 1992 gezeigt wird. Da in der Troposphäre und in der Stratosphäre an diesen Tagen Winde aus nördlichen Richtungen wehten, ist die räumliche Zuordnung dieser Sondaufstiege zu dem von MIPAS-LM beobachteten Luftvolumen erlaubt.

Die Grenztemperatur T_{NAT} für die Kondensation von HNO_3 ist mit einer unterbrochenen Linie eingezeichnet. NAT steht für den englischen Ausdruck *nitric acid trihydrate* (chemische Formel: $\text{HNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) und T_{NAT} bezeichnet die Temperatur, bei der eine Sättigung von HNO_3 in der Gasphase über dem gelösten Salpetersäure-Trihydrat eintritt.

Bei der Berechnung dieser Temperaturen folgte der Autor der Methode, mit der auch bei den Trajektorienanalysen des ECMWF in der NILU-Datenbank die Möglichkeit des Vorkommens von PSCs entlang der Trajektorie bestimmt wurde. Diese Methode geht auf Hanson und Mauersberger (1988) zurück und verwendet ein Standardprofil von HNO_3 und ein Volumenmischungsverhältnis von 4.6 ppmv für den Wasserdampf.

Dieser angenommene Wert für den Wasserdampf wird durch Messungen von J. Ovarlez und H. Ovarlez (1994) im Winter 1991/92 als eine realistische Annahme bestätigt. Zu beachten ist dabei, daß die angegebene Temperatur T_{NAT} wegen dieser Berechnungsmethode nur oberhalb der Tropopause in ca. 11 km Höhe einen realistischen Wert darstellt.

In Abbildung 69 ist eine zeitliche Entwicklung in den Temperaturprofilen zu erkennen. In den Höhen zwischen 12 und 20 km nimmt die Temperatur kontinuierlich ab und fällt in der Nacht vom 17. auf den 18. Januar 1992 unter die kritische Temperatur für die Bildung von PSCs. Die entsprechenden MIPAS-Messungen wurden am 17.1. um 10 Uhr UTC, am 18.1. um 11 Uhr UTC und am 19.1.1992 von 10 bis 12 Uhr UTC durchgeführt.

Die Temperaturprofile erklären, daß am 17. Januar 1992 ein chemisch ungestörter Wert von HNO_3 bestimmt werden konnte, während am 18. und 19. Januar 1992 das HNO_3 durch Prozessierung an PSCs chemisch reduziert war.

Über die errechnete Ausgleichsgerade kann der theoretisch zum ermittelten HF-Zenitsäulengehalt gehörende HNO_3 -Zenitsäulengehalt bestimmt werden. Die so durchgeführte Analyse ergibt eine Reduktion des HNO_3 -Zenitsäulengehaltes um $19.7 \pm 10 \%$ am 18.1.92 und um $30.1 \pm 10 \%$ am 19.1.92. Die Genauigkeit dieser Analyse wurde aus der größten Abweichung der übrigen Meßwerte abgeschätzt.

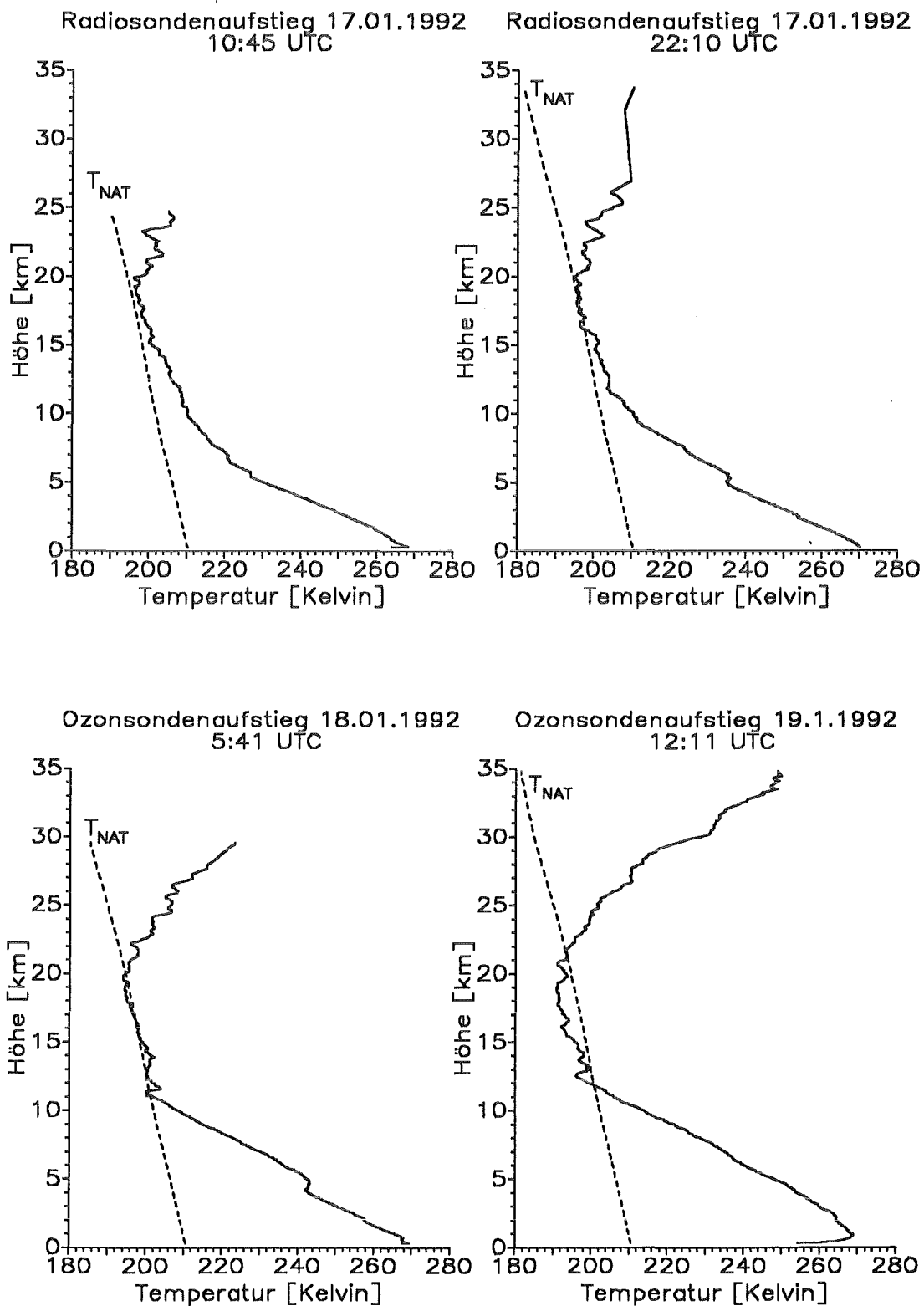


Abbildung 69. Radiosonden- und Ozonsondenaufstiege in Kiruna vom 17.1. bis 19.1.1992

Betrachtet man die in Kiruna endenden Trajektorienanalysen aus der NILU-Datenbank, die für 12 Uhr UTC an jedem Tag im Meßzeitraum zur Verfügung stehen, zeigen diese eine Bewegung des beobachteten Luftvolumens innerhalb des Polarwirbels. Als ein ty-

pisches Beispiel ist in Abbildung 70 die Trajektorie für den 18. Januar 1992 in 475 K zu sehen, die um 12 Uhr UTC über Kiruna endet. Eine Analyse der Möglichkeit für das Auftreten von PSCs ergibt, daß nach diesen Daten zwischen 380 K und 475 K zwischen 20 und 57 Stunden entlang der Trajektorien PSCs aufgetreten sein können; das entspricht geometrischen Höhen zwischen ca. 15 und 20 km. Eine analoge Analyse ergibt für den 19.1.1992 ein ähnliches Ergebnis. Demnach waren ebenfalls zwischen 380 K und 475 K zwischen 17 und 25 Stunden die Bedingungen für das Auftreten von PSCs gegeben.

Bei den Berechnungen für diese Daten muß beachtet werden, daß ihnen ECMWF-Daten mit einem bestimmten Raster zugrunde liegen, bei denen nur Meßpunkte eingespeist werden, an denen kontinuierlich synoptische Daten bestimmt werden. Bei den Sondaufstiegen von Kiruna kann in diesem Zusammenhang von einer größeren Genauigkeit ausgegangen werden.

Das Auftreten von PSCs in diesem Zeitraum im stratosphärischen Polarwirbel wird durch Messungen von Waters et al. (1993) belegt, die als ein Indiz erhöhte ClO-Konzentrationen über der arktischen Polarregion feststellten. LIDAR-Messungen von Schäfer et al. (1994) in Andøya in unmittelbarer Nähe zu Kiruna (siehe Kapitel 7.1) zeigen eine hohe Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von PSCs am 19.1.1992.

TRAJEKTORIE AM 18. 1. 1992

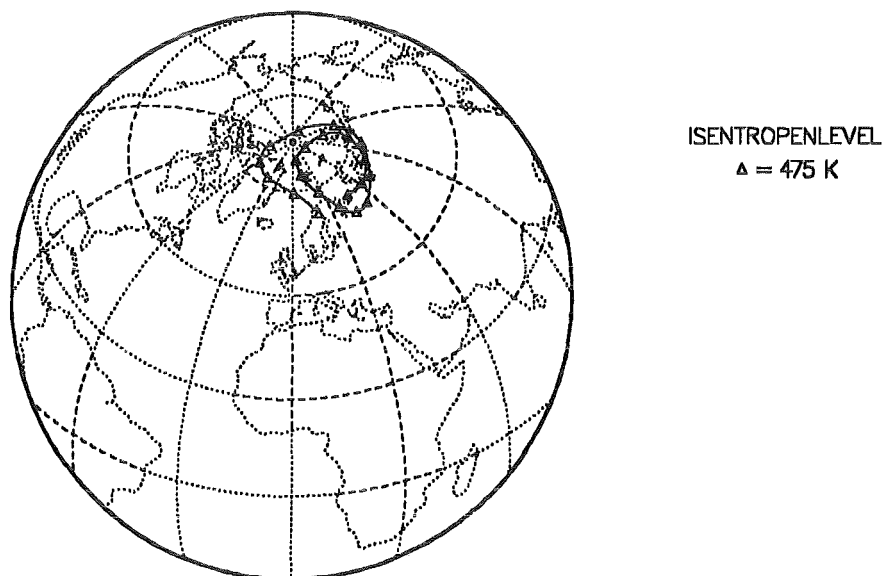


Abbildung 70. Trajektorie im 475 K Niveau, die am 18.1.1992 um 12 Uhr UTC in Kiruna endet

Bei der Reduktion der HNO_3 -Werte im März 1992 können wegen der deutlich höheren Temperaturen nicht auf das Auftreten von PSCs zurückgeführt werden. Hier ist vielmehr der Vorgang der Photolyse von HNO_3 verantwortlich. Die Photolyse bewirkt mit zunehmender Sonneneinstrahlung in der Polarregion eine Verminderung des HNO_3 in der Gasphase zugunsten anderer Spurengase, hauptsächlich dem ClONO_2 (vgl. Kapitel 5).

Dafür spricht auch der starke Anstieg der Zenitsäulengehalte von ClONO_2 im gleichen Zeitraum (siehe Kapitel 7.3.2). Die Messungen bestätigen Modelle, die die Photolyseraten von HNO_3 in der Polarregion simulieren. Diese Modelle postulieren in den hier relevanten Höhen ein starkes Anwachsen der Photolyserate zwischen dem 5.2. und 20.3.1992 (Röth et al., 1994).

In Abbildung 71 sind alle Werte von HF und HNO_3 zusammengestellt. Die Ausgleichsgerade, die für die Werte vom Winter 1991/92 berechnet wurde, wird durch die Ergebnisse im Sommer 1992 und Winter 1992/93 bestätigt. Die abweichenden Punkte im Januar und Februar 1993 weisen auf PSC-Ereignisse im Winter 1992/93 hin. Im einzelnen sind es der 28. Januar, der 10. Februar und der 11. Februar 1993, die einen reduzierten HNO_3 -Säulengehalt aufweisen.

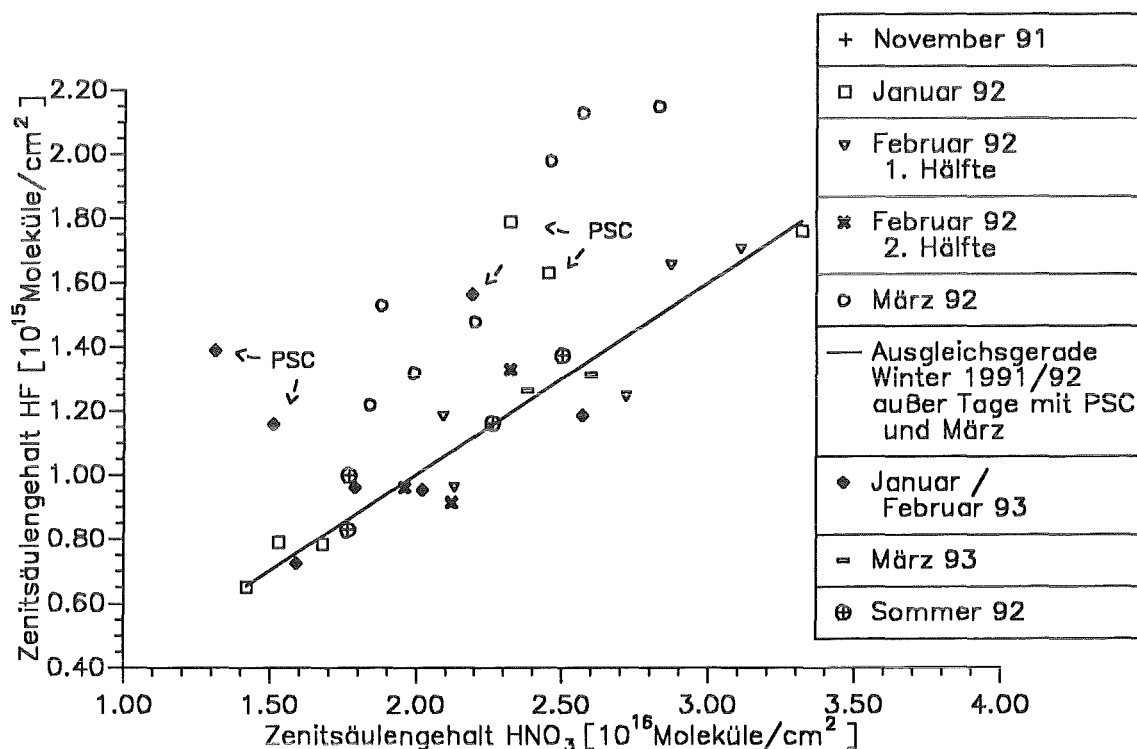


Abbildung 71. Korrelation der Zenitsäulengehalte von HNO_3 und HF (alle Werte)

Die Reduktion von HNO_3 durch Bildung von PSCs erreicht im Winter 1992/93 wesentlich höhere Raten als im Winter 1991/92 und liegt zwischen $25.6 \pm 10\%$ am 28.1.93 und $50.6 \pm 10\%$ am 10.2.93. Der außerordentlich hohe Verlust am 10.2.93 paßt logisch zusammen mit dem ermittelten stratosphärischen HCl-Gehalt, der mit $1.13 \cdot 10^{15}$ Moleküle pro cm^2 den niedrigsten jemals von MIPAS-LM in Kiruna gemessenen Wert repräsentiert (siehe Kapitel 5, Gleichung 5.6). Das entsprechende Verhältnis von $\text{HCl}_{\text{strat}}$ zu HF liegt mit 0.81 auf sehr niedrigem Niveau.

In diesem Winter liegen keine Ozonsonden- oder Radiosondenaufstiege für den Meßort Kiruna vor, aber in Sodankylä (67.4°N , 26.6°O) wurden regelmäßig Ozonsondenaufstie-

ge durchgeführt. Eine Analyse zweier Temperaturprofile, die an Tagen ermittelt wurden, die zeitlich nahe an den Messungen von MIPAS-LM liegen, bei denen eine Reduktion von HNO_3 durch das Auskondensieren in PSCs postuliert wird, zeigt Abbildung 72. Sie geben ebenfalls Hinweise darauf, daß PSCs in Kiruna zu diesem Zeitpunkt möglich waren, weil die Temperaturwerte in Sodankylä in räumlicher Nähe zu Kiruna in bestimmten Höhen unter der kritischen Temperatur liegen.

Ozonreduktion

Im Winter 1991/92 ist eine mögliche Ozonreduktion durch Prozessierung an PSCs durch die komplizierte dynamische Lage des Polarwirbels während des Winters schwierig festzustellen. Insbesondere kann in diesem Winter nicht von einem linearen Zusammenhang zwischen den Zenitsäulengehalten von HF und O_3 ausgegangen werden, da wegen der zahlreichen O_3 -Signaturen im Auswertintervall durch die einzelnen Gewichtsfunktionen ein Einfluß nahezu der gesamten unteren Stratosphäre deutlich wird.

Bei uneinheitlicher dynamischer Lage in den einzelnen Höhen der Stratosphäre sind daher Abweichungen zwischen den Zenitsäulengehalten der beiden Gase primär nicht auf chemische, sondern dynamische Ursachen zurückzuführen. Eine chemisch bedingte Abnahme von Ozon wird durch dynamische Vorgänge überlagert und ist nicht eindeutig zu erkennen.

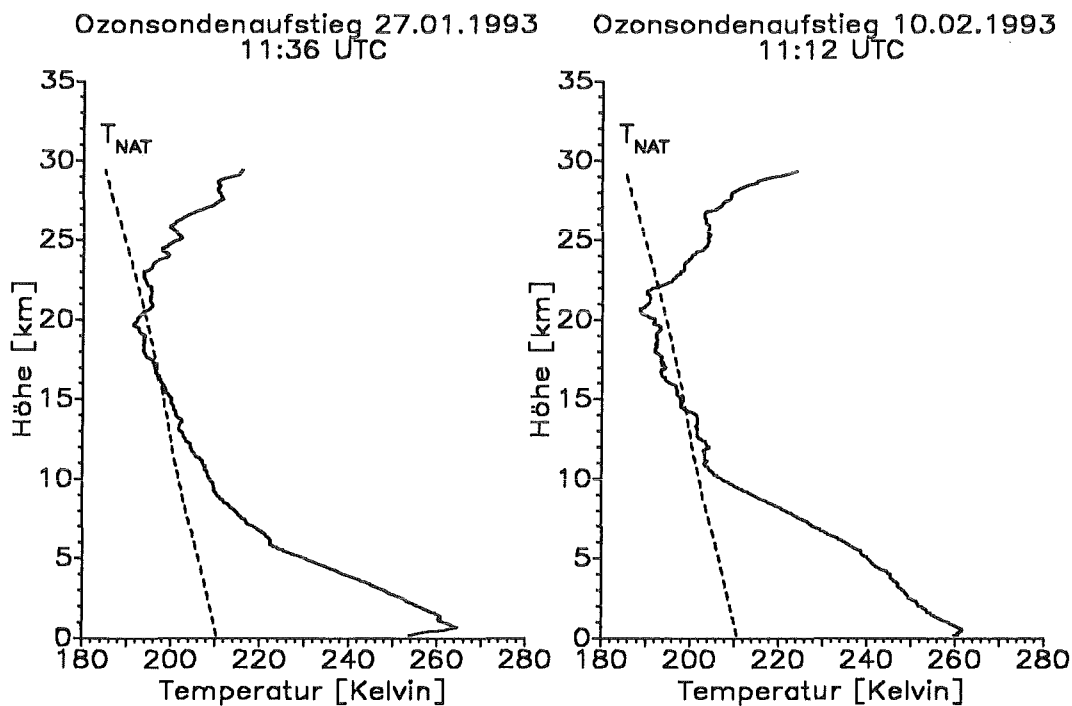


Abbildung 72. Ozonsondenaufstiege in Sodankylä (Finnland) vom 27.1. und 10.2.1993

Im Winter 1992/93 war der Polarwirbel wesentlich ungestörter, insbesondere was die Lage in den einzelnen Höhengniveaus betrifft. Im Sommer kann ebenfalls von einer ungestörten dynamischen Situation ausgegangen werden. Das erlaubt den Versuch, für den Winter 1992/93 über die Zenitsäulengehalte von HF und O₃ eine Ozonabnahme an Tagen mit Vorkommen von PSCs zu ermitteln.

In Abbildung 73 sind die Zenitsäulengehalte von HF und O₃ für den Winter 1992/93 und im Sommer 1992 zusammengestellt. Es ist möglich, eine Ausgleichsgerade aus den Zenitsäulengehalten zu ermitteln, die die Werte im Rahmen der Meßgenauigkeiten sehr gut beschreibt. An Tagen mit PSCs sind die Ozonwerte stark reduziert.

Die Abweichungen sind nicht durch Meßungenauigkeiten zurückzuführen und sind daher signifikant. Die Reduktion von O₃ erreicht Werte zwischen $26.5 \pm 11 \%$ am 11.2.93 und $33.0 \pm 11 \%$ am 10.2.93 in Abhängigkeit von der beobachteten stratosphärischen Luftmasse.

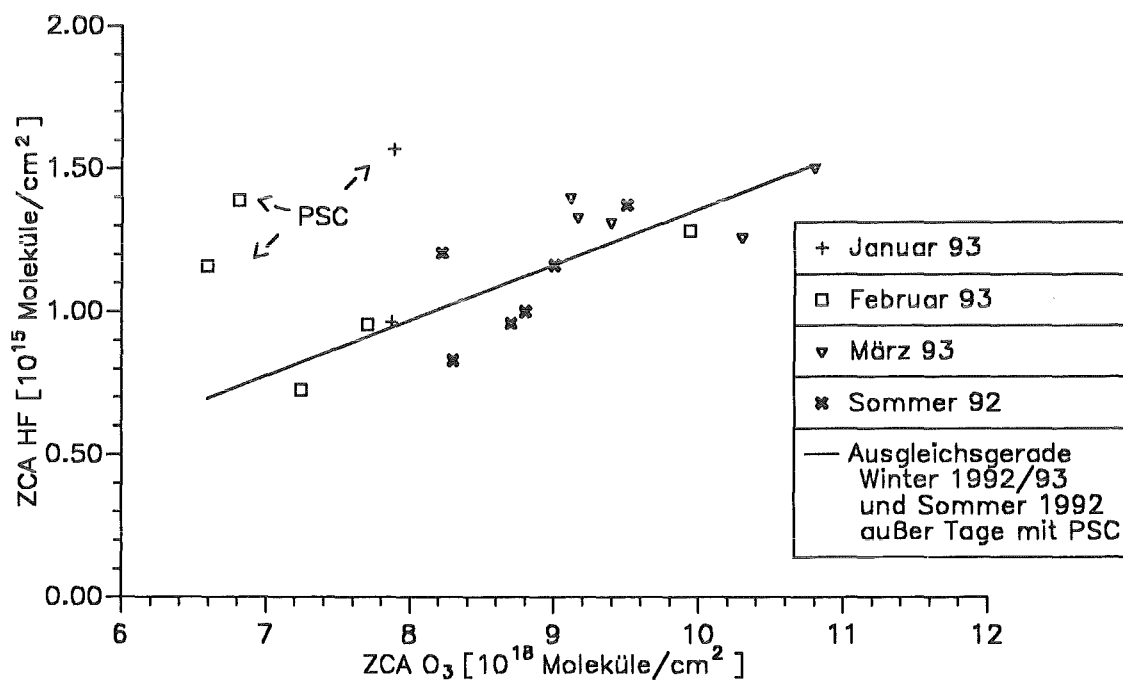


Abbildung 73. Korrelation der Zenitsäulengehalte von O₃ und HF im Winter 1992/93 und Sommer 1992

Als Voraussetzung für diese Berechnungen ist es notwendig, einen chemisch inerten Indikator für die Eigenschaften der betrachteten Luftmassen zu besitzen. Insbesondere ist eine Herleitung der HNO₃-Reduktion aus O₃-Zenitsäulengehalten nur bedingt möglich, da die Bildung von PSCs, die die Reduzierung von HNO₃ bewirken, chemische Prozesse in Gang setzen, die wiederum eine Reduktion von Ozon ermöglichen.

In Abbildung 74 sind die Zenitsäulengehalte von HNO_3 über denen von O_3 aufgetragen. Ein Auftreten von PSCs ist aus dieser Korrelation nicht zu erkennen, da an den Tagen, an denen eine stratosphärische Luftmasse mit verminderten HNO_3 -gehalten durch das Auftreten von PSCs beobachtet wurde, die Ozongehalte gleichermaßen stark reduziert sind.

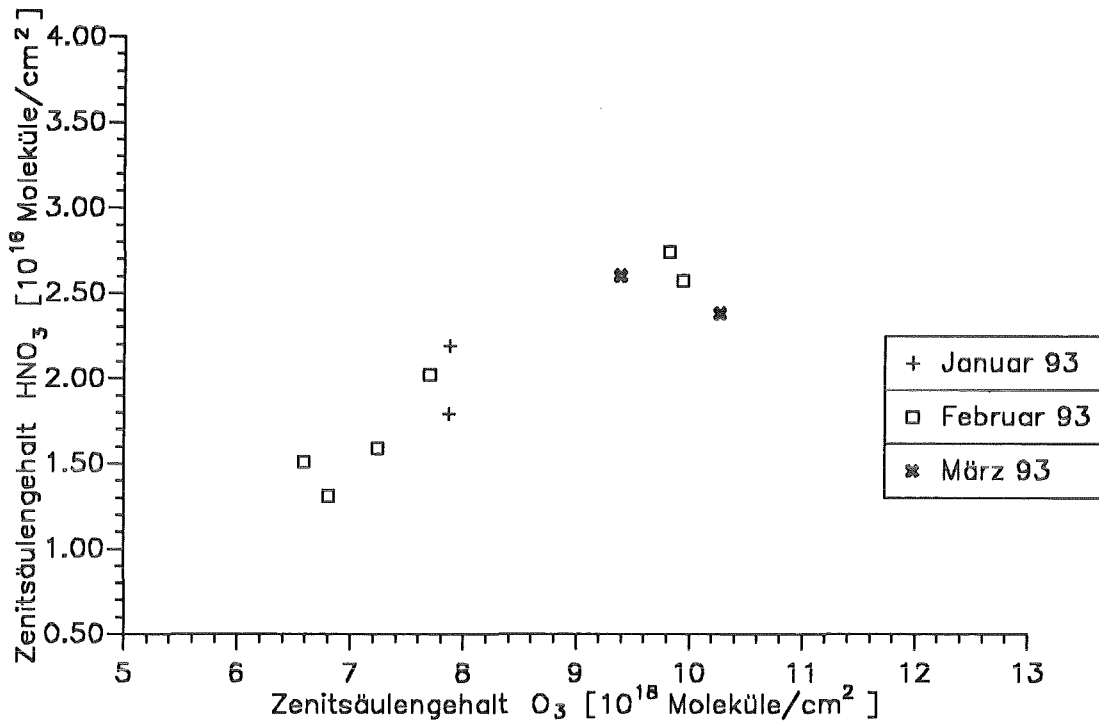
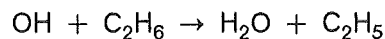


Abbildung 74. Korrelation der Zenitsäulengehalte von HNO_3 und O_3 im Winter 1992/93

Diese Ozonreduktion kann dadurch erklärt werden, daß in der beobachteten Luftmasse im Polarwirbel über einen längeren Zeitraum ein Ozonabbau erfolgt ist, der nicht in aktuellem Zusammenhang mit den beobachteten PSCs stehen muß.

7.3.4 Jahreszeitliche Schwankungen in der Gesamtsäule von Ethan (C₂H₆)

Das Ethan (C₂H₆) gehört zur Gruppe der Kohlenwasserstoffe, die signifikant zur Chemie in der Troposphäre beitragen und Quellen ausschließlich in der unteren Atmosphäre besitzen. Diese Quellen sind vielfältig; viele davon haben allerdings einen anthropogenen Ursprung wie die Verbrennung fossiler Brennstoffe. Ethan ist das langlebigste unter den Kohlenwasserstoffen mit einer durchschnittlichen Lebensdauer von ca. 2 Monaten (Rudolph und Ehhalt, 1981). Die Reduktion von C₂H₆ erfolgt hauptsächlich durch die Reaktion mit dem OH-Radikal (Hydroxyl), das das wichtigste oxidierende Spurengas in der Atmosphäre darstellt. Die wichtigste Reaktion für die Reduktion von C₂H₆ lautet



Die OH-Radikale entstehen durch die Reaktion von Wasserdampf (H₂O) mit O(¹D)-Atomen, die über Photolyse von troposphärischen Ozonmolekülen durch solares ultraviolettes Licht entstehen. Deswegen laufen 70 - 80% der globalen Reaktionen von C₂H₆ mit OH in den Tropen ab (Blake und Rowland, 1986).

In-situ-Messungen von Blake und Rowland (1986) in hohen Breiten der Nordhemisphäre zeigen einen ausgeprägten Jahrgang der Konzentrationen von C₂H₆ in Bodennähe, die in Zusammenhang mit dem Vorkommen des OH-Radikals steht. Sie stellten fest, daß die Konzentrationen um einen Faktor drei variierten und ein ausgeprägtes Minimum ca. 6 Wochen nach dem Maximum der solaren ultravioletten Strahlung erreichten. Dies war in Alaska, wo die Messungen zwischen 65° und 70° N stattfanden, im Monat August der Fall. Diese Messungen können also für den Meßort Kiruna als wichtiger Anhaltspunkt betrachtet werden.

Die großen zeitlichen Variationen an einem festen Ort in hohen Breiten der Nordhalbkugel gehen mit großen räumlichen Variationen der troposphärischen C₂H₆-Konzentrationen einher (Rudolph, 1988; Blake und Rowland, 1986). Die Konzentrationen liegen auf der Nordhalbkugel deutlich über denen in der Südhemisphäre, mit großer zeitlicher Variation in der Nordhemisphäre, während die Konzentrationen auf der Südhalbkugel relativ konstant sind, konsistent zur Landverteilung und der Verteilung der meist anthropogenen Quellen.

In Kapitel 4.3 (Abbildung 27) ist das Standardprofil von C₂H₆ abgebildet, das bei der Auswertung der Messungen in Kiruna verwendet wurde. Das Volumenmischungsverhältnis nimmt in der Troposphäre nur unwesentlich ab. Die troposphärische Konzentration bestimmt daher entscheidend die Größe des Zenitsäulengehalts, und der troposphärische Gehalt stellt mit ca. 90 % den Hauptanteil des C₂H₆-Zenitsäulengehalts. Die in Kiruna beobachteten zeitlichen Variationen der Zenitsäulengehalte passen folgerichtig sehr gut zu den Konzentrationsbeobachtungen von C₂H₆ am Boden von Blake und Rowland (1986).

In Abbildung 75 ist neben den Wertebereichen der ausgewerteten C_2H_6 -Zenitsäulengehalte in den einzelnen Monaten eine frei angepaßte Sinuskurve eingezeichnet. Im Gegensatz zu Ehhalt et al. (1991), die ein Minimum der C_2H_6 -Zenitsäulengehalte über dem Jungfraujoch im Herbst annehmen, wird bei den betrachteten Werten in Kiruna analog zu den Messungen von Blake und Rowland (1986) ein Minimum im August angenommen.

Durch die besondere Lage des Jungfraujochs in ca. 3.6 km Höhe in mittleren Breiten ($46.6^\circ N$, $8.0^\circ O$), bei der ein Teil der troposphärischen Luftmassen bereits unterhalb der Beobachterhöhe liegt, liegen die C_2H_6 -Zenitsäulengehalte deutlich unter denen in Kiruna (zwischen 0.8 und $1.7 \cdot 10^{16}$ Moleküle pro cm^2). Die beobachteten Variationen von Ehhalt et al. (1991) sind deswegen auch kleiner als in Kiruna.

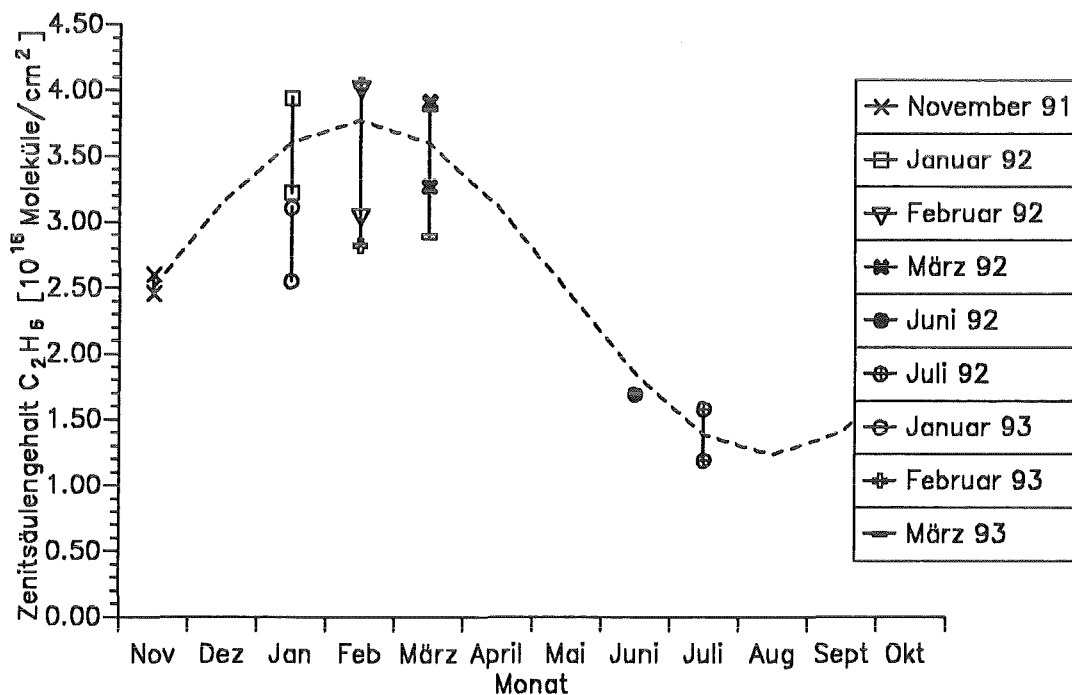


Abbildung 75. Jahreszeitlicher Verlauf der Zenitsäulengehalte von C_2H_6 im gesamten Meßzeitraum

Die beobachteten C_2H_6 -Zenitsäulengehalte passen sehr gut in das Bild von einem chemisch bedingten Jahresgang dieser Werte, der von der Konzentration des OH-Radikals abhängt. Die Streuung innerhalb eines bestimmten Monats kann auf unterschiedliche troposphärische Luftmassen zurückgeführt werden, die Variationen innerhalb kurzer Zeiträume verursachen.

So sind die geringeren Werte der Zenitsäulengehalte im Januar 1993 auf den Transport von Luftmassen aus mittleren Breiten mit vermindertem C_2H_6 -Gehalt nach Kiruna zu deuten.

7.4 Der troposphärische Gehalt von HCl und troposphärische Luftmassen

Zur Interpretation der troposphärischen HCl-Zenitsäulengehalte wird zunächst das typische Verhalten der Zenitsäulengehalte von einem Spurengas diskutiert, dessen Schwankungen in den Zenitsäulengehalten durch die dynamisch bedingte Variation der Tropopausenhöhe beeinflusst wird. Ein solches Spurengas stellt das Methan (CH_4) dar. In Abbildung 76 sind die Zenitsäulengehalte von N_2O gegen CH_4 aufgetragen.

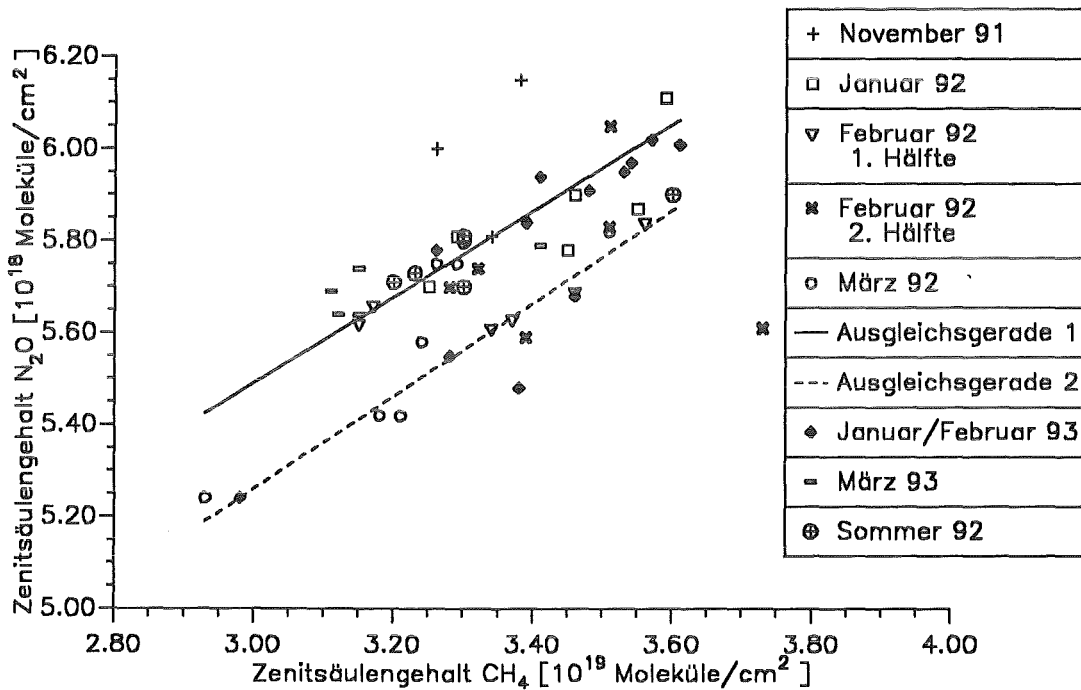


Abbildung 76. Zenitsäulengehalte von N_2O über den Zenitsäulengehalten von CH_4

Da das Methan in der Troposphäre nur geringe meridionale und zonale Konzentrationsänderungen aufweist und ein ähnliches Profil wie N_2O mit abnehmenden Volumenmischungsverhältnissen in der unteren Stratosphäre (siehe Kapitel 4.3) besitzt, besteht ein ausgeprägter Zusammenhang zwischen den Zenitsäulengehalten von N_2O und CH_4 . Hohe Zenitsäulengehalte von N_2O weisen auf eine hoch liegende Tropopause hin, die wiederum eine Erhöhung der CH_4 -Werte hervorruft.

Die Zenitsäulengehalte von CH_4 folgen in ihrer Variation im wesentlichen dem dynamischen Verlauf der Tropopausenhöhe und damit der rein dynamisch bewirkten Massenerhöhung dieses Spurengases ähnlich wie die Zenitsäulengehalte von N_2O . Dennoch folgen die CH_4 -Werte offenbar zwei verschiedenen Ausgleichsgeraden.

Die durch die zwei verschiedenen Ausgleichsgeraden markierten Korrelationen in Abbildung 76 entstehen durch die natürliche Variation der troposphärischen Methankonzentrationen zwischen maritim und kontinental geprägten Luftmassen. Da CH_4 -Quellen

hauptsächlich über dem Festland liegen, sind die kontinental geprägten troposphärischen Konzentrationen gegenüber denen über den Ozeanen leicht erhöht. Tage mit kontinental geprägten Luftmassen in der Troposphäre liegen folglich an der Ausgleichsgerade 2 mit erhöhten CH_4 -Zenitsäulengehalten, da die N_2O -Zenitsäulengehalte keine ausgeprägte Variation mit der Herkunft der troposphärischen Luftmasse aufweisen.

Ähnlich wie bei CH_4 unterliegen auch die troposphärischen HCl -Gehalte zweier miteinander konkurrierenden Einflüsse, nämlich der dynamisch beeinflussten Tropopausenhöhe und dem maritimen bzw. kontinentalen Ursprung der beobachteten Luftmassen. Daher ist eine Korrelation zwischen den Troposphärengehalt von HCl und den Zenitsäulengehalten von CH_4 zu erwarten. Diese Korrelation ist in Abbildung 77 dargestellt.

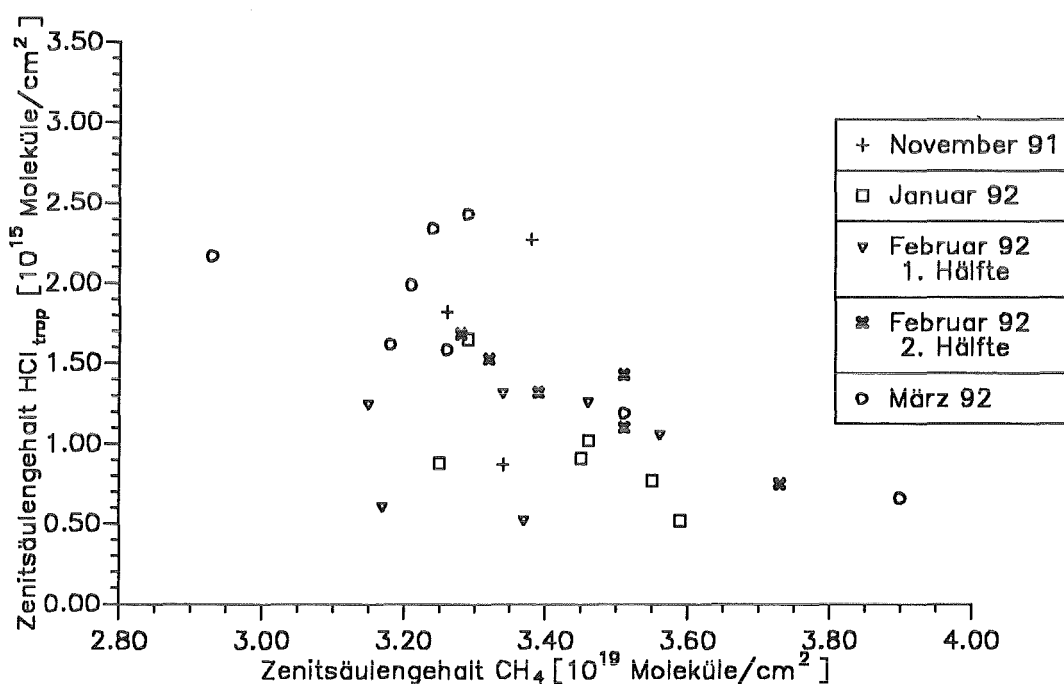


Abbildung 77. Zenitsäulengehalte von CH_4 über den troposphärischen HCl -Zenitsäulengehalten

Im Gegensatz zur Korrelation zwischen den Zenitsäulengehalten von N_2O und CH_4 korrelieren hier jedoch hohe CH_4 -Zenitsäulengehalte mit niedrigen Werten für den troposphärischen HCl -Gehalt. Die Variationen durch verschiedene Luftmassen, die durch die unterschiedliche chemische Zusammensetzung eine Veränderung im troposphärischen HCl -Gehalt hervorrufen, überdecken offensichtlich diejenigen, die durch dynamische Vorgänge verursacht sind. Diese These soll im folgenden erhärtet werden.

Als geeigneter Indikator für diese Luftmassen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung dient das Formaldehyd (H_2CO), weil es wie HCl anthropogene und natürliche Quellen in der Troposphäre besitzt und beide Spurengase durch ähnliche Vorgänge, wie durch nasse und trockene Deposition, aus der Atmosphäre entfernt werden.

Das verwendete Standardprofil von Formaldehyd (H_2CO) ist in Kapitel 4.3 abgebildet. Das Volumenmischungsverhältnis geht bereits in der Troposphäre von einem ausgeprägten Maximum in Bodennähe stark zurück. Ähnlich wie bei C_2H_6 befindet sich der Hauptanteil der Gesamtmasse dieses Spurengases in der Troposphäre.

Abbildung 78 zeigt den Zusammenhang zwischen den Zenitsäulengehalten des troposphärischen Anteils von HCl und H_2CO . Im Rahmen der Meßgenauigkeiten können zwei Luftmassen identifiziert werden, bei denen auf unterschiedlichem Niveau der Werte ein Zusammenhang besteht.

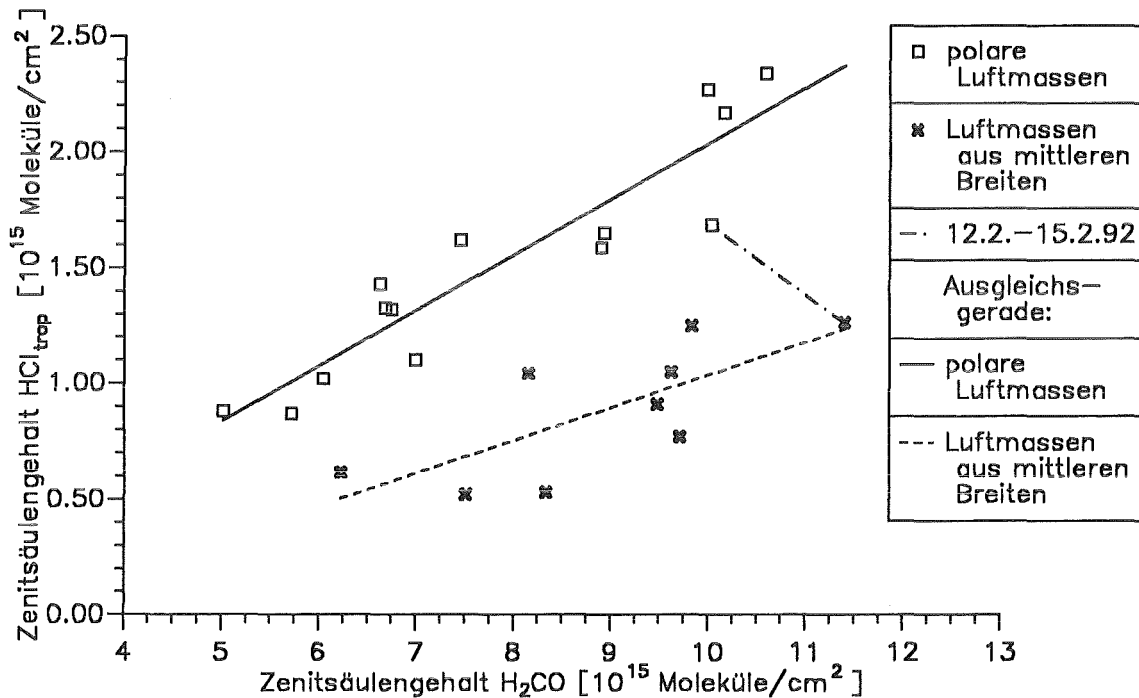


Abbildung 78. Zenitsäulengehalte von H_2CO und HCl (troposphärischer Anteil) im Winter 1991/92

Eine Untersuchung der meteorologischen Bedingungen ergibt eine grobe Einteilung in polare Luftmassen (x_A und $x_{P^{14}}$) und andere Luftmassen (x_S), die aus mittleren Breiten nach Kiruna herantransportiert wurden (Berliner Wetterkarte, 1991 und 1992).

Zur genauen Identifizierung der meteorologischen Eigenschaften dieser Luftmassen werden Trajektorien in der Troposphäre für drei verschiedene Druckniveaus zum jeweiligen Meßzeitpunkt betrachtet. Die Trajektorienanalysen für 800 hPa, 600 hPa und 400 hPa wurden freundlicherweise am Fachbereich Troposphärische Umweltforschung

¹⁴ Luftmassen werden in der Meteorologie als **Arktisch**, **Polar** oder **Subtropisch** klassifiziert, x steht für m = maritimen und c = kontinentalen Ursprungs

des Instituts für Meteorologie an der Freien Universität Berlin durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten auf der Basis von Daten des Deutschen Wetterdienstes in Offenbach und beinhalten neben den stündlichen geographischen Positionen auch Angaben über das Wettergeschehen, den genauen Luftdruck am Boden und der betrachteten Druckfläche und Angaben über die relative Feuchte an jeder Stützstelle.

Die geographischen Koordinaten entlang der zeitlich zurückgerechneten Trajektorien sind in sechs-stündlichem Abstand markiert und enden im Normalfall drei Tage vor dem Zeitpunkt der Messung in Kiruna. Bei den betrachteten Beispielen traten nur am 8.2.1992 Schwierigkeiten bei den Berechnungen auf, da es sich hier um eine extrem kräftige Advektion handelte. Diese Trajektorien enden deshalb in 600 hPa schon am 5.2.1992 um 21 Uhr statt am 5.2.1992 um 9 Uhr, und in 400 hPa enden die Trajektorienanalysen bereits am 6.2.1992 um 9 Uhr. An allen anderen Tagen enden die Trajektorienanalysen in den drei Niveaus genau 72 Stunden vor dem Ankunftszeitpunkt über Kiruna.

Anhand dieser Trajektorienanalysen kann ein Wechsel der nach Kiruna transportierten Luftmassen teilweise sehr eindrucksvoll demonstriert werden. Ein Beispiel für diesen Wechsel zeigen Abbildungen 79 und 80.

TRAJEKTORIEN AM 12. 02. 1992

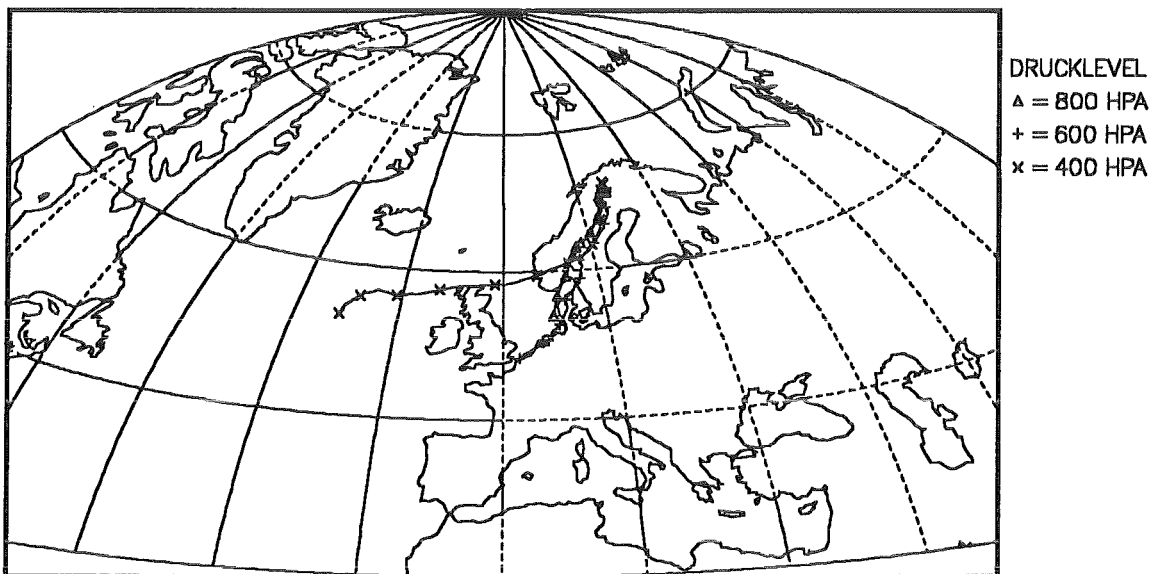


Abbildung 79. Troposphärische Trajektorien mit Ankunftsort Kiruna am 12.2.1992

Während am 12.2.1992 in der Troposphäre eine Luftmasse aus mittleren Breiten nach Kiruna gelangte, ist die beobachtete Luftmasse am 15.2.1992 polaren Ursprungs. Vorgehend beachte man bei den Trajektorienanalysen für den 12.2.1992, daß es sich in 800 hPa und 600 hPa um eine Luftmasse handelt, die von der kontinentalen Landmasse beeinflusst wird bzw. längere Zeit über der skandinavischen Landmasse herantransportiert wird.

TRAJEKTORIEN AM 15. 02. 1992

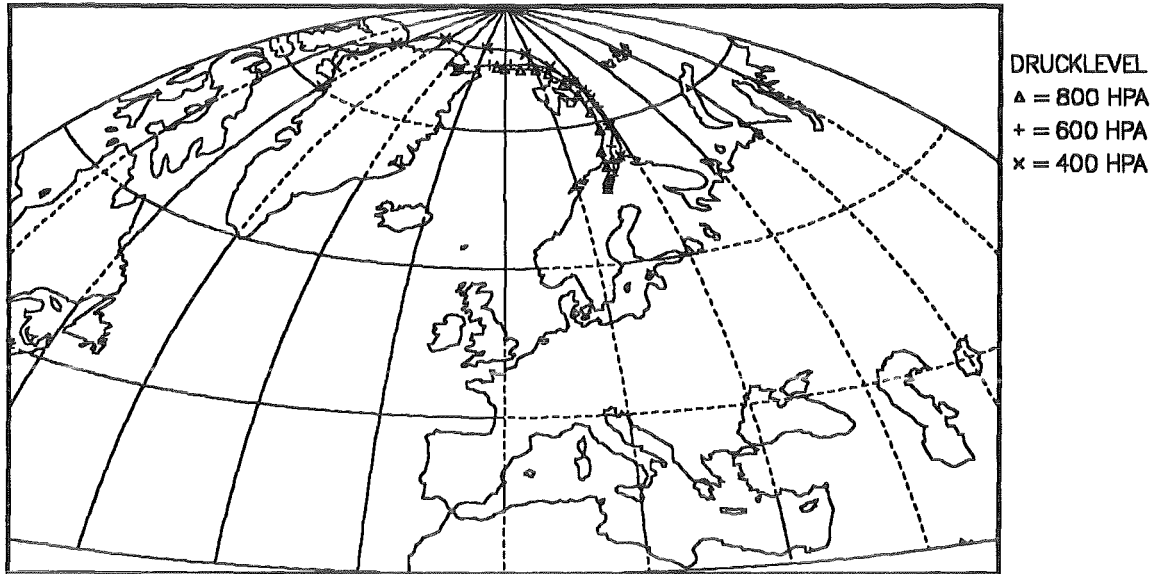


Abbildung 80. Troposphärische Trajektorien mit Ankunftsort Kiruna am 15.2.1992

Bei der Klassifizierung der geographischen Herkunft der beobachteten troposphärischen Luftmassen fallen die Tage mit den niedrigsten troposphärischen HCI-Gehalten mit einer Herkunft vom europäischen Festland zusammen, wie die Trajektorienanalyse für den 24.1.1992 zeigt.

TRAJEKTORIEN AM 24. 01. 1992

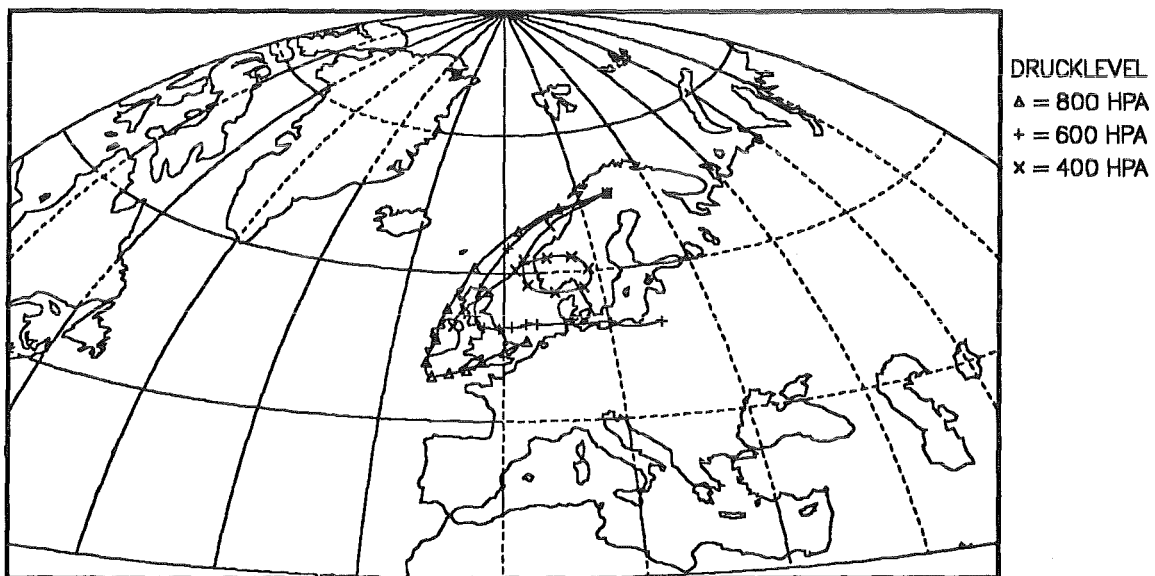


Abbildung 81. Troposphärische Trajektorien mit Ankunftsort Kiruna am 24.1.1992

Offensichtlich wurde diese Luftmasse im Zusammenhang mit einer stationär liegenden Antizyklone in der Troposphäre um diese herumgeführt und nach Skandinavien verfrachtet.

Das troposphärische HCl besitzt natürliche Quellen über den Ozeanen durch die Prozessierung des Salzaerosols (Singh und Kasting, 1988) bzw. durch die Oxidation von chlorierten Kohlenwasserstoffen, vornehmlich von dem zu 90 % aus den Ozeanen emittierten CH_3Cl (Fuchs-Pohl, 1987). Geht man von einer durch natürliche Quellen geprägten Konzentration von HCl aus, kann bei maritim beeinflussten Luftmassen ein höherer Wert erwartet werden als bei kontinental beeinflussten Luftmassen.

TRAJEKTORIEN AM 08. 02. 1992

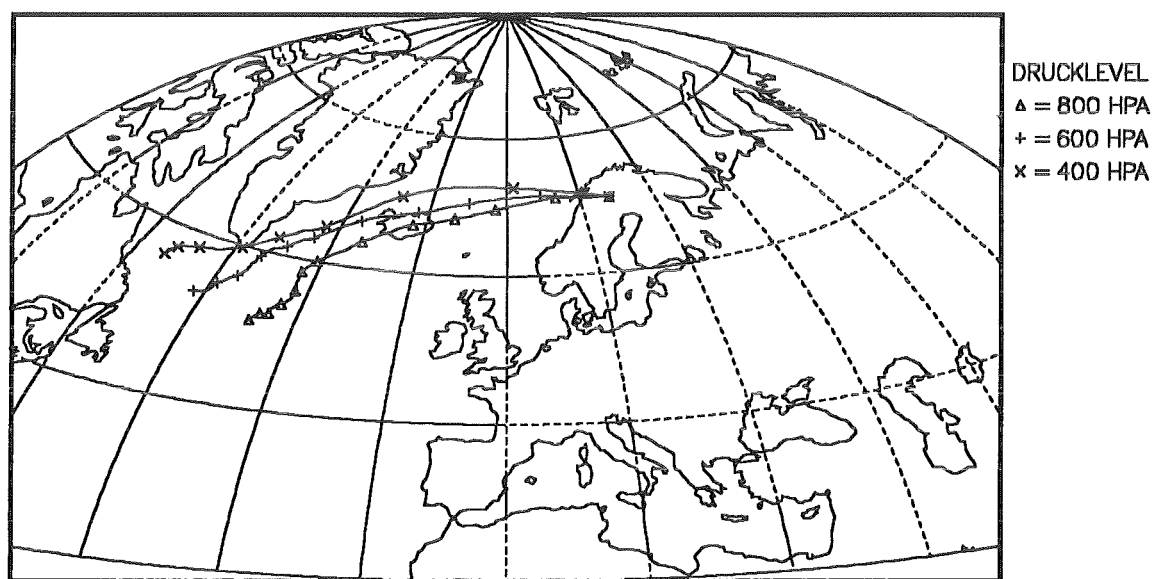


Abbildung 82. Troposphärische Trajektorien mit Ankunftsort Kiruna am 8.2.1992

In Abbildung 78 ist als einziges Wertepaar in der ersten Februarhälfte der Zenitsäulengehalt von H_2CO und HCl_{trop} vom 8.2.1992 den polaren Luftmassen zugeordnet. Die Trajektorienanalyse läßt hier keine eindeutige Klassifizierung zu, die Analysen in der Berliner Wetterkarte weisen der betrachteten Luftmasse jedoch einen polaren Ursprung zu (mP). Abbildung 82 zeigt die Trajektorienanalyse für diesen Tag, der durch eine stark ausgeprägte Advektion auffällt. Zwölf Stunden vor Beobachtungstermin befand sich die Luftmasse in 400 hPa noch auf der geographischen Länge von Island.

Ähnlich wie an diesem Tag sehen auch die Trajektorienanalysen der Märztermine aus, die über die Berliner Wetterkarte alle bis auf den 5.3.1992 einer polaren Luftmasse zugeordnet werden können. Am 5.3.1992 kann eine Luftmasse mit einem Ursprung in mittleren Breiten durch eine Höhenfront im 850 hPa Niveau identifiziert werden.

Diese Analyse zeigt, daß die beobachteten Luftmassen anhand der Zenitsäulengehalte von H_2CO und HCl_{trop} bei sorgfältiger Auswertung mit größtmöglicher Genauigkeit erfolgreich klassifiziert werden können. Die Luftmassen mit Ursprung in mittleren Breiten können möglicherweise noch in zwei Untergruppen aufgespalten werden, nämlich in Luftmassen kontinentaler und maritimer Prägung. Dafür sprechen auch die Werte aus dem Winter 1992/93, die in Abbildung 83 zusätzlich zu den Werten aus dem Winter 1991/92 eingetragen sind. Im Rahmen der Meßgenauigkeit passen die zusätzlichen Werte zum gefundenen Zusammenhang zwischen den Zenitsäulengehalten von H_2CO und dem troposphärischen Anteil bei HCl .

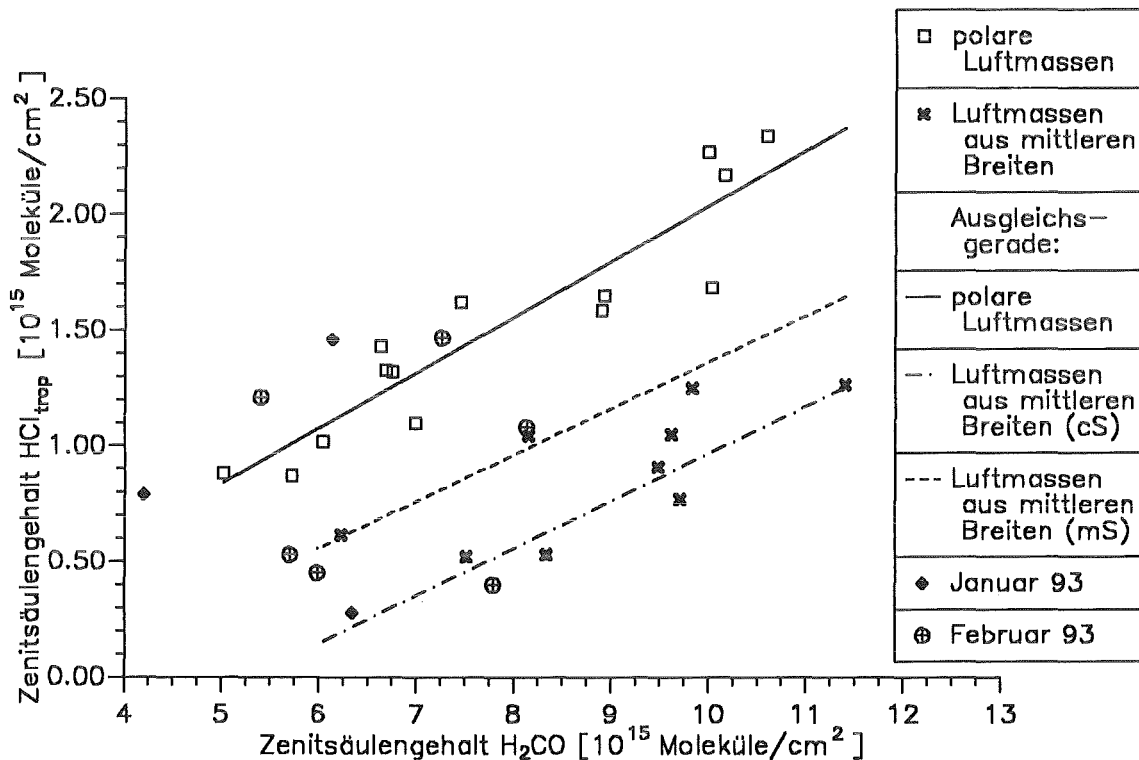


Abbildung 83. Zenitsäulengehalte von H_2CO über den troposphärischen HCl -Zenitsäulengehalten (alle Werte)

In Abbildung 83 wurde eine weitere Aufspaltung der Luftmassen aus mittleren Breiten versucht, wobei die kontinental geprägte Luftmasse die niedrigsten troposphärischen HCl -Gehalte aufweist. Die maritim beeinflusste Luftmasse aus mittleren Breiten ist demnach zu etwas größeren troposphärischen Zenitsäulengehalten von HCl hin verschoben und liegt aber noch unter den Werten in den polaren Luftmassen.

Die Meßtage, bei denen die troposphärischen Luftmassen über die Korrelation der Zenitsäulengehalte von H_2CO und dem troposphärischen Anteil von HCl als kontinental geprägt und aus mittleren Breiten kommend klassifiziert wurden, sind identisch mit den Tagen, die in der Korrelation der N_2O - und CH_4 -Zenitsäulengehalte ermittelt wurden.

Im folgenden soll geklärt werden, ob die verschiedenen Luftmassen nur über das unterschiedliche Verhalten des Formaldehyds (H_2CO) gekennzeichnet sind, oder ob auch Aussagen über den Troposphärengehalt von HCl möglich sind. H_2CO -Messungen von de Serves (1994), der vom Januar bis April 1992 in Nordkanada (Alert, 82.5° N , 62.3° W) Konzentrationen von H_2CO und CH_4 in Bodennähe bestimmte, zeigen unter dem Einfluß von Sonnenlicht große Variationen der H_2CO -Konzentrationen in Abhängigkeit von der Herkunft der beobachteten Luftmasse.

H_2CO stellt dabei ein wichtiges Zwischenprodukt der photochemischen Oxidation der Kohlenwasserstoffe dar. Die kurze Lebensdauer von H_2CO bei Sonneneinstrahlung, die bei 13 Stunden liegt (Barrie et al., 1988), bewirkt, daß anthropogene Quellen von H_2CO keinen nennenswerten Einfluß auf die beobachteten H_2CO -Konzentrationen haben können. Folgerichtig korrespondieren die höchsten Messungen der H_2CO -Konzentrationen von de Serves mit stark verminderten Konzentrationen verschiedener Vertreter der Kohlenwasserstoffe, die zeitgleich von Jobson et al. (1994) ermittelt wurden, wenn die beobachtete Luftmasse von der Gegend um Spitzbergen stammte.

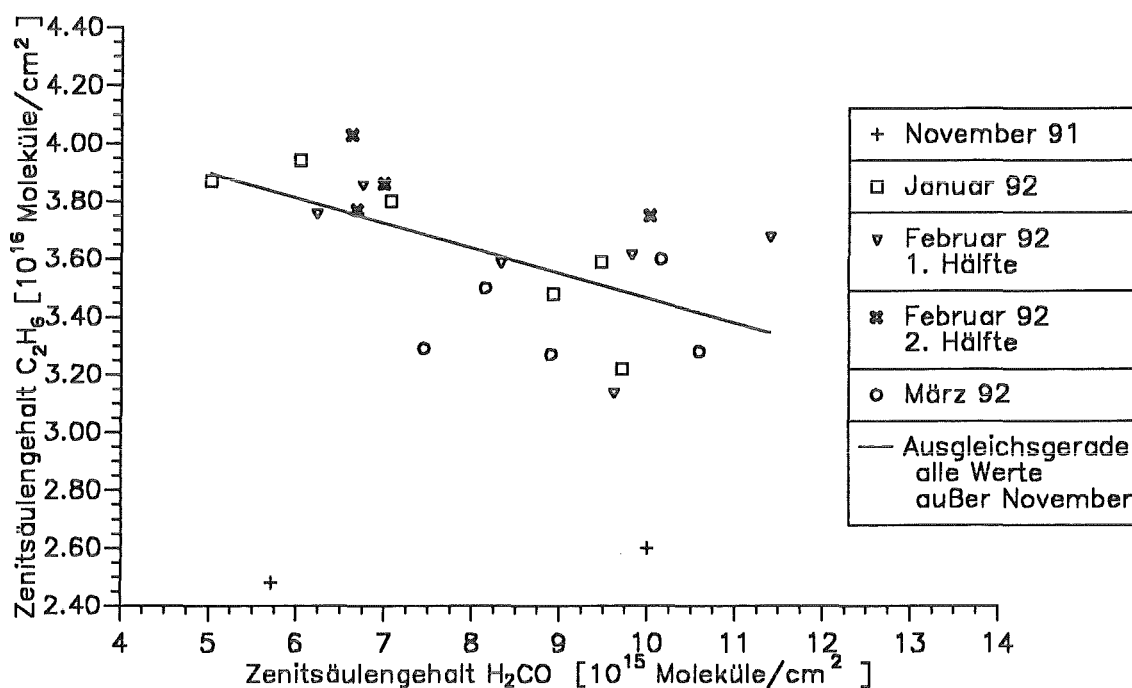


Abbildung 84. Zenitsäulengehalte über Kiruna von C_2H_6 gegen H_2CO im Winter 1991/92

Abbildung 84 zeigt die über Kiruna im Winter 1991/92 ermittelten Zenitsäulengehalte von C_2H_6 und H_2CO . Da die ermittelten Zenitsäulengehalte von H_2CO und C_2H_6 weitgehend durch die troposphärischen Konzentrationen bestimmt sind (siehe Kapitel 7.3.4), korrespondieren durch das oben beschriebene chemische Verhalten bei Sonneneinstrahlung hohe Zenitsäulengehalte von C_2H_6 mit niedrigen Werten von H_2CO und umgekehrt. Eine Ausnahme bilden dabei jedoch die Zenitsäulengehalte im November 1991,

weil die Werte für C_2H_6 durch die jahreszeitlichen Schwankungen des C_2H_6 -Gehaltes stark erniedrigt und nicht vergleichbar sind.

Bei Luftmassen über Kiruna, die ihren Ursprung in mittleren Breiten haben, kann man also von einem erhöhten H_2CO -Gehalt ausgehen, der seine Ursache in erhöhten anthropogenen Kohlenwasserstoffemissionen und der durch stärkere Sonneneinstrahlung bewirkten chemischen Umsetzungen entlang der Trajektorie hat. Entsprechend ist mit einer Herkunft vom europäischen Festland mit den höchsten H_2CO -Gehalten zu rechnen. Dies spiegelt sich in der Korrelation zwischen dem troposphärischen Anteil des Zenitsäulengehaltes von HCl und dem H_2CO -Gehalt wieder, bei der die höchsten H_2CO -Gehalte bei einer Luftmasse vom europäischen Kontinent auftreten.

Dieser Einfluß allein erklärt jedoch den Verlauf der Korrelation nicht vollständig. Gleichzeitig mit der entsprechenden Variation der H_2CO -Gehalte treten bei Luftmassen vom europäischen Festland die niedrigsten troposphärischen HCl -Gehalte auf, und die größten Gehalte für troposphärisches HCl treten in polaren Luftmassen auf. Diese zwei Effekte gemeinsam bewirken die eindeutige Trennung der Ausgleichsgeraden für die einzelnen Luftmassen in der Korrelation zwischen HCl_{trop} und H_2CO .

Die erfolgte Klassifizierung der Luftmassen kann nochmals anhand der Korrelation zwischen den Zenitsäulengehalten für CH_4 und HCl_{trop} bestätigt werden (siehe Abbildung 85).

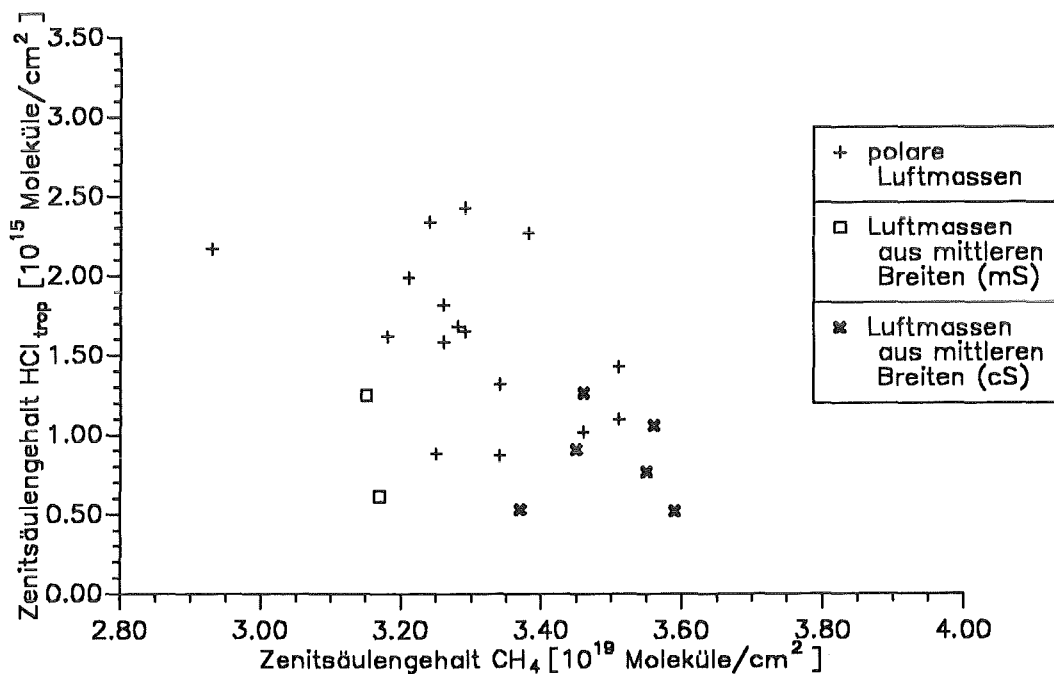


Abbildung 85. Zenitsäulengehalte von CH_4 über den troposphärischen HCl -Zenitsäulengehalten, nach troposphärischen Luftmassen klassifiziert

Die CH_4 -Gehalte in kontinental geprägten Luftmassen sind gegenüber maritim geprägten Luftmassen etwas erhöht, was für den Fall der Luftmassen aus mittleren Breiten wiedergegeben wird. Eine Unterteilung der polaren Luftmassen in kontinentalen und maritimen Ursprung ist nicht eindeutig möglich.

Die troposphärischen HCl-Gehalte liegen in polaren Luftmassen insgesamt bis zu einem Faktor 2 höher als in Luftmassen aus mittleren Breiten. Bei relativ niedrigen CH_4 -Gehalten, die auf maritim geprägte Luftmassen schließen lassen, treten die höchsten troposphärischen HCl-Gehalte in polaren Luftmassen auf. Eine befriedigende Erklärung für diesen Sachverhalt kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht gegeben werden.

8. Schlußfolgerungen und Ausblick

Messungen, die mit einem bodengebundenen Fourierspektrometer in polaren Breiten durchgeführt werden, ermöglichen das kontinuierliche Erfassen von u.a. für die stratosphärische Ozonchemie relevanten Spurengasen über den gesamten Polarwinter. Die im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten Messungen wurden mit dem bodengebundenen MIPAS-LM (Michelson Interferometer für passive atmosphärische Sondierung, Labormodell) im Winter 1991/92, im Sommer 1992 und im Winter 1992/93 durchgeführt. Es handelt sich um Infrarotmessungen, die die Sonne als Hintergrundstrahlung nutzen und spektral hochaufgelöste Absorptionsmessungen liefern. Die Beobachtungsgeometrie wird dabei vom Standort des Meßgeräts und dem aktuellen Sonnenstand vorgegeben.

Das Ziel dieser Arbeit war neben der Verbesserung der bis dahin verfolgten Auswertestrategie die umfassende Interpretation der ermittelten Spurengasgehalte hinsichtlich der stratosphärischen Ozonchemie. Besonderes Interesse galt dabei der möglichen Trennung der durch die dynamischen Absinkbewegungen in der Stratosphäre bedingten Variationen der Spurengasgehalte von denen, die durch chemische Vorgänge bewirkt werden. Darüberhinaus interessieren auch mögliche Aussagen über die chemische Zusammensetzung troposphärischer Luftmassen und daraus resultierender Rückschlüsse auf chemische Vorgänge in der Troposphäre.

Im ersten Teil dieser Arbeit steht die Verbesserung der allgemeinen Auswertestrategie im Vordergrund. Als erster Schritt wurden geeignete Spektralbereiche für die Auswertung der einzelnen Spurengase festgelegt. Teilweise konnte auf Vorarbeiten zurückgegriffen werden, bei einzelnen Spurengasen mußte jedoch ein geeigneter Spektralbereich neu festgelegt oder der bis dahin verwendete Spektralbereich modifiziert werden. So konnte erstmals aus Messungen mit dem MIPAS-LM ein Datensatz von Zenitsäulengehalten der Spurengase Ethan (C_2H_6) und Formaldehyd (H_2CO) über den Meßzeitraum ermittelt werden.

Bei der Auswertung der gemessenen Spektren wurden erstmals bestimmte Effekte durch gerätebedingte Fehlerquellen berücksichtigt. Einen solchen Effekt stellt die Verschiebung der Nulllinie im gemessenen Spektrum dar, der bei der Bestimmung verschiedener Spurengasgehalte einen nicht zu vernachlässigenden Fehler hervorruft, wenn er bei der Auswertung nicht berücksichtigt wird.

Ein wesentlicher Fortschritt wurde durch die Anwendung einer völlig neuen Auswertemethodik erzielt, die eine getrennte Bestimmung des troposphärischen und stratosphärischen Anteils am Zenitsäulengehalt von Salzsäure (HCl) ermöglicht, die damit unabhängig voneinander ermittelt werden können. Dies erlaubte erstmals eine Interpretation des troposphärischen HCl-Gehaltes hinsichtlich verschiedener troposphärischer Luftmassen, die eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung aufweisen. Die niedrigsten HCl-Gehalte treten bei troposphärischen Luftmassen auf, die ihren Ursprung auf

dem europäischen Festland haben. Die höchsten beobachteten Gehalte treten im Gegensatz dazu bei polaren troposphärischen Luftmassen auf. Diese Variationen können nicht dynamisch erklärt werden und weisen auf eine Erhöhung der troposphärischen HCl-Konzentrationen in polaren Luftmassen hin.

Bei dem Spurengas C_2H_6 konnte eine starke jahreszeitliche Variation in den Zenitsäulengehalten identifiziert werden, die ebenfalls auf eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung der beobachteten Luftmassen zurückgeführt werden konnte. Dabei treten die niedrigsten C_2H_6 -Gehalte im polaren Sommer bei maximalen OH-Konzentrationen in der Troposphäre auf, und die höchsten Werte werden im polaren Hochwinter ermittelt.

Der dynamische Einfluß auf die beobachtete Luftmasse in der Stratosphäre kann über das chemisch inerte Spurengas HF bestimmt werden, weil die Variationen im Zenitsäulengehalt bei diesem Spurengas nur durch die dynamischen Absinkbewegungen in der unteren Stratosphäre bewirkt werden. Dies wurde anhand von Untersuchungen verifiziert, bei der alle verfügbaren meteorologischen Datensätze zur Bestimmung der Potentiellen Vorticity genutzt wurden, die eine wichtige meteorologische Kenngröße zur Einordnung der dynamischen Lage in der Stratosphäre darstellt. Ein ähnliches Verhalten zeigen die ermittelten Zenitsäulengehalte von Distickstoffmonoxid (N_2O), jedoch weist das Ergebnis durch die geringere Variationen eine größere Streuung der Wertepaare auf.

Die Kenntnis des dynamischen Einflusses auf die beobachteten stratosphärischen Spurengasgehalte über den HF-Gehalt erlaubt für die stratosphärischen Spurengase HCl, HNO_3 und $ClONO_2$ eine Trennung in dynamische und chemische Anteile an den beobachteten Variationen. So wurde die Chloraktivierung im Winter 1991/92 und 1992/93, die eine Reduktion des stratosphärischen HCl-Gehaltes bewirkt, identifiziert und hinsichtlich der Charakteristik des jeweiligen polaren Winters gedeutet. Die Chloraktivierung im Winter 1992/93 war bei niedrigeren Temperaturen im Zentrum des Polarwirbels ausgeprägter als im Winter 1991/92 und durch die geometrische Lage des Kältepol im Wirbelzentrum signifikant auf das Wirbelinnere beschränkt, während im Winter 1991/92 der Kältepol zum Wirbelrand hin verschoben war und dadurch eine Chloraktivierung auch am Wirbelrand verstärkt möglich war.

Im Winter 1991/92 wurde außerdem ein Datensatz von Zenitsäulengehalten des Chlornitrats ($ClONO_2$) ermittelt, das neben HCl ein wichtiges Reservoirgas für das verfügbare stratosphärische Chlor darstellt. Die Messung des Chloritratgehaltes ermöglicht die Darstellung der Anteile der verschiedenen Chlorverbindungen am Gesamtchlorgehalt im Winter 1991/92 an bestimmten Tagen und bestätigt, daß am Ende des Winters 1991/92 im Polarwirbel der Hauptanteil des stratosphärischen verfügbaren Chlors in $ClONO_2$ gebunden war und der HCl-Gehalt wider Erwarten nicht wieder angestiegen war.

Eine wichtige Rolle in den chemischen Reaktionen zum Ozonabbau spielt das Auftreten von polaren stratosphärischen Wolken (PSCs). Eine Abnahme des HNO_3 -Gehaltes durch das Auskondensieren an PSCs konnte verifiziert und quantifiziert werden. Der HNO_3 -Ze-

nitsäulengehalt wurde an Tagen, an denen das Auftreten von PSCs identifiziert wurde, zwischen 19.7 % (18.1.1992) und 50.6 % (10.2.1993) reduziert. Im Winter 1992/93 konnte analog dazu eine Reduktion im Ozongehalt von bis zu 33 % an Tagen mit PSCs ermittelt werden.

Die Messungen mit dem MIPAS-LM wurden nach Abschluß der in dieser Arbeit beschriebenen Meßreihen wegen der altersbedingten Qualitätsverluste des Meßgeräts eingestellt. Die Meßreihen werden mit einem von einem kommerziellen Anbieter gekauften Meßgerät (BRUKER IFS 120M) fortgesetzt, das mit einer um eine Größenordnung besseren spektralen Auflösung betrieben werden kann.

Die Fortsetzung der Meßreihe in Kiruna mit dem neuen Meßgerät ermöglicht in Zukunft die Bestimmung von Zenitsäulengehalten bisher nicht auswertbarer Spurengase und die Steigerung der Genauigkeit bei den schwierig auszuwertenden Spurengasen wie H_2CO , HCl , HF etc.. Insbesondere kann der troposphärische Anteil am Zenitsäulengehalt von HCl mit diesem Instrument mit höherer Genauigkeit bestimmt werden, was eine genauere Analyse der beobachteten troposphärischen Luftmassen erlaubt.

Die langfristige Fortsetzung der Meßreihen wird einen Vergleich mehrerer stratosphärischer Polarwinter und der zugehörigen Meßreihen verschiedener Spurengase erlauben, die unterschiedliche meteorologische Bedingungen aufweisen. Dies ermöglicht eine Bestimmung von eventuell vorhandenen zeitlichen Trends in den Spurengasgehalten. Insbesondere ist die langfristige Entwicklung der Chlorverbindungen, die mit den Ozonabbaumechanismen in Verbindung stehen, von großem wissenschaftlichen Interesse. Die Messungen in Kiruna können dazu ihren Beitrag leisten.

Liste der Symbole und Abkürzungen

Abkürzungen

CFC	Chloroflourocarbon
DOS	Degree of Subsidence = Absinkfaktor
EASOE	European Arctic Stratospheric Ozone Experiment
ECMWF	European Center of Medium Range Weather Forecasts
ESMOS	European Stratospheric Monitoring Stations
FASCOD	Fast Atmospheric Signature Code
InSb-Detektor	Indium-Antimonid-Detektor
LIDAR	Light Identification, Detection And Ranging
MCT-Detektor	Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor
MIPAS	Michelson Interferometer für passive atmosphärische Sondierung
MIPAS-LM	MIPAS-Labormodell
PSCs	Polar Stratospheric Clouds
P.V.	Potentielle Vorticity
RAT	Retrieval of Atmospheric Trace Gas Profiles
SCAIS	Simulation Code for Atmospheric Infrared Spectra
TOMS	Total Ozone Mapping Spectrometer
TOVS	TIROS Operational Vertical Sounder
VMR	Volume Mixing Ratio = Volumenmischungsverhältnis
WMO	World Meteorological Organisation

Symbole

$B_{\Delta\nu}$	Planckfunktion im Wellenzahlbereich $\Delta\nu$
ϵ_s	Emissivität der Sonne
Φ	Elevationswinkel
$L_{\Delta\nu}$	Strahldichte im Wellenzahlbereich $\Delta\nu$
m	absorbierende Masse entlang des Weges
ν	Frequenz
p	Druck
σ_ν	monochromatischer Absorptionskoeffizient an der Stelle ν
θ	Potentielle Temperatur
T	Temperatur
τ_ν	monochromatische Transmission bei einer Frequenz ν
$\tau_{\Delta\nu}$	mittlere Transmission im Intervall $\Delta\nu$ zwischen Beobachter und Punkten auf dem optischen Weg durch die gesamte Atmosphäre, aus den monochromatischen Transmissionswerten τ_ν berechnet
ζ	Vorticity (Wirbelstärke)
z	Höhenkoordinate
z_{obs}	Beobachterhöhe

Chemische Verbindungen

CCl_3F	CFC-11
CCl_2F_2	CFC-12
CHF_2Cl	CFC-22
C_2H_6	Ethan
CH_4	Methan
ClONO_2	Chlornitrat
H_2O	Wasserdampf
H_2CO	Formaldehyd
HCl_{ges}	Salzsäure, Gesamtgehalt
HCl_{trop}	Salzsäure, troposphärischer Gehalt
$\text{HCl}_{\text{strat}}$	Salzsäure, stratosphärischer Gehalt
HF	Fluorwasserstoff
HNO_3	Salpetersäure
N_2O	Distickstoffmonoxid
O_3	Ozon

G.P. ADRIAN, T. BLUMENSTOCK, H. FISCHER, T. GULDE, H. OELHAF, P. THOMAS, O. TRIESCHMANN; Measurements of column amounts of minor constituents in the polar and midlatitude atmosphere by Fourier transform infrared spectroscopy; Tagung der Europäischen Geophysikalischen Gesellschaft, Kopenhagen, DK, 23. - 27. April 1990

G.P. ADRIAN, T. v. CLARMANN, H. FISCHER, H. OELHAF; Trace Gas Measurements with the ground-based MIPAS Experiment during the Arctic Winters 1990 to 1992; IRS '92: Current Problems In Atmospheric Radiation; Ed.: Sirje Keevallik, Olavi Kärner; Deepak Publishing, Hampton, Virginia; 359 - 362 (1993)

G.P. ADRIAN, M. BAUMANN, T. BLUMENSTOCK, H. FISCHER, A. FRIEDLE, L. GERHARDT, G. MAUCHER, H. OELHAF, W. SCHEUERPFLUG, P. THOMAS, O. TRIESCHMANN, AND A. WEGNER; First results of ground-based FTIR measurements of atmospheric trace gases in north Sweden and Greenland during EASOE; Geophys. Res. Letters, Vol. 21, No.13, 1343 - 1346 (1994)

F. ARNOLD and S. SPRENG; Balloon-borne mass spectrometer measurements of HCl and HF in the winter Arctic stratosphere; Geophys. Res. Letters, Vol. 21, No.13, 1255 - 1258 (1994)

L.A. BARRIE, J.W. BOTTENHEIM, R.C. SCHNELL, P.J. CRUTZEN, AND R.A. RASMUSSEN; Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere; Nature, Vol. 334, 138 - 141 (1988)

R. BAUER, A. ENGEL, H. FRANKEN, E. KLEIN, G. KULESSA, C. SCHILLER, U. SCHMIDT, R. BORCHERS, J. LEE; Monitoring the vertical structure of the Arctic polar vortex over northern Scandinavia during EASOE: Regular N₂O profile observations; Geophys. Res. Letters, Vol. 21, No.13, 1211 - 1214 (1994)

M. BAUMANN; Ableitung von Spurengassäulengehalten aus MIPAS-LM-Spektren: Fehlerrechnung; Diplomarbeit im Fach Meteorologie, Universität Karlsruhe (TH), Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK) (1994)

D.R. BLAKE, F.S. ROWLAND; Global Atmospheric Concentrations and Source Strength of Ethane; Nature, Vol. 321, 231 - 233 (1986)

C.E. BLOM, H. FISCHER, N. GLATTHOR, T. GULDE, M HÖPFNER, and Ch. PIESCH; Spatial and temporal variability of ClONO₂, HNO₃ and O₃ in the Arctic winter of 1992/93 as obtained by airborne infrared emission spectroscopy; J. Geophys. Res., Vol. 100, No.D5, 9101 - 9114 (1995)

M.J. BOX, R.A. MULLER; Generation of Random Normal Derivates; Ann. Math. Stat., Vol. 29, 610 - 611 (1958)

R. BRANDTJEN, T. KLÜPFEL, D. PERNER, AND B.M. KNUDSON; Airborne measurements during the European Arctic Stratospheric Ozone Experiment: Observation of OCIO; Geophys. Res. Letters, Vol. 21, No.13, 1367 - 1370 (1994)

W.H. BRUNE, E.M. WEINSTOCK, AND J.G. ANDERSON; Midlatitude ClO Below 22 km Altitude: Measurements with a New Aircraft-Borne Instrument; Geophys. Res. Letters, Vol. 15, No.2, 144 - 147 (1988)

S. CHAPMAN; A theory of upper atmospheric ozone; Mem. Roy. Meteorol. Soc., Vol. 3, 103 (1930)

M.P. CHIPPERFIELD, J.A. PYLE, C.E. BLOM, N. GLATTHOR, M. HÖPFNER, T. GULDE, Ch. PIESCH, AND P. SIMON; The Variability of ClONO₂ in the Arctic Polar Vortex: Comparison of Transall Michelson interferometer for passive atmospheric sounding measurements and three-dimensional model results; J. Geophys. Res., Vol. 100, No.D5, 9115 - 9129 (1995)

T.v. CLARMANN; Die Bestimmung von Mischungsverhältnissen stratosphärischer Spurengase aus Emissionsspektren im infraroten Spektralbereich; Dissertation, Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK), KfK 4698 (1990)

T.v. CLARMANN, H. OELHAF, H. FISCHER; Retrieval of Atmospheric O₃, HNO₃, CCl₃F und CCl₂F₂ Profiles from MIPAS-B-89 Limb Emission Spectra; Apl. Opt., Vol. 32, No.33, 6808 - 6817 (1993a)

T.v. CLARMANN, H. FISCHER, F. FRIEDL-VALLON, A. LINDEN, H. OELHAF, C. PIESCH, AND M. SEEFELDNER, W. VÖLKER; Retrieval of Stratospheric O₃, HNO₃ and ClONO₂ Profiles From 1992 MIPAS-B Limb Emission Spectra: Method, results, and Error Analyses; J. Geophys. Res., Vol. 98, No.D11, 20495 - 20506 (1993b)

T.v. CLARMANN; RAT: A Computational Tool for Retrieval of Atmospheric Trace Gas Profiles from Infrared Spectra; Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK), KfK 5423 (1994)

T.v. CLARMANN, A. LINDEN, H. OELHAF, H. FISCHER, F. FRIEDL-VALLON, C. PIESCH, M. SEEFELDNER, W. VÖLKER, R. BAUER, A. ENGEL, AND U. SCHMIDT; Determination of the Stratospheric Organic Chlorine Budget in the Spring Arctic Vortex from MIPAS-B Emission Spectra and Air Sampling Experiments; J. Geophys. Res., Vol. 100, No.D7, 13979 - 13997 (1995)

P.J. CRUTZEN, R. MÜLLER, Ch. BRÜHL, AND Th. PETER; On the potential importance of the gas phase reaction $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{ClO} \rightarrow \text{ClOO} + \text{CH}_3\text{O}$ and the heterogeneous reaction $\text{HOCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ in "ozone hole" chemistry; Geophys. Res. Letters, Vol. 19, No.11, 1113 - 1116 (1992)

G. ECHLE, H. OELHAF, A. WEGNER; Measurement of atmospheric parameters with MIPAS; ESA Contract 9597/91/NL/SF, Final Report (1992)

D.H. EHHALT, U. SCHMIDT, R. ZANDER, P. DEMOULIN, C.P. RINSLAND; Seasonal Cycle and Secular Trend of the Total and Tropospheric Column Abundance of Ethane Above the Jungfrauoch; J. Geophys. Res., Vol. 96, No.D3, 4985 - 4994 (1991)

J.C. FARMAN, A. O'NEILL, AND R. SWINBANK; The dynamics of the Arctic polar vortex during the EASOE campaign; Geophys. Res. Letters, Vol. 21, No.13, 1195 - 1198 (1994)

H. FISCHER; Remote Sensing of Atmospheric Trace Gases; Interdisciplinary Science Reviews, Vol. 18, No.3, 185 - 191 (1993)

A. FRIEDLE; Fehleranalyse der Interferogrammaufnahme des Fourierspektrometers MIPAS-LM; Diplomarbeit im Fach Physik, Universität Karlsruhe (TH), Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK) (1993)

G. FUCHS-POHL; Untersuchungen zum atmosphärischen Chlorkreislauf; Dissertation im Fach Chemie, Technische Hochschule Darmstadt (1987)

T. GULDE, O. TRIESCHMANN; Systemanalyse und Weiterentwicklung eines Doppelpendel-Fourierspektrometers zur Messung atmosphärischer Spurengase; Diplomarbeit im Fach Physik; Universität Karlsruhe (TH), Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK) (1989)

D. HANSON, K. MAUERSBERGER; Laboratory Studies of the Nitric Acid Trihydrate: Implications for the South Polar Stratosphere; Geophys. Res. Letters, Vol. 15, No.8, 855 - 858 (1988)

B.T. JOBSON, H. NIKI, Y. YOKOUCHI, J. BOTTENHEIM, F. HOPPER, AND R. LEITCH; Measurements of C₂-C₆ hydrocarbons during the Polar sunrise 1992 Experiment: Evidence for Cl atom and Br atom chemistry; J. Geophys. Res., Vol. 99, No.D12, 25355 - 25368 (1994)

B.M. KNUDSON, G.D. CARVER; Accuracy of the isentropic trajectories calculated for the EASOE campaign; Geophys. Res. Letters, Vol. 21, No.13, 1199 - 1202 (1994)

Y. KONDO, U. SCHMIDT, T. SUGITA, P. AIMEDIEU, M. KOIKE, H. ZIEREIS, AND Y. IWASAKA; Total reactive nitrogen, N₂O, and ozone in the winter Arctic stratosphere; Geophys. Res. Letters, Vol. 21, No.13, 1247 - 1250 (1994)

M. LOEWENSTEIN, J.R. PODOLSKE, K.R. CHAN, S.E. STRAHAN; N₂O as a Dynamical Tracer in the Arctic Vortex; Geophys. Res. Letters, Vol. 17, No.4, 477 - 480 (1990)

P. MARCHÉ, A. BARBE, C. SECROUN, J. CORR, P. JOUVE; Ground Based Spectroscopic Measurements of HCl; Geophys. Res. Letters, Vol. 7, No.11, 869 - 872 (1980)

G. MAUCHER; Untersuchung zur Addition von Interferogrammen bei Fourierspektrometern; Diplomarbeit im Fach Physik; Universität Karlsruhe (TH), Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK) (1992)

R. MÜLLER, Th. PETER, P.J. CRUTZEN, H. OELHAF, G.P. ADRIAN, Th.v. CLARMANN, A. WEGNER, U. SCHMIDT, AND D. LARY; Chlorine chemistry and the potential for ozone depletion in the arctic stratosphere in the winter 1991/92; Geophys. Res. Letters, Vol. 21, No.13, 1427 - 1430 (1994)

B. NAUJOKAT, K. PETZOLD, K. LABITZKE, R. LENSCHOW, B. RAJEWSKI, M. WIESNER AND R.-C. WOHLFAHRT; The Stratospheric Winter 1991/92: The Winter of the European Arctic Stratospheric Ozone Experiment; Beilage zur Berliner Wetterkarte, 86/92, SO 18/92 (1992)

B. NAUJOKAT, K. PETZOLD, K. LABITZKE, R. LENSCHOW, B. RAJEWSKI, M. WIESNER AND R.-C. WOHLFAHRT; The Stratospheric Winter 1992/93: A Cold Winter with a Minor Warming and a Late Final Warming; Beilage zur Berliner Wetterkarte, 89/93, SO 21/93 (1993)

R. NEUBER, G. BEYERLE, G. FIOCCO, A. DI SARRA, K.H. FRICKE, Ch. DAVID, S. GODIN, B.M. KNUDSON, L. STEFANUTTI, G. VAUGHAN, J.-P. WOLF; Latitudinal Distribution of Stratospheric Aerosols during the EASOE Winter 1991/92; Geophys. Res. Letters, Vol. 21, No.13, 1283 - 1286 (1994)

H. OELHAF, T.v. CLARMANN, H. FISCHER, F. FRIEDL-VALLON, Ch. FRITZSCHE, A. LINDEN, Ch. PIESCH, M. SEEFELDNER, AND W. VÖLKER; Stratospheric ClONO₂ and HNO₃ profiles inside the Arctic vortex from MIPAS-B limb emission spectra obtained during EASOE; Geophys. Res. Letters, Vol. 21, No.13, 1263 - 1266 (1994)

J. OVARLEZ, H. OVARLEZ; Stratospheric water vapor content evolution during EASOE; Geophys. Res. Letters, Vol. 21, No.13, 1235 - 1238 (1994)

A. PFEIFLE; HCl in der Troposphäre; Studienarbeit im Fach Meteorologie; Universität Karlsruhe (TH), Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK) (1994)

W.P. PRESS, B.P. FLANNERY, S.A. TEUKOLSKY, W.T. VETTERLING; Numerical Recipes, Cambridge University Press (1986)

J.A. PYLE, N.R.P. HARRIS, J.C. FARMAN, F. ARNOLD, G. BRAATHEN, R.A. COX, P. FAUCON, R.L. JONES, G. MEGIE, A.O'NEILL, U. PLATT, J.-P. POMMERAU, U. SCHMIDT AND F. STORDAL; An Overview of the EASOE Campaign; Geophys. Res. Letters, Vol. 21, No.13, 1191 - 1194 (1994a)

J.A. PYLE, G.D. CARVER, U. SCHMIDT; Some Case Studies of Chlorine activation during the EASOE Campaign; Geophys. Res. Letters, Vol. 21, No.13, 1431 - 1434 (1994b)

C.P. RINSLAND, R. ZANDER, C.B. FARMER, R.H. NORTON, AND J.M. RUSSELL III; Concentrations of Ethane (C₂H₆) in the Lower Stratosphere and Upper Troposphere and Acetylene (C₂H₂) in the Upper Troposphere Deduced From Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy/Spacelab 3 Spectra; J. Geophys. Res., Vol. 92, No.D10, 11951 - 11964 (1987)

C.P. RINSLAND, J.S. LEVINE, A. GOLDMAN; Infrared Measurements of HF and HCl Total Column Abundance Above Kitt Peak, 1977 - 1980: Seasonal Cycles, Longterm Increases and Comparisons With Model Calculations; J. Geophys. Res., Vol. 96, No.D8, 15523 - 15540 (1991)

C.P. RINSLAND, G.K. YUE, M.R. GUNSON, R. ZANDER, AND M.C. ABRAMS; Mid-infrared extinction by sulfate aerosols from the MT Pinatubo eruption; J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Vol.52, No.3/4, 241 - 252 (1994)

A.E. ROCHE, J.B. KUMER, J.L. MERGENTHALER; CLAES Observations of ClONO₂ and HNO₃ in the Antarctic Stratosphere, between June 15 and September 17, 1992; Geophys. Res. Letters, Vol. 20, No.12, 1223 - 1226 (1993)

J. RUDOLPH; Two-Dimensional Distribution of Light Hydrocarbons: Results From the STRAT0Z III Experiment; J. Geophys. Res., Vol. 93, No.D7, 8367 - 8377 (1988)

J. RUDOLPH, D.H. EHHALT; Measurements of C₂ - C₅ Hydrocarbons Over the North Atlantic; J. Geophys. Res., Vol. 86, No.C12, 11959 - 11964 (1981)

H.J. SCHÄFER, P. SCHEUCH, M. LANGER, K.H. FRICKE, U.v. ZAHN, B.M. KNUDSON; Lidar observations of polar stratospheric clouds at Andøya, Norway, in January 1992; Geophys. Res. Letters, Vol. 21, No.13, 1307 - 1310 (1994)

C. de SERVES; Gas phase formaldehyde and peroxide measurements in the Arctic atmosphere; J. Geophys. Res., Vol. 99, No.D12, 25391 - 25398 (1994)

H.B. SINGH, UND J.F. KASTING; Chlorine-Hydrocarbon Photochemistry in the Marine Troposphere and Lower Stratosphere; J. of Atm. Chem., Vol. 7, 261 - 285 (1988)

G.P. STILLER, T.v. CLARMANN, A. WEGNER, M. BAUMANN, E. FRANK, AND H. OELHAF; Retrieval of tropospheric versus stratospheric partitioning of HCl from ground-based MIPAS FTIR spectra; zur Veröffentlichung eingereicht bei J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer (1995)

D.W. TOOHEY, W.H. BRUNE, K.R. CHAN, J.G. ANDERSON; In Situ Measurements of Mid-latitude ClO in Winter; Geophys. Res. Letters, Vol. 18, No.1, 21 - 24 (1991)

G.C. TOON, C.B. FARMER, P.W. SCHAPER, L.L. LOWES, AND R.H. NORTON; Composition Measurements of the Arctic Winter Stratosphere by Airborne Infrared Solar Absorption Spectrometry; J. Geophys. Res., Vol. 97, No.D8, 7939 - 7961 (1992)

G.C. TOON, C.B. FARMER, P.W. SCHAPER, L.L. LOWES, R.H. NORTON, M.R. SCHOE-
BERL, L.R. LAIT, AND P.A. NEWMAN; Evidence for Subsidence in the 1989 Arctic Winter
Stratosphere from Airborne Infrared Composition Measurements; J. Geophys. Res., Vol.
97, No.D8, 7963 - 7970 (1992)

B. VIERKORN-RUDOLPH, K. BÄCHMANN, B. SCHWARZ, F. MEIXNER; Vertical Profiles of
Hydrogen Chloride in the Troposphere; J. of Atm. Chem., Vol. 2, 47 - 63 (1984)

J.W. WATERS, L. FROIDEVAUX, W.G. READ, G.L. MANNEY, L.S. ELSON, D.A. FLOWER,
R.F. JARNOT & R.S. HARWOOD; Stratospheric ClO and ozone from the microwave limb
sounder on the upper atmosphere research satellite; Nature, Vol. 362, 597 - 602 (1993)

G. WETZEL, H. FISCHER, AND H. OELHAF; Remote sensing of trace gases in the midin-
frared spectral region from nadir view; Applied Optics, Vol. 34, No.3, 467 - 479 (1995)

World Meteorological Organisation: Global Ozone Research and Monitoring Project -
Report No.25; Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1991; World Meteorological Or-
ganisation, Geneva (1992)