

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7297

**Zeitreihen troposphärischer Spurengase abgeleitet
aus bodengebundenen FTIR-Messungen***

Isabell Kramer

Institut für Meteorologie und Klimaforschung

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2007

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Ableitung von Zeitreihen, Variabilität und Trends troposphärischer Spurengase aus bodengebundenen FTIR-Messungen (FTIR = Fourier Transform InfraRed). Hierfür werden in Kiruna (Nordschweden) und Izaña (Teneriffa) langfristige Messungen im Rahmen des NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) durchgeführt. Aus diesen Messungen werden Profile und Zenitsäulengehalte vieler Spurengase, u.a. von CO, O₃, N₂O, CH₄, C₂H₆ und H-FCKW-22 abgeleitet. Diese Messungen werden in Kiruna schon seit 1996, in Izaña seit 1999, kontinuierlich durchgeführt. Daher eignen sie sich besonders für die Bestimmungen langjähriger Trends.

Zunächst wird die Auswertestrategie im infraroten Spektralbereich, also die Herleitung der zu untersuchenden Gase, erklärt und eine Fehlerrechnung durchgeführt. Im Rahmen des Projektes UFTIR (Time Series of Upper Free Troposphere observations from a European ground-based FTIR network) wurden an sechs europäischen FTIR-Messstationen mit einer abgestimmten Auswertestrategie Zeitreihen von Profilen und Teilsäulen der Zielgase CO, O₃, N₂O, CH₄, C₂H₆ und H-FCKW-22 erstellt. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit wird auf die Diskussion der CO-Zeitserien gelegt. Für dieses Gas wurde die Koordination für eine gemeinsame Veröffentlichung im Rahmen des Projektes UFTIR übernommen. Es werden die Jahresgänge der einzelnen Gase und Besonderheiten der Zeitserien, wie beispielsweise die Breitenabhängigkeit von CO sowie CO-Anomalien untersucht, die in der Nordhemisphäre 1998 und 2002/2003 aufgrund von Biomassenverbrennung aufgetreten sind.

Ein weiterer Teil der Arbeit befasst sich mit der Validierung des Satellitenmessgerätes MOPITT (Measurements of Pollution in the Troposphere). Es werden Gesamtsäulengehalte und Profile von CO für die Stationen Kiruna und Izaña verglichen. Zusätzlich wird ein Vergleich zwischen in situ und FTIR CO-Messungen gezeigt. CO ist kein rein troposphärisches Gas, sondern kommt auch in der oberen Stratosphäre und unteren Mesosphäre vor. Durch die im Rahmen der Arbeit verbesserte Auswertemethodik ist eine Trennung von stratosphärischem und troposphärischem CO möglich geworden. Die Säulen von strato-mesosphärischem CO zeigen einen deutlichen Jahresgang, aus dem Einträge mesosphärischer Luft in die Stratosphäre im Polarwirbel nachgewiesen werden können. Außerdem werden die bereits diskutierten Zeitserien mit Modellergebnissen aus dem Oslo CTM2-Modell (Chemie-Transport-Modell) verglichen.

Eine statistische Trend-Analyse-Methode, die sogenannte "Bootstrap resampling" Methode, wird auf alle Messungen angewandt. Die Vorteile dieser Methode sind, dass keine statistische a priori Verteilung der Daten angenommen wird und neben dem Ergebnis auch die Unsicherheiten, die mit der Abschätzung des Trends zusammenhängen, bestimmt werden können. Die Trendbestimmung wurde auf Zeitserien troposphärischer Gase an allen sechs UFTIR-Stationen für die Jahre 1995-2004 durchgeführt. Es zeigt sich für N₂O und CH₄ ein quasi-linear ansteigender Trend, für CO ein leicht negativer Trend mit einigen besonderen Erhöhungen in Jahren mit verstärkter Biomassenverbrennung und ein negativer Trend für C₂H₆. Der Ozontrend scheint höhenabhängig zu

sein, mit einem leicht negativen Trend in der Troposphäre und einem positiven Trend in der Stratosphäre. H-FCKW-22 zeigt einen deutlich positiven Trend von etwa 4% pro Jahr in Kiruna.

Abstract

Time series of tropospheric trace gases derived from ground-based FTIR measurements

This study deals with measurements and analysis of solar absorption spectra of tropospheric trace gases in the infrared spectral region, as recorded by ground-based Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer. The objective is to study time series, variability and trends of tropospheric trace gases.

In the framework of the NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) long-term measurements are performed continuously by the IMK (Institute for Meteorology and Climate Research) in Kiruna (Sweden) since 1996 and in Izaña (Tenerife) since 1999. Based on these measurements, profiles and column amounts of the direct and indirect greenhouse gases CO, O₃, N₂O, CH₄, C₂H₆, and HCFC-22 are derived.

The first part deals with the analysis in the infra-red spectral region and the error analysis. In the framework of the European project UFTIR (Time Series of Upper Free Troposphere observations from a European ground-based FTIR network) time series of profiles and partial columns of the target species CO, O₃, N₂O, CH₄, C₂H₆, and HCFC-22 are reanalysed with a common retrieval method at six European FTIR stations. The seasonal variation of the individual species and the time series are discussed. The CO time series shows a latitudinal dependence and strong enhancements in 1998, 2002 and 2003 due to biomass burning. The major topic is the discussion of the CO time series due to the fact that the author coordinates a common publication in the framework of the project UFTIR for this species. The second part of the work deals with the validation of the satellite instrument MOPITT (Measurements of Pollution in the Troposphere) by comparing total columns and profiles of CO for the stations Kiruna and Izaña. The difference between MOPITT and FTIR CO total columns are $1.99\% \pm 10.06\%$ in Kiruna and $1.25\% \pm 7.15\%$ in Izaña. In addition comparisons with in situ measurements and with model calculations of the Oslo-CTM2 model are evaluated.

The fact that CO is not only a tropospheric trace gas, but also occurs in the upper stratosphere and lower mesosphere can be shown due to the increased altitude sensitivity of CO achieved through the optimisation of the retrieval methods which allows the separation of stratospheric and tropospheric CO columns. The time series of strato-mesospheric columns exhibit a seasonal variation with intrusions of mesospheric air parcels into the stratosphere in the polar vortex.

A statistical trend analysis method, the so called "Bootstrap Resampling Method" is applied to the time series of tropospheric gases at all six UFTIR sites for the time period 1995-2004. The trend for CO is slightly decreasing with some strong enhancements in years with biomass burning events, the trend for N₂O and CH₄ is quasi-linear increasing, and there is a negative trend for C₂H₆. The trend for O₃ is non-linear, slightly negative for tropospheric columns and positive for stratospheric columns. HCFC-22 is still increasing with about 4% per year in Kiruna.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Die Erdatmosphäre | 5 |
| 2.1 | Zusammensetzung und vertikale Schichtung der Erdatmosphäre | 5 |
| 2.2 | Atmosphärische Dynamik | 6 |
| 2.3 | Atmosphärische Zirkulation | 8 |
| 2.4 | Chemie in der Troposphäre | 10 |
| 3 | Das Fourierspektrometer | 15 |
| 3.1 | Die Funktionsweise eines Fourierspektrometers | 15 |
| 3.2 | Mathematische Hintergründe | 16 |
| 3.2.1 | Die Fouriertransformation | 16 |
| 3.2.2 | Die Phasenkorrektur | 17 |
| 3.2.3 | Das Apparateprofil | 19 |
| 3.2.4 | Die diskrete Fouriertransformation | 19 |
| 3.3 | Instrumentelle Fehlerquellen | 20 |
| 3.3.1 | Interferenzen an Grenzflächen | 20 |
| 3.3.2 | Nichtlinearität | 21 |
| 3.3.3 | Instrumentelle Linienform | 21 |
| 4 | Auswertung von Spektren | 22 |
| 4.1 | Fernerkundung atmosphärischer Spurengase | 22 |
| 4.1.1 | Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie | 22 |
| 4.1.2 | Die Strahlungsübertragungsgleichung | 25 |
| 4.1.3 | Inversionsrechnung | 27 |
| 4.1.4 | Fehleranalyse | 28 |
| 4.2 | Die Auswertung für jedes Spurengas | 32 |
| 4.2.1 | Kohlenmonoxid (CO) | 32 |
| 4.2.2 | Ethan (C ₂ H ₆) | 34 |
| 4.2.3 | Distickstoffmonoxid (N ₂ O) | 40 |
| 4.2.4 | Methan (CH ₄) | 46 |
| 4.2.5 | Ozon (O ₃) | 52 |
| 4.2.6 | Chlordifluormethan 22 (CHClF ₂ , H-FCKW-22) | 52 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5 | Ergebnisse | 58 |
| 5.1 | Zeitreihen troposphärischer Gase | 58 |
| 5.1.1 | Das EU-Projekt UFTIR | 58 |
| 5.1.2 | Kohlenmonoxid (CO) | 59 |
| 5.1.3 | Ethan (C ₂ H ₆) | 68 |
| 5.1.4 | Distickstoffmonoxid (N ₂ O) | 71 |
| 5.1.5 | Methan (CH ₄) | 73 |
| 5.1.6 | Ozon (O ₃) | 76 |
| 5.1.7 | Chlordifluormethan 22 (CHClF ₂ , H-FCKW-22) | 78 |
| 5.2 | Vergleich der Zeitreihe von Kohlenmonoxid mit verschiedenen Messungen | 79 |
| 5.2.1 | Vergleich mit in-situ Messungen | 79 |
| 5.2.2 | Vergleich mit dem Satellitenmessgerät MOPITT | 83 |
| 5.3 | Strato-Mesosphärisches Kohlenmonoxid | 89 |
| 5.4 | Vergleich der Zeitreihen mit Modellrechnungen des Oslo CTM2 | 91 |
| 5.5 | Bestimmung von Trends mittels der Bootstrap-Resampling-Methode . . | 94 |
| 6 | Zusammenfassung und Ausblick | 104 |
| | Literaturverzeichnis | 105 |
| | Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole | 115 |
| | Abbildungsverzeichnis | 121 |
| | Tabellenverzeichnis | 125 |

1 Einleitung

Die Erdatmosphäre verändert sich, vor allem als Folge anthropogen beeinflusster Prozesse. Die Folgen sorgloser Landnutzung und die Industrialisierung haben die Zusammensetzung der Erdatmosphäre messbar verändert, mit nachhaltigen Konsequenzen. Einige davon sind der Ozonabbau in der Stratosphäre, die Zunahme von Treibhausgaskonzentrationen, 'saurer Regen' und Änderungen in der Selbstreinigungskapazität der Atmosphäre. Aufgrund der ökologischen und ökonomischen Folgen aus diesen Entwicklungen sind internationale Abkommen wie das Montrealer Protokoll oder das Kyoto-Protokoll entstanden.

Klimaänderungen, die mit dem Ansteigen strahlungsaktiver Gase in der Atmosphäre zusammenhängen, sind Gegenstand aktueller Forschung. Das Gas mit dem größten Beitrag (ca. 50%) zum veränderten Strahlungsantrieb aufgrund der Zunahme seit der Industrialisierung ist CO_2 . Aber auch Methan (CH_4) und Ozon (O_3) mit etwa 17% und 16% sowie Distickstoffoxid (N_2O) mit etwa 3% sind nicht vernachlässigbar. Die angegebenen Werte der prozentualen Beiträge zum Strahlungsantrieb sind jedoch recht unsicher aufgrund starker Nichtlinearitäten im gekoppelten Klima-Chemie-System. Ebenso müssen indirekte Effekte der Treibhausgase berücksichtigt werden, so ist der indirekte Beitrag eines Anstiegs an CH_4 aufgrund des zusätzlich produzierten O_3 ebenso wichtig wie der direkte Effekt. Somit sind auch Kohlenmonoxid (CO) und Ethan (C_2H_6) indirekte Treibhausgase, da sie ebenfalls zur Produktion von troposphärischem O_3 beitragen. Außerdem spielen sie eine entscheidende Rolle in der troposphärischen Chemie durch ihre Reaktionen mit dem Hydroxyl-Radikal (OH) (Brasseur et al., 1999). Im Zusammenhang mit dem Kyoto-Protokoll und Verordnungen zur Luftqualität ist es wichtig, eine bessere Abschätzung der aktuellen Trends der Konzentrationen und Emissionen der genannten Gase zu erhalten. Hauptsächlich Düngung der terrestrischen Biosphäre ist Grund für den Anstieg an N_2O . CH_4 wird über organische Prozesse, darin eingeschlossen Sümpfe, Biomassenverbrennung, Emissionen aus der Viehhaltung ebenso wie durch Lecks in Gasverteilungssystemen produziert. Quellen für CO sind die unvollständige Verbrennung von Biomasse oder fossiler Brennstoffe (Industrie, Verkehr). Außerdem entsteht CO bei der Oxidation von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen. Die größten anthropogenen Quellen von anderen Kohlenwasserstoffen, darunter Ethan (C_2H_6), sind die Verbrennung fossiler Brennstoffe, natürliche Gasemissionen und industrielle Prozesse mit Chemikalien und Abfall, außerdem ist die Biomassenverbrennung in nicht-industrialisierten Gebieten eine wichtige Quelle. Die Zunahme an troposphärischem Ozon wird bewirkt durch komplexe photochemische Prozesse, eingeschlossen industrielle und biogene Emissionen von Stickoxid, Kohlenwasserstoffen und bestimmten anderen organischen Verbindungen.

1 Einleitung

Alle bisherigen Studien über CO in der Atmosphäre zeigen deutliche saisonale und breitenabhängige Veränderungen (siehe z.B. Zhao et al. (1997); Dianov-Klokov et al. (1989); Pougatchev et al. (1998); Rinsland et al. (1998, 2000)). Aufgrund dieser Variabilität sind Langzeitmessungen dieses wichtigen Gases an weltweit verteilten Messstationen notwendig, um die tatsächlichen Eigenschaften des atmosphärischen CO-Zyklus und des langzeitlichen Trends untersuchen zu können.

Um die physikalischen und chemischen Prozesse in der Atmosphäre zu verstehen und die menschlichen Einflüsse auf die Atmosphäre abschätzen zu können, wurden weltweit zahlreiche Messprogramme initiiert. Diese Programme umfassen Laborstudien der Eigenschaften atmosphärischer Spurengase, bodengebundene Messungen der atmosphärischen Bestandteile, Satellitenmessungen und die Modellierung atmosphärischer Prozesse. Das aus Bodenmessstationen für die Fernerkundung bestehende NDACC-Netzwerk wurde vor 15 Jahren unter dem Namen NDSC (Network for the Detection of Stratospheric Change) gegründet. Inzwischen liegt das Interesse nicht mehr ausschließlich auf der Untersuchung der Stratosphäre, sondern vielmehr auf der Untersuchung und Trendbestimmung stratosphärischer und troposphärischer Spurengase, um einen Beitrag zum Verständnis der Einflüsse auf die Stratosphäre und die Troposphäre sowie der Ermittlung von Verbindungen zwischen dem Klimawandel und der atmosphärischen Zusammensetzung zu liefern.

Das Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK) betreibt seit 1996 zusammen mit dem Institutet för Rymdfysik (IRF) in Schweden und der Universität Nagoya (Japan) in Kiruna in Nordschweden (Blumenstock et al., 2000) und seit 1999 zusammen mit dem Instituto Nacional de Meteorología (INM) in Izaña auf Teneriffa (Schneider, 2002) zwei bodengebundene Fourier-Spektrometer. Beide Messstationen in Kiruna und Izaña sind Teil des NDACC. Mit diesen werden neben Konzentrationen von an der Ozonchemie in der Stratosphäre beteiligten Spurengasen auch troposphärische Spurengase gemessen. Aus diesen Messungen werden Profile bzw. Säulengehalte u. a. von CO, O₃, N₂O, C₂H₆, CH₄ und H-FCKW-22 bestimmt. Die Untersuchung der Zeitreihen dieser Gase ist Gegenstand dieser Arbeit. Daher wird zunächst die Auswertestrategie im infraroten Spektralbereich dieser Gase vorgestellt. Einige Verbesserungen in der Auswertung werden eingebracht, um mehr Höheninformation für die Vertikalprofile einiger Spurengase zu erhalten.

Im Rahmen des von der EU geförderten Projektes UFTIR werden an sechs europäischen FTIR-Messstationen mit einer abgestimmten Auswertestrategie Zeitreihen von Profilen und Teilsäulen der Zielgase CO, O₃, N₂O, CH₄, C₂H₆ und H-FCKW-22 erstellt. Innerhalb dieses Projektes werden gemeinsame Veröffentlichungen über die Zielgase vorbereitet, wobei die Koordination für das Gas CO übernommen wurde. Daher wird ein Schwerpunkt dieser Arbeit auf die Diskussion der CO-Zeitreihen gelegt.

Es werden CO-Konzentrationen am Boden aus in situ Messungen und FTIR-Messungen an den Stationen Ny-Ålesund, Zugspitze, Jungfraujoch und Izaña verglichen. Ein weiterer Teil der Arbeit befasst sich mit der Validierung des Satellitenmessgerätes MOPITT. Dabei werden Gesamtsäulengehalte und Profile von CO für die Stationen Kiruna und Izaña aus MOPITT- und FTIR-Messungen einander gegenübergestellt.

Außerdem werden Besonderheiten in den Zeitreihen wie beispielsweise die Breitenabhängigkeit von CO und eine starke Erhöhung der CO-Säulengehalte im Jahr 1998 oder der Jahresgang von C₂H₆ diskutiert. Es wird ein Vergleich der Zeitreihen mit dem Oslo CTM2 Modell durchgeführt.

Durch eine bessere Höhenauflösung in der CO-Auswertung ist es möglich, mit bodengebundenen FTIR Messungen Säulengehalte von strato-mesosphärischem CO zu bestimmen und somit neue Erkenntnisse über den Transport und die Variabilität von CO in großen Höhen zu gewinnen. Außerdem wird eine statistischen Trendanalysemethode, die sogenannten "Bootstrap Resampling" Methode auf Zeitreihen aller beschriebener Gase an allen sechs UFTIR-Stationen angewandt. Diese berechneten Trends werden vorgestellt und diskutiert.

1 *Einleitung*

2 Die Erdatmosphäre

2.1 Zusammensetzung und vertikale Schichtung der Erdatmosphäre

Der feste Erdkörper ist von einer Atmosphäre umgeben. Deren Hauptbestandteile sind molekularer Stickstoff (N_2) mit 78.08 Vol.%, molekularer Sauerstoff (O_2) mit 20.95 Vol.% und das Edelgas Argon (Ar) mit 0.93 Vol.%. Daneben gibt es noch eine Vielzahl weiterer Spurengase wie Wasserdampf (H_2O), dessen Konzentration in der Troposphäre sehr variabel ist und bis zu 4% betragen kann, Kohlendioxid (CO_2), Methan (CH_4), Distickstoffoxid (N_2O), Kohlenmonoxid (CO) und Ozon (O_3), die in sehr geringen Konzentrationen auftreten und dennoch von großer Bedeutung sind. Sie beeinflussen und kontrollieren eine Reihe entscheidender Prozesse. Insbesondere Wasserdampf spielt hierbei eine wichtige Rolle. Er bestimmt den Energieaustausch zwischen den Ozeanen und der Atmosphäre und beeinflusst die Wolkenbildung und die Strahlungsbilanz der Atmosphäre. Ozon gehört ebenfalls zu den klimarelevanten Gasen. Die Absorption von UV-Strahlung durch O_3 ist verantwortlich für eine Temperaturzunahme mit der Höhe und damit der Ausbildung der Stratosphäre. Auf der anderen Seite wirkt die UV-Absorption wie eine Art Schutzschild für die Biosphäre vor der Strahlung der Sonne.

Zusätzlich zu den Gasen enthält die Atmosphäre auch kleine Partikel, die Aerosole. Diese besitzen Radien zwischen $10^{-4} \mu m$ und $10 \mu m$. Sie tragen als Kondensationskeime für Wassertröpfchen oder Eiskristalle zur Wolkenbildung bei. Außerdem sind sie für die Strahlungsbilanz der Erde wichtig, da sie Sonnenlicht in sichtbaren Wellenlängenbereichen streuen und absorbieren und im infraroten Bereich absorbieren. Troposphärische Aerosole entstehen einerseits auf natürlichem Weg aus Staub von Wüsten, Seesalz (von der Meeresoberfläche) oder Vulkaneruptionen und andererseits anthropogen durch Verbrennung und infolge industrieller Prozesse.

Anhand ihrer vertikalen Temperaturverteilung lässt sich die Atmosphäre in verschiedene Bereiche unterteilen (Abb. 2.1). Die unterste Schicht ist die Troposphäre. Sie ist gut durchmischt und hat einen negativen Temperaturgradienten. In ihr spielt sich das Wettergeschehen ab. Die Troposphäre wird nach oben durch die Tropopause begrenzt, die sich in polaren Breiten in etwa 9 km und in den Tropen in bis zu 17 km Höhe befindet. Nach oben schließt sich die Stratosphäre an, die vor allem bedingt durch die Absorption kurzwelliger UV-Strahlung durch Ozon einen positiven Temperaturgradienten aufweist. Aufgrund des starken Temperaturanstiegs ist die Stratosphäre stabil geschichtet. Die Stratosphäre wird in etwa 50 km Höhe durch die Stratopause begrenzt, an die sich die Mesosphäre anschließt. Diese ist wieder durch eine Temperaturabnahme

2 Die Erdatmosphäre

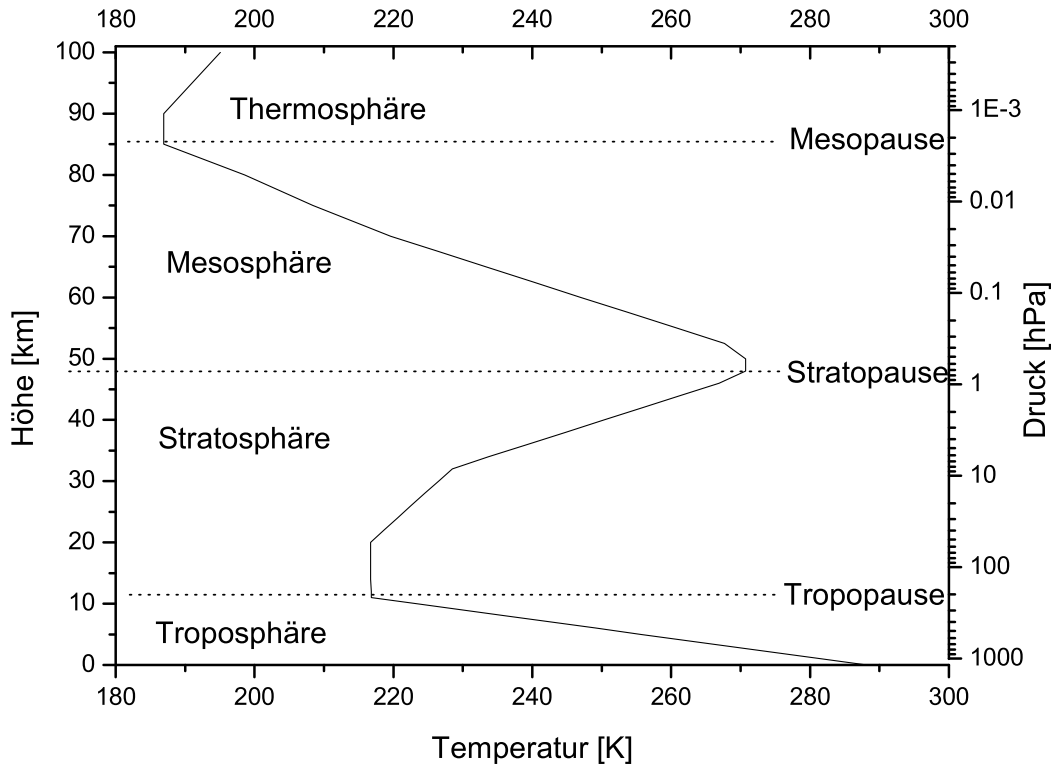


Abb. 2.1: Temperaturverlauf in der Erdatmosphäre

mit der Höhe gekennzeichnet. Die Mesopause bei etwa 85 km bildet die Grenze zur Thermosphäre, in der die Temperatur infolge von Absorption kurzwelliger Strahlung durch molekularen Sauerstoff und Stickstoff wieder zunimmt. Die Thermosphäre erstreckt sich bis zur Grenze der Atmosphäre in rund 500 - 600 km Höhe, d.h. bis zum Übergang in den interplanetaren Raum (Exosphäre).

2.2 Atmosphärische Dynamik

Strömungsvorgänge haben einen großen Anteil an Transportprozessen und der Energieverteilung in der Atmosphäre und bestimmen die Ausbreitung von Spurengasen. Um diese Strömungsvorgänge beschreiben zu können, müssen die Windgeschwindigkeiten $\vec{v} = (u, v, w)$, die Temperatur T , der Druck p und die Dichte ρ bestimmt werden. Zur Festlegung dieser sechs Variablen werden demnach sechs Bestimmungsgleichungen benötigt, die im Folgenden beschrieben werden.

Näherungsweise verhält sich das Gasgemisch in der Atmosphäre wie ein ideales Gas. Daher kann die Zustandsgleichung für ideale Gase hier angewandt werden, die besagt, dass zwischen den Zustandsgrößen Druck, Temperatur T und Volumen (oder Dichte)

ein funktionaler Zusammenhang besteht.

$$pv = RT \quad (2.1)$$

Hier steht p für den Druck, T für die absolute Temperatur, v für das spezifische Volumen (das Volumen der Masse 1 kg des Gases) und R für die individuelle Gaskonstante, die abhängig vom Gas ist. Ersetzt man v durch $1/\rho$, wobei ρ für die Dichte steht, so erhält man:

$$p = \rho RT \quad (2.2)$$

Der vertikale Aufbau der Atmosphäre wird sehr wesentlich durch die Schwerkraft (in Gleichung 2.3 in Form der Schwerebeschleunigung g) beeinflusst, die für die rasche vertikale Abnahme der Dichte und infolgedessen auch des Druckes verantwortlich ist. Die Annahme des hydrostatischen Gleichgewichtes ist in der Atmosphäre für viele Anwendungsbereiche in guter Näherung zulässig.

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g \quad (2.3)$$

$\frac{dp}{dz}$ beschreibt die Änderung des Luftdrucks p mit der Höhe z .

Die barometrische Höhenformel für den Druck folgt damit zu

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\bar{m}g}{k_B T} dz = -\frac{dz}{H} \quad (2.4)$$

mit der Skalenhöhe $H = k_B T / \bar{m}g$, der mittleren molaren Masse der Atmosphärogase \bar{m} und der Boltzmannkonstante k_B . Die Integration von Gl. 2.4 ergibt den Zusammenhang zwischen Druck und Höhe

$$p(z) = p_0 e^{-\int_0^z \frac{dz'}{H(z')}} \quad (2.5)$$

Die atmosphärische Skalenhöhe ist vor allem aufgrund ihrer Temperaturabhängigkeit auch abhängig von z . Für eine Temperatur von 273 K ergibt sich eine Skalenhöhe von etwa 8 km.

Die Kontinuitätsgleichung für die Dichte ρ im Strömungsfeld \vec{v} lautet

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \quad (2.6)$$

2 Die Erdatmosphäre

Die Impulsbilanzgleichung, auch Navier-Stokes-Gleichung oder Bewegungsgleichung genannt, hier in der differentiellen Form, ist die letzte benötigte Gleichung zur Beschreibung der Strömungsverhältnisse in der Atmosphäre

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\rho \vec{\nabla} \phi_G - \vec{\nabla} p + \eta \Delta \vec{v} + \frac{\eta}{3} \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) \quad (2.7)$$

mit dem Schwerepotential ϕ_G und der Volumenviskosität η .

Für großräumige dynamische Prozesse in der Atmosphäre kann die Euler-Gleichung angewandt werden, die aus der Navier-Stokes-Gleichung unter der Annahme der Erdatmosphäre als inkompressibel ($\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$) und der Vernachlässigung der Reibungseinflüsse ($\eta = 0$) hervorgeht.

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\rho \vec{\nabla} \phi_G - \vec{\nabla} p \quad (2.8)$$

Diese hier beschriebenen Gleichungen bilden die Grundlage zur numerischen Berechnung der atmosphärischen Dynamik.

2.3 Atmosphärische Zirkulation

Die atmosphärische Zirkulation beschreibt den Luftmassenaustausch in der Atmosphäre. Die wesentliche Energiequelle für diesen Austausch ist die Sonne, die den äquatornahen Regionen der Erde mehr Energie pro Fläche zuführt, als diese abgeben können; diese haben eine positive Strahlungsbilanz. Die Polarregionen geben mehr Energie ab, als ihnen durch die Sonnenstrahlung zugeführt wird, daher haben sie eine negative Strahlungsbilanz. Diese ungleiche Wärmebilanz in verschiedenen Breiten treibt die Strömungen in Atmosphäre und Ozeanen an.

Die troposphärische Zirkulation gliedert sich daher in Abhängigkeit von der geographischen Breite auf jeder Hemisphäre in drei vorherrschende großräumige Strömungsmuster (Abb. 2.2). Angetrieben durch die Unterschiede in der solaren Einstrahlung ist ihre konkrete Ausprägung letztlich abhängig von der Stärke der Coriolis-Kraft und des meridionalen Temperaturgradienten und damit von der geographischen Breite. In den Tropen sind sowohl der meridionale Temperaturgradient als auch der Einfluss der Coriolis-Kraft klein, so dass sich eine relativ ungestörte konvektive Zirkulation ausbilden kann (Hadley-Zelle). Die Luft steigt im Bereich der stärksten Erwärmung konvektiv auf, zum Teil bis in die Stratosphäre. Diese Luftmassen strömen dann polwärts und sinken bei etwa 30° nördlicher bzw. südlicher Breite wieder ab, um bodennah

zum Äquator zurückzufließen. Durch die Coriolis-Kraft erfährt die Höhenströmung eine Ablenkung in östlicher Richtung, welche ihren Höhepunkt im sogenannten Subtropenjet findet. Die Coriolis-Ablenkung der bodennahen Strömung, die auf beiden Hemisphären nach Westen gerichtet ist, führt zur Ausbildung der tropischen Passatwinde. Das Zusammentreffen der südlichen und nördlichen Passatwinde kennzeichnet die innertropische Konvergenzzone (ITC). An diese Zone schließt sich polwärts der subtropische Hochdruckgürtel an mit häufiger Windstille und stabilen Hochdruckgebieten.

Die mittleren Breiten (etwa 35° bis 70°) sind durch ein starkes meridionales Temperaturgefälle (3-10 K pro 1000 km) gekennzeichnet. Zusammen mit der Coriolis-Kraft führt dies zur Ausbildung eines ostwärts gerichteten thermalen Windes. Allerdings ist die Strömung in mittleren Breiten sehr unbeständig und folgt nur im Mittel einem großräumigem Muster (Ferrel-Zelle). Großräumige wellenförmige Störungen in der Westwinddrift (Rossby-Wellen, barotrope und barokline Wellen) führen zur Ausbildung von Tief- und Hochdruckgebieten, die das Wettergeschehen in mittleren Breiten bestimmen.

Angetrieben durch eine großräumige Abkühlung der Luft über den Eisflächen bilden sich über den Polargebieten Zirkulationssysteme aus. Die bodennahen zirkumpolaren Ostwinde werden auch als Fallwinde bezeichnet. Die globalen Zirkulationssysteme sind auf der Nordhalbkugel stärker ausgeprägt als auf der Südhalbkugel aufgrund der unterschiedlichen Verteilung von Ozean- und Landmassen. Während die ITC prinzipiell eine Barriere für den meridionalen Luftaustausch darstellt, trägt ihre jahreszeitliche Verlagerung wesentlich zur Vermischung der Luftmassen beider Hemisphären bei.

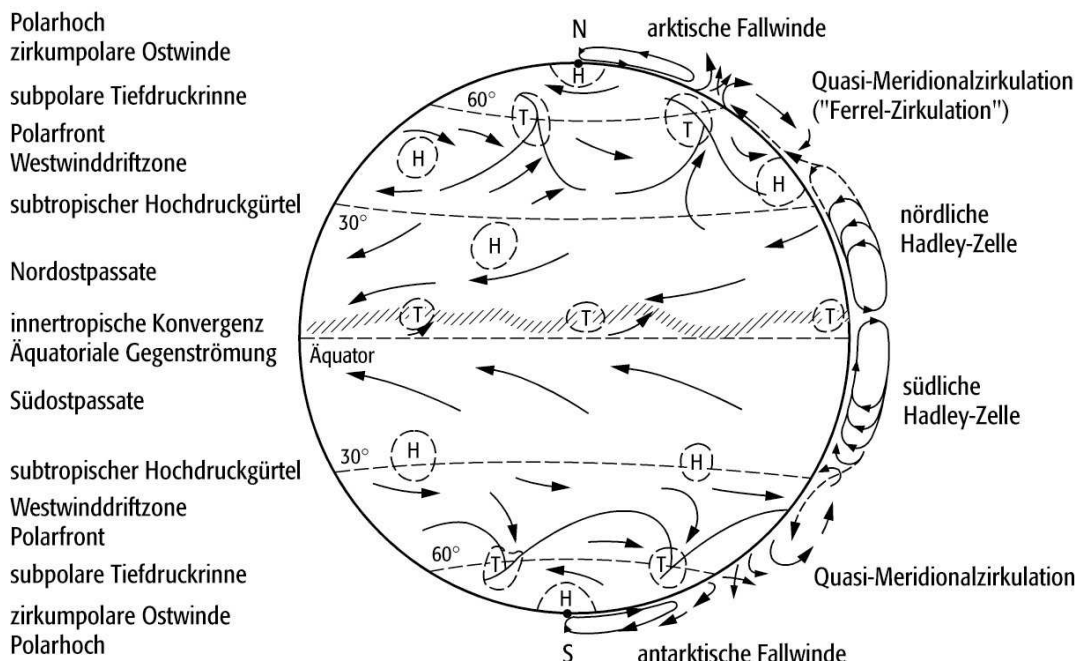


Abb. 2.2: Die globale atmosphärische Zirkulation
(Quelle: <http://www.spektrumdirekt.de/abo/lexikon/physik/871>)

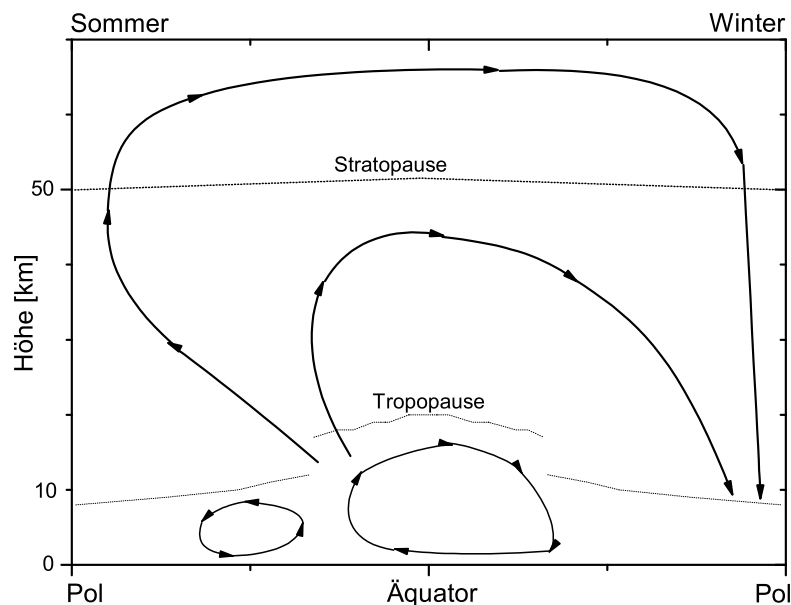


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Brewer-Dobson-Zirkulation.

Die mittlere stratosphärische Zirkulation, auch unter dem Namen Brewer-Dobson-Zirkulation (Brewer und Dobson (1949), Dobson (1956)) bekannt, besteht aus aufsteigender Luft in den Tropen und Absinken in mittleren und hohen Breiten durch Strahlungsabkühlung der aus mittleren Breiten herangeführten wärmeren Luftmassen in der mittleren und oberen Stratosphäre. Diese Zirkulation bewirkt den Austausch von Luftmassen zwischen der Troposphäre und der Stratosphäre und die meridionale Verteilung von Spurengasen in der Stratosphäre. So wird das stratosphärische Maximum von Ozon von seinem äquatorialen Bildungsbereich in Richtung der Pole verschoben. Abb. 2.3 zeigt schematisch diese Zirkulation. Im Bereich des aufsteigenden Astes der Hadley-Zelle gelangt troposphärische Luft in die Stratosphäre. Diese aufsteigende Luftströmung teilt sich in zwei Zweige auf. Ein Teil davon bewegt sich in der Stratosphäre in Richtung des Winterpols. Der andere Teil bewegt sich in Richtung des Sommerpols weiter und steigt dabei in hohen Breiten bis in die Mesosphäre auf. Dort wird die Luftmasse in die Winterhemisphäre transportiert. Da über dem Winterpol großräumiges Absinken der Luftmassen stattfindet, gelangen die Luftmassen aus der Strato- und Mesosphäre wieder zurück in die Troposphäre.

2.4 Chemie in der Troposphäre

Die meisten der natürlichen und anthropogen verursachten Spurengase treten in der Erdatmosphäre in kleinen Mengen auf. Verglichen mit der Produktion der Gase kann

in der Atmosphäre im Allgemeinen nur ein Bruchteil der produzierten Konzentrationen beobachtet werden. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass in der Lufthülle der Erde Abbauprozesse für die Spurengase ablaufen.

Die größten Senken aller Treibhausgase in der Atmosphäre, ausgenommen CO₂ und H₂O, sind chemische Reaktionen. Die Reaktion mit dem Hydroxyl-Radikal (OH) spielt dabei eine wichtige Rolle. Besonders in der Troposphäre, dem untersten Teil der Atmosphäre, in dem sich 80% der Masse der Atmosphäre befindet, finden Abbaureaktionen statt.

Die Menge an OH in der Troposphäre hängt direkt von der Menge von CO, NO_x, CH₄, VOC, O₃ und H₂O ab und vor allem von der Intensität der solaren UV Strahlung, welche die Troposphäre erreicht. Aus diesem Grund ist OH sehr variabel und abhängig von Ort, Tageszeit und Jahreszeit. Ebenso variabel ist auch die Abnahme der Gase, die mit OH reagieren (IPCC, 2001). Die Chemie von troposphärischem O₃ ist sehr eng an die von OH geknüpft und die Menge variiert stark mit sich ändernden Vorläuferemissionen. Die Chemie der Troposphäre ist, ebenso wie die Interaktion zwischen den troposphärischen Aerosolen und Spurengasen, direkt beeinflusst von der Belastung von stratosphärischem O₃, klimatischen Änderungen in der Temperatur und der Feuchte. Eine weitere Rückkopplung ist der Einfluss von CH₄ auf OH und demzufolge seine eigene Abnahme. Diese Rückkopplungen sind sehr wichtig für troposphärisches O₃ und OH. Die stratosphärische Zirkulation und die Verteilung von O₃ bestimmen den Transport langlebiger Treibhausgase in Regionen, in denen der photochemische Abbau und das Eindringen solarer UV-Strahlung in die Atmosphäre stattfindet. Zur gleichen Zeit liefern einige dieser Gase (wie N₂O und FCKWs) ozonabbauende Radikale (wie NO und Cl) in die Stratosphäre und verursachen so eine Rückkopplung zwischen den Gasen und ihrer Abbaurate. Die Treibhausgase N₂O, PTFEs, SF₆, FCKWs und Halone reagieren nicht mit OH in der Troposphäre. Diese Gase werden in der Stratosphäre oder darüber vor allem durch ultraviolette Strahlung (UV) bei kurzen Wellenlängen (<240nm) abgebaut. Aus der Transportzeit in die Abbauregionen resultiert eine lange Lebensdauer von mindestens 20 Jahren. Unterhalb von etwa 80 km ist CO₂ praktisch inert in der Atmosphäre und beeinflusst die Chemie nicht direkt, aber es hat kleine lokale Quellen durch die Oxidation von CH₄, CO und VOC.

Die meisten Abbauprozesse in der Troposphäre laufen über chemische Reaktionen mit dem Hydroxylradikal OH ab (vgl. Abb. 2.4). Das OH-Radikal entsteht durch das Auftreffen von solarer UV-Strahlung auf Ozon (O₃) in Verbindung mit Wasserdampf (H₂O).



Die Primärproduktion der OH-Radikale hängt im Wesentlichen von der Ozonkonzentration, der Intensität des Sonnenlichtes und der Wasserdampfkonzentration ab.

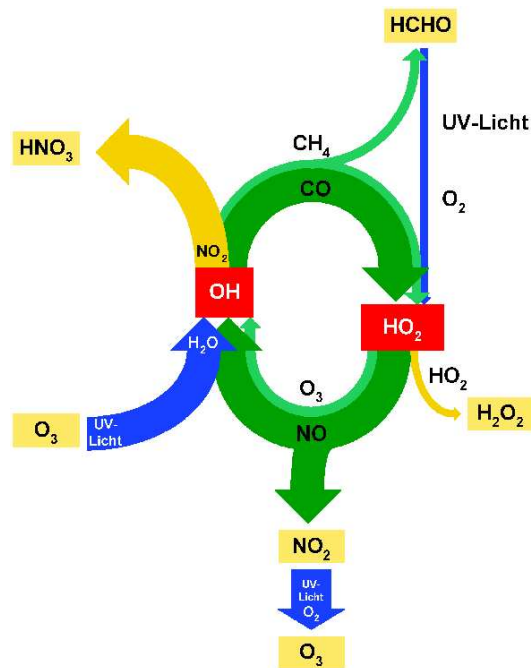


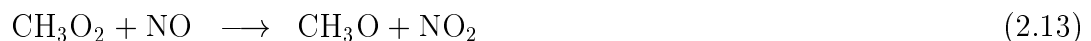
Abb. 2.4: Der atmosphärische OH-Radikal-Kreislauf: Der Kreislauf zeigt stark vereinfachend die wesentlichen chemischen Prozesse, die dem Spurengasabbau in der Troposphäre zugrunde liegen. OH und HO₂ Radikale werden hauptsächlich durch UV-Photolyse von Ozon und Formaldehyd gebildet. Im Kreislauf werden sie in Sekunden ineinander umgewandelt. (<http://www.fz-juelich.de/icg/icg-ii/oh-cycle>)

Global betrachtet reagiert OH vor allem mit Kohlenmonoxid (40%) zu Kohlendioxid. Etwa 30% der OH-Radikale reagieren mit organischen Verbindungen und 15% reagieren mit Methan. Die übrigen 15% reagieren mit Ozon, Hydroperoxid-Radikalen (HO₂) und Wasserstoff (H₂).

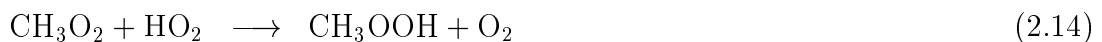
Anhand des Methanoxidationszyklus wird im Folgenden die Produktion von CO durch die Oxidation von Methan gezeigt. Diese Reaktionsfolge beginnt mit der Reaktion des Hydroxylradikals mit Methan (Brasseur et al., 1999):



gefolgt von den Reaktionen



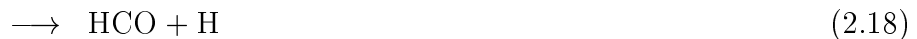
oder:



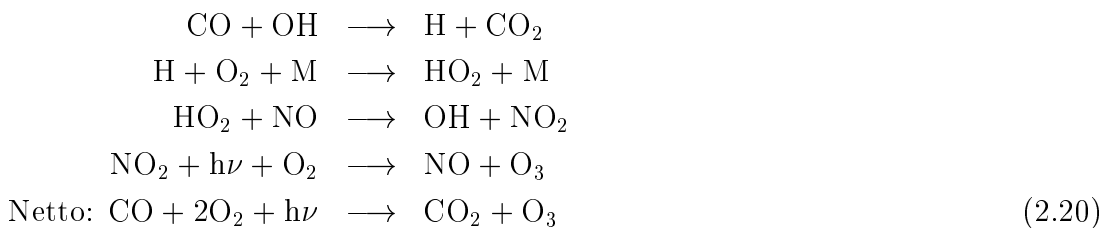
Formaldehyd (HCHO) entsteht durch die Reaktion mit O₂



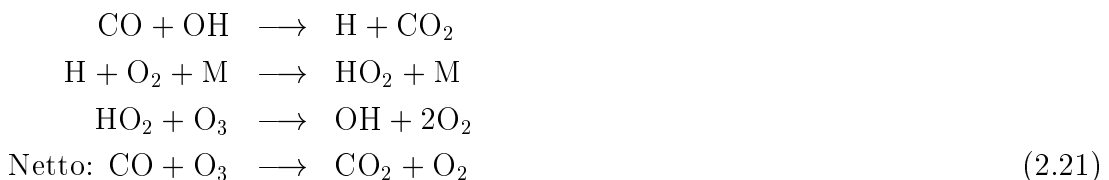
Aus der Photolyse von HCHO entsteht CO



Kohlenmonoxid, das durch die Methanreaktionskette produziert wird oder direkt aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe entsteht, kann daraufhin selbst mit dem Hydroxylradikal reagieren. Die Abhängigkeit dieses Oxidationskreislaufes und seines Nettoergebnisses von der lokalen NO_x-Konzentration lässt sich wie folgt klären. Die Kohlenmonoxidoxidation kann entweder durch Reaktionen erfolgen, die in Gegenwart der Katalysatormoleküle NO und NO₂ Ozon produzieren:



oder, falls die NO_x-Konzentrationen gering sind, durch Reaktionen, die zur Ozonzerstörung führen:



Die Bildung von Ozon (2.20), wie es zum Beispiel während der sommerlichen Ozonmogperioden beobachtet wird, tritt dann ein, wenn das Mischungsverhältnis der Stickoxide in der unteren Atmosphäre größer als 10-20 pptv ist. In den Reinluftgebieten wie z.B. in der Arktis und über dem Atlantik ist das NO_x-Mischungsverhältnis

2 Die Erdatmosphäre

dagegen häufig geringer. In diesem Fall gewinnt die Reaktion (2.21) an Gewicht, so dass die Oxidation der Spurengase durch das OH-Radikal Ozonmoleküle zerstört.

Das (relative) Treibhauspotenzial (engl: Global Warming Potential, Greenhouse Warming Potential oder GWP) eines Treibhausgases gibt an, um wie viel mal stärker oder schwächer eine bestimmte in die Atmosphäre emittierte Menge des Gases im Vergleich zur gleichen Menge CO_2 zum Treibhauseffekt beiträgt. Gemäß Definition wird die mittlere Erwärmungswirkung über einen bestimmten Zeitraum, meist über 100 Jahre, gemittelt betrachtet (sog. Zeithorizont). CO_2 hat laut Definition ein Treibhauspotenzial von 1. Für Methan beträgt beispielsweise das Treibhauspotenzial bei 100 Jahren Zeithorizont 23, d.h. 1 Kilogramm Methan trägt in diesem Zeitraum 23 mal stärker zum Treibhauseffekt bei als 1 Kilogramm CO_2 .

Tabelle 2.1 listet einige direkte und indirekte troposphärische Treibhausgase auf. Hierbei werden die Konzentrationen im Jahr 1998, die Lebensdauer und das Treibhauspotential den einzelnen Gasen zugeordnet. Manche Gase beeinflussen den Strahlungsantrieb indirekt, hauptsächlich über chemische Prozesse. Troposphärisches Ozon trägt beispielsweise signifikant zum Strahlungsantrieb des Klimasystems bei, aber es wird indirekt produziert, als Ergebnis der atmosphärischen Chemie aus Emissionen der Vorläufer wie NO_x , CO und NMHCs. Daher wird für troposphärisches Ozon und CO kein Treibhauspotential angegeben.

Tabelle 2.1: Troposphärische Gase: Konzentrationen, Lebensdauer und GWPs (Global Warming Potential, Treibhauspotential)(IPCC, 2001)

| Spurengas | Konzentration (1998) | Lebensdauer (Jahre) | GWP (100 Jahre) |
|-------------------------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| CO_2 | 360 ppm | 50-200 | 1 |
| CH_4 | 1745 ppb | 8.4 | 23 |
| N_2O | 314 ppb | 120 | 296 |
| H-FCKW-22 | 132 ppt | 11.9 | 1700 |
| troposphärisches O_3 | 34 DU | 0.01-0.05 | - |
| CO | 80 ppb | 0.08-0.25 | - |

3 Das Fourierspektrometer

Mithilfe der Fourierspektroskopie im IR können Konzentrationen vieler unterschiedlicher Gase in der Atmosphäre gleichzeitig und mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Hierfür werden Fourierspektrometer auf Satelliten, an Bord von Flugzeugen, vom Ballon und vom Boden aus vom Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK) betrieben (Fischer et al., 2000; Fischer und Oelhaf, 1996), (Blumenstock et al., 1998, 2000), (Blom et al., 1999), (Oelhaf et al., 1996). Die vorliegenden bodengebundenen Messungen werden vom IMK in Kiruna (Nordschweden) und Izaña (Teneriffa) durchgeführt. Ein hochauflösendes, kommerzielles Bruker IFS 120 HR Spektrometer wird in Kiruna regelmäßig betrieben. In Izaña war das mobile Bruker IFS 120M im Einsatz, bis es im Januar 2005 durch ein 120 HR ersetzt wurde.

3.1 Die Funktionsweise eines Fourierspektrometers

Der Aufbau eines Fourier-Transform-Infrarot Spektrometers (FTIR) ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt. Bei bodengebundenen Messungen beruht das Messprinzip auf der Absorption des Sonnenlichtes durch die Spurengase bei Durchgang durch die Atmosphäre. Dazu wird zunächst über einen Sonnensucher das direkte Sonnenlicht über bewegliche Spiegel in das Instrument eingekoppelt. Der in Abb. 3.1 von links eintreffende Strahl wird durch eine Blende auf den Strahlteiler fokussiert und dort in zwei Teilstrahlen geteilt. Von diesen Teilstrahlen trifft der eine auf einen feststehenden, der andere auf einen beweglichen Spiegel, die jeweils senkrecht zum Strahlengang stehen. Dort werden die Teilstrahlen reflektiert und sie überlagern sich am Strahlteiler. Die Position des beweglichen Spiegels bestimmt die Wegdifferenz x zwischen den Teilstrahlen bei der Überlagerung. Die optische Wegdifferenz L (OPD für "Optical Path Difference") wird bewirkt durch die größtmögliche Verschiebung des beweglichen Spiegels um $L/2$. Aufgrund unterschiedlicher Wegdifferenzen durch Verfahren des beweglichen Spiegels ergeben sich Helligkeitsschwankungen im rekombinierten Strahl, die vom Detektor registriert werden. Dieses aufgezeichnete Signal ist das Interferogramm $I(x)$. Ein sich bis zu beliebigen Wegdifferenzen erstreckendes Interferogramm würde die gesamte spektrale Information über die einfallende Strahlung enthalten. Da aber nicht wie hierzu notwendig bei allen Wegdifferenzen x gemessen werden kann, muss die Interferogrammaufzeichnung begrenzt werden. Hieraus resultiert ein endliches spektrales Auflösungsvermögen.

Die Bruker 120HR- (in Kiruna) und 120M-Spektrometer (in Izaña) enthalten jeweils zwei Detektoren. Mit dem MCT-Detektor (Mercury-Cadmium-Telluride) wird in einem

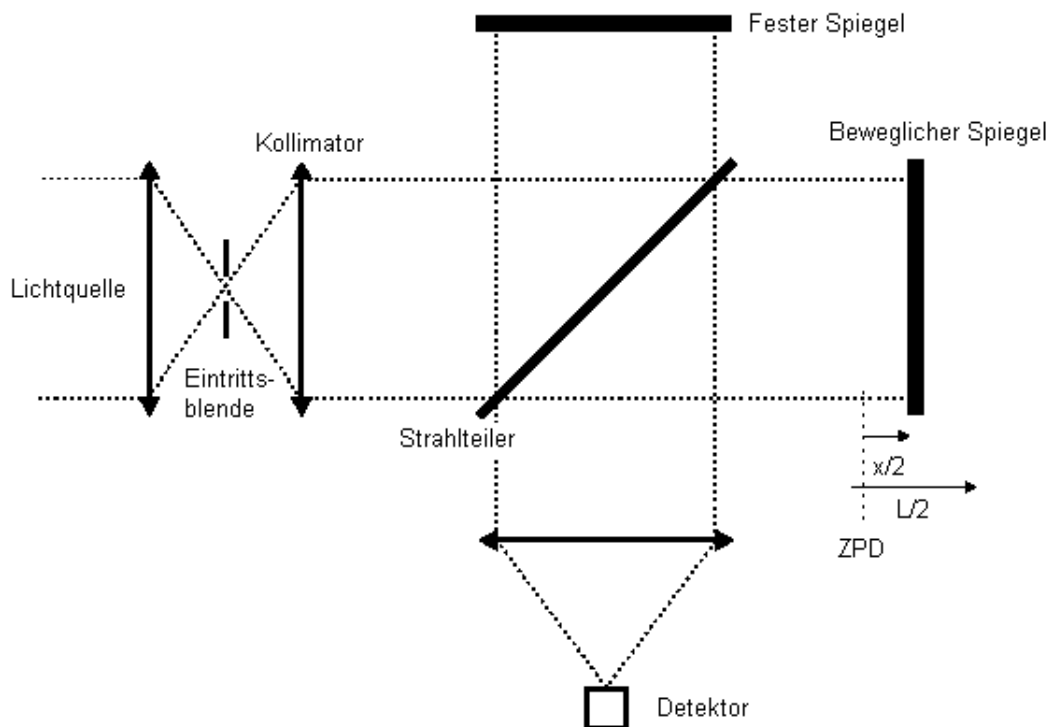


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau eines FTIR

Wellenzahlenbereich von 700 bis 1400 cm^{-1} gemessen, mit dem InSb-Detektor (Indium-Antimonide) von 1800 bis 4200 cm^{-1} .

Zusätzlich zum gemessenen Sonnenlicht wird der Strahl eines He-Ne-Lasers in den Strahlengang eingebracht. Er durchläuft den selben Weg wie das Sonnenlicht, dadurch entstehen simultan Interferenzen des Laserstrahls. Durch die genaue Kenntnis der Wellenlänge des Lasers (632.9 nm) kann dann die optische Wegdifferenz exakt bestimmt werden. Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern, werden in der Regel zwei oder mehr Scans bei jeder Messung durchgeführt. Das bedeutet, dass mehrere Interferogramme zusammengefasst werden, um ein Spektrum zu erzeugen.

3.2 Mathematische Hintergründe

3.2.1 Die Fouriertransformation

Das Interferogramm $I(x)$ kann durch die Fouriertransformation in ein Spektrum umgewandelt werden. Zur Vereinfachung wird zunächst eine Quelle mit monochromatischer Spektralverteilung (z.B. Laser) betrachtet. Das Interferometer erzeugt und überlagert zwei Wellenzüge mit einer von der Verschiebung des Spiegels abhängigen rela-

tiven Phasendifferenz. Diese Teilstrahlen interferieren konstruktiv, d.h. sie ergeben ein Maximum am Detektorsignal, wenn ihre optische Weglängendifferenz x ein exaktes Vielfaches der Wellenlänge λ ist.

$$x = n\lambda \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.1)$$

Ein Minimum im Detektorsignal und destruktive Interferenz tritt auf, wenn x ein ungerades Vielfaches von $\lambda/2$ ist. Das resultierende Interferogramm ist eine harmonische Schwingung.

$$I'(x) = S'(k) \cos(2\pi kx) \quad (3.2)$$

Hierbei wird $k = 1/\lambda$ eingesetzt. $S'(k)$ ist die Intensität der monochromatischen Linie bei der Wellenzahl k . Das Interferogramm einer polychromatischen Verteilung ist das Integral über alle monochromatischen Beiträge, wobei zur Vereinfachung das Spektrum symmetrisch zum Ursprung fortgeführt wird ($S(k) = S(-k)$), damit auch über negative Wellenzahlen integriert werden kann.

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

Diese Gleichung zeigt, dass das Interferogramm $I(x)$ die Fouriertransformierte des Spektrums ist. Dies bedeutet, dass das Spektrum aus einem Interferogramm über eine inverse Fouriertransformation berechnet werden kann:

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

Die Gleichungen (3.3) und (3.4) sind nur für ein kontinuierlich aufgenommenes Interferogramm gültig. In der Praxis muss die diskrete Fouriertransformation verwendet werden, die in einem der folgenden Kapitel beschrieben wird.

3.2.2 Die Phasenkorrektur

Bisher wurde angenommen, dass die Gleichungen (3.3) und (3.4) eine exakte Beschreibung des Interferogramms liefern, für unsere Anwendungen müssen aber Korrekturen zum Phasenwinkel $2\pi kx$ hinzugefügt werden, die u.a. durch die unterschiedlichen optischen Eigenschaften des Strahlteilers für das Infrarotlicht des Messstrahls und das sichtbare Licht des Lasers oder auch durch die Frequenzabhängigkeit der Elektronik

3 Das Fourierspektrometer

entstehen. Daher muss Gl. (3.3) mit dem wellenzahlabhängige Phasenspektrum $\phi(k)$ ergänzt werden:

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

oder mit der Annahme einer punktsymmetrischen Phase, d.h. $\phi(k) = -\phi(-k)$ und in komplexer Schreibweise:

$$I(x) = \int_{k=-\infty}^{+\infty} S(k) e^{i(2\pi kx + \phi(k))} dk \quad (3.6)$$

Die Invertierung dieser Transformation ergibt:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(k) &= S(k)e^{i\phi(k)} = \int_{x=-\infty}^{+\infty} I(x)e^{-i(2\pi kx)} dx \\ &= S(k) \cos \phi(k) + iS(k) \sin \phi(k) \\ &= S_{RE}(k) + iS_{IM}(k) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Hier ist $\mathbf{S}(k)$ das komplexe Spektrum, das aus dem Realteil ($S_{RE}(k)$) und dem Imaginärteil ($S_{IM}(k)$) besteht. Gl. (3.6) und (3.7) zeigen, dass $I(x)$ und $\mathbf{S}(k)$ über die allgemeine Fouriertransformation verknüpft sind. Zur Berechnung der spektralen Verteilung nach Gl. (3.7) muss das Phasenspektrum $\Phi(k)$ bekannt sein.

Formal berechnet sich die Phase aus Gl. (3.7) durch:

$$\phi(k) = \arctan \frac{S_{IM}(k)}{S_{RE}(k)} \quad (3.8)$$

Zur Berechnung der Betragswerte der spektralen Verteilung $S(k)$ aus dem komplexen Spektrum wird eine Phasenkorrektur durchgeführt.

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

Zur Minimierung des Messrauschens ist es in der Praxis jedoch günstiger, komplexere Verfahren anzuwenden (Weddigen et al., 1993).

3.2.3 Das Apparateprofil

Ein reales Fourierspektrometer kann das Interferogramm nur in einem bestimmten je nach Bauart begrenzten Intervall aufzeichnen. In den Gleichungen (3.6) und (3.7) wurde von $-\infty$ bis ∞ integriert, wobei aber bei einem realen Interferometer der Scanner räumlich begrenzt ist. Daher wird das Interferogramm bei einer endlichen optischen Wegdifferenz beendet. Hierbei kommt es zu einem abrupten Abbruch des Interferogramms durch die Umkehr der Spiegelbewegung. Die diskrete FFT (s. Kapitel 3.2.4) hat dadurch zur Folge, dass Artefakte im Spektrum erzeugt werden, welche eliminiert werden müssen.

Um dieses zu berücksichtigen, wird das unendliche Interferogramm $I(x)$ mit einer Funktion $f(x)$ multipliziert. Somit lautet die Gleichung für das begrenzte Interferogramm I_{mess} :

$$I_{mess}(x) = I(x)f(x) \quad (3.10)$$

Die Funktion $f(x)$ wird allgemein Apodisierungsfunktion genannt.

Wie bereits gezeigt, erhält man aus dem Interferogramm nach einer Fourier-Transformation das zugehörige Spektrum. Da das gemessene Interferogramm I_{mess} ein Produkt aus zwei Faktoren ist (s. Gl. (3.10)), ist das zugehörige Spektrum nach dem Faltungssatz gleich dem Faltungsprodukt der Fouriertransformierten der Einzel-faktoren. Die Fouriertransformierte der effektiven Apodisierungsfunktion nennt man Apparateprofil. Da die Linienbreite bei der Apodisierung zunimmt, nimmt damit die spektrale Auflösung ab. Die Auflösung eines FTIRs ist proportional zum maximalen optischen Wegunterschied OPD.

3.2.4 Die diskrete Fouriertransformation

Bisher wurde das Interferogramm als Funktion der kontinuierlichen Variablen x behandelt. Jede reale Messung liefert allerdings Interferogrammwerte an vielen äquidistanten Stützstellen. Um diesen Abstand zu bestimmen, wird zusätzlich zur analysierten Strahlung das monochromatische Licht eines He-Ne Lasers in das Interferometer eingekoppelt. Anhand von seinem Interferenzmuster entsprechend Gl. (3.2) kann die aktuelle optische Wegdifferenz mit großer Präzision bestimmt werden. Bei den vorliegenden Messungen beträgt der Abstand der unabhängigen spektralen Stützstellen $\frac{1}{2OPD_{max}}$. Mit OPD_{max} wird der größtmögliche Gangunterschied (Optical Path Difference) bezeichnet.

Da die Messung des Interferogramms nur an diskreten Punkten stattfindet, müssen die Gleichungen 3.6 und 3.7 durch die Gleichungen der diskrete Fouriertransformation (DFT) ersetzt werden (Beer, 1992):

$$S(m\Delta k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} I(n\Delta x) e^{i2\pi \frac{nm}{N}} \quad (3.11)$$

3 Das Fourierspektrometer

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

wobei die kontinuierlichen Variablen x und k jeweils durch $n\Delta x$ und $m\Delta k$ ersetzt wurden. Der Abstand Δk des Spektrums ist mit Δx verknüpft über:

$$\Delta k = \frac{1}{N\Delta x} \quad (3.13)$$

Das Auflösungsvermögen eines FTIR-Spektrometers ist also umgekehrt proportional zur maximal erreichbaren optischen Wegdifferenz der interferierenden Strahlen. Die diskrete Abtastung des Interferogramms ermöglicht nur dann eine eindeutige Abbildung auf die digitalisierte Interferogrammfunktion, wenn die Bandbreite des Signals beschränkt ist. Es dürfen folglich nur Interferogramme aus dem Frequenzintervall $\nu = 0$ bis ν_{max} enthalten sein, wenn die Funktion eindeutig bestimmt sein soll. Die Maximalfrequenz heißt Nyquist-Frequenz und berechnet sich aus:

$$\nu_N = \frac{1}{2\Delta x} \quad (3.14)$$

Signalanteile aus höheren Frequenzen werden in das Intervall 0 bis ν_{max} eingespiegelt, so dass dann die Funktion aufgrund der Überlagerung nicht mehr eindeutig ist.

Zur Berechnung der diskreten Fouriertransformation wird der sogenannte Fast-Fourier-Transformations-Algorithmus (FFT) verwendet (Cooley und Tukey, 1965). Dadurch reduziert sich die Zahl der Rechenschritte von $2N^2$ bei der DFT auf $3N \log_2 N$ bei der FFT. Die klassische DFT erfordert, dass die Anzahl der Stützstellen N eine Potenz von 2 ist.

3.3 Instrumentelle Fehlerquellen

3.3.1 Interferenzen an Grenzflächen

Im Spektrometer durchläuft die zu untersuchende Strahlung viele Grenzflächen, bevor sie auf den Detektor trifft. An diesen Grenzflächen ändert sich der Brechungsindex sprunghaft. Dadurch kommt es zu Reflexionen, die zu Vielstrahlinterferenzen, einer stehenden Welle und somit zu Schwingungen im Spektrum führen.

Daher werden optische Fenster und Filter gekeilt und geneigt in den Strahlengang eingesetzt, um derartige Störeffekte zu minimieren.

3.3.2 Nichtlinearität

Detektoren wie die zur Messung verwendeten photoleitenden MCT-Detektoren verhalten sich merklich nichtlinear, d.h. es werden die Intensitätsverhältnisse der einzelnen spektralen Komponenten des Spektrums nicht richtig wiedergegeben. So treten aufgrund von nichtlinearen Verzerrungen des Interferogramms Grundlinienartefakte im Spektrum auf, die entfernt werden müssen. Zur Messung des Filterbereiches von 700 bis 1350 cm^{-1} wird ein photoleitender MCT-Detektor verwendet. Eine Korrektur der Nichtlinearität kann in der Software OPUS von Bruker interaktiv vorgenommen werden. Dazu sind im Filterbereich einige gesättigte Signaturen notwendig, durch die eine Kurve gelegt werden kann. Der entsprechende Versatz wird abgezogen und somit die Basislinie korrigiert. Diese Korrektur beträgt ca. 1-2% zur Stärke des Kontinuums. Alle im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten Spektren von Kiruna wurden im Wellenzahlbereich des MCT-Filters auf diese Weise korrigiert.

3.3.3 Instrumentelle Linienform

In Kap. 3.2.3 wird die numerische Apodisierung beschrieben. Wir verwenden wegen der hohen Auflösung für die Apodisierungsfunktion $f(x)$ eine Rechtecksfunktion.

Um das reale Apparateprofil zu bestimmen und zu kontrollieren, werden Gaszellenmessungen bei geringem Fülldruck durchgeführt. Dabei wird die Gaszelle mit N_2O gefüllt und in den Strahlengang eine Laborquelle, üblicherweise eines Schwarzkörperstrahlers bei 1000°C gebracht. Die instrumentelle Linienform (ILS, instrumental line shape) wird mit Hilfe der Software LINEFIT Hase (1995) durch einen Vergleich der gemessenen und der theoretischen Linienform berechnet. Abweichungen zwischen der tatsächlichen und der idealen Linienform kommen vor allem durch eine nicht perfekte Justage des Interferometers zustande.

4 Auswertung von Spektren

4.1 Fernerkundung atmosphärischer Spurengase

4.1.1 Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

Das Absorptionsspektrum eines Gases besteht aus einer komplexen Anordnung von Linien, die auf Übergängen zwischen diskreten Schwingungs- und Rotations-Energieniveaus der Moleküle beruhen. Reine Rotationsübergänge bringen Spektrallinien im Mikrowellenbereich hervor, Spektrallinien von Schwingungsrotationsbanden treten im IR-Bereich auf, da die Rotationszustände energetisch viel dichter liegen als die Schwingungszustände.

4.1.1.1 Position und Stärke von Spektrallinien

Der Absorptionskoeffizient κ_{nm} eines Moleküls mit den Energielevels E_n und E_m (oberes und unteres Anregungsniveau des Übergangs) der Strahlung mit einer Frequenz ν_{nm} ist gegeben aus: (z.B. Smith et al. (1985) und Smith et al. (1992)):

$$\kappa_{nm} = \frac{8\pi^3 n g_n}{3hcQ} \nu_{nm} |\mu_{nm}|^2 (e^{-E_m/k_B T} - e^{-E_n/k_B T}) \quad (4.1)$$

wobei g_n die totale Entartung des Zustands bei Energieniveau E_n ist, $Q(T)$ ist die totale interne Zustandssumme, deren Berechnung die Kenntnis aller gebundenen Zustände des mit dem Strahlungsfeld wechselwirkenden Systems erfordert, n ist die gesamte Anzahldichte der Moleküle und μ_{nm} das elektrische Dipol-Matrixelement für den Übergang zwischen E_n und E_m , welches aus quantenmechanischen Rechnungen bestimmt wird. In der Praxis sind die auf Basis der Quantenmechanik berechneten Intensitäten von Spektrallinien eines Gases aufgrund verschiedener unberücksichtigter Wechselwirkungen und erforderlicher Näherungen nicht genau genug. Daher werden diese Intensitäten im Labor mit sehr großer Genauigkeit bei definierten Temperaturwerten gemessen. Diese Daten werden in einer Liniendatenbank wie HITRAN (Rothman et al., 2003a) tabellarisch hinterlegt. HITRAN enthält für mehr als drei Dutzend Gase, die für die atmosphärische Fernerkundung relevant sind, für zahlreiche Linien die spektroskopische Kennung des Übergangs, die Linienstärke zu einer Referenztemperatur und die Energie, sowie die nötigen Angaben zur Beschreibung der Linienform. Auch Angaben zur Temperaturabhängigkeit der Zustandssummen Q der verschiedenen Isotopomere sind gemacht.

4.1.1.2 Linienverbreiterung

Bisher wurden Spektrallinien als unendlich schmal und bei exakten Frequenzen vorgegeben betrachtet. Verschiedene Ursachen, wie beispielsweise unterschiedliche Geschwindigkeitskomponenten und Wechselwirkung mit anderen Molekülen führen zu einer Verbreiterung der Spektrallinien und der Absorptionskoeffizient aus dem vorhergehenden Abschnitt muss um eine frequenzabhängige Komponente, die Linienform $f(\nu, \nu_{nm})$, erweitert werden:

$$\kappa_{nm}(\nu) = \kappa_{nm} f(\nu, \nu_{nm}) \quad (4.2)$$

Natürliche Linienbreite

Eine wichtige Quelle der Linienverbreiterung ist die natürliche Verbreiterung. Ein angeregter Zustand eines ungestörten Teilchens hat eine endliche Lebensdauer Δt und zerfällt durch spontane Emission, welche aus der endlichen Lebensdauer der Strahlung der angeregten Zustände entsteht. Die natürliche Verbreiterung führt zu einer Lorentz-Linienform. Die Halbwertsbreite (HWHM) $\Delta\nu_N$ ist die Hälfte des Wertes der Weite der Profilform bei halber Höhe des Maximums. Typische Werte für den IR-Bereich sind $\Delta\nu_N \approx 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. Natürliche Linienverbreiterung im IR-Bereich ist im Vergleich zu den folgenden Verbreiterungsmechanismen unbedeutend.

Dopplerverbreiterung

Aufgrund der thermischen Eigenbewegung der Moleküle sind die Frequenzen der emittierten Photonen dopplerverschoben. Bei lokalem thermischem Gleichgewicht gilt die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung und man erhält für Teilchen der Molekülmasse m die Formfunktion der Dopplerverbreiterung in Form einer Gauss-Verteilung:

$$f_D(\nu) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \sigma_D} e^{-((\nu - \nu_{nm})/\sigma_D)^2} \quad (4.3)$$

mit

$$\sigma_D = \sqrt{\frac{2k_B T}{m c^2}} \nu_{nm} \quad (4.4)$$

wobei m die Molekülmasse, T die Temperatur und k_B die Boltzmann Konstante ist. Die Abhängigkeit von σ_D von der Frequenz ν_{nm} der Mitte der Linie berücksichtigt auch die Abhängigkeit der Halbwertsbreite der Dopplerverbreiterung $\Delta\nu_D$ von der Frequenz:

$$\Delta\nu_D = 2\sigma_D \sqrt{\ln 2} = 2\nu_{nm} \sqrt{\frac{2k_B T}{m c^2}} \ln 2 \quad (4.5)$$

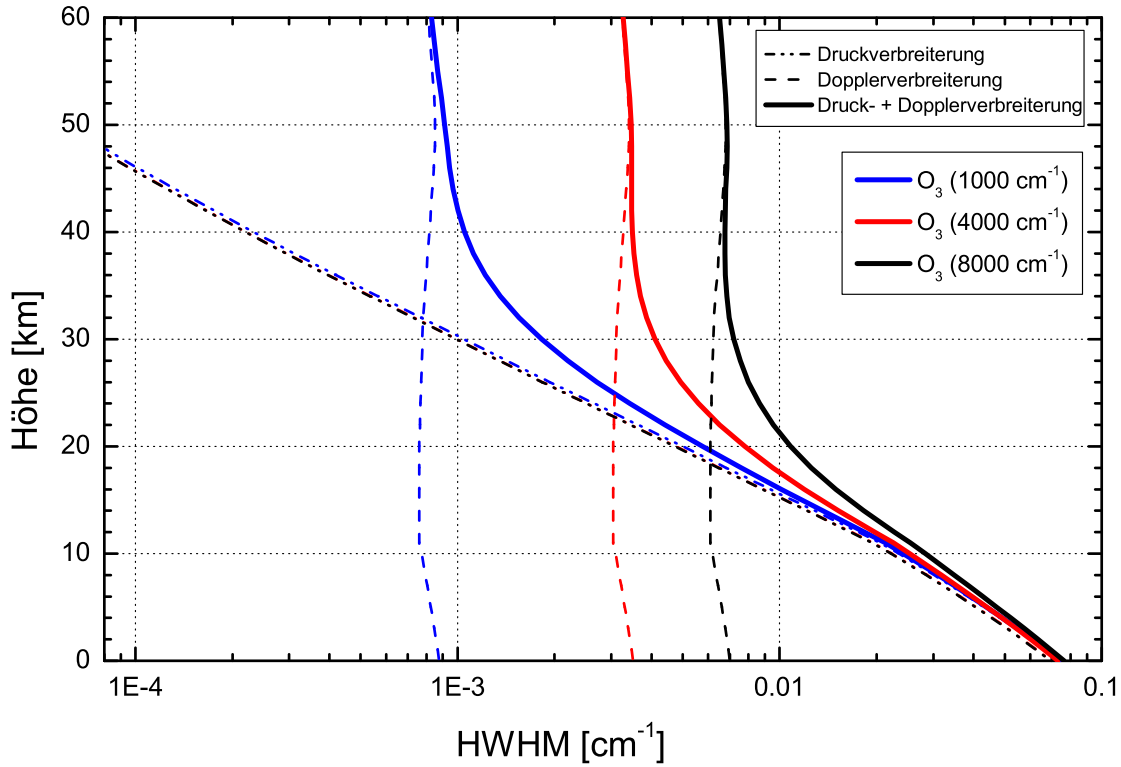


Abb. 4.1: Druck- und Dopplerverbreiterung von O₃ bei verschiedenen Wellenzahlen (1000, 4000 und 8000 cm⁻¹), berechnet für die US-Standardatmosphäre in mittleren Breiten.

Ein typischer Wert (CO Bande bei 2100 cm⁻¹; 270K) ist $\Delta\nu_D \approx 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Druckverbreiterung

Druckverbreiterung bzw. Stoßverbreiterung entsteht aus Störungen durch molekulare Kollisionen, d.h. Stöße der Gasmoleküle untereinander verkürzen die Lebensdauer der Rotationszustände und führen zu einer Verbreiterung der Spektrallinien. Die Kollisionsrate ist umso höher, je dichter das Gas ist, weshalb Strahlungsbeiträge aus der unteren Atmosphäre stärker druckverbreitert sind als die aus höheren Atmosphärenschichten. Die verursachte Linienform kann wie im Fall der natürlichen Verbreiterung mit der Lorentz-Kurve angesetzt werden (Beer, 1992).

$$f_p(\nu) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\Delta\nu_p}{(\nu - \nu_{nm})^2 + \Delta\nu_p^2} \quad (4.6)$$

wobei die Halbwertsbreite aufgrund der Druckverbreiterung $\Delta\nu_p$ zur mittleren Zeit zwischen zwei Kollisionen τ_{coll} folgendermaßen verknüpft ist:

$$\Delta\nu_p = \frac{1}{2\pi\tau_{coll}} \sim p \quad (4.7)$$

Dabei ist $\tau_{coll} = \sqrt{mk_bT}/(4\sqrt{\pi}d^2p)$ und $\Delta\nu_p$ proportional zum Druck p . Typische Werte sind $\Delta\nu_p \approx 4 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}$.

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit nimmt $\Delta\nu_D$ langsam vom Boden bis zur Tropopause ab und nimmt in der Stratosphäre wieder leicht zu. Im Gegensatz dazu variiert $\Delta\nu_p$ direkt mit p . Daher nimmt $\Delta\nu_p$ mehr oder weniger exponentiell mit der Höhe ab. Folglich ist in geringeren Höhen die Druckverbreiterung dominierend, während die Dopplerverbreiterung im IR in der mittleren Stratosphäre und darüber wichtiger ist.

Die Voigtfunktion

Die Voigt-Funktion, die eine Faltung der Doppler- (4.3) und der Lorentz-Funktion (4.6) ist, wird üblicherweise verwendet, um kombinierte Prozesse zu beschreiben.

$$f_p(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_p(\nu') f_D(\nu - \nu') d\nu' \quad (4.8)$$

Abb. 4.1 zeigt den Verlauf der Linienbreiten in Abhängigkeit von der Höhe in der Atmosphäre. Während die Linienbreite infolge der Druckverbreiterung sehr stark variiert, ist die aus der Dopplerverbreiterung resultierende nahezu konstant und folgt lediglich dem Temperaturverlauf in der Atmosphäre. Die Höhe, in der die Druckverbreiterung für die O_3 -Linie bei 1000cm^{-1} gleichgroß wie die Dopplerverbreiterung wird, liegt bei ca. 31 km.

4.1.2 Die Strahlungsübertragungsgleichung

Die Strahlungsintensität ändert sich beim Durchgang durch die Atmosphäre durch Absorption, Emission und Streuung. Die Streuung an Luftmolekülen und Aerosolen kann im infraroten Spektralbereich zumeist vernachlässigt werden, da die Wellenlängen viel größer sind als die streuenden Teilchen. Es wird angenommen, dass sich die Atmosphäre in lokalem thermodynamischem Gleichgewicht (Local Thermodynamic Equilibrium, LTE) befindet.

Unter dieser Annahme sieht die Strahlungsübertragungsgleichung in der integraler Form wie folgt aus:

$$S(\nu, z_0) = \underbrace{B(\nu, T_S) e^{-\tau(\nu, z_0, \infty)}}_{\text{Solarstrahlung}} + \underbrace{\int_{z=z_0}^{\infty} \frac{1}{\mu} \kappa(\nu, z) B(\nu, T(z)) e^{-\tau(\nu, z_0, z)} dz}_{\text{atmosphärische Emission}} \quad (4.9)$$

4 Auswertung von Spektren

mit

| | |
|--------------------------|---|
| $S(\nu, z_0)$ | Strahldichte (Strahlungsenergie pro Zeit-, Flächen- und Raumwinkeleinheit) bei ν |
| $B(\nu, T)$ | Planckfunktion |
| T_S | Temperatur der Sonnenoberfläche |
| $T(z)$ | Temperatur der Atmosphäre |
| ν | Frequenz |
| $\tau(\nu, z_0, \infty)$ | optische Dicke bei ν entlang des optischen Weges zwischen Beobachter und dem oberen Rand der Atmosphäre |
| $\mu = \frac{dz}{ds}$ | schräger Weg durch die Atmosphäre |
| $\kappa(\nu, z)$ | Absorptionskoeffizient |
| z | Höhe |
| z_0 | Höhe des Messgerätes |
| $\tau(\nu, z_0, z)$ | optische Dicke der Atmosphäre bei ν entlang des optischen Weges zwischen Beobachter und der Höhe z |

Hierbei ist die Planckfunktion $B(\nu, T)$ die Quellfunktion für einen Schwarzkörper bei der Temperatur T :

$$B_\nu(T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\left[\frac{h\nu}{k_B T}\right]} - 1} \quad (4.10)$$

Die optische Dicke $\tau(\nu, z_0, z)$ der Atmosphäre bei der Frequenz ν berechnet sich gemäß:

$$\tau(\nu, z_0, z) = \int_{z'=z_0}^z \frac{1}{\mu} \kappa(z') dz' \quad (4.11)$$

Wenn man nun die atmosphärische Emission als Strahlungsquelle vernachlässigt, da ihre Intensität im mittleren Infrarotbereich relativ zur Intensität der Sonne nur annähernd 1% beträgt, wird die Gleichung (4.9) zu:

$$S(\nu, z_0) = B(\nu, T_S) e^{-\tau(\nu, z_0, \infty)} \quad (4.12)$$

Das Strahlungsübertragungsprogramm KOPRA (Karlsruhe Optimized and Precise Radiative Transfer Algorithm) dient der Berechnung von Strahldichtespektren (Stiller et al. (1998); Höpfner et al. (1998); Kuntz et al. (1998)). Es simuliert FTIR-Messungen in Abhängigkeit von Parametern wie der geographischen Lage der Messstation, dem Elevationswinkel der Sonne, einem Druck- und Temperaturprofil, den spektroskopischen Daten und den Volumenmischungsverhältnisprofilen der atmosphärischen Bestandteilen sowie den instrumentellen Parametern.

4.1.3 Inversionsrechnung

Die Inversionsrechnung ist die Ableitung von Informationen über bestimmte Zielgrößen aus indirekten Messungen. In der Fernerkundung der Atmosphäre werden dabei Vertikalprofile der Zielgase aus den gemessenen Spektren hergeleitet. Für die vorliegende Auswertung von Bodenmessungen wurde die Auswertesoftware PROFFIT (Hase (2000), Hase et al. (2004)) verwendet. Eine Inversionsrechnung beginnt mit einer Vorwärtsrechnung mit einem angenommenem Startprofil. Aus der Vorwärtsrechnung erhält man ein synthetisches Spektrum \vec{y} , das abhängig von \vec{x} ist, wobei \vec{x} für die Gesamtheit der Variablen, die das Ergebnis der Vorwärtsrechnung bestimmen, z.B. Volumenmischungsverhältnisse, Sonnenzenitwinkel und Temperaturprofil, steht. Ein Zusammenhang zwischen Messung und Modellrechnung besteht folgendermaßen:

$$\vec{y}_{mess} = \vec{F}(\vec{x}) + \vec{\epsilon} \quad (4.13)$$

wobei \vec{y}_{mess} das gemessene Spektrum, also der m -dimensionale Messvektor ist, \vec{x} hat n Dimensionen und ist das Profil als Funktion der Höhe, \vec{F} ist das Vorwärtsmodell und $\vec{\epsilon}$ der Rauschfehler der Messung.

Zwischen Modellrechnung und Messung ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\vec{y}_{mess} - \vec{F}(\vec{x}_0) \approx \frac{\partial \vec{F}(\vec{x})}{\partial \vec{x}} (\vec{x} - \vec{x}_0) + \vec{\epsilon} = \mathbf{K}(\vec{x} - \vec{x}_0) + \vec{\epsilon} \quad (4.14)$$

wobei \mathbf{K} die $m \times n$ Jacobimatrix ist. Diese ist bestimmt durch die Ableitung des Spektrums $\vec{F}(\vec{x})$ nach der Modellvariablen \vec{x} :

$$\frac{\partial F_i(\vec{x})}{\partial x_j} = K_{ij} \quad (4.15)$$

Zur Bestimmung von \vec{x} werden die Spektren aus der Vorwärtsrechnung ($\vec{F}(\vec{x})$) mit den gemessenen (\vec{y}_{mess}) verglichen, d.h. das Quadrat der Differenz wird minimiert, gewichtet mit der Inversen der Kovarianzmatrix der Messung \mathbf{S}_y , deren Diagonale die Varianzen jedes einzelnen Messwertes enthält. Die wellenzahlenabhängigen Differenzen der Spektren werden durch die Jacobimatrix \mathbf{K} den einzelnen Gasen zugeordnet. Danach werden die Startprofile abgeändert und die nächste Vorwärtsrechnung durchgeführt. Je nach Konvergenzverhalten müssen mehrere Iterationsschritte zur Bestimmung von \vec{x} durchgeführt werden.

Für die $(i + 1)$ te Iteration ergibt sich:

$$\vec{x}_{i+1} = \vec{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i)^{-1} \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} (\vec{y} - \vec{F}(\vec{x}_i)) \quad (4.16)$$

Für den Fall, dass $(\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i)^{-1}$ singularär ist, sind Nebenbedingungen erforderlich, da die Lösung sonst oszilliert. Im Inversionsprogramm PROFFIT werden zwei unterschiedliche Regularisierungsmethoden, Optimal Estimation und Tikhonov Phillips,

4 Auswertung von Spektren

unterstützt. Bei Optimal Estimation wird die Nebenbedingung aus der a priori Information bestimmt. Die Tikhonov-Phillips Regularisierung (Tikhonov (1963), Phillips (1962)) verwendet eine ad hoc Nebenbedingung. Bei der Tikhonov-Phillips-Regularisierung wird folgender Ausdruck minimiert:

$$[\vec{y} - (\vec{F}(\vec{x}_i) + \mathbf{K}_i(\vec{x} - \vec{x}_i))]^T \mathbf{S}_y^{-1} [\vec{y} - (\vec{F}(\vec{x}_i) + \mathbf{K}_i(\vec{x} - \vec{x}_i))] + \gamma \vec{x}^T \mathbf{B}^T \mathbf{B} \vec{x} \quad (4.17)$$

Hierbei ist γ der Regularisierungsparameter, der Werte zwischen 0 und ∞ annehmen kann, wobei $\gamma = 0$ zu einer Minimierung nach der Methode der kleinsten Quadrate führen würde. Im einfachsten Fall ist die Nebenbedingung \mathbf{B} eine diagonale Matrix. Bei Tikhonov-Phillips wird \mathbf{B} häufig als glättende Nebenbedingung verwendet, was bedeutet, dass \mathbf{B} so bestimmt wird, dass die Profile atmosphärischer Zustandparameter auf Glattheit gezwungen werden, indem die Differenzen benachbarter Profilstützstellen klein gehalten werden.

Die iterative Lösung ist:

$$\vec{x}_{i+1} = \vec{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i + \gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} \left(\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} (\vec{y}_{mess} - \vec{F}(\vec{x}_i)) - \gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B} (\vec{x}_a - \vec{x}_i) \right) \quad (4.18)$$

Bei der linear statistische Regularisierung (Optimal Estimation) (Rodgers, 2000) wird statistisches Wissen über den gesuchten atmosphärischen Parameter in Form einer a priori Kovarianzmatrix \mathbf{S}_a der Dimension $n \times n$ eingebracht. Hierbei wird folgender Ausdruck minimiert:

$$[\vec{y} - \vec{F}(\vec{x}) + \mathbf{K}_i(\vec{x} - \vec{x}_i)]^T \mathbf{S}_y^{-1} [\vec{y} - \vec{F}(\vec{x}) + \mathbf{K}_i(\vec{x} - \vec{x}_i)] + (\vec{x} - \vec{x}_a)^T \mathbf{S}_a^{-1} (\vec{x} - \vec{x}_a) \quad (4.19)$$

Dies ergibt als iterativen Lösungsansatz:

$$\vec{x}_{i+1} = \vec{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \left(\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} (\vec{y}_{mess} - \vec{F}(\vec{x}_i)) + \mathbf{S}_a^{-1} (\vec{x}_a - \vec{x}_i) \right) \quad (4.20)$$

In PROFFIT ist es möglich, zwischen der Optimal-Estimation Methode und der Tikhonov-Phillips-Regularisierung auszuwählen. Bei der vorliegenden Auswertung wurde ausschließlich die Tikhonov-Phillips-Regularisierung angewandt. Außerdem ist es bei PROFFIT möglich, auszuwählen, ob die Inversion auf einer linearen oder einer logarithmischen Skala durchgeführt werden soll. Bei der logarithmischen Anpassung treten keine negativen Volumenmischungsverhältnisse auf. Als Startprofil wurde ein typisches Volumenmischungsprofil verwendet.

4.1.4 Fehleranalyse

In Kapitel 3 wurden bereits die instrumentellen Fehler beschrieben. Zusätzlich müssen auch Fehlereinflüsse, die bei der Auswertung der Spektren hinzukommen, berücksichtigt werden. Zunächst werden hier die möglichen Fehlerquellen erläutert. Im Kapitel 4.2 werden dann - exemplarisch für Kiruna - für verschiedene Spurengase der Einfluss der entsprechenden Fehler auf das Ergebnisprofil gezeigt.

4.1.4.1 Spektrales Rauschen

Das Rauschen der Messung bewirkt Unsicherheiten im abgeleiteten Mischungsprofil. Wird das Startprofil bei der Inversionsrechnung nur skaliert, so lässt sich der relative Fehler im Skalierungsfaktor folgendermaßen abschätzen (Hase, 2000):

$$err_{noise} = \frac{\sigma}{S_0 \sqrt{N}} \quad (4.21)$$

Dabei ist σ die Standardabweichung des Rauschens im Spektrum und N die Anzahl der linear unabhängigen Stützstellen im Bereich der Halbwertsbreite der Absorptionslinie. S_0 ist die Tiefe der Signatur gegenüber dem umgebenden Kontinuum. Ein typisches gemessenes Spektrum zeigt ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 1000, so dass der Rauschfehler für starke Signaturen im Bereich von 0.1% liegt. Das bedeutet, dass der Rauschfehler nur für sehr schwache Signaturen gegenüber den anderen Fehlerquellen bedeutsam wird.

4.1.4.2 Versatz der Nulllinie

Ein Versatz der Nulllinie im Spektrum liegt meist an einer nichtlinearen Kennlinie des Detektors. Für eine einfache Skalierung des Startprofils und mit $\Delta S/S$, dem relativen Versatz der Nulllinie in Einheiten des Kontinuums, kann der jeweilige Fehler abgeschätzt werden über (Hase, 2000):

$$err_{versatz} = \frac{1}{1 - \Delta S/S} \quad (4.22)$$

Der photoleitende MCT-Detektor, der im Wellenzahlenbereich von 700 bis 1350 cm^{-1} empfindlich ist, zeigt Nichtlinearitäten. Der typische Versatz des Kontinuumsignals beträgt 1%, was einen Fehler von annähernd 1% bis 2% zur Folge hat. Da die Nichtlinearitäten regelmäßig gemessen und korrigiert werden, ist der resultierende Fehler unter 1%. Der photovoltaische InSb-Detektor (1800 bis 4200 cm^{-1}) arbeitet dagegen nahezu linear.

4.1.4.3 Fehler im Sonnenzenitwinkel

Es ist sehr wichtig, den Sonnenzenitwinkel bei der Messung genau zu bestimmen, da dieser mit in die Strahlungsübertragungsgleichung eingeht. Fehler bei der Bestimmung können auftreten, wenn der Winkel, unter dem die Sonnenstrahlung in das Instrument eintritt, vom aktuellen Sonnenelevationswinkel abweicht. Dies kommt vor, wenn bei der Messung der Sonnensucher nicht exakt auf die Sonnenscheibenmitte zentriert ist. Für eine Fehlerabschätzung wird eine Ungenauigkeit von 0.1° angenommen (der Durchmesser der Sonnenscheibe beträgt 0.5°).

4.1.4.4 Das Apparateprofil

Das Apparateprofil verursacht ebenfalls Unsicherheiten in der regularisierten Lösung, vor allem in der Höhenzuordnung der Profile. Das reale Apparateprofil kann im Vergleich zur idealen Form verbreitert und asymmetrisch sein. Die Asymmetrie des Apparateprofils ist so geringfügig, dass sie vernachlässigt werden kann. Dies gilt nur für das Messgerät Bruker 120 HR, welches in Kiruna betrieben wird, bei dem von einem idealen Apparateprofil ausgegangen und der Fehler hierdurch vernachlässigt werden kann (Hase, 2000). Anders beim Bruker 120 M, welches in Izaña betrieben wird. Bei diesem Messgerät gibt es größere Unsicherheiten im Apparateprofil, daher werden Ergebnisse aus aktuellen Gaszellenmessungen in der Auswertung mitverwendet und dadurch der Fehler der Säulengehalte unter 1% gehalten (Schneider, 2002).

4.1.4.5 Die Temperaturprofile

Für die Temperaturprofile in Kiruna und Izaña werden Daten vom Goddard Automailersystem verwendet. Sie reichen bis zu einer Höhe von 45 km und basieren auf den Analysen des NCEP (National Centers for Environmental Prediction). Darüber wird das Temperaturprofil der US-76 Standardatmosphäre angefügt.

Ein Temperaturfehler beeinflusst die Linienstärke und hat Auswirkungen auf die Zuordnung zwischen Druck und Höhe und somit auch auf das Mischungsprofil des Gases. Angesichts des geringen vertikalen Auflösungsvermögens ist die Verschiebung der Höhenzuordnung vernachlässigbar. Für die Bestimmung des Temperaturfehlers der einzelnen Gase werden Fehlergrenzen von 1 K in der Troposphäre, 2 K in der Stratosphäre und 5 K darüber abgeschätzt.

4.1.4.6 Störgase

Der Einfluss von Störgasen ist schwer einzuschätzen, da deren Mischungsprofile nicht genau bekannt sind und zudem die spektroskopischen Daten ungenau sein können. Unter der Annahme von korrekten spektroskopischen Daten der die Signatur überlagernden Gase sind die resultierenden Störungen auf das Zielgas meist sehr klein. Werden die Störgase zusätzlich noch mitgefittet, so verringert sich dieser Fehler weiter. Da dies nicht immer möglich ist, können im Residuum noch Signaturen dieser Störgase vorhanden sein. Der abgeschätzte Fehler durch Störgase liegt bei ca. 1%, kann aber auch im folgenden Kapitel in den Fehlerabbildungen für jedes Gas abgelesen werden.

4.1.4.7 Spektroskopische Daten

Die Absorptionskoeffizienten und ihre Temperatur- und Druckabhängigkeit erhält man letztendlich aus Labormessungen, die fehlerbehaftet sind. Die vorliegende Auswertung wurde mit spektroskopischen Daten von HITRAN 2000 (Rothman et al., 2003b)

durchgeführt. Davon abweichend stammen die spektroskopischen Daten für O_3 von Wagner et al. (2002). Bei C_2H_6 wurden die Änderungen aus Pine und Rinsland (1999) angewandt und für CH_4 wurden Ergänzungen von Brown (2001) implementiert. Der im Mischungsverhältnis resultierende relative Fehler entspricht im sensitiven Bereich etwa dem relativen Fehler in der Linienstärke. Er ist abhängig vom Spurengas und der betrachteten Bande und variiert zwischen 2% und 15%.

4.1.4.8 Fehlerabschätzung

Die Fehlerbestimmung für die beobachteten Profile setzt sich zusammen aus Fehlerquellen, die entweder das gemessene Spektrum direkt beeinflussen, wie z.B. Rauschen, und sich durch die Auswertung fortpflanzen, oder aus anderen Parameter, die zur Auswertung benötigt werden, wie z.B. die Temperaturprofile. Die Fehlerabschätzung, die im folgenden Kapitel für jedes Gas gezeigt wird, ist in fünf Fehlergruppen gegliedert (Hase, 2005):

1. Nulllinienversatz, Sichtlinie, instrumentelle Linienform
2. Stehwelle, Neigung des Kontinuums
3. überlappende Signaturen der Störgase
4. Fehler im Temperaturprofil
5. Rauschen im gemessenen Spektrum

Diese Fehlerabschätzung wurde für die Gase O_3 , CO , C_2H_6 , CH_4 , H-FCKW-22 und N_2O für Kiruna durchgeführt. Dieselbe Auswertung wurde auch für Izaña vorgenommen, die Ergebnisse sind aber vergleichbar. Im folgenden Kapitel wird die Auswertung für diese Gase genau beschrieben. Hierbei werden auch die berechneten Fehler für die einzelnen Gase dargestellt. Die Fehlerrechnung für die Profile wurden aus der Diagonalen der zugehörigen Kovarianz berechnet. Für Säulengehalte muss die Fehlerabschätzung anhand der kompletten Kovarianzmatrizen durchgeführt werden. Die abgeleiteten 1σ Fehler der Teilsäulen für Kiruna und Izaña sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

4.2 Die Auswertung für jedes Spurengas

In Kiruna und Izaña werden im Rahmen des NDACC kontinuierlich Messungen mit einem FTIR-Spektrometer durchgeführt. Aus diesen Messungen werden Säulengehalte von Spurengasen beispielsweise von H_2O , HNO_3 , HCl , ClONO_2 , CO , C_2H_6 , CH_4 , H-FCKW-22 , N_2O und O_3 bestimmt. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Auswertung troposphärischer Spurengase. Daher wird im Folgenden nur die Auswertung einer Auswahl von troposphärischen Gasen CO , C_2H_6 , CH_4 , CHClF_2 , N_2O und O_3 beschrieben. Die Auswertung wird mit dem Vorwärtsmodell KOPRA (Stiller, 2000) und mit der Auswertesoftware PROFFIT 9.2 (Hase, 2000) durchgeführt. Für die Auswertung müssen speziell für jedes Gas einige Einstellungen vorgenommen werden. Zunächst werden bestimmte Wellenzahlenbereiche, sogenannte Microwindows (MW), mit Hilfe des MW-Atlas (Meier et al., 2004) und in Abstimmung im Rahmen des Projektes UFTIR, ausgewählt, in denen Absorptionslinien des gesuchten Zielgases vorhanden sind. Außerdem müssen die Behandlung der Störgase, einige Regularisierungsparameter, das Startprofil und das klimatologische Profil für jedes Gas angegeben werden. Einige spezifische Angaben für die Auswertung, wie die gewählten Microwindowgrenzen und die Behandlung der Störgase sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Im Folgenden werden die Wellenzahlenbereiche, die Differenz zwischen gemessenem und gerechnetem Spektrum, die vertikale Auflösung und Start- sowie Ergebnisprofil der einzelnen Gase dargestellt. Die Residuen sind in manchen Microwindows nicht durch das Rauschen dominiert, sondern es sind andere Strukturen zu erkennen. Die Parameter aus der HITRAN Datenbank sind nicht völlig selbstkonsistent, was bedeutet, dass im Vergleich mit Messungen Inkonsistenzen zwischen den Linienstärken, den Linienpositionen und den Druckverbreiterungskoeffizienten vorkommen können. Strukturen in den Fehlerprofilen werden von der Beitragsfunktion des Retrievals bestimmt.

4.2.1 Kohlenmonoxid (CO)

Kohlenmonoxid wird in vier verschiedenen Wellenzahlenbereichen, sogenannten Microwindows ausgewertet, diese sind der Tabelle 4.1 aufgelistet. Die Abb. 4.2 stellt beispielhaft die Auswertung für das am 20.02.2002 gemessene Spektrum in Kiruna mit der Identifikation der ausgeprägtesten Signaturen dar. Durch die Auswahl dieser Microwindows, in denen CO verschieden starke Absorptionslinien zeigt, kann die Höhengsensitivität im Vergleich zur bisherigen angewandten Auswahl deutlich erhöht werden. Man kann sehen, dass die terrestrische CO-Linie bei 2158.3 cm^{-1} stark und gesättigt ist. Zusätzlich werden die terrestrischen CO-Absorptionslinien von Linien mit der solaren CO-Absorption überlagert, besonders im 4. Microwindow. Daher erfordert die Auswertung des terrestrischen CO eine detaillierte Modellierung des solaren Hintergrundspektrums. Aus diesem Grund verwendet das Strahlungsübertragungsprogramm KOPRA ein empirisches Modell solarer Signaturen, das in internationaler Zusammenarbeit unter der Führung des IMK entwickelt wurde (Hase et al., 2006). Bei der CO-Linie um 2140.85 cm^{-1} kommt es zu Inkonsistenzen in der Linienposition bei HITRAN

4.2 Die Auswertung für jedes Spurengas

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der ausgewählten Microwindows für bestimmte Spurengase. Der Buchstabe in Klammern kennzeichnet in welcher Art das Störgas behandelt wird, dabei steht (S) für skaliert, (P) für Profilfit und (-), wenn das Gas nur entsprechend der a priori Schätzung in der Vorwärtsrechnung mitgefittet wird.

| Spurengas | Microwindows in [cm ⁻¹] | Störgase | Skala | Freiheits- grade |
|-------------------------------|---|--|-------|---------------------|
| CO | 2057.50-2058.20 2069.40-2069.90 2140.40-2141.40 2153.20-2160.00 | H ₂ O(P), CO ₂ (S), N ₂ O(S), O ₃ (S), OCS(S), solare Linien | log | 3 |
| C ₂ H ₆ | 2976.66-2976.95 2983.20-2983.55 | H ₂ O(-), O ₃ (S), CH ₄ (-) | log | 2 |
| N ₂ O | | | | |
| MCT-Bereich | 1161.33-1161.66 1182.40-1182.83 1183.25-1183.80 1193.90-1194.30 | H ₂ O(S), O ₃ (S), CH ₄ (S), HNO ₃ (S), CCl ₂ F ₂ (-) | lin. | 3.6 |
| InSb-Bereich | 2481.30-2482.60 2526.40-2528.20 2537.85-2538.80 2540.10-2540.70 | H ₂ O(S), CO ₂ (S), O ₃ (-), CH ₄ (S) | lin. | 3.6 |
| CH ₄ | | | | |
| MCT-Bereich | 1202.50-1204.50 1207.60-1208.10 1221.56-1223.26 | H ₂ O(P), CO ₂ (-), O ₃ (P), N ₂ O(P), HNO ₃ (S) | log | 2.5 |
| InSb-Bereich | 2613.70-2615.40 2650.60-2651.30 2835.50-2835.80 2903.60-2904.00 2921.00-2921.60 | H ₂ O(S), CO ₂ (S), N ₂ O(-), O ₃ (-), OCS(-), HCl(S), NO ₂ (S) | log | 3 |
| O ₃ | 782.56-782.86 788.85-789.36 993.30-993.80 1000.00-1005.00 | H ₂ O(S), CO ₂ (S), C ₂ H ₄ (S) | lin. | 5 |
| H-FCKW-22 | 828.80-829.35 | H ₂ O(-), CO ₂ (-), O ₃ (S), ClO(-), C ₂ H ₆ (S) | lin. | 1 |

4 Auswertung von Spektren

und man sieht im Residuum einen Shift. Für CO erfolgt die Profilinversion auf einer logarithmischen Skala.

Abb. 4.3 zeigt ein für eine typische CO Auswertung in Kiruna berechnetes Profil mit Fehlerbalken, die den Einfluss des Rauschens auf das regularisierte Profil kennzeichnen, und das dazugehörige Startprofil.

In Abb. 4.4 sind die Averaging Kernels für eine typische CO Auswertung in Kiruna dargestellt. Die Averaging Kernels zeigen eine direkte Verbindung zwischen der theoretischen Höhenempfindlichkeit der Messung in Abwesenheit von Fehlern in den Messungen und Modellparametern. Sie sind eine Funktion des Retrievalintervalls, der spektralen Auflösung der Messung, des angenommenen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der Messung, der Wahl der Retrievalparameter sowie dem a priori Profil und seiner Kovarianzmatrix.

Aus der Spur der Averaging Kernel Matrix erhält man die Anzahl der Freiheitsgrade. Das ist eine Angabe über die Anzahl der unabhängigen Informationen, die in der Messung enthalten sind. Für eine typische CO-Auswertung liegt die Anzahl der Freiheitsgrade zwischen 2.5 und 3.5.

Als Fehler im vmr-Profil von CO sind Stehwellen und die Neigung des Kontinuums dominant (Abb. 4.5). In den Teilsäulen beträgt der Fehler in der Troposphäre (<10 km) in Kiruna 2.0% und in Izaña 1.4%. Der typische Teilsäulenfehler in der Stratosphäre (> 10 km) beträgt für Kiruna 14.4% und für Izaña 19.4% (Tabelle 4.2).

4.2.2 Ethan (C₂H₆)

Ethan wird in zwei Microwindows simultan ausgewertet (Abb. 4.6). Bei der Spektroskopie werden aktualisierte Linienparameter der ^pQ₃-Bande nach (Pine und Rinsland, 1999) verwendet; auch bei Verwendung dieser verbesserten spektroskopischen Daten verbleiben im Residuum Differenzen an den Absorptionslinien von C₂H₆ bei 2976.78 cm⁻¹ und 2983.375 cm⁻¹. Die Inversion erfolgt auf logarithmischer Skala und die Neigung des Kontinuums wird berücksichtigt. Ein typisches Profil ist in Abb. 4.7 dargestellt. Das Profil in der Troposphäre erreicht in etwa 5 km Höhe das Maximum und nimmt oberhalb wieder ab. Die unnatürliche Abnahme der Volumenmischungsverhältnisse unterhalb von 5 km wird auch an anderen Stationen beobachtet. Vermutlich wird diese Abnahme durch unvollkommene spektroskopische Daten für C₂H₆ bewirkt. Als Angabe für die erreichbare Höhenauflösung des C₂H₆-Retrievals sind die Averaging Kernels für einige ausgesuchte Höhen in Abb. 4.8 gezeichnet. Die Anzahl der Freiheitsgrade für C₂H₆ liegt ungefähr bei 2, was einer Höhenauflösung von etwa zwei unterschiedlichen Höhenstufen entspricht. Die hauptsächlichen Fehlerquellen für C₂H₆ sind Stehwellen sowie die Neigung im Kontinuum und das Rauschen (Abb. 4.9). Bei der Fehlerabschätzung wurde der große Fehler aufgrund unzureichender spektroskopischer Daten für C₂H₆ nicht berücksichtigt. Der typische Fehler für die Teilsäule unterhalb von 10 km beträgt für Kiruna 3.0x10¹⁷ Molek./cm² und für Izaña 3.5x10¹⁷ Molek./cm². Für die Teilsäule oberhalb von 10 km liegt der Fehler für Kiruna bei

4.2 Die Auswertung für jedes Spurengas

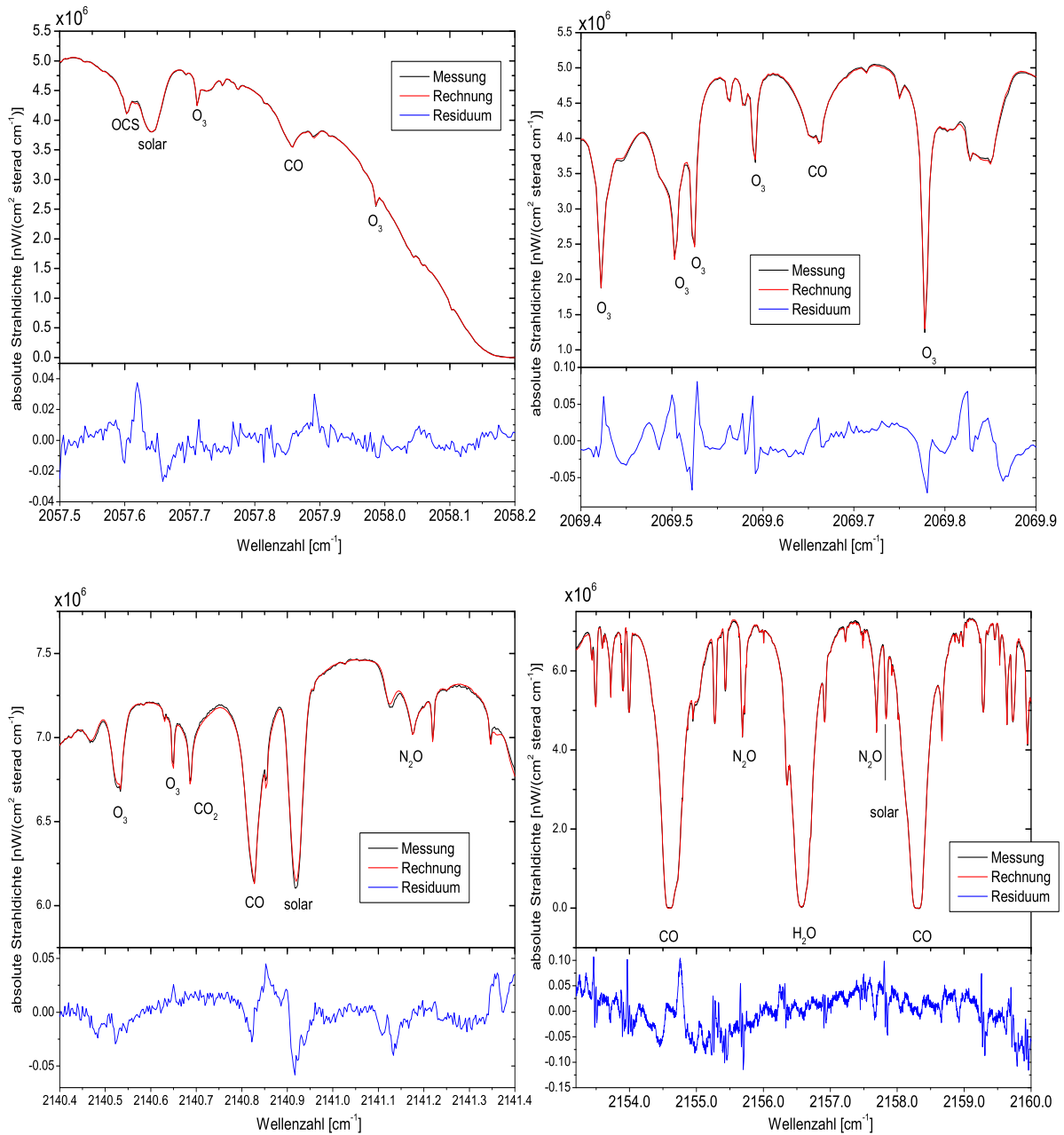


Abb. 4.2: Die ausgewählten Microwindows für CO. Das gemessene Spektrum ist durch die schwarze Kurve dargestellt, das angepasste synthetische Spektrum durch die rote Kurve und die Differenz daraus, das Residuum, durch die blaue Kurve.

1.4×10^{17} Molek./ cm^2 und für Izaña bei 1.1×10^{17} Molek./ cm^2 . Bei typischen Säulengehalten von 2.3×10^{16} Molek./ cm^2 (9.88×10^{15} Molek./ cm^2) unterhalb von 10 km in Kiruna (Izaña) entspricht das etwa 2.7% (5.6%). Oberhalb von 10 km entspricht das einem

4 Auswertung von Spektren

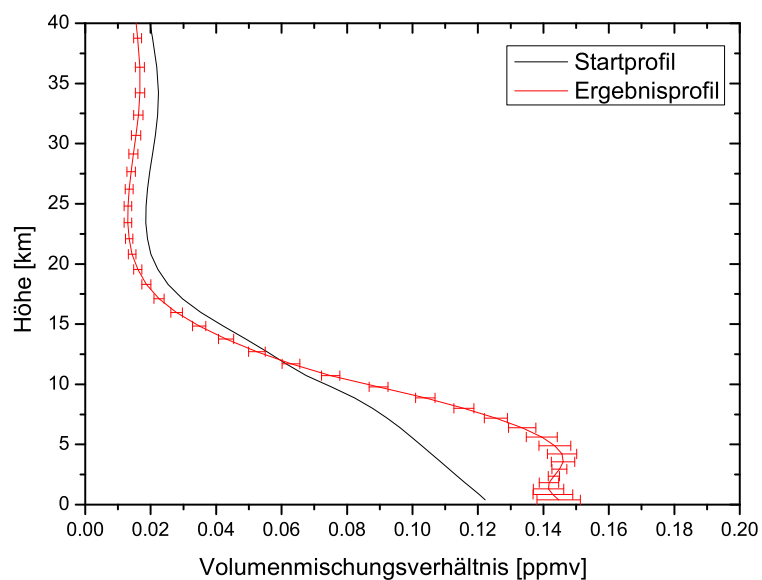


Abb. 4.3: CO Profil am Beispiel einer Messung vom 06.05.2004 in Kiruna. Dargestellt ist das Startprofil (schwarz) und das Ergebnisprofil (rot) mit dem Fehlerbalken, der den Einfluss des Rauschens auf das regularisierte Profil kennzeichnet.

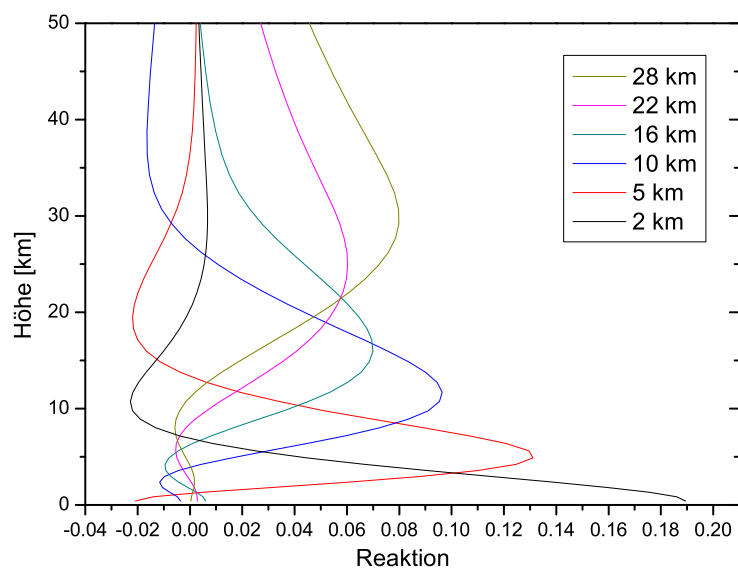


Abb. 4.4: Die Höhenauflösung für CO. Dargestellt sind einige Spalten der auf Volumenmischungsverhältnisse bezogenen Averaging Kernel Matrix

Fehler von 7.0% in Kiruna und 3.2% in Izaña.

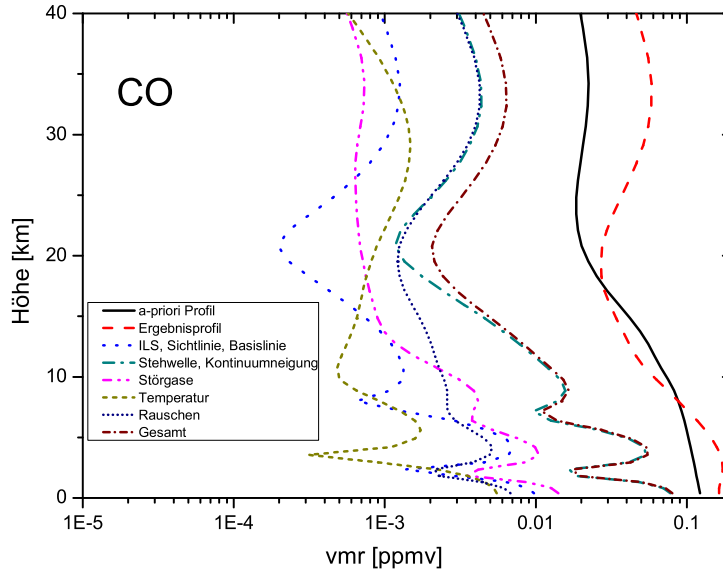


Abb. 4.5: CO: Typische Fehlerbeiträge für Kiruna, aufgeteilt in Gruppen verschiedener Fehlerquellen.

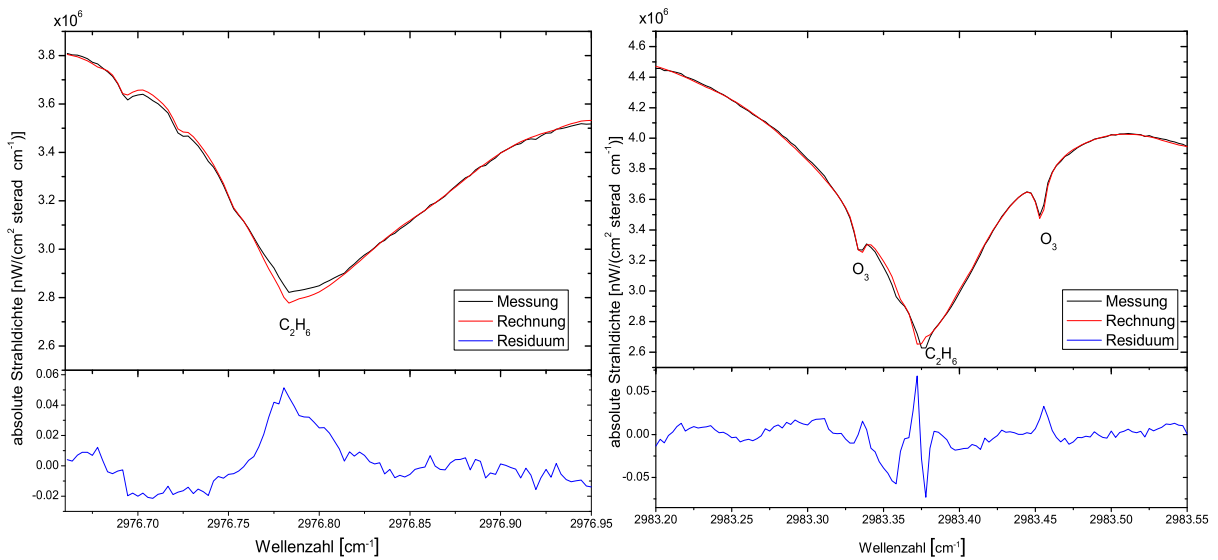


Abb. 4.6: Die ausgewählten Microwindows für C_2H_6 . Das gemessene Spektrum ist durch die schwarze Kurve dargestellt, das angepasste synthetische Spektrum durch die rote Kurve und die Differenz daraus, das Residuum, durch die blaue Kurve.

4 Auswertung von Spektren

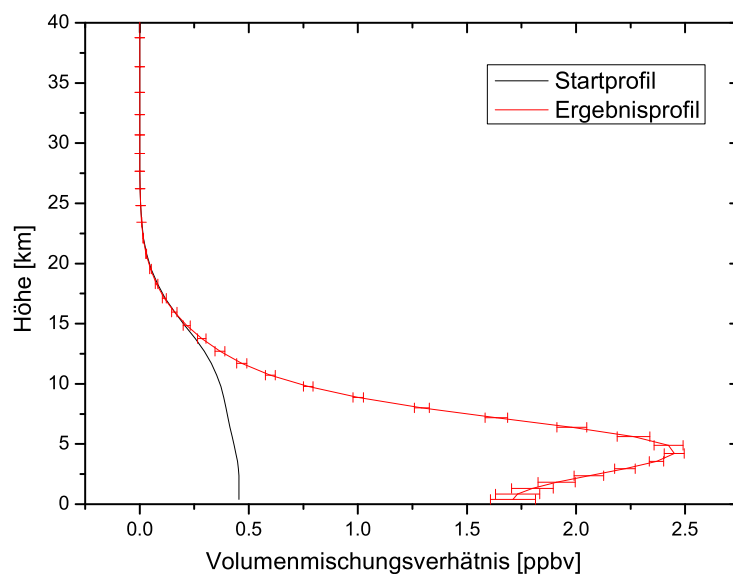


Abb. 4.7: C_2H_6 Profil am Beispiel einer Messung vom 20.02.2002 in Kiruna. Dargestellt ist das Startprofil (schwarz) und das Ergebnisprofil (rot) mit dem Fehlerbalken, der den Einfluss des Rauschens auf das regularisierte Profil kennzeichnet.

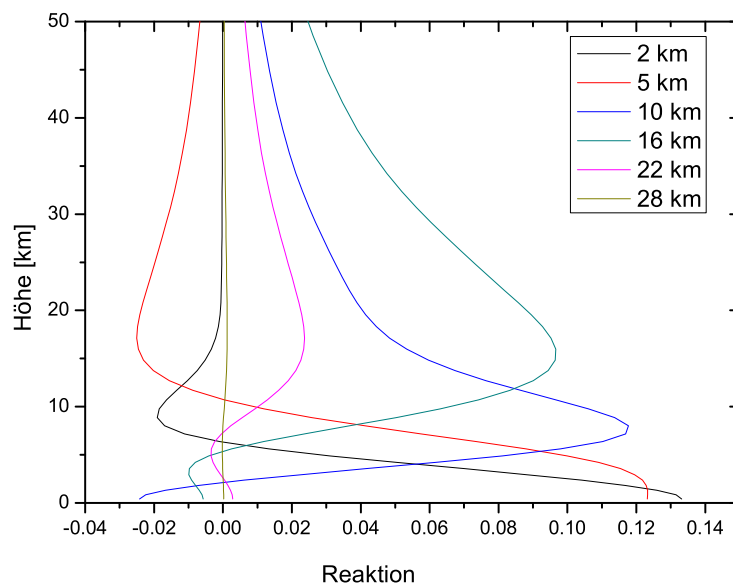


Abb. 4.8: Die Höhenauflösung für C_2H_6 . Dargestellt sind einige Spalten der auf Volumenmischungsverhältnisse bezogenen Averaging Kernel Matrix

4.2 Die Auswertung für jedes Spurengas

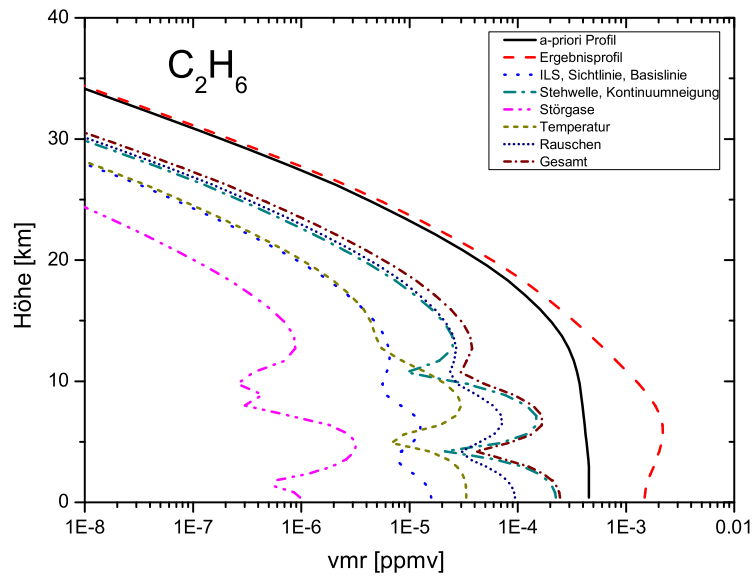


Abb. 4.9: C_2H_6 : Typische Fehlerbeiträge für Kiruna, aufgeteilt in Gruppen verschiedener Fehlerquellen.

4.2.3 Distickstoffmonoxid (N_2O)

Die FTIR-Spektren werden mit zwei unterschiedlichen Detektoren, dem MCT- und dem InSb-Detektor, die unterschiedliche Wellenzahlenbereiche messen können, aufgezeichnet. Das N_2O -Profil wird parallel aus beiden Detektorkanälen mit je vier Auswertefenstern bestimmt. Diese sind in Abb. 4.10 und 4.11 dargestellt. Es verbleiben im Residuum besonders in den Microwindows im InSb-Bereich Strukturen, die durch eine unvollkommene Erfassung der druckbedingte Verschiebung der Linienpositionen verursacht werden. N_2O wird auf linearer Skala gerechnet. Am Beispiel einer Messung vom 20.02.2002 in Kiruna ist das Vertikalprofil der Mischungsverhältnisse im InSb-Bereich in Abb. 4.12 und die Averaging Kernels in Abb. 4.13 dargestellt. Die Anzahl der Freiheitsgrade beträgt in beiden Bereichen jeweils ungefähr 3.6. Der Fehler in den Profilen wird dominiert durch den Fehler im Temperaturprofil, Stehwellen und Neigung des Kontinuums (Abb. 4.14 und 4.15). In den Teilsäulen beträgt der Fehler für den InSb-Bereich für die unteren 10 km in Kiruna 0.8 % und in Izaña 1.0%. Im MCT-Bereich beträgt dieser Fehler für Kiruna und Izaña jeweils 1.2 % bzw. 1.5% (Tabelle 4.2). Oberhalb von 10 km liegt der Fehler im MCT-Bereich in Kiruna bei 2.2% und in Izaña bei 1.7%. Im InSb-Bereich beträgt dieser abgeschätzte Fehler für Kiruna 4.2% und für Izaña 2.3%.

Durch einen Vergleich der beiden Kanäle besteht die Möglichkeit, die Konsistenz der Ergebnisse zu untersuchen. Die Korrelation der Gesamtsäulengehalte von N_2O in Kiruna von 1996 bis 2004 und Izaña von 1999 bis 2004 für den MCT- und den InSb-Bereich sind in Abb. 4.16 dargestellt. Der Korrelationskoeffizient R beträgt in Kiruna 0.924 und in Izaña 0.912. Die systematische Differenz der Gesamtsäulengehalte aus beiden Auswertebereichen beträgt 2.0% in Kiruna und 1.77% in Izaña, welche auf Unsicherheiten in der Spektroskopie hinweist. Die sehr gute Korrelation zeigt, dass der Gesamtsäulengehalt von N_2O in beiden Auswertebereichen sehr gut bestimmt werden kann. Außerdem kann somit die Konsistenz der Messungen und der Auswertung bestätigt werden. In der folgenden Betrachtung der Zeitreihe wird N_2O aus dem InSb-Bereich diskutiert.

4.2 Die Auswertung für jedes Spurengas

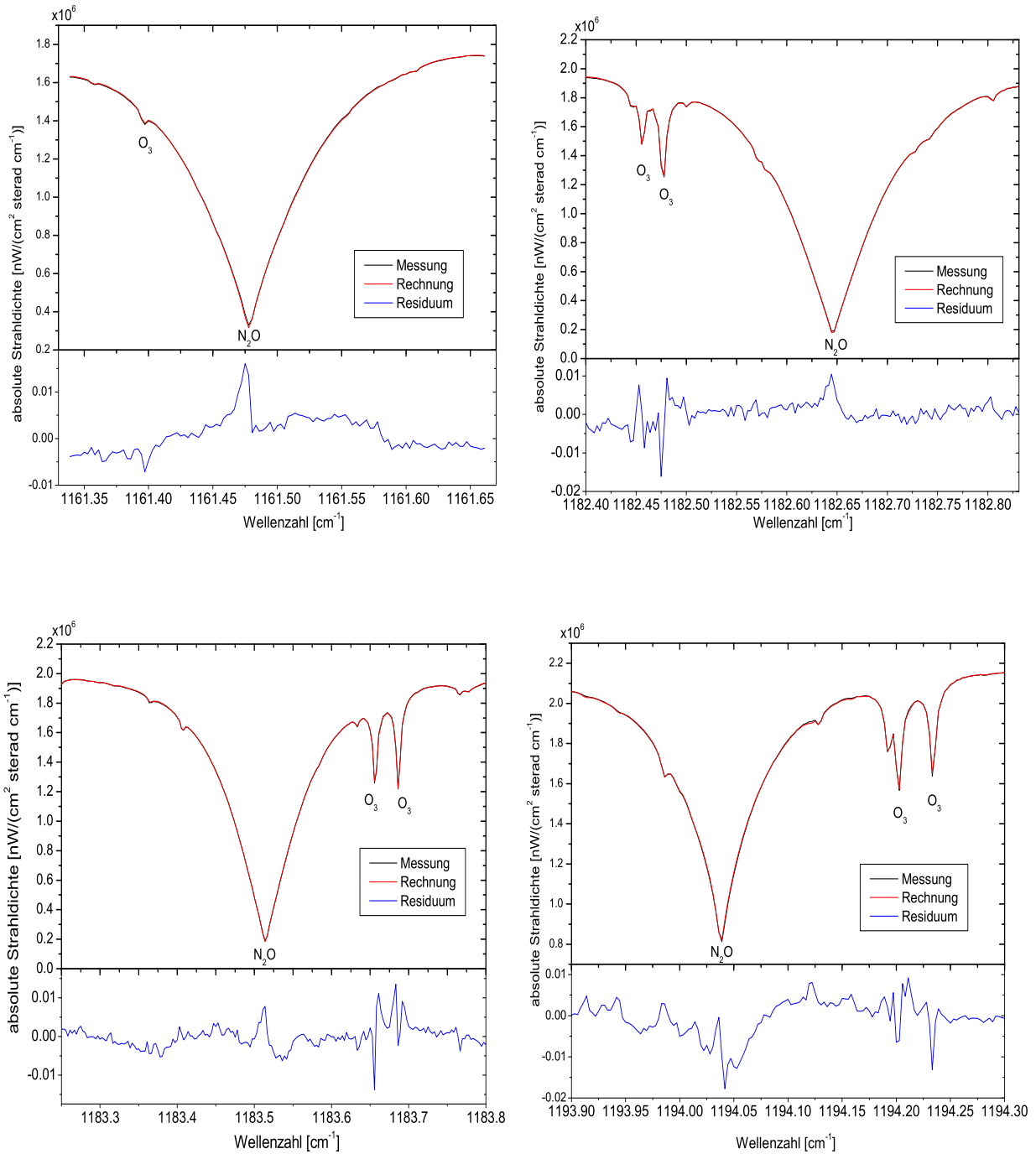


Abb. 4.10: Die ausgewählten Microwindows für N₂O im MCT-Bereich. Das gemessene Spektrum ist durch die schwarze Kurve dargestellt, das angepasste synthetische Spektrum durch die rote Kurve und die Differenz daraus, das Residuum, durch die blaue Kurve.

4 Auswertung von Spektren

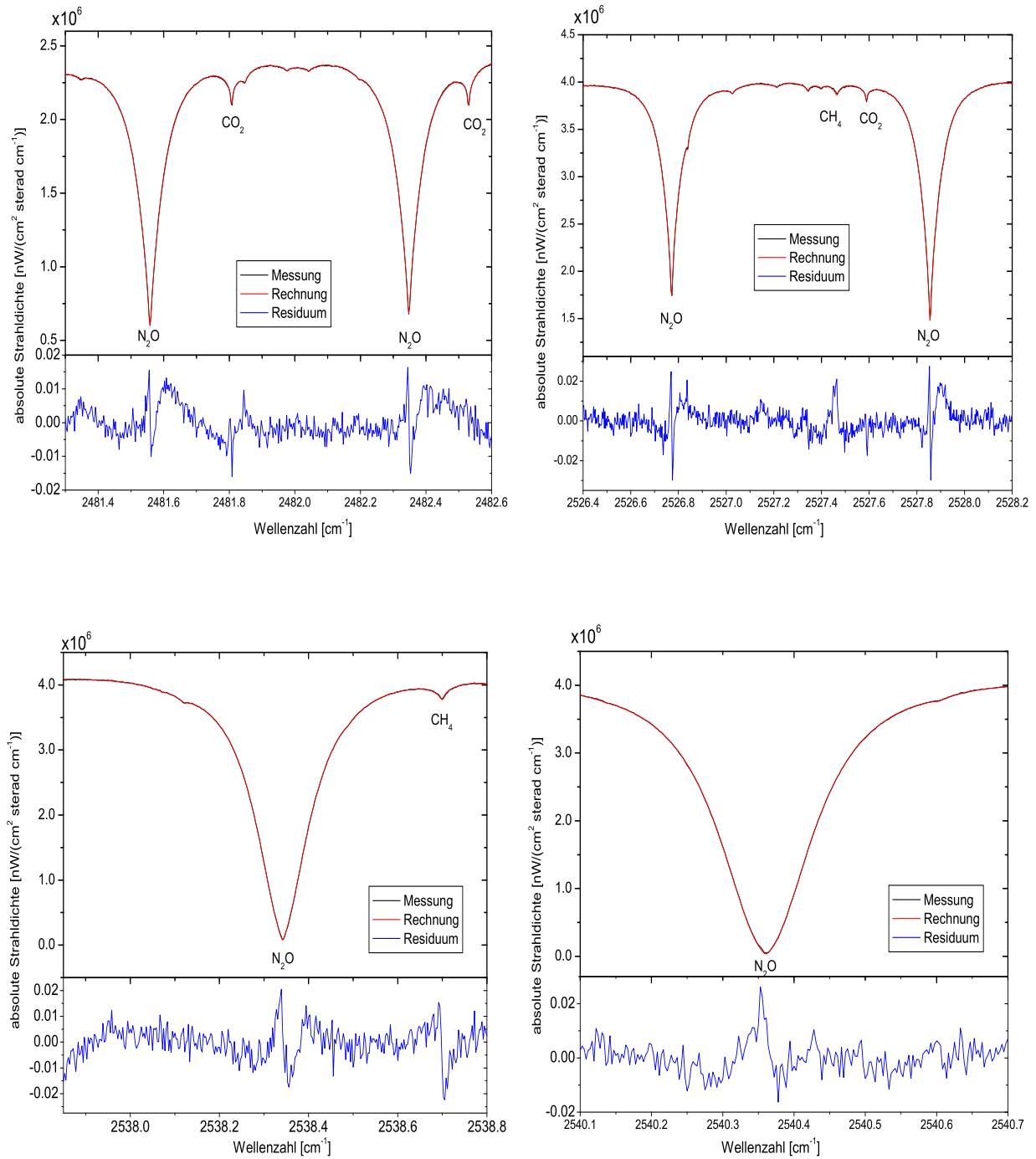


Abb. 4.11: Die ausgewählten Microwindows für N_2O im InSb-Bereich. Das gemessene Spektrum ist durch die schwarze Kurve dargestellt, das angepasste synthetische Spektrum durch die rote Kurve und die Differenz daraus, das Residuum, durch die blaue Kurve.

4.2 Die Auswertung für jedes Spurengas

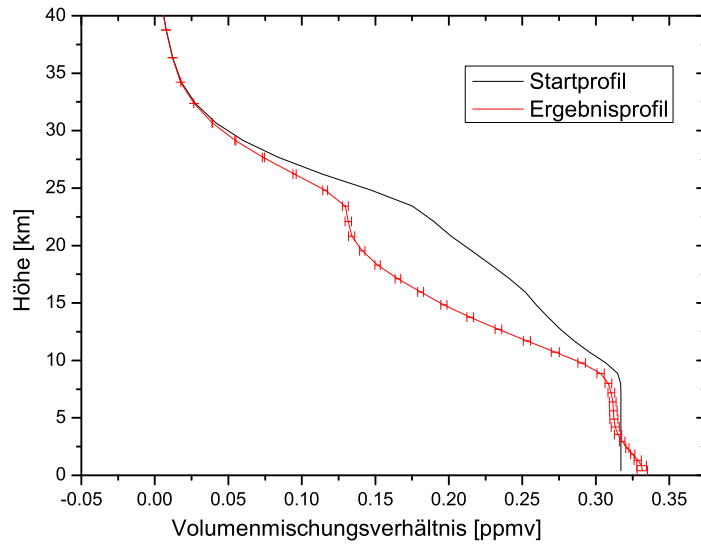


Abb. 4.12: N_2O -Profil im InSb-Bereich am Beispiel einer Messung vom 20.02.2002 in Kiruna. Dargestellt ist das Startprofil (schwarz) und das Ergebnisprofil (rot) mit dem Fehlerbalken, der den Einfluss des Rauschens auf das regularisierte Profil kennzeichnet.

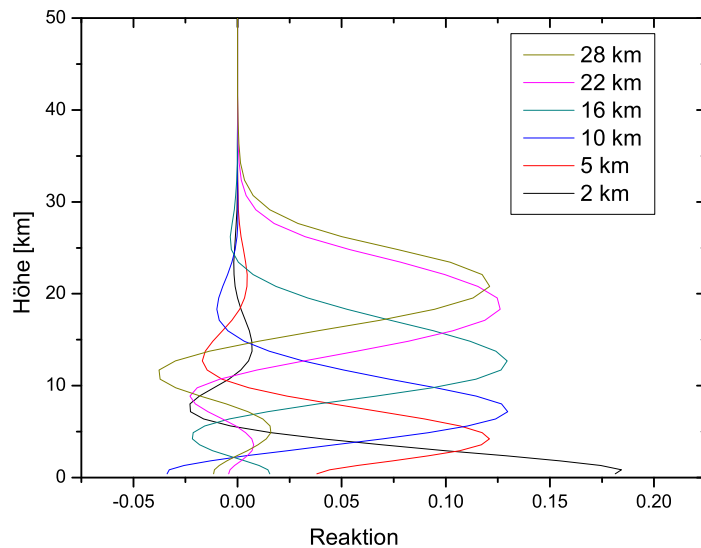


Abb. 4.13: Die Höhenauflösung für N_2O im InSb-Bereich. Dargestellt sind einige Spalten der auf Volumenmischungsverhältnisse bezogenen Averaging Kernel Matrix.

4 Auswertung von Spektren

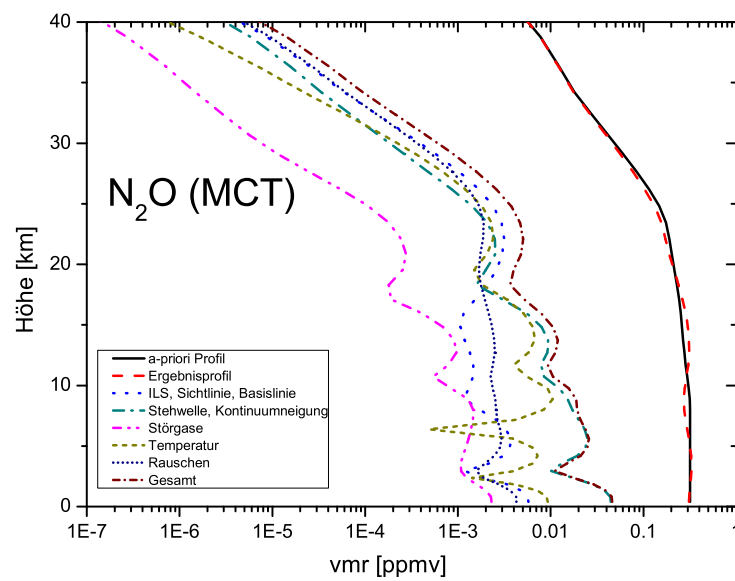


Abb. 4.14: N₂O-MCT-Bereich: Typische Fehlerbeiträge für Kiruna, aufgeteilt in Gruppen verschiedener Fehlerquellen.

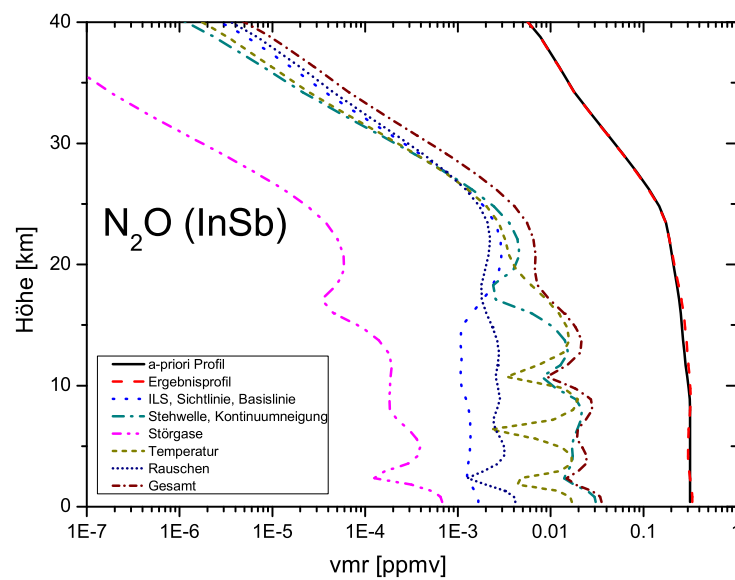


Abb. 4.15: N₂O-InSb-Bereich: Typische Fehlerbeiträge für Kiruna, aufgeteilt in Gruppen verschiedener Fehlerquellen.

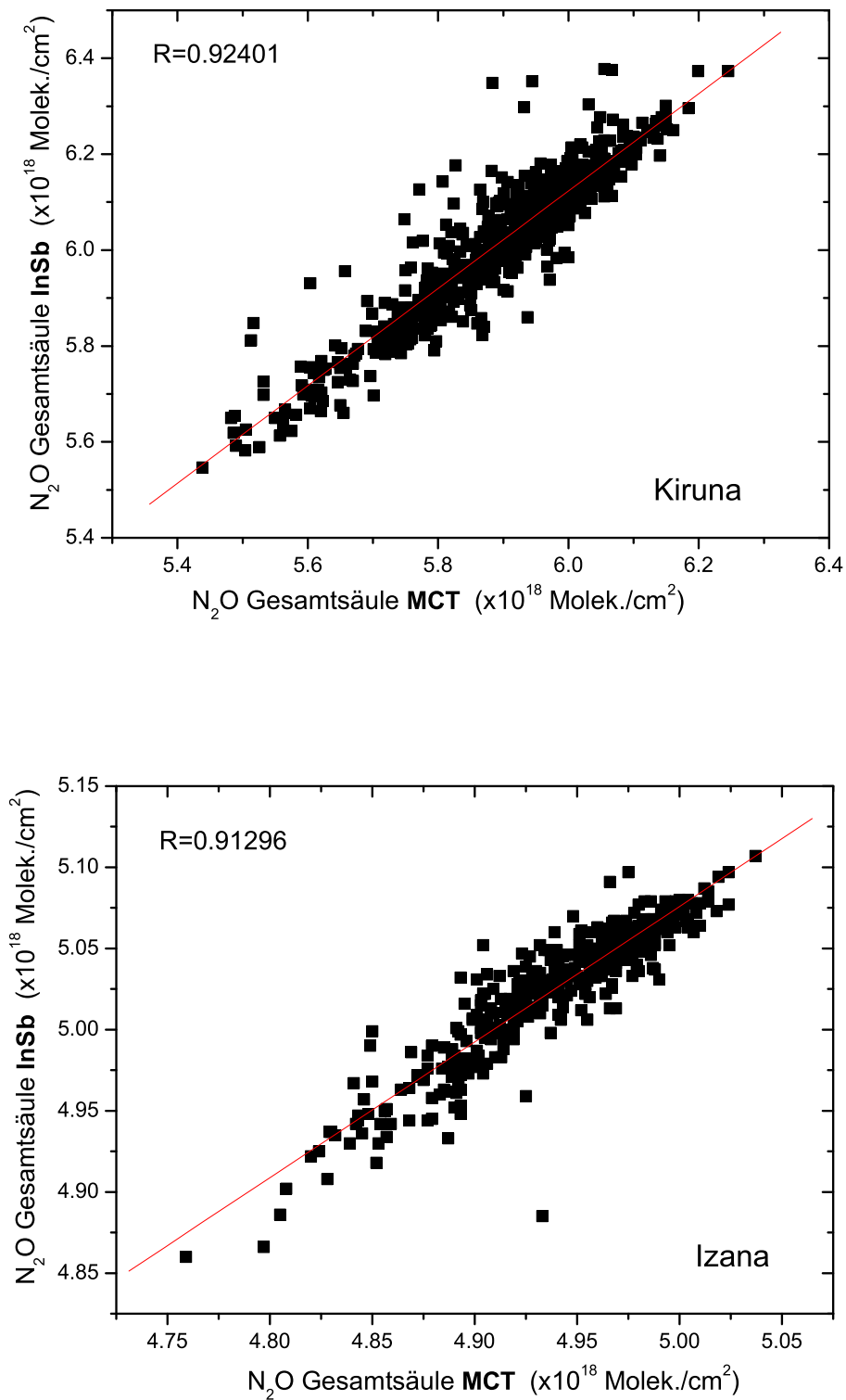


Abb. 4.16: Korrelation der Gesamtsäulengehalte von N₂O gemessen im MCT- und im InSb-Bereich in Kiruna (oben) und Izaña (unten).

4.2.4 Methan (CH₄)

Wie N₂O wird auch CH₄ parallel in zwei Detektorkanälen, dem MCT- und dem InSb-Detektor, ausgewertet. Hierbei werden CH₄ Profile aus 3 bzw. 5 Auswertefenstern bestimmt. Diese sind in Abb. 4.17 und 4.18 dargestellt.

In den gewählten Wellenzahlenbereichen sind verschieden starke Absorptionslinien vorhanden. Im 3. Microwindow des InSb-Bereiches bei 2835.6 cm⁻¹ sind erhöhte Residuen zu erkennen, die entstehen, wenn die in HITRAN angegebenen Druckverbreiterungskoeffizienten fehlerhaft sind. Bei der Auswertung von CH₄ wird die logarithmische Skala angewandt, um negative Volumenmischungsverhältnisse auszuschließen. Ein exemplarisches Vertikalprofil ist in Abb. 4.19 abgebildet. Abb. 4.20 zeigt die Averaging Kernels für einige Höhen. Die erreichte Anzahl der Freiheitsgrade liegt bei Methan in etwa bei 3 im InSb-Bereich und bei 2.5 im MCT-Bereich. Der Fehler im Profil wird vor allem durch den Temperaturfehler, Stehwellen und Neigung des Kontinuums beeinflusst (Abb. 4.21 und 4.22). Im InSb-Bereich beträgt in der Teilsäule <10 km der typische Fehler für Kiruna 1.0% und für Izaña 1.5%. Oberhalb von 10 km liegt der Fehler bei 2.1% für Kiruna und 1.7% für Izaña. Im MCT-Bereich liegt der Fehler in der Teilsäule unterhalb von 10 km in Kiruna bei 1.5% und in Izaña bei 1.3%. Die Teilsäule oberhalb von 10 km beinhaltet einen abgeschätzten Fehler von 5.1% in Kiruna und 6.0% in Izaña. Besonders in großen Höhen sind die Fehler im MCT-Bereich deutlich größer als im InSb-Bereich.

Die Korrelation der Gesamtsäulengehalte von CH₄ aus beiden Kanälen in Kiruna und Izaña ist in Abb. 4.23 abgebildet. Die Korrelation ist für beide Stationen gut mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.83 in Kiruna und 0.74 in Izaña. Der Offset in den Gesamtsäulengehalten beträgt in Kiruna 2.6% und in Izaña 3.1%. Im folgenden Kapitel wird aufgrund der kleineren Fehler die Zeitreihe von CH₄ aus dem InSb-Bereich diskutiert.

4.2 Die Auswertung für jedes Spurengas

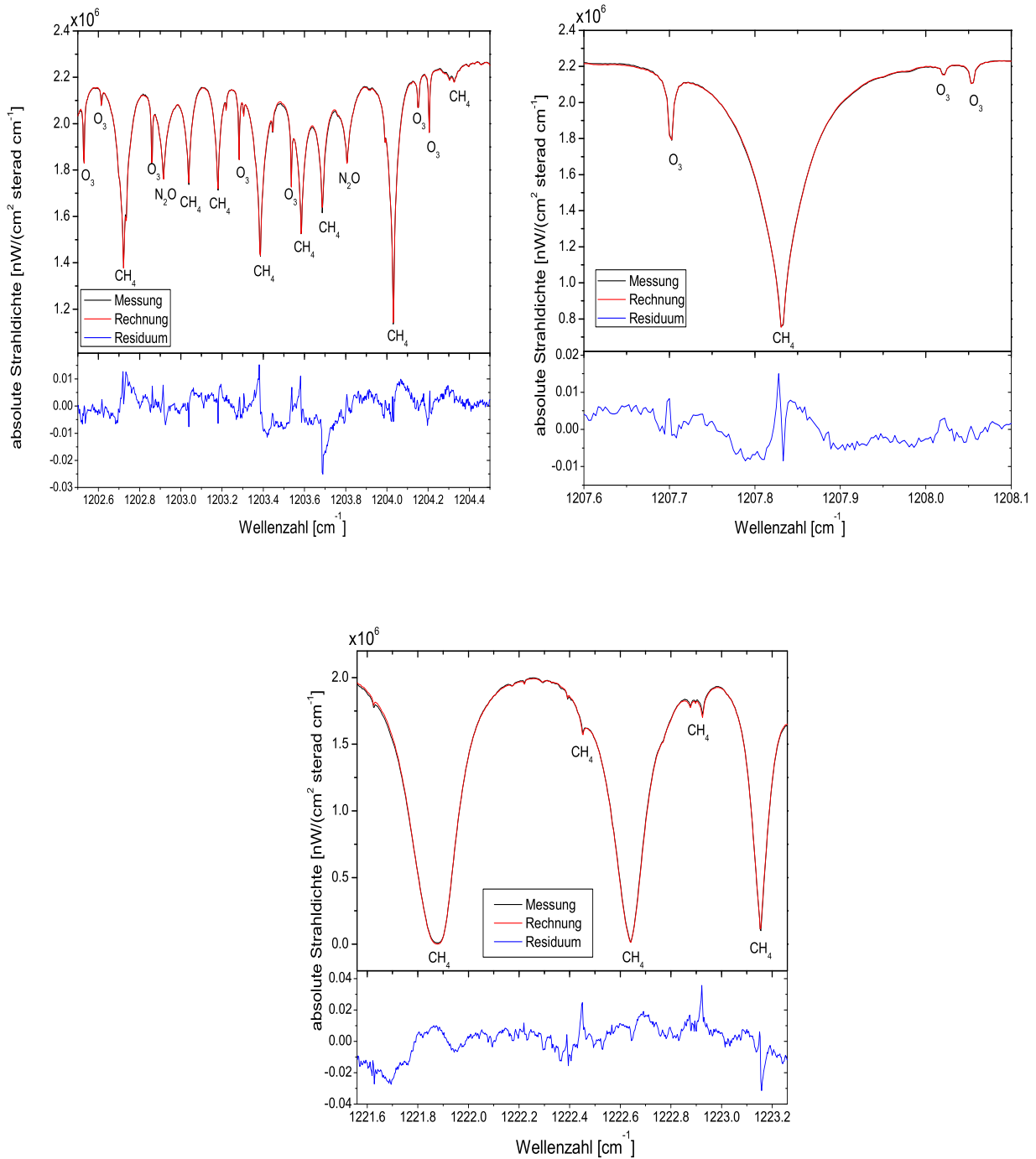


Abb. 4.17: Die ausgewählten Microwindows für CH_4 im MCT-Bereich. Das gemessene Spektrum ist durch die schwarze Kurve dargestellt, das angepasste synthetische Spektrum durch die rote Kurve und die Differenz daraus, das Residuum, durch die blaue Kurve.

4 Auswertung von Spektren

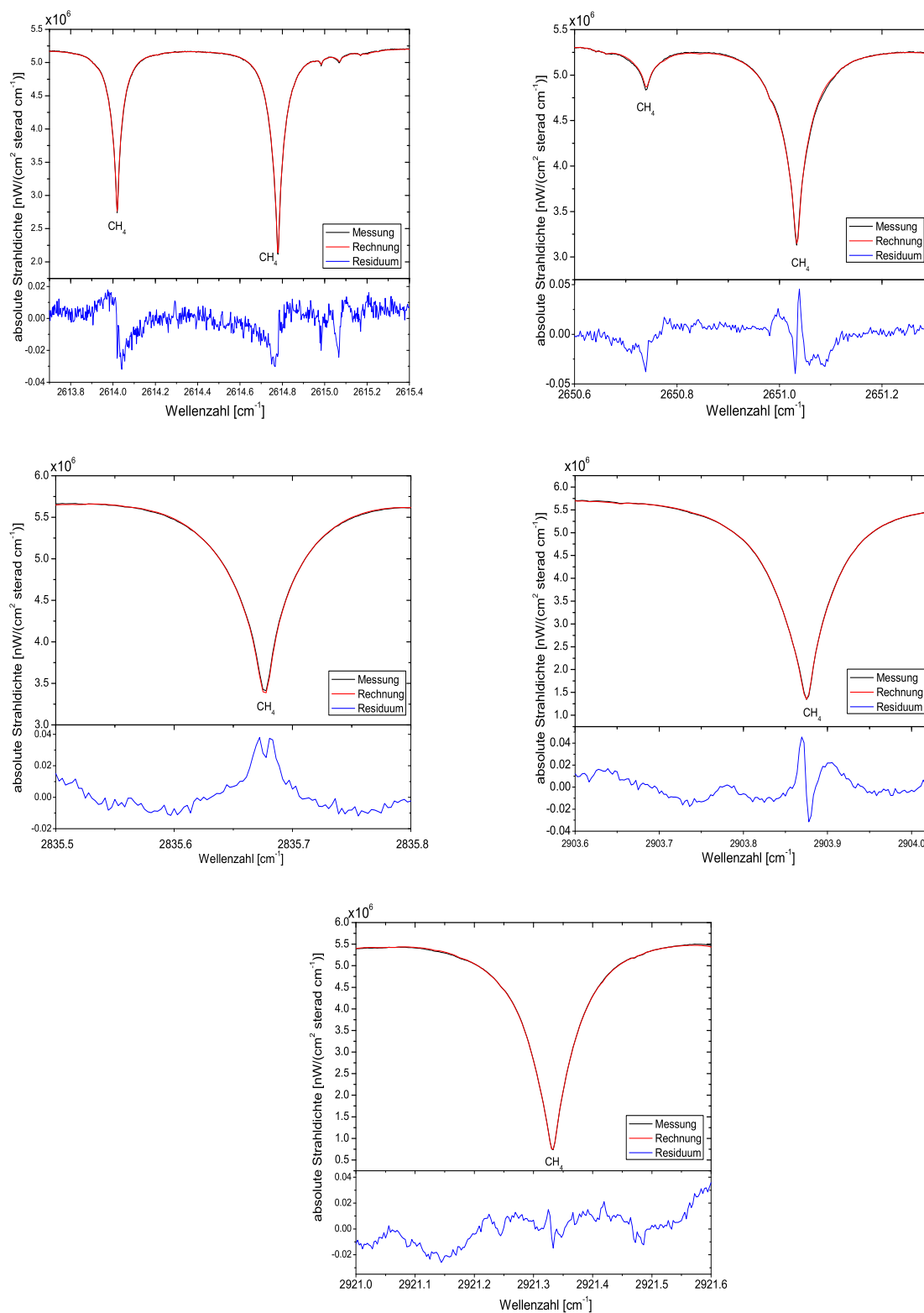


Abb. 4.18: Die ausgewählten Microwindows für CH₄ im InSb-Bereich. Das gemessene Spektrum ist durch die schwarze Kurve dargestellt, das angepasste synthetische Spektrum durch die rote Kurve und die Differenz daraus, das Residuum, durch die blaue Kurve.

4.2 Die Auswertung für jedes Spurengas

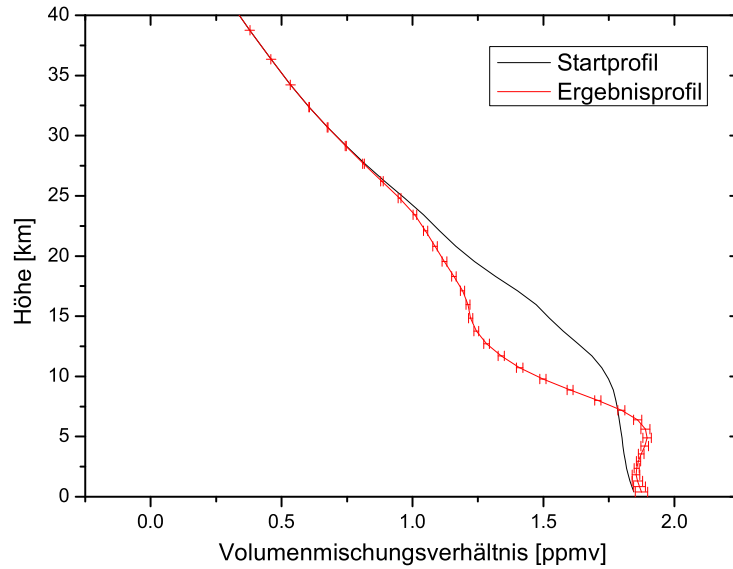


Abb. 4.19: CH₄ Profil am Beispiel einer Messung vom 20.02.2002 in Kiruna. Dargestellt ist das Startprofil (schwarz) und das Ergebnisprofil (rot) mit dem Fehlerbalken, der den Einfluss des Rauschens auf das regularisierte Profil kennzeichnet.

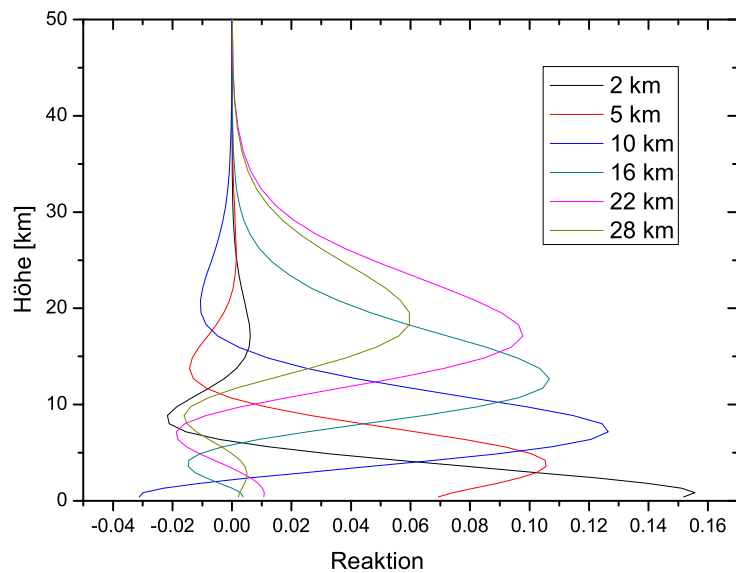


Abb. 4.20: Die Höhenauflösung für CH₄. Dargestellt sind einige Spalten der auf Volumenmischungsverhältnisse bezogenen Averaging Kernel Matrix.

4 Auswertung von Spektren

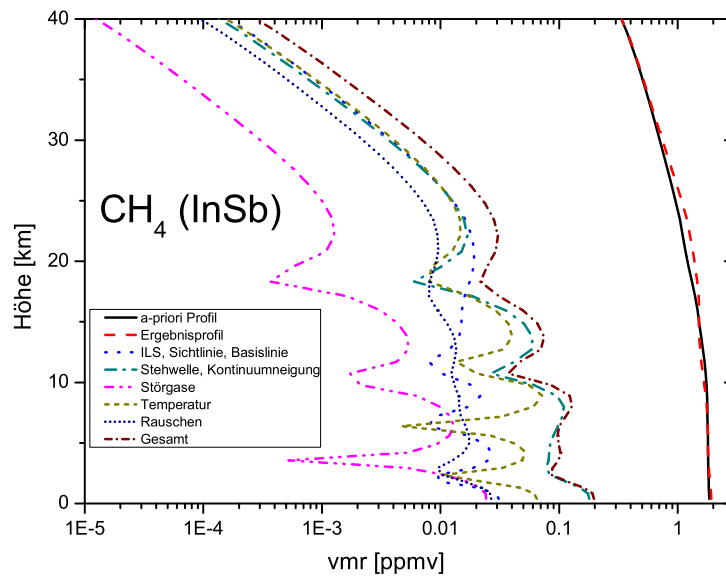


Abb. 4.21: CH₄-InSb-Bereich: Typische Fehlerbeiträge für Kiruna, aufgeteilt in Gruppen verschiedener Fehlerquellen.

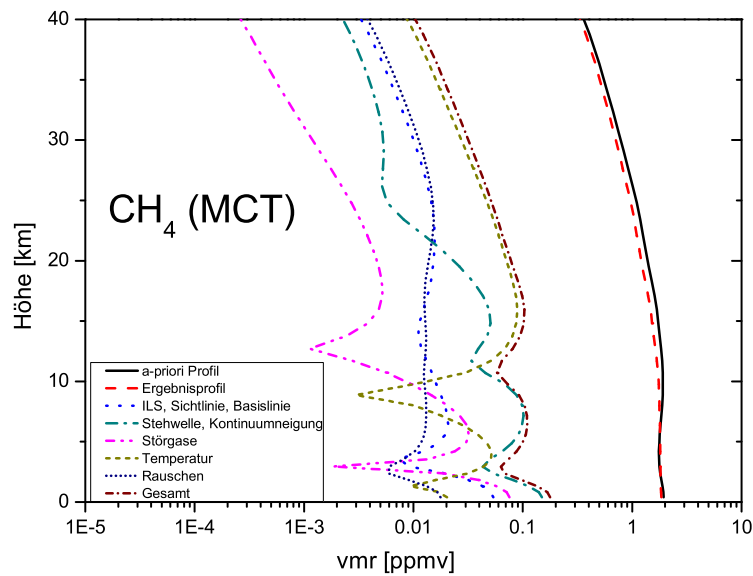


Abb. 4.22: CH₄-MCT-Bereich: Typische Fehlerbeiträge für Kiruna, aufgeteilt in Gruppen verschiedener Fehlerquellen.

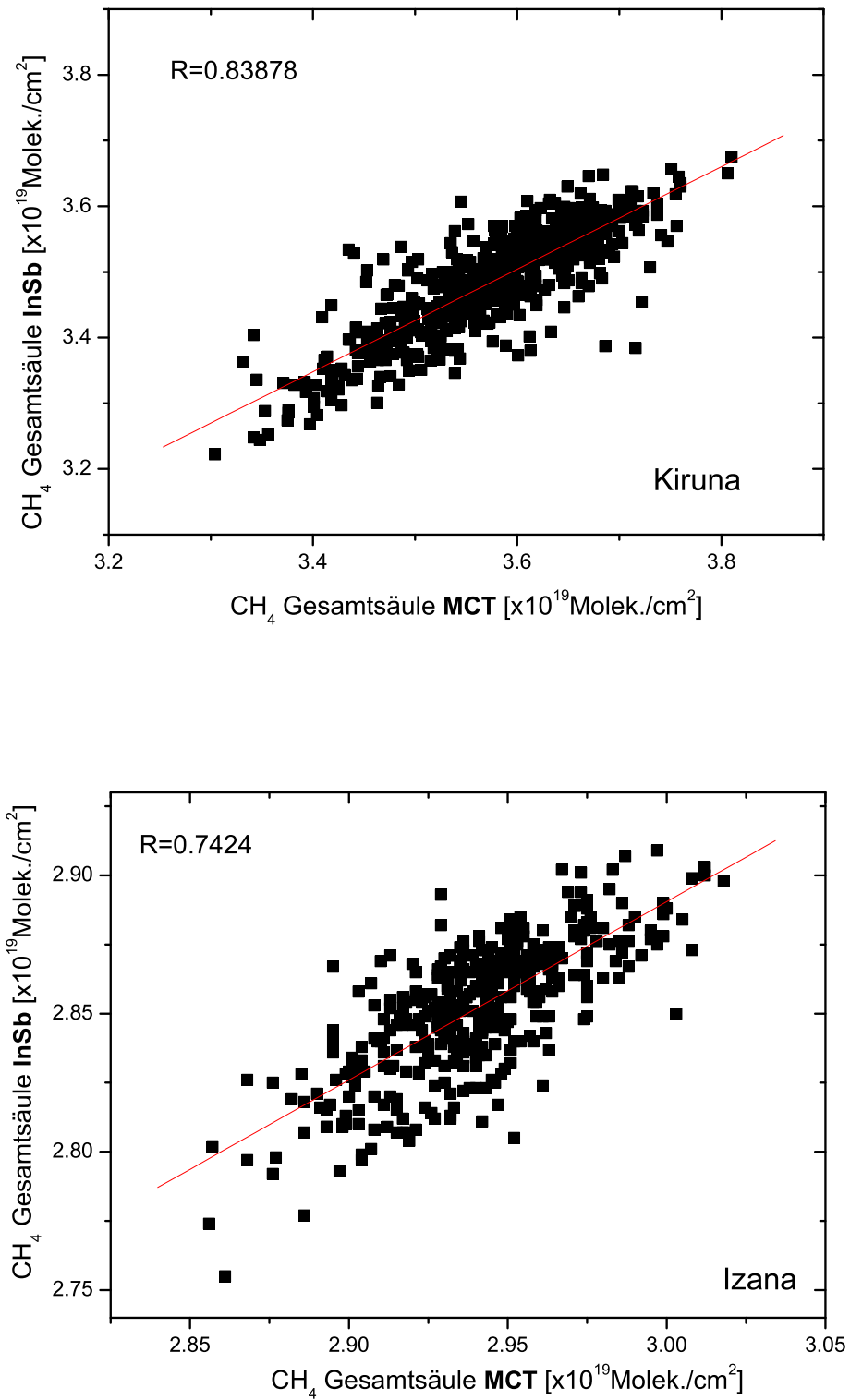


Abb. 4.23: Korrelation der Gesamtsäulengehalte von CH₄ gemessen im MCT- und im InSb-Bereich in Kiruna (oben) und Izaña (unten).

4.2.5 Ozon (O_3)

Ozon wird nach Isotopen getrennt in vier Microwindows gleichzeitig ausgewertet, da im Spektrum Signaturen verschiedener O_3 -Isotope vorhanden sind. Im Folgenden werden die Konzentrationen und Säulengehalte für Ozon aus der Auswertung von $^{16}O^{16}O^{16}O$ (99.3% vom Gesamt Ozon) betrachtet. Die Microwindows sind in Abb. 4.24 dargestellt. Das 4. breitbandige Microwindow enthält zahlreiche verschieden starke O_3 -Absorptionslinien, welche unterschiedlich temperaturabhängig sind. Somit erhöht sich der Höheninformationsgehalt auf Kosten des Temperaturfehlers (Barret et al., 2002) und die Anzahl der Freiheitsgrade steigt von 3.5 auf 5 an. Die Abb. 4.25 und 4.26 zeigen ein Beispielprofil und die Averaging Kernels. Das Minimum im Profil in etwa 25 km Höhe wird durch Ozonabbau in dieser Höhe verursacht. Aufgrund der Berechnung auf linearer Skala können negative Werte in den Averaging Kernels entstehen. Der Fehler im Profil wird in der Stratosphäre durch den Temperaturfehler dominiert, während in der Troposphäre der Fehler aus der Stehwelle und der Kontinuumsneigung am meisten zum Gesamtfehler beiträgt (Abb. 4.27). In den Teilsäulen liegt der Fehler für Kiruna bei 2.4% unterhalb von 10 km und 5.2% darüber. Für Izaña ist der typische Fehler in der Teilsäule < 10 km bei 3.6% und > 10 km bei 7.8% (siehe Tabelle 4.2).

4.2.6 Chlordifluormethan 22 ($CHClF_2$, H-FCKW-22)

H-FCKW-22 wird in einem Microwindow von 828.8 bis 829.35 cm^{-1} ausgewertet (siehe Abb. 4.28). In der Auswertung muss die Signatur von H-FCKW-22 gegenüber der in HITRAN angegebene Position um $+0.0035$ cm^{-1} verschoben werden. Für H-FCKW-22 kann nur ein Freiheitsgrad erreicht werden. Daher wird dieses Gas wie die Störgase nur skaliert. Der dominierende Fehler im Profil sind Stehwellen und die Neigung des Kontinuums (Abb. 4.29). Der typische Fehler für die Gesamtsäule beträgt in Kiruna 13.7% und in Izaña 22.1%.

4.2 Die Auswertung für jedes Spurengas

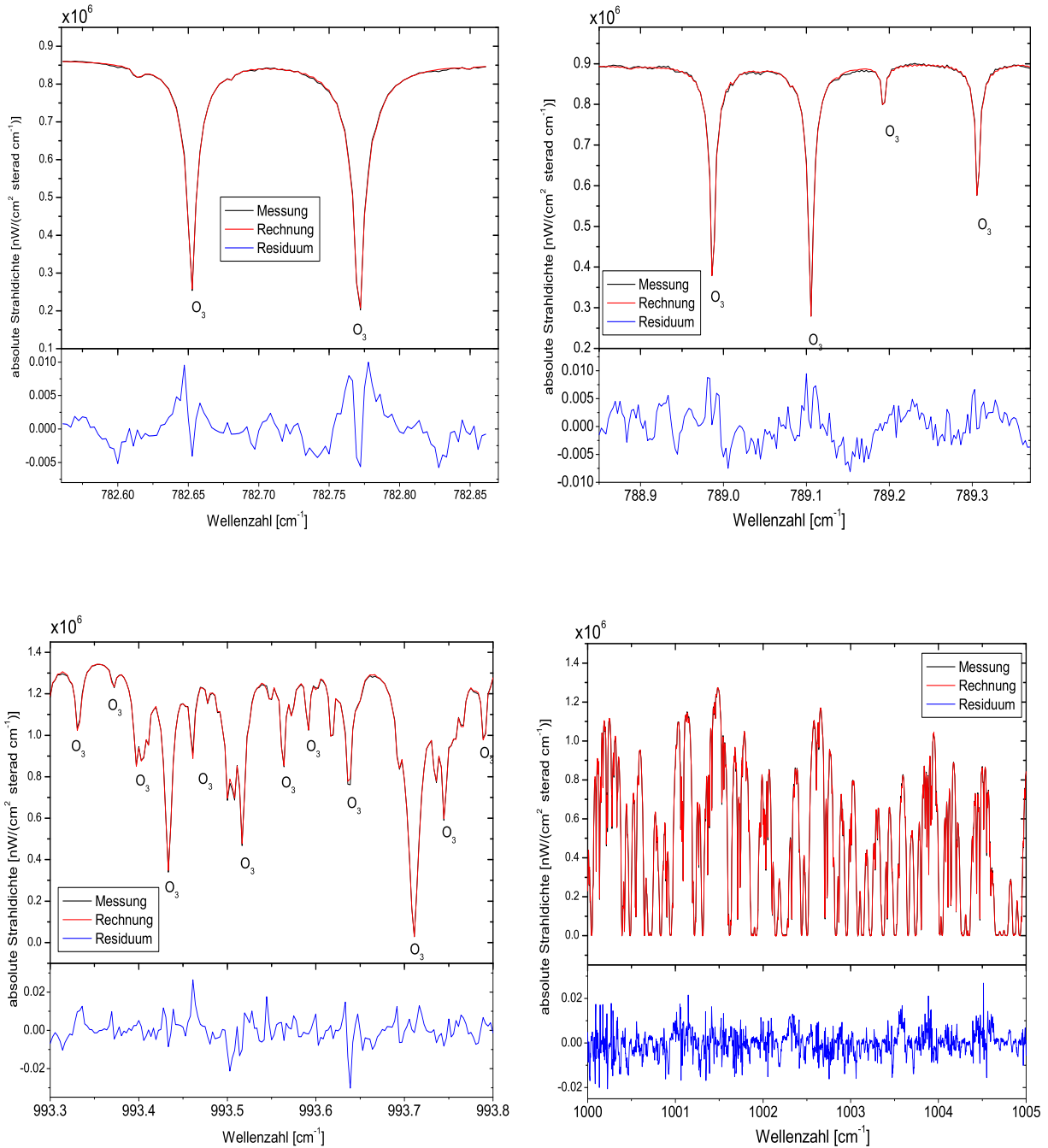


Abb. 4.24: Die ausgewählten Microwindows für O₃. Das gemessene Spektrum ist durch die schwarze Kurve dargestellt, das angepasste synthetische Spektrum durch die rote Kurve und die Differenz daraus, das Residuum, durch die blaue Kurve.

4 Auswertung von Spektren

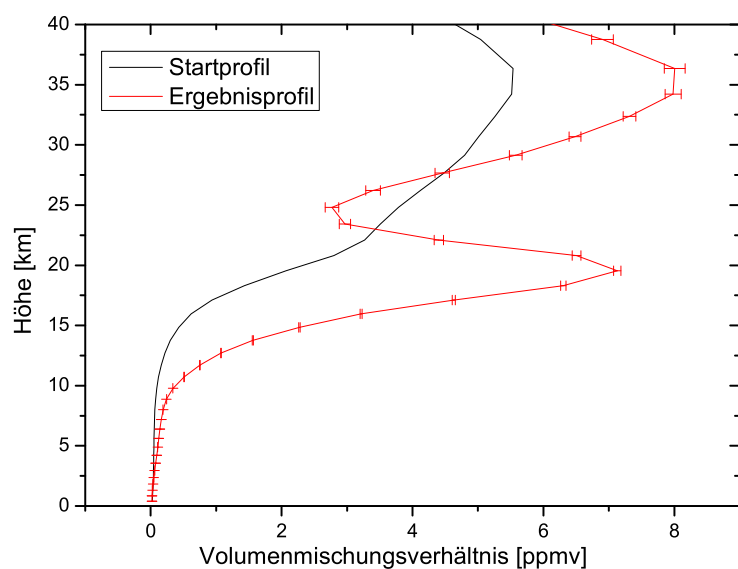


Abb. 4.25: O₃-Profil am Beispiel einer Messung vom 20.02.2002 in Kiruna. Dargestellt ist das Startprofil (schwarz) und das Ergebnisprofil (rot) mit dem Fehlerbalken, der den Einfluss des Rauschens auf das regularisierte Profil kennzeichnet.

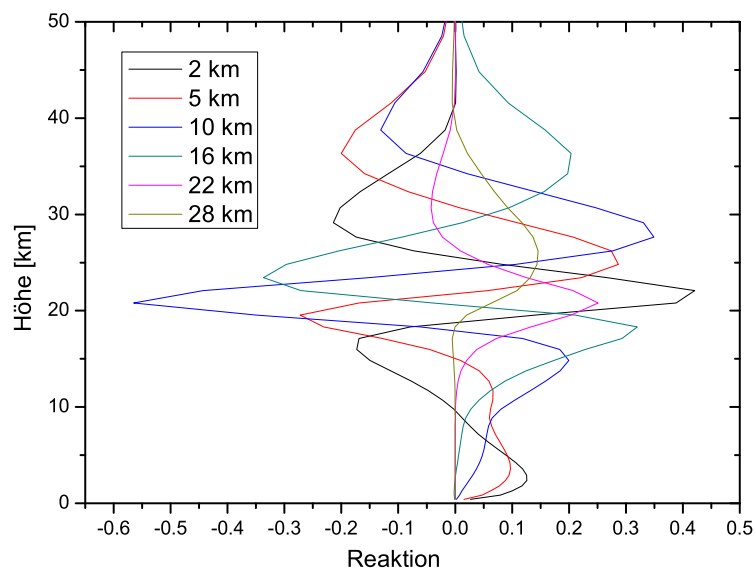


Abb. 4.26: Die Höhenauflösung für O₃. Dargestellt sind einige Spalten der auf Volumenmischungsverhältnisse bezogenen Averaging Kernel Matrix.

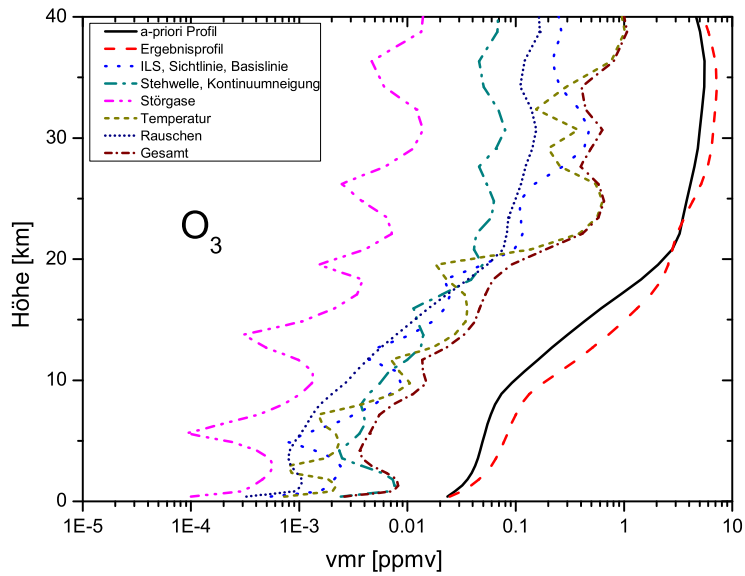


Abb. 4.27: O₃: Typische Fehlerbeiträge für Kiruna, aufgeteilt in Gruppen verschiedener Fehlerquellen.

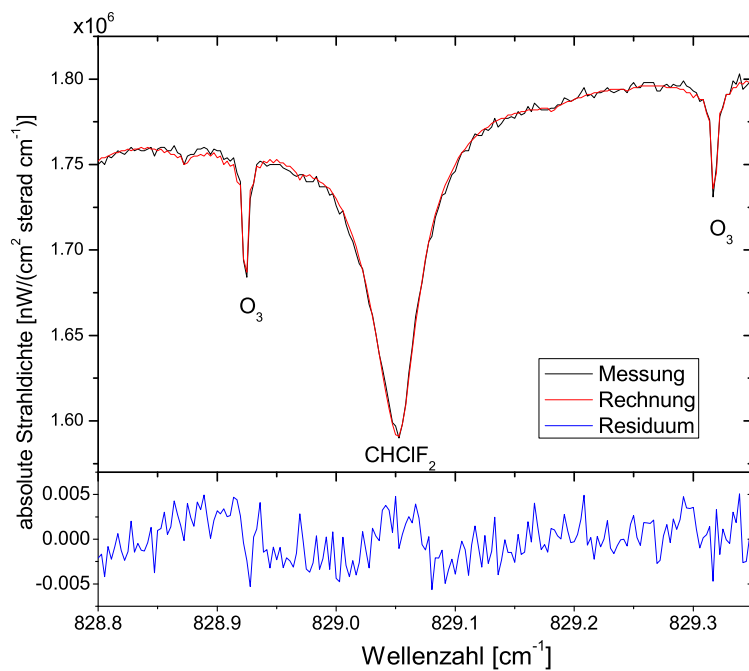


Abb. 4.28: Das ausgewählte Microwindow für H-FCKW-22. Das gemessene Spektrum ist durch die schwarze Kurve dargestellt, das angepasste synthetische Spektrum durch die rote Kurve und die Differenz daraus, das Residuum, durch die blaue Kurve.

4 Auswertung von Spektren

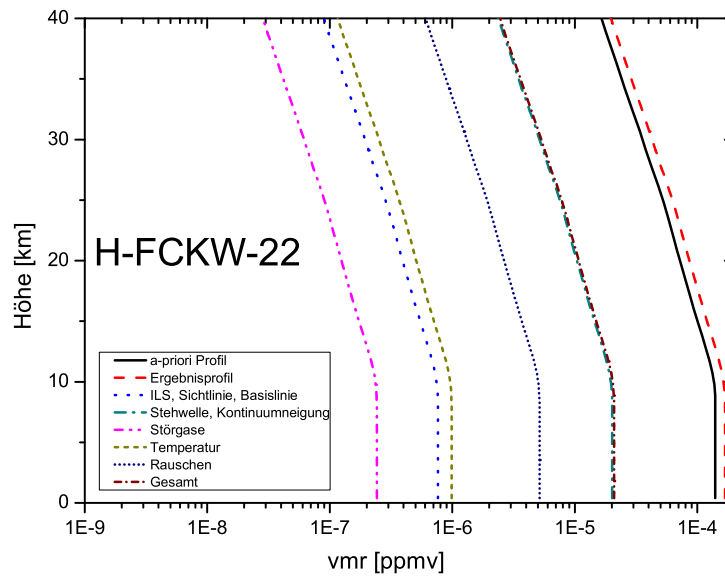


Abb. 4.29: H-FCKW-22: Typische Fehlerbeiträge für Kiruna, aufgeteilt in Gruppen verschiedener Fehlerquellen.

4.2 Die Auswertung für jedes Spurengas

Tabelle 4.2: Typische Fehler in den Teilsäulen für verschiedene Spurengase. Für H-FCKW-22 kann nur der Fehler für die Gesamtsäule angegeben werden, da die vertikale Auflösung keine weiteren Informationen zulässt. Für alle anderen Gase wird der Fehler für die Teilsäule unterhalb und oberhalb von 10 km angegeben. Da N₂O und CH₄ in unterschiedlichen Wellenzahlenbereichen ausgewertet werden, sind die jeweils zugehörigen Fehler angegeben.

| Spurengas | Bereich | Kiruna | | Izaña | |
|-------------------------------|-------------|---|---------------|---|---------------|
| | | typische Säule [Molek./cm ²] | Fehler [%] | typische Säule [Molek./cm ²] | Fehler [%] |
| CO | < 10 km | 2.03x10 ¹⁸ | 2.0 | 1.19x10 ¹⁸ | 1.4 |
| | > 10 km | 1.80x10 ¹⁷ | 14.4 | 1.49x10 ¹⁷ | 19.4 |
| C ₂ H ₆ | < 10 km | 2.31x10 ¹⁶ | 2.7 | 9.88x10 ¹⁵ | 5.6 |
| | > 10 km | 1.42x10 ¹⁵ | 7.0 | 1.23x10 ¹⁵ | 3.1 |
| N ₂ O | | | | | |
| MCT-Bereich | < 10 km | 4.79x10 ¹⁸ | 1.2 | 3.88x10 ¹⁸ | 1.5 |
| | > 10 km | 1.09x10 ¹⁸ | 2.1 | 1.05x10 ¹⁸ | 1.7 |
| InSb-Bereich | < 10 km | 4.91x10 ¹⁸ | 0.8 | 3.94x10 ¹⁸ | 1.0 |
| | > 10 km | 1.09x10 ¹⁸ | 4.2 | 1.08x10 ¹⁸ | 2.3 |
| CH ₄ | | | | | |
| MCT-Bereich | < 10 km | 2.88x10 ¹⁹ | 1.5 | 2.26x10 ¹⁹ | 1.3 |
| | > 10 km | 6.91x10 ¹⁸ | 5.1 | 6.71x10 ¹⁸ | 6.0 |
| InSb-Bereich | < 10 km | 2.84x10 ¹⁹ | 1.0 | 2.21x10 ¹⁹ | 1.5 |
| | > 10 km | 6.40x10 ¹⁸ | 2.1 | 6.31x10 ¹⁸ | 1.7 |
| O ₃ | < 10 km | 1.20x10 ¹⁸ | 2.4 | 8.18x10 ¹⁷ | 3.6 |
| | > 10 km | 8.21x10 ¹⁸ | 5.2 | 7.10x10 ¹⁸ | 7.8 |
| H-FCKW-22 | Gesamtsäule | 2.97x10 ¹⁵ | 13.7 | 2.75x10 ¹⁵ | 22.1 |

5 Ergebnisse

5.1 Zeitreihen troposphärischer Gase

In Kiruna und in Izaña werden seit 1996 (1999) kontinuierlich FTIR-Messungen im Rahmen des NDACC durchgeführt. Bislang wurden mit diesen Messungen hauptsächlich Konzentrationen stratosphärischer Spurengase bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit werden auch troposphärische aus den Messungen ausgewertet. Aus diesen Messungen werden Profile bzw. Säulengehalte u. a. von CO, O₃, N₂O, C₂H₆, CH₄ und H-FCKW-22 bestimmt. Die Untersuchung der Zeitreihen dieser Gase ist Gegenstand der folgenden Abschnitte.

5.1.1 Das EU-Projekt UFTIR

Messdaten für das Projekt UFTIR werden aus hoch auflösenden FTIR-Spektrometern an sechs europäischen Messstationen, welche die Breitengrade zwischen 28°N und 79°N abdecken (Tab.5.1), gewonnen. Diese UFTIR-Stationen gehören zu den europäischen FTIR-Stationen des NDACC. Seit vielen Jahren werden hiermit regelmäßig Messungen in solarer Absorption durchgeführt, aus welchen Gesamtsäulengehalte von vielen atmosphärischen Spurengasen gewonnen werden. Diese Daten sind Teil der Datenbank des NDACC (<http://www.ndacc.ncep.noaa.gov>). Im Rahmen des EU-Projekts UFTIR (De Mazière et al., 2005) wurden spektrale Daten an jeder Messstation reanalysiert, um Zeitreihen von Vertikalprofilen vieler troposphärischer Gase nach einer gemeinsamen Retrievalstrategie (siehe Kap.4.2) abzuleiten. Die Zielgase sind O₃, CO, C₂H₆, N₂O, CH₄ und H-FCKW-22. Als Inversionsalgorithmen wurden SFIT2 und PROFFIT (Hase et al., 2004) verwendet. Damit wurde erstmalig ein konsistenter Datensatz aus FTIR-Messungen an verschiedenen europäischen Stationen erstellt. Diese so entstandenen Zeitreihen von Gesamtsäulen, troposphärischen Teilsäulen und Vertikalprofilen werden im Folgenden diskutiert. Außerdem wurden im Rahmen des Projektes Modellrechnungen mit dem Oslo-CTM2 durchgeführt; ein Vergleich der Modellergebnisse mit der Zeitreihe von CO der FTIR-Stationen wird in Kap. 5.4 diskutiert. Über die Ergebnisse dieses Projektes sind einige gemeinsame Veröffentlichungen in Arbeit, wobei der Autor dieser Arbeit die Koordination für eine Veröffentlichung über CO übernommen hat.

Tabelle 5.1: Die Verteilung der UFTIR-Stationen, Koordinaten, Höhe über Grund und der an der jeweiligen Station verwendete Inversionsalgorithmus.

| Station | Koordinaten | Höhe[km] | Inversionsalgorithmus |
|-----------------------------------|-------------|----------|-----------------------|
| Ny-Ålesund, Spitzbergen, Norwegen | 79°N 12°E | 0.02 | SFIT2 |
| Kiruna, Schweden | 68°N 20°E | 0.42 | PROFFIT |
| Harestua, Norwegen | 60°N 11°E | 0.60 | SFIT2 |
| Zugspitze, Deutschland | 47°N 11°E | 2.96 | SFIT2 |
| Jungfraujoch, Schweiz | 47°N 8°E | 3.58 | SFIT2 |
| Izaña, Teneriffa, Spanien | 28°N 16°W | 2.36 | PROFFIT |

5.1.1.1 Modellierung des Jahresgangs der Zeitreihen

Einige der im Folgenden diskutierten Zeitreihen weisen einen beträchtlichen Jahresgang auf. Zur Beschreibung dieser Jahresgänge wird eine empirische Funktion angepasst. Die Funktion für den Jahresgang a_i passt eine Fourierreihe mit unterlegtem linearem Trend an die Zeitreihe an. Diese Funktion hat die Form:

$$a_i = b_1 + b_2 \cdot t + c_1 \cdot \cos(2\pi t) + c_2 \cdot \sin(2\pi t) + c_3 \cdot \cos(4\pi t) + c_4 \cdot \sin(4\pi t) + \dots + c_n \cdot \sin(n\pi t) \quad (5.1)$$

wobei t für die Zeit (Dezimaljahr) und die Faktoren c die angepassten Koeffizienten jedes Elementes der Fourierreihe sind. Es hat sich gezeigt, dass eine Fourierreihe 3. Ordnung mit insgesamt sechs Koeffizienten (3 Sinus- und 3 Cosinus-Komponenten) die beste Lösung für den typischen Jahresgang der beschriebenen Gase liefert. Im folgenden Kapitel wird der in den Abbildungen dargestellte Jahresgang der verschiedenen Gase wie soeben beschrieben berechnet.

5.1.2 Kohlenmonoxid (CO)

Kohlenmonoxid (CO) in der Troposphäre hat sowohl natürliche als auch anthropogene Quellen. CO wird im Wesentlichen durch Biomassenverbrennung, durch die Oxidation von Methan und anderen biogenen Kohlenwasserstoffen und durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen produziert. Insgesamt ist die Quellstärke auf der Nordhalbkugel etwa doppelt so hoch wie auf der Südhalbkugel. Die Lebensdauer von CO reicht von Wochen bis zu ein paar Monaten und es ist ein effektiver Indikator dafür, wie über Transportprozesse atmosphärische Schadstoffe aus der Verbrennung von Biomassen oder fossilen Brennstoffen global verteilt werden. Hauptsenke (etwa 90%) für CO ist die Oxidation durch das OH-Radikal zu CO_2 (Thompson, 1992). Atmosphärisches CO ist verantwortlich für mehr als die Hälfte des Gesamtumsatzes an OH (Crutzen

5 Ergebnisse

und Zimmermann, 1991). Variationen der CO-Konzentration beeinflussen die OH-Konzentration und verändern die Oxidations- und somit auch die Selbstreinigungskapazität der Atmosphäre. Damit trägt CO indirekt zum Treibhauseffekt der Atmosphäre bei, da es die Radikalkonzentration steuert und das OH-Radikal die einzige Senke für das Treibhausgas CH_4 und auch eine Senke für einige Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW's) ist.

Die vertikale Auflösung erlaubt eine Aufteilung der CO-Zeitreihe in verschiedene Teilsäulen. In Abb. 5.1 ist die CO Zeitreihe von troposphärischen und stratosphärischen Teilsäulen, den Gesamtsäulen und der Vertikalprofile in Kiruna dargestellt. Sehr deutlich ist die saisonale Variabilität von CO in der Gesamtsäule und der troposphärischen Teilsäule zu erkennen. Die kleinsten Werte sind im Sommer zu beobachten, während die Maxima im Frühjahr auftreten. Dieser Jahresgang ist eng mit den Quellen und vor allem den Senken verknüpft und wird somit vor allem mit der jahreszeitlichen Variabilität der OH Konzentration gesteuert. Im Winter bei Polarnacht verursachen geringere OH Konzentrationen eine längere Lebensdauer von CO. CO akkumuliert während dieser Zeit bis zu einem Maximum im Frühjahr, d.h. bis der CO-Abbau durch OH die CO-Einträge durch Emissionen und photochemische Produktion übersteigt. Im Sommer dagegen wird durch das vorhandene OH viel CO abgebaut und somit nehmen die CO-Konzentrationen kontinuierlich bis zu einem Minimum im September ab. Die jahreszeitliche Variabilität von CO wird weltweit beobachtet (Novelli et al. (1998), Rinsland et al. (2000), Rinsland et al. (2002), Zhao et al. (2002), Koike et al. (2006)). Die troposphärische Teilsäule variiert von 1.2×10^{18} Moleküle/cm² im Minimum bis 2.7×10^{18} Moleküle/cm² im Maximum. In der stratosphärischen Teilsäule ist keine ausgeprägt jahreszeitlich Variabilität vorhanden. Die CO-Säulengehalte variieren von 0.1×10^{18} Moleküle/cm² bis 0.4×10^{18} Moleküle/cm². Abgesehen von kleinen Ausreißern in der 2. Jahreshälfte 2001 sind in den jeweiligen Winterwerten leichte Erhöhungen der CO-Säule zu erkennen. Diese deuten auf Einträge mesosphärischer Luft in die Stratosphäre durch großräumiges Absinken im polaren Vortex hin. Die Gesamtsäule zeigt ebenso wie die troposphärischen Teilsäulen die erwartete jahreszeitliche Variabilität mit CO-Gesamtsäulengehalten, die von 3.0×10^{18} Moleküle/cm² im Frühjahr bis auf 1.4×10^{18} Moleküle/cm² im Herbst reichen. Besonders auffällig sind erhöhte CO-Säulengehalte im Jahr 1998.

In der Zeitreihe der Vertikalprofile ist wie bereits in den Teilsäulen eine hohe Variabilität in den unteren 8 km zu sehen. In Höhen oberhalb von 25 km sind Einträge von Luft aus der Mesosphäre in die Stratosphäre zu sehen. Diese sind an Erhöhungen im CO-Profil im Frühjahr zu erkennen. Schwarze Balken im Winter decken den Zeitraum der Polarnacht in Kiruna ab, in dem aufgrund des Messprinzips keine Messungen durchgeführt werden können.

Abb. 5.2 zeigt die troposphärische Teilsäule für CO in Izaña. Die Zeitreihe für Izaña hat im Vergleich zu Kiruna eine geringere saisonale Variabilität, da in den Subtropen das ganze Jahr über CO durch OH-Radikale abgebaut werden kann. Aufgrund der Höhe der Station in Izaña von 2367 m sind die Absolutwerte der troposphärischen Teilsäule im Vergleich zu Kiruna etwas geringer und variieren zwischen 0.9×10^{18} Moleküle/cm² und 1.75×10^{18} Moleküle/cm², wobei das Maximum wie in Kiruna im

5.1 Zeitreihen troposphärischer Gase

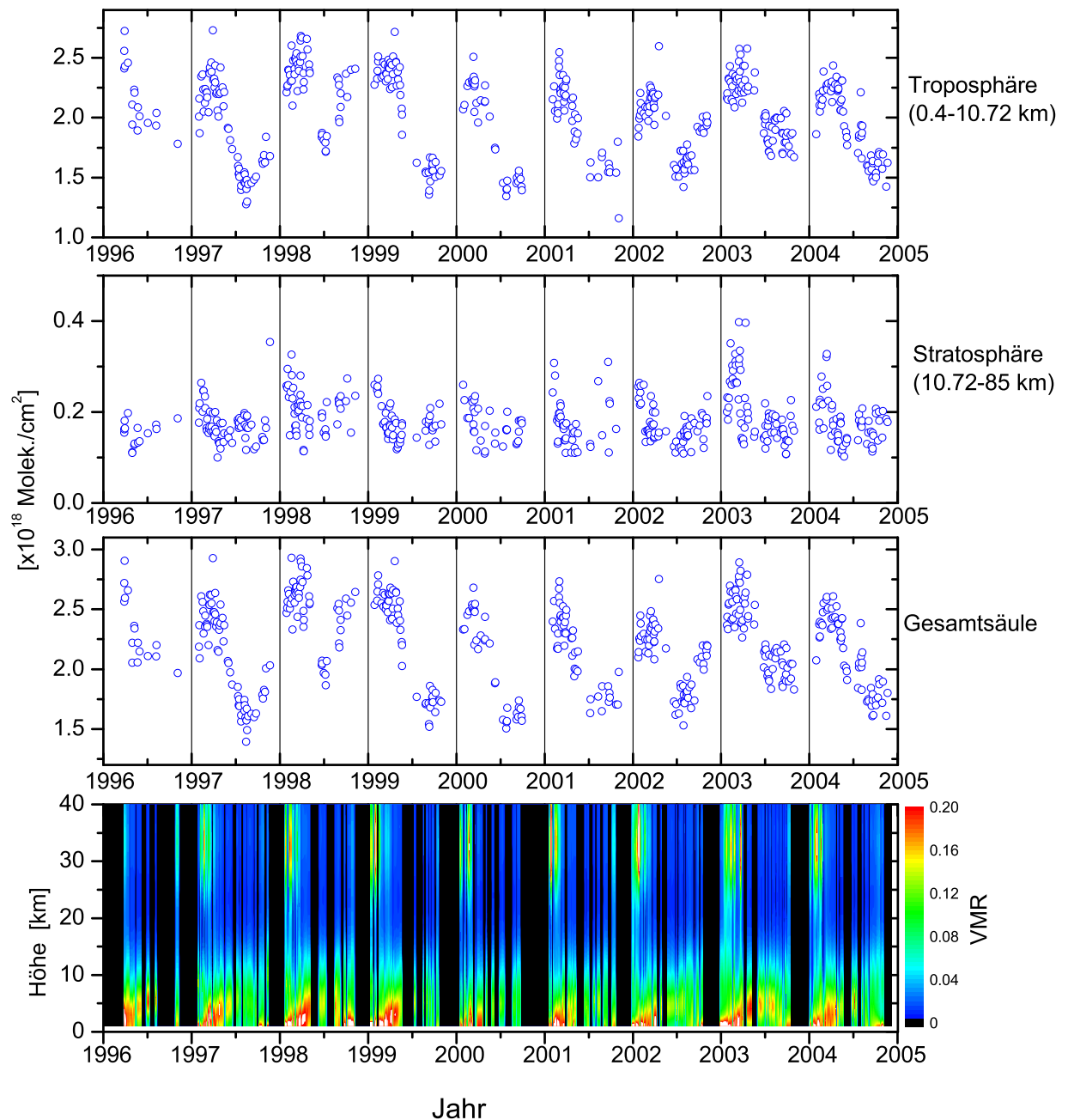


Abb. 5.1: Die Zeitreihe von CO in Kiruna von März 1996 bis Dezember 2004. Von oben nach unten: troposphärische Teilsäulen (0.4-10.72 km); stratosphärische Teilsäulen (10.72-85 km); die Gesamtsäule und die Profilzeitreihe von 0.4 bis 40 km.

April und das Minimum im September ist. Die stratosphärische Teilsäule hat einen leichten Jahresgang mit etwas erhöhten Werten im Sommer. Da die Zeitkonstante für den vertikalen Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre etwas mehr als ein Jahr beträgt (Brosseur et al., 1999), sind die erhöhten Sommerwerte vermutlich durch Advektion zu erklären. Die Zeitreihe der Gesamtsäulengehalte zeigt außerhalb der

5 Ergebnisse

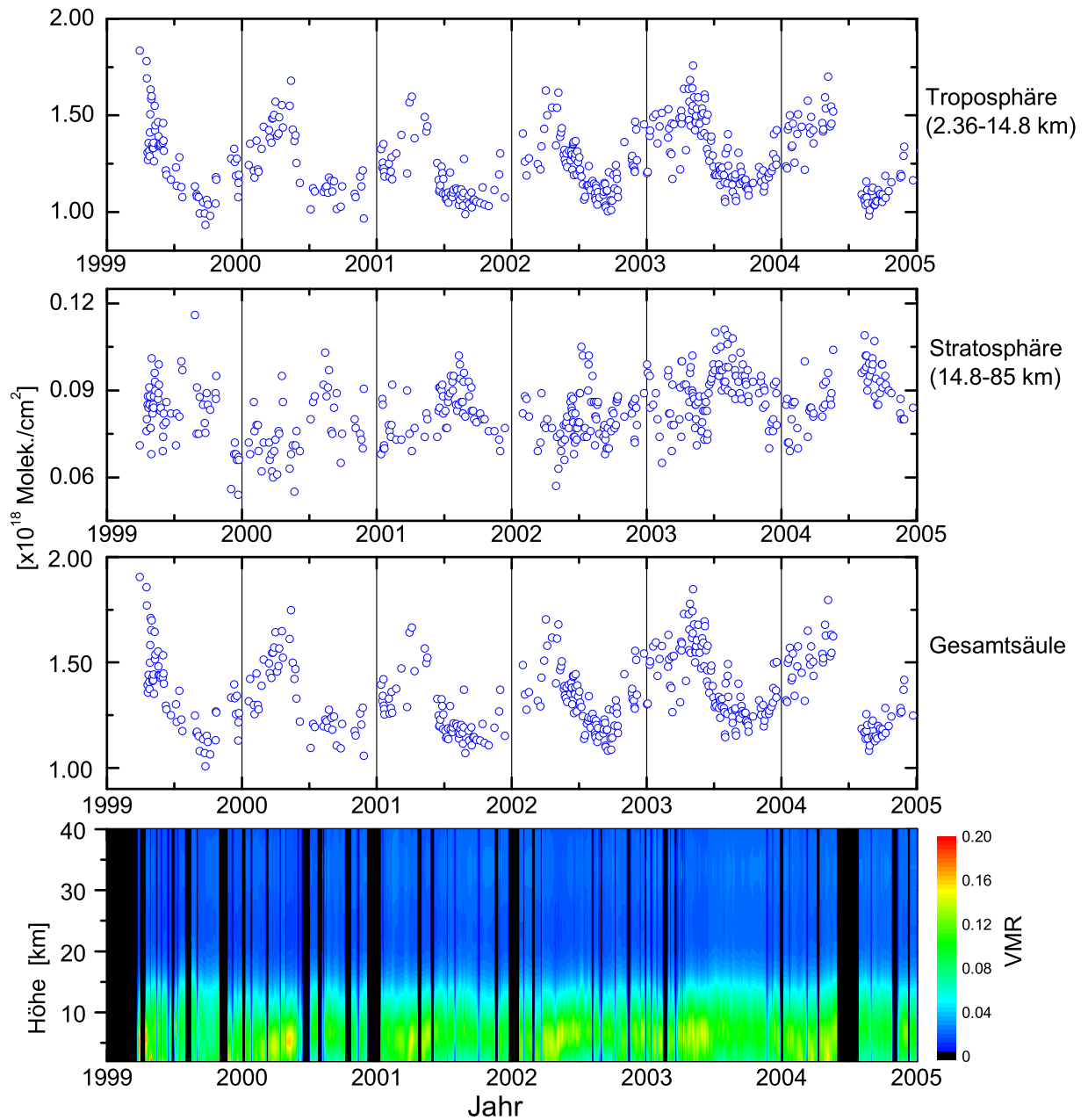


Abb. 5.2: Die Zeitreihe von CO in Izaña von März 1999 bis Dezember 2004. Von oben nach unten: troposphärische Teilsäulen (0.4-10.72 km); stratosphärische Teilsäulen (10.72-85 km); die Gesamtsäule und die Profilzeitreihe von 2.3 bis 40 km.

gestörten Zeiträume einen unterliegenden periodischen Jahrgang, wie er auch in der troposphärischen Teilsäule beobachtet werden kann. Die Profilzeitreihe zeigt eine hohe Variabilität mit erhöhten CO-Konzentrationen unterhalb von 15 km; darüber werden geringe CO Konzentrationen gemessen. Schwarze Balken stehen für Zeiträume, an denen keine Messungen zur Verfügung standen.

5.1.2.1 Vergleich der CO-Zeitreihe mit anderen Stationen

Im Rahmen des Projekts UFTIR wurden CO-Zeitreihen nach der bereits beschriebenen Methode (vgl. Kap. 4.2) an allen sechs Stationen reanalysiert. Alle Zeitreihen, abgesehen von Kiruna und Izaña, wo die Messungen 1996 bzw. 1999 begonnen haben, decken den Zeitraum 1995-2004 ab. In Abb. 5.3 ist die troposphärische CO-Zeitreihe der Tagesmittelwerte für alle sechs UFTIR-Stationen abgebildet. Die drei Stationen in hohen Breiten (Ny-Ålesund, Kiruna und Harestua) sind zusammen im oberen Teil dargestellt, während die Bergstationen (Zugspitze, Jungfrauoch und Izaña) darunter gezeigt werden. Für jeden Bereich ist die Übereinstimmung unter den Datensätzen ausgezeichnet. An allen Stationen ist der Jahresgang von CO gut zu erkennen, etwas ausgeprägter an den nördlicheren Stationen. Die Aufteilung in Bergstationen und andere Stationen ist aufgrund der Höhe der Station nötig. In der troposphärischen Teilsäule der Bergstationen fehlt der Anteil der Atmosphärenschichten unterhalb der Station.

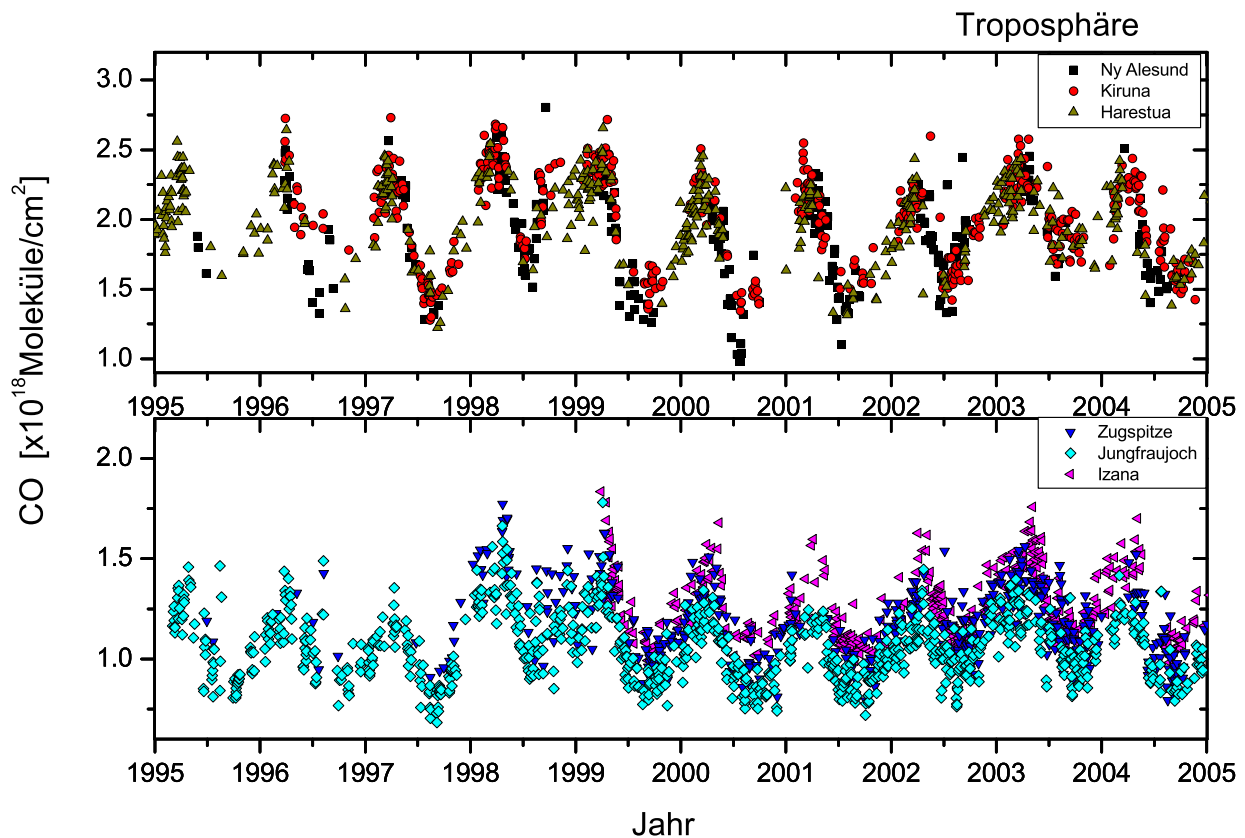


Abb. 5.3: Zeitreihe der troposphärischen Teilsäulen an allen sechs UFTIR-Stationen.

Um alle Stationen unabhängig von der Stationshöhe miteinander vergleichen zu können, sind in Abb. 5.4 die Teilsäulen von 4 km bis zur Tropopause dargestellt. Ny-Ålesund, Harestua und Kiruna haben eine höhere Variabilität, jedoch sind die Teilsäulen et-

5 Ergebnisse

was geringer als in Izaña, auf der Zugspitze und auf dem Jungfraujoch. Hierbei ist eine Breitenabhängigkeit der CO-Säulen zu erkennen, da die nördlicheren Stationen geringere Werte zeigen.

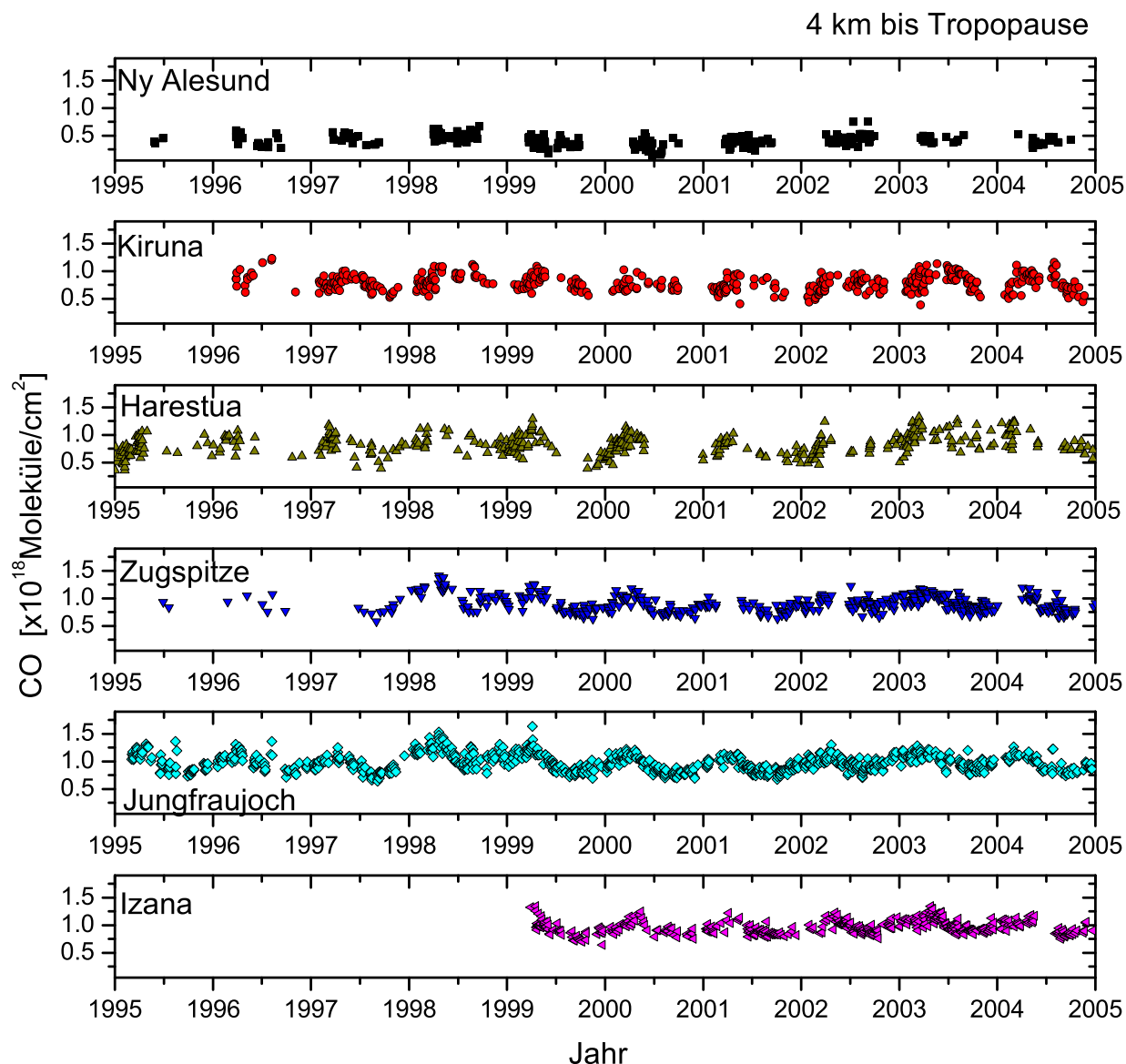


Abb. 5.4: Zeitreihe der Teilsäulen von 4 km bis zur Tropopause an allen sechs UFTIR-Stationen.

5.1.2.2 Anomalien in der CO-Zeitreihe

Monatsmittelwerte der CO-Gesamtsäulengehalte an den sechs Stationen sind in Abb. 5.5 abgebildet. Diese Monatsmittelwerte werden mit Mittelwerten einer 24 Monate dauernden Referenzperiode zwischen März 2000 und Februar 2002 verglichen. Der

5.1 Zeitreihen troposphärischer Gase

Referenzzeitraum wurde aufgrund von charakteristischen CO Levels im Vergleich zur vorangehenden und nachfolgenden Zeit gewählt. Alle Stationen zeigen im Jahr 1998 stark erhöhte Werte. An einigen Stationen beginnt die positive CO Anomalie bereits im November 1997 gleich nach der großen Biomassenverbrennung in Indonesien (Duncan et al., 2003). Wie bereits in Novelli et al. (2003) beschrieben, ist der CO Anstieg 1998 nahe der Erdoberfläche ein hemisphärisches Phänomen. An vielen Stationen der Nordhalbkugel wurden ungewöhnlich hohe CO Mischungsverhältnisse am Boden gemessen, dagegen zeigen Messungen auf der Südhalbkugel keine Besonderheiten. Weitere Auffälligkeiten in der Zeitreihe an einigen Stationen sind 1996, 2002 und Jahr 2003 zu sehen. Im Folgenden werden diese Anomalien ohne den Jahrgang, d.h. es wird die Differenz aus dem gemessenen Monatsmittelwert und dem Monatsmittelwert der Referenzzeit, genauer untersucht. Dieser Ansatz reduziert den Einfluss systematischer Fehler und erlaubt, den reinen Anstieg an CO aufgrund von Änderungen in den Quellen zu ermitteln.

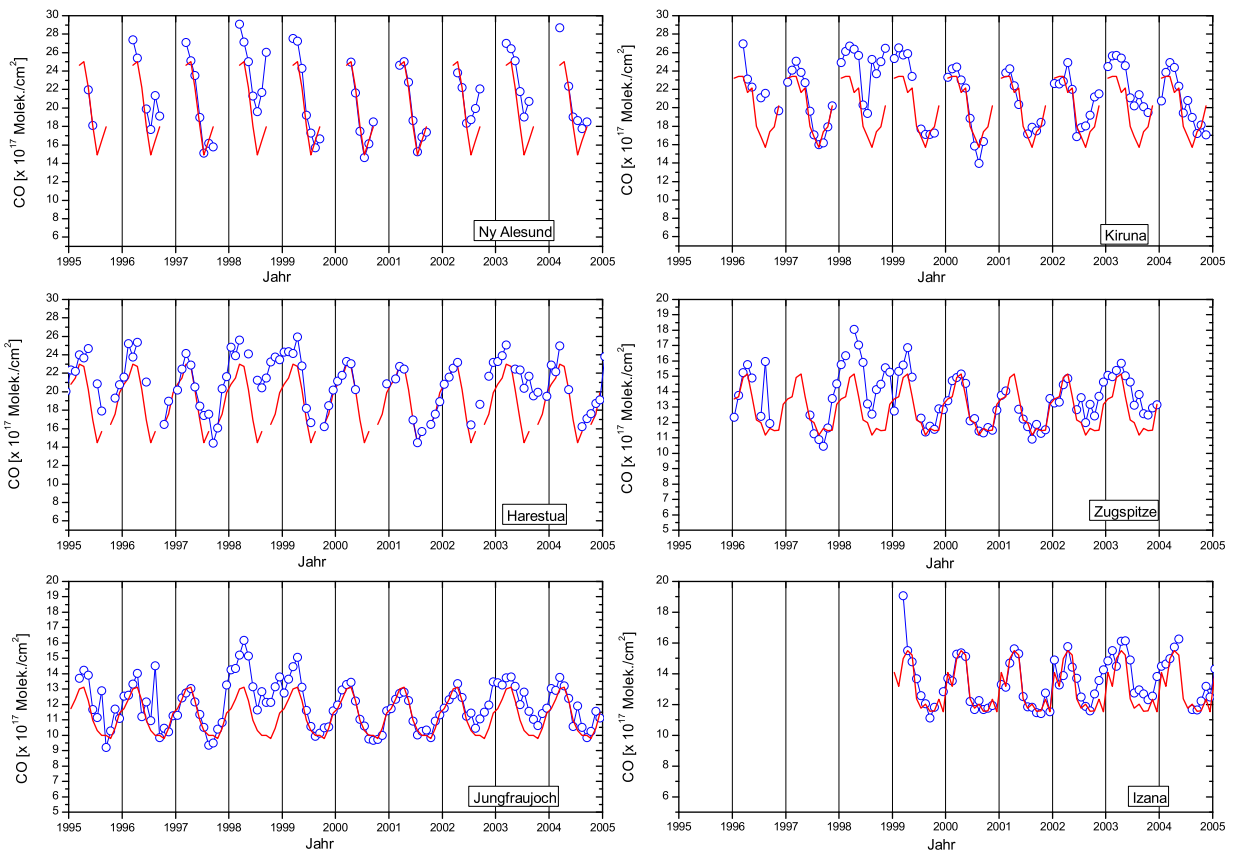


Abb. 5.5: Die Zeitreihe der Monatsmittelwerte der CO-Gesamtsäulengehalte an verschiedenen Stationen. Die durchgezogene rote Linie entspricht den Monatsmittelwerten gemittelt über den Zeitraum März 2000 bis Februar 2002.

Diese Anomalien der CO-Monatsmittelwerte sind in Abb. 5.6 für alle sechs UFTIR Stationen aufgetragen. Die schwarze Kurve stellt den Mittelwert aus allen Kurven dar.

5 Ergebnisse

Sie zeigt Maxima im August 1996, 1998, September-Oktober 2002 und August 2003 und ein Minimum im September 1997. Tatsächlich war die Anomalie 1998 das ganze Jahr über positiv. Sie erreicht ungefähr 2×10^{17} Moleküle/cm² in der ersten Hälfte des Jahres und geht bis auf 5×10^{17} Moleküle/cm² im Oktober 1998. Das sind etwa 30% der normalen CO Gesamtsäule. In Yurganov et al. (2004) wird diskutiert, dass die Erhöhung im Frühjahr (Jan.-Apr. 98) ein Ergebnis der indonesischen Feuer von September-November 1997 (El Niño Jahr) ist, wo 130 Tg CO in die Atmosphäre freigesetzt wurden (Duncan et al., 2003). Eine weitere mögliche kleinere Quelle für das Maximum an CO ist Transport von Süd-Mexiko und Mittelamerika. In Yurganov et al. (2004) wird auch gezeigt, dass im August 1998 über Hokkaido eine starke Anomalie aufgrund von sibirischen Waldbränden (Zhao et al., 2002) aufgetreten ist. Diese Feuer emittieren Methan und weitere Kohlenwasserstoffe (NMHC = Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe). Die Umwandlung von Methan in CO ist zu langsam, um sofort auf den CO-Anstieg einwirken zu können (chemische Lebensdauer von Methan liegt bei 10-12 Jahren), wohingegen die atmosphärische Lebensdauer der NMHC von einigen Stunden bis zu mehreren Monaten andauern kann (Brasseur et al., 1999).

Weitere positive Anomalien treten im September-Oktober 2002 und August 2003 auf. Die mittlere Kurve reicht von 1×10^{17} Moleküle/cm² Anfang 2002 bis zu 4×10^{17} Moleküle/cm² im August 2003. In Izaña, der südlichsten Station sind diese Anomalien etwas geringer als bei den anderen Stationen. Dies lässt vermuten, dass im Falle dieser Anomalien Brände in den nördlichen mittleren Breiten eine entscheidende Rolle für den CO-Anstieg spielen. Yurganov et al. (2005) untersucht diese Anomalien und schließt anhand der guten Korrelation zu beobachteten Feuern, die mit einem Satellitenradiometer gemessen wurden, auf starke Waldbrände, vor allem in Russland, als Ursache für diese Anomalien.

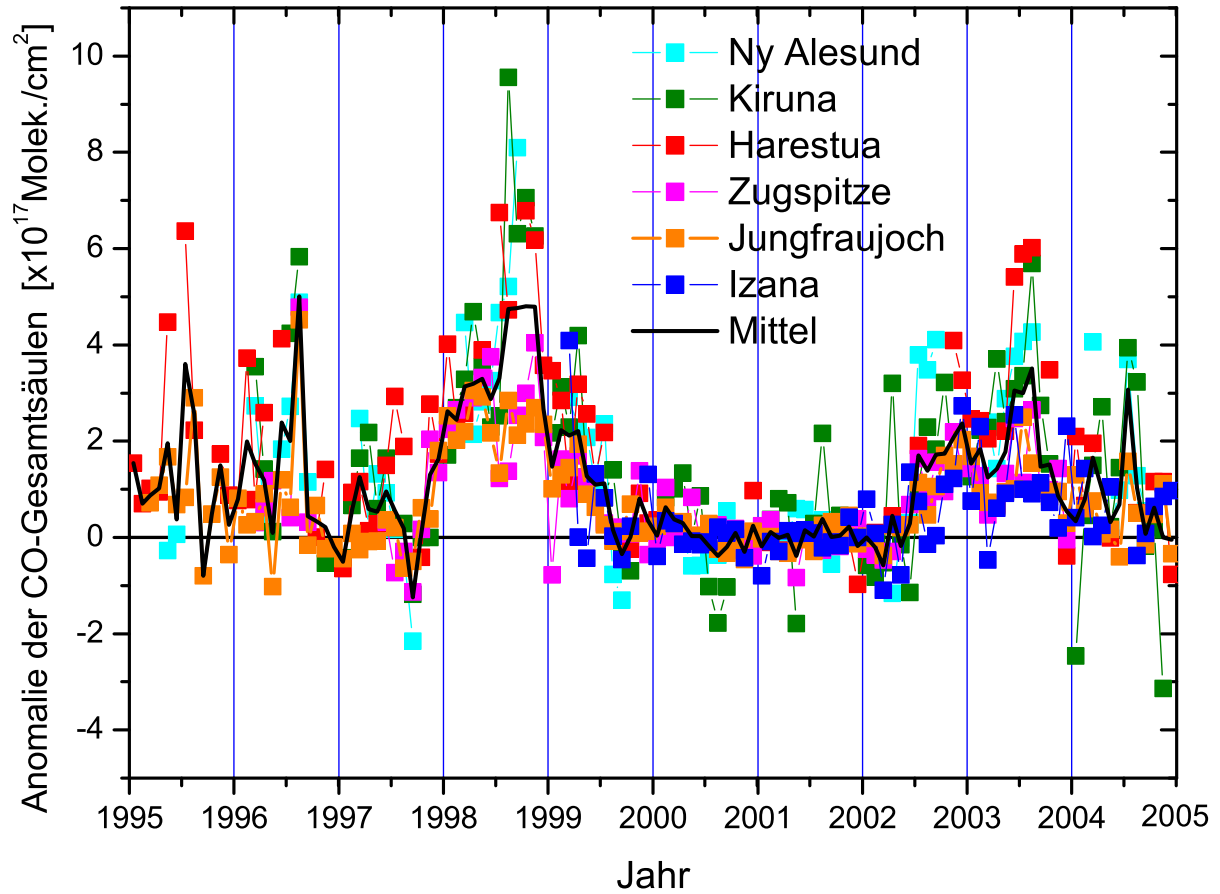


Abb. 5.6: Zeitreihe der CO Anomalien der Gesamtsäulengehalte. Die Differenz aus den gemessenen Monatsmittelwerten und dem jeweiligen Monatsmittelwert aus dem Zeitraum März 2000 bis Februar 2002 ergibt diese Anomalie (Update von Yurganov et al. (2004)).

5.1.3 Ethan (C_2H_6)

Ethan ist abgesehen von Methan der am meisten vorkommende Kohlenwasserstoff in der Atmosphäre. Es gibt viele Parallelen zu CO. Das Gas wird in der Nordhemisphäre vor allem aus natürlichen Gasquellen am Boden emittiert oder entsteht aus Biomassenverbrennung in den Tropen (Rudolph, 1995). Die größte Senke in der Troposphäre ist die Reaktion mit dem OH-Radikal. Die Lebensdauer von Ethan liegt bei etwa 2 Monaten.

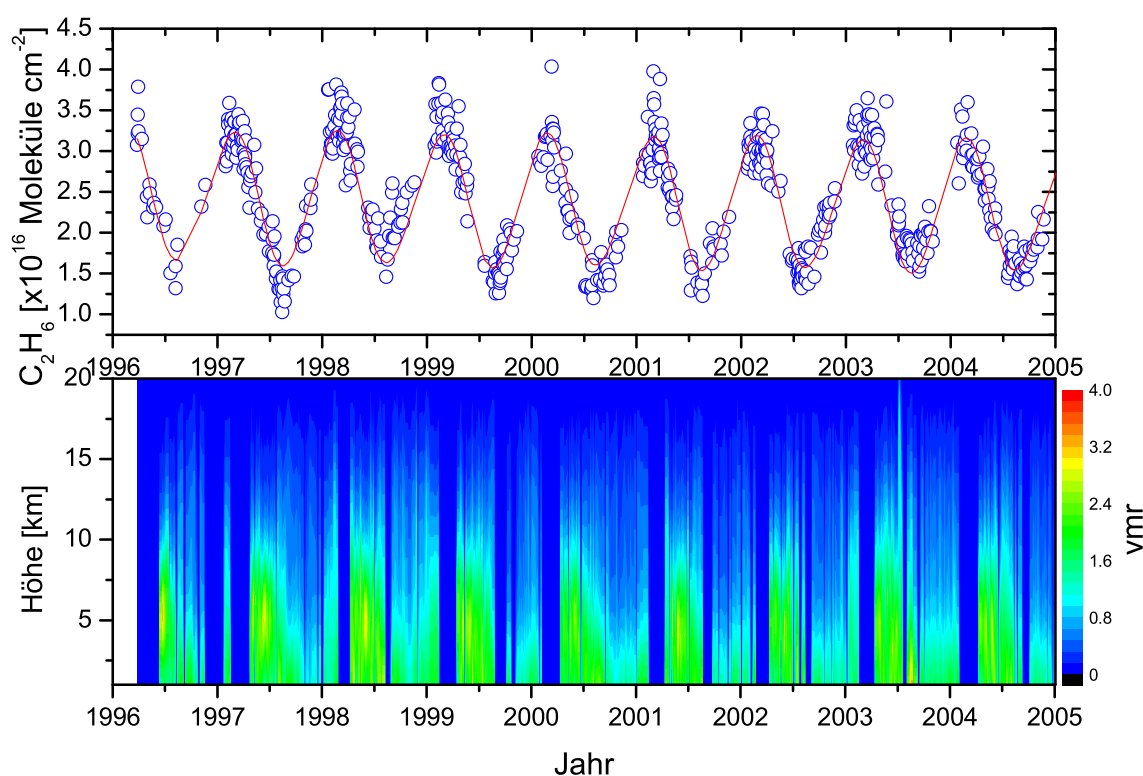


Abb. 5.7: Die Zeitreihe von C_2H_6 in Kiruna von März 1996 bis Dezember 2004. Oben ist die Zeitreihe der Gesamtsäulengehalte abgebildet, der Jahresgang (rot) wird durch eine Fourierreihe der 3. Ordnung dargestellt. Unten ist die Profilzeitreihe von 0.4 bis 20 km abgebildet.

Die geringe Anzahl von Freiheitsgraden von Ethan erlauben nur die Ableitung von Gesamtsäulen. In Abb. 5.7 ist die Zeitreihe der Gesamtsäulengehalte und Profile von Ethan in Kiruna dargestellt. Der Jahresgang wird durch eine Fourierreihe wiedergegeben. Wie bei CO zeigt sich bei C_2H_6 ein sehr starker Jahresgang, der eng mit der OH-Chemie verknüpft ist. Die Werte reichen von bis zu 1×10^{16} Moleküle cm^{-2} im September bis zu 4×10^{16} Moleküle cm^{-2} im März-April. Besonders auffällig sind die hohen Werte in 1998, die wie bereits bei CO diskutiert, durch Biomassenverbrennung verursacht werden. Das Profil von Ethan nimmt oberhalb der Tropopause mit zunehmender Höhe schnell ab, da C_2H_6 sowohl mit OH-Radikalen als auch mit Chlor-Atomen

reagiert (Rudolph et al., 1981; Goldman et al., 1984; Coffey et al., 1985).

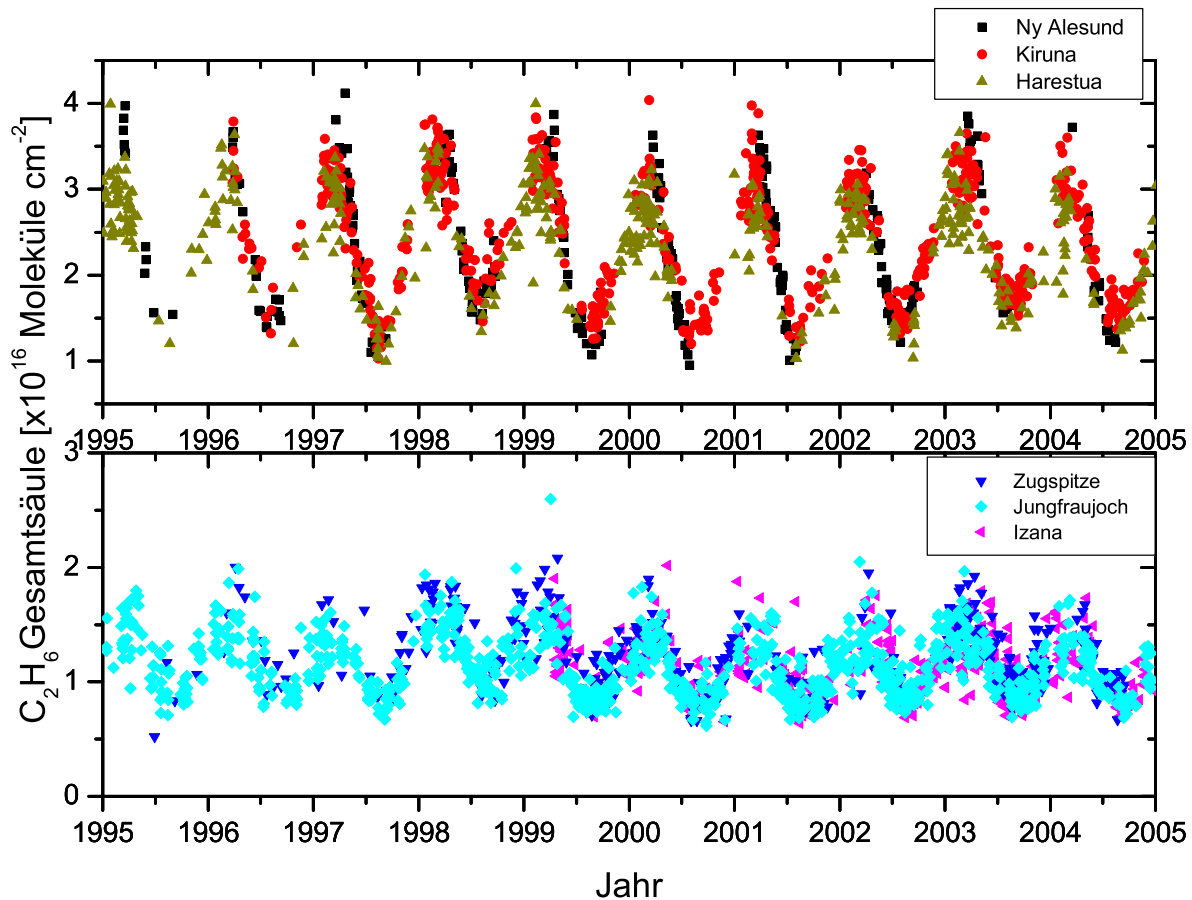


Abb. 5.8: Die Zeitreihe der Tagesmittel der Gesamtsäulengehalte von C_2H_6 von 1995 bis 2004 an allen UFTIR-Stationen. Diese wurden aufgeteilt in Stationen der nördlichen hohen Breiten im oberen Teil und Stationen der mittleren Breiten im unteren Teil.

Die Zeitreihen der Tagesmittelwerte der Gesamtsäulengehalten von Ethan an allen sechs UFTIR Stationen sind in Abb. 5.8 gezeigt. Die drei nördlichen Stationen, Ny-Ålesund, Kiruna und Harestua, sind zusammen im oberen Bereich dargestellt, die südlicheren Bergstationen, Zugspitze, Jungfraujoch und Izaña im unteren Bereich. Für jeden Bereich ist die Konsistenz der Datensätze hervorragend. Auffälligkeiten sind der ausgeprägte Jahresgang, der an allen Stationen auftritt mit einem Maximum im März-April und Peak zu Peak Amplituden von 85% für die nördlichen Stationen und 65% für die Bergstationen. Der Einfluss aus Emissionen der Biomassenverbrennung von 1998 ist an erhöhten Werten besonders der Stationen in den mittleren Breiten zu erkennen. Diese hohen Werte sind korreliert mit hohen CO-Werten, die in Kapitel 5.1.2.2 diskutiert werden.

Abb. 5.9 zeigt die Korrelation zwischen CO und C_2H_6 der Tagesmittelwerte der Gesamtsäulengehalte. Messungen aller Jahreszeiten sind dargestellt. Der hohe Korre-

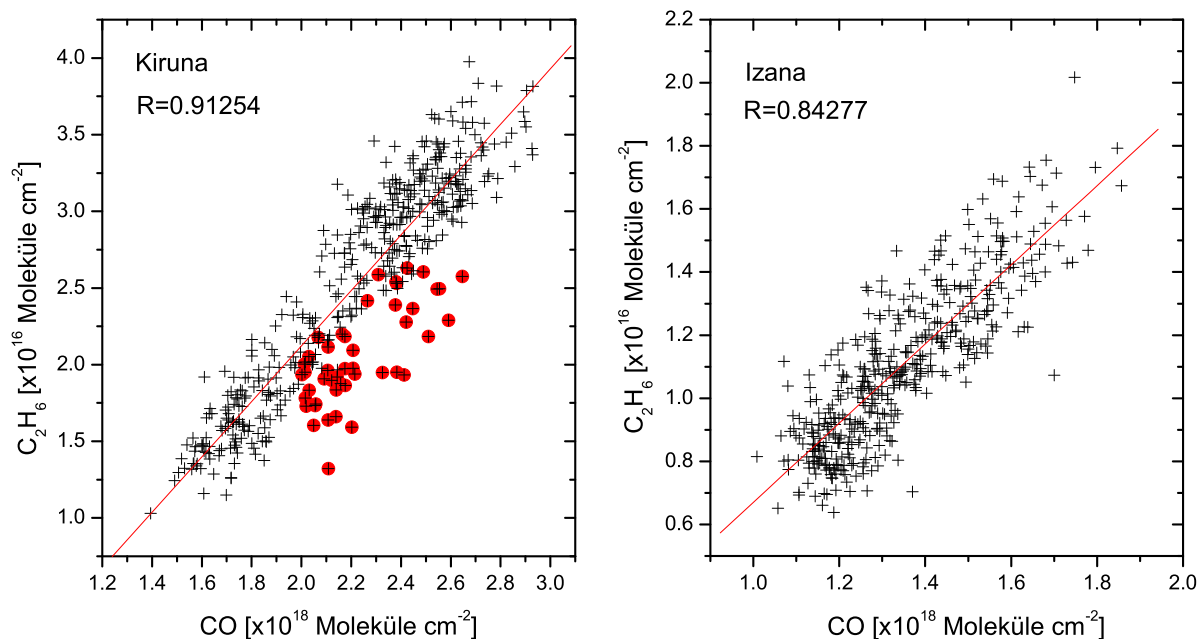


Abb. 5.9: Die Korrelation der Gesamtsäulengehalte von C_2H_6 zu CO in Kiruna und Izaña. Die markierten Datenpunkte in Kiruna entsprechen Messungen aus den Perioden der CO-Anomalien (August 1996, Juli bis November 1998 und Sommer 2003)

lationskoeffizient deutet auf eine ähnliche Verteilung der Quellen und eine ähnliche photochemische Lebensdauer der beiden Moleküle hin. Besonders hervorgehoben sind Messungen, die in Kiruna während der Perioden der bereits diskutierten CO-Anomalien durchgeführt wurden. Bei diesen Anomalien scheint CO stärker als C_2H_6 erhöht worden zu sein. Eine Aufteilung der Messungen in Jahreszeiten hatte keine signifikante Änderung in der Steigung zur Folge. Regressionen von C_2H_6 gegen CO sind stark korreliert, wobei die Steigung von C_2H_6/CO auf der Nordhalbkugel in nördlichen und mittleren Breiten höher ist als auf der Südhalbkugel (Rinsland et al., 1998). Die Steigung von 0.0181 in Kiruna ist höher als die von 0.0126 in Izaña. Das liegt an der Herkunft der Luftmassen. Da in Kiruna kontinentale Luftmassen dominieren und die Quellen von C_2H_6 näher sind, erhält man erhöhte C_2H_6 Gesamtsäulen und somit eine größere Steigung als in Izaña, was von reinen maritimen Luftmassen umgeben ist.

5.1.4 Distickstoffmonoxid (N₂O)

Das atmosphärische Spurengas N₂O trägt zur anthropogenen Klimaerwärmung bei und gehört der Liste der sogenannten "Kyoto-Gase" an. Die Menge hat sich seit der vorindustriellen Zeit bis jetzt um ungefähr 20 % erhöht (IPCC, 2001). Zusätzlich zum Beitrag zur globalen Erwärmung ist N₂O eine der wichtigsten Quellen für NO_x in der Stratosphäre und wirkt damit indirekt am stratosphärischen Ozonabbau mit (Prather, 1998). Die einzige Quelle für N₂O sind Emissionen an der Erdoberfläche, beispielsweise durch bakterielle Prozesse in Böden. Senken sind die Ablagerung am Boden, Photodissoziation und die Reaktion mit O(¹D). N₂O ist chemisch inert in der Troposphäre und hat eine lange atmosphärische Lebensdauer von etwa 120 Jahren. Daher ist N₂O in der Troposphäre gut durchmischt und ist sehr geeignet als Tracer für troposphärische Luftmassen.

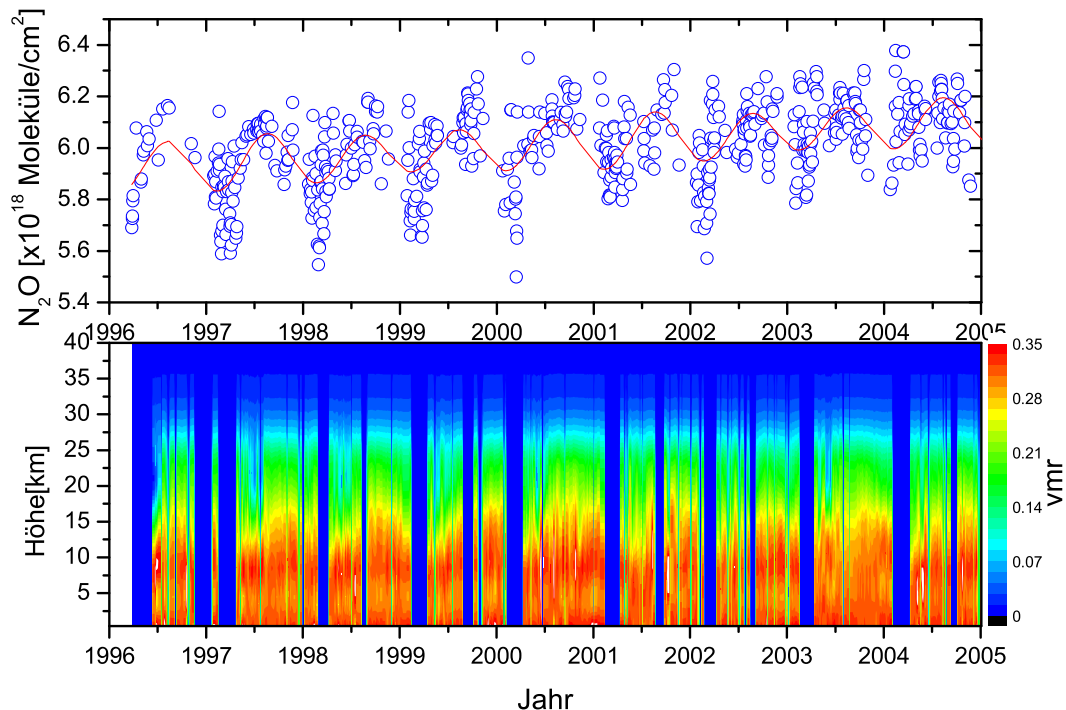


Abb. 5.10: Die Zeitreihe von N₂O in Kiruna von März 1996 bis Dezember 2004. Von oben nach unten: die Gesamtsäule und die Profilzeitreihe von 0.4 bis 40 km.

Abb. 5.10 zeigt die Zeitreihe der Gesamtsäulen und Profile von N₂O in Kiruna. Der Jahresgang in der Zeitreihe wird durch eine Fourierreihe dargestellt. Die Variabilität ist sehr gering, wenn auch ein leichter Jahresgang zu erkennen ist. Das Maximum liegt im Sommer bei Werten bis zu 6.4×10^{18} Molekülen/cm², das Minimum liegt im Frühjahr bei 5.3×10^{18} Molekülen/cm². Als troposphärisches Gas besitzt das Profil von N₂O hohe Mischungsverhältnisse am Boden, die oberhalb der Troposphäre langsam abnehmen. Sehr gut ist das Absinken von Luftmassen im Polarwirbel in der Profilzeitreihe zu erkennen, wobei besonders oberhalb von 10 km die Mischungsverhältnisse im Winter

5 Ergebnisse

und Frühjahr kleiner sind. Dieses Absinken kann auch gut in den Gesamtsäulen von N_2O beobachtet werden, die daher im Frühjahr ein Minimum zeigen.

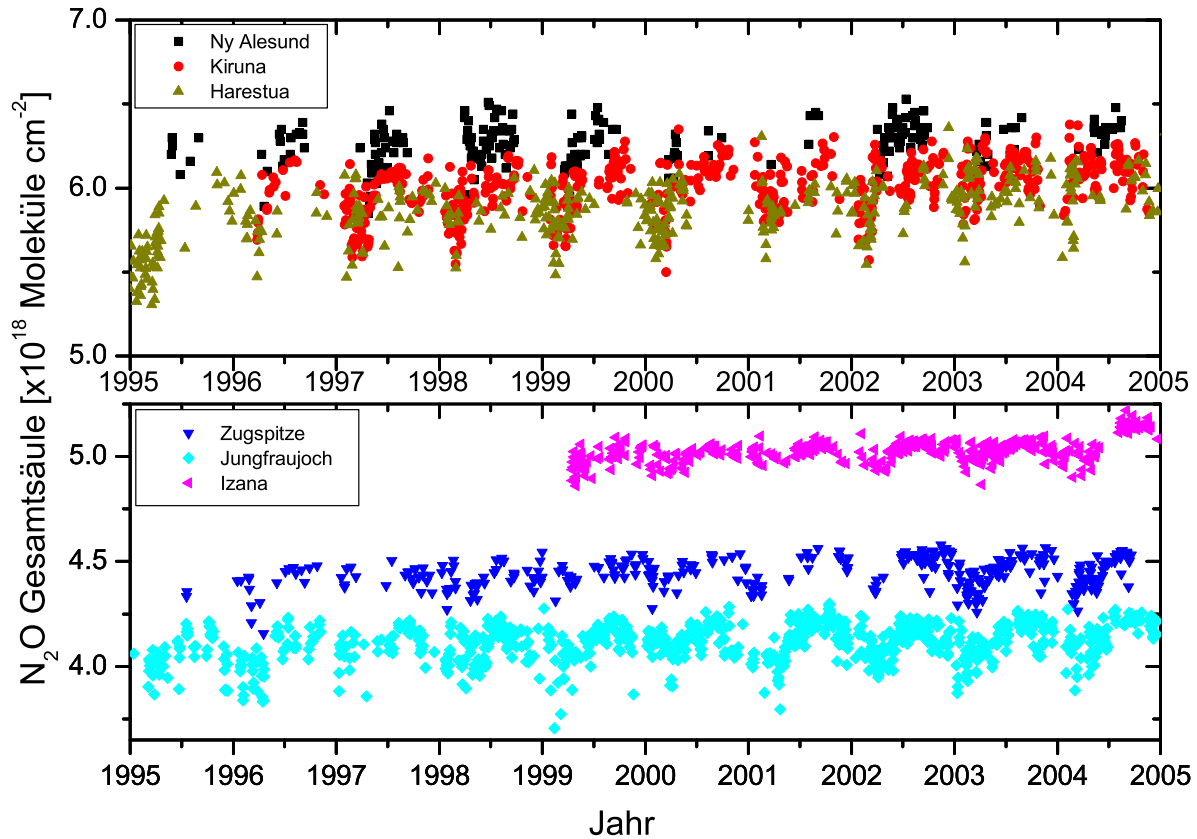


Abb. 5.11: Die Zeitreihe der Tagesmittelgesamtsäulengehalte von N_2O an allen sechs UFTIR-Stationen im Zeitraum 1995 bis 2004. Die Bergstationen sind unten dargestellt, die anderer Stationen darüber.

Ein Vergleich der N_2O -Zeitreihe der Tagesmittelgesamtsäulengehalte an sechs Stationen wird in Abb. 5.11 gezeigt. Die Bergstationen sind im unteren Teil der Abbildung, die übrigen Stationen im oberen Teil der Abbildung dargestellt. Die Zeitreihen von Ny-Ålesund, Kiruna und Harestua passen sehr gut zusammen und zeigen einen geringen Jahresgang mit kleinen Gesamtsäulen im Winter und hohen Werten im Sommer. In Ny-Ålesund ist das Minimum kaum zu sehen, da die Messungen aufgrund der Polarnacht erst im März beginnen. Zugspitze, Jungfrauoch und Izaña zeigen unterschiedlich hohe Werte. Izaña hat Gesamtsäulengehalte um 6×10^{18} Moleküle/cm². Die Zugspitze zeigt Gesamtsäulengehalte von etwa 4.5×10^{18} Moleküle/cm² und das Jungfrauoch hat Werte von etwa 4.2×10^{18} Moleküle/cm² bei geringer Variabilität. Die Unterschiede in den Gesamtsäulengehalten sind durch die Stationshöhe begründet. So liegt Izaña auf 2.36 km, die Zugspitze auf 2.96 km und das Jungfrauoch auf 3.58 km. Aufgrund der guten Durchmischung in der Troposphäre und der langen Lebensdauer von N_2O können Unterschiede in der Stationshöhe in der Gesamtsäule erkannt werden.

5.1.5 Methan (CH₄)

Methan ist der am häufigsten vorkommende Kohlenwasserstoff in der Atmosphäre und ist somit signifikant an Strahlungs-Prozessen und der Chemie in der Atmosphäre beteiligt. Es wird hauptsächlich durch aneroben Abbau und Verbrennung von fossilen Brennstoffen hergestellt und durch die Reaktion mit dem Hydroxyl-Radikal OH abgebaut. Methan wird sowohl von natürlichen als auch von anthropogenen Quellen emittiert, wie beispielsweise Reisfelder, Ozeanen, Biomassenverbrennung, Bergbau und Deponien. Zusätzlich wird Methan direkt aus Pflanzen emittiert (Keppler et al., 2006). Der Anteil an anthropogenen Quellen kann bis zu 35% betragen. Senke für Methan ist die Reaktion mit dem OH-Radikal in der Troposphäre und der Stratosphäre, die Reaktion mit Chloratomen und O(¹D) in der Stratosphäre und Aufnahme in den Boden. CH₄ ist die wichtigste Quelle für Wasserdampf in der Stratosphäre. Die Lebensdauer von CH₄ in der Atmosphäre beträgt ungefähr 12 Jahre (IPCC, 2001). Daher ist CH₄ in der Troposphäre gut durchmischt.

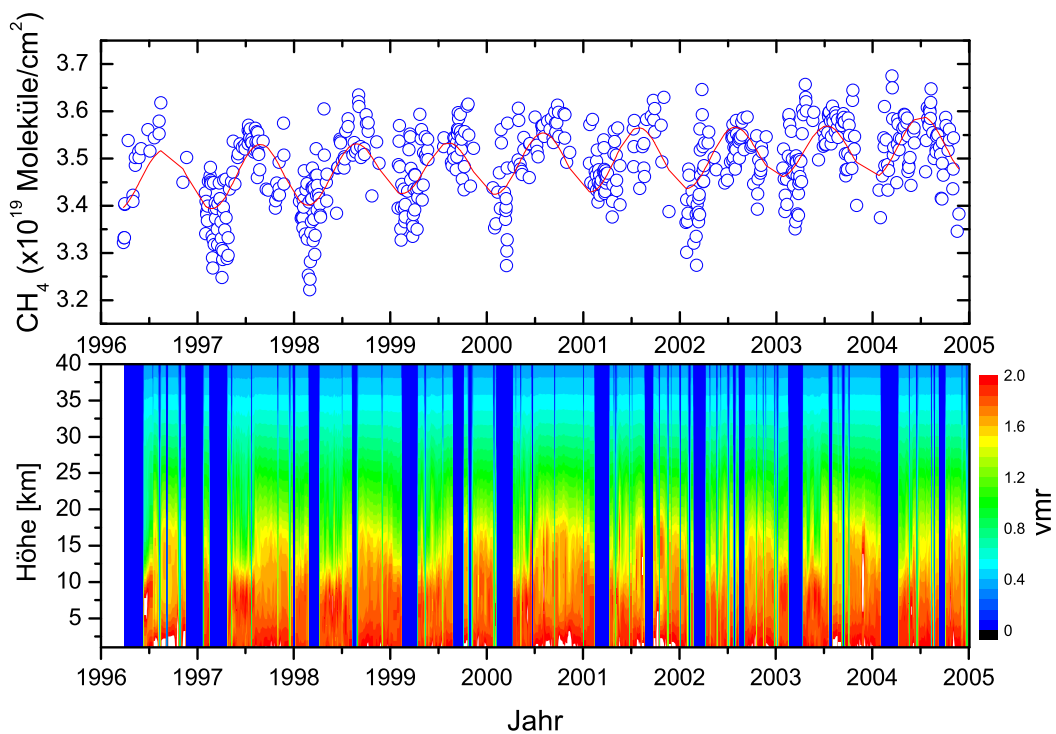


Abb. 5.12: Die Zeitreihe von CH₄ in Kiruna von März 1996 bis Dezember 2004. Oben ist die Zeitreihe der Gesamtsäulengehalte sowie der Jahresgang aus einer Fourierreihe 3. Ordnung (rot) dargestellt. Unten ist die Profilzeitreihe von 0.4 bis 40 km abgebildet.

In Abb. 5.12 ist die Zeitreihe der Gesamtsäulengehalte und der Vertikalprofile in Kiruna abgebildet. Der Jahresgang wird durch eine Fourierreihe dargestellt, wodurch die leichte Variabilität der Gesamtsäulen besser erkennbar ist. Dabei erreicht die Zeitreihe

5 Ergebnisse

die höchsten Werte mit 3.6×10^{19} Moleküle/cm² im Herbst und den kleinsten Werten um 3.2×10^{19} Moleküle/cm² im Frühjahr. Die Vertikalprofile von CH₄ sind ähnlich wie die von N₂O; Anstieg der Isolinien im Sommer und relativ kleine Werte im Frühjahr. Die geringen Werte im Frühjahr kennzeichnen das Absinken von Luft im Polarwirbel. Durch die lange Lebensdauer von CH₄ kann es gut als Tracer für Transportprozesse verwendet werden.

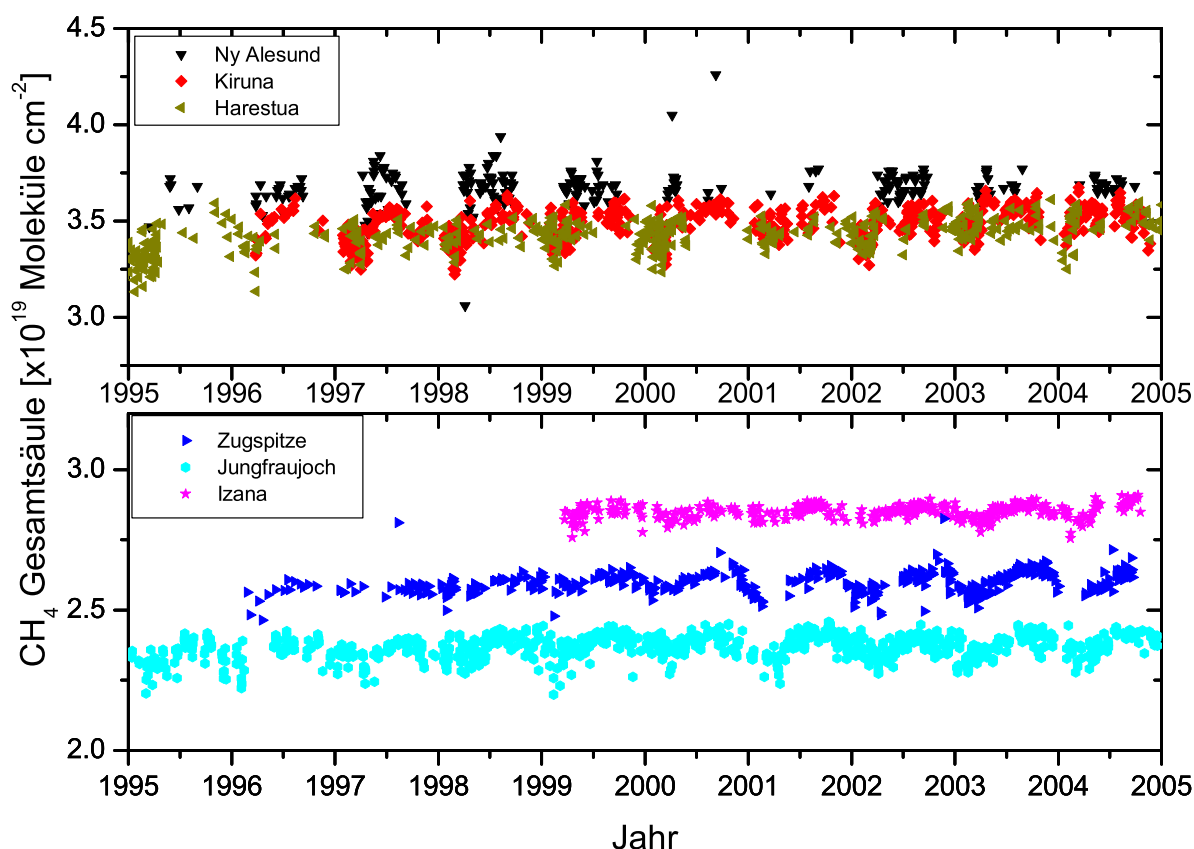


Abb. 5.13: Die Zeitreihe der Tagesmittel der Gesamtsäulengehalte von CH₄ von 1995 bis 2004 an allen UFTIR-Stationen. Diese wurden aufgeteilt nach nördlichen Breiten im oberen Teil und Bergstationen im unteren Teil.

Abb. 5.13 zeigt den Vergleich der Tagesmittelwerte der Gesamtsäulengehalte von CH₄ an allen 6 UFTIR-Stationen. Wie bei N₂O korrelieren die nördlichen Stationen sehr gut, während die Bergstationen aufgrund der unterschiedlichen Stationshöhe einen leichten Offset haben. Die Variabilität ist insgesamt sehr gering, wobei bei den nördlichen Stationen ein schwacher Jahresgang mit hohen Werten im Sommer und kleinen Werten im Winter erkennbar ist.

Eine Korrelation zwischen CH₄ und N₂O für die Stationen Kiruna und Izaña wird in Abb. 5.14 präsentiert. An beiden Stationen findet man eine kompakte lineare Korrelation zwischen den beiden Gasen, wobei die Streuung in Izaña etwas größer ist, was vermutlich durch das Messgerät in Izaña verursacht wird.

5.1 Zeitreihen troposphärischer Gase

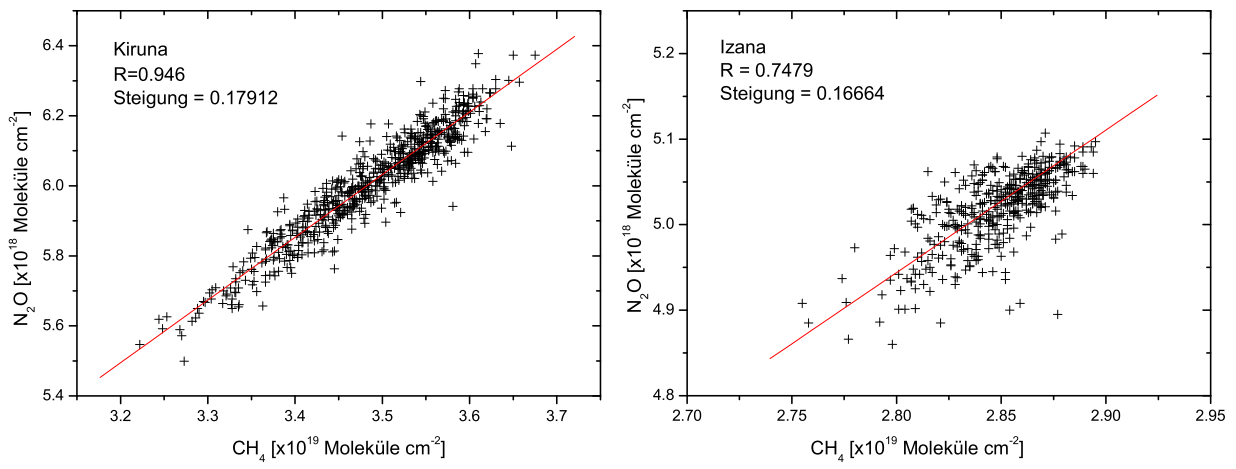


Abb. 5.14: Die Korrelation der Gesamtsäulengehalte von CH₄ zu N₂O in Kiruna und Izaña.

5.1.6 Ozon (O_3)

Ozon ist ein wichtiges Spurengas in der Troposphäre. Es wird nicht direkt in der Troposphäre emittiert, sondern entsteht durch Photolyse aus CO , NO_x , CH_4 und anderen Kohlenwasserstoffen. Diese Ozon-Vorläufer werden in großen Mengen durch menschliche Aktivitäten, wie Verkehr und Industrie, emittiert. Die erhöhte Ozon-Produktion im Sommer kann photochemischen Smog verursachen. Außerdem absorbiert Ozon langwellige terrestrische Strahlung und wirkt so als Treibhausgas. Ozon ist die wichtigste Quelle für die Hydroxyl-Radikale, welche als Reinigungsmittel der Troposphäre nahezu alle Oxidationsprozesse einleiten. Ozonänderungen in der Troposphäre haben einen starken Einfluss auf die troposphärische Zusammensetzung.

Abb. 5.15 zeigt die Entwicklung der troposphärischen Teilsäulen von O_3 und Profile von O_3 in Kiruna während des Zeitraumes 1996 bis 2004. Die Fourierreihe der Teilsäulen, die den Jahresgang anzeigt, zeigt das Maximum im April/Mai und das Minimum im Oktober. In der Profilzeitreihe liegt das Ozonmaximum bei etwa 35 bis 40 km. Deutlich zu sehen ist auch die Zunahme der Ozonwerte in der mittleren und unteren Stratosphäre mit Ausbildung eines zweiten Maximums bei etwa 25 km Höhe im Frühjahr. Erklärt werden könnte das Zustandekommen des unteren Maximums durch das Absinken stratosphärischer Luftmassen aufgrund der Abkühlung.

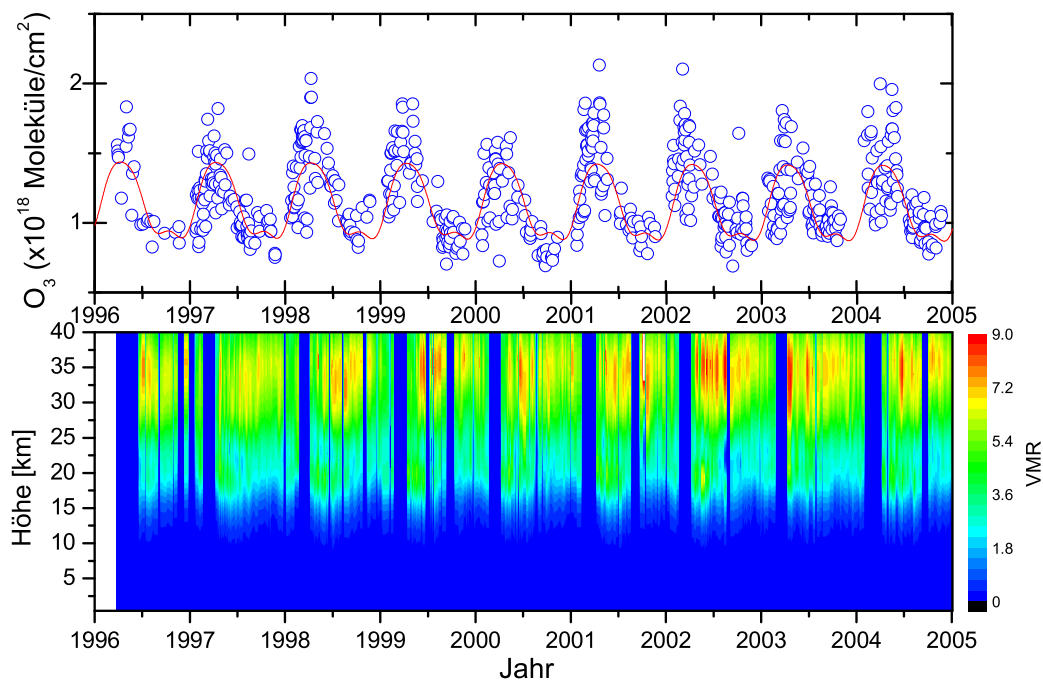


Abb. 5.15: Die Zeitreihe von O_3 in Kiruna von März 1996 bis Dezember 2004. Von oben nach unten: die Zeitreihe der troposphärischen Teilsäulen mit einer Fourierreihe der 3. Ordnung, die den Jahresgang anzeigt, und die Profilzeitreihe von 0.4 bis 40 km.

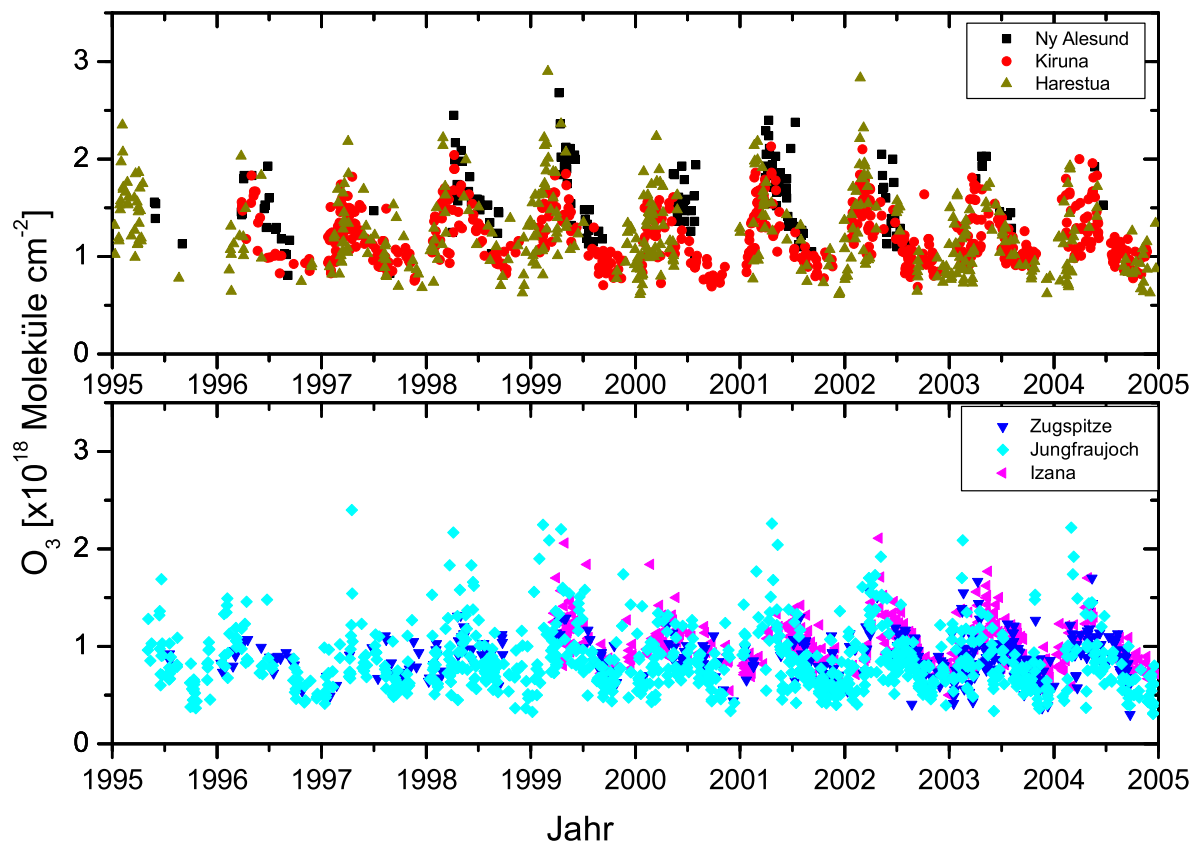


Abb. 5.16: Die Zeitreihe der Tagesmittelwerte der troposphärischen Teilsäulen von O_3 von 1995 bis 2004 an allen sechs UFTIR-Stationen, getrennt nach Bergstationen (unten) und nördlichen Stationen (oben).

Ein Vergleich der troposphärischen Teilsäulen von O_3 an den sechs UFTIR-Stationen (siehe Abb. 5.16) zeigt den charakteristischen O_3 Jahresgang an allen Stationen mit Maximalwerten im Frühjahr und Minima im Herbst. Der Jahresgang ist besonders in den nördlichen Stationen ausgeprägt. Die Dynamik ist an diesen Stationen größer, da sie im Winter an einigen Tagen innerhalb des Polarwirbels liegen.

5.1.7 Chlordifluormethan 22 (CHClF_2 , H-FCKW-22)

H-FCKW-22 ist ein teilhalogener Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoff (H-FCKW), da nicht alle Wasserstoffatome durch Halogene (Cl, F, Br) ersetzt wurden. H-FCKW enthalten also noch mindestens ein Wasserstoffatom, das an ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Die H-FCKW sind wesentlich instabiler als die FCKW oder Halone. Sie werden in der Atmosphäre häufig schon in der Troposphäre zerstört und erreichen daher kaum noch die Stratosphäre, spielen bei der Ozonzerstörung also eine deutlich geringere Rolle als die FCKW und Halone. Daher wurden H-FCKW-22 zwischenzeitlich als Ersatzstoff für die FCKW und Halone eingeführt. Jedoch die Wirkung der H-FCKW auf das stratosphärische Ozon ist nicht völlig vernachlässigbar. Außerdem wirken die H-FCKW und deren Zersetzungsprodukte als Treibhausgase und fördern somit den künstlichen Treibhauseffekt (McCulloch et al., 2006). Aufgrund der langen Lebensdauer in der Atmosphäre von 12 Jahren akkumuliert H-FCKW-22, wie in Abb. 5.17 zu erkennen ist. Dort ist die Zeitreihe der Säulengehalte von H-FCKW-22 in Kiruna (links) und Izaña (rechts) dargestellt. Die Zeitreihe in Kiruna hat ein starkes Minimum 1997, das leider nicht erklärt werden kann. Der starke positive Trend ist gut zu erkennen und wird in Kap. 5.5 diskutiert. H-FCKW-22 ist gut durchmischt und zeigt wenig räumliche Variabilität.

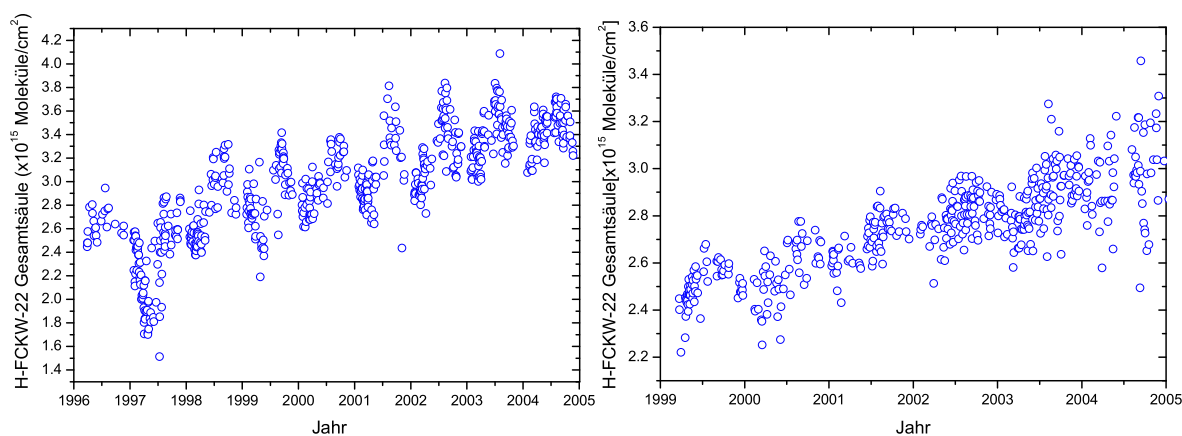


Abb. 5.17: Die Zeitreihe der Gesamtsäulengehalte von H-FCKW-22 in Kiruna von März 1996 bis Dezember 2004 (links) und in Izaña von März 1999 bis Dezember 2004 (rechts).

Auch ein Vergleich der Gesamtsäulengehalte von H-FCKW-22 an allen sechs UFTIR-Stationen lässt einen starken positiven Trend an allen Stationen erkennen. Man kann an den nördlichen Stationen, in Ny-Ålesund liegen leider nur wenige Messungen vor, einen leichten Jahresgang erkennen. In Ny-Ålesund ist die Streuung wesentlich größer als bei den anderen Stationen und auf der Zugspitze sind einige Ausreißer in der Zeitreihe zu erkennen.

5.2 Vergleich der Zeitreihe von Kohlenmonoxid mit verschiedenen Messungen

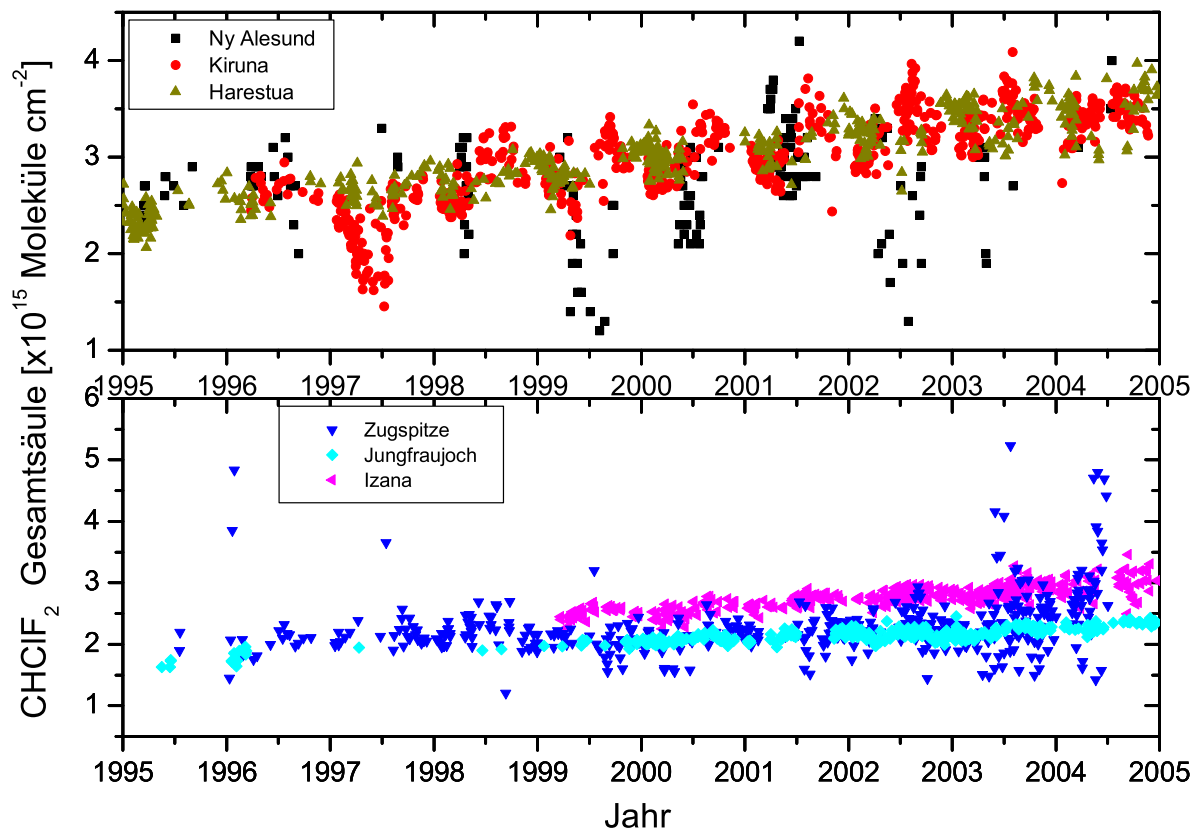


Abb. 5.18: Die Zeitreihe der Tagesmittelwerte der Gesamtsäulengehalte von H-FCKW-22 an allen sechs UFTIR Stationen von 1995 bis 2004, getrennt nach Bergstationen (unten) und anderen Stationen (oben).

5.2 Vergleich der Zeitreihe von Kohlenmonoxid mit verschiedenen Messungen

5.2.1 Vergleich mit in-situ Messungen

An verschiedenen Stationen werden in situ Messungen atmosphärischer Spurengase durchgeführt, die unter anderem die Konzentrationen von CO am Boden messen. Die Messungen bieten die Möglichkeit, FTIR Daten zu validieren. Im Folgenden werden CO FTIR-Messungen mit in situ Messungen an verschiedenen Stationen verglichen. In situ Daten wurden vom WDCGG (World Data Center for Greenhouse Gases) bezogen. Die Daten für Ny-Ålesund und Izaña werden vom NOAA/GMD-Netzwerk (National Oceanic and Atmospheric Administration/Global Monitoring Division) übermittelt. Diese Messungen werden mittels Gaschromatographie (GC) und anschließendem Nachweis der Reduktion von Quecksilberoxid (HgO) durchgeführt. In situ Daten der Zugspitze werden vom Umweltbundesamt und Daten vom Jungfraujoch durch das EMPA (Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt) zur Verfügung gestellt. Diese

5 Ergebnisse

Messungen werden mit der NDIR-Technik (nicht streuende Infrarotabsorption) durchgeführt. Abb. 5.19 zeigt den Vergleich der Monatsmittelwerte von in situ Messungen mit Tagesmittelwerten des FTIR an der Station Ny-Ålesund. Für die FTIR Daten wurden die Volumenmischungsverhältnisse aus der untersten Schicht zwischen 0.5 und 2 km berücksichtigt. Leider kann aufgrund des Messprinzips des FTIR wegen der Polarnacht im Winter (Okt.-Februar) nicht gemessen werden. Daher können die hohen Werte, die im Winter durch GC-HgO gemessen werden, nicht mit dem FTIR verglichen werden. Die Sommerwerte stimmen sehr gut überein mit Ausnahme des Jahres 2000, wo vom FTIR deutlich kleinere CO-Konzentrationen gemessen werden. Die mittlere Abweichung der Monatsmittelwerte beträgt $10.8\% \pm 12.4\%$. Insgesamt sind für alle hier aufgeführten Vergleiche zwischen FTIR und in situ Messungen gewisse Unterschiede zu erwarten, da die beiden Messungen unterschiedliche Volumina erfassen.

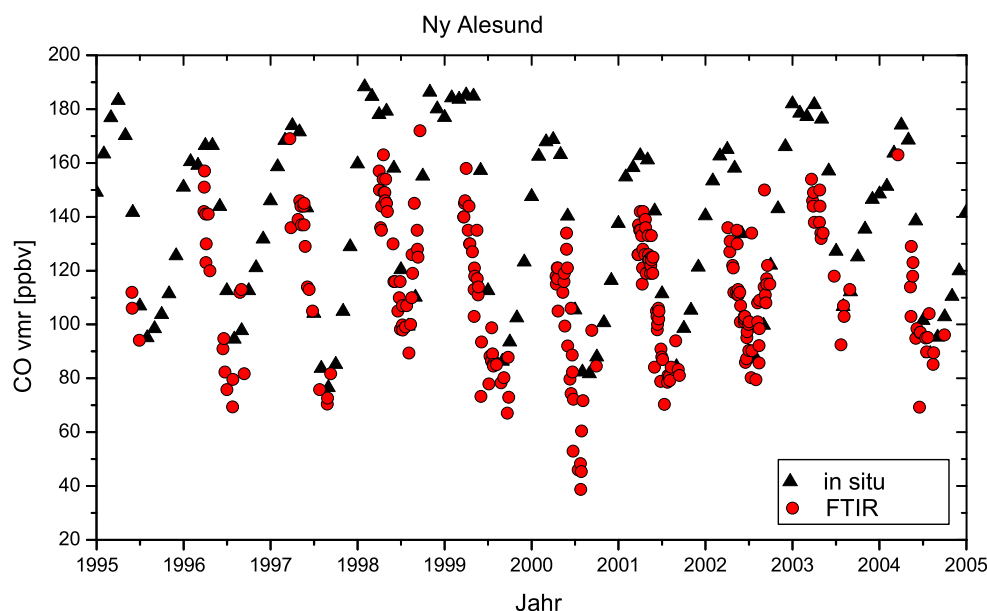


Abb. 5.19: Tagesmittelwerte von CO aus FTIR-Spektren (rot) und Monatmittelwerte aus in situ Messungen (schwarz) in Ny-Ålesund. FTIR Daten entsprechen dem Volumenmischungsverhältnis zwischen 0.5 und 2 km.

An der Zugspitze werden für den Vergleich FTIR- und in situ Messungen die gemessenen FTIR Konzentrationen zwischen 2.96 und 5.96 km gemittelt. Es werden nur Tage, an denen beide Messungen durchgeführt worden sind, verglichen. Das Ergebnis des Vergleichs der Tagesmittelwerte ist in Abb. 5.20 gezeigt. Beide Datensätze zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Die mittlere Abweichung beträgt $0.4\% \pm 12\%$.

Am Jungfraujoch werden die Tagesmittelwerte der CO-Bodenkonzentrationen mit den aus der Schicht von 3.58-5.8 km gemittelten FTIR CO-Konzentrationen verglichen. In Abb. 5.21 sind nur die Messungen der Tage, an denen entsprechende FTIR Daten zur Verfügung stehen dargestellt. Beide Datensätze stimmen gut überein. Die mittlere Differenz beträgt $-10.4\% \pm 33\%$. Die größten Differenzen sind im Jahr 2000

5.2 Vergleich der Zeitreihe von Kohlenmonoxid mit verschiedenen Messungen

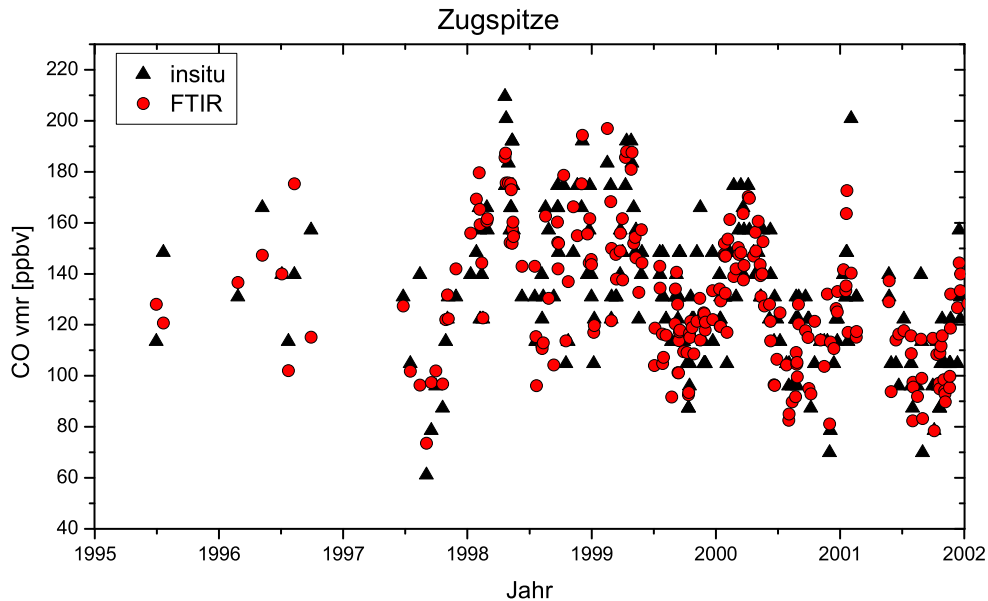


Abb. 5.20: Tagesmittelwerte von CO aus FTIR-Spektren(rot) und in situ Messungen(schwarz) auf der Zugspitze. FTIR Daten entsprechen den mittleren Volumenmischungsverhältnissen zwischen 2.96 und 5.96 km.

mit ungewöhnlich hohen in situ CO-Konzentrationen. Die bereits diskutierten hohen CO-Werte 1998 werden von beiden Messreihen sehr gut wiedergegeben.

Der Vergleich der FTIR-CO-Konzentrationen gemittelt aus der Schicht von 2.36 bis 3.56 km mit in situ Daten in Izaña ist in Abb. 5.22 dargestellt. Leider werden in situ Messungen in Izaña nur wöchentlich durchgeführt, so dass nur wenige gemeinsame Messtage mit in situ und FTIR Messungen zur Verfügung stehen. In der Abbildung sind Tagesmittelwerte der gesamten FTIR-CO Zeitreihe und entsprechende Tagesmittel der in situ Messungen dargestellt. Die Übereinstimmung ist im Winter sehr gut, während im Sommer größere Differenzen auftreten. Diese erhöhten Werte der in situ Messungen könnten das Ergebnis von wärmeinduziertem Vertikaltransport sein, wodurch verunreinigte Luft aus der Grenzschicht nach oben transportiert wird. Die mittlere Abweichung beträgt $13.1\% \pm 17.7\%$.

5 Ergebnisse

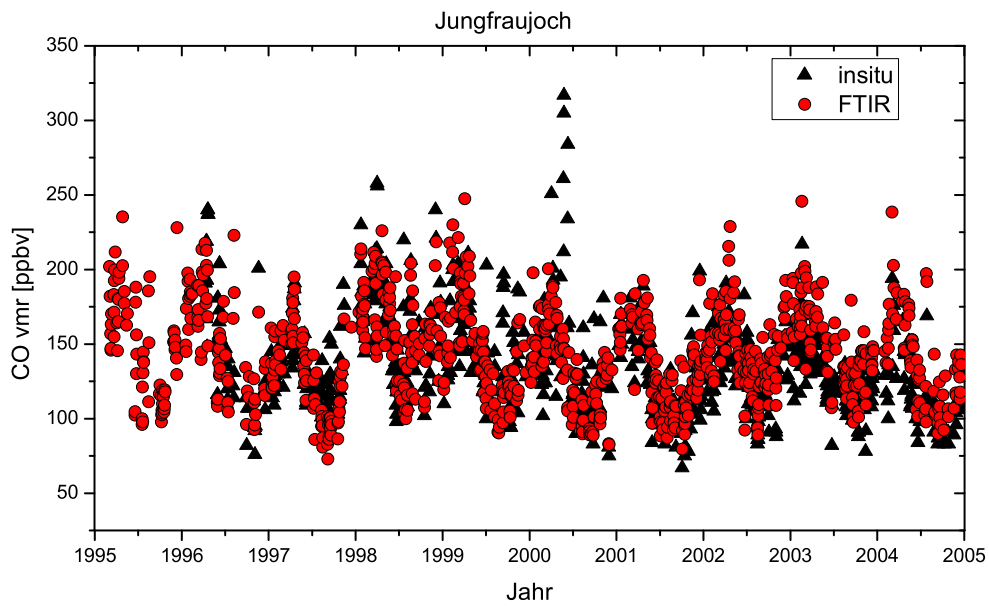


Abb. 5.21: Tagesmittelwerte von CO aus FTIR-Spektren(rot) und in situ Messungen(schwarz) auf dem Jungfrauoch. FTIR Daten entsprechen den mittleren Volumenmischungsverhältnissen aus 3.58 bis 5.8 km.

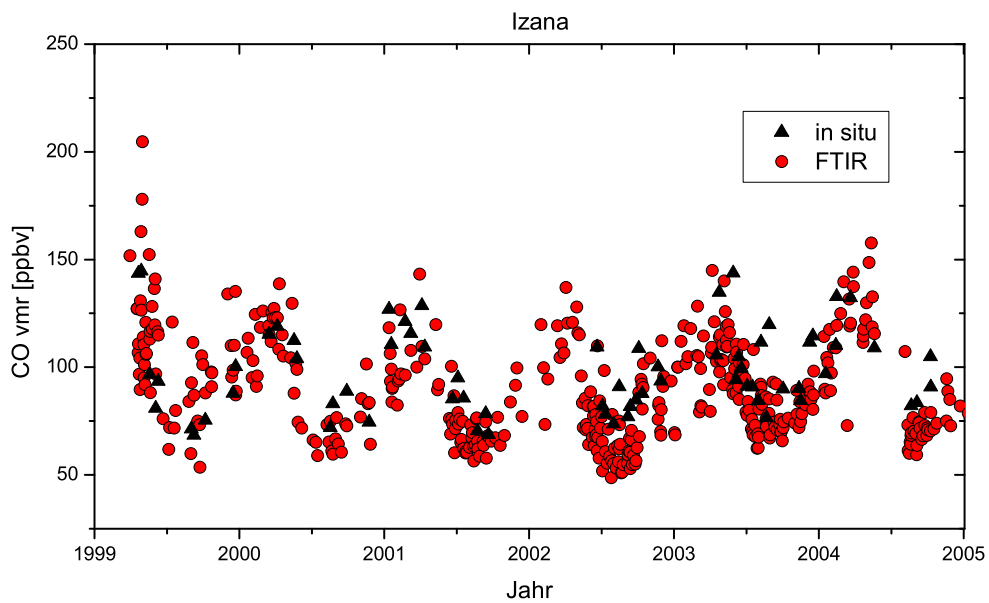


Abb. 5.22: Tagesmittelwerte von CO aus FTIR-Spektren(rot) und in situ Messungen(schwarz) in Izaña. FTIR Daten entsprechen den mittleren Volumenmischungsverhältnissen aus 2.36 bis 3.56 km.

5.2.2 Vergleich mit dem Satellitenmessgerät MOPITT

Zur globalen Messung von CO gibt es eigene Satellitenmessgeräte, da CO eine wichtige Rolle in der atmosphärischen Chemie spielt. CO beeinflusst den Strahlungsantrieb der Atmosphäre über den Einfluss auf die Konzentrationen der Treibhausgase wie CH₄ und O₃ (Daniel und Solomon, 1998). Satelliteninstrumente liefern quasi kontinuierliche Messdaten in globaler Abdeckung von CO und sind somit für die inverse Modellierung für die Ableitung der natürlichen und anthropogenen Quellen sehr wertvoll (Bergamaschi et al., 2000), sofern sie durch unabhängige Messungen validiert wurden. Bodengebundene FTIR Instrumente eignen sich dafür besonders gut, da sie sehr genaue Messungen der Gesamtsäulengehalte von vielen atmosphärischen Spurengasen liefern können. Das Satelliteninstrument MOPITT (Measurements Of Pollution In The Troposphere) wurde im Dezember 1999 an Bord des Satelliten Terra gestartet. Terra durchläuft einen sonnensynchronen Orbit in einer Höhe von 705 km. Das MOPITT Instrument misst CO Mischungsverhältnisse über Gaskorrelationsradiometrie bei 4.7 μm und 2.3 μm (Drummond, 1992). Das Instrument misst in Nadir-Richtung mit einer horizontalen Auflösung von 22 km x 22 km. Globale Abdeckung wird in etwa 4 Tagen erreicht. Der Auswerte-Algorithmus wird in Pan et al. (1998) und Deeter et al. (2003) beschrieben. In Barret et al. (2003) wird beschrieben, wie man MOPITT Daten mit bodengebundenen FTIR-Daten, unter Berücksichtigung der begrenzten Höhenauflösung von MOPITT im Vergleich zum FTIR-Instrument, vergleichen kann.

Um die verschiedene Höhenauflösung der beiden Messinstrumente zu berücksichtigen, muss der Säulen-Averaging-Kernel berechnet werden. Die berechnete Säule c_r wird aus dem berechneten Profil x_r , dem a priori Profil x_a und der a priori Säule c_a mit Hilfe des Säulenoperators \mathbf{C} berechnet: $c_r = c_a + \mathbf{C}^T(x_r - x_a)$. Der Säulenoperator ist ein Säulenvektor, der aus den Teilsäulen in jeder Höhenschicht in Molek./cm^2 besteht. Nachdem \mathbf{C} bestimmt wurde, kann der Säulen-Averaging-Kernel \mathbf{a} aus dem Profil-Averaging-Kernel \mathbf{A} berechnet werden:

$$\mathbf{a}^T = \mathbf{C}^T \mathbf{A} \quad (5.2)$$

Um den Einfluss des Säulen-Averaging-Kernel Glättungseffekt zu quantifizieren, wurden MOPITT Säulen aus FTIR Profilen nach Gleichung (25) in Rodgers und Connor (2003) simuliert. Diese werden im Folgenden als c_{FM} bezeichnet. Dies wird in Gl. 5.3 explizit dargestellt, wobei F für FTIR und M für MOPITT steht.

$$c_{FM} = c_a + \mathbf{a}_M^T(x_{rF} - x_a) \quad (5.3)$$

Für den Vergleich wurde ein sehr strenges Koinzidenzkriterium mit weniger als $\pm 0.5^\circ$ Abweichung im Längen- und Breitengrad und einer Zeitdifferenz von weniger als 2 Stunden zwischen den Messungen verwendet. Unter Anwendung dieses Kriteriums ergeben sich für Kiruna 74 Koinzidenzen für den Zeitraum 2000-2003. Abb. 5.23 zeigt den Vergleich zwischen FTIR und MOPITT CO-Gesamtsäulengehalten in Kiruna. Die

5 Ergebnisse

zugehörige Statistik ist in Tab. 5.2 aufgetragen. Im Vergleich zum FTIR unterschätzt MOPITT die Säulen von CO um 2.27 %. Die Differenz zwischen FTIR- und MOPITT-Gesamtsäulen wird geringer (1.99%), wenn die Glättung aus Gl. 5.3 auf die FTIR Profile angewandt wird. Der Korrelationskoeffizient verbessert sich durch Anwendung der Glättung von 0.48 auf 0.73. Bei den Profilen in Abb. 5.24 sind die Vertikalprofile von FTIR und MOPITT über die Koinzidenznummern aufgetragen. Besonders in den mit MOPITT Averaging Kernels geglätteten FTIR-Profilen (in der Abb. 5.24 unten) kann man die Änderung anhand der schlechteren Höhenauflösung von MOPITT erkennen. Um Koinzidenznummer 40 (Oktober 2002 und Januar 2003) können MOPITT und FTIR in MOPITT-Auflösung die hohen CO-Werte unterhalb von etwa 3 km, was einem Druck von ungefähr 720 hPa entspricht, nicht wiedergeben. Diese Werte sind entsprechend des Jahresgangs erhöht. Leider sind keine weiteren Koinzidenzen mit Messungen zwischen Oktober und Februar vorhanden.

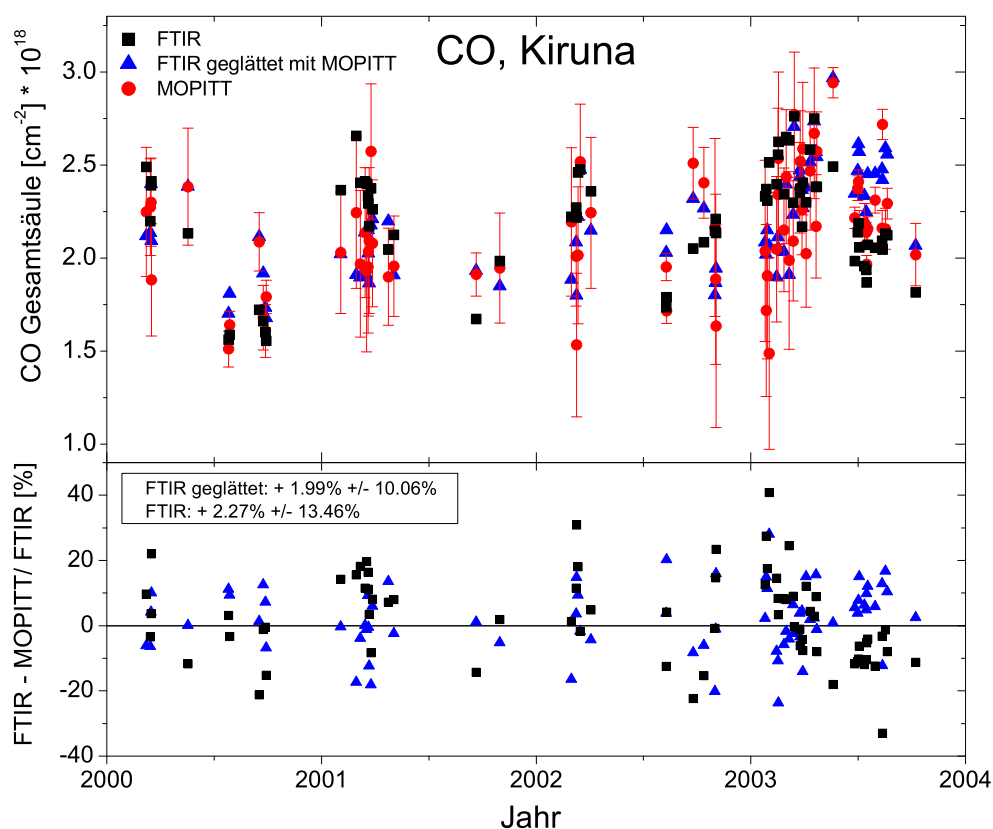


Abb. 5.23: FTIR und MOPITT CO-Gesamtsäulengehalte in Kiruna. schwarz: FTIR Gesamtsäulen; blau: FTIR Gesamtsäulen mit MOPITT Kernels geglättet; rot: MOPITT Gesamtsäulengehalte.

Für den Vergleich der Messungen in Izaña muss die Höhe der Station berücksichtigt werden, damit Gesamtsäulengehalte verglichen werden können. Dies kann anhand des etwas modifizierten Formalismus von Rodgers und Connor (2003) durchgeführt

5.2 Vergleich der Zeitreihe von Kohlenmonoxid mit verschiedenen Messungen

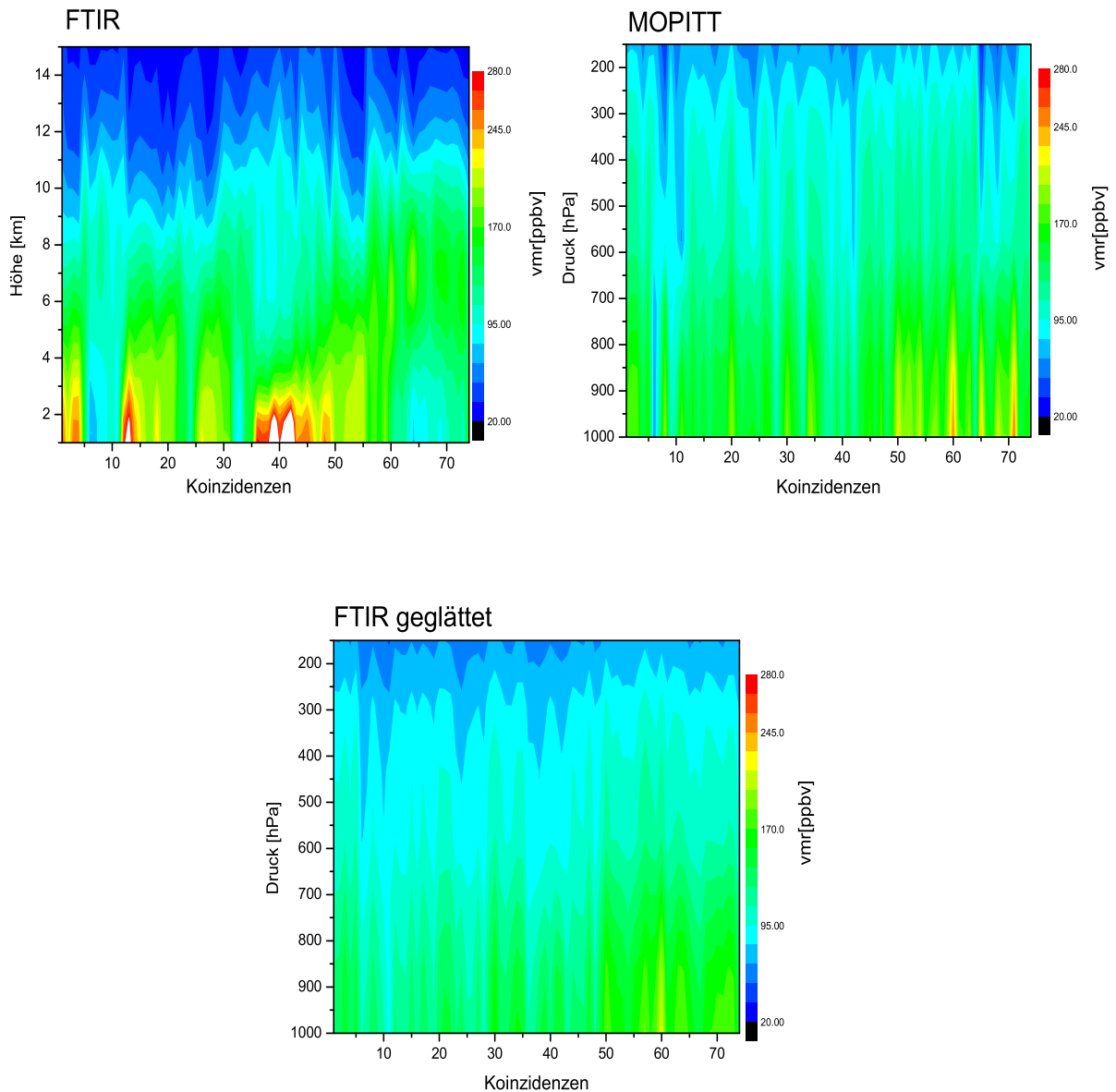


Abb. 5.24: Vertikalprofile von FTIR (oben links) und MOPITT (oben rechts) in Kiruna. FTIR-Profile mit MOPITT Kernels geglättet sind unten dargestellt.

werden. Die MOPITT CO Volumenmischungsverhältnisse liegen auf 7 Drucklevels vor. Der Druck aus der Höhe der Messstation in Izaña entspricht der oberen Grenze der zweiten Schicht. Um die verschiedene Höhenauflösung der Instrumente, MOPITT hat im Vergleich zum FTIR eine deutlich geringere Höhenauflösung, zu berücksichtigen, wird das FTIR-Profil x_F auf die Druckniveaus von MOPITT interpoliert und die unteren beiden Niveaus, die unterhalb der Station liegen, durch das a priori Profil von MOPITT ergänzt. Auf dieses Profil $x_{r,F}^*$ werden nun aufgrund der verschiedenen Höhenauflösung

5 Ergebnisse

der Instrumente nach Gl.5.4 die Averaging Kernels von MOPITT angewandt.

$$x_r = x_a + \mathbf{A}(x_{rF}^* - x_a) \quad (5.4)$$

Anschließend wird das Profil x_r an den unteren beiden Niveaus durch die Messwerte von MOPITT ersetzt und aus dem so entstandenen Profil die Gesamtsäule c_{FM} berechnet, die in Abb. 5.25 mit der CO-Gesamtsäule von MOPITT (c_M) und der modifizierten FTIR-Gesamtsäule (c_F) verglichen wird. Unter Anwendung des Koinzidenzkriteriums von weniger als $\pm 0.5^\circ$ Abweichung im Längen- und Breitengrad und einer Zeitdifferenz von weniger als 2 Stunden ergeben sich für Izaña 62 Koinzidenzen. In Tab. 5.2 ist die Statistik zu diesem Vergleich dargestellt. MOPITT unterschätzt die CO-Gesamtsäulen im Vergleich zum FTIR lediglich um 1.25%, so dass eine hervorragende Übereinstimmung konstatiert werden kann.

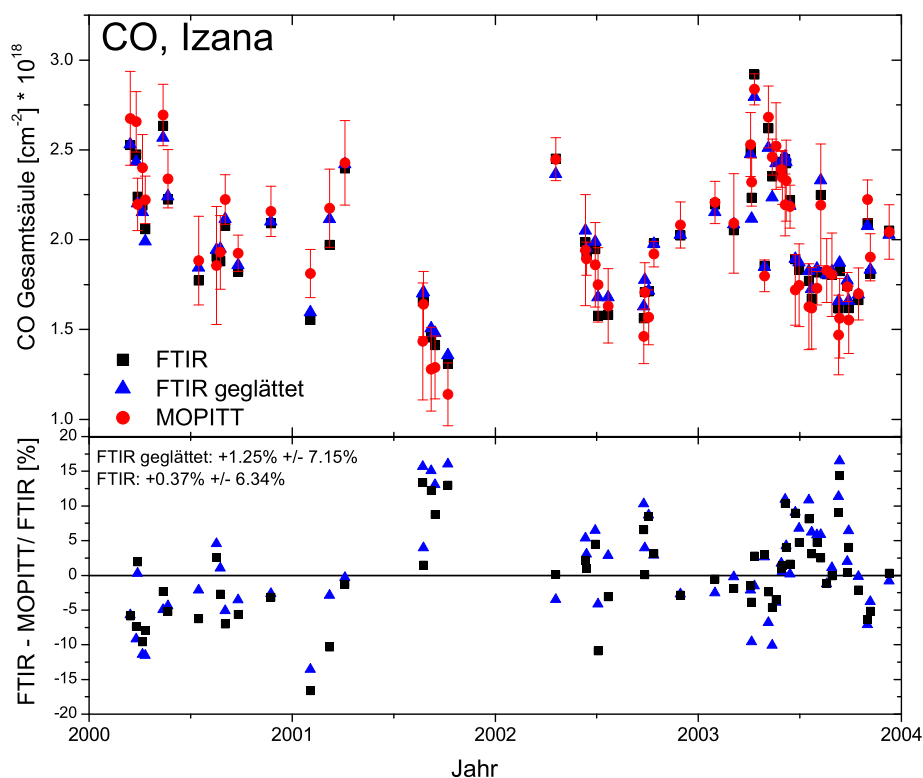


Abb. 5.25: FTIR und MOPITT CO-Gesamtsäulengehalte in Izaña. schwarz: FTIR Gesamtsäulen unten durch MOPITT Teilsäulen ergänzt; blau: FTIR Gesamtsäulen unten mit MOPITT Teilsäulen ergänzt und mit MOPITT Kernels geglättet; rot: MOPITT Gesamtsäulengehalte.

Im Vergleich der Profile in Abb. 5.26 sind die gemessenen FTIR-Profile, die gemessenen MOPITT CO-Profile und die in den unteren beiden Levels durch MOPITT ergänzten und mit den Averaging Kernels von MOPITT geglätteten FTIR-Profile dargestellt.

5.2 Vergleich der Zeitreihe von Kohlenmonoxid mit verschiedenen Messungen

Dabei scheint es besonders um Koinzidenz 20 (August bis September 2001) größere Unterschiede zwischen MOPITT und FTIR-Profilen zu geben. MOPITT misst in diesem Zeitraum auffallend kleine Volumenmischungsverhältnisse über den gesamten Höhenbereich. Diese Unterschiede sind auch im Vergleich der Gesamtsäulen in Abb. 5.25 zu sehen.

Die Amplitude der jahreszeitlichen Variationen von CO liegt bei etwa 15% (Mittel aus den Jahren 1999-2001). Die Standardabweichung liegt in allen Fällen deutlich darunter, was zeigt, dass beide Messgeräte die jahreszeitlich Variabilität von CO korrekt wiedergeben können. Dies wird auch durch die Korrelationskoeffizienten aus Tabelle 5.2 bestätigt.

Der Vergleich zwischen FTIR-Messungen von CO und MOPITT-Satellitendaten liefert eine sehr gute Übereinstimmung der Gesamtsäulen in Kiruna und Izaña. Wird die Glättung der MOPITT Säulen auch bei den FTIR-Messungen berücksichtigt, sind die MOPITT Säulen in Kiruna um $1.99 \pm 10.06\%$ höher und in Izaña $1.25 \pm 7.15\%$ höher als vergleichbare FTIR-Messungen. Die Übereinstimmung ist in Izaña besonders gut, wobei beachtet werden muss, dass aufgrund der Höhe der Messstation die FTIR-Profile nach unten durch MOPITT erweitert werden, was einem Beitrag zur CO Gesamtsäule von etwa 30% entspricht. Der Jahresgang der CO-Säulen aus FTIR Messungen beträgt abgeschätzt etwa $\pm 15\%$. Dieser Vergleich zeigt somit, dass MOPITT nützliche geophysikalische Informationen über CO in der freien Troposphäre in der Nordhemisphäre liefern kann.

Tabelle 5.2: Statistik des Vergleichs zwischen FTIR und MOPITT CO-Gesamtsäulen in Kiruna und Izaña. Das Koinzidenzkriterium beträgt weniger als $\pm 0.5^\circ$ Differenz in Längen- und Breitengrad und eine Zeitdifferenz von weniger als 2 Stunden. c_F steht für FTIR-Gesamtsäulen (in Izaña nach unten durch MOPITT Teilsäulen ergänzt), c_M für MOPITT Gesamtsäulen und c_{FM} für FTIR-Gesamtsäulen, die mit dem Averaging Kernel von MOPITT geglättet wurden; $R(x,y)$ ist der Korrelationskoeffizient zwischen den Größen x und y.

| | Kiruna | Izaña |
|-----------------------------|-------------------|------------------|
| Anzahl der Koinzidenzen | 74 | 62 |
| $(c_F - c_M)/c_F$ [%] | $+2.27 \pm 13.46$ | $+0.37 \pm 6.34$ |
| $R(c_F, c_M)$ | 0.48 | 0.957 |
| $(c_{FM} - c_M)/c_{FM}$ [%] | $+1.99 \pm 10.06$ | $+1.25 \pm 7.15$ |
| $R(c_{FM}, c_M)$ | 0.73 | 0.951 |

5 Ergebnisse

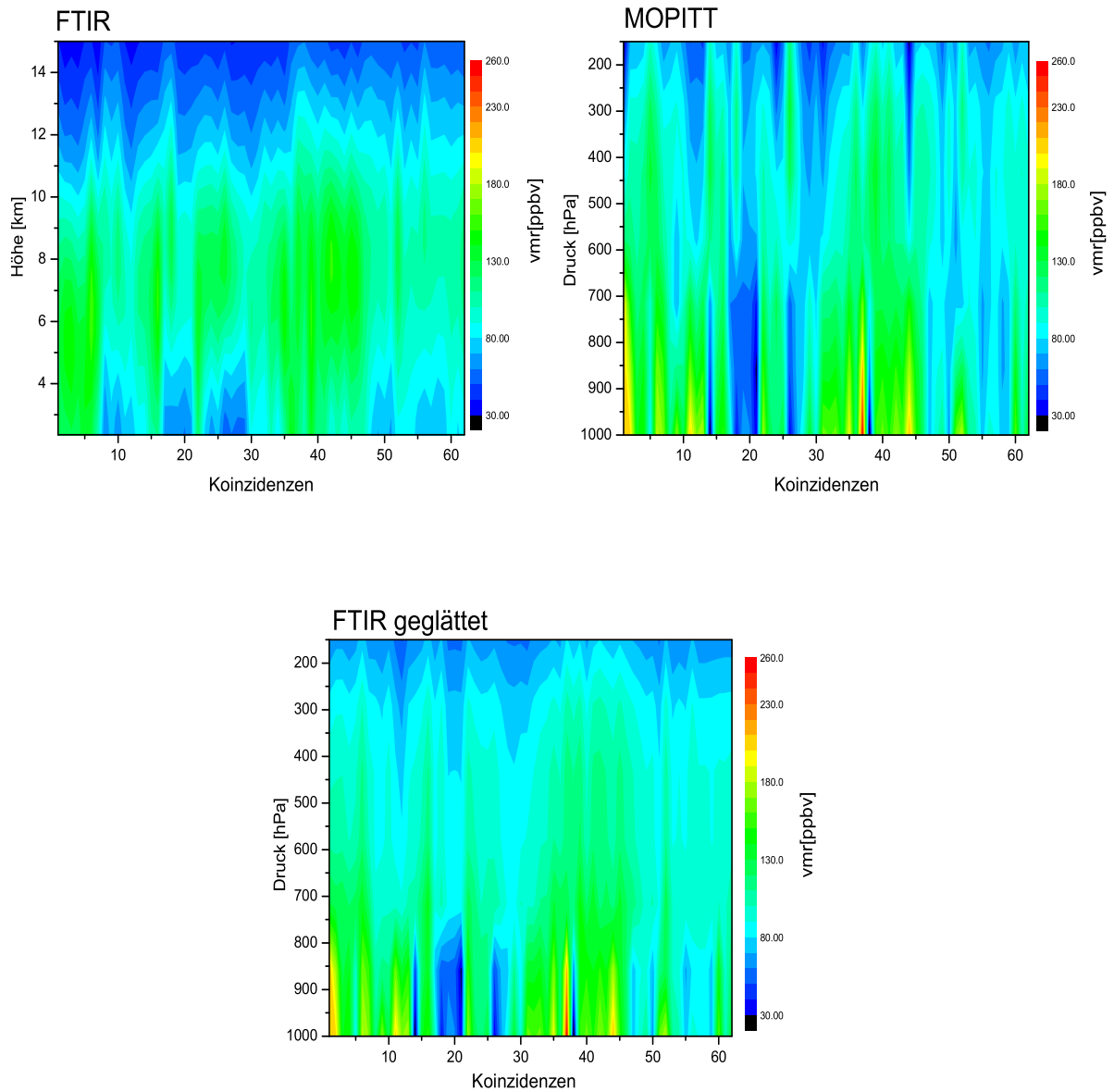


Abb. 5.26: Vertikalprofile von FTIR (oben links) und MOPITT (oben rechts) in Izaña. FTIR-Profile mit MOPITT Kernels geglättet sind unten dargestellt. Beim Vergleich ist die unterschiedliche vertikale Skala zu beachten.

5.3 Strato-Mesosphärisches Kohlenmonoxid

Zusätzlich zu dem überwiegenden troposphärischen Anteil kommt CO auch in der oberen Stratosphäre und unteren Mesosphäre vor. In der mittleren Atmosphäre (ca. 10-100 km) spielt CO keine aktive Rolle in der Photochemie von Ozon und verhält sich im Vergleich zu anderen Spurengasen reaktionsträge. Daher eignet sich CO sehr gut als Tracer für den globalen Transport und für das Absinken von Luftmassen aus der unteren Mesosphäre in die polare Stratosphäre (Funke et al., 2005). Die photochemische Lebensdauer von Kohlenmonoxid in der sonnenbestrahlten Mesosphäre ist vergleichbar mit den Zeitskalen der vertikalen und horizontalen Advektion in diesen Höhen (Dupuy et al., 2004) und beträgt wenige Tage. In der oberen Mesosphäre und unteren Thermosphäre ist die Photolyse von Kohlendioxid die wichtigste Quelle. In der Stratosphäre wird CO durch die Oxidation von Methan produziert, aber durch OH schnell wieder durch Oxidation abgebaut. Während der Polarnacht kann dieser Abbau nicht stattfinden, da OH durch Reaktionen mittels Photolyse produziert wird (z.B. aus H₂O) und die OH-Konzentration daher während der Polarnacht rasch zurückgeht. Kohlenmonoxid folgt der Meridionalzirkulation hin zur Region der Polarnacht in der Winterhemisphäre. Das folgende Absinken verursacht einen scharfen Gradienten der CO Konzentrationen hin zur Stratosphäre (Solomon et al., 1985). Im Sommer findet Hebung von Luftmassen mit wenig CO-Gehalt statt.

In Abb. 5.27 ist die Zeitreihe von 1996 bis 2004 der Teilsäulen von 16 km ab von Kohlenmonoxid aus FTIR-Messungen in Kiruna und Ny-Ålesund dargestellt. Zusätzlich werden diese Teilsäulen mit Rechnungen des 3-dimensionalen Chemie-Transport-Modells KASIMA (KARlsruhe SIMulation model of the Middle Atmosphere) (Ruhnke et al. (1999), Reddmann et al. (2001), Kouker et al. (1999)) verglichen. Der Jahresgang in der unteren Mesosphäre und oberen Stratosphäre zeigt, anders als der jahreszeitliche Zyklus von CO in der Troposphäre, sehr große Gradienten bedingt durch die Dynamik mit einem Maximum im Januar und einem Minimum im Sommer. Die Teilsäulen oberhalb von 16 km steigen in Kiruna von ungefähr 3.0×10^{16} Moleküle pro cm² im Sommer bis zu 15×10^{16} Moleküle pro cm² im Winter an, was einen Anstieg um das 5-fache bedeutet. Die Modelldaten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messungen. Aufgrund des Messprinzips können die Messungen in Kiruna erst ab Mitte Januar und in Ny-Ålesund erst ab März stattfinden. Somit wird das Maximum im Winter, wie es vom Modell gezeigt wird, in Kiruna in manchen Jahren beobachtet, jedoch können die maximalen Säulengehalte von bis zu 2×10^{16} Moleküle pro cm² vom Modell nicht in Kiruna gemessen werden. Die Variabilität in den Sommermonaten ist bei den FTIR-Teilsäulen höher als bei KASIMA. Ein Grund ist vermutlich, dass bei KASIMA mit chemischen Änderungen gerechnet wird und diese Variabilität durch Dynamik bestimmt ist.

Velasco et al. (2007) zeigen einen Vergleich von Stationen in der Arktis, der Antarktis und in mittleren Breiten. Daraus lässt sich schließen, dass es leichte Unterschiede in den Teilsäulen von strato-mesosphärischem CO (hier oberhalb 18 km) zwischen den beiden Polen gibt. So ist in der Arktis etwas mehr CO oberhalb von 18 km als in der Antarktis, was vermutlich an stärkerem Absinken in der Arktis liegt.

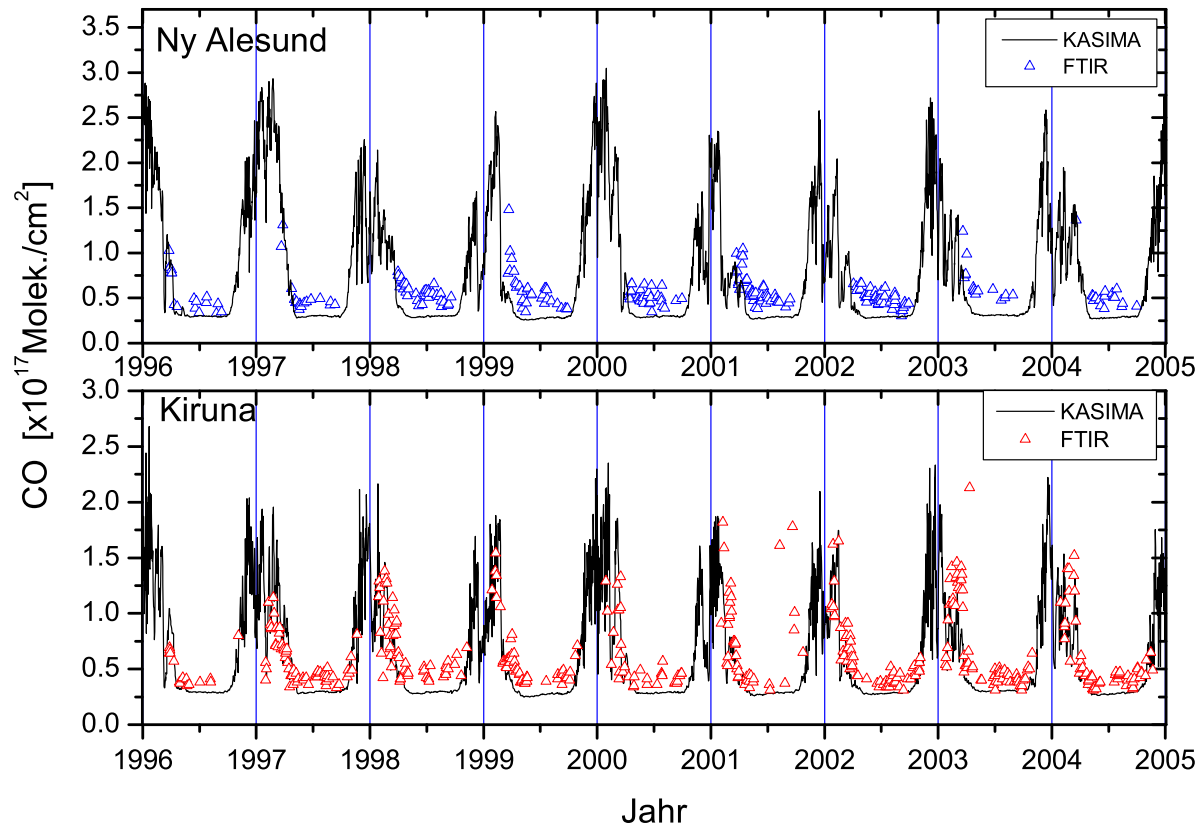


Abb. 5.27: Zeitreihe von 1996-2004 der CO-Teilsäulen oberhalb von 16 km in Kiruna (rot) und Ny-Ålesund (blau) und Vergleich mit dem Modell KASIMA (schwarz).

5.4 Vergleich der Zeitreihen mit Modellrechnungen des Oslo CTM2

Das Oslo CTM2 ist ein globales 3D Chemie-Transport-Modell (CTM) (Isaksen et al. (2005), Gauss et al. (2006)). Das Modell nutzt vorher berechnete Daten für Transport und Physik (z.B. Windgeschwindigkeiten, 3-D Niederschlag und konvektive Flüsse) aus dem IFS-Modell (Integrated Forecast System, ECMWF) für ausgewählte Jahre. Modellstudien werden mit den horizontalen Auflösungen T21 ($5.7^\circ \times 5.7^\circ$), T42 ($2.8^\circ \times 2.8^\circ$) und T63 ($1.9^\circ \times 1.9^\circ$) durchgeführt. Das Modell beinhaltet 40 Höhenstufen vom Boden bis zu 10 hPa. Das ergibt eine vertikale Auflösung von 0.5 bis 1 km in der freien Troposphäre bis zur Tropopause und etwas mehr als 1 km im untersten Teil der Stratosphäre. Außerdem wird das Oslo CTM-2 mit meteorologischen Feldern des ERA-40 (ECMWF) betrieben. ERA-40 Daten stammen aus dem Datenarchiv bestehender Reanalysen aus ECMWF-Daten der vergangenen 40 Jahre. In diesem Fall erhöht sich der Modellbereich bis zu 0.1 hPa und beinhaltet 60 Schichten. Meteorologische Felder aus ERA-40 Daten sind nur für den Zeitraum 1990 bis 2000 erhältlich. Das Chemie-Modul beinhaltet die direkte Berechnung der troposphärischen und stratosphärischen Prozesse einschließlich Ozonproduktion und -abbau sowie der troposphärischen Oxidation. Ebenso werden Photo-Dissoziations-Raten direkt bestimmt. Die räumlichen und zeitlichen Variationen der Emissionen werden für anthropogene Emissionen aus EDGAR3 (Emission Database for Global Atmospheric Research) und für natürliche Emissionen aus GEIA (Global Emissions Inventory Activity) Daten eingefügt. Im Folgenden werden Modellläufe mit der horizontalen Auflösung T21 mit der ERA-40 (ECMWF) Meteorologie für die Periode 1990-2000 betrachtet.

Abb. 5.28 zeigt den Vergleich der Modellergebnisse mit Messungen für Gesamtsäulengehalte von CO in Ny-Ålesund, Kiruna und Harestua. Die Übereinstimmung ist quantitativ an allen drei Stationen sehr gut. In Ny-Ålesund ist die Übereinstimmung sehr gut, nur die Minima im Jahresgang werden besonders im Jahr 2001 vom Modell etwas unterschätzt. Der Vergleich zwischen Modell und Messung zeigt bei der CO-Anomalie 1998 eine exzellente Übereinstimmung. In Kiruna wird die jahreszeitliche Variabilität vom Modell gut wiedergegeben. Das Maximum im Frühjahr wird jedoch vom Modell unterschätzt. Die FTIR CO-Säulen erreichen im Frühjahr 1997 bis zu 3×10^{18} Moleküle/cm², im Modell liegt das Maximum in diesem Jahr bei etwa 2.5×10^{18} Moleküle/cm². Die CO-Anomalie 1998 ist in den Modelldaten zu erkennen, in den FTIR-Messungen ist diese positive CO-Anomalie stärker ausgeprägt. Der Vergleich von FTIR-CO-Gesamtsäulen mit Modelldaten zeigt in Harestua eine sehr gute Übereinstimmung. Besonders der Jahresgang wird vom Modell gut erfasst.

In Abb. 5.29 ist der Vergleich von CO Gesamtsäulen aus FTIR Messungen und dem Oslo CTM2 Modell auf der Zugspitze, auf dem Jungfraujoch und in Izanña abgebildet. Auf der Zugspitze ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen FTIR-Messungen und dem Modell. Die Anomalie 1998 wird vom Modell gut wiedergegeben. Die Amplitude des Jahresgangs wird ebenso sehr gut vom Modell dargestellt. Auf dem Jungfraujoch ist die Übereinstimmung vortrefflich. Die jahreszeitliche Variabilität,

5 Ergebnisse

besonders die Größe der Amplitude, wird vom Modell sehr gut erfaßt. Gut kann man die Übereinstimmung bei hohen CO Werten im Sommer 1995 erkennen. In Izaña ist der Vergleichszeitraum mit 2 Jahren leider etwas kurz, um Aussagen über den Vergleich zu treffen.

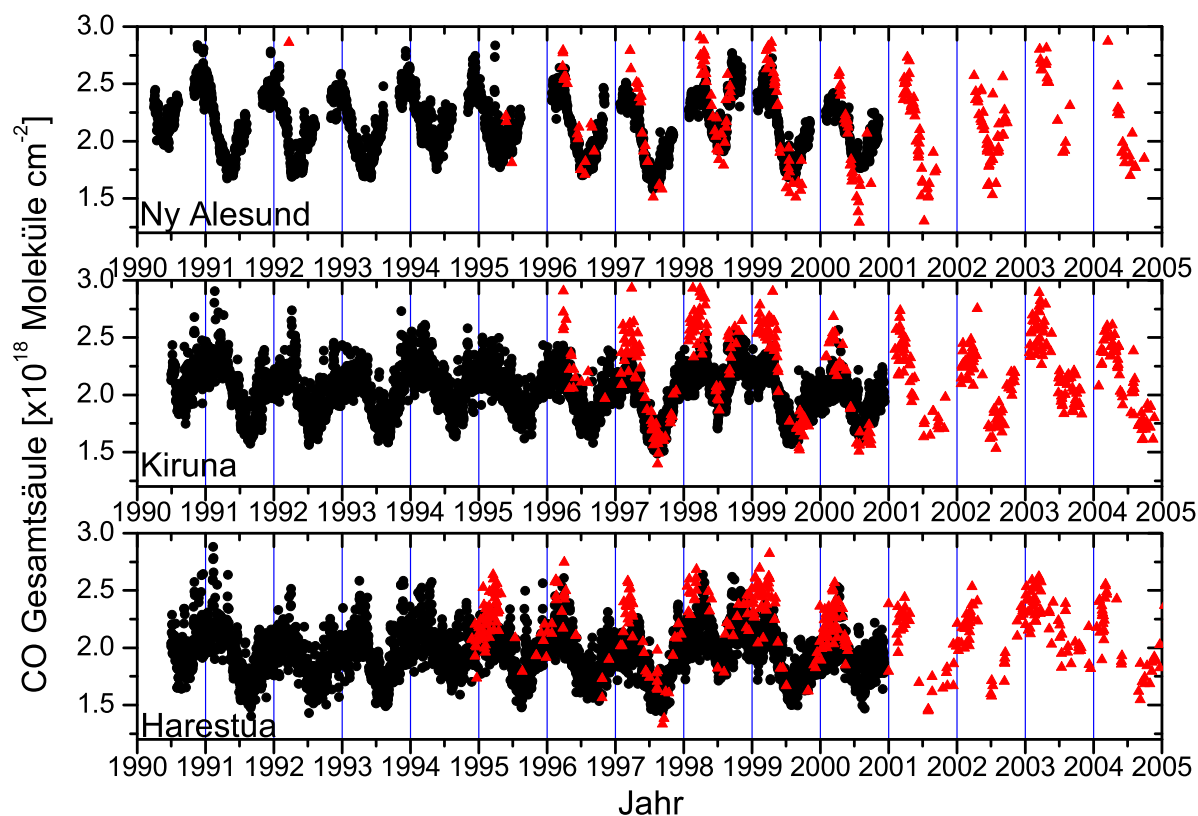


Abb. 5.28: Modellerte und gemessene Zeitreihe der Gesamtsäulen von CO in Ny-Ålesund, Kiruna und Harestua. Modellergebnisse sind in schwarz, FTIR Daten in rot dargestellt.

Insgesamt ist die Übereinstimmung zwischen Modellrechnungen des Oslo CTM2 und den FTIR-Messungen von CO Gesamtsäulen exzellent. Besonders die CO-Zeitreihe der Bergstationen können vom Modell sehr gut wiedergegeben werden. In Kiruna und Ny-Ålesund wird der CO-Jahresgang vom Modell etwas unterschätzt.

5.4 Vergleich der Zeitreihen mit Modellrechnungen des Oslo CTM2

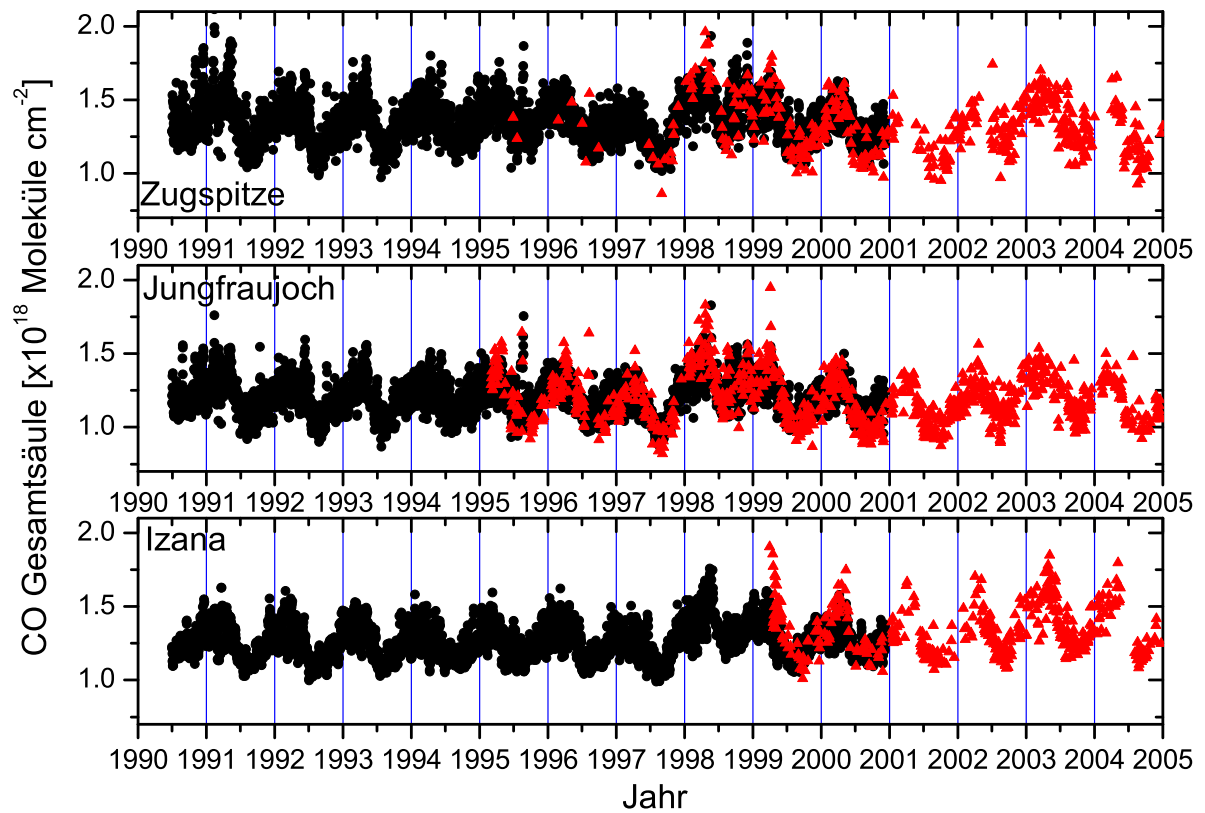


Abb. 5.29: Modellerte und gemessene Zeitreihe der Gesamtsäulen von CO auf der Zugspitze, dem Jungfraujoch und in Izaña. Modellergebnisse sind in schwarz, FTIR Daten in rot dargestellt.

5.5 Bestimmung von Trends mittels der Bootstrap-Resampling-Methode

Eine wichtige Anforderung an ein statistisches Trend-Modell ist die Fähigkeit, atmosphärische Daten unter Berücksichtigung der inhärenten statistischen Variabilität des Datensatzes zu modellieren. Dies beinhaltet die Berücksichtigung der Jahresgänge der vorliegenden Daten für viele Spurengase zusätzlich zu allen zu Grunde liegenden Trends. Außerdem sollte es möglich sein, Daten von verschiedenen Stationen vergleichen zu können, um ein insgesamtes Trendverhalten ableiten zu können. Dafür eignet sich die sogenannte "Bootstrap-Resampling-Methode". Diese Methode ist eine Art der Monte-Carlo Rechnung, wobei das Wissen über die Fehlerverteilung aus den Residuen selbst bestimmt wird. Diese Methode wurde für die Untersuchung der UFTIR Daten angewandt. Dafür wird eine Modellfunktion F so an die Daten angepasst, dass die Werte für das Jahr i M_{ij} sind:

$$M_{ij} = F(t_{ij}, a, b_j) \quad (5.5)$$

wobei t_{ij} die Zeit ist, a ist der zu Grunde liegende Trendparameter, b_j ist die Funktion für den Jahresgang und j ist der Bruchteil des Jahres. Der Jahresgang wird über die Anpassung einer niederwertigen Fourierreihe auf die jährliche Verteilung bestimmt. Diese Funktion reduziert den Einfluss verstreuter Daten. Unter der Annahme, dass die Residuen normalverteilt sind, wäre das Problem nach diesem Schritt gelöst. Da dies aber nicht der Fall ist, wird ein Satz an Residuen durch einen Vergleich mit den gemessenen Werten V_{ij} bestimmt:

$$R_{ij} = V_{ij} - M_{ij} \quad (5.6)$$

Ein neuer Datensatz, V_{ij}^* , wird generiert, indem eine Zufallspermutation des Residuums auf die Modellwerte zu den Zeiten t_{ij} addiert wird:

$$V_{ij}^* = M_{ij} + R_{ij}^* \quad (5.7)$$

Neue Werte für a und b_j können nun mittels des Modells berechnet werden. Dieser Vorgang wird sehr häufig wiederholt. Daraus kann eine Näherung der statistischen Verteilung von a und b_j gebildet werden, um daraus eine Abschätzung der zugehörigen Konfidenzlimits durchzuführen, ohne irgendwelche Annahmen über die statistische Verteilung der Residuen zu treffen. Es muss jedoch bei dieser Methode berücksichtigt werden, dass etwaige auftretende systematische Residuen bei der Zufallspermutation auf die ganze Zeitreihe verteilt werden und sich somit der angegebene Fehler erhöht. Diese Methode kann allgemein auf die Ergebnisse der verschiedenen Spurengase an allen Messstationen angewandt werden. In Tabelle 5.3 sind die jährlichen Trends für die troposphärischen und stratosphärischen Teilsäulen und für die Gesamtsäulen für jedes UFTIR-Spurgas an jeder Messstation zusammengefasst. Die zugehörigen Unsicherheiten entsprechen dem 95% Konfidenzlimit des Bootstrap Resamplings.

5.5 Bestimmung von Trends mittels der Bootstrap-Resampling-Methode

Alle Trends sind als Prozentsatz des Mittelwertes des Jahres 2000 dargestellt. Die fett gedruckten Werte in der Tabelle geben die Fälle an, bei denen der Trend statistisch signifikant ist. Es ist zu beachten, dass für alle Zeitreihen die Jahre 1995-2004 der Trendberechnung zugrunde liegen, der Zeitraum für Kiruna beginnt 1996 und für Izaña wird der Trend für die Periode 1999-2004 bestimmt. Daher kann der Unterschied im berechneten Trend zwischen Izaña und den anderen Stationen durch den jeweils betrachteten Zeitraum verursacht werden.

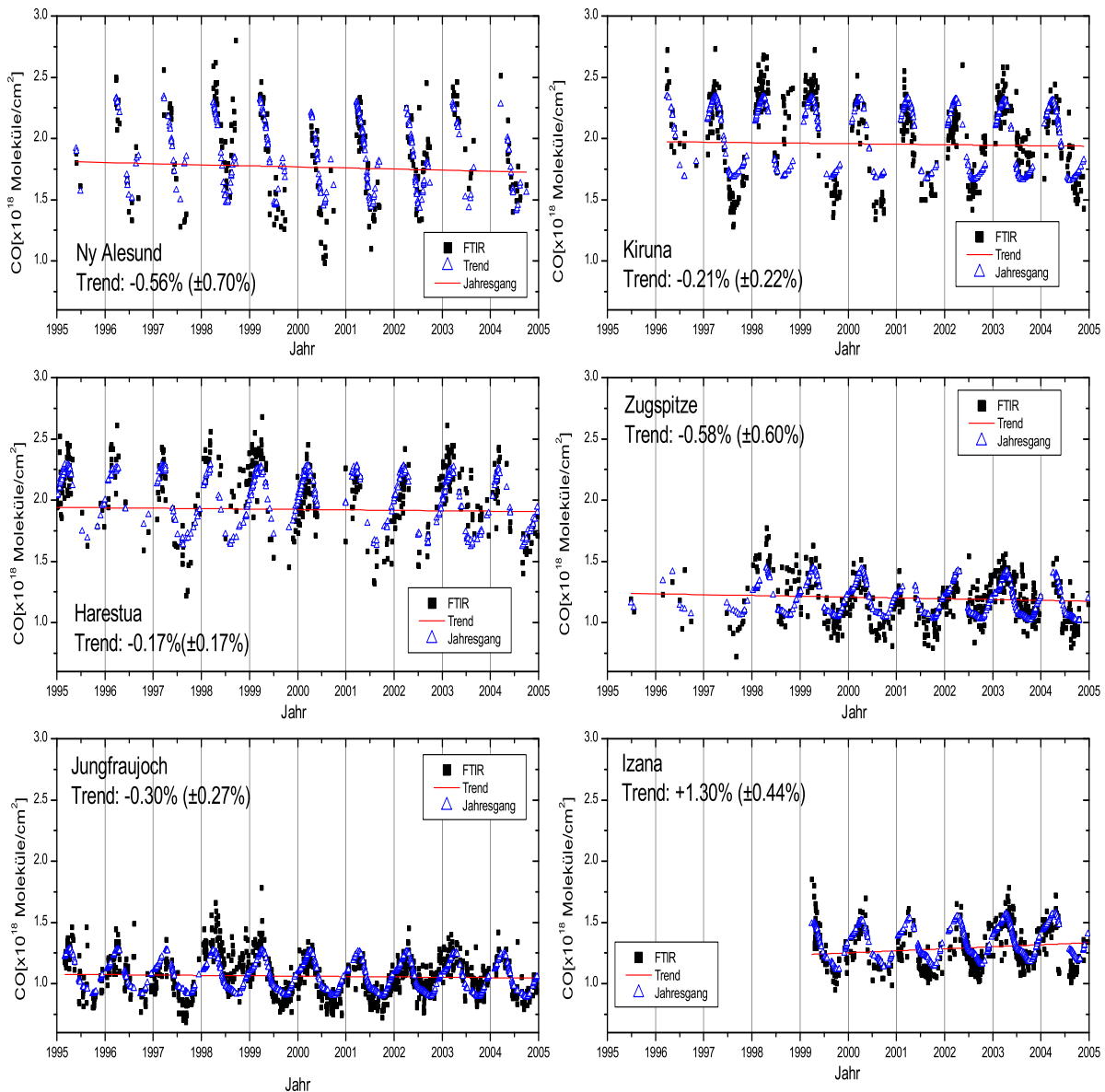


Abb. 5.30: Zeitreihen, der Jahresgang (blau) und die zu Grunde liegenden Trends (rot) von troposphärischem CO in Ny-Ålesund, Kiruna, Harestua, Zugspitze, Jungfraujoch und Izaña.

Die Zeitreihen von troposphärischem CO an allen sechs UFTIR sind in Abb. 5.30 dargestellt. Der Jahresgang wurde, wie in Kap. 5.1.1.1 beschrieben, berechnet. Nach Berücksichtigung des Jahresgangs und des "Bootstrap Resamplings" ergibt sich der

5 Ergebnisse

eingezeichnete lineare Trend. Die Steigung der Trendkurve ist bei allen Stationen, ausgenommen Izaña, leicht negativ. Izaña hat einen statistisch signifikanten Trend von +1.3 % pro Jahr, jedoch liegt im Vergleich zu den anderen Stationen der Trendberechnung für Izaña eine kürzere Zeitreihe (1999-2004) zugrunde. Im IPCC-Report (IPCC, 2001) wird kein eindeutiger Trend für troposphärisches CO erwähnt, da CO sehr variabel ist. CO nahm global von 1991 bis 1997 um 2% pro Jahr ab (Novelli et al., 1998) und stieg 1998 und 2002 wieder an (vgl. Anomalie 1998 und 2002).

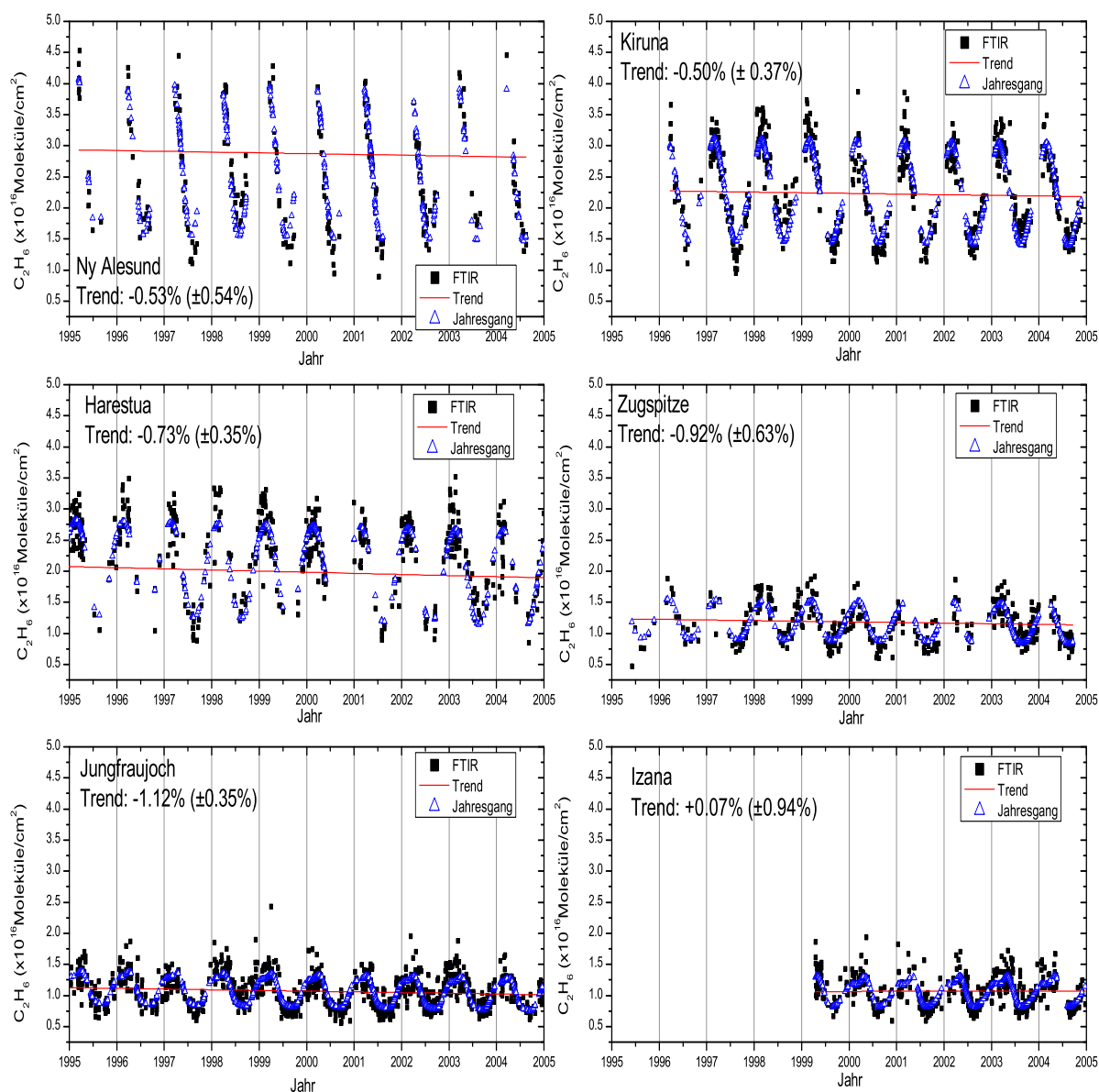


Abb. 5.31: Zeitreihen, der Jahresgang (blau) und die zu Grunde liegenden Trends (rot) von troposphärischem C_2H_6 in Ny-Ålesund, Kiruna, Harestua, Zugspitze, Jungfrauoch und Izaña.

Abb. 5.31 zeigt die Zeitreihen von troposphärischem C_2H_6 und die abgeleiteten Trends. Vier der sechs Stationen haben einen signifikant negativen Trend für den Zeitraum 1995

5.5 Bestimmung von Trends mittels der Bootstrap-Resampling-Methode

bis 2004, der von $-0.50(\pm 0.37)$ bis $-1.12(\pm 0.35)\%$ pro Jahr reicht. Der Rückgang von C_2H_6 variiert je nach Station von -0.50% pro Jahr bis -1.12% pro Jahr, bezogen auf das Jahr 2000. Der ausgeprägte Jahresgang kann durch die Fourierreihe sehr gut dargestellt werden. Am Jungfrauoch wurde für den Zeitraum 1995 bis 2000 ein Trend von $-1.2\%(\pm 0.65\%)$ pro Jahr berechnet (Rinsland et al., 2000). Für den hier untersuchten Zeitraum von 1995 bis 2004 wurde am Jungfrauoch ein Trend von $-1.12\%(\pm 0.35\%)$ ermittelt. Im Rahmen der Unsicherheiten scheint sich der Trend für C_2H_6 in den letzten 4 Jahren kaum verändert zu haben.

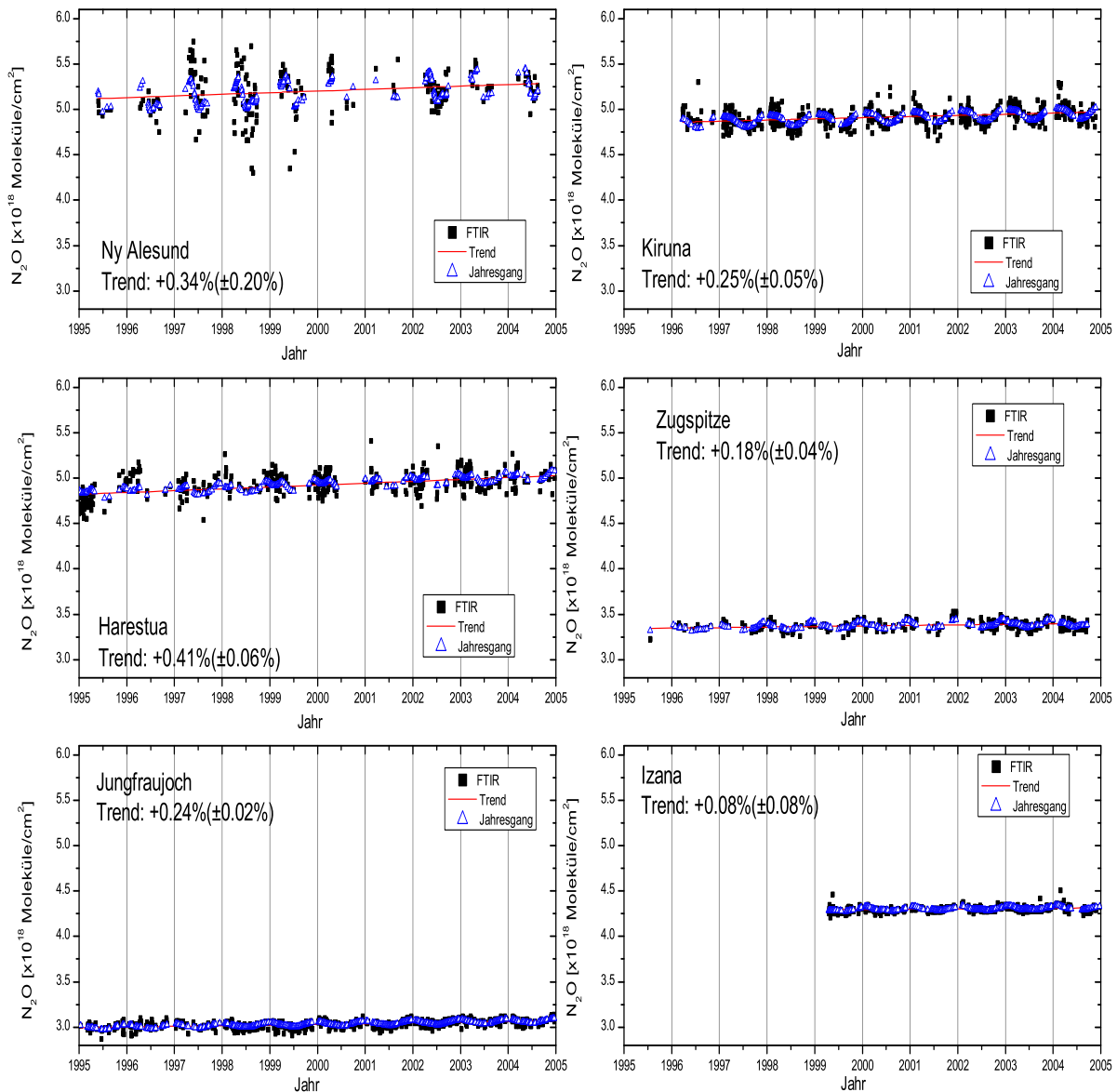


Abb. 5.32: Zeitreihen, der Jahresgang (blau) und die zu Grunde liegenden Trends (rot) von troposphärischem N_2O in Ny-Ålesund, Kiruna, Harestua, Zugspitze, Jungfrauoch und Izaña.

Der troposphärische Trend von N_2O wird aus FTIR Messungen an sechs europäischen Stationen ermittelt. Die Zeitreihen, der Jahresgang und der lineare Trend sind in

5 Ergebnisse

Abb. 5.32 zusammengefasst. Alle Stationen haben einen signifikanten positiven Trend, ausgenommen Izaña, wo der Trend statistisch nicht signifikant ist. Der Anstieg ist am größten in Harestua mit 0,41% und am kleinsten an der Zugspitze mit 0,18%. Diese Werte stimmen sehr gut mit dem zuletzt im IPCC-Report (IPCC, 2001) berichteten Trend von +0,25% pro Jahr überein.

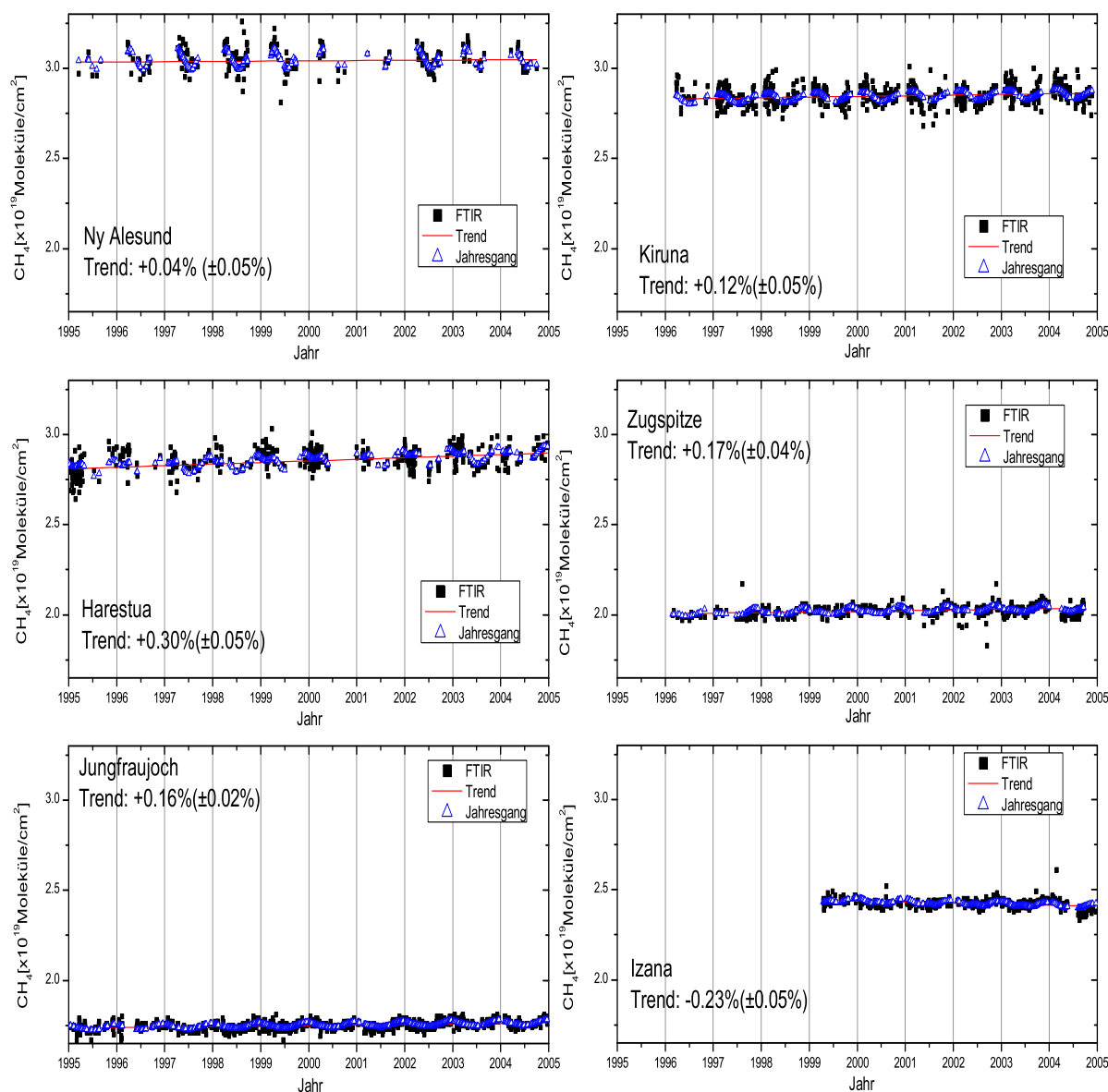


Abb. 5.33: Zeitreihen, der Jahresgang (blau) und die zu Grunde liegenden Trends (rot) von troposphärischem CH₄ in Ny-Ålesund, Kiruna, Harestua, Zugspitze, Jungfrauoch und Izaña.

Die Zeitreihen von troposphärischem CH₄ für die Stationen Ny-Ålesund, Kiruna, Harestua, Zugspitze, Jungfrauoch und Izaña sind zusammen mit den Trendkurven in Abb. 5.33 dargestellt. Alle Stationen, ausgenommen Izaña, zeigen einen leicht positiven Trend. In Harestua liegt der Anstieg von Methan bei 0,30% pro Jahr. In Izaña

5.5 Bestimmung von Trends mittels der Bootstrap-Resampling-Methode

nimmt CH_4 um 0.23% pro Jahr ab, vermutlich liegt die Differenz zwischen dem in Izaña berechneten Trend im Vergleich zu den anderen Stationen an dem deutlich kürzeren Zeitraum, der der Trendbestimmung von Izaña zugrunde liegt. Global gesehen liegt der Trend von CH_4 bei +0.28% pro Jahr (WMO, 2006). Dieser Anstieg ist etwas größer als der aus den gemessenen FTIR-Zeitreihen bestimmte Trend.

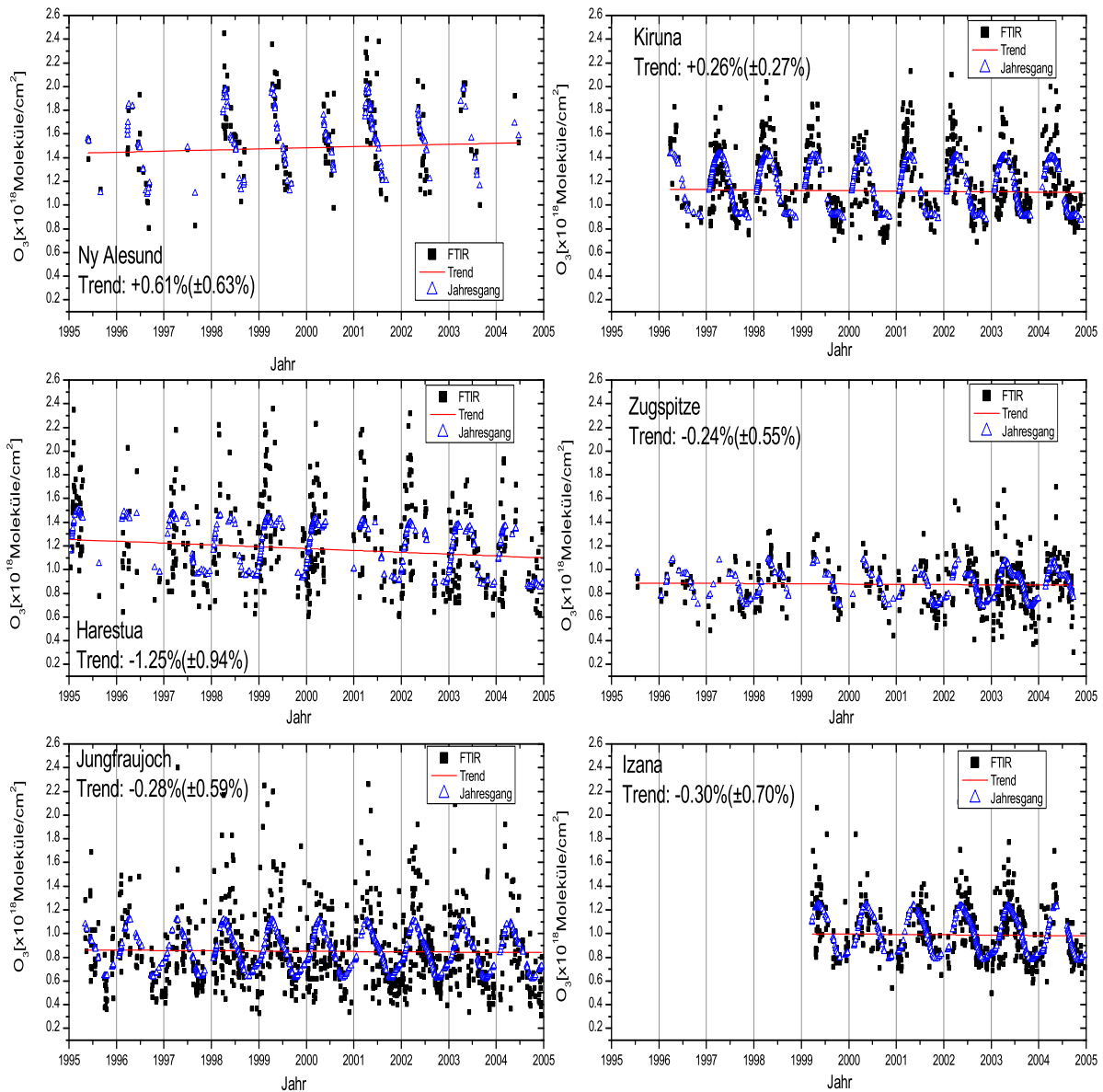


Abb. 5.34: Zeitreihen, der Jahresgang (blau) und die zu Grunde liegenden Trends (rot) von troposphärischem O_3 in Ny-Ålesund, Kiruna, Harestua, Zugspitze, Jungfrauoch und Izaña.

Abb. 5.34 stellt Trends für troposphärisches Ozon an den europäischen FTIR-Stationen dar. Der Trend ist an allen Stationen, ausgenommen Harestua, nicht statistisch signifikant. Ny-Ålesund und Kiruna haben einen positiven Trend, während die anderen

5 Ergebnisse

vier Stationen einen negativen Trend aufweisen, der in Harestua einen Rückgang der troposphärischen O_3 -Säule um -1.25% pro Jahr am größten ist. Auch von in situ Messstationen kann kein klarer Trend für troposphärisches Ozon abgeleitet werden WMO (2006).

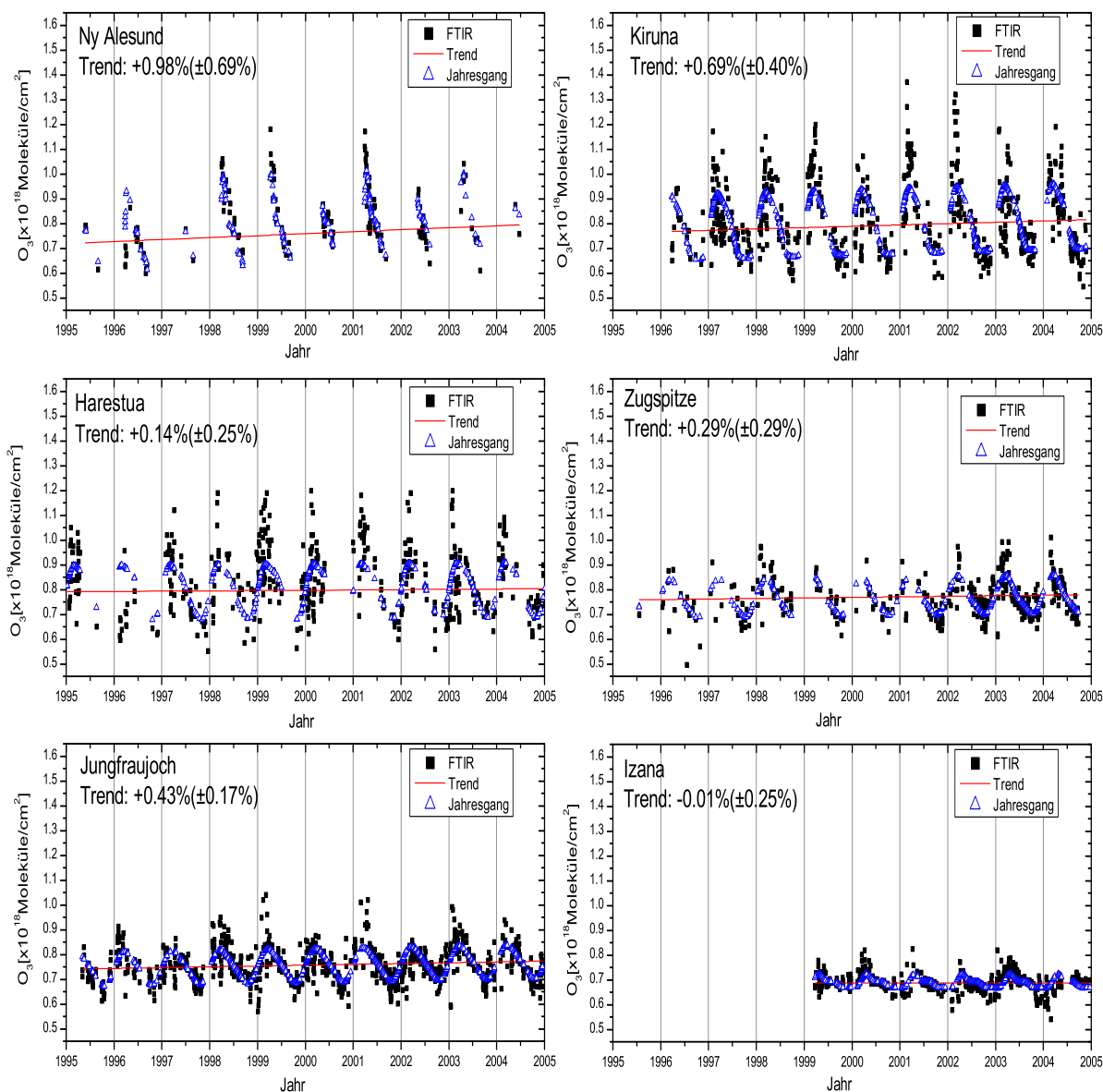


Abb. 5.35: Zeitreihen, der Jahresgang (blau) und die zu Grunde liegenden Trends (rot) von stratosphärischem O_3 in Ny-Ålesund, Kiruna, Harestua, Zugspitze, Jungfrauoch und Izaña.

Zeitreihen von stratosphärischem Ozon für die Jahre 1995-2004 sind in Abb. 5.35 abgebildet. Die Trendanalyse ergab für diese Zeitreihen einen signifikanten Anstieg an stratosphärischem O_3 an drei der sechs betrachteten Stationen. Dieser Anstieg reicht von $0.43(\pm 0.17)\%$ pro Jahr am Jungfrauoch bis $0.98(\pm 0.69)\%$ pro Jahr in Ny-Ålesund.

5.5 Bestimmung von Trends mittels der Bootstrap-Resampling-Methode

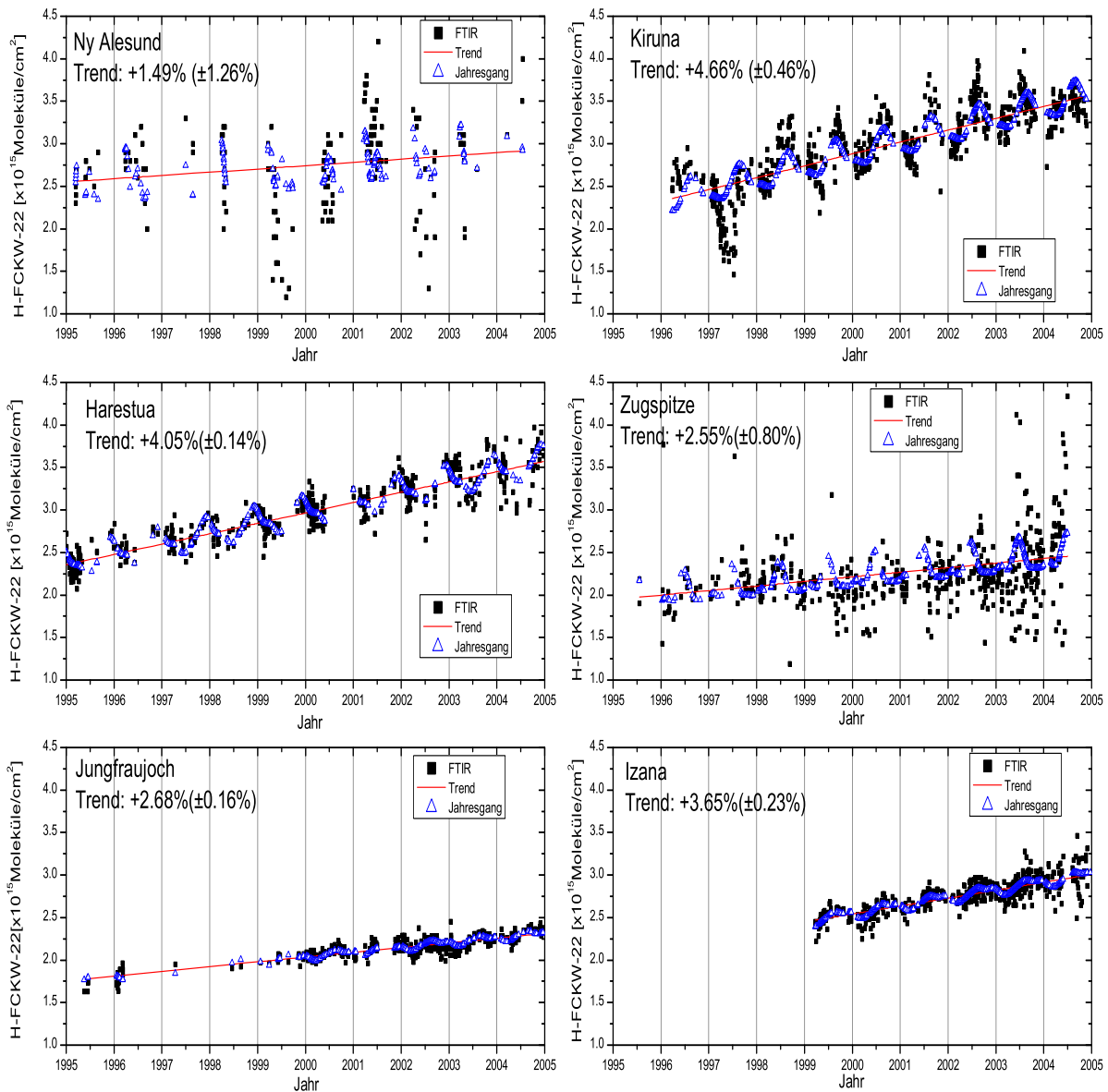


Abb. 5.36: Zeitreihen, der Jahresgang (blau) und die zu Grunde liegenden Trends (rot) von H-FCKW-22 in Ny-Ålesund, Kiruna, Harestua, Zugspitze, Jungfrauoch und Izaña.

Für H-FCKW-22 kann nur die Gesamtsäule bestimmt werden. Die Zeitreihen der H-FCKW-22 Gesamtsäulen an allen sechs UFTIR-Stationen sind in Abb. 5.36 dargestellt. Ein starker Anstieg der H-FCKW-22 Gesamtsäulen ist für alle Stationen erkennbar. Der höchste positive Trend wird in Kiruna mit 4.66% pro Jahr gemessen, Ny-Ålesund erreicht mit +1.49% den geringsten Anstieg an H-FCKW-22 pro Jahr, auf dem Jungfrauoch ergibt sich ein H-FCKW-22-Anstieg von 2.68% pro Jahr. In vorigen Studien wurde am Jungfrauoch ein Anstieg in der Größenordnung von 3% pro Jahr für den Zeitraum 1986-2005 (Zander et al., 2005) angegeben, welcher durch in situ Messungen belegt werden kann.

5 Ergebnisse

Alle beschriebenen Trends sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Es zeigt sich für N_2O und CH_4 ein quasi-linearer ansteigender Trend, für CO ein leicht negativer Trend mit einigen besonderen Erhöhungen in Jahren mit verstärkter Biomassenverbrennung und ein negativer Trend in C_2H_6 . Der Ozontrend scheint höhenabhängig zu sein, mit einem leicht negativen Trend in der Troposphäre und einem positiven Trend in der Stratosphäre. H-FCKW-22 zeigt einen deutlich positiven Trend.

5.5 Bestimmung von Trends mittels der Bootstrap-Resampling-Methode

Tabelle 5.3: Jährliche Trends der UFTIR Messungen (De Mazière et al., 2006). Die fett gedruckten Werte geben statistisch signifikante Trends an.

| Station | Jährlicher Trend der Gesamtsäulengehalte (als % vom Jahr 2000) | | | | | |
|-------------|--|-------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | CO | C ₂ H ₆ | N ₂ O | CH ₄ | O ₃ | H-FCKW-22 |
| Ny-Ålesund | -0.58(±0.69) | -0.76(±0.54) | 0.33(±0.16) | 0.14(±0.08) | 0.93(±0.71) | 2.89(±0.84) |
| Kiruna | -0.12(±0.38) | -0.63(±0.37) | 0.43(±0.10) | 0.35(±0.08) | 0.76(±0.39) | 4.71(±0.25) |
| Harestua | -0.11(±0.26) | -0.74(±0.34) | 0.45(±0.08) | 0.60(±0.12) | 0.32(±0.49) | 3.82(±0.15) |
| Zugspitze | -0.10(±0.46) | -1.14(±0.60) | 0.12(±0.06) | 0.12(±0.05) | 0.22(±0.30) | 2.57(±0.79) |
| Jungfrauoch | -0.31(±0.25) | -1.05(±0.35) | 0.22(±0.38) | 0.17(±0.03) | 0.37(±0.21) | 2.68(±0.16) |
| Izaña | 1.70(±0.41) | 0.00(±0.92) | 0.34(±0.09) | 0.14(±0.09) | 0.05(±0.31) | 3.64(±0.09) |

| Station | Jährlicher Trend der troposphärischen Teilsäule (als % vom Jahr 2000) | | | | | |
|-------------|---|-------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| | CO | C ₂ H ₆ | N ₂ O | CH ₄ | O ₃ | H-FCKW-22 |
| Ny-Ålesund | -0.56(±0.70) | -0.53(±0.54) | 0.34(±0.20) | 0.04(±0.05) | 0.61(±0.63) | 1.49(±1.26) |
| Kiruna | -0.21(±0.22) | -0.50(±0.37) | 0.25(±0.05) | 0.12(±0.05) | 0.26(±0.27) | 4.66(±0.46) |
| Harestua | -0.17(±0.17) | -0.73(±0.35) | 0.41(±0.06) | 0.30(±0.05) | -1.25(±0.94) | 4.05(±0.14) |
| Zugspitze | -0.58(±0.60) | -0.92(±0.63) | 0.18(±0.04) | 0.17(±0.04) | -0.24(±0.55) | 2.55(±0.80) |
| Jungfrauoch | -0.30(±0.27) | -1.12(±0.35) | 0.24(±0.02) | 0.16(±0.02) | -0.28(±0.59) | 2.68(±0.16) |
| Izaña | 1.30(±0.44) | 0.07(±0.94) | 0.08(±0.08) | -0.23(±0.05) | -0.30(±0.70) | 3.65(±0.23) |

| Station | Jährlicher Trend der stratosphärischen Teilsäule (als % vom Jahr 2000) | | | | | |
|-------------|--|-------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | CO | C ₂ H ₆ | N ₂ O | CH ₄ | O ₃ | H-FCKW-22 |
| Ny-Ålesund | -0.22(±0.97) | -3.31(±1.31) | 0.26(±0.35) | 0.14(±0.08) | 0.98(±0.69) | 4.10(±1.16) |
| Kiruna | 0.47(±0.85) | -0.56(±1.05) | 0.90(±0.30) | 0.35(±0.08) | 0.69(±0.40) | 4.82(±0.28) |
| Harestua | 0.01(±0.78) | -0.82(±0.60) | 0.77(±0.32) | 0.60(±0.12) | 0.14(±0.25) | 3.75(±0.25) |
| Zugspitze | 0.04(±0.30) | -1.71(±0.58) | -0.05(±0.20) | 0.12(±0.05) | 0.29(±0.29) | 5.15(±0.83) |
| Jungfrauoch | -0.37(±0.28) | -0.70(±0.33) | 0.20(±0.05) | 0.17(±0.03) | 0.43(±0.17) | 2.88(±0.14) |
| Izaña | 1.41(±0.33) | -1.11(±1.40) | 1.42(±0.33) | 0.14(±0.09) | -0.01(±0.25) | 3.73(±0.26) |

6 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit ist die Ableitung von Zeitreihen, Variabilität und Trends troposphärischer Spurengase aus bodengebundenen FTIR-Messungen. Hierfür werden in Kiruna (Nordschweden) und Izaña (Teneriffa) langfristige Messungen im Rahmen des NDACC durchgeführt. Aus diesen Messungen werden Profile und Säulengehalte vieler Spurengase, u.a. von CO, O₃, N₂O, CH₄, C₂H₆ und H-FCKW-22 abgeleitet. Diese Messungen werden in Kiruna schon seit 1996, in Izaña seit 1999, kontinuierlich durchgeführt, daher eignen sie sich besonders für die Bestimmungen langjähriger Trends. Einige Verbesserungen in der Auswertung wurden eingebracht, um somit mehr Höheninformation für die Vertikalprofile einiger Spurengase zu bekommen.

Im Rahmen des EU-Projekts UFTIR wurden Zeitreihen troposphärischer Spurengase an sechs europäischen Stationen mit einer gemeinsamen Auswertemethodik bestimmt. Die Zeitreihe von CO zeigt einen ausgeprägten Jahresgang verursacht durch die OH-Chemie. Bei einem Vergleich der Stationen ist eine leichte Breitenabhängigkeit mit etwas kleineren Säulengehalten bei den Stationen der nördlichen hohen Breiten zu erkennen. C₂H₆ hat wie CO einen sehr ausgeprägten Jahresgang mit hohen Werten im Frühjahr und minimalen Säulengehalten im Herbst. Die Korrelation von C₂H₆ zu CO ergibt eine etwas höhere Steigung der Geraden in Kiruna als in Izaña aufgrund der Herkunft der Luftmassen. CH₄ und N₂O sind in der Troposphäre gut durchmischt und können als Tracer für Transportprozesse verwendet werden. Aufgrund der guten Durchmischung können leichte Unterschiede in der Stationshöhe in den Gesamtsäulen erkannt werden. Die Korrelation von N₂O zu CH₄ zeigt eine kompakte lineare Korrelation zwischen beiden Gasen in Kiruna und Izaña. Die Zeitreihe der Gesamtsäulen von O₃ zeigt an allen UFTIR Stationen den Jahresgang mit den Maxima im April/Mai und den Minima im Oktober. Der Jahresgang ist besonders in den nördlichen Stationen ausgeprägt. Die Dynamik ist an diesen Stationen größer, da sie im Winter an einigen Tagen innerhalb des Polarwirbels liegen. H-FCKW-22 zeigt in den Zeitreihen der Gesamtsäulengehalte an allen betrachteten Stationen einen deutlichen positiven Trend.

Biomassenverbrennung ist eine sehr wichtige Quelle für CO. Eine Diskussion der starken CO Anomalie aufgrund starker Biomassenverbrennung 1998 wurde für sechs europäische Stationen durchgeführt. Dabei wurde gezeigt, dass von Sept. bis Okt. 1998 allein eine Erhöhung von CO um 40-70% auf der Nordhalbkugel stattgefunden hat. Dieser CO-Beitrag aus Biomassenverbrennung ist doppelt so hoch wie der von der Verbrennung fossiler Brennstoffe.

Der Vergleich von Bodenkonzentrationen von CO, die mittels in situ Messungen gewonnen werden, und FTIR Messungen ergeben eine sehr gute Übereinstimmung an

allen vier betrachteten Stationen. Die mittlere Abweichung der Monatsmittelwerte beträgt in Ny-Ålesund $10.8 \pm 12.4\%$. Eine exzellente Übereinstimmung ergibt sich bei den Tagesmittelwerten an der Zugspitze mit $0.4 \pm 12\%$. Ebenso Tagesmittelwerte werden mit einer mittleren Differenz von $-10.4 \pm 33\%$ am Jungfraujoch beobachtet. In Izaña beträgt die Differenz der FTIR und in situ CO Konzentrationen $13.1 \pm 17.7\%$.

Die Validierung der CO-Messungen des Satellitenmessgerätes MOPITT mit den Messungen des FTIR sind aufgrund der unterschiedlichen Höhenauflösung beider Messinstrumente und der Höhe der Station in Izaña sehr komplex. Unter Berücksichtigung dieser Effekte erhält man eine sehr gute Übereinstimmung von $2 \pm 10\%$ in Kiruna und $1.25 \pm 7.15\%$ in Izaña. Diese sehr gute Übereinstimmung zeigt somit, dass MOPITT nützliche geophysikalische Informationen über CO in der freien Troposphäre in der Nordhemisphäre liefern kann.

Durch eine bessere Höhenauflösung in der CO-Auswertung ist es möglich, mit bodengebundenen FTIR Messungen Säulengehalte von strato-mesosphärischem CO, bestehend aus der Stratosphäre bis zur oberen Mesosphäre (16-100km), zu bestimmen und somit neue Erkenntnisse über den Transport und die Variabilität von CO in großen Höhen zu gewinnen. Der starke Gradient im Jahresgang im Frühjahr wird sowohl von den Messungen in Kiruna und Ny-Ålesund als auch im Modell KASIMA sehr gut wiedergegeben. Hierbei kann der Transport mesosphärischer Luft in die Stratosphäre im polaren Vortex beobachtet werden.

Ein Vergleich der CO-Zeitreihen an allen UFTIR-Stationen mit dem Oslo CTM2 Modell ergibt eine sehr gute Übereinstimmung. Die grössere Variabilität an den Stationen Ny-Ålesund und Kiruna wird vom Modell etwas unterschätzt. Eine statistische Trend-Analyse-Methode, die sogenannte "Bootstrap resampling" Methode wurde auf alle Messungen angewandt. Die größten Vorteile sind, dass keine statistische a priori Verteilung der Daten angenommen wird und das Ergebnis die Unsicherheiten, die mit der Abschätzung des Trends zusammenhängen, beinhaltet. Die Trendbestimmung wurde auf Zeitreihen troposphärischer Gase an allen sechs UFTIR-Stationen für die Jahre 1995-2004 angewandt. Es zeigt sich für N_2O und CH_4 ein quasi-linearer ansteigender Trend, für CO ein leicht negativer Trend mit einigen besonderen Erhöhungen in Jahren mit verstärkter Biomassenverbrennung und ein negativer Trend in C_2H_6 . H-FCKW-22 zeigt einen deutlich positiven Trend. Der Ozontrend scheint höhenabhängig zu sein, mit einem leicht negativen Trend in der Troposphäre und einem positiven Trend in der Stratosphäre.

Aufgrund der beobachteten Klimaerwärmung spielt die Untersuchung der treibhausrelevanten Gase eine immer größere Rolle. Daher ist die Fortsetzung der Zeitreihen an allen betrachteten Stationen und somit die Weiterführung der Untersuchung klimarelevanter Treibhausgase und deren Vorläufer, um neue Erkenntnisse in Bezug auf Trendbestimmung und das Verhalten in der Atmosphäre zu gewinnen, von großer Bedeutung. Im Rahmen des kürzlich gestarteten EU-Projekts HYMN (Hydrogen, Methane and Nitrous oxide) werden die Gase CH_4 und N_2O unter Berücksichtigung von FTIR- und in situ Messungen, Satellitendaten und Modellrechnungen untersucht.

Literaturverzeichnis

- Barret, B., M. De Mazière und P. Demoulin (2002). Retrieval and characterisation of ozone profiles from solar infrared spectra at Jungfraujoch. *J. Geophys. Res.* 107, 4788.
- Barret, B., M. De Mazière und E. Mahieu (2003). Ground-based FTIR measurements of CO from the Jungfraujoch: characterisation and comparison with in situ surface and MOPITT data. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 2217–2223.
- Beer, R. (1992). *Remote sensing by Fourier transform spectroscopy*. Wiley & Sons.
- Bergamaschi, P., R. Hein, M. Heimann und P. J. Crutzen (2000). Inverse modeling of the global CO cycle. Inversion of CO mixing ratios. *J. Geophys. Res.* 105, 1909–1927.
- Blom, C. E., T. Gulde, C. Keim, W. Kimmig, C. Piesch, C. Sartorius und H. Fischer (1999). MIPAS–STR: A new instrument for stratospheric aircraft. *Proc. European Symposium on Atmospheric Measurements from Space, ESAMS'99, 18–22 Jan 1999, Noordwijk*. European Space Agency, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 693–694.
- Blumenstock, T., H. Fischer, A. Friedle, G. P. Stiller und P. Thomas (1998). Column amounts of HCl, ClONO₂ and HF measured by ground-based FTIR spectroscopy near Kiruna (S) during winter since 1990. *Atmospheric Ozone, Proceedings of the XVIII Quadrennial Ozone Symposium, L'Aquila, Italy, 12–21 September 1996*, (Hrsg.) R. D. Bojkov und G. Visconti, Bd. 1. International Ozone Commission, 469–472.
- Blumenstock, T., F. Hase, H. Fischer, G. P. Stiller, A. Meier, A. Steen, D. Yashkov und Y. Kondo (2000). Ground based FTIR measurements of O₃, HF, HCl, ClONO₂, NO₂, NO, and HNO₃ at Kiruna (Sweden) since winter 1994. *Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium, Sapporo, Japan, 3–8 July 2000, NASDA*. 145–146.
- Brasseur, G. P., J. J. Orlando und G. S. Tyndall (1999). *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Oxford University Press.
- Brewer, A. W. und G. M. B. Dobson (1949). Evidence for a world circulation provided by measurements of helium and water vapour distribution in the atmosphere. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 75, 351–363.
- Brown, L. (2001). private Mitteilungen.

- Coffey, M. T., W. G. Mankin, A. Goldman, C. P. Rinsland, G. A. Harvey, V. M. Devi und G. M. Stokes (1985). Infrared measurements of atmospheric ethane (C_2H_6) from aircraft and ground-based solar absorption spectra in the 3000 cm^{-1} region. *Geophys. Res. Lett.* 12, 199–202.
- Cooley, J. W. und J. W. Tukey (1965). An algorithm for the machine computation of complex Fourier series. *Mathematics of Computation* 19, 297–301.
- Crutzen, P. und P. H. Zimmermann (1991). The changing photochemistry in the troposphere. *Tellus* 43, 136–151.
- Daniel, J. S. und S. Solomon (1998). On the climate forcing of carbon monoxide. *J. Geophys. Res* 103, 13249–13260.
- De Mazière, M., C. Vigouroux, T. Blumenstock, F. Hase, I. Kramer, E. Mahieu, P. Demoulin, P. Duchatelet, J. Mellqvist, A. Strandberg, V. Velazco, J. Notholt, R. Sussmann, W. Stremme, A. Rockmann, T. Gardiner, M. Coleman, P. Woods, K. Ellingsen, M. Gauss, I. Isaksen, C. Camy-Peyret und D. Mondelain (2006). Advanced exploitation of ground-based Fourier transform infrared observations for tropospheric studies over Europe: achievements of the UFTIR project. EGU 2006, Vienna.
- De Mazière, M., C. Vigouroux, T. Gardiner, M. Coleman, P. Woods, K. Ellingsen, M. Gauss, I. Isaksen, T. Blumenstock, F. Hase, I. Kramer, C. Camy-Peyret, P. Chelin, E. Mahieu, P. Demoulin, P. Duchatelet, J. Mellqvist, A. Strandberg, V. Velazco, J. Notholt, R. Sussmann, W. Stremme und A. Rockmann (2005). The exploitation of ground-based FTIR transform infrared observations for the evaluation of tropospheric trends of greenhouse gases over Europe. *Environmental Sciences* 2, 283–293.
- Deeter, M. N., L. K. Emmons, G. L. Francis, D. P. Edwards, J. C. Gille, J. X. Warner, B. Khatatov, D. Ziskin, J.-F. Lamarque, S.-P. Ho, V. Yudin, J.-L. Attie, D. Packman, J. Chen, D. Mao und J. R. Drummond (2003). Operational Carbon Monoxide retrieval algorithm and selected results of the MOPITT instrument. *J. Geophys. Res* 108, 4399.
- Dianov-Klokov, V. I., L. N. Yurganov, E. I. Grechko und A. V. Dzhola (1989). Spectroscopic measurements of atmospheric carbon monoxide and methane. 1: Latitudinal distribution. *Journal of Atmospheric Chemistry* 8, 139–151.
- Dobson, G. M. B. (1956). Origin and distribution of the polyatomic molecules in the atmosphere. *Proc. R. Soc. London A* 236, 187–193.
- Drummond, J. R. (1992). Measurements of Pollution in the Troposphere (MOPITT). *The use of EOS for Studies of Atmospheric Physics.*, (Hrsg.) J. Gille und G. Visconti. North-Holland, New York, 77–110.

- Duncan, B. N., I. Bey, M. Chin, L. J. Mickley, T. D. Fairlie, R. V. Martin und H. Matsueda (2003). Indonesian wildfires of 1997; impact on tropospheric chemistry. *J. Geophys. Res.* *108*, 4458.
- Dupuy, E., J. Urban, P. Ricaud, E. L. Flochmoën, N. Lauté, D. Murtagh, J. D. Noë, L. E. Amraoui, P. Eriksson, P. Forkman, U. Frisk, F. Jégou, C. Jiménez und M. Olberg (2004). Strato-mesospheric measurements of carbon monoxide with the Odin Sub-Millimetre Radiometer: Retrieval and first results. *J. Geophys. Res.* *31*, L20101.
- Fischer, H., C. Blom, H. Oelhaf, B. Carli, M. Carlotti, L. Delbouille, D. Ehhalt, J. Flaud, I. Isaksen, M. Lopez-Puertas, C. McElroy und R. Zander (2000). EN-VISAT MIPAS - An Instrument for Atmospheric Chemistry and Climate Research. *ESA Special Publication SP-1229*.
- Fischer, H. und H. Oelhaf (1996). Remote sensing of vertical profiles of atmospheric trace constituents with MIPAS limb-emission spectrometers. *Appl. Opt.* *35*, 2787–2796.
- Funke, B., M. Lopez-Puertas, S. Gil-Lopez, T. v. Clarmann, G. P. Stiller, H. Fischer und S. Kellmann (2005). Downward transport of upper atmospheric NO_x into the polar stratosphere and lower mesosphere during the Antarctic 2003 and Arctic 2002/2003 winters. *J. Geophys. Res.* *110*, D24308.
- Gauss, M., I. S. A. Isaksen, D. S. Lee und O. A. Søvde (2006). Impact of aircraft NO_x emissions on the atmosphere - tradeoffs to reduce the impact. *Atmos. Chem. Phys.* *6*, 1529–1548.
- Goldman, A., C. P. Rinsland, F. J. Murcray, D. G. Murcray, M. T. Coffey und W. G. Mankin (1984). Balloon-borne and aircraft infrared measurements of ethane (C_2H_6) in the upper troposphere and lower stratosphere. *J. Atmos. Chem.* *2*, 211–221.
- Hase, F. (1995). Messung des Apparateprofils eines hochauflösenden FTIR-Spektrometers. Diplomarbeit, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe (TH), Forschungszentrum Karlsruhe.
- Hase, F. (2000). Inversion von Spurengasprofilen aus hochaufgelösten bodengebundenen FTIR-Messungen in Absorption. Wissenschaftliche Berichte FZKA 6512, Forschungszentrum Karlsruhe. Dissertation, genehmigt von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH).
- Hase, F. (2005). Extended error analysis of retrieved gas profiles. NDSC IRWG Workshop, Toronto, Juni 2005.
- Hase, F., P. Demoulin, A. J. Sauval, G. C. Toon, P. F. Bernath, A. Goldman, J. W. Hannigan und C. P. Rinsland (2006). An empirical line-by-line model for the infrared solar transmittance spectrum from 700 to 5000 cm^{-1} . *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* *102*, 450–463.

- Hase, F., J. W. Hannigan, M. T. Coffey, A. Goldman, M. Höpfner, N. B. Jones, C. P. Rinsland und S. W. Wood (2004). Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution, ground-based FTIR measurements. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 87, 25–52.
- Höpfner, M., G. P. Stiller, M. Kuntz, T. v. Clarmann, G. Echle, B. Funke, N. Glatthor, F. Hase, H. Kemnitzer und S. Zorn (1998). The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative Transfer Algorithm. Part II: Interface to retrieval applications. *SPIE Proceedings 3501*, 186–195.
- IPCC (2001). IPCC Third Assessment: Climate Change 2001, The Scientific Basis, Intergovernmental Panel of Climate Change. (<http://www.ipcc.ch>).
- Isaksen, I. S. A., C. S. Zerefos, K. Kourtidis, C. Meleti, S. B. Dalsoren, J.K.Sundet, A. Grini, P. Zanis und D. Balis (2005). Tropospheric ozone changes at unpolluted and semipolluted regions induced by stratospheric ozone changes. *J. Geophys. Res.* 110 (2), doi:10.1029/2004JD004618.
- Keppler, F., J. T. G. Hamilton, M. Braß und T. Röckmann (2006). Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions. *Nature* 439, 187–191.
- Koike, M., N. B. Jones, P. I. Palmer, H. Matsui, Y. Zhao, Y. Kondo, Y. Matsumi und H. Tanimoto (2006). Seasonal variation of carbon monoxide in northern japan: Fourier transform IR measurements and source labeled model calculations. *J. Geophys. Res.* 111, D15306.
- Kouker, W., I. Langbein, T. Reddman und R. Ruhnke (1999). The Karlsruhe Simulation Model of the Middle Atmosphere (KASIMA), Version 2. Wissenschaftliche Berichte FZKA 6728, Forschungszentrum Karlsruhe.
- Kuntz, M., M. Höpfner, G. P. Stiller, T. v. Clarmann, G. Echle, B. Funke, N. Glatthor, F. Hase, H. Kemnitzer und S. Zorn (1998). The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative Transfer Algorithm. Part III: ADDLIN and TRANSF algorithms for modeling spectral transmittance and radiance. *SPIE Proceedings 3501*, 247–256.
- McCulloch, A., P. M. Midgley und A. A. Lindley (2006). Recent changes in the production and global atmospheric emissions of chlorodifluoromethane (HCFC-22). *Atmospheric Environment* 40, 936–942.
- Meier, A., G. C. Toon, C. P. Rinsland, A. Goldman und F. Hase (2004). Spectroscopic Atlas of Atmospheric Microwindows in the middle Infra-Red. Technical Report 48, IRF.
- Novelli, P. C., K. A. Masarie und P. M. Lang (1998). Distributions and recent changes of carbon monoxide in the lower troposphere. *J. Geophys. Res.* 103, 19015–19033.
- Novelli, P. C., K. A. Masarie, P. M. Lang, B. D. Hall, R. C. Myers und J. W. Elkins (2003). Reanalysis of tropospheric CO trends: Effects of the 1997-1998 wildfires. *J. Geophys. Res.* 108, 4464.

- Oelhaf, H., T. von Clarmann, H. Fischer, F. Friedl-Vallon, C. Keim, G. Maucher, C. Sartorius, M. Seefeldner, O. Trieschmann, G. Wetzel und M. Wöfel (1996). Remote sensing of the Arctic stratosphere with the new balloon-borne MIPAS-B2 instrument. *Proc. 3rd Eur. Workshop on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, 18–22 Sep 1995*, (Hrsg.) J. A. Pyle, N. R. P. Harris und G. T. Amanatidis. European Commission, Brussels, Luxemburg, 270–275. Air Pollution Research Report 56.
- Pan, L., J. C. Gille, D. P. Edwards, P. L. Bailey und C. D. Rodgers (1998). Retrieval of tropospheric Carbon Monoxide for the MOPITT experiment. *J. Geophys. Res.* 103, 32277–32290.
- Phillips, D. (1962). A technique for the numerical solution of certain integral equations of first kind. *J. Ass. Comput. Mat.* 9, 84–97.
- Pine, A. S. und C. P. Rinsland (1999). The role of torsional hot bands in modeling atmospheric ethane. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 62, 445–458.
- Pougatchev, N. S., N. B. Jones, B. J. Connor, C. P. Rinsland, E. Becker, M. T. Coffey, V. S. Connors, P. Demoulin, A. V. Dzhola, H. Fast, E. I. Grechko, J. W. Hannigan, M. Koike, Y. Kondo, E. Mahieu, W. G. Mankin, R. L. Mittermeier, J. Notholt, H. G. R. Jr., B. Sen, L. P. Steele, G. C. Toon, L. N. Yurganov, R. Zander und Y. Zhao (1998). Ground-based infrared solar spectroscopic measurements of carbon monoxide during 1994 measurement of air pollution from space flights. *J. Geophys. Res.* 103, 19317–19325.
- Prather, M. J. (1998). Time scales in Atmospheric Chemistry: Coupled Perturbations to N₂O, NO_y, and O₃. *Science* 279, 1339–3141.
- Reddmann, T., R. Ruhnke und W. Kouker (2001). Three-dimensional model simulations of SF₆ with mesospheric chemistry. *J. Geophys. Res.* 106, 14525–14537.
- Rinsland, C. P., N. B. Jones, B. J. Connor, J. A. Logan, N. S. Pougatchev, A. Goldman, F. J. Murcray, T. M. Stephen, A. S. Pine, R. Zander, E. Mahieu, und P. Demoulin (1998). Northern and southern hemisphere ground-based infrared spectroscopic measurements of tropospheric carbon monoxide and ethane. *J. Geophys. Res.* 103, 28197–28217.
- Rinsland, C. P., N. B. Jones, B. J. Connor, S. W. Wood, A. Goldman, T. M. Stephen, F. J. Murcray, L. S. Chiou, R. Zander und E. Mahieu (2002). Multiyear infrared solar spectroscopic measurements of HCN, CO, C₂H₆ and C₂H₂ tropospheric columns above lauder, New Zealand (45 °S latitude). *J. Geophys. Res.* 107, ACH 1–1 – ACH 1–12.
- Rinsland, C. P., E. Mahieu, R. Zander, P. Demoulin, J. Forrer und B. Buchmann (2000). Free tropospheric CO, C₂H₆, and HCN above center Europe: Recent measurements from Jungfraujoch station including the detection of elevated columns during 1998. *J. Geophys. Res.* 105, 24235–24249.

- Rodgers, C. D. (2000). *Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice*. World Scientific Publishing Co. Ltd.
- Rodgers, C. D. und C. Connor (2003). Intercomparison of remote sounding instruments. *J. Geophys. Res* 108, 4116.
- Rothman, L. S., A. Barbe, D. C. Brenner, L. R. Brown, C. Camy-Peyret, M. R. Carleer, K. Chance, C. Clerbaux, V. Dana, V. M. Devi, A. Fayt, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, K. W. Jucks, W. J. Lafferty, J.-Y. Mandin, S. T. Massie, V. Nemtchinov, D. A. Newnham, A. Perrin, C. P. Rinsland, J. Schroeder, K. M. Smith, M. A. H. Smith, K. Tang, R. A. Toth, J. V. Auwera, P. Varanasi und K. Yoshino (2003a). The hitran molecular spectroscopic database: Edition of 2000 including updates through 2001. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 82, 5–44.
- Rothman, L. S., A. Barbe, D. C. Brenner, L. R. Brown, C. Camy-Peyret, M. R. Carleer, K. V. Chance, C. Clerbaux, V. Dana, V. M. Deni, A. Fayt, J. Fischer, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, K. W. Jucks, W. J. Lafferty, J.-Y. Mandin, S. T. Massie, D. A. Newnham, A. Perrin, C. P. Rinsland, J. Schroeder, K. M. Smith, M. A. H. Smith, K. Tang, R. A. Toth, J. V. Auwera, P. Varanasi und K. Yoshino (2003b). The HITRAN molecular spectroscopic database: Edition of 2000 including updates through 2001. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 82, 5–44.
- Rudolph, J. (1995). Tropospheric distribution and budget of ethane. *J. Geophys. Res.* 100, 11369–11381.
- Rudolph, J., D. H. Ehhalt und A. Tönnissen (1981). Vertical profiles of ethane and propane in the stratosphere. *J. Geophys. Res.* 86, 7267–7272.
- Ruhnke, R., W. Kouker und T. Reddmann (1999). The influence of the OH + NO₂ + M reaction on the NO_y partitioning in the Arctic winter 1992/93 as studied with KASIMA. *J. Geophys. Res* 104, 3755–3772.
- Schneider, M. (2002). Long-term Observations of Atmospheric Trace Gases by Ground-based FTIR-Spectroscopy at Izaña Observatory, Tenerife Island. Wissenschaftliche Berichte FZKA 6727, Forschungszentrum Karlsruhe. Dissertation, genehmigt von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH).
- Smith, M. A. H., C. P. Rinsland, B. Fridovich und K. N. Rao (1985). Intensities and collision broadening parameters from infrared spectra. *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, (Hrsg.) K. Rao, Bd. III. Academic Press, 111–248.
- Smith, M. A. H., C. P. Rinsland, V. Malathy-Devi, L. S. Rothman und K. N. Rao (1992). Intensities and collision-broadening parameters from infrared spectra: an update. *Spectroscopy of the Earth's atmosphere and interstellar medium*, (Hrsg.) K. Rao und A. Weber. Academic Press, 153 – 260.

- Solomon, S., R. R. Garcia, J. J. Olivero, R. M. Bevilacqua, P. R. Schwarz, R. T. Clancy und D. O. Muhleman (1985). Photochemistry and transport of Carbon Monoxide in the middle atmosphere. *J. Atmos. Sci.* 42.
- Stiller, G. P. (2000). The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative Transfer Algorithm (KOPRA). Wissenschaftliche Berichte FZKA 6487, Forschungszentrum Karlsruhe.
- Stiller, G. P., M. Höpfner, M. Kuntz, T. v. Clarmann, G. Echle, B. Funke, N. Glatthor, F. Hase, H. Kemnitzer und S. Zorn (1998). The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative Transfer Algorithm. Part I: Requirements, justification, and model error estimation. *SPIE Proceedings 3501*, 257–268.
- Thompson, A. M. (1992). The oxidizing capacity of the Earth's Atmosphere: Probable past and future changes. *Science* 256, 1157–1165.
- Tikhonov, A. (1963). On the solution of incorrectly stated problems and method of regularization. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 151, 501–504.
- Velazco, V., S. W. Wood, M. Sinnhuber, I. Kramer, N. B. Jones, Y. Kasai, J. Notholt, T. Warneke, T. Blumenstock, F. Hase, F. J. Murcray und O. Schrems (2007). Annual variation of strato-mesospheric carbon monoxide measured by ground-based Fourier transform infrared spectrometry. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 1305–1312.
- Wagner, G., M. Birk, F. Schreier und J.-M. Flaud (2002). Spectroscopic database for ozone in the fundamental spectral regions. *J. Geophys. Res.* 107, 4626–4643.
- Weddigen, C., C. E. Blom und M. Höpfner (1993). Phase corrections for the emission sounder MIPAS-FT. *Appl. Opt.* 32(24), 4586–4589.
- WMO (2006). WMO Greenhousegas Bulletin. <http://www.wmo.ch/web/arep/gaw/ghg/ghg-bulletin-en-03-06.pdf>.
- Yurganov, L. N., T. Blumenstock, E. I. Grechko, F. Hase, E. J. Hyer, E. S. Kasischke, M. Koike, Y. Kondo, I. Kramer, F.-Y. Leung, E. Mahieu, J. Mellqvist, J. Notholt, P. C. Novelli, C. P. Rinsland, H. E. Scheel, A. Schulz, A. Strandberg, R. Sussmann, H. Tanimoto, V. Velazco, R. Zander und Y. Zhao (2004). A quantitative assessment of the 1998 carbon monoxide emission anomaly in the northern hemisphere based on total column and surface concentration measurements. *J. Geophys. Res.* 109, D15305.
- Yurganov, L. N., P. Duchatelet, A. V. Dzhola, D. P. Edwards, F. Hase, I. Kramer, E. Mahieu, J. Mellqvist, J. Notholt, P. C. Novelli, A. Rockmann, H. E. Scheel, M. Schneider, A. Schulz, A. Strandberg, R. Sussmann, H. Tanimoto, V. Velazco, J. R. Drummond und J. C. Gille (2005). Increased northern hemispheric carbon monoxide burden in the troposphere in 2002 and 2003 detected from the ground and from space. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 563–573.

- Zander, R., E. Mahieu, P. Demoulin, P. Duchatelet, C. Servais, G. Roland, L. Delbouille, M. D. Maziere und C. Rinsland (2005). Evolution of a dozen non-CO₂ greenhouse gases above central europe since the mid-1980s. *Environmental Sciences 2*, 195–303.
- Zhao, Y., Y. Kondo, F. J. Murcray, X. Liu, M. Koike, K. Kita, H. Nakajima, I. Murata, und K. Suzuki (1997). Carbon monoxide column abundances and tropospheric concentrations retrieved from high resolution ground-based infrared solar spectra at 43.5 °N over Japan. *J. Geophys. Res. 102*, 23403–23411.
- Zhao, Y., K. Strong, Y. Kondo, M. Koike, Y. Matsumi, H. Irie, C. P. Rinsland, N. B. Jones, K. Suzuki, H. Nakajima, H. Nakane und I. Murata (2002). Spectroscopic measurements of tropospheric CO, C₂H₆, C₂H₂ and HCN in northern Japan. *J. Geophys. Res. 107*, ACH 2–1 – ACH 2–13.

Literaturverzeichnis

Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

| | |
|---------------|--|
| CTM | Chemie-Transport-Modell |
| DFT | Diskrete Fouriertransformation |
| FCKW | Fluor-Chlor-Kohlen-Wasserstoff |
| FFT | Fast-Fourier-Transformation |
| FTIR | Fourier Transformations Infra Rot |
| GC | Gaschromatographie |
| GEIA | Global Emissions Inventory Activity |
| GWP | Treibhauspotenzial (Global Warming Potential) |
| HWHM | Halbwertsbreite |
| IMK | Institut für Meteorologie und Klimaforschung |
| INM | Instituto Nacional de Meteorología |
| IR | InfraRot |
| IRF | Institutet för Rymdfysik (Institut für Weltraumphysik) |
| ITC | Innertropische Konvergenzzone |
| KASIMA | Karlsruhe Simulation model of the Middle Atmosphere |
| KOPRA | Karlsruhe Optimized and Precise Radiative Transfer Algorithm |
| ILS | Instrumental Line Shape (instrumentelle Linienform) |
| InSb-Detektor | Indium-Antimonide-Detektor |

| | |
|--------------|---|
| IPCC | Intergovernmental Panel on Climate Change |
| LINEFIT | Programm zur Inversion des Apparateprofils aus Gaszellenmessungen |
| LTE | Local Thermodynamic Equilibrium |
| MCT-Detektor | Mercury-Cadmium-Telluride-Detektor |
| MOPITT | Measurements Of Pollution In The Troposphere |
| MW | Microwindow (Auswertefenster) |
| NCEP | National Centers for Environmental Prediction |
| NDACC | Network for the Detection of Atmospheric Composition Change |
| NDSC | Network for the Detection of Stratospheric Change |
| NIR | Spektralbereich im nahen InfraRot |
| OPD | Optical Path Difference |
| PROFFIT | Programm zur Inversion von Spurengasprofilen aus solaren Absorptionsmessungen |
| PTFE | Polytetrafluorethylen |
| SÜG | Strahlungs-Übertragungs-Gleichung |
| UFTIR | Time Series of Upper Free Troposphere observations from a European ground-based FTIR-network) |
| UV | Ultra-Violett |
| VOC | Flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds) |
| WMO | World Meteorological Organization |

Symbole

| | |
|----------------|---|
| A | Auflösungsmatrix |
| $B(\nu, T_s)$ | solare Planckfunktion |
| $B(\nu, T(z))$ | atmosphärische Planckfunktion |
| c | Lichtgeschwindigkeit |
| $\Delta\nu_D$ | Halbwertsbreite einer dopplerverbreiterten Linie |
| $\Delta\nu_N$ | Halbwertsbreite einer natürlich verbreiterten Linie |

| | |
|--------------------|--|
| $\Delta\nu_p$ | Halbwertsbreite einer druckverbreiterten Linie |
| E | Einheitsmatrix |
| $\vec{\epsilon}$ | Rauschen in der Messung |
| ε | Erwartungswert |
| E_m, E_n | Energie der Zustände m und n |
| η | dynamische Viskosität |
| $f(\nu, \nu_{nm})$ | Linienform |
| $f(\vec{x})$ | Vorwärtsfunktion |
| $\vec{F}(\vec{x})$ | Vorwärtsmodell |
| g | Schwerebeschleunigung |
| g_n | Entartungsgrad des Energiezustandes E_n |
| γ | Regularisierungsparameter |
| f_D | Formfunktion der Dopplerverbreiterung |
| f_p | Formfunktion der Druckverbreiterung |
| H | atmosphärische Skalenhöhe |
| h | Plancksches Wirkungsquantum |
| $I'(x)$ | Intensität der monochromatischen Lichtquelle |
| $I(x)$ | Intensität der polychromatischen Lichtquelle |
| I_{mess} | gemessenes Interferogramm |
| k | Wellenzahl |
| k_B | Boltzmannkonstante |
| K | Jacobimatrix |
| κ | Absorptionskoeffizient |
| L | optische Wegdifferenz |
| λ | Wellenlänge |
| m | Molekülmasse |

| | |
|--------------------------|--|
| \bar{m} | mittlere molare Masse |
| μ_{nm} | Dipolmatrixelement für den Übergang vom Zustand n zum Zustand m |
| n | Anzahldichte der Moleküle |
| ν | Frequenz |
| ν_N | Nyquist-Frequenz |
| ν_{nm} | Frequenz in der Mitte der Linie |
| p | Luftdruck |
| $\phi(k)$ | wellenzahlabhängiges Phasenspektrum |
| ϕ_G | Gravitationspotential der Erde |
| R | individuelle Gaskonstante |
| Q | Zustandssumme |
| ρ | Dichte |
| σ | Standardabweichung |
| $S'(k)$ | Spektrum der monochromatischen Lichtquelle |
| $S(k)$ | Spektrum der polychromatischen Lichtquelle |
| $S(\nu, z_o)$ | Strahldichte (Strahlungsenergie pro Zeit-, Flächen- und Raumwinkeleinheit) bei ν |
| \mathbf{S}_a | a priori Kovarianzmatrix |
| \mathbf{S}_y | Kovarianzmatrix der Messung |
| T | Temperatur |
| T_s | Temperatur der Sonnenoberfläche |
| $T(z)$ | Temperatur der Atmosphäre |
| $\tau(\nu, z_o, z)$ | optische Dicke der Atmosphäre bei ν zwischen Beobachter und der Höhe z |
| $\tau(\nu, z_o, \infty)$ | optische Dicke der Atmosphäre bei ν zwischen Beobachter und dem oberen Rand der Atmosphäre |
| τ_{coll} | mittlere Zeit zwischen den Kollisionen der Moleküle |

| | |
|------------------|--|
| v | spezifisches (massebezogenes) Volumen |
| \vec{v} | Windgeschwindigkeit |
| \vec{x} | i.a. atmosphärischer Zustandsvektor, n-dimensional |
| \vec{x}_a | a priori Zustandsvektor |
| \vec{y}_{mess} | Messvektor, m-dimensional |
| z | Höhe |
| z_0 | Höhe des Messgeräts |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Der Temperaturverlauf in der Erdatmosphäre | 6 |
| 2.2 | Die globale atmosphärische Zirkulation | 9 |
| 2.3 | Schematische Darstellung der Brewer-Dobson-Zirkulation | 10 |
| 2.4 | Darstellung der Reaktionen mit dem OH-Radikal | 12 |
| 3.1 | Schematischer Aufbau eines FTIR | 16 |
| 4.1 | Druck- und Dopplerverbreiterung von O ₃ bei 1000, 4000 und 8000 cm ⁻¹ | 24 |
| 4.2 | Die ausgewählten Microwindows für CO | 35 |
| 4.3 | Beispielprofil für CO | 36 |
| 4.4 | Averaging Kernels für CO | 36 |
| 4.5 | CO: Typische Fehlerbeiträge für Kiruna | 37 |
| 4.6 | Die ausgewählten Microwindows für C ₂ H ₆ | 37 |
| 4.7 | Beispielprofil für C ₂ H ₆ | 38 |
| 4.8 | Averaging Kernels für C ₂ H ₆ | 38 |
| 4.9 | C ₂ H ₆ : Typische Fehlerbeiträge für Kiruna | 39 |
| 4.10 | Die ausgewählten Microwindows für N ₂ O im MCT-Bereich | 41 |
| 4.11 | Die ausgewählten Microwindows für N ₂ O im InSb-Bereich | 42 |
| 4.12 | Beispielprofil für N ₂ O im InSb-Bereich | 43 |
| 4.13 | Averaging Kernels für N ₂ O im InSb-Bereich | 43 |
| 4.14 | N ₂ O-MCT-Bereich: Typische Fehlerbeiträge für Kiruna | 44 |
| 4.15 | N ₂ O-InSb-Bereich: Typische Fehlerbeiträge für Kiruna | 44 |
| 4.16 | Korrelation der Gesamtsäulengehalten von N ₂ O aus dem MCT- und dem InSb-Bereich | 45 |
| 4.17 | Die ausgewählten Microwindows für CH ₄ im MCT-Bereich | 47 |
| 4.18 | Die ausgewählten Microwindows für CH ₄ im InSb-Bereich | 48 |
| 4.19 | Beispielprofil für CH ₄ im InSB-Bereich | 49 |
| 4.20 | Averaging Kernels für CH ₄ im InSb-Bereich | 49 |
| 4.21 | CH ₄ -InSb-Bereich: Typische Fehlerbeiträge für Kiruna | 50 |
| 4.22 | CH ₄ -MCT-Bereich: Typische Fehlerbeiträge für Kiruna | 50 |
| 4.23 | Korrelation der Gesamtsäulengehalten von CH ₄ aus dem MCT- und dem InSb-Bereich | 51 |
| 4.24 | Die ausgewählten Microwindows für O ₃ | 53 |
| 4.25 | Beispielprofil für O ₃ | 54 |
| 4.26 | Averaging Kernels für O ₃ | 54 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.27 | O ₃ : Typische Fehlerbeiträge für Kiruna | 55 |
| 4.28 | Das ausgewählte Microwindow für H-FCKW-22 | 55 |
| 4.29 | H-FCKW-22: Typische Fehlerbeiträge für Kiruna | 56 |
| 5.1 | Zeitreihe von CO in Kiruna | 61 |
| 5.2 | Zeitreihe von CO in Izaña | 62 |
| 5.3 | Zeitreihe der troposphärischen Teilsäulen von CO an allen sechs Stationen | 63 |
| 5.4 | Zeitreihe der Teilsäulen von 4 km bis zur Tropopause an allen sechs UFTIR-Stationen | 64 |
| 5.5 | Zeitreihe der Monatsmittelwerte von CO-Gesamtsäulengehalten an sechs Stationen | 65 |
| 5.6 | Anomalien in der CO-Zeitreihe | 67 |
| 5.7 | Zeitreihe von C ₂ H ₆ in Kiruna | 68 |
| 5.8 | Zeitreihe von C ₂ H ₆ an allen UFTIR Stationen | 69 |
| 5.9 | Korrelation der Gesamtsäulengehalte von C ₂ H ₆ zu CO in Kiruna und Izaña | 70 |
| 5.10 | Zeitreihe von N ₂ O in Kiruna | 71 |
| 5.11 | Zeitreihe von N ₂ O an allen sechs UFTIR Stationen | 72 |
| 5.12 | Zeitreihe von CH ₄ in Kiruna | 73 |
| 5.13 | Zeitreihe von CH ₄ an allen sechs UFTIR-Stationen | 74 |
| 5.14 | Korrelation von CH ₄ und N ₂ O in Kiruna und Izaña | 75 |
| 5.15 | Zeitreihe von O ₃ in Kiruna | 76 |
| 5.16 | Zeitreihe von O ₃ an allen sechs UFTIR Stationen | 77 |
| 5.17 | Zeitreihe von H-FCKW-22 in Kiruna und Izaña | 78 |
| 5.18 | Zeitreihe von H-FCKW-22 an allen UFTIR Stationen | 79 |
| 5.19 | Vergleich FTIR- und in situ Messungen in Ny-Ålesund | 80 |
| 5.20 | Vergleich FTIR- und in situ Messungen auf der Zugspitze | 81 |
| 5.21 | Vergleich FTIR- und in situ Messungen auf dem Jungfraujoch | 82 |
| 5.22 | Vergleich FTIR- und in situ Messungen in Izaña | 82 |
| 5.23 | Vergleich der Zeitreihen von CO-Gesamtsäulengehalten gemessen mit MOPITT und mit FTIR in Kiruna | 84 |
| 5.24 | Profile der Koinzidenzen gemessen mit MOPITT und mit FTIR in Kiruna | 85 |
| 5.25 | Vergleich der Zeitreihen von CO-Gesamtsäulengehalten gemessen mit MOPITT und mit FTIR in Izaña | 86 |
| 5.26 | Profile der Koinzidenzen gemessen mit MOPITT und mit FTIR in Izaña | 88 |
| 5.27 | Zeitreihe von der CO-Teilsäulen oberhalb von 16 km in Kiruna und Ny- Ålesund und Vergleich mit dem Modell KASIMA | 90 |
| 5.28 | Vergleich der CO-Zeitreihe modelliert mit dem Oslo-CTM2 Modell und gemessen mit FTIR in Ny-Ålesund, Kiruna und Harestua | 92 |
| 5.29 | Vergleich der CO-Zeitreihe modelliert mit dem Oslo-CTM2 Modell und gemessen mit FTIR auf der Zugspitze, dem Jungfraujoch und in Izaña | 93 |
| 5.30 | Trends von troposphärischem CO an allen sechs UFTIR Stationen . . | 95 |
| 5.31 | Trends von troposphärischem C ₂ H ₆ an allen sechs UFTIR Stationen . . | 96 |
| 5.32 | Trends von troposphärischem N ₂ O an allen sechs UFTIR Stationen . . | 97 |
| 5.33 | Trends von troposphärischem CH ₄ an allen sechs UFTIR Stationen . . | 98 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.34 | Trends von troposphärischem O ₃ an allen sechs UFTIR Stationen . . . | 99 |
| 5.35 | Trends von stratosphärischem O ₃ an allen sechs UFTIR Stationen . . . | 100 |
| 5.36 | Trends von H-FCKW-22 an allen sechs UFTIR Stationen | 101 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|--|-----|
| 2.1 | Troposphärische Gase: Konzentrationen, Lebensdauer und GWPs (Global Warming Potential, Treibhauspotential) | 14 |
| 4.1 | Die ausgewählten Microwindows der Spurengase | 33 |
| 4.2 | Die Fehlerabschätzung für die Teilsäulen der verschiedenen Spurengase | 57 |
| 5.1 | Die UFTIR-Stationen | 59 |
| 5.2 | Statistik des Vergleichs zwischen FTIR und MOPITT CO-Gesamtsäulen | 87 |
| 5.3 | Jährliche Trends der UFTIR Messungen | 103 |

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen herzlich danken, die durch Rat und Tat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ganz besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. H. Fischer für die interessante und aktuelle Themenstellung, die Übernahme des Hauptreferates, die Durchsicht der Arbeit und die konstruktiven Verbesserungsvorschläge.

Herrn Priv. Doz. Dr. habil. Thomas von Clarmann für die freundliche Übernahme des Korreferats, die Durchsicht der Arbeit und die Anregungen und Kommentare.

Herrn Dr. Thomas Blumenstock und Herrn Dr. Frank Hase für die engagierte Betreuung, die fachliche Unterstützung, die ständige Diskussions- und sehr große Hilfsbereitschaft.

Allen Mitgliedern der Bodengruppe für die Messungen in Kiruna und Izaña, für das angenehme Arbeitsklima und die umfassende Unterstützung.

Meiner Zimmernachbarin Sabine Mikuteit für die tolle Zusammenarbeit.

Allen Mitgliedern des Projektes UFTIR für die gute Zusammenarbeit und die Bereitstellung ihrer Daten und bei Tom Gardiner für die Bereitstellung des MATLAB-Programms zur Berechnung der Trends mittels Bootstrap-Resampling.

Dr. Roland Ruhnke und Michael Wiehle für die Bereitstellung der KASIMA Daten.

Brigitte Buchmann (EMPA), Karin Uhse (UBA) und Paul Novelli (NOAA) für die Bereitstellung der in situ Daten vom Jungfraujoch, der Zugspitze, Ny-Ålesund und Izaña.

Dem "NASA Langley Research Center Atmospheric Sciences Data Center" für die Bereitstellung der MOPITT-Satellitendaten.

Den Herren Lait, Newman und Schoeberl der Atmospheric Chemistry and Dynamics Branch am Goddard Space Flight Center für die Bereitstellung der NCEP-Temperatur- und Druckprofile durch das GSFC Automailer System.

Nicht zuletzt meiner Familie, auf deren Unterstützung ich mich jederzeit verlassen konnte.

