

# **Untersuchung des Transports in der untersten Stratosphäre anhand von in-situ Messungen langlebiger Spurengase**



Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich  
Geowissenschaften / Geographie  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von

Dipl.-Phys. Harald Bönisch  
aus Karlsruhe

Frankfurt am Main, 2005  
(D30)

Vom Fachbereich Geowissenschaften / Geographie  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. H. Thiemeyer

Gutachter: Prof. Dr. U. Schmidt, Universität Frankfurt  
Prof. Dr. H. Wernli, Universität Mainz

Datum der Disputation: 07.07.2006





# Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes SPURT (**Sp**urenstofftransport in der Tropopausenregion) als Teil des deutschen Atmosphärenforschungsprogramms AFO 2000 wurden bei 8 Messkampagnen mit insgesamt 36 Flügen innerhalb eines Beobachtungszeitraums von zwei Jahren (Nov. 2001 bis Juli 2003) Spurengasmessungen in dem Breitenbereich zwischen 35°N und 75°N durchgeführt. Für die Messungen der Spurengase N<sub>2</sub>O, F12, SF<sub>6</sub>, H<sub>2</sub> und CO wurde der vollautomatisierte in-situ GC (**G**aschromatograph) GhOST II (**G**as **C**hromatograph for the **O**bservation of **S**tratospheric **T**racers) entwickelt und eingesetzt.

Das Ziel dieser Messungen war die Untersuchung der jahreszeitlichen Variabilität der Spurengase in der oberen Troposphäre und untersten Stratosphäre (UT/LMS: **U**pper **T**roposphere/**L**owermost **S**tratosphere), um die Transport- und Austauschprozesse in der Tropopausenregion besser zu verstehen.

Zur Untersuchung von Transport und Mischung in der UT/LMS wurden die Rückwärtstrajektorien entlang der Flugpfade, die Verteilungen der Tracer N<sub>2</sub>O, F12, SF<sub>6</sub>, CO und CO<sub>2</sub> (MPI für Chemie in Mainz), die Tracer/Tracer-Korrelationen N<sub>2</sub>O/F12, N<sub>2</sub>O/O<sub>3</sub>, F12/O<sub>3</sub> und SF<sub>6</sub>/O<sub>3</sub> und die Verteilungen des aus SF<sub>6</sub>-Messungen berechnete mittlere Alters der Luft herangezogen. Zusätzlich wurden die simultanen Messungen der beiden Alterstracer CO<sub>2</sub> und SF<sub>6</sub> genutzt, um die Propagation der Amplitude des troposphärischen CO<sub>2</sub>-Jahresgangs in die LMS zu bestimmen und daraus mit Hilfe eines empirischen Altersspektrums den Eintrag und die mittlere Transportzeit aus der Troposphäre in die unterste Stratosphäre zu quantifizieren.

Grundsätzlich muss die LMS in zwei Bereiche eingeteilt werden – die Übergangsschicht („tropopause following layer“) bis etwa 20-30 K über der potentiellen Temperatur der lokalen Tropopause [Hoor *et al.*, 2004] und die freie LMS oberhalb dieser Schicht. Als wesentliche Unterscheidungsmerkmale beider Bereiche wird die mittlere Transportzeit des Eintrags troposphärischer Luft identifiziert. Aus Trajektorienuntersuchungen und Tracerverteilungen (Kap. 3.4) kann gezeigt werden, dass der Transport in die Übergangsschicht und die Mischungsprozesse in diesem Bereich auf der Zeitskala der mesoskaligen troposphärischen Prozesse ablaufen. Im Gegensatz dazu werden aus der Massenbilanz (Kap. 5.3) mittlere Transportzeiten aus der Troposphäre in die freie LMS von einigen Wochen bis zu mehreren Monaten abgeleitet. Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass der troposphärische Eintrag in der freien LMS fast ausschließlich auf quasihorizontale isentrope Einmischung aus den Tropen über die Transportbarriere des Subtropenjets zurückzuführen ist. Nur im Sommer und Herbst konnte auch oberhalb der Übergangsschicht für einzelne Messungen ein Einfluss aus der extratropischen Troposphäre beobachtet werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Tracerverteilungen und -korrelationen (Kap. 4) und die Verteilung des mittleren Alters (Kap. 5.2) in der LMS zeigen einen Jahresgang mit einem maximalen troposphärischen Einfluss im Oktober und einem maximalen stratosphärischen Einfluss im April. Diese saisonale Charakteristik in der freien LMS kann durch die saisonalen Änderungen des Verhältnisses von Abwärtstransport aus

der Overworld und quasihorizontalem Transport aus den Tropen und durch die mit den jeweiligen Transportprozessen assoziierte mittlere Transportzeiten erklärt werden, die aus Massenbilanzrechnungen bestimmt wurden. Es wird gezeigt, dass der überwiegende Eintrag von troposphärischer Luft in die LMS im Sommer und Herbst stattfindet, wobei im Mittel die kürzesten mittleren Transitzeiten (unter 0.3 Jahre) für den August und die längsten Transitzeiten (über 0.6 Jahre) für den Mai berechnet werden. Aus den Ergebnissen wird gefolgert, dass ein ausgeprägter isentroper Austauschprozess über den Subtropenjet im Sommer bis in den Herbst hinein der dominierende troposphärische Einfluss in der LMS bis in den Mai ist.

Der Vergleich zwischen SPURT und anderen in der UT/LMS im Zeitraum von 1992 bis 1998 durchgeführten Messkampagnen zeigt einen systematischen Unterschied in den  $N_2O/O_3$ -Korrelationen. Die Zunahme von  $O_3$  relativ zu  $N_2O$  in der LMS ist um etwa 6.5 ppb  $O_3$  pro 1 ppb  $N_2O$  bzw. etwa 40% größer als die Zunahme bei jahreszeitlich vergleichbaren früheren Kampagnen. Durch eine weitergehende Analyse der Messungen, z.B. durch den Vergleich der  $N_2O$ -Verteilungen in der LMS bei verschiedenen Messkampagnen, und zusätzlichen Informationen aus Satelliten- und Ballonmessungen wird abgeleitet, dass diese Änderung der  $N_2O/O_3$ -Korrelationen im Wesentlichen auf einen im Zeitraum von SPURT stärkeren quasihorizontalen Transport aus den Tropen in die Extratropen im Bereich des so genannten „tropical controlled transition layer“ [Rosenlof et al., 1997] zwischen 16-21 km (bzw.  $\Theta \approx 380-450$  K) zurückzuführen ist.

In Kooperation mit *B. Bregman* wurden mit dem Chemie-Transport-Modell TM5 des KNMI die Verteilungen von  $SF_6$  und  $CO_2$  in der Troposphäre und Stratosphäre, unter den Zielsetzungen Evaluation des Modelltransports und Erweiterung des Datensatzes von SPURT auf globalen Maßstab, für den Zeitraum 1.1.2000 bis 31.12.2002 modelliert. Dabei konnte gezeigt werden, dass bei Modellstudien zur Evaluation des Transports mit Hilfe von Alterstracern nicht nur troposphärisch monoton steigende Tracer wie  $SF_6$  sondern auch saisonal variable Tracer wie  $CO_2$  verwendet werden müssen. Bei dem Vergleich der Modellergebnisse des TM5 mit ER2- und SPURT-Messungen zeigt sich, dass das Modell zum jetzigen Zeitpunkt in der Lage ist, das mittlere Alter in der unteren Stratosphäre und die  $SF_6$ - und  $CO_2$ -Verteilungen in der LMS qualitativ richtig wiederzugeben. Das mittlere Alter in der unteren Stratosphäre wird um etwa 0.5 bis 1 Jahr in den Tropen über- und in den Extratropen unterschätzt. Die vertikalen Gradienten im Modell für  $SF_6$  und  $CO_2$  in der LMS sind, insbesondere im Winter und Frühjahr, zu gering. Die Amplitude des  $CO_2$ -Jahresganges in der oberen Troposphäre und in der LMS wird durch das Modell unterschätzt, während der saisonale Verlauf des Jahresganges richtig wiedergegeben wird. Im Moment wird vermutet, dass eine zu starke isentrope Mischung zwischen Tropen und Extratropen und/oder ein zu geringer Aufwärtstransport in der extratropischen Troposphäre im Sommer und Herbst die Ursachen für die beobachteten Abweichungen zwischen Modell und Messung sind.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b> .....	1
<b>1 Transport und Spurengase in der Atmosphäre</b> .....	5
1.1 Dynamik der Atmosphäre .....	6
1.1.1 Aufbau und Schichtung .....	6
1.1.2 Globale atmosphärische Zirkulation .....	8
1.1.3 Die potentielle Vorticity .....	9
1.1.4 Die Definition der Tropopause .....	11
1.1.5 Stratosphären-Troposphären-Austausch .....	12
1.2 Spurengase in der Atmosphäre .....	13
1.2.1 Distickstoffoxid .....	14
1.2.2 Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe .....	14
1.2.3 Die Alterstracer Schwefelhexafluorid und Kohlendioxid .....	15
1.2.4 Tracer-Tracer-Korrelationen .....	16
<b>2 Der in-situ Gaschromatograph GhOST II</b> .....	19
2.1 Der Gaschromatograph GhOST II .....	20
2.2 Weiterentwicklung .....	23
2.3 Datenauswertung .....	28
2.3.1 Auswertung der Chromatogramme .....	28
2.3.2 Kalibration und Bestimmung der Mischungsverhältnisse .....	31
2.4 Qualität der Messdaten .....	33
2.5 Zusammenfassung .....	36
<b>3 SPURT</b> .....	37
3.1 Motivation .....	39
3.2 Instrumentierung und meteorologische Daten .....	40
3.3 GhOST II Messdaten während SPURT .....	42
3.4 Die SPURT Datenbasis .....	48
3.4.1 Kurzübersicht der SPURT Kampagnen .....	48
3.4.2 Fallbeispiel SPURT_6_1 .....	54
3.5 Zusammenfassung .....	63

<b>4</b>	<b>Tracerverteilungen und Korrelationen in der UT/LMS</b> .....	65
4.1	Troposphärische Mischungsverhältnisse.....	65
4.2	Tracerverteilungen in der UT/LMS.....	67
4.2.1	Tracerverteilungen für verschiedene Koordinaten.....	67
4.2.2	Saisonale Entwicklung der Tracerverteilungen.....	71
4.3	Tracer/Tracer-Korrelationen in der UT/LMS .....	76
4.3.1	N <sub>2</sub> O/F12-Korrelation .....	76
4.3.2	N <sub>2</sub> O/O <sub>3</sub> <sup>-</sup> , F12/O <sub>3</sub> <sup>-</sup> und SF <sub>6</sub> /O <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Korrelation.....	79
4.4	Vergleich der SPURT Resultate .....	85
4.5	Zusammenfassung .....	95
<b>5</b>	<b>Alter in der unteren und untersten Stratosphäre</b> .....	99
5.1	Altersberechnung aus SF <sub>6</sub> und CO <sub>2</sub> Beobachtungen .....	100
5.2	Verteilung des mittleren Alters.....	107
5.3	Massenbilanz.....	116
5.4	Modellrechnungen .....	130
5.4.1	Beschreibung des Modells TM5 .....	131
5.4.2	Beschreibung des Modellexperiments.....	132
5.4.3	Erste Ergebnisse .....	139
5.5	Zusammenfassung .....	148
	<b>Schlussfolgerungen und Ausblick</b> .....	151
	Abbildungsverzeichnis .....	155
	Tabellenverzeichnis .....	159
	Literaturverzeichnis.....	161





# Einleitung

Für das Verständnis und die Vorhersage des globalen Wandels spielt die Tropopausenregion als Mischungsbarriere zwischen Quellen- (Troposphäre) und Senkenregionen (Stratosphäre) atmosphärischer Spurengase und die Stärke der Austauschprozesse über diese Grenze eine wichtige Rolle [IPCC, 2001; Haynes & Shepherd, 2001]. Das Hauptziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe dieser Spurengasmessungen das Verständnis der bestimmenden Transportprozesse und Transportwege in dieser Region zu verbessern. Die Grundlage für diese Arbeit sind die Spurengasmessungen in der UT/LMS (**U**pper **T**roposphere/**L**owermost **S**tratosphere), die im Rahmen des Projektes SPURT (**S**purenstofftransport in der **T**ropopausenregion) als Teil des deutschen Atmosphärenforschungsprogramms AFO 2000 durchgeführt wurden.

Die LMS ist ein Kompartiment der Stratosphäre, das dadurch definiert wird, dass die Isentropen in dieser Region die Tropopause – die Grenzschicht zwischen Troposphäre und Stratosphäre – schneiden [Hoskins *et al.*, 1985]. Die Grundlage für das heutige Verständnis des Transportes von Spurengasen in die LMS ist die Arbeit von Holton *et al.* [1995], der den diabatischen Abwärtstransport aus der Stratosphäre von oberhalb der LMS und den isentropen Transport über die Tropopause als die wichtigsten Transportpfade identifizierte. In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Versuche unternommen, mit Hilfe von Messungen [z.B. Hintsä *et al.*, 1998; Ray *et al.*, 1999; Pan *et al.*, 2000; Hoor *et al.*, 2005; Hegglin *et al.*, 2005a und b], Lagrange'schen Transportstudien [z.B. Dethof *et al.*, 2000; Seo & Bowman, 2001; Wernli & Bourqui, 2002; Sprenger & Wernli, 2003; Stohl *et al.*, 2003] und Modellstudien [z.B. Appenzeller *et al.*, 1996; Schoeberl, 2004] den Beitrag der unterschiedlichen Transportwege zu quantifizieren und damit ein Budget der LMS zu erstellen. Bei diesen Untersuchungen wurde deutlich, dass die Spurengasverteilungen in der UT/LMS ausgeprägten (saisonalen) Variabilitäten unterworfen sind und die LMS zu unterschiedlichen Zeitpunkten stärker durch den Einfluss aus der Troposphäre oder der Stratosphäre geprägt ist.

Da die LMS im Vergleich zu den darüber liegenden stratosphärischen Bereichen stärker an die Troposphäre gekoppelt ist, können troposphärische Verschmutzungen und auch kurzlebige Spurengase troposphärischen Ursprungs in verstärktem Maße in die LMS eingetragen werden. Daher ist die stratosphärische Ozonschicht, die etwa 90% des gesamten atmosphärischen Ozons enthält, in dieser Region besonders anfällig im Bezug auf die anthropogenen Verschmutzungen der Atmosphäre. Neben der dramatischen Abnahme der antarktischen (und arktischen) stratosphärischen Ozonsäulenkonzentration [Farman *et al.*, 1985] – das so genannte „Ozonloch“ – wurde auch in den mittleren Breiten der Stratosphäre eine Abnahme von Ozon (O<sub>3</sub>) beobachtet [Logan *et al.*, 1999; Fioletov *et al.*, 2002], die im Bereich der LMS mit einem

Rückgang von -5% pro Dekade am stärksten ausgeprägt ist [WMO, 2003]. Diese Änderungen in der stratosphärischen Ozonverteilung greifen auf unterschiedliche Weise in den globalen Strahlungshaushalt ein. Zum einen hat die Abnahme des stratosphärischen Ozons zur Folge, dass weniger von der für die Biosphäre schädlichen solaren UV-Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 210 nm und 310 nm absorbiert wird. Zum anderen trägt Ozon durch seine Absorptionsbanden im Infraroten zum Treibhauseffekt bei, wobei der Einfluss der vertikalen Ozonverteilung auf den Treibhauseffekt im Bereich der Tropopausenregion am größten ist [Lacis et al., 1990; Forster & Shine, 1997]. Eine Störung der nahezu ausgeglichenen Strahlungsbilanz in der UT/LMS durch eine Änderung ihrer Spurengaszusammensetzung bewirkt eine signifikante Abweichung der Dynamik und Chemie in dieser Region.

Die durch anthropogene Einflüsse verursachten klimatischen Veränderungen der letzten 30 Jahre wirken sich auch auf die Tropopausenregion selbst aus. In Verbindung mit der globalen Erwärmung konnte regional ein Zunahme der mittleren Tropopausenhöhe und eine Abnahme der mittleren Tropopausentemperatur, die den Wasserdampfgehalt der Stratosphäre kontrolliert, nachgewiesen werden [Hoinka, 1998; Steinbrecht et al., 1998]. Der Anstieg und die Änderung der Verteilungen der Treibhausgase verursachen zum einen eine signifikante Abkühlung der unteren und untersten Stratosphäre und zum anderen eine Erwärmung der oberen Troposphäre [Schwarzkopf & Ramaswamy, 1999]. Diese niedrigeren Temperaturen in der Stratosphäre begünstigen Kondensationsprozesse, heterogene Chemie und Multiphasen-Reaktionen [Bregman et al., 2002], wobei diese Prozesse wiederum zu Ozonabbau führen können [Crutzen & Arnold, 1986; Solomon et al., 1986; McElroy et al., 1986; Molina & Molina, 1987]. Die UT/LMS ist eine sehr sensible Schicht der Atmosphäre mit einem starken Einfluss auf das globale Klima.

Die UT/LMS und der Stratosphären-Troposphären-Austausch sind aus den genannten Gründen unter dem Aspekt des globalen Wandels ein aktuelles und wichtiges Forschungsgebiet. Bis heute sind die komplexen Wechselwirkungen zwischen Dynamik, Transport, Strahlung, Chemie und Mikrophysik in der Tropopausenregion noch unzureichend erforscht und verstanden. Demzufolge sind auch die aktuellen Modelle, die grundsätzlich noch limitiert sind durch ihre räumliche Auflösung, nicht in Lage die Prozesse und Spurengasverteilungen im Bereich der UT/LMS wiederzugeben und die Klimaeffekte bedingt durch anthropogene und natürliche Veränderungen in dieser Region mit ausreichender Sicherheit vorherzusagen. Für ein verbessertes Verständnis von Klima und langfristigen Änderungen der Ozonverteilungen ist es essentiell die Variabilitäten der chemischen Zusammensetzung der UT/LMS zu kennen und die Prozesse und Einflüsse zu verstehen, die diese Variabilitäten kontrollieren [Chanin, 2002].

Das Ziel dieser Arbeit ist es, anhand von flugzeuggetragener Messungen von langlebigen Spurengasen mit dem in-situ Gaschromatograph GhOST II (siehe Kapitel 2) in der UT/LMS der Nordhemisphäre, die im Rahmen des Projektes SPURT in regelmäßigen Abständen über einen Zeitraum von zwei Jahren hinweg durchgeführt wurden (siehe Kapitel 3), die saisonalen Variabilitäten dieser Tracer zu untersuchen (siehe

Kapitel 4 und 5). Die Ergebnisse der Spurengasmessungen werden verwendet, um die Transportvorgänge – besonders im Hinblick auf die Austauschprozesse zwischen Troposphären und Stratosphären (TST) – in dieser Region zu analysieren (siehe Kapitel 4 und 5). Die Grundlagen der Zirkulation und der chemischen Komposition und Prozesse der Atmosphäre, die relevant für das Verständnis dieser Arbeit sind, werden im Kapitel 1 kurz dargestellt.



# Kapitel 1

## Transport und Spurengase in der Atmosphäre

Für das Verständnis von Mischungsprozessen in der Atmosphäre kommt dem Austausch von Luftmassen zwischen Troposphäre und Stratosphäre und dem Transport von Spurengasen eine besondere Bedeutung zu. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel die Einteilung der Atmosphäre in unterschiedliche Regionen erläutert und einige der wesentlichen Mechanismen der atmosphärischen Zirkulation zusammengefasst. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf die Tropopausenregion gelegt. Im Speziellen werden die Tropopause als Grenzschicht zwischen den beiden unteren Kompartimenten der Atmosphäre und die Mischungsprozesse, die in diesem Bereich eine Rolle spielen, näher erläutert. Eine im Bereich der atmosphärischen Dynamik wichtige Kenngröße von Luftmassen, die potentielle Wirbelstärke (PV, aus dem Englischen: **P**otential **V**orticity), die ein wichtiges Hilfsmittel für die Beschreibung von Transport- und Mischungsprozessen ist, wird eingeführt. Ein wichtiges Hilfsmittel zur Identifikation von atmosphärischen Mischungsprozessen und Transportwegen ist die Untersuchung von Spurengasverteilungen. Eine Voraussetzung für die Analyse von Spurengasverteilungen sind die Kenntnisse über die Quellen und Senken sowie die Lebensdauer der betreffenden Tracer. Die wichtigsten chemischen Reaktionen und die klimatologische Relevanz der für diese Arbeit relevanten Spurengase werden in aller Kürze diskutiert. Außerdem werden zwei in der Atmosphärenwissenschaft verwendete Ansätze, Korrelationen und mittleres Alter, vorgestellt, die auf Tracerverteilungen basieren und die Untersuchung von Transport- und Mischungsprozessen in der Atmosphäre ermöglichen.

Diese Arbeit steht nicht nur in einem engem Zusammenhang mit weiteren Doktorarbeiten des SPURT-Projektes (Akronym: **S**purengasmessungen in der **T**ropopausenregion) von *Hegglin* [2004] und *Krebsbach* [2005] sondern auch mit den Arbeiten von *Bujok* [1998], *Beuermann* [2000], *Hoor* [2000] und *Wetter* [2002], die im Rahmen des STREAM-Projektes (Akronym: **S**tratosphere **T**roposphere **E**xperiment by **A**irborne **M**easurements) entstanden sind. Ein zentrales Thema all dieser Arbeiten ist die Untersuchung des Transports in der Tropopausenregion mit Hilfe von Flugzeug getragenen Spurengasmessungen. Die Grundlagen zu diesem Thema wurden in diesen

Arbeiten zum Teil sehr ausführlich behandelt. Deshalb werden in dieser Arbeit nur die wichtigsten Punkte in aller Kürze ausgeführt. Für eine umfassendere und detailliertere Ausführung zu den theoretischen Grundlagen dieses Themengebietes wird auf die oben genannten Arbeiten verwiesen.

## 1.1 Dynamik der Atmosphäre

### 1.1.1 Aufbau und Schichtung

Die systematische Einteilung der Erdatmosphäre in verschiedene Schichten erfolgt über das vertikale Temperaturprofil. Die unterste Schicht der Atmosphäre ist die Troposphäre. Sie ist gekennzeichnet durch eine annähernd lineare Abnahme der Temperatur mit der Höhe und einer damit einhergehenden Konvektion, die zu einer guten Durchmischung führt. Die dominierenden Prozesse für die Ausbildung des troposphärischen Temperaturgradienten sind die trocken- und feuchtadiabatische Expansion bzw. Kompression beim Aufsteigen bzw. Absteigen und die Strahlungskühlung durch die Abstrahlung des Wasserdampfes im Infrarotbereich, die zu einer Wärmesenke und damit zu einem lokalen Temperaturminimum an der „Obergrenze der Wasserdampfsphäre“ führt [Roedel, 1994]. Dieses Temperaturminimum wird als Tropopause bezeichnet. Die Lage der Tropopause, die mit Hilfe unterschiedlichen Definitionen bestimmt werden kann (siehe Kapitel 1.1.4), ist sowohl räumlich als auch zeitlich variabel. Im Mittel liegt die maximale Tropopausenhöhe in den Tropen bei etwa 17 km bis 18 km und fällt in den mittleren und hohen Breiten auf etwa 8 km bis 13 km ab. Die Lage der maximalen Tropopausenhöhe in den Tropen wird aber nicht von der intensiven Konvektion wasserdampfreicher Luftmassen [Sherwood & Dessler, 2000], die in dieser Region nur im Mittel bis etwa 14 km reicht [Highwood & Hoskins, 1998], sondern durch die globale stratosphärische Zirkulation bestimmt (siehe Kapitel 1.1.2).

Oberhalb der Tropopause liegt die Stratosphäre, deren Temperaturprofil durch ein Minimum an der Untergrenze (Tropopause) und ein Maximum an der Obergrenze bei ca. 50 km Höhe (Stratopause) gekennzeichnet ist. Dieser Temperaturverlauf in der Stratosphäre hat eine prinzipiell konvektions- und austauscharme Schichtung zur Folge. Der Temperaturgradient in der Stratosphäre wird, im Gegensatz zur Troposphäre, im Wesentlichen bestimmt durch das Strahlungsgleichgewicht zwischen der Absorption kurzwelliger UV-Strahlung, überwiegend durch Ozon ( $O_3$ ), und der Abstrahlung im langwelligen (thermischen bzw. infraroten) Bereich. Die Schichten, die oberhalb der Stratosphäre liegen, Mesosphäre und Thermosphäre, werden im Rahmen dieser Arbeit nicht besprochen.

Wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Luft, laufen viele Transportvorgänge in der Atmosphäre adiabatisch ab. Eine Größe, die dieser Tatsache Rechnung trägt, ist die potentielle Temperatur ( $\theta$ ), die ausdrückt, welche Temperatur ein Luftpaket hätte, das trockenadiabatisch auf Meeresniveau (1013 hPa) gebracht wird. Im Allgemeinen ist  $\theta$  eine streng monoton zunehmende Funktion der Höhe. Die Verschiebung von Luftmassen entlang von Isentropen (Flächen gleicher potentieller Temperatur) erfor-

dert keine Änderung der inneren Energie (adiabatisch). In der Stratosphäre unterscheidet man grundsätzlich zwischen zwei Transportvorgängen – dem schnellen quasihorizontalen (isentropen) Transport und dem auf Grund der stabilen Schichtung langsamen diabatischen Transport, der zu einem vertikalen Austausch von Luftmassen zwischen den Isentropen führt.

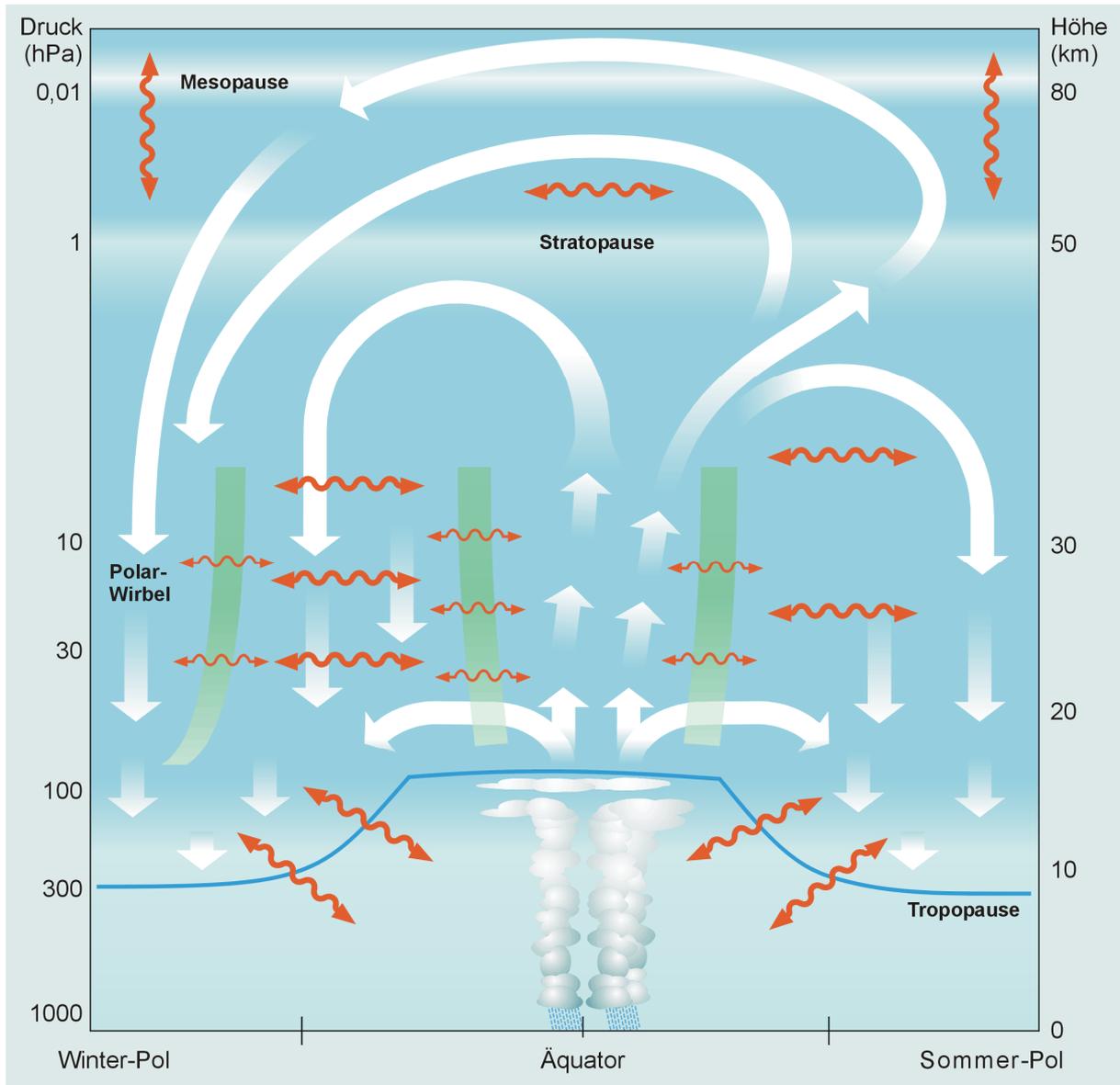


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der stratosphärischen Zirkulation [WMO, 1986 und 1999]. In der Troposphäre steigt Luft in den Tropen auf und wird in die Stratosphäre eingetragen. Großräumige Wellenaktivitäten (dicke gewellte Doppelpfeile) und meridionale Strömungen (lange breite Pfeile) in der Stratosphäre transportieren die Luft von den Tropen in die mittleren und hohen Breiten, wo sie langsam wieder bis in die Troposphäre absinkt (kurze breite Pfeile). Auf der jeweiligen Winterhemisphäre bildet sich in der Stratosphäre der Polarwirbel aus, indem die Luft besonders stark absinkt. Mischungsbarrieren (Rand des Polarwirbels und der inneren Tropen) erschweren den dynamischen Austausch von Luftmassen (dünne gewellte Pfeile) bis in eine Höhe von etwa 35 km. Die Abbildung ist aus der Arbeit von Schmidt et al. [2001] entnommen.

### 1.1.2 Globale atmosphärische Zirkulation

In der Troposphäre lassen sich breitenabhängig unterschiedliche Zonen mit verschiedenen mittleren Zirkulationsmustern unterscheiden. In den Tropen führen der konvektive Aufstieg von feucht-warmen Luftmassen im Bereich der innertropischen Konvergenzzone (ITCZ) und der Einfluss der Corioliskraft zur Ausbildung der Hadley-Zirkulation (bzw. Hadley-Zelle). Die in der ITCZ aufsteigenden Luftmassen werden polwärts abgelenkt, sinken in der subtropischen Hochdruckzone (bei etwa 30° geographischer Breite) wieder ab und strömen am Boden zum Äquator zurück. In der Höhe bzw. an der Tropopause bildet sich eine starke ostwärts gerichtete Strömung – der Subtropenjet – aus. Weiter im Norden bzw. Süden im Bereich der mittleren Breiten zwischen 35° und 65° schließt sich die Zone der planetaren Westwinddrift an. Typisch für diese Zone sind ausgedehnte Fronten von Zyklonen und Antizyklonen, die den Globus in wellenförmigen Strukturen (Rossby-Wellen) unterschiedlicher Wellenlänge vorwiegend ostwärts umkreisen und im raumzeitlichen Mittel zu einem meridionalen Wärmeausgleich zwischen Tropen und Pol(en) führen. Die hohen Breiten zwischen 65° und 90° sind gekennzeichnet durch ein Bodenhoch als Folge von kalten Fallwinden (katabatische Winde) bedingt durch die diabatische Abkühlung der Luft über den großen Eisflächen, die unter Einfluss der Corioliskraft nach Westen abgelenkt werden. Der Bereich, in dem die kälteren Luftmassen der hohen Breiten mit den wärmeren Luftmassen der mittleren Breiten und der Subtropen zusammentreffen, wird als Polarfront bezeichnet. An der Polarfront bildet sich in der Höhe, vergleichbar mit den Subtropen, der Subpolarjet aus.

In der Stratosphäre wird durch diabatische Prozesse und Wellenphänomene eine meridionale Zirkulation – die Brewer-Dobson-Zirkulation [Brewer, 1949] – von den Tropen zu den Polen angetrieben (siehe Abbildung 1.1 [Schmidt et al., 2001]), die aber wegen der überwiegend zonalen Winde keine direkte Strömung wie z.B. die Hadley-Zirkulation in der Troposphäre ist, sondern als ein zeitliches Mittel gesehen werden muss. Der Meridionaltransport in der Stratosphäre läuft auf der Zeitskala von Monaten bis Jahren ab. Die Brechung von planetaren Rossby-Wellen und Schwerewellen in der extratropischen Stratosphäre induziert eine westwärts gerichtete Kraft. Luftmassen, die sich unter dem Einfluss dieser Kraft westwärts bewegen, werden durch die Corioliskraft polwärts abgelenkt. Das diabatische Absinken in mittleren und hohen Breiten durch Strahlungskühlung führt aus Gründen der Massenerhaltung dazu, dass über die tropische Tropopause Luft in die Stratosphäre nachströmt. Dieses grundlegende Prinzip der „nichtlokalen Kontrolle“ des Transports durch die „extratropische Pumpe (extratropical pump)“ wird in der Arbeit von Holton et al. [1995] beschrieben. Der vertikale diabatische Fluss hängt dabei nur von der Effektivität dieser „Pumpe“, d.h. von der Intensität der Wellenaktivität, darüber ab („downward control“) [Haynes et al., 1991]. Die Wellenbrechung in der Stratosphäre im Bereich der mittleren Breiten, der so genannten „surf zone“, induziert ein im Vergleich zu der langsamen Brewer-Dobson-Zirkulation schnellen horizontalen Transport von Luftmassen [McIntyre & Palmer, 1983; McIntyre & Palmer, 1984]. Dieser horizontale Transport

findet vor allem entlang von Isentropen in Zeitskalen von wenigen Wochen bis Monaten statt [Boering *et al.*, 1996]. Da die tropische Stratosphäre durch eine dynamische Transportbarriere (subtropische Transportbarriere) relativ isoliert ist („tropical pipe“ [Plumb, 1996]), wird der bidirektionale isentrope Transport zwischen Tropen und Extratropen stark unterdrückt. Nur im Bereich der unteren tropischen Stratosphäre (bis etwa 25 km) gibt es einen stärkeren isentropen Austausch („leaky tropical pipe“ [Neu & Plumb, 1999]), bei dem die Luft bevorzugt polwärts transportiert wird [Volk *et al.*, 1996]. Die größere Wellenaktivität auf der jeweiligen Winterhemisphäre führt zu einer Verstärkung des isentropen Transports und des Absinkens in mittleren und hohen Breiten im Winter [McIntyre & Palmer, 1983]. Insbesondere bildet sich in der Stratosphäre über dem jeweiligen Pol im Winter ein zirkumpolares Windsystem (Polarwirbel oder polarer Vortex) aus, in dem durch starke diabatische Abkühlung und angetrieben durch die verstärkte extratropische Pumpe Luft aus der oberen Stratosphäre [Schoeberl *et al.*, 1992] und aus der Mesosphäre [Strunk *et al.*, 2000; Engel *et al.*, 2005] absinkt. Der Rand des Polarwirbels stellt ebenfalls eine dynamische Transportbarriere dar, die bis zur Auflösung des Wirbels im Frühjahr das Polargebiet von den gut durchmischten mittleren Breiten isoliert.

Im Hinblick auf Austauschprozesse zwischen Troposphäre und Stratosphäre kommt dem Bereich, in dem die Isentropen die Tropopause schneiden eine besondere Bedeutung zu. Dementsprechend kann die Stratosphäre nach Hoskins [1991] in zwei Bereiche unterschieden werden: Die „overworld“, in der die Isentropen vollständig in der Stratosphäre verlaufen und die „middleworld oder „lowermost stratosphere (kurz LMS)“ [Holton *et al.*, 1995], in der die Isentropen die Tropopause schneiden. In dieser Arbeit werden overworld bzw. middleworld auch mit freier Stratosphäre bzw. unterste Stratosphäre bezeichnet. Die maximale potentielle Temperatur an der tropischen Tropopause  $\theta = 380$  K definiert die Obergrenze der untersten Stratosphäre.

### 1.1.3 Die potentielle Vorticity

Die potentielle Vorticity (PV) nach Ertel [1942] ist ein Maß für die Wirbelstärke einer Luftmasse und ist eine wichtige Größe zur dynamischen Charakterisierung von Luftmassen. Sie verknüpft die Massenerhaltung mit dem Drehimpuls und ist für adiabatische und reibungsfreie Prozesse eine Erhaltungsgröße. Die Gleichung für die PV nach Ertel lautet:

$$PV = (\zeta + f) \cdot \left( -g \frac{\partial \theta}{\partial p} \right) \quad (1.1)$$

mit

- $\zeta$  : vertikale Komponente der relativen Vorticity ( $\zeta = \nabla_z \times \bar{u}$ )
- $\bar{u}$  : Windvektor
- $f$  : Coriolis-Parameter ( $f = 2\Omega \cdot \sin \varphi$ )

- $\Omega$  : Frequenz der Erdrotation
- $\varphi$  : geographische Breite
- $g$  : Erdbeschleunigung
- $\theta$  : potentielle Temperatur
- $p$  : Druck

Die Einheit der PV im SI-System ist  $10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{Kkg}^{-1} = 1 \text{ pvu}$  (potential vorticity unit). Für die Beschreibung der stratosphärischen Dynamik ist es sinnvoll die PV in einem isentropen Koordinatensystem zu definieren, bei dem  $\zeta$  die vertikale Komponente der relativen Vorticity auf isentropen Flächen darstellt [Holton, 1992]. Die PV ist ein Produkt der absoluten Vorticity ( $\zeta+f$ ) und der isentropen Massendichte ( $-g \cdot \partial\theta/\partial p$ ). Da die isentrope Massendichte ein Maß für die Schichtungsstabilität ist [DWD, 1990], nimmt die PV auf Grund der thermischen Schichtung der Atmosphäre oberhalb der Tropopause zu. Die „lokale Lebenszeit“ der PV hängt davon ab wie lange die adiabatischen Bedingungen für die Erhaltung der potentiellen Vorticity näherungsweise erfüllt sind. Für die obere Troposphäre geben *Beekmann et al.* [1994] eine lokale Lebenszeit der PV von einem Monat an. In der Stratosphäre bleibt die PV für einen Zeitraum von etwa 7-10 Tagen erhalten [Brasseur & Solomon, 1986]. In dem Zeitraum, für den die PV eine Erhaltungsgröße ist, kann die PV-Verteilung als konservativ dynamischer Tracer verwendet werden [Danielsen et al., 1987]. Die Erhaltung der potentiellen Vorticity hat weit reichende Konsequenzen für die atmosphärische Dynamik. Beispiele dafür sind: Die Entstehung der planetaren Rossby-Wellen, deren Störungen für die Zyklogese in der Troposphäre der mittleren Breiten verantwortlich sind und der Transport (und die Mischung) auf isentropen Flächen in der Stratosphäre [McIntyre, 1992].

Eine weitere Größe zur Klassifizierung von Luftmassen ist die äquivalente Breite  $\phi_e$  (equivalent latitude) [McIntyre & Palmer, 1984; Nash et al., 1996], die auf der Verteilung der PV-Konturen auf Isentropen basiert. Durch die kugelsymmetrische flächentreue Zentrierung der isentropen PV-Konturen einer Hemisphäre um den (jeweiligen) Pol wird jedem geographischer Punkt  $P(\lambda, \varphi)$  auf der Isentropen  $\theta = \theta(\lambda, \varphi, z)$  eine äquivalente Breite  $\phi_e$  zugeordnet [Sobel et al., 1997]. Auf Grund der zonalen Symmetrie von  $\phi_e$  reduziert sich das horizontale Koordinatensystem auf eine Dimension. Für die Analyse von Spurengasmessungen in der LMS hat sich gezeigt, dass das zweidimensionale quasikonservative  $\phi_e$ - $\theta$ -Koordinatensystem sehr vorteilhaft ist [Hoor et al., 2004; Hegglin et al., 2005a und b; Krebsbach et al., 2005a und b]. Ein wesentlicher Teil der Streuung in den Beobachtungen in dieser Region kann durch die Darstellung der Messungen in dem  $\phi_e$ - $\theta$ -Koordinatensystem vermieden werden, da in diesem Koordinatensystem die raumzeitlich stark variablen (und zum größten Teil reversiblen) Nord-Süd-Auslenkungen von Luftmassen durch Rossby-Wellen berücksichtigt werden, die in einem geographischen Koordinatensystem zu einem wesentlichen Teil zu den beobachteten Variabilitäten beitragen [Engel et al., 2005].

### 1.1.4 Die Definition der Tropopause

Für die Tropopause als Grenzschicht zwischen Troposphäre und Stratosphäre gibt es verschiedene Definitionen, die in Abhängigkeit von der meteorologischen Situation zu lokal unterschiedlichen Tropopausenhöhen führen können. Im Folgenden werden die gängigsten Tropopausendefinitionen kurz erläutert.

#### Thermische Tropopause

Die Definition der thermischen Tropopause leitet sich aus der Schichtung der Atmosphäre über den Temperaturgradienten ab. Nach der allgemein verbindlichen Definition der WMO (World Meteorological Organisation) wird die Untergrenze einer Temperaturinversion als Tropopause bezeichnet, wenn der vertikale Temperaturgradient oberhalb einer Höhe von 500 hPa größer als  $-2 \text{ K/km}$  ist und dieser Wert für mindestens 2 km nicht mehr unterschritten wird [WMO, 1957]. Für verschiedene Fragestellungen ist die thermische Tropopause nicht gut geeignet. Zum einen ist die Festlegung auf den Wert  $-2 \text{ K/km}$  recht willkürlich und zum anderen ist die Tropopause insbesondere im Bereich zyklonaler Störungen, die vor allem in den Extratropen sehr häufig auftreten, in thermischer Hinsicht undifferenziert [Bethan *et al.*, 1996].

#### Dynamische Tropopause

Die dynamische Tropopause wird durch die PV, d.h. über die Kombination von relativer Vorticity und vertikaler Schichtungsstabilität, definiert. Die dynamische Tropopause ist eine Barriere für den isentropen Transport durch synoptische Wirbelstrukturen und kann durch ein Minimum der „effektiven Diffusivität“ [Haynes & Shuckburgh, 2000a] in Abhängigkeit von der potentiellen Temperatur beschrieben werden [Haynes & Shuckburgh, 2000b]. Die Bestimmung der dynamischen Tropopause ist auch unter den Bedingungen möglich, wenn die thermische Definition versagt. In der Arbeit von Wirth [2000] wird gezeigt, dass zyklonale und antizyklonale PV-Anomalien in der oberen Troposphäre die relative Vorticity und die statische Stabilität unterschiedlich beeinflussen, so dass nur die dynamische Definition beiden Termen gerecht werden kann. Für die dynamische Tropopause werden von verschiedenen Autoren PV-Werte von 1.6 pvu [Hoinka *et al.*, 1993] bis zu 3.5 pvu [Hoerling *et al.*, 1991] angegeben. In dieser Arbeit wird für die Definition der dynamischen Tropopause ein PV-Wert von 2 pvu als Tropopausekriterium [Holton *et al.*, 1995] verwendet.

Die potentielle Vorticity in dem Datensatz von SPURT wird aus den operationellen meteorologischen Felder des ECMWF (European Centre for Medium Range Weather Forecast) berechnet, die eine horizontale Auflösung von  $1.125^\circ \times 1.125^\circ$  haben. Die Konsequenz der limitierten räumlichen Auflösung der ECMWF-Daten ist, dass Strukturen in der Größenordnung  $< 100 \text{ km}$  nicht dargestellt werden. Dies kann im Bereich kleinskaliger atmosphärischer Variationen oder steiler Gradienten, wie z.B. Tropopausenfalten, dazu führen, dass die aus den ECMWF-Feldern ermittelten dynamischen Tropopause von der tatsächlichen Lage der Tropopause abweicht. In den Tropen kann die PV auf Grund des Verschwindens bzw. des Vorzeichenwechsels des Coriolis-Parameters nicht als Tropopausenkriterium verwendet werden.

## Chemische Tropopause

Spurengase, die in der Troposphäre und Stratosphäre auf Grund ihrer Quellen- und Senkenverteilungen oder ihrer chemischen Eigenschaften deutlich unterschiedliche Mischungsverhältnisse haben, können zur Identifikation der Tropopausenhöhe genutzt werden. Der am häufigsten verwendete Tracer zur Bestimmung einer chemischen Tropopause ist Ozon ( $O_3$ ), das an der Tropopause einen besonders starken Gradienten aufweist. Auf der Datenbasis von 600 Ozonsonden aufstiegen definiert *Bethan et al.* [1996] die chemische Tropopause in mittleren und hohen Breiten durch einen Gradienten von 60 ppb  $O_3$ /km unter der Voraussetzung, dass das Mischungsverhältnis von  $O_3 > 80$  ppb und  $O_3 > 110$  ppb unmittelbar über der Tropopause beträgt. Wenn keine lokalen Ozonprofile vorliegen, kann auch ein Schwellenwert von 60-80 ppb  $O_3$  verwendet werden [*Zahn et al.*, 1999]. Neben Ozon können auch andere Spurengase, Aerosole und Tracer-Tracer-Korrelationen [*Fischer et al.*, 2001] für die Definition einer chemischen Tropopause benutzt werden. Ein Vorteil der Definition einer chemischen Tropopause ist, dass mit in-situ Messungen hoher raumzeitlicher Auflösung, wie z.B. Ozon, auch kleinskalige Strukturen der Tropopause nachgewiesen werden können. Andererseits ist die Bestimmung der Tropopausenhöhe durch Tracer nur dort möglich, wo auch Messungen ausreichender Qualität und Auflösung vorliegen. Die räumlichen und zeitlichen Änderungen der Tropopausenhöhe im mesoskaligen oder sogar globalen Maßstab können nur mit Hilfe der thermischen oder dynamischen Definition aus meteorologischen Feldern berechnet werden, da vor allem die vertikale Auflösung und die Messgenauigkeit, mit der Spurengasverteilungen im Bereich der Tropopause von Satelliten gemessen werden können, bis heute unzureichend sind.

### 1.1.5 Stratosphären-Troposphären-Austausch

Von besonderer Bedeutung für das Verständnis des atmosphärischen Transports und der globalen Spurengasverteilung ist der Austausch von Luftmassen über die Mischungsbarriere Tropopause hinweg. In der Literatur wird der Begriff Stratosphären-Troposphären-Austausch mit STE (**S**tratosphere-**T**roposphere **E**xchange) abgekürzt und beschreibt im Allgemeinen alle Prozesse des bidirektionalen Austauschs über die Tropopause. Für den Eintrag stratosphärischer Luft in die Troposphäre wird der Begriff STT (**S**tratosphere-**T**roposphere **T**ransport) verwendet und dementsprechend bezeichnet TST (**T**roposphere-**S**tratosphere **T**ransport) den Transport aus der Troposphäre in die Stratosphäre. Da der Fokus dieser Arbeit auf der untersten Stratosphäre (LMS) liegt, wird an dieser Stelle nur auf die wesentlichen Transport- bzw. Mischungsprozesse in dieser Region eingegangen.

Die LMS wird als Schicht zwischen freier Stratosphäre und Troposphäre von zwei Seiten beeinflusst. Die Brewer-Dobson-Zirkulation bewirkt einen globalen STE und führt dazu, dass die LMS ganzjährig einen Nettofluss aus der freien Stratosphäre durch die Isentrope  $\theta = 380$  K erfährt, der saisonal um etwa 50% schwankt [*Appenzeller et al.*, 1996]. Für den STE an der extratropischen Tropopause werden lokale

Prozesse an Tropopausenfalten [Danielsen, 1968; Shapiro, 1980; Kritz *et al.*, 1991], Ablösungen von Kaltlufttropfen („cut-off-low“) und ihre weitere Entwicklung [Langford *et al.*, 1996; Wirth *et al.*, 1997] und starke Konvektion (Gewitterkomplexe) [Poulida *et al.*, 1996; Fischer *et al.*, 2003] verantwortlich gemacht. Alle diese Prozesse müssen auf Grund des PV-Gradienten an der Tropopause mit der Erzeugung bzw. der Vernichtung von PV verbunden sein, für die turbulente Diffusion und diabatische Prozesse die Voraussetzung sind [Lamarque & Hess, 1994]. Für die Untersuchung von Mischungsprozessen im Bereich des Subtropenjets gibt es nur wenige Messungen. Sie deuten daraufhin, dass der isentrope Transport durch die subtropische Tropopause sowohl zu Einmischung troposphärischer Luft in die LMS [Dessler *et al.*, 1995; Hintsä *et al.*, 1998; Fischer *et al.*, 2000; Hoor *et al.*, 2002] als auch zu Einmischung von stratosphärischer Luft in die obere tropische Troposphäre [Folkins *et al.*, 1996; Folkins *et al.*, 1999] geführt hat. Modellstudien deuten auf eine saisonale Variation des isentropen TST aus den Tropen in die Extratropen sowohl in der Stärke als auch in der Höhe hin [Chen *et al.*, 1995; Sprenger & Wernli, 2003], die wahrscheinlich auf die Änderungen der PV-Gradienten im Bereich des Subtropenjets zurückzuführen sind [Chen *et al.*, 1995; Haynes & Shuckburgh, 2000]. Bis heute ist es eine unbeantwortete Frage, in welchem Ausmaß die einzelnen Prozesse, die zu TST sowohl quer zu den Isentropen (vertikal) als auch entlang der Isentropen (quasihorizontal) führen, die LMS und ihre Spurengasverteilung beeinflussen.

## 1.2 Spurengase in der Atmosphäre

Spurengase mit einer ausreichend langen atmosphärischen Lebenszeit werden mit den globalen Strömungen durch die verschiedenen Kompartimente der Atmosphäre transportiert, die für die einzelnen Spurengase jeweils typische Quellen- und Senkenverteilungen aufweisen. Deshalb können Verteilungen und Korrelationen von Spurengasen herangezogen werden, um Transportwege und Mischungsprozesse in der Atmosphäre zu identifizieren. Neben den Eigenschaften als Tracer für Transport und Mischung haben die meisten Spurengase auf Grund ihres direkten oder indirekten Einflusses auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre auch eine klimatologische Relevanz [IPCC, 2001].

In der Stratosphäre ist die Photochemie auf Grund der starken UV-Strahlung der dominante chemische Prozess. Angeregte Atome, wie das für die stratosphärische Ozonbildung verantwortliche Sauerstoffatom  $O(^1D)$  [Chapman, 1930], Photodissoziation, Ionisation und die Bildung von freien Radikalen führen zu einem Abbau vieler Spurengase in der Stratosphäre. Die im Wesentlichen durch die Ozonverteilung bedingte Zunahme der Intensität der stratosphärischen Photochemie mit der Höhe und die stratosphärische Zirkulation haben zur Folge, dass die Tracer mit stratosphärischen Senken einen ausgeprägten vertikalen und meridionalen Gradienten aufweisen [Holton, 1986]. Die wenigen stratosphärischen Tracerquellen sind in den meisten Fällen Abbaureaktionen anderer Spurengase.

### 1.2.1 Distickstoffoxid

Das Spurengas Distickstoffoxid ( $N_2O$ ) bzw. Lachgas ist ein sehr stabiles Molekül mit natürlichen und anthropogenen Quellen in der Troposphäre. Es hat ein hohes Treibhauspotential GWP („Global Warming Potential“) [IPCC, 2001] und gilt neben  $CO_2$  als eines der wichtigsten anthropogenen Treibhausgase. Die wichtigste Quelle für  $N_2O$  ist die biogene Emission von Böden bei der Umsetzung von Biomasse durch Bakterien und Pilze [Parton *et al.*, 2001].

Die einzige relevante Senke für  $N_2O$  ist die Stratosphäre bzw. vor allem die tropische Stratosphäre, die auch die Hauptbildungsregion von stratosphärischem Ozon ist. Dort wird  $N_2O$  zu 90% durch Photolyse ( $\lambda < 220$  nm) und zu 10% über Reaktionen mit  $O(^1D)$  abgebaut [Minschwaner *et al.*, 1993]. Der zweite Abbauprozess ist die größte Quelle für stratosphärisches Stickoxid (NO), eine reaktive Stickstoffverbindung, die als Katalysator zum Ozonabbau beiträgt [Crutzen, 1970]. Auf Grund seiner Quellen- und Senkenverteilung und der daraus resultierenden langen Lebensdauer von etwa 120 Jahren [IPCC, 2001] ist  $N_2O$  in der Troposphäre annähernd gleichmäßig verteilt und weist heute ein mittleres troposphärisches Mischungsverhältnis von etwa 318 ppb auf. Im Zeitraum der letzten Dekade wurde ein fast konstanter jährlicher  $N_2O$ -Anstieg von etwa 0.25% beobachtet.

### 1.2.2 Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe

Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe oder kurz FCKWs wurden seit etwa Mitte 1940 als Treibmittel für Aerosole, als Kältemittel in Klimaanlage und zum Aufschäumen von Kunststoffen hergestellt, wodurch die troposphärischen Konzentrationen dieser zum Teil extrem langlebigen Spurengase bis Anfang der 90er Jahre ständig zugenommen hat. Die Durchsetzung des Montrealer Protokolls [UNEP, 1987], bei dem die Produktion von FCKWs eingeschränkt wurde, führte zu einer Verlangsamung des Anstiegs und zum Teil auch schon zu einer Abnahme der FCKWs in der Troposphäre.

Fast alle FCKWs haben keine troposphärische Senke und werden erst in der Stratosphäre photochemisch abgebaut. Bei diesem Abbau werden Chlorradikale freigesetzt, die maßgeblich an der Zerstörung der Ozonschicht (Ozonloch) beteiligt sind [Rowland & Molina, 1975]. Neben ihrem Einfluss auf die Ozonchemie tragen die FCKWs wegen ihres großen GWP auch noch zu dem anthropogenen Treibhauseffekt bei. Während SPURT wurde das FCKW F12 ( $CCl_2F_2$ ) gemessen, das das höchste troposphärische Mischungsverhältnis aller FCKWs aufweist. Es hat keine natürlichen Quellen und ist eine der wichtigsten stratosphärischen Chlorquellen [Butler *et al.*, 1999]. Seine atmosphärische Lebenszeit entspricht fast der von  $N_2O$  und beträgt ca. 100 Jahre [IPCC, 2001]. In den letzten zwei bis drei Jahren ist das Mischungsverhältnis von F12 in der Troposphäre im globalen Mittel bei etwa 535 ppt konstant geblieben und hat damit wahrscheinlich das troposphärische Maximum erreicht.

### 1.2.3 Die Alterstracer Schwefelhexafluorid und Kohlendioxid

Die langlebigen Spurengase Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) und Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) sind auf Grund ihres positiven Trends in der Troposphäre und des Fehlens von signifikanten stratosphärischen Quellen und Senken geeignete Tracer zur Bestimmung des mittleren Alters  $\Gamma$  von Luftpaketen in der unteren und mittleren Stratosphäre [Hall & Plumb, 1994; Strunk et al., 2000]. Das Konzept des mittleren Alters stratosphärischer Luft geht auf die Arbeit von Kida [1983] zurück. Er definiert das mittlere Alter eines stratosphärischen Luftpaketes als die Zeitspanne, die seit seinem Eintritt in die Stratosphäre im Bereich der tropischen Tropopause vergangen ist. Die Abbildung 1.2 aus Schmidt et al. [2001] zeigt die grundlegenden Überlegungen des Alterskonzeptes nach Kida [1983]. Die verschiedenen Transportwege aller (nicht gemischten) Elemente eines Luftpaketes in der Stratosphäre, die mit unterschiedlichen Transportzeiten assoziiert sind, führen zu einer spektralen Verteilung des Alters (Altersspektrum), die auf Grund der stratosphärischen Zirkulation in Abhängigkeit von der Höhe und der Region variiert (siehe Abbildung 1.2). Der Mittelwert aller Transportzeiten eines Luftpaketes kann mit Hilfe von Alterstracern, wie z.B.  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$ , berechnet werden, wohingegen das Altersspektrum selbst, das alle Informationen über den Transport enthält, keine direkt beobachtbare Größe ist. Aus Ballonmessungen [Schmidt & Khedim, 1991] und Flugzeugmessungen [Andrews et al., 2001a] von  $\text{CO}_2$  wurde ein mittleres Alter von etwa  $\Gamma \approx 5\text{-}6$  Jahre im Bereich der mittleren Breiten oberhalb von 30 hPa bestimmt. Das Alterskonzeptes und der Berechnung des mittleren Alters wird ausführlich in Kapitel 5.1 diskutiert.

#### Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ )

Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) ist ein schweres, nicht brennbares und ungiftiges Gas mit extremer chemischer Stabilität, das wegen seiner besonderen elektrischen Eigenschaften als Schutzgas (engl.: „Quench gas“) in Hochspannungs-Umspannwerken eingesetzt wird. Als Folge des steigenden Strombedarfs stieg die Konzentration von  $\text{SF}_6$  in der Troposphäre seit seiner industriellen Einführung Mitte der 50er Jahre des letzten Jahrhunderts von einem natürlichen Hintergrundwert von etwa 0.01 ppt [Harnisch & Eisenhauer, 1998] auf heute über 5 ppt an [NOAA/CMDL, 2004]. Dabei ist  $\text{SF}_6$  ein starkes Treibhausgas, das auf Grund seiner chemischen Eigenschaften eine extrem lange atmosphärische Lebensdauer von etwa 3200 Jahren [IPCC, 2001] aufweist. Die einzig bekannten Senken von  $\text{SF}_6$  sind die Photolyse und Ionenreaktionen in der Mesosphäre.

#### Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ )

Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) ist das Treibhausgas mit der höchsten troposphärischen Konzentration und spielt im globalen Kohlenstoffkreislauf eine zentrale Rolle. Es gibt praktisch keine chemische Senke in der Atmosphäre. Die Photodissoziation von  $\text{CO}_2$  in der oberen Mesosphäre in die Bestandteile Kohlenmonoxid (CO) und atomaren Sauerstoff ist keine atmosphärische Senke von  $\text{CO}_2$ , da CO wegen seiner kurzen Lebensdauer in der Stratosphäre wieder zu  $\text{CO}_2$  oxidiert wird. Die atmosphärische

Aufenthaltszeit von  $\text{CO}_2$  wird deshalb nur durch seine irreversible Aufnahme in die Ozeane (Sedimentation als Kalk) und seine reversible Aufnahme in die lebende Biomasse (Photosynthese) bestimmt. Die biogene Senke führt zu lokal und saisonal stark schwankenden  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnissen von bis zu  $\pm 9$  ppm in der freien Troposphäre (oberhalb der Grenzschicht) [Conway et al., 1994]. Seit Beginn der Industrialisierung (1750) können die Senken die anthropogenen Quellen von  $\text{CO}_2$  nicht mehr kompensieren, wodurch das atmosphärische  $\text{CO}_2$  im Zeitraum 1750 bis 1999 von im Mittel 280 ppm auf 367 ppm angestiegen ist [IPCC, 2001]. Dabei ist in den letzten beiden Dekaden ein mittlerer jährlicher  $\text{CO}_2$ -Anstieg von 1.4-1.5 ppm beobachtet worden.

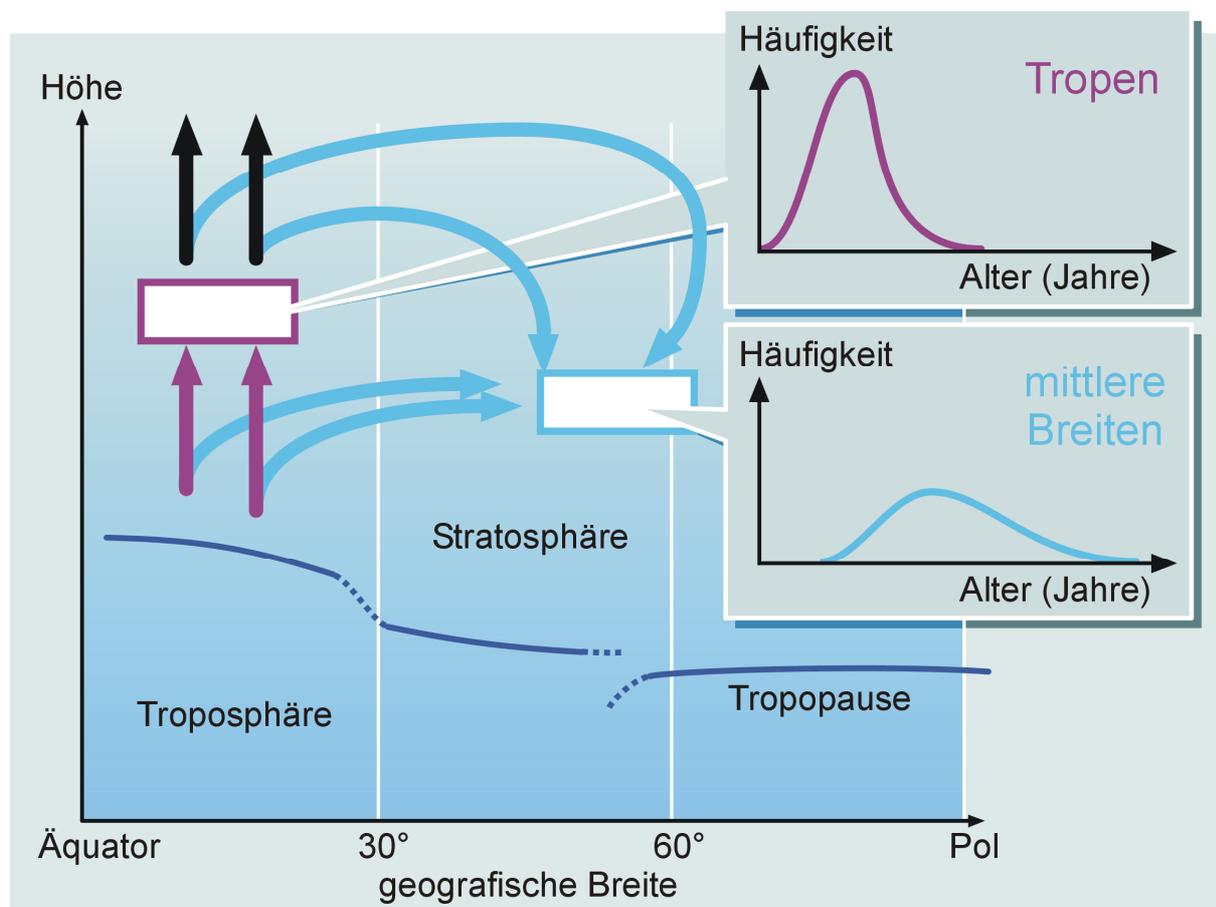


Abbildung 1.2: Das Konzept des Alters stratosphärischer Luft nach Kida [1983]. Die Abbildung ist aus der Arbeit von Schmidt et al. [2001] entnommen.

### 1.2.4 Tracer-Tracer-Korrelationen

Die Verteilung eines Spurengases in der Atmosphäre hängt ab von seinen Quellen und Senken, seinen lokalen chemischen Lebenszeiten und den Zeitkonstanten der atmosphärischen Transportvorgänge. Die Grundzüge der Theorie zur Ausbildung von Korrelationen langlebiger Spurengase sind in der Arbeit von Plumb & Ko [1992]

erläutert. In der Stratosphäre wird das Mischungsverhältnis eines Tracers, dessen chemische Lebenszeit deutlich größer als die Zeitskala des Horizontaltransportes [Boering *et al.*, 1994] ist, durch die Balance zwischen schnellem quasihorizontalem und langsamem vertikalem Transport bestimmt. Man spricht in diesem Fall davon, dass sich ein Tracer im „Steigungsgleichgewicht“ („slope-equilibrium“) befindet. Auf Grund der nicht zu vernachlässigenden vertikalen Transportzeit sind die Isoplethen (Flächen gleicher Mischungsverhältnisse) gegen die Isentropen leicht geneigt, wenn keine Einschränkung des quasihorizontalen Transports vorliegt. Für unterschiedliche Spurengase, die die Voraussetzungen des Steigungsgleichgewichts erfüllen, resultieren ähnliche Isoplethen [Mahlman *et al.*, 1986], da ihre horizontale Verteilung nur durch Transport und nicht durch lokale chemische Prozesse bestimmt wird. Es stellen sich kompakte (nicht notwendigerweise lineare) Korrelationen zwischen solchen Tracern ein. Die Korrelation zweier Tracer ist nur dann linear, wenn die chemische Lebensdauer beider Tracer auch groß gegenüber der vertikalen Transportzeit ist. Dieser Fall wird als „Gradientengleichgewicht“ bezeichnet. Solange die Voraussetzungen des Gradientengleichgewichts erfüllt sind, ist die Steigung der Korrelation unabhängig vom Ort der Messung und erst wenn die lokale Lebensdauer eines der beiden Tracer abhängig von der Höhe in der Größenordnung der vertikalen Transportzeit liegt, resultieren hieraus unter den Voraussetzungen des Steigungsgleichgewichts eine gekrümmte und kompakte Korrelation in diesem Bereich.

Die Transportbarrieren in der Stratosphäre (siehe Kapitel 1.1.2) schränken den quasihorizontalen Transport ein, was dazu führt, dass sich das Verhältnis zwischen Horizontal- und Vertikaltransport ändert. Wenn durch die längeren horizontalen Transportzeiten über die Transportbarrieren die Voraussetzungen des Steigungsgleichgewichts verletzt werden, resultieren daraus für die verschiedenen stratosphärischen Reservoirs Tropen, Surf Zone und Vortex, die durch die Transportbarrieren separiert werden, unterschiedliche aber kompakte Korrelationen. Im Bereich der Transportbarrieren bilden sich dann für diese Tracer steile Gradienten der Isoplethen relativ zu den Isentropen aus. Kommt es durch Abschwächung oder Auflösung (Vortex) der Transportbarriere zur Mischung der isentrop unterschiedlichen Tracerverteilungen der Reservoirs, so führt das zu Mischungsgeraden, die in Abhängigkeit zur potentiellen Temperatur unterschiedliche Steigungen aufweisen. Diese Mischungsgeraden werden auf Grund der Abweichung ihrer Steigung von der des linearen Abschnitts der normalen Korrelation (ohne Mischung zwischen den Reservoirs) als „anormale Mischungsgeraden“ [Vaugh *et al.*, 1997] bezeichnet. Es ergibt sich aber nur dann eine signifikant unterschiedliche Steigung der Mischungsgeraden, wenn die normale Korrelation von langlebigen Tracern gekrümmt ist und die beteiligten Reservoirs einen deutlichen Unterschied in ihrer chemischen Zusammensetzung aufweisen.



## Kapitel 2

# Der in-situ Gaschromatograph GhOST II

Der in-situ GC (**G**aschromatograph) GhOST II (**G**as **C**hromatograph for the **O**bservation of **S**tratospheric **T**racers) ist als Messgerät zum Einsatz auf Flugzeugen entwickelt worden [Wetter, 2002]. Ein flugzeuggestütztes Messgerät muss besonderen Anforderungen genügen. Für diese Messplattform sind neben der Bauform (Größe, Gewicht und Schwerpunkt) auch die elektrische Leistungsaufnahme und die Versorgungsspannung eng limitiert. Außerdem müssen sowohl mechanische Belastbarkeit als auch elektromagnetische Verträglichkeit (EMV) strengen Richtlinien genügen.

Sehr wesentliche Kriterien für das Messkonzept eines flugzeuggestützten Instrumentes sind eine möglichst schnelle Messung und ein möglichst hoher Grad an Automatisierung. Für eine zeitlich nicht integrierende Probennahme wird die räumliche Auflösung der Messdaten bestimmt durch die Geschwindigkeit des Flugzeugs – im Fall des Learjet 35A etwa 150-200 m/s – und die Zeit, die für eine einzelne Messung benötigt wird. Herkömmliche gaschromatographische Methoden, wie sie zum Nachweis von mehreren langlebigen Tracern im Labor verwendet werden, benötigen mehr als 10 bis 15 Minuten für die Analyse einer Luftprobe [z.B. Müller, 2001]. Dies entspricht einer minimalen räumlichen Auflösung von mehr als 100 km zwischen den einzelnen Messpunkten. Da sowohl der Raum als auch die Zuladung auf einem Flugzeug sehr begrenzt sind, kann in vielen Fällen nicht für jedes Gerät an Bord ein wissenschaftlicher Betreuer (Operator) mitfliegen. Ein in-situ Messinstrument mit autonomer Steuerung und Aufzeichnung kann dann nicht nur auf einem Flugzeug sondern auch auf anderen Messplattformen oder -stationen eingesetzt werden.

Um einen in-situ GC auf einem Flugzeug sinnvoll einsetzen zu können, muss ein Kompromiss zwischen Messpräzision und Messzeit gefunden werden. Für die Messungen des GhOST II bei SPURT, die im Bereich der oberen Troposphäre und der untersten Stratosphäre durchgeführt wurden, sind als Rahmenbedingungen eine Messzeit von 90 s und eine Messpräzision von < 1% für N<sub>2</sub>O, F12 und < 2% für SF<sub>6</sub>, CO und H<sub>2</sub> angestrebt worden.

## 2.1 Der Gaschromatograph GhOST II

Der GC GhOST II ist eine Neuentwicklung basierend auf dem im Forschungszentrum Jülich (FZJ) für den Einsatz im Rahmen des Forschungsprojektes STREAM (**S**tratosphere-**T**roposphere **E**xperiment by **A**ircraft **M**easurements) auf einer Cessna Citation II entwickelten vollautomatisierten GC GhOST [Bujok *et al.*, 1996, 2001]. Das Gerät wurde bis 1998 vom FZJ in zwei Kampagnen von STREAM III [Bujok, 1998] und danach vom Institut für Atmosphäre und Umwelt Frankfurt (IAU) während der Kampagne STREAM 98 [Wetter, 2002] erfolgreich eingesetzt.

Die wesentliche Änderung im Messkonzept des GhOST II gegenüber dem GhOST war die Erweiterung von einem auf drei Messkanälen. Durch diese Erweiterung konnte bei gleichzeitiger Verkürzung der Messdauer bzw. des Chromatographiezyklus die Anzahl der simultan messbaren Substanzen von zwei (N<sub>2</sub>O und F12 oder F12 und F11) für den GhOST auf fünf (N<sub>2</sub>O, SF<sub>6</sub>, F12, H<sub>2</sub> und CO) für den GhOST II in der aktuellen Konfiguration erhöht werden. Alle Messkanäle des GhOST II sind mit eigener Schaltung der Gasflüsse, Signalverarbeitung, Temperatur- und Druckregelung ausgestattet. Die Detektoren, die für die einzelnen Kanäle eingesetzt werden, sind zwei ECDs (**E**lectron **C**apture **D**etector) der Firma Fisons für die Messung von N<sub>2</sub>O, SF<sub>6</sub> und F12 und ein RGD (**R**eduction **G**as **D**etector) für die Messung von H<sub>2</sub> und CO. Die vollautomatisierte Datenerfassung und Steuerung des Geräts wurde nach dem Vorbild des am IAU entwickelten in-situ GC HAGAR [Strunk, 1999; Riediger, 2000] mit einem Industrie PC unter dem Betriebssystem MS-DOS 6.22 realisiert, der über eine flexibel konfigurierbare Software, verschiedene Interfacekarten und Relais nahezu alle Komponenten des Geräts regelt und überwacht. Das von Riediger [2000] in der Programmiersprache C mit einer Erweiterung zur Echtzeit-Signalverarbeitung (real time kernel) entwickelte Softwarepaket umfasst das Steuer- und Datenerfassungsprogramm hagarxxx, den Konfigurationseditor helgaxxx und die Datenaufbereitung hamletxxx (xxx steht für die Versionsnummer der Software). Die Abbildung 2.1 und die Abbildung 2.2 zeigen den schematischen Aufbau der mechanischen und elektronischen Komponenten des GhOST II in der zum Abschluss dieser Arbeit aktuellen Version.

Der GhOST II ist für das Projekt SPURT im Rahmen einer Doktorarbeit [Wetter, 2002] entwickelt worden. In dieser Arbeit von Wetter [2002] sind der ursprüngliche Aufbau, der bei der Testkampagne geflogen wurde, und die Modifikationen für die erste Messkampagne ausführlich dokumentiert. In dem nachfolgenden Kapitel wird die Weiterentwicklung des Instruments bis zum aktuellen Stand beschrieben.

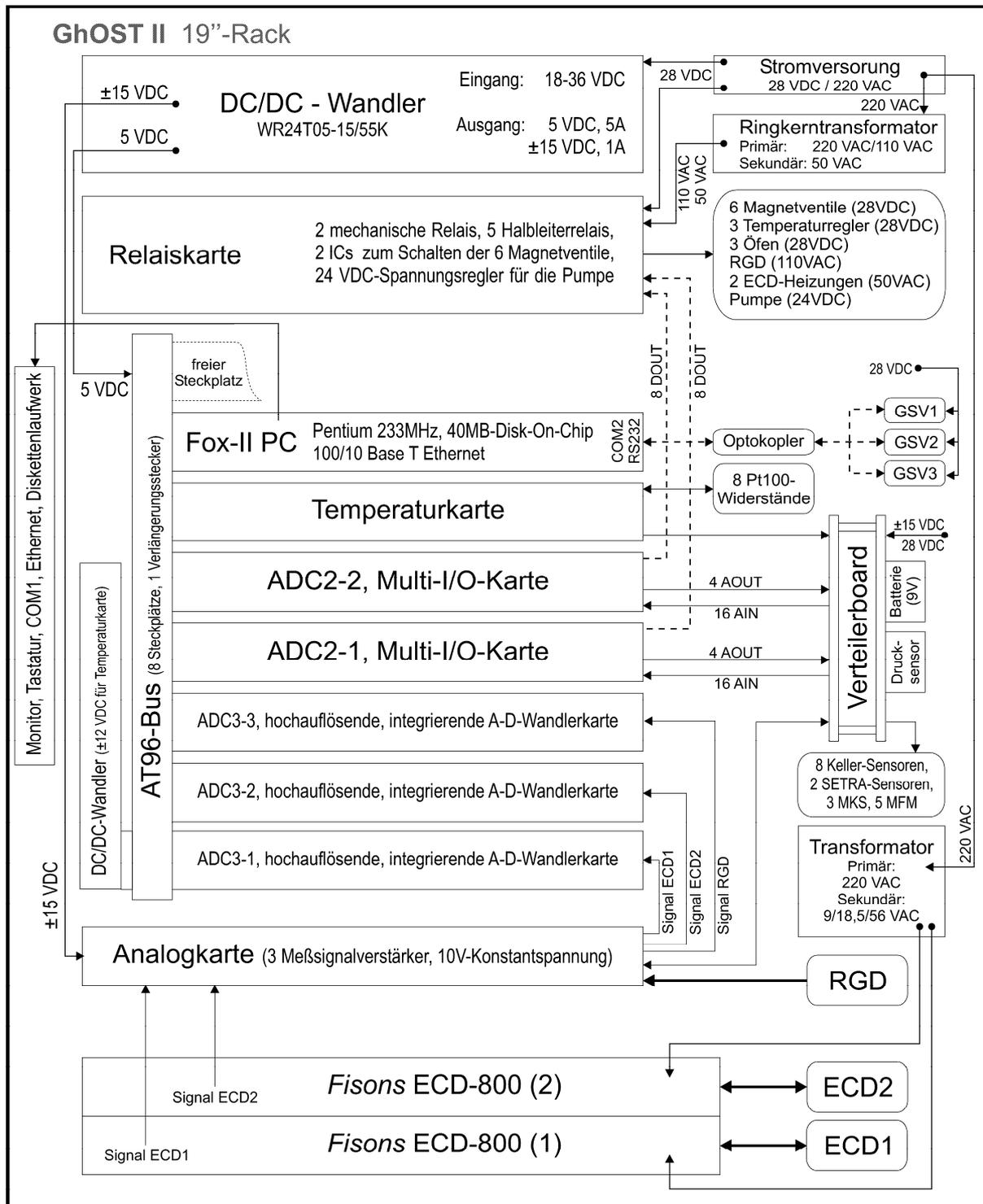


Abbildung 2.1: Blockschaltbild der aktuellen Konfiguration der GhOST II-Elektronik. Die verschiedenen Pfeile zeigen den Verlauf der Spannungsversorgung ( $\bullet \rightarrow$ ), die Richtung der analogen ( $\rightarrow$ ) und digitalen Signale ( $\dashrightarrow$ ). Die Signalkabel der Detektoren sind durch dicke Linien dargestellt.

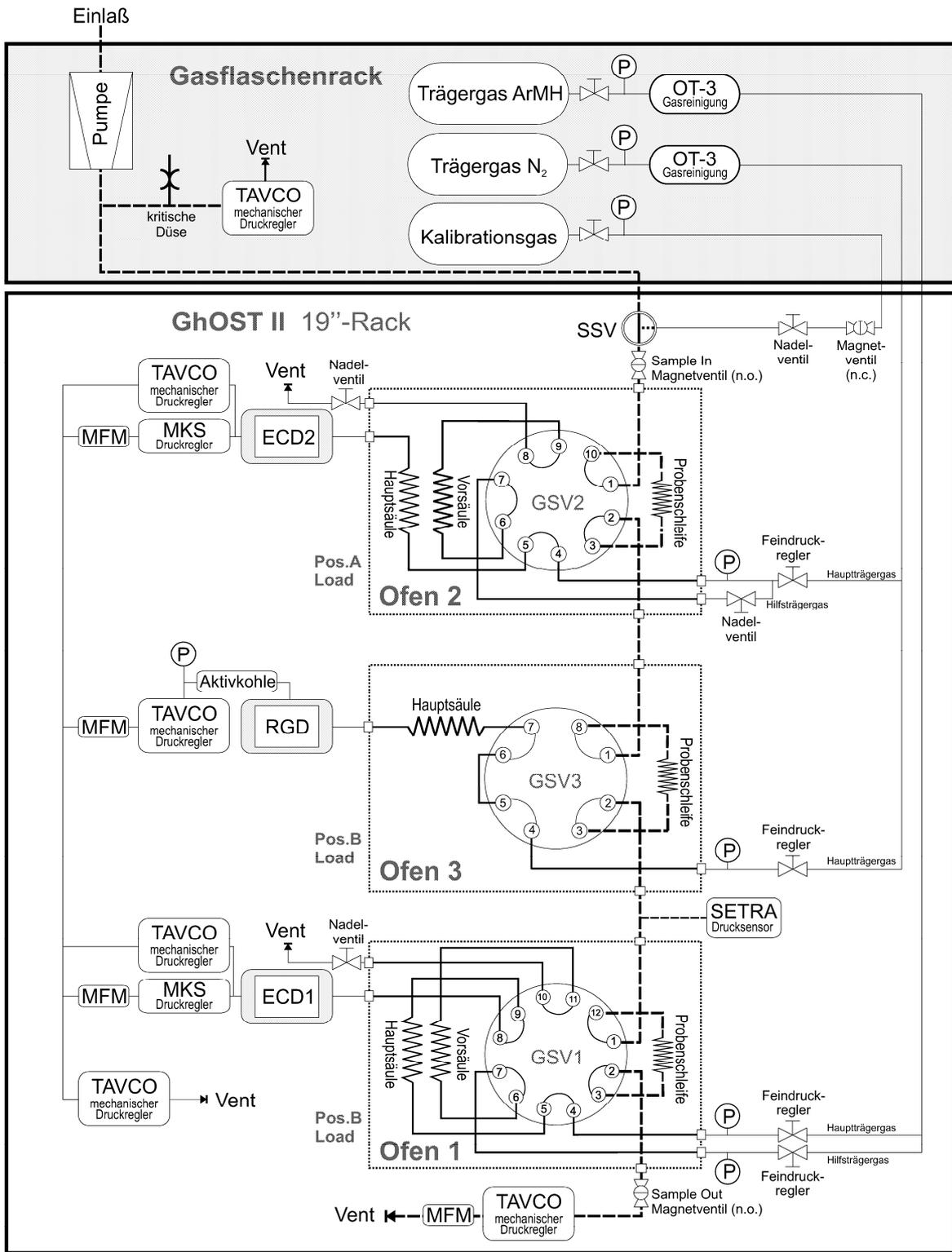


Abbildung 2.2: Verrohrungsdiagramm der aktuellen Konfiguration des GhOST II.

## 2.2 Weiterentwicklung

Die Weiterentwicklung des GhOST II bestand neben der Modifikation von vielen technischen Details, die vorwiegend der Stabilisierung im Messbetrieb dienten, aus drei grundlegenden konzeptionellen Änderungen.

1. Umstellung der Chromatographie des N<sub>2</sub>O-F12-Kanals (Kanal 1)
2. Umstellung der Chromatographie des SF<sub>6</sub>-Kanals (Kanal 2)
3. Erweiterung der Elektronik und der Software zur getrennten Steuerung und Datenerfassung aller drei Kanäle

Zur besseren Nachvollziehbarkeit der Weiterentwicklungen, die an dem GC im Laufe des SPURT Projekts vorgenommen wurden, werden die Umbaumaßnahmen chronologisch aufgeführt.

Tabelle 2.1: Technische Komponenten und gaschromatographischen Parameter der drei Messkanäle des GhOST II zum Zeitpunkt von SPURT\_1 (November 2001).

	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 3
<b>Substanzen</b>	N <sub>2</sub> O, F12	SF <sub>6</sub>	CO
<b>Detektor</b>	ECD	ECD	RGD
<b>Detektortemperatur</b>	360 °C	360 °C	250 °C
<b>Gasschaltung</b>	12-Wege-Ventil	10-Wege-Ventil	1 x 3-Wege-Ventil + 2 x 2-Wege-Ventil
<b>Probenschleife</b>	(GSV1) 0.4 ml	(GSV2) 2 ml	(GSV3) 1 ml
<b>Vorsäule</b>	PLOT-Kapillarsäule Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> beschichtet Durchmesser: 0.5 mm Länge: 5 m	Gepackte Säule Molsieb 5Å Durchmesser: 1/8-Zoll Länge: 0.9 m	
<b>Hauptsäule</b>	PLOT-Kapillarsäule Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> beschichtet Durchmesser: 0.5 mm Länge: 25 m	Gepackte Säule Molsieb 5Å Durchmesser: 1/8-Zoll Länge: 1.2 m	Gepackte Säule Molsieb 5Å Durchmesser: 1/8-Zoll Länge: 0.7 m
<b>Säulentemperatur</b>	56.5 °C	50 °C	80 °C
<b>Datenerfassung</b>	ADC3-1	ADC3-2	ADC3-2

### GhOST II zur Kampagne SPURT\_1 (November 2001)

Der GhOST II hatte zu diesem Zeitpunkt drei gaschromatisch unabhängige Kanäle, mit denen die vier Substanzen N<sub>2</sub>O, F12, SF<sub>6</sub> und CO gemessen werden konnten (siehe Tabelle 2.1 und Abbildung 2.3). Einschränkend muss aber gesagt werden, dass die Messgenauigkeit für F12 unzureichend für die Auflösung der Variabilität dieses langlebigen Spurengases in der Tropopausenregion war (siehe Kapitel 2.3). Von der elektronischen Seite war das Instrument dadurch eingeschränkt, dass nur

zwei hoch auflösende Analog-Digital-Wandlerkarten (ADC3-1 und ADC3-2) zur Datenerfassung zur Verfügung standen. Die ADC3-2-Karte wurde daher zu Beginn des GC-Zyklus zur Aufzeichnung des  $\text{SF}_6$ -Peaks (Kanal 2) und nach ca. 30 s zur Aufzeichnung des CO-Peaks verwendet (Kanal 3). In dieser Konfiguration war eine Messung von  $\text{H}_2$  im Kanal 3 (RGD) nicht möglich, da dieser Peak in dem Zeitraum lag, in dem  $\text{SF}_6$  im Kanal 2 (ECD2) auf der ADC3-2 aufgezeichnet wurde. In der Softwareversion 03x waren dementsprechend auch nur zwei Kanäle für die Datenerfassung vorgesehen.

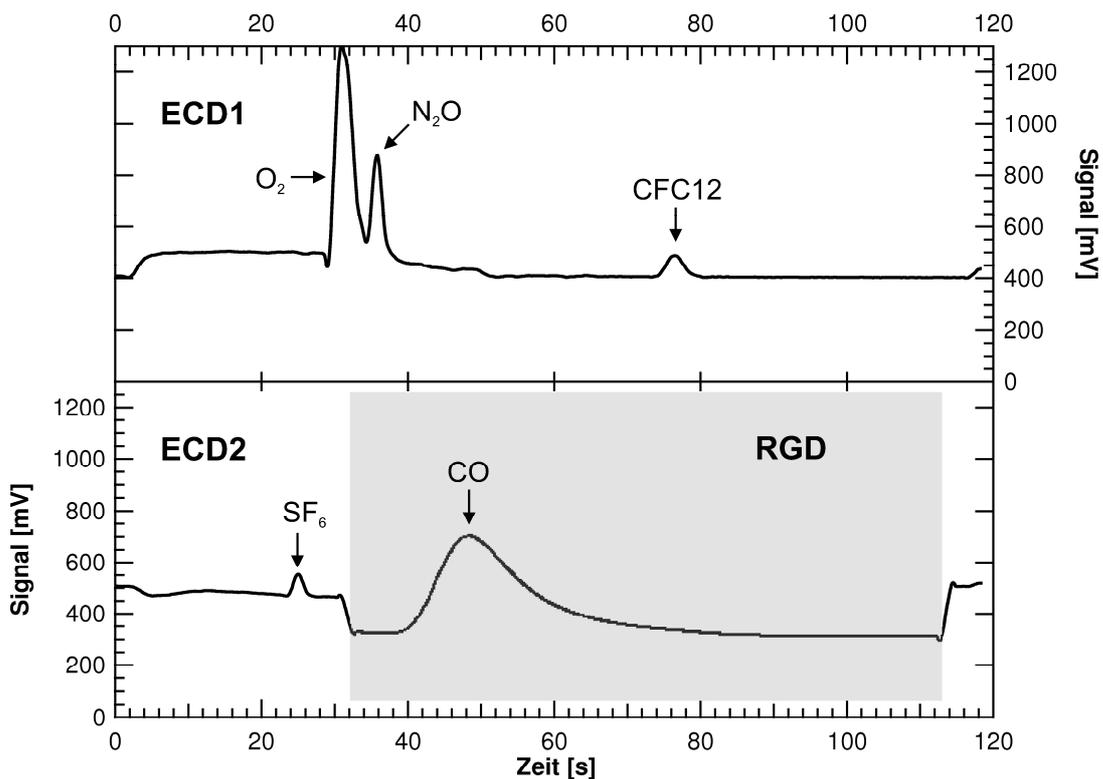


Abbildung 2.3: Typische Chromatogramme der drei Messkanäle des GhOST II während SPURT\_1 und \_2 aufgezeichnet mit den zwei hoch auflösenden Analog-Digital-Wandlerkarten ADC3-1 (Kanal 1) und ADC3-2 (Kanal 2 und 3).

### GhOST II zur Kampagne SPURT\_2 (Januar 2002)

Für die zweite Messkampagne im SPURT Projekt wurden keine konzeptionellen Änderungen der Chromatographie, Elektronik und Steuerungssoftware vorgenommen. Die mechanischen Umbaumaßnahmen gegenüber SPURT\_1 dienten alle zur Stabilisierung des GCs im Flugbetrieb. Es wurde ein neues Gasflaschenrack mit verbesserten Halterungen und stabileren Edelstahl Druckminderer gebaut, in das die Gasreinigungspatronen (OT-3) integriert wurden, die vorher im 19"-Zoll-Gehäuse des GCs untergebracht waren. Die Temperierung des Ofens für die Trennsäulen des Kanals 3

(RGD) wurde von Peltierelementen auf Heizpatronen umgestellt und die beiden ECDs wurden zur besseren thermischen Isolierung gekapselt.

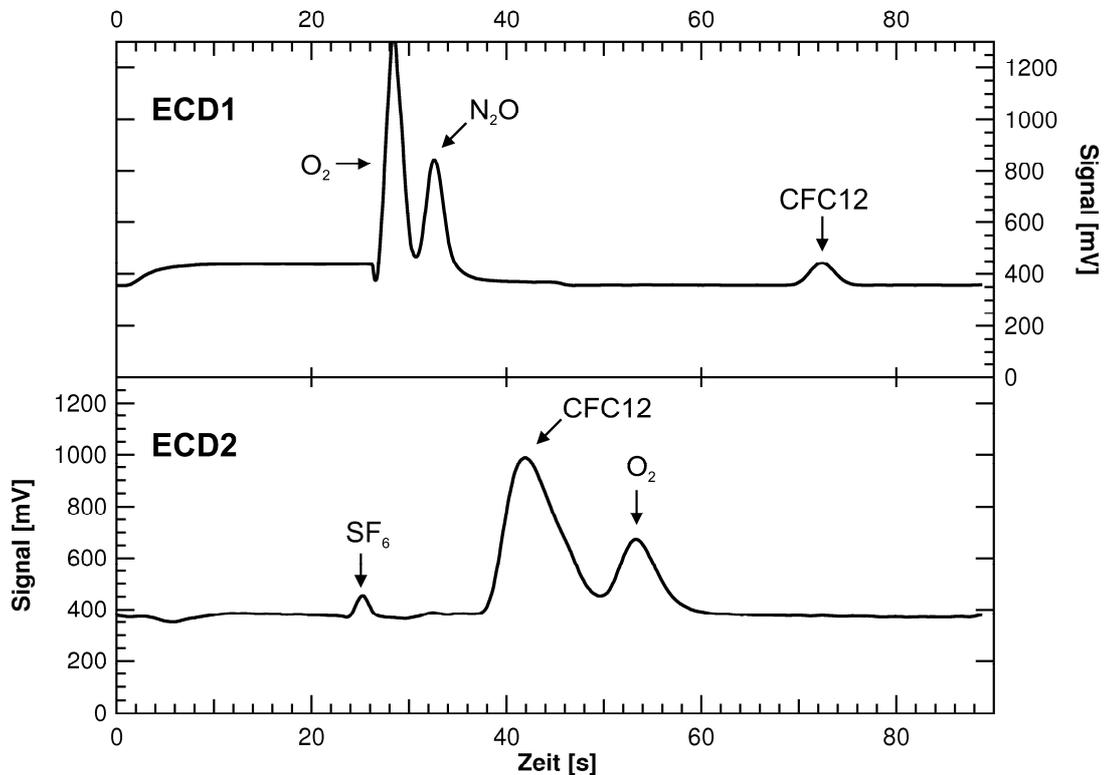


Abbildung 2.4: Typische Chromatogramme der zwei Messkanäle des GhOST II während SPURT\_3 aufgezeichnet mit den zwei hoch auflösenden Analog-Digital-Wandlerkarten ADC3-1 (Kanal 1) und ADC3-2 (Kanal 2).

### GhOST II zur Kampagne SPURT\_3 (Mai 2002)

Für die Kampagne SPURT\_3 wurden zwei wesentliche Veränderungen vorgenommen. Zum einen wurde die Probenschleifen des Kanals 1 (0.8 ml statt 0.4 ml) und des Kanals 2 (5ml statt 2ml) vergrößert, um die Messgenauigkeit durch die Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses zu verbessern. Zum anderen wurde die Ofentemperatur des Kanals 2 von 50 °C auf 80 °C erhöht, wodurch F12 auf diesem Kanal messbar wurde [Strunk, 1999]. Um F12 auf dem Kanal 2 auch mit der ADC3-2 aufzeichnen zu können, musste auf die Datenerfassung des RGD (Kanal 3) verzichtet werden (siehe Abbildung 2.4). Der Grund für diese Änderung war, dass mit der Instrumentierung bei SPURT (siehe Kapitel 3.2) die durch den RGD gemessene Substanz CO auch durch das TDL-Spektrometer des MPI Mainz zuverlässig und präzise gemessen wurde, während nur der GC in der Lage ist F12 zu messen. Die Auswertungen zeigten eine signifikante Verbesserung der Präzision durch die Verlegung der F12-Chromatographie von Kanal 1 auf Kanal 2 (siehe Kapitel 2.3). Durch den Verzicht auf die Messungen des RGD und eine leichte Erhöhung der Flüsse in Kanal 1 konnte die Länge eines Chromatographiezyklus von 120 s auf 90 s reduziert werden.

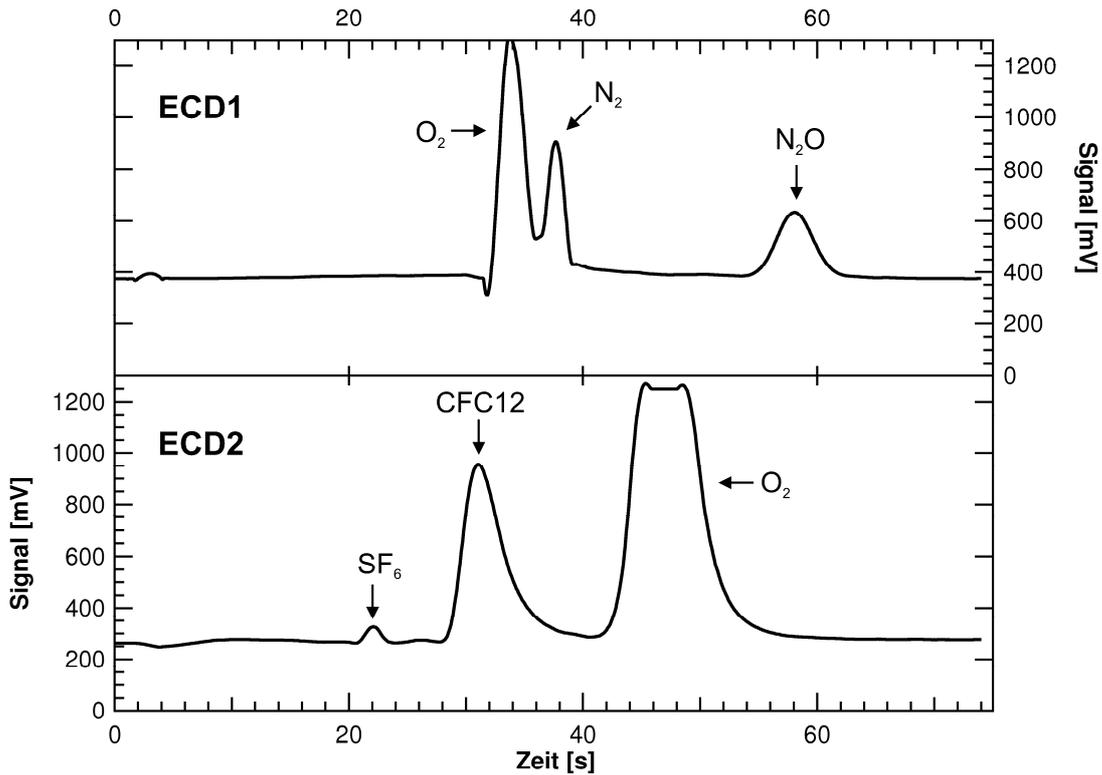


Abbildung 2.5: Typische Chromatogramme der zwei Messkanäle des GhOST II während SPURT\_4 und \_5 aufgezeichnet mit den zwei hoch auflösenden Analog-Digital-Wandlerkarten ADC3-1 (Kanal 1) und ADC3-2 (Kanal 2).

### GhOST II zur Kampagne SPURT\_4 (August 2002) und SPURT\_5 (Oktober 2002)

Trotz aller Optimierungen konnte die Präzision der  $N_2O$ -Messungen mit der Kapillarsäule ohne das spezielle Aufgabesystem des alten GhOST [Wetter, 2002] nicht unter 1% gebracht werden. Wegen der deutlich besseren Präzision von F12 auf Kanal 2 und der unzureichenden Messgenauigkeit von  $N_2O$ , wurde die Chromatographie auf Kanal 1 vollständig umgestellt und ausschließlich auf  $N_2O$  optimiert. Für die Neugestaltung der  $N_2O$ -Chromatographie wurden eine gegenüber den Kapillarsäulen deutlich stabilere und einfacher zu handhabende gepackte Porapack Q Trennsäulen verwendet. Die Chromatographie von FCKWs auf dieser Trennsäule ist auf Grund der langen Retentionszeiten für einen flugzeuggestützten GC nicht sinnvoll. Für die gepackten Säulen wurde ein neuer Ofen nach Vorbild des Kanals 2 gebaut. In dieser Konfiguration konnte die Länge des Chromatographiezyklus noch weiter von 90 s auf 75 s reduziert werden (siehe Abbildung 2.5). Ebenso konnte die Trennung von F12- und  $O_2$ -Peak in Kanal 2 durch Optimierung von Druck bzw. Gasflüssen und Säulentemperatur deutlich verbessert werden.

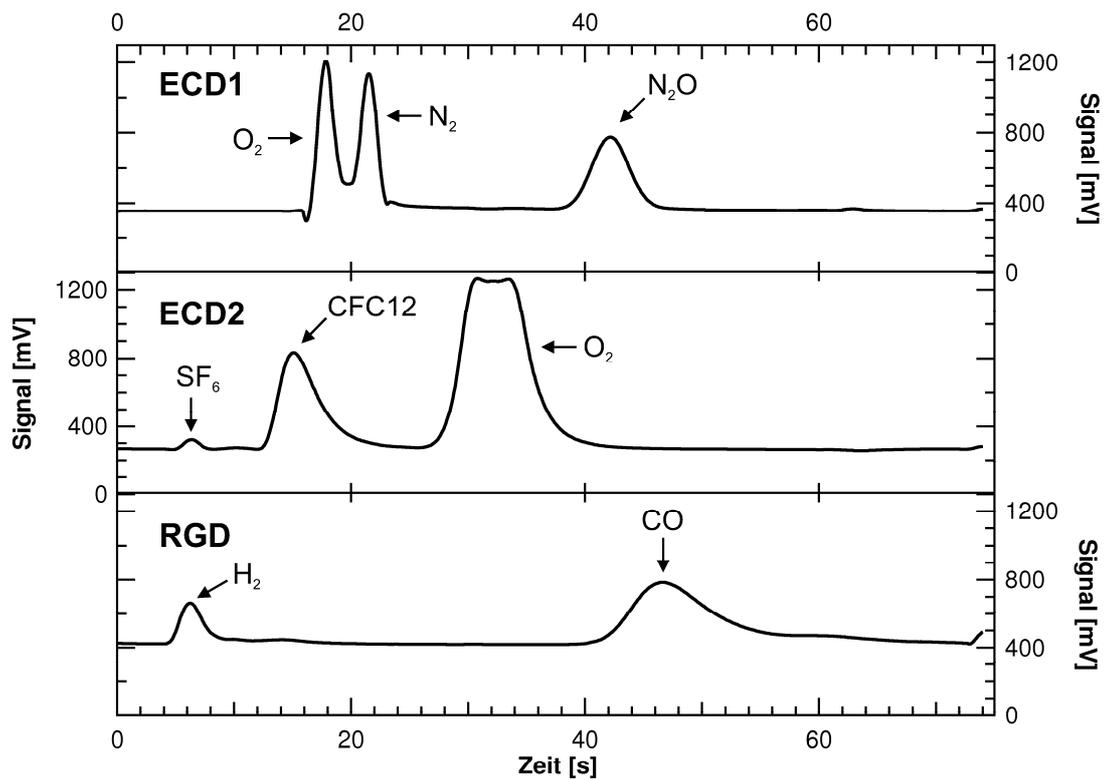


Abbildung 2.6: Typische Chromatogramme der drei Messkanäle des GhOST II ab SPURT\_6 aufgezeichnet mit den drei hoch auflösenden Analog-Digital-Wandlerkarten ADC3-1 (Kanal 1), ADC3-2 (Kanal 2) und ADC3-3 (Kanal 3).

### GhOST II ab Kampagne SPURT\_6 (Februar 2003)

Die vorläufig letzte und aufwendigste Umstrukturierung des GhOST II wurde während der gut dreimonatigen Pause zwischen den Kampagnen 5 und 6 durchgeführt. Um alle drei gaschromatographischen Kanäle wirklich nutzen zu können, musste eine dritte Analog-Digital-Wandlerkarte (ADC3-3) implementiert werden. Dazu war es notwendig das komplette aus drei Elementen bestehende Softwarepaket (siehe Kapitel 2.1) zu erweitern. Die Änderungen in der Software waren so umfassend, dass eine neue Version 04x entwickelt werden musste. Die Programmierung dieser neuen Version wurde zum größten Teil als Auftragsarbeit von dem Entwickler des Softwarepakets *Dr. O. Riediger* durchgeführt. Der Kanal 3 wurde vollständig neu aufgebaut. Ein neuer Ofen mit einer längeren Trennsäule (1.1 m statt 0.7 m) aus gleichem Material kam zum Einsatz. Die drei Magnetventile, die die Gasflüsse des Kanals 3 steuern (GSV3, siehe Tabelle 2.1), wurden durch ein 8-Wege-Ventil gleicher Bauart wie das GSV1 und GSV2 ersetzt. Diese von einem Schrittmotor getriebenen Multiportventile der Firma Valco sind interaktiv und kommunizieren direkt über die serielle Schnittstelle (COM-Port) des Rechners mit der Software. Das bedeutet, dass in der neuen Steuerungssoftware hagar04x weitere Modifikationen vorgenommen werden mussten, um ein drittes Ventil dieses Typs zu integrieren.

## 2.3 Datenauswertung

Die Bestimmung der Mischungsverhältnisse der Substanzen in einer Luftprobe mit dem GhOST II basiert auf dem Prinzip eines relativen Messverfahrens. Dabei werden die zu analysierenden Luftproben (Air) gegen ein Kalibrationsgas (Cal) – den so genannten Standard – vermessen. Aus den Verhältnissen von Air zu Cal bzw. den relativen (Detektor-)Signalen werden dann die Mischungsverhältnisse der zu bestimmenden Substanzen ermittelt. Die Datenauswertung ist ein komplexer mehrstufiger Prozess und umfasst die gesamte Vorgehensweise von den Rohdaten, die während einer Messung von der Steuerungssoftware aufgezeichnet werden, bis zu den Mischungsverhältnissen der Substanzen in den Luftproben.

Ein Messexperiment, bei dem die Konzentrationen einer in seiner Zusammensetzung unbekanntes Luftprobe bestimmt werden, läuft nach folgendem Schema ab:

1. Aufbereitung der Rohdaten zur Auswertung der Chromatogramme
2. Integration der Detektorsignale (Peaks) in den Chromatogrammen
3. Bestimmung der relativen Detektorsignale
4. Bestimmung der Mischungsverhältnisse

Um aus den relativen Detektorsignalen der zu analysierenden Substanzen die Mischungsverhältnisse bestimmen zu können, müssen die Mischungsverhältnisse im Kalibrationsgas bekannt sein und der in-situ GC muss für den Messbereich der Proben möglichst exakt charakterisiert bzw. parametrisiert sein. Beide Voraussetzungen werden durch ein nur im Labor durchführbares Kalibrationsexperiment realisiert. In den nachfolgenden Kapiteln wird das Verfahren der Datenauswertung beschrieben.

### 2.3.1 Auswertung der Chromatogramme

Die Auswertung der Chromatogramme umfasst die oben genannten Punkte 1. bis 3. und läuft sowohl für ein Mess- als auch für ein Kalibrationsexperiment gleich ab.

#### Aufbereitung der Rohdaten

Die während des Messprozesses von der Steuerungssoftware *hagar* aufgezeichneten und auf der Flash-Disk des Prozessrechners gespeicherten binären Rohdaten werden über die Ethernetschnittstelle des GhOST II (siehe Abbildung 2.1) auf einen externen Rechner herunter geladen. Die Datenstruktur, die von der Steuerungssoftware gespeichert wird, ist so aufgebaut, dass die gesamten Geräteeinstellungen in vier Konfigurationsfiles (\*.cfg) und die Geräteinformationen für jeden einzelnen Chromatographiezyklus in jeweils drei binäre Datenfiles (\*.dat) gespeichert werden. Die Datenfiles beinhalten die Informationen über die Zeit (time.dat), die Chromatogramme (chrom.dat) und alle Mess- und Regelgrößen im Gerät (hskp.dat) wie z.B. die Drücke der Trägergase oder die Soll- und Istwerte der aktiv geregelten Drücke in

den beiden ECDs (siehe Abbildung 2.2). Mit der in C programmierten Routine *hamlet* werden die Mess- und Regelgrößen bzw. Prozessdaten und die Chromatogramme basierend auf den Zeitdaten in zwei getrennte ASCII-Files (\*.eng und \*.itx) geschrieben. Die aufgezeichneten und aufbereiteten Prozessdaten sind für die weitere Auswertung der Resultate der Chromatogramme nicht notwendig. Sie sind aber sehr hilfreich bei der Fehleranalyse oder der Optimierung des Messgeräts. Für das Einlesen und Visualisieren der Prozessdaten bzw. ENG-Files wurden Makros entwickelt basierend auf der gleichen Software, mit der auch die Chromatographiedaten bzw. ITX-Files weiterbearbeitet werden.

### Integration der Chromatogramme

Die Integration der Peaks in den Chromatogrammen erfolgt halbautomatisiert mit dem bei NOAA/CMDL entwickelten Makropaket NOAH-Chrom. Die Basis für dieses Makropaket ist die Datenauswertungs- und Visualisierungssoftware Igor Pro der Firma WaveMetrics. Das Paket wird seit einigen Jahren von einer Arbeitsgruppe am IAU verwendet, die den in-situ GC HAGAR (Akronym für: High Altitude Gas Alyser) auf dem Höhenforschungsflugzeug Geophysica betreibt. Die Grundzüge des Funktionsumfangs von NOAH-Chrom sind in der Doktorarbeit von *Riediger* [2000] ausführlich dokumentiert. Für den GhOST II wurde ein leicht modifiziertes Makropaket GhOST-NOAH-Chrom programmiert, das alle für die weitere Bearbeitung relevanten Ergebnisse der Integration (siehe Abbildung 2.7) in einem ASCII-File ausgibt (siehe Tabelle 2.2).

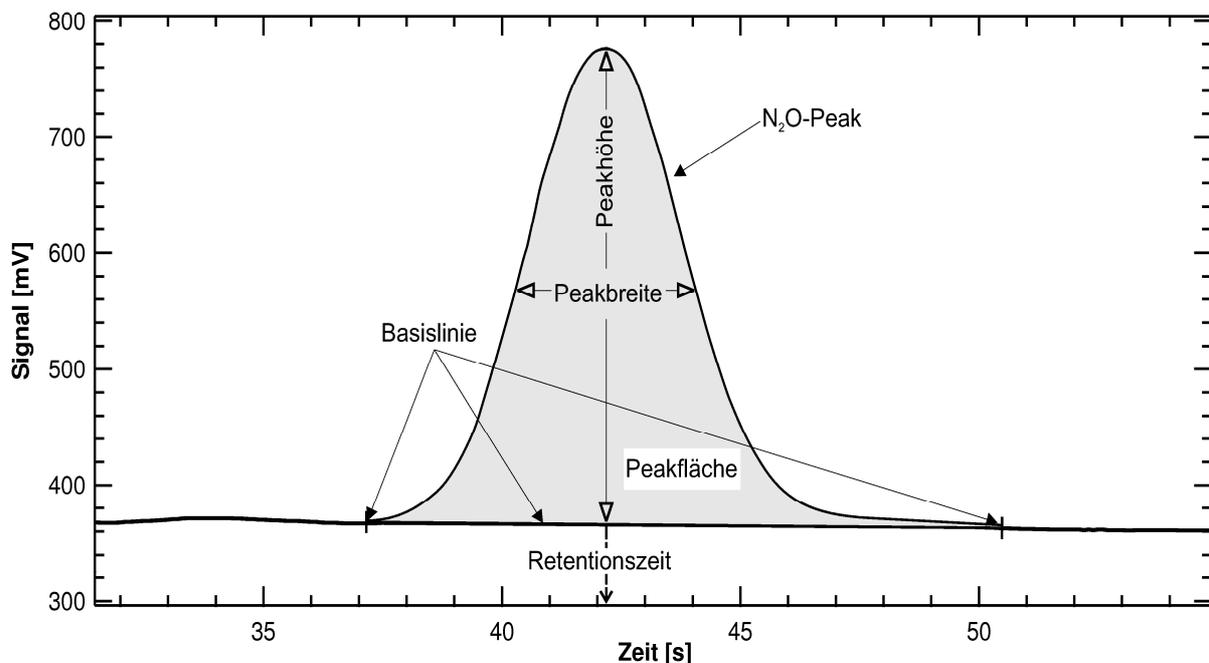


Abbildung 2.7: Darstellung der relevanten Größen bei der Integration eines chromatographischen Peaks anhand des N<sub>2</sub>O-Peaks des GhOST II.

Tabelle 2.2: Parametersatz des Softwarepaketes GhOST-NOAH-Chrom für jeden Chromatographiezyklus eines einzelnen Messkanals.

### Globale Parameter (für alle Peaks)

chrom	Nummer des Chromatogramms
time	Zeit der Probennahme in Sekunden des Tages
selpos	Flag zur Selektion zwischen Kalibrationsgas (Cal) und Luftprobe (Air)

### Lokale Parameter (für jeden einzelnen Peak)

ret	Retentionszeit eines Peaks
width	Breite eines Peaks
height	Höhe eines Peaks
area	Fläche eines Peaks

### Bestimmung des relativen Detektorsignals

Das Kalibrationsgas wird nach einem fest vorgegebenen Zyklus (z.B. nach jeder vierten Probe) während der Messprozedur gemessen. Mit der Gleichung 2.1 kann dann das relative Detektorsignal  $RS_i$  bestimmt werden:

$$RS_i = \frac{S_i^{\text{air}}}{S_i^{\text{cal}}} \quad (2.1)$$

mit

- $RS_i$  : relatives Detektorsignal der Substanz
- $S_i^{\text{air}}$  : Detektorsignal der Luftprobe (Peakhöhe oder -fläche)
- $S_i^{\text{cal}}$  : Detektorsignal des Kalibrationsgases (Peakhöhe oder -fläche)

Um zeitliche Driften der Detektorempfindlichkeit zu kompensieren, wird für jede zum Zeitpunkt  $t$  gemessene Probe der Substanz  $i$  durch Interpolation der Standardmessungen ein Standard-Detektorsignal  $S_i^{\text{cal}}$  ermittelt. Das Verfahren der Interpolation hängt von dem zeitlichen Verlauf der Kurve der Standardmessungen ab. Für den GhOST II hat sich in Tests gezeigt, dass eine Glättung der Standardmessungen mit einem gewichteten Mittelwert (2.2) und linearen Interpolation auf den Zeitpunkt der Messung der Probe (2.4) das beste Verfahren zur Bestimmung von  $S_i^{\text{cal}}$  ist.

$$\overline{S}_i^{\text{cal}}(t_0) = \frac{1}{\sum_{k=-N}^N w_k} \cdot \sum_{k=-N}^N w_k^t \cdot w_k \cdot S_i^{\text{cal}}(t_k) \quad ; \text{für } k \in [-N, N] \quad (2.2)$$

mit

$$w_k^t = \begin{cases} 1 & ; \text{für } k = 0 \\ 2 \cdot \frac{|t_k - t_0|}{|t_k - t_{-k}|} & ; \text{für } k \neq 0 \end{cases} \quad (2.3)$$

$$w_k = w_{-k}$$

In der Gleichung 2.2 sind  $w_k^t$  die fest vorgegebenen zeitlichen Wichtungen und  $w_k$  die frei wählbaren Wichtungen im Glättungsintervall  $[-N, N]$ . Für die Auswertungen der Flüge im SPURT Projekt wird eine 3-Punkt-Glättung ( $N=1$ ) mit einer Gewichtsverteilung  $w_0 = 2$  und  $w_1 = 1$  verwendet.

Unter Verwendung dieses Glättungsverfahrens ist dann mit dem linear interpolierten Detektorsignal des Standards  $S_i^{\text{cal}}$  das relative Detektorsignal  $RS_i$  entsprechend der Gleichung 2.1 gegeben durch:

$$RS_i(t) = \frac{S_i^{\text{air}}(t)}{\frac{S_i^{\text{cal}}(t_-) \cdot (t_+ - t) + S_i^{\text{cal}}(t_+) \cdot (t - t_-)}{(t_+ - t_-)}} \quad (2.4)$$

mit

$t_{\pm}$  : Zeiten der beiden geglätteten Standardmessungen  $\overline{S_i^{\text{cal}}}$  vor und nach dem Zeitpunkt  $t$  der Probenmessung  $S_i^{\text{air}}$ .

### 2.3.2 Kalibration und Bestimmung der Mischungsverhältnisse

Für einen ideal linearen Detektor gilt nach Gleichung 2.5, dass das relative Detektorsignal  $RS_i$  für jede Substanz  $i$  gleich dem Verdünnungsfaktor  $f_i$  ist. Dabei ist  $f_i$  der Quotient aus dem Mischungsverhältnis der Probe  $\chi_i^{\text{air}}$  und dem Mischungsverhältnis des Kalibrationsgases  $\chi_i^{\text{cal}}$ .

$$RS_i = \frac{S_i^{\text{air}}}{S_i^{\text{cal}}} = \frac{\chi_i^{\text{air}}}{\chi_i^{\text{cal}}} = f_i \quad (2.5)$$

Da im Allgemeinen der Zusammenhang zwischen relativem Detektorsignal und Verdünnungsfaktor nicht für jede mit einem ECD gemessene Substanz linear ist (siehe Abbildung 2.8), muss für jede Substanz eine Kennlinie ermittelt werden, mit der die Nichtlinearität korrigiert wird. Die analytische Bestimmung der Nichtlinearitätskorrektur erfolgt durch eine Reihe von Gasen mit für alle Substanzen gleichen und bekannten Verdünnungsfaktoren  $f$ . Am IAU steht eine solche Verdünnungsreihe (TO-VR) bestehend aus 6 Flaschen ( $f = 0, 0.2519, 0.4970, 0.6902, 0.8528$  und  $1$ ) zur Verfügung [Strunk, 1999; Riediger, 2000; Müller, 2001]. Mit der Verdünnungsreihe wird für jede Substanz  $i$  eine durch ein Polynom des Grades  $N$  parametrisierte Nichtlinearitätsfunktion  $f_i(RS_i)$  mit der Gleichung 2.6 berechnet. Bei dieser Messreihe – dem so genannten Kalibrationsexperiment – wird die Mutterflasche der Verdünnungsreihe (TO-Standard mit  $f = 1$ ) als Kalibrationsgas benutzt.

$$f_i(RS_i) = \sum_{k=0}^N a_k \cdot RS_i^k = f \quad (2.6)$$

oder unter Verwendung von (2.5)

$$\chi_i^{\text{air}} = f_i(\text{RS}_i) \cdot \chi_i^{\text{cal}} \quad (2.7)$$

Die Gleichung für den idealen Detektor (2.5) ist ein Spezialfall der Gleichung für den polynomisch parametrisierten Detektor (2.7), wenn das Polynom auf eine Gerade mit den Parametern  $a_1=1$  und  $a_0=0$  reduziert wird. Für die am GhOST II mit dem ECD gemessenen Substanzen  $\text{N}_2\text{O}$  und F12 werden kubische Funktionen zur Charakterisierung verwendet, während  $\text{SF}_6$  im Rahmen der Messgenauigkeit als ideal linear behandelt wird (siehe Abbildung 2.8). Der RGD ist bei den vorgegebenen Betriebsbedingungen für die atmosphärischen Mischungsverhältnisse von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  ein linearer Detektor [Wetter, 1998]. Eine exakte Überprüfung durch ein Kalibrationsexperiment ist aber auf Grund von Kontaminationen in einzelnen Flaschen der Verdünnungsreihe leider nicht möglich.

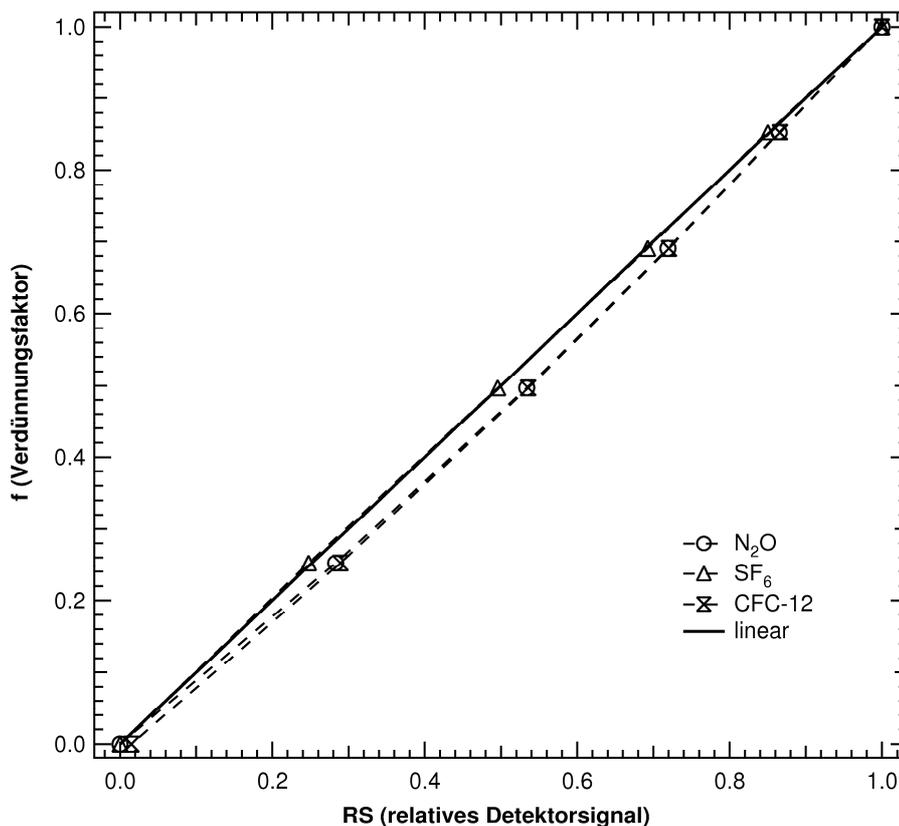


Abbildung 2.8: ECD Kennlinien des GhOST II zur Charakterisierung der Nicht-Linearität ermittelt durch ein Verdünnungsreihenexperiment am 6.2.2003 (wenige Tage vor der Messkampagne SPURT\_6).

Bei einem vollständigen Kalibrationsexperiment müssen neben den Verdünnungen auch noch der primäre (Absolutstandard) und der sekundäre Standard (Arbeitsstandard) als Proben gegen die Mutter der Verdünnungsreihe gemessen werden. Am IAU steht ein primärer Standard (CMDL-Standard) zur Verfügung [z.B. Strunk, 1999; Müller 2001], der von NOAA/CMDL eingeeicht wurde. Für diesen primären Standard sind die absoluten Mischungsverhältnisse  $\chi_i^{\text{CMDL}}$  der einzelnen Substanzen bekannt.

Mit der aus der Verdünnungsreihe ermittelten Nicht-Linearitätskorrektur  $f_i(RS_i)$  und den Mischungsverhältnissen des CMDL  $\chi_i^{\text{CMDL}}$  wird dem TO-Standard und damit auch allen anderen in dem Kalibrationsexperiment gemessenen Proben nach der Gleichung 2.7 ein definiertes Mischungsverhältnis für jede Substanz zugeordnet. Der sekundäre Standard wird bei den Flugzeugmessungen als Kalibrationsgas eingesetzt, um den wertvollen primären Standard nicht bei routinemäßigen Messungen zu verbrauchen. Für das SPURT Projekt wurde ein eigener Arbeitsstandard (SPURT-Standard) hergestellt [Wetter, 2002]. Ein Kalibrationsexperiment dient nicht nur zur Bestimmung der Detektorkennlinien sondern auch zur Bestimmung der Mischungsverhältnisse der Arbeitsstandards und der Verdünnungsreihe basierend auf der Eichskala des primären CMDL-Standards.

Für den Messbetrieb, bei dem der Arbeitsstandard als Kalibrationsgas verwendet wird, ist es notwendig die Korrekturfunktion für die Nichtlinearität  $f_i(RS_i)$ , bei der die Mutterflasche der Verdünnungsreihe bzw. der TO-Standard den Punkt (1,1) definiert, umzuskalieren in die Funktion  $f_i^*(RS_i)$ , so dass der SPURT- bzw. Arbeitsstandard den Punkt (1,1) festlegt.

$$RS_i^* = \frac{S_i^{\text{air}}(t_{\text{air}})}{S_i^{\text{cal}}(t_{\text{air}})} \cdot \frac{S_i^{\text{cal}}(t_{\text{SPURT}})}{S_i^{\text{SPURT}}(t_{\text{SPURT}})} = RS_i \cdot (RS_i^{\text{SPURT}})^{-1} \quad (2.8)$$

$$f_i^* = \frac{\chi_i^{\text{air}}}{\chi_i^{\text{cal}}} \cdot \frac{\chi_i^{\text{cal}}}{\chi_i^{\text{SPURT}}} = f_i \cdot (f_i^{\text{SPURT}})^{-1}$$

Mit den umskalierten Größen (2.8)  $RS_i^*$  und  $f_i^*$  wird dann nach der Gleichung 2.6 die neue Parametrisierung  $f_i^*(RS_i)$  mit den Koeffizienten  $a_k^*$  berechnet, für die dann die oben genannte Bedingung  $RS_i^* = f_i^* = 1$  für den Arbeitsstandard gilt.

## 2.4 Qualität der Messdaten

Bei der Untersuchung von Messfehlern unterscheidet man zwischen der Reproduzierbarkeit bzw. Präzision und der absoluten Genauigkeit eines Messverfahrens. Die Präzision ist der statistische Fehler einer Messgröße und gibt die zufällige Streuung der Messwerte um den Mittelwert an. Sie ist das Maß für die Qualität eines Messverfahrens. Der statistische Standardfehler ergibt sich aus der Fehlerfortpflanzung aller statistischen Messfehler nach Gauß. Unter der Genauigkeit einer Messung versteht man die Abweichung des Messwertes vom wirklichen Wert. Zur Bestimmung der absoluten Genauigkeit werden zum statistischen Standardfehler alle systematischen Fehler des Messverfahrens aufaddiert.

### Reproduzierbarkeit der Labormessungen

Durch die zahlreichen Umbaumaßnahmen am GhOST II im Laufe des SPURT Projektes lässt sich keine mittlere Reproduzierbarkeit für die einzelnen Substanzen einer

Messung angeben. Die folgenden Fehlerbetrachtungen werden analog den Weiterentwicklungen des GhOST II (siehe Kapitel 2.2) in vier Phasen eingeteilt.

Tabelle 2.3: Mittlere Reproduzierbarkeit des relativen Detektorsignals  $RS_i$  bei Labormessungen für die verschiedenen Entwicklungsphasen des GhOST II.

Kampagne	N <sub>2</sub> O	F12	SF <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	CO
Phase 1 SPURT_1/_2	1.84%	4.81%	1.70%	-	1.41%
Phase 2 SPURT_3	1.13%	0.27%	1.51%	-	-
Phase 3 SPURT_4/_5	0.35%	0.27%	1.13%	-	-
Phase 4 SPURT_6/_7/_8	0.25%	0.24%	0.92%	1.20%	0.99%

Die Präzision bei Labormessungen wurde für jede Phase (siehe Tabelle 2.3) bzw. vor jeder Kampagne durch Vergleichsmessungen von verschiedenen Standards und Kalibrationsmessungen bestimmt. Ohne Berücksichtigung der Glättung des Detektorsignals des Kalibrationsgases ergibt sich der statistische Fehler des relativen Detektorsignals aus:

$$\delta RS_i = \sqrt{\left(\frac{\delta S_i^{\text{air}}}{S_i^{\text{cal}}}\right)^2 + \left(\frac{\delta S_i^{\text{cal}}}{S_i^{\text{cal}}}\right)^2 \cdot \left(\frac{S_i^{\text{air}}}{S_i^{\text{cal}}}\right)^2} \quad (2.9)$$

Im Idealfall ohne zeitliche Driften der Detektorempfindlichkeit reduziert sich der statistische Fehler durch die Interpolation und das Glättungsverfahren, das mathematisch eine Mittelung darstellt, noch einmal um den Faktor 1/2. Die Reproduzierbarkeit der Peakhöhen von Kalibrationsgas  $\delta S_i^{\text{cal}}$  und Luftprobe  $\delta S_i^{\text{air}}$  für jede einzelne Substanz  $i$  sind im Mittel unabhängig von der Signalgröße gleich und werden zusammengefasst zu der Reproduzierbarkeit eines einzelnen Detektorsignals  $\delta S_i$ . Daraus ergibt sich nach Gleichung 2.9 für den statistischen Fehler des relativen Detektorsignals:

$$\delta RS_i = \left(\frac{\delta S_i}{S_i^{\text{cal}}}\right) \cdot \sqrt{1 + RS_i^2} \quad (2.10)$$

### Absolute Genauigkeit der Kalibration

Der absolute Fehler einer Messung mit dem GhOST II ist die Summe aus dem zuvor beschriebenen statistischen Fehlers des relativen Detektorsignals  $RS_i$ , dem absoluten Fehler der Linearitätskorrektur und dem absoluten Fehler des SPURT-Standards. Der statistische Fehler der Linearitätskorrektur ist gegeben durch die Abweichung der Funktion  $f_1(RS_i)$  von den Verdünnungsfaktoren  $f$ . Er beträgt im Mittel für N<sub>2</sub>O und F12 0.1% und für SF<sub>6</sub> 0.2%. Der systematische Fehler der Linearitätskorrektur wird bestimmt durch den Fehler der barometrisch ermittelten Verdünnungsfaktoren. Durch weitere unabhängige Messungen von Spurengaskonzentrationen wie zum Beispiel

CH<sub>4</sub> konnten die Verdünnungsfaktoren mit einem systematischen Fehler von 0.3% bestätigt werden. Der absolute Fehler des SPURT-Standards setzt sich aus der Reproduzierbarkeit der Mischungsverhältnisse bei den Kalibrationsexperimenten und dem systematischen Fehler der Mischungsverhältnisse im primären Standard zusammen. Der CMDL-Standard wird vom Hersteller mit einem systematischen Fehler von 1% angegeben.

Tabelle 2.4: Mischungsverhältnisse des SPURT-Standards.

N <sub>2</sub> O [ppb]		F12 [ppt]		SF <sub>6</sub> [ppt]		H <sub>2</sub> [ppb]		CO [ppb]	
	[%]		[%]		[%]		[%]		[%]
298.46 ± 0.58	0.19	514.03 ± 0.37	0.07	5.181 ± 0.019	0.37	510.0 ± 3.5	0.69	129.7 ± 0.8	0.62

Tabelle 2.5: Absoluter Fehler der Kalibration des GhOST II.

Fehler	N <sub>2</sub> O	F12	SF <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	CO
Linearitätskorrektur	0.4%	0.4%	0.5%	-	-
SPURT-Standard	0.19%	0.07%	0.37%	0.69%	0.62%
CMDL-Standard	1%	1%	1%	1%	1%
Absolute Genauigkeit der Kalibration	1.59%	1.47%	1.87%	1.69%	1.62%

Der absolute Fehler einer GhOST II Labormessung ist die Summe aus der Präzision für die jeweilige Entwicklungsphase (siehe Tabelle 2.3) und der absoluten Genauigkeit der Kalibration (siehe Tabelle 2.5). In den folgenden Kapiteln ist mit dem Messfehler immer die Präzision bzw. Reproduzierbarkeit, d.h. der statistische Fehler, gemeint.

### Reproduzierbarkeit im Flugbetrieb

In der Passagierkabine des Learjets war der GhOST II starken Schwankungen der Umgebungstemperatur (10-45°C) und des Kabinendrucks (700-1030 hPa) ausgesetzt. Im Gegensatz zu den Labormessungen, bei denen die Driften des Detektorsignals auch bei Messreihen über mehrere Stunden im Mittel kleiner als 1-2% waren, kam es bei den Flugzeugmessungen zu Driften von bis zu 15%. Bei den Auswertungen der Prozessdaten hat sich gezeigt, dass diese Driften vor allem temperaturabhängig sind. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des GhOST II während des Einsatzes im Flugzeug wurde folgender Test benutzt: Jede zweite Messung des Kalibrationsgases wurde als Luftprobe behandelt und deren Mischungsverhältnisse mit den verbleibenden Kalibrationsgasmessungen mit der normalen Auswerterroutine bestimmt. Dieses Verfahren ist eine Abschätzung der Untergrenze der Messpräzision, weil die Kalibrationsgasmessungen doppelt so weit auseinander liegen wie bei den regulären Messzyklen. Da die Driften des Detektorsignals aber zum größten Teil

sehr linear verlaufen, sind die für jeden Flug berechneten Untergrenzen der Präzision (siehe Kapitel 3) unwesentlich schlechter als die im Labor ermittelten mittleren Reproduzierbarkeiten (siehe Tabelle 2.3).

## 2.5 Zusammenfassung

Der für das SPURT Projekt entwickelte in-situ GC GhOST II ist ein hochpräzises Instrument, mit dem die Spurengasen  $N_2O$ , F12,  $SF_6$ ,  $H_2$  und CO gemessen werden können. Durch die Verwendung des CMDL-Standards liegen die Daten bezogen auf eine international anerkannte Eichskala vor. Im Rahmen dieser Arbeit konnten durch eine Vielzahl von instrumentellen Verbesserungen die Zeitauflösung und die Präzision des GhOST II für die vermessenen langlebigen Spurengase so verbessert werden, dass deren geringfügigen Konzentrationsänderungen im Tropopausenbereich bei den in-situ Flugzeugmessungen sehr gut aufgelöst werden konnte. Um neben der hohen Präzision auch eine gute Genauigkeit der Messungen zu gewährleisten, wurde das Messinstrument mit Hilfe einer gut charakterisierten Verdünnungsreihe geeicht. Um diese hohen Präzisionen und Genauigkeiten zu erreichen, ist eine große Sorgfalt bei der Durchführung und Auswertung der Messungen notwendig.

## Kapitel 3

# SPURT

Das Projekt SPURT (Spurenstofftransport in der Tropopausenregion) ist ein Teil des deutschen Rahmenprogramms zur Atmosphärenforschung (AFO 2000). Das Ziel von SPURT war es, in allen Jahreszeiten Messungen von Spurengasen in der UT/LMS (Upper Troposphere/Lowermost Stratosphere) durchzuführen, um die Transportprozesse in dieser Region besser zu verstehen (siehe Kapitel 3.1). Als Messplattform diente ein Learjet 35a, der von der Gesellschaft für Flugzieldarstellung (GFD) auf dem Bundeswehrflugplatz in Hohn (52°N/6°O) betrieben wird. Das Flugzeug erreicht eine Gipfelhöhe von 45000 Fuß ( $\approx 13.7$  km), hat eine maximale Reichweite von 2500 km und eine maximale wissenschaftlichen Nutzlast von etwa 1000 kg.

Das Projekt war auf drei Jahre ausgelegt und es sollte in jeder Jahreszeit zwei Messkampagnen stattfinden. Innerhalb eines Beobachtungszeitraums von zwei Jahren (Nov. 2001 bis Juli 2003) wurden 8 Kampagnen mit insgesamt 36 Messflügen und einer Gesamtflugzeit von 143 Stunden durchgeführt. Bei jeder Kampagne wurde mit mindestens vier Messflügen in etwa der Breitenbereich zwischen 35° N bis 75° N abgedeckt (siehe Abbildung 3.1). Um diese große Anzahl an Flügen in einem vernünftigen Kostenrahmen realisieren zu können, mussten die Kampagnen sehr straff organisiert werden. Die Voraussetzungen, um den engen Zeitplan der Kampagnen einhalten zu können (siehe Tabelle 3.1), waren operationell einsetzbare Messgeräte und die Unterstützung durch die Firma enviscope GmbH, die für den Umbau des Flugzeugs in Kooperation mit GFD, den Einbau der Geräte und deren Betrieb im Flug zuständig war.

Tabelle 3.1: Zeitplan einer typischen SPURT Kampagne.

1. Tag	Anreise und Aufbau und Test der Geräte im Hangar
2. Tag	Integration der Geräte
3. Tag	Gerätetests im Flugzeug, EMV- und Druckkabinentest
4. Tag	Erster Flugtag (2-3 Messflüge)
5. Tag	Zweiter Flugtag mit (2-3 Messflüge)
6. Tag	Ausbau der Geräte und Abreise

## SPURT 1 to 8 flight tracks

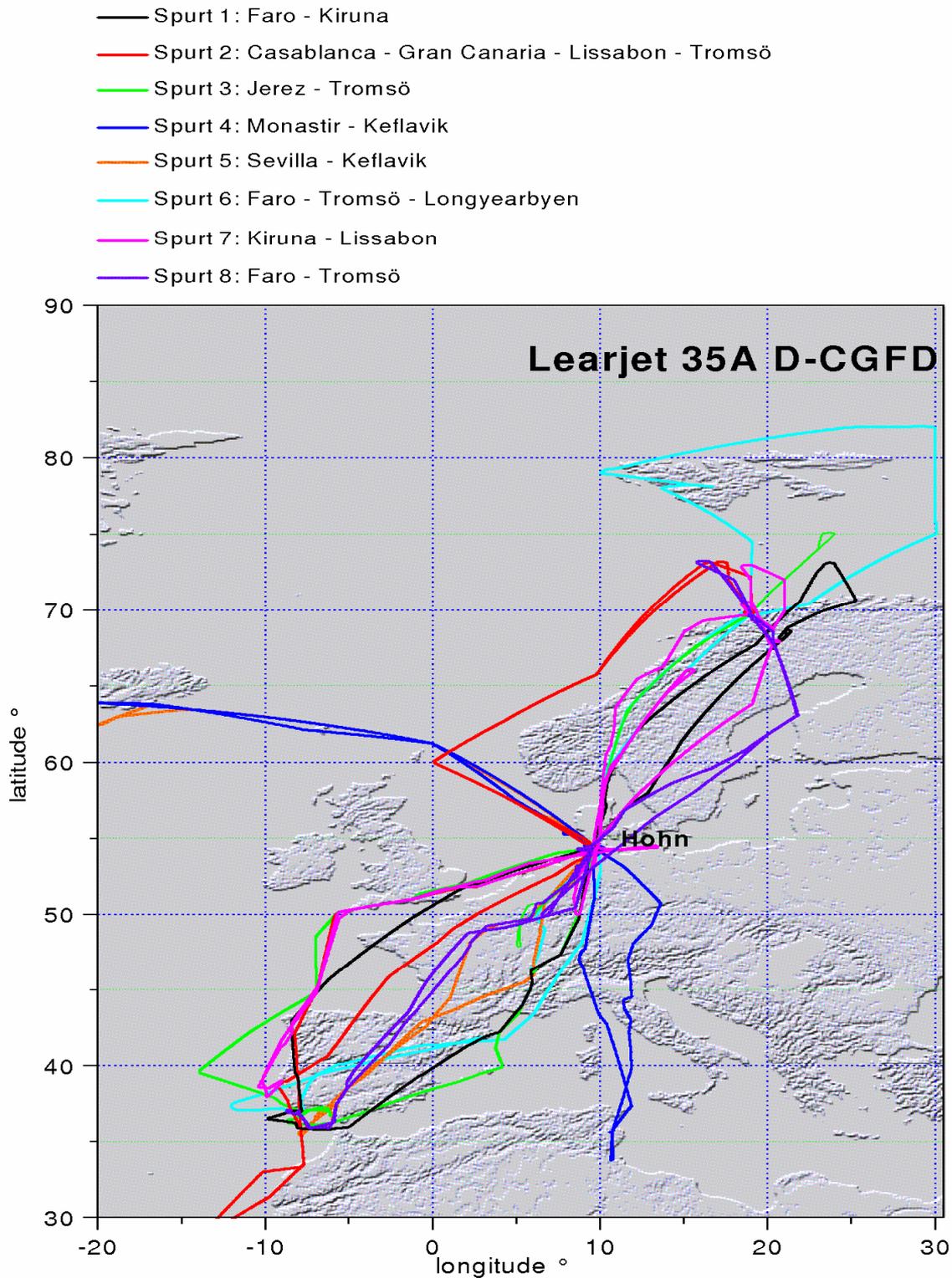


Abbildung 3.1: Flugrouten aller 36 Messflüge während des SPURT-Projekts durchgeführt in 8 Kampagnen zwischen November 2001 und Juli 2003.

Die Arbeitsgruppen, die an dem SPURT-Projekt mitgewirkt haben sind:

- (1) Institut für Atmosphäre und Umwelt in Frankfurt (IAU), Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt (JWGU), Frankfurt am Main, Deutschland
- (2) Max Planck Institut für Chemie (MPICH), Abteilung für Luftchemie (LC), Mainz, Deutschland
- (3) Institut für stratosphärische Chemie (ICG-I), Forschungszentrum Jülich (FZJ), Jülich, Deutschland
- (4) Institute for Atmospheric Science, Eidgenössische technische Hochschule Zürich (ETH-Z), Zürich, Schweiz
- (5) Institut für Physik der Atmosphäre Mainz (IPA), Johannes Gutenberg Universität Mainz (JGU), Mainz, Deutschland

Neben dem durch die Arbeitsgruppen (1) bis (4) durchgeführten experimentellen Teil und der meteorologische Unterstützung der Kampagnen durch die ETH-Z (siehe Kapitel 3.2) ist das IPA mit einer theoretischen Studie zur Struktur der Tropopause an dem SPURT-Projekt beteiligt. Die Nomenklaturen, die in dieser Arbeit zur Kennzeichnung der Kampagnen und Flügen bei SPURT verwendet wird, sind S#K(\_#F) oder SPURT\_#K(\_#F), wobei #K die Nummer der Kampagne (1 bis 8) und #F die Nummer des Fluges bei der Kampagne (1 bis maximal 6) darstellt.

### 3.1 Motivation

Das Ziel von SPURT war es einen qualitativ hochwertigen Datensatz der UT/LMS Region, die eine wichtige Rolle im Strahlungshaushalt spielt (siehe Kapitel 1), zu jeder Jahreszeit für eine Anzahl von Spurengase mit unterschiedlichen Lebenszeiten und unterschiedlichen Quellen- und Senkenverteilung bereitzustellen.

Bis heute gibt es nur wenige Datensätze der UT/LMS mit ausreichender Qualität und räumlicher Abdeckung. Die Programme wie z.B. CARIBIC [*Brenninkmeijer et al.*, 1999], die kommerzielle Linienflugzeuge als Messplattform verwenden, erreichen zum größten Teil in den mittleren Breiten nur den Bereich bis etwa 350 K der extratropischen untersten Stratosphäre. Die Messungen von Satelliten wie z.B. HALOE [*Russell et al.*, 1994] haben keine ausreichende vertikale und horizontale Auflösung, um die feinen Strukturen in der UT/LMS beschreiben zu können [*Bath et al.*, 1999]. Einzelne Flugzeugmesskampagnen wie in dem STREAM Projekt, an dem drei der fünf Arbeitsgruppen des SPURT Projekts beteiligt waren und dessen Ergebnisse die Grundlagen für die Planung von SPURT waren, hatten zumeist den Fokus auf Prozessstudien zu TST (troposphere stratosphere transport) und STT (stratosphere troposphere transport) gesetzt.

Das Konzept von SPURT verfolgt einen mehr „klimatologischen“ Ansatz. Es wurden nicht gezielt spezielle meteorologische Situationen wie z.B. Tropopausenfalten oder Streamer untersucht, sondern möglichst viele und typische Bedingungen in der UT/LMS vermessen. Zahlreiche Studien aus Tracermessungen [z.B. *Ray et al.*, 1999], meteorologischen Daten [z.B. *Sprenger & Wernli*, 2003; *Stohl et al.*, 2003] und Modellrechnungen [z.B. *Chen*, 1995; *Eluszkiewicz*, 1996] beschäftigten sich in den

letzten Jahren mit der Frage wie groß der Eintrag aus den verschiedenen Bereichen der Atmosphäre in die unterste Stratosphäre ist. Diesen Untersuchungen zeigen, dass die unterste Stratosphäre eine ausgeprägte saisonale Variabilität aufweist. Zu verschiedenen (Jahres-)Zeiten wird sie stärker dominiert von Luftmassen mit mehr stratosphärischem bzw. mehr troposphärischem Charakter (siehe Kapitel 4 und 5).

Die grundlegende wissenschaftliche Fragestellung, auf die das SPURT Projekt zielt, ist die Variabilität der Spurengasverteilungen in der UT/LMS in Abhängigkeit von der Jahreszeit und der geographischen Breite. Es ist evident, dass für eine statistisch belastbare und aussagekräftige Variabilitätsstudie ein deutlich größerer Datensatz mit einem längeren Beobachtungszeitraum nötig wäre. Trotzdem sollte es möglich sein die systematische Unterschiede, speziell zwischen den Jahreszeiten, aus dem durch das SPURT-Projekt bereitgestellten Datensatz herauszuarbeiten.

### 3.2 Instrumentierung und meteorologische Daten

Die wissenschaftlich Nutzlast auf dem Learjet 35a bei SPURT umfasste einen in-situ Gaschromatographen, ein TDL (tuneable diode laser spectrometer), ein Lyman- $\alpha$ -Hygrometer, einen Ozonphotometer, ein Chemielumineszenz Instrument und einen nicht dispersiven Infrarotspektrometer. In der Tabelle 3.2 sind die wichtigsten Eckdaten der einzelnen Instrumente aufgeführt.

Tabelle 3.2: Wissenschaftliche Instrumentierung auf dem Learjet 35a bei SPURT.

Instrument	Institution	Technik	Substanzen	Zeitauflösung	Präzision
GHOST II	IMGF	in-situ GC	N <sub>2</sub> O, F12	75 s	< 0.5 %
			SF <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> , CO		< 1.5 %
TRISTAR	MPICH	TDL	CO, CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O	5 s	< 2 %
LICOR	MPICH	IR-Spektroskopie	CO <sub>2</sub>	1 s	< 0.3 %
FISH	FZJ	Lyman- $\alpha$ -Fluoreszenz	H <sub>2</sub> O	5 s	< 3 %
JOE	FZJ	O <sub>3</sub> -Photometer	O <sub>3</sub>	10 s	< 3 %
ECO	ETH-Z	Chemielumineszenz	NO,	1 s	8 %
			O <sub>3</sub>		< 3 %
NOY	ETH-Z,	Goldkonverter mit	NO <sub>y</sub>	1 s	18 %
	MPICH	Chemielumineszenz			

Neben den wissenschaftlichen Instrumenten wurden von der Firma enviscope Sensoren zur Messung des statischen Außenluftdrucks, des Kabinendrucks, der Außentemperatur, der Kabinentemperatur, der Windgeschwindigkeit und Windrichtung betrieben. Diese Daten wurden zusammen mit den Flugdaten (Flugzeugposition, Flugrichtung, etc.) von enviscope aufgezeichnet und bereitgestellt. Sie sind alle in der

SPURT-Datenbasis (siehe Kapitel 3.4) zusammengefasst unter der Instrumentenbezeichnung LEARJET verfügbar.

Für die Flugplanung bei den SPURT-Kampagnen erstellte die ETH Zürich aus den operationellen Vorhersagen des ECMWF ein umfangreiches Paket an meteorologischen Parametern [Wernli & Brunner, in prep.]. Als besonders hilfreich für die Flugplanung erwiesen sich die Darstellungen der horizontalen Verteilung von Wind, PV und potentieller Temperatur auf verschiedenen Flugflächen (FL), der Druck und das FL auf der 2PV-Kontur (dynamische Tropopause) und die vertikalen Schnitte von PV und potentieller Temperatur entlang von typischen Flugrouten (siehe Abbildung 3.2). Des Weiteren wurden zur Planung der Flüge noch ein meteorologisches Bulletin, Bodenwetterkarten und Satellitenbilder bereitgestellt.

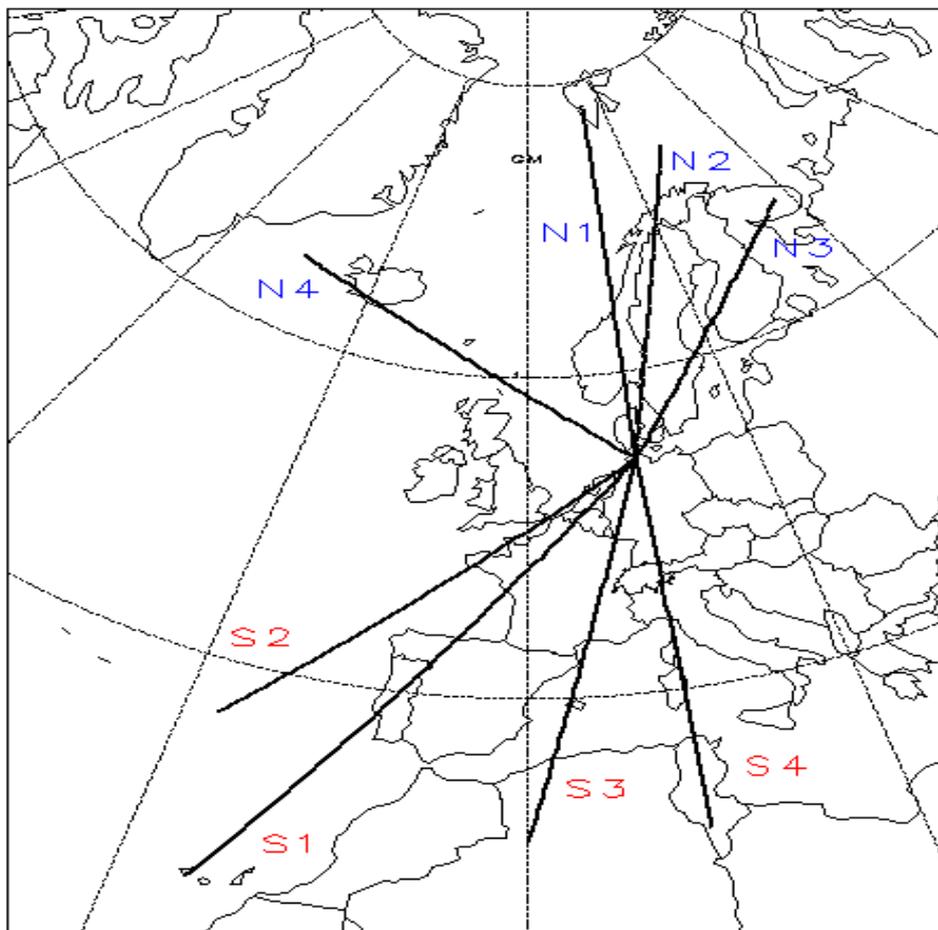


Abbildung 3.2: N1-4 und S1-4 zeigen die vertikalen Schnitte von PV und potentieller Temperatur, die von der ETH Zürich aus den operationellen Vorhersagefeldern des ECMWF für die Flugplanung bei SPURT zur Verfügung gestellt wurden.

Die meteorologische Analyse der Messflüge wurde ebenfalls von *Wernli & Brunner* durchgeführt. Aus den ECMWF-Feldern wurden in Zeitintervallen von 5 Sekunden die PV, die äquivalente Breite (siehe Kapitel 1.1.3) und die spezifische Feuchte entlang des Flugpfades ermittelt. Des Weiteren wurden in Abständen von 10 Sekunden

entlang des Flugpfades Rückwärtstrajektorien über einen Zeitraum von 10 Tagen berechnet. Diese Rückwärtstrajektorien enthalten neben der zeitlichen Entwicklung von Druck, geographischer Länge und Breite, Temperatur, relative Feuchte und Windgeschwindigkeit auch die Informationen über den vertikalen Abstand relativ zur lokalen Tropopause – hier definiert durch das 2PV-Kriterium. Die Größe  $\Delta\theta$  oder  $\Delta\theta$ , die diesen Abstand angibt, ist die Differenz zwischen der potentiellen Temperatur  $\theta$  am Ort der Trajektorie und der potentiellen Temperatur der Tropopause  $\theta_{TP}$  an horizontal gleicher Position.

$$\Delta\theta(\lambda(t), \varphi(t)) = \theta(\lambda(t), \varphi(t)) - \theta_{TP}(\lambda(t), \varphi(t)) \quad (3.1)$$

Dabei sind  $\lambda(t)$  und  $\varphi(t)$  die geographische Länge und Breite zum Zeitpunkt  $t$ . Die Größe  $\Delta\theta$  bietet die Möglichkeit Spurengasmessungen in der UT/LMS der Troposphäre oder der Stratosphäre zuordnen zu können. In der Tropopausenregion ist diese Zuordnung von elementarer Bedeutung für die Untersuchung der gemessenen Spurengasverteilungen (siehe Kapitel 4.2).

### 3.3 GhOST II Messdaten während SPURT

Der in-situ GC GhOST II hatte nach zweijähriger Entwicklungsarbeit bei der Testkampagne von SPURT seinen ersten Feldeinsatz [Wetter, 2002]. In den ersten Kampagnen kam es im Flugbetrieb zu Ausfällen durch Probleme und Defekte, die im Labor nicht auftraten und zum Teil auch mit unserer Laborausstattung nicht zu testen waren – wie z.B. die thermischen Bedingungen im Flugzeug. In der Tabelle 3.3 sind die Datenausfälle während den einzelnen SPURT-Kampagnen und deren Gründe aufgeführt.

Tabelle 3.3: Datenausfälle des GhOST II während SPURT.

Datenausfälle			Gründe
Kampagne	Flug	Kanal	
S_1	alle	alle	Defekt des Druckminderer der Kalibrationsgasflasche und dadurch Beschädigung des SSV
S_2	4	alle	Thermischer Ausfall des Steuerrechners
S_3	1,2	1	Defekt der externen Schrittmotorsteuerung des GSV1
S_4	1,2	alle	Defekt des passiven Ventils (Tavco) zur Regelung des Probedurchflusses
S_7	3,4,5	3	Beschädigung des Ventilkopfs des GSV3 durch Übertemperierung des Ofens (Fehlbedienung des Operators)

Der Datensatz für  $H_2$  und CO (Kanal 3) ist für das SPURT-Projekt sehr unvollständig. Dies lag zum einen an technischen Gründen (keine Aufzeichnungsmöglichkeit, siehe Kapitel 2.2) und zum anderen an den zum überwiegenden Teil mechanischen Ausfällen von Bauteilen (siehe Tabelle 3.3). Bei der Auswertung der Kontrollmessungen des Flugkalibrationsgases, das eine Abfüllung des SPURT-Standards in die im Gasrack verwendeten Flugflaschen war, stellte sich heraus, dass die Mischungsverhältnisse von  $H_2$  und CO zeitlich nicht stabil waren.

Die Fluggasflaschen sind im Gegensatz zu den Gasflaschen, in denen alle anderen Standards am IAU aufbewahrt werden (Aluminiumgasflasche mit passivierter Oberfläche), Stahlflaschen mit einem Volumen von nur einem Liter. Da Stahl auch Kohlenstoff enthält, hat komprimierte Luft in Stahlgasflaschen die Eigenschaft ein Diffusionsgleichgewicht für CO auszubilden, das von dem Fülldruck, der CO-Konzentration im Gas und der Kohlenstoffmenge im Stahl abhängig ist. Dies hatte zur Folge, dass das relativ niedrige CO-Ausgangsmischungsverhältnis im Flugkalibrationsgas von 130 ppb mit der Zeit bis zu einem Gleichgewichtsmischungsverhältnis (bei unverändertem Fülldruck) anstieg, das erst nach mehreren Wochen erreicht wurde. Das Driften der  $H_2$ -Mischungsverhältnisse von komprimierter Luft in Metallgasflaschen liegt an der hohen Löslichkeit von Wasserstoff in Metallen. Wie bei CO bildet sich ein Diffusionsgleichgewicht aus. Aluminiumgasflaschen, die den baulichen Anforderungen genügen und zumindest das Problem des driftenden CO behoben hätten, konnten aber auf dem Markt nicht gefunden werden.

Da die Gasflasche mit dem Flugstandard mindestens einmal pro Kampagne nachgefüllt werden musste und die Driften von  $H_2$  und CO zum einen nach Neuabfüllung besonders groß waren (exponentielles Einschwingverhalten) und zum anderen auch noch eine Abhängigkeit vom Fülldruck hatten, ließen sich die Driften während den Kampagnen und zum Teil auch innerhalb von einzelnen Flügen nicht vermeiden. Eine ausreichende Charakterisierung der Driften durch Messungen des SPURT-Standards in der Flugflasche gegen den SPURT-Standard in der Originalflasche war nur dann möglich, wenn die zeitliche Änderung zwischen den Kontrollmessungen als linear angenommen werden konnte. Auf Grund der Unvollständigkeit und Unsicherheit des bei SPURT gewonnenen  $H_2$  und CO Datensatzes wurde auf eine wissenschaftliche Auswertung im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Für zukünftige Kampagnen müssen die Inkonsistenzen der  $H_2$  und CO-Messungen (Kanal 3) beseitigt werden. Dazu muss bei der Planung der Integration des GhOST II auf einer anderen Messplattform mehr Platz für ein neu aufgebautes Gasrack vorgesehen werden, so dass Aluminiumgasflaschen verwendet werden können.

Die Tabelle 3.4 zeigt den Vergleich der Reproduzierbarkeiten des GhOST II bei den einzelnen Flügen während SPURT, die mit dem in Kapitel 2.4 erläuterten Verfahren errechnet wurden, mit der mittleren Messpräzision im Labor in der jeweiligen Bauphase. Die Ergebnisse der F12-Messung der Kampagne SPURT\_2 mit einer Reproduzierbarkeit von schlechter als 5% (siehe Tabelle 3.4) wurden nicht in die SPURT-Datenbasis aufgenommen. In der UT/LMS zeigt der langlebige Tracer F12 in Abhängigkeit von der Jahreszeit eine Variabilität von etwa 5% bis 15% (siehe Kapitel 4.2),

so dass eine wissenschaftliche Verwendung der F12-Messungen für diese Kampagne nicht sinnvoll war. Die Reproduzierbarkeiten von N<sub>2</sub>O, F12 und SF<sub>6</sub> im Flugbetrieb sind im Verlauf der einzelnen Bauphasen des GhOST II deutlich verbessert worden. Die für das Instrument angestrebten Reproduzierbarkeiten von N<sub>2</sub>O, F12 und SF<sub>6</sub>, die notwendig sind, um die Variabilitäten dieser Spurengase in der UT/LMS auflösen zu können, wurden für alle drei Tracer deutlich erreicht.

Tabelle 3.4: Vergleich der Messpräzision der einzelnen Flüge des GhOST II während SPURT mit der mittleren Messpräzision im Labor in der jeweiligen Bauphase.

Messpräzision im Flugbetrieb [%]				Mittlere Messpräzision im Labor [%]			
Flug	N <sub>2</sub> O	SF <sub>6</sub>	F12	Phase	N <sub>2</sub> O	SF <sub>6</sub>	F12
S1_1	-	-	-	1	1.84	1.70	4.81
S1_2	-	-	-				
S1_3	-	-	-				
S1_4	-	-	-				
S2_1	1.62	1.14					
S2_2	1.19	0.63					
S2_3	1.74	1.75	~ 5-6 *				
S2_4	-	-					
S2_5	1.35	1.83		2	1.13	1.51	0.27
S2_6	1.34	2.14					
S3_1	-	1.79	-				
S3_2	-	0.96	-				
S3_3	0.47	1.60	0.24	3	0.35	1.13	0.27
S3_4	0.81	1.44	0.27				
S4_1	-	-	-				
S4_2	-	-	-				
S4_3	0.55	2.27	0.35				
S4_4	0.23	1.26	0.25				
S5_1	0.50	2.01	0.60				
S5_2	0.28	1.87	0.31				
S5_3	0.49	1.71	0.54	4	0.25	0.92	0.24
S5_4	0.28	1.17	0.34				
S6_1	0.38	0.87	0.16				
S6_2	0.22	0.78	0.20				
S6_3	0.36	1.01	0.20				
S6_4	0.20	0.81	0.19				
S6_5	0.36	0.96	0.21				
S7_1	0.39	1.09	0.32				
S7_2	0.29	1.10	0.34				
S7_3	0.29	0.94	0.23				
S7_4	0.31	1.12	0.39				
S7_5	0.51	1.02	0.27				
S8_1	0.25	1.36	0.22				
S8_2	0.25	1.64	0.21				
S8_3	0.26	1.22	0.19				
S8_4	0.29	1.69	0.21				

\* Die Messpräzision von F12 wurde nur aus den vorläufig integrierten Chromatogrammen bestimmt, da eine endgültige Auswertung (mit manueller Überarbeitung der Integration) von F12 auf Grund der schlechten Reproduzierbarkeit nicht nötig war.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Weiterentwicklungen des GhOST II zu einem im Feldeinsatz stabilen GC geführt haben, der eine für diese Messtechnik sehr gute Zeitauflösung besitzt und eine Reproduzierbarkeit auch im Flugbetrieb aufweist, die genauso gut ( $N_2O$  und  $SF_6$ ) und zum Teil sogar besser ist ( $F_{12}$ ) als die stationären Messsystemen, die im Labor am IAU eingesetzt werden.

### Vergleich zwischen GhOST II und TDL

Um eine möglichst hohe Qualität und Vollständigkeit des SPURT-Datensatzes zu erreichen, wurden mehrere Substanzen ( $N_2O$ , CO und  $O_3$ ) von unterschiedlichen Instrumenten unabhängig voneinander gemessen. Der Vergleich zwischen den  $N_2O$  Messungen durch GhOST II und TDL zeigen eine sehr gute Übereinstimmung – auch der Feinstrukturen (siehe Abbildung 3.3) – ohne systematische Abweichungen (siehe Abbildung 3.4). Beide Instrumente weichen im Mittel nur um 0.34% voneinander ab. Die Streubreite der Abweichung beträgt weniger als 1% und ist erheblich kleiner als die quadratische Summe der individuellen Geräteunsicherheit. Dies ist ein deutliches Indiz dafür, dass die Präzision und die absolute Genauigkeit für beide Geräte eher konservativ abgeschätzt wurden.

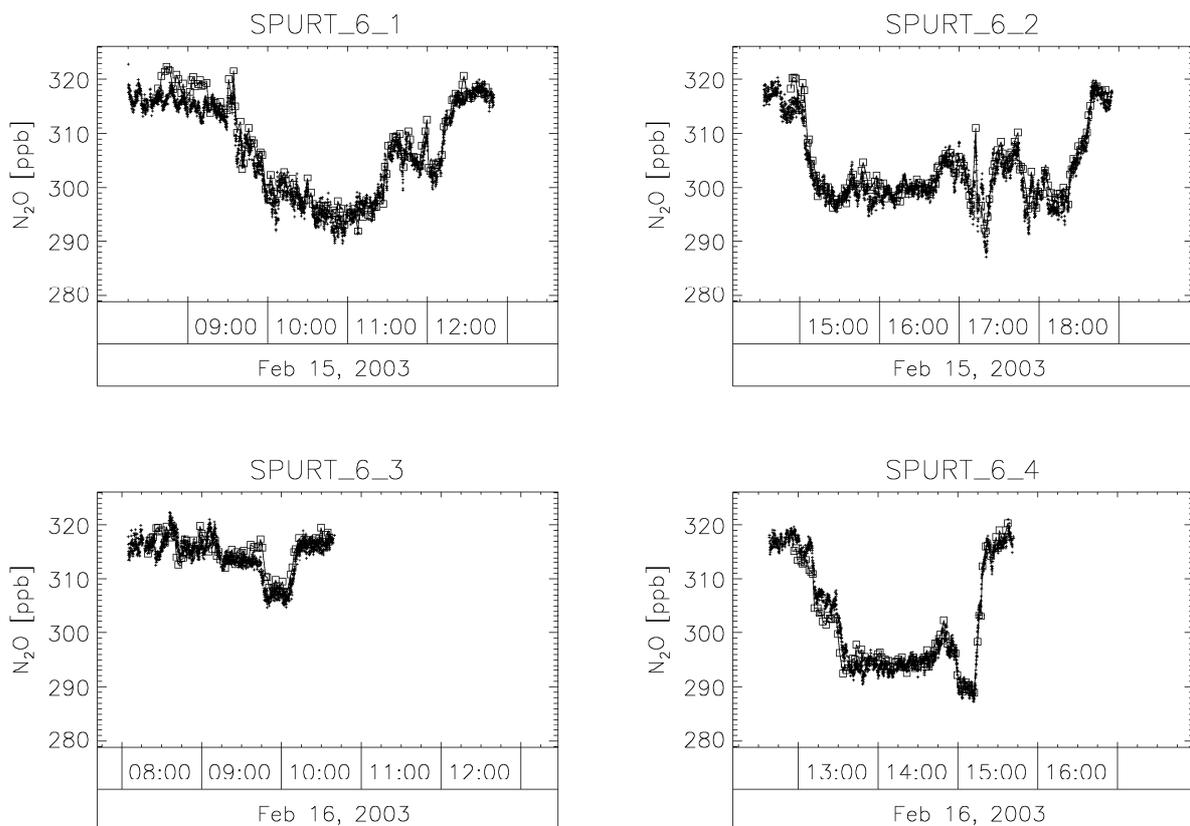


Abbildung 3.3: Vergleich der  $N_2O$ -Zeitreihen gemessen von GhOST II ( $\square$ ) und TDL (+) für die Flüge der Kampagne SPURT\_6 im Februar 2003.

Ein Vergleich der Messungen der  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnisse  $\chi_{\text{N}_2\text{O}}$  mit dem Mainzer TDL TRISTAR und dem in-situ GC GhOST wurde bereits für die zwei Messkampagnen STREAM\_97 und STREAM\_98 durchgeführt [Hoor et al., 1999; Bujok et al., 2001]. Für alle drei Vergleiche ergaben sich fast gleiche Charakterisierungen.

$$\text{STREAM\_97} \quad \chi_{\text{N}_2\text{O}}(\text{TDL}) = 0.98(\pm 0.03) \cdot \chi_{\text{N}_2\text{O}}(\text{GC}) + 5.6(\pm 7.7) \text{ ppb} \quad (3.2)$$

$$\text{STREAM\_98} \quad \chi_{\text{N}_2\text{O}}(\text{TDL}) = 1.01(\pm 0.02) \cdot \chi_{\text{N}_2\text{O}}(\text{GC}) + 3.7(\pm 6.5) \text{ ppb} \quad (3.3)$$

$$\text{SPURT} \quad \chi_{\text{N}_2\text{O}}(\text{TDL}) = 0.97(\pm 0.02) \cdot \chi_{\text{N}_2\text{O}}(\text{GC}) + 9.3(\pm 6.1) \text{ ppb} \quad (3.4)$$

Die Korrelation der beiden  $\text{N}_2\text{O}$ -Messungen während SPURT weist die geringste mittlere Abweichung und Streubreite ( $1\sigma$ ) aller drei Vergleiche auf. Im Mittel über alle SPURT-Kampagnen wurde für die  $\text{N}_2\text{O}$ -Messungen des GhOST II eine Reproduzierbarkeit von 0.56% erreicht, die leicht schlechter ist, als die Reproduzierbarkeit von 0.45%, die bei den STREAM Kampagnen 97 und 98 mit dem GhOST erzielt wurde. Daraus folgt, dass die geringere Streubreite der Vergleichsmessungen von  $\text{N}_2\text{O}$  während SPURT auf eine verbesserte Präzision des TDL zurückzuführen ist.

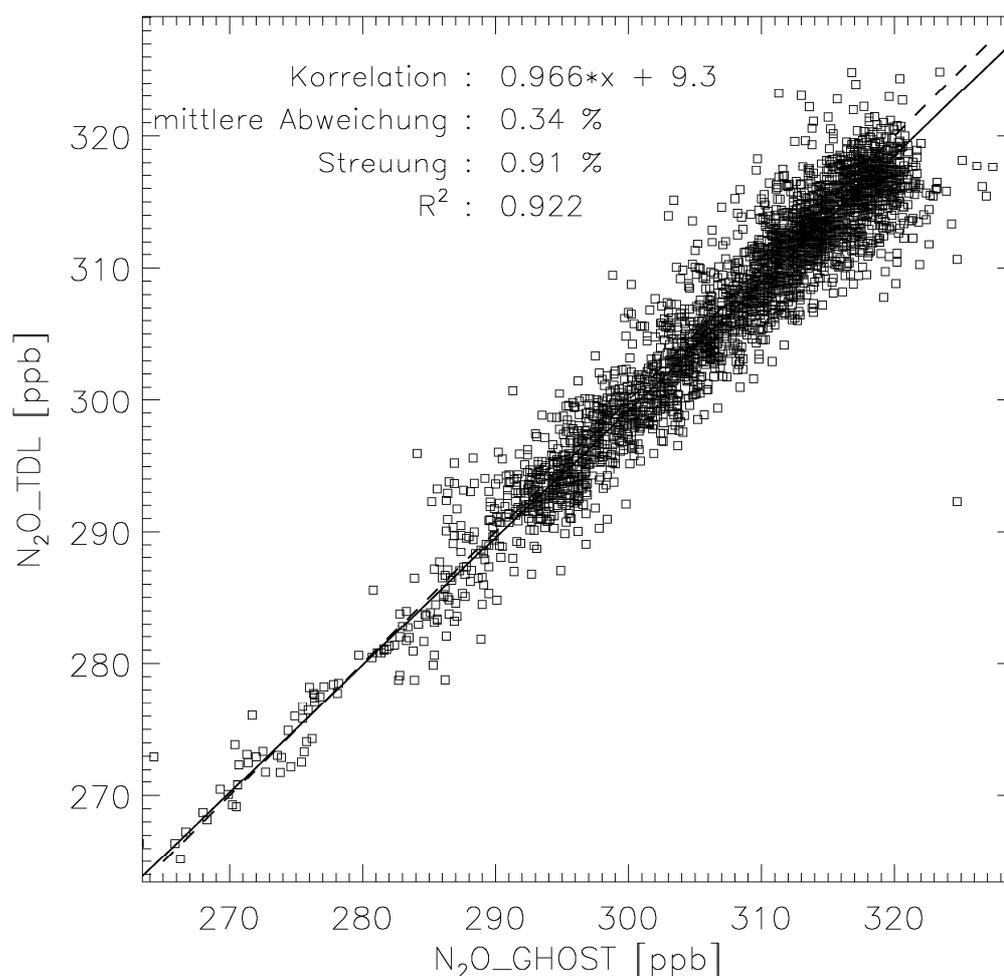


Abbildung 3.4: Vergleich aller simultanen  $\text{N}_2\text{O}$  Messungen von GhOST II und TDL während SPURT.

Für die Kampagnen, bei denen eine Quantifizierung der Driften von CO im Kalibrationsgas der Flugflasche möglich war, ergibt sich aus dem Vergleich der Messungen der CO-Mischungsverhältnisse  $\chi_{\text{CO}}$  von GhOST II und TDL die Korrelation

$$\text{SPURT} \quad \chi_{\text{CO}}(\text{TDL}) = 1.04(\pm 0.07) \cdot \chi_{\text{CO}}(\text{GC}) - 2.0(\pm 5.5) \text{ ppb} \quad (3.5)$$

mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0.97$ . Die mittlere Abweichung beträgt 1.4% bei einer Streubreite von 11%, was im Mittel der vermessenen Mischungsverhältnisse von CO einer Streuung von 5.1 ppb entspricht. Im Gegensatz zu dem Vergleich der  $\text{N}_2\text{O}$ -Messungen ist die Streuung bei dem Vergleich der CO-Messungen deutlich größer als die Summe der absoluten Genauigkeiten beider Instrumente, wenn man den nur schwer zu quantifizierenden Fehler durch das Driften des CO im Kalibrationsgas des GhOST II nicht berücksichtigt. Erschwerend kommt hinzu, dass die Abweichungen zwischen GhOST II und TDL für  $\chi_{\text{CO}}(\text{TDL}) < 30$  ppb eine systematische Tendenz zeigen. Die Messungen des GhOST zeigen in diesem Bereich grundsätzlich höhere Mischungsverhältnisse (siehe Abbildung 3.5).

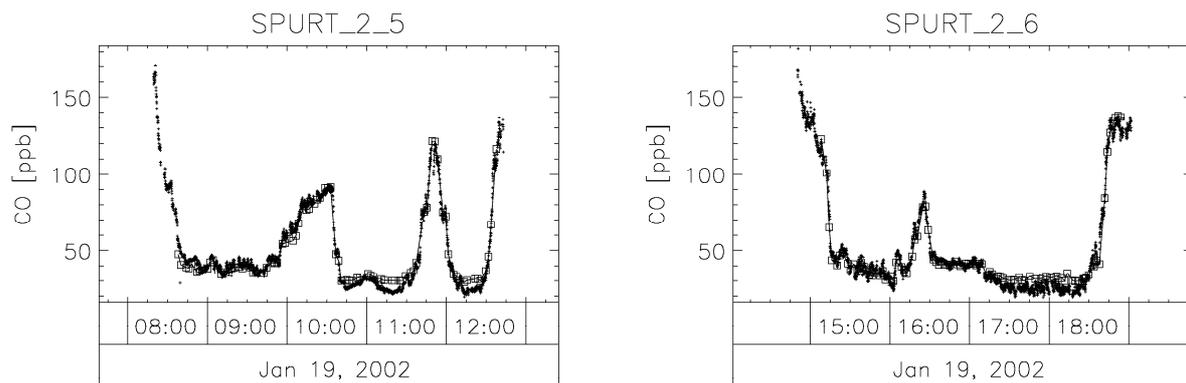


Abbildung 3.5: Vergleich der CO-Zeitreihen gemessen von GhOST II (□) und TDL (+) für die Flüge S2\_5 und S2\_6 im Januar 2002.

Der Vergleich von GhOST II und TDL zeigt, dass SPURT einen sehr verlässlichen und qualitativ sehr guten Datensatz von  $\text{N}_2\text{O}$ -Messungen in der UT/LMS bereitgestellt hat. Die Abweichungen der CO-Messungen ist mit hoher Sicherheit auf den GhOST II zurückzuführen. Bei dem SPURT-Projekt wurde zum ersten Mal ein RGD in einem GC auf einem Flugzeug betrieben. Grundsätzlich hat sich gezeigt, dass der RGD ein einfach zu handhabender, robuster und präzise messender Detektor ist, den man erfolgreich auf einem in-situ GC einsetzen kann, wenn die in diesem Kapitel beschriebenen Mängel im Flugzeugbetrieb abgestellt werden.

## 3.4 Die SPURT Datenbasis

Die Datenbasis, die im Rahmen des SPURT-Projektes bei den 8 Kampagnen mit insgesamt 36 Flügen im Zeitraum November 2001 bis Juli 2003 erstellt wurde, besteht aus den Ergebnissen der in-situ Messungen und den meteorologischen Parametern, die aus den ECMWF-Feldern und Trajektorienrechnungen ermittelt wurden. Der Kern der Datenbasis sind die für jeden Flug erstellten Datenfiles, die alle Messergebnisse, Flugzeugdaten und die wichtigsten meteorologischen Informationen zusammenfassen. Die Datenfiles sind im Nasa-Ames-Format mit einem 5 Sekunden Zeitraster als unabhängige Variable abgelegt. Zur besseren Übersicht der Datenbasis wird in den beiden nachfolgenden Kapiteln eine Kurzübersicht über die einzelnen Kampagnen gegeben. Anhand eines Fallbeispiels werden die Möglichkeiten bei der Analyse der Messflüge mit Hilfe der SPURT-Datenbasis aufgezeigt.

### 3.4.1 Kurzübersicht der SPURT Kampagnen

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die meteorologische Situation und die verfügbaren Daten für die einzelnen Kampagnen gegeben [Engel *et al.*, 2005]. Es wird dabei nicht im speziellen auf jeden einzelnen Flug eingegangen.

#### SPURT\_1: 10./11. November 2001

Die erste Kampagne des SPURT-Projektes fand im Herbst statt. Die meteorologische Situation war geprägt durch ein intensives Brechen von Rossbywellen in der Tropopausenregion, das zur Ausbildung eines ausgeprägten stratosphärischen Streamers über Süd- und Zentraleuropa und einem intensiven Hochdruckrücken über dem östlichen Nordatlantik führte. Zwischen dem Norden von Skandinavien und Island löste sich ein kräftiges Tiefdrucksystem langsam auf.

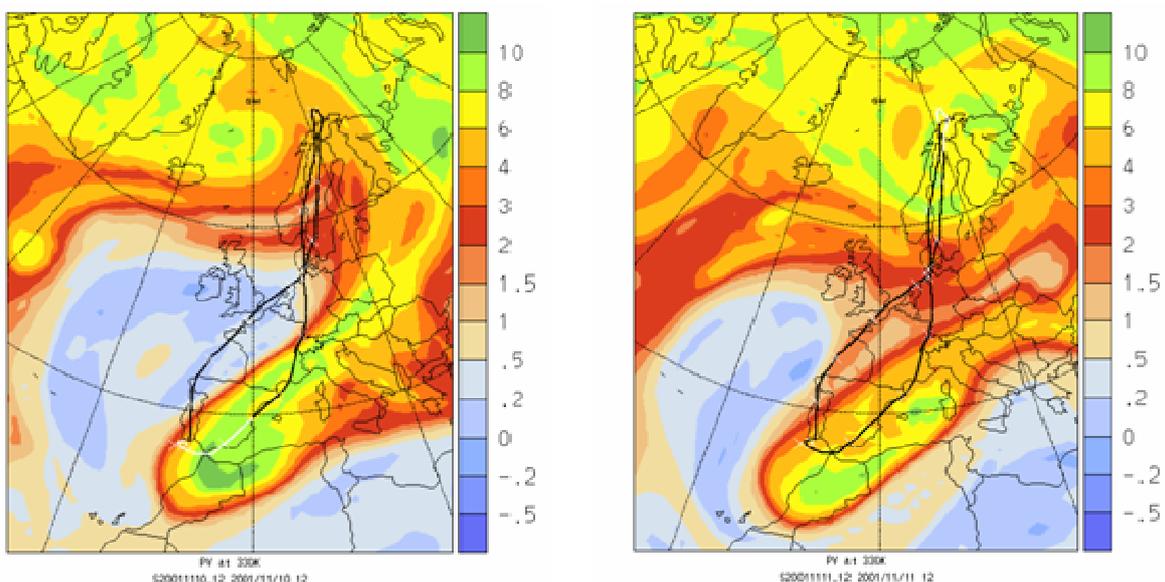


Abbildung 3.6: PV-Verteilung auf 330 K für 12:00 Uhr an den beiden Flugtagen von SPURT\_1.

Am 10. November gingen die Flüge in Richtung Süden mit einer Zwischenlandung in Faro (Portugal). Am 11. November wurden zwei Flüge nördliche von Hohn mit einem Zwischenstopp in Kiruna (Schweden) durchgeführt. Mit Ausnahme des GhOST II, der keine Messungen lieferte, und dem LICOR, das bei dem Flug S1\_2 ausfiel, arbeiteten alle Instrumente während der Kampagne einwandfrei.

### SPURT\_2: 17./18./19. Januar 2002

Die Flüge der ersten Winterkampagne fanden unter dem dominierenden Einfluss einer sich stark intensivierenden Zyklone statt, die sich quasi-stationär über Island aufhielt. Vor dieser Zyklone bildete sich ein Streamer in der oberen Troposphäre, der sich über Zentraleuropa erstreckte.

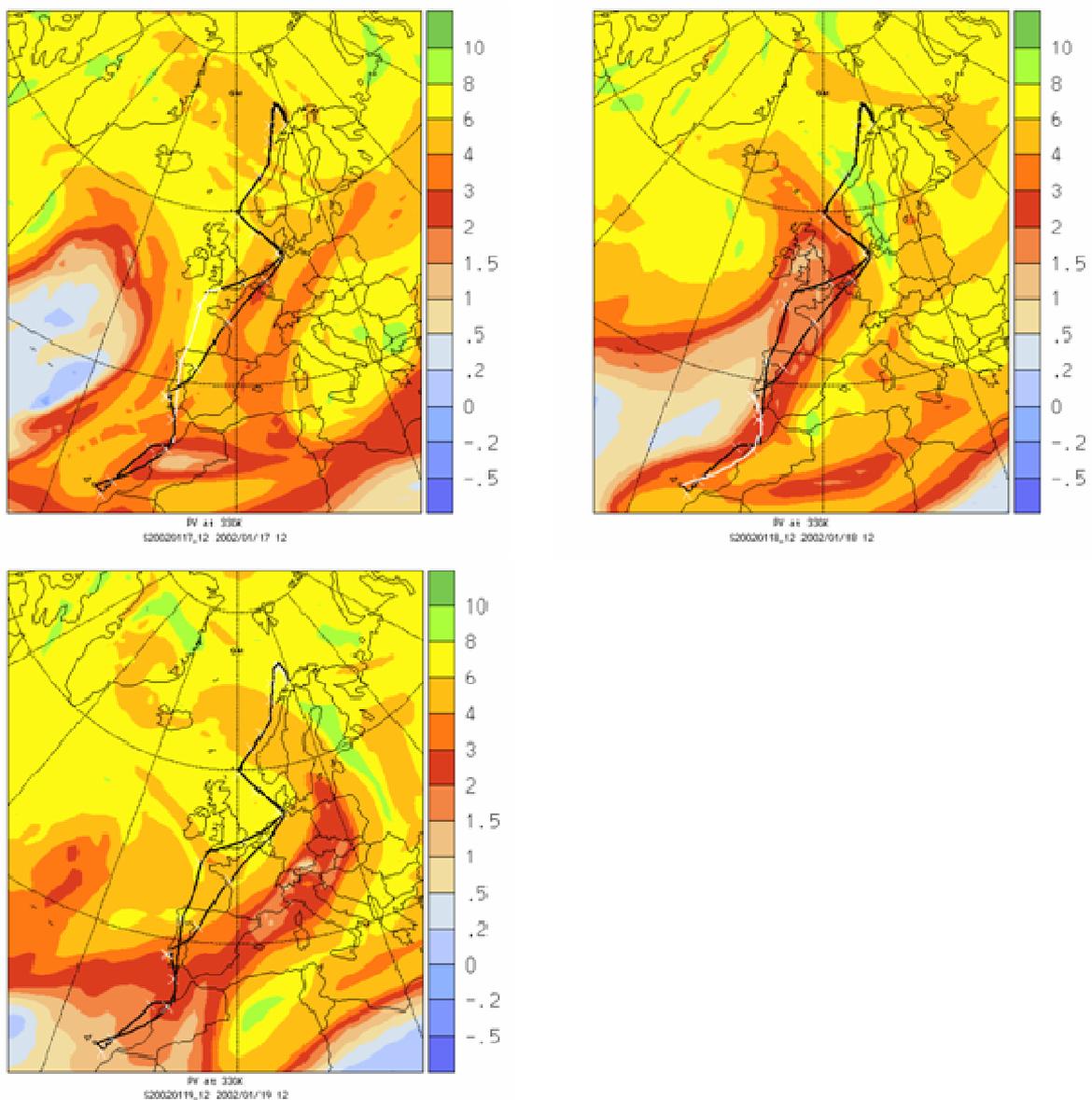


Abbildung 3.7: PV-Verteilung auf 330 K für 12:00 Uhr an den drei Flugtagen von SPURT\_2.

Nach dem ersten Zwischenstopp in Casablanca musste der Learjet bei seinem weiteren Flug in Richtung Süden auf Grund eines Schmelbrandes eines überhitzten

Flugzeugventilators auf den Kanaren Notlanden. Bei dieser Kampagne wurden der südlichste Punkt (27°N) während SPURT erreicht. Nach der Reparatur des Flugzeugs fand am nächsten Tag der Rückflug nach Hohn statt. Am 19. Januar startete der Learjet zu zwei Flügen in Richtung Norden mit einem Tankstopp in Tromsø (Norwegen). Von den 6 Flügen dieser Kampagne sind bis auf die GC- und CO<sub>2</sub>-Messungen auf dem Flug S2\_4 alle Daten vorhanden.

### SPURT\_3: 16./17. Mai 2002

Die synoptische Situation der ersten Frühjahrskampagne des SPURT-Projektes war relativ stabil mit einem sich abschwächenden Tiefdrucksystem und einem über Irland gelegenen Trog in der oberen Troposphäre. Wiederum startete die Kampagne mit den Flügen südlich von Hohn. Die Zwischenlandung war diesmal in Jerez (Spanien). Die beiden nördlichen Flüge am folgenden Tag gingen wie bei SPURT\_2 über Tromsø (Norwegen). In dem Datensatz für diese Kampagne fehlen nur die N<sub>2</sub>O- und F12-Messungen des GhOST II auf den beiden Flugabschnitten S3\_1 und S3\_2.

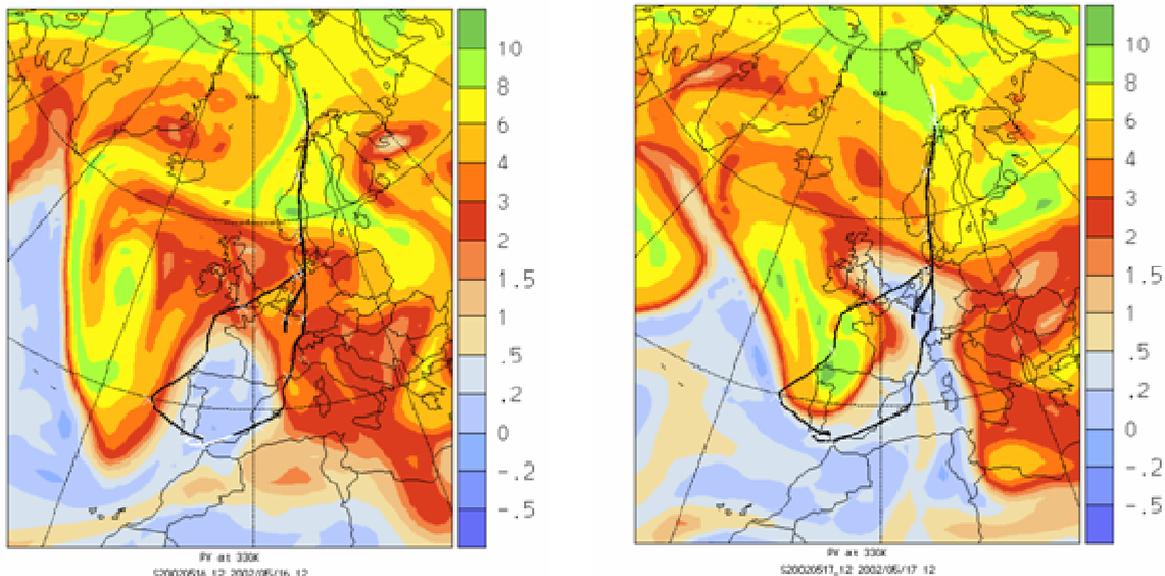


Abbildung 3.8: PV-Verteilung auf 330 K für 12:00 Uhr an den beiden Flugtagen von SPURT\_3.

### SPURT\_4: 22./23. August 2002

Die meteorologische Situation der ersten der beiden Sommerkampagnen war gekennzeichnet durch eine gleichförmige Verteilung des Bodenluftdrucks über ganz Europa und einer für diese Jahreszeit typischen hochgelegenen Tropopause. Im Gegensatz dazu lag eine kleine und relativ schwache Zyklone über Island. Um die Tropopause von der Stratosphäre in die Troposphäre auf einem möglichst hohen Flugniveau zu durchstoßen, wurde für den 22. August eine Flugroute über Monastir (Tunesien) geplant, wo erwartet wurde, dass subtropische troposphärische Luftmassen aus großer Höhe vermessen werden können. Für die beiden Flüge am 23. August wurde entschieden nach Nordwesten mit einem Tankstopp in Keflavik (Island) anstatt nach Norden zu fliegen. Deshalb lag bei dieser Kampagne der nördlichste Punkt bei nur 63 °N. Es gibt keine GC-Daten für die südlichen Flüge und keine Wasserdampf-

messungen für die nördlichen Flüge. Ansonsten arbeiteten alle Messgeräte einwandfrei.

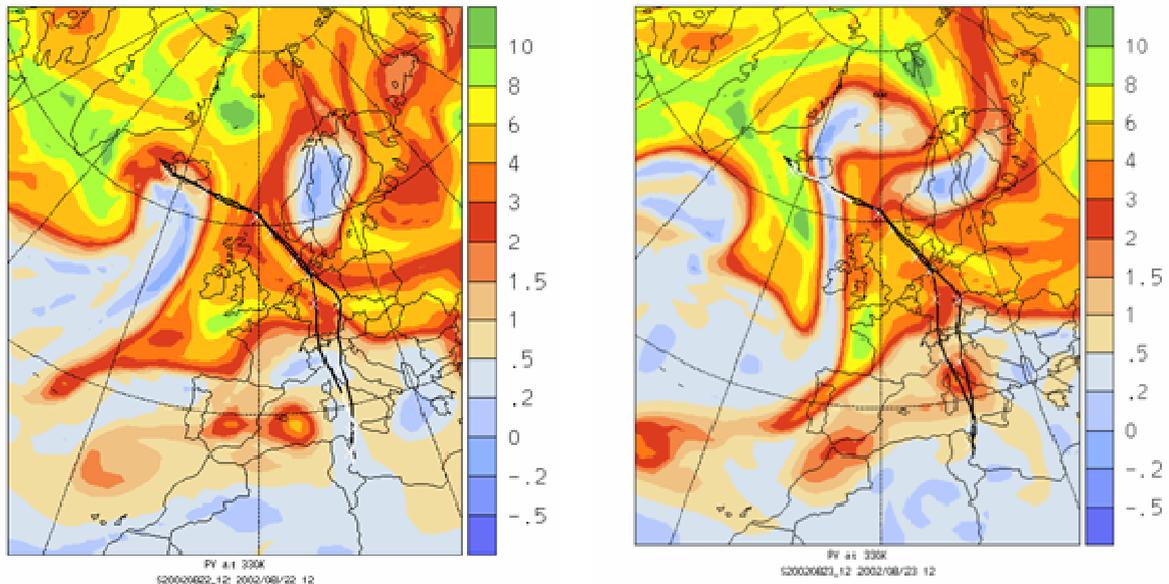


Abbildung 3.9: PV-Verteilung auf 330 K für 12:00 Uhr an den beiden Flugtagen von SPURT\_4.

### SPURT\_5: 17./18. Oktober 2002

Die zweite Herbstkampagne fand nach dem Durchzug eines Tiefdrucksystems über dem Norden Deutschlands statt. Die Tropopause in dem Fluggebiet lag für diese Jahreszeit vergleichsweise niedrig.

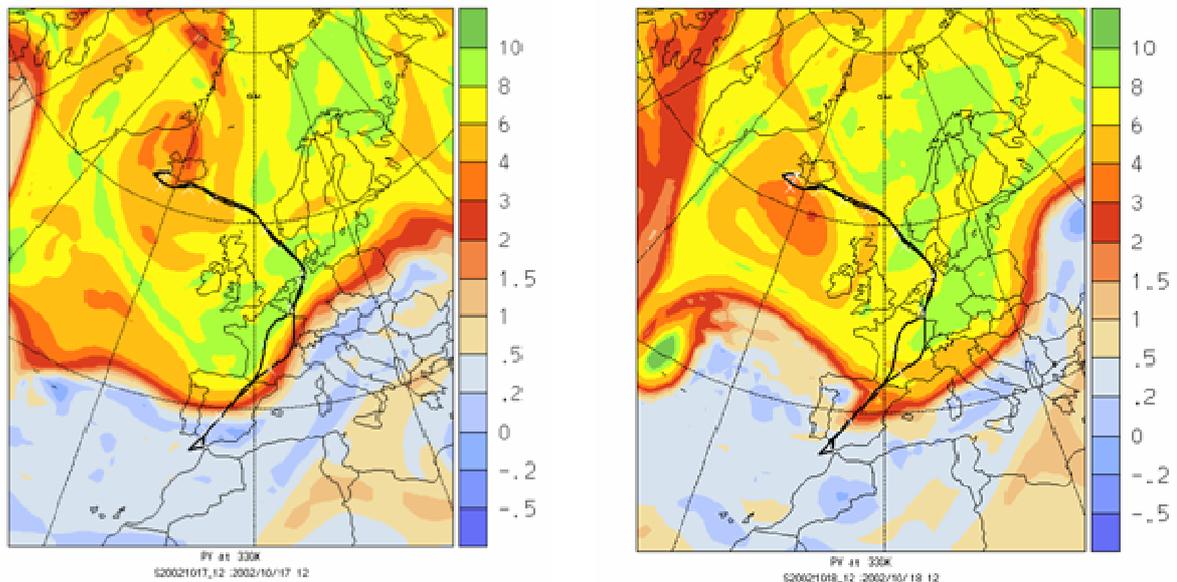


Abbildung 3.10: PV-Verteilung auf 330 K für 12:00 Uhr an den beiden Flugtagen von SPURT\_5.

Auch bei dieser Kampagne gingen die Flüge am ersten Tag in Richtung Süden mit einer Zwischenlandung in Sevilla (Spanien). Am zweiten Flugtag ging die Route wie

bei der vorhergegangenen Kampagne nach Nordwesten mit einer Zwischenlandung in Keflavik (Island). Diese Kampagne lieferte einen vollständigen Datensatz.

### SPURT\_6: 15./16. Februar 2003

Die meteorologische Gesamtsituation der zweiten Winterkampagne war bestimmt durch ein sehr stark ausgeprägtes Hochdrucksystem über Europa, das eine für den Winter vergleichsweise hoch liegenden Tropopause zur Folge hatte. Am 15. Februar wurde in den Süden nach Faro (Portugal) geflogen. Die Flüge nördlich von Hohn gingen über Tromsø (Norwegen) nach Longyearbyen (Spitzbergen). Bei dieser Kampagne wurde die nördlichsten Messungen (81°N) während SPURT durchgeführt. Für die beiden Flüge S6\_4 und S6\_5 stehen wegen dem Ausfall des O<sub>3</sub>-Photometers des FZ Jülich nur die Ozonmessungen des Instrumentes der ETH Zürich zur Verfügung. Alle anderen Geräte liefen fehlerfrei.

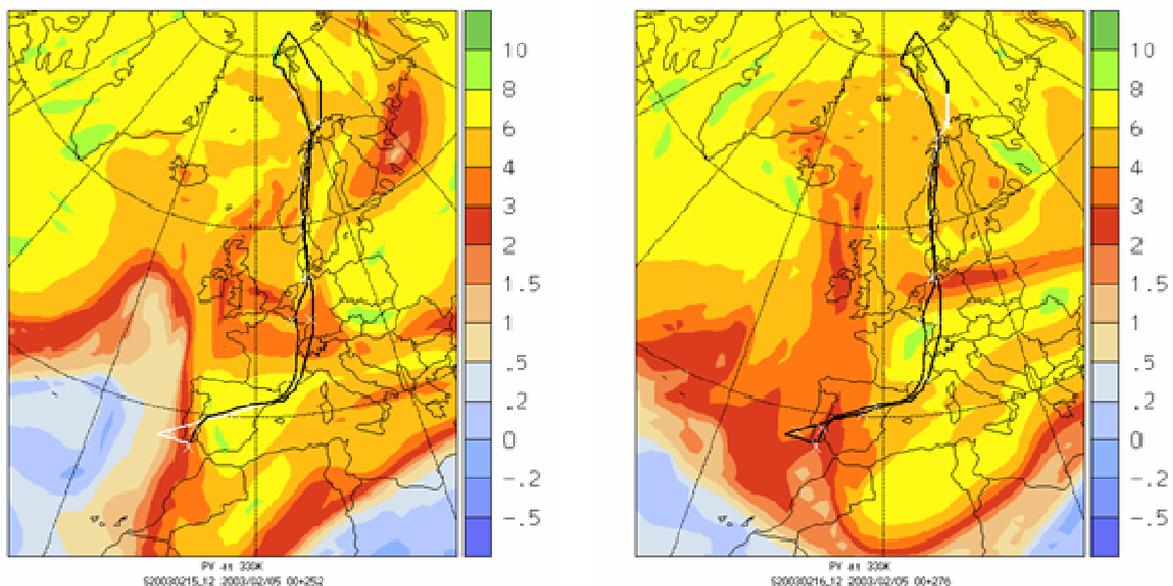


Abbildung 3.11: PV-Verteilung auf 330 K für 12:00 Uhr an den beiden Flugtagen von SPURT\_6.

### SPURT\_7: 27./28./29. April 2003

Die siebte Kampagne des SPURT-Projektes wurde im Frühjahr 2003 durchgeführt. Die meteorologische Situation war sehr komplex durch das Aufeinanderfolgen von mehreren mesoskaligen Zyklonen, die sich über England und dem Süden von Skandinavien entwickelten. Durch den Defekt des Temperatursensors in einem ECD des GhOST II, mussten die Flüge für die Reparatur des Instrumentes um einen Tag verschoben werden. Nach dem aufwendigen Austausch des Sensors lieferte der GC bei allen Flügen der Kampagne einwandfreie Messergebnisse. Am 27. April wurde die Nordroute mit einem Zwischenstopp in Kiruna (Schweden) geflogen. Die beiden Flüge der Südroute am nächsten Tag gingen von Hohn nach Lissabon (Portugal) und zurück. Nach der regulären Kampagne fand am 29. April ein zusätzlicher Flug statt, der einen Instrumentenvergleich zwischen dem NO<sub>y</sub>-Messgerät der ETH Zürich und dem NO<sub>y</sub>-Messgerät, das im MOZAIC Programm [Pätz *et al.*, 2005] verwendet wur-

de, zum Ziel hatte. Für den Vergleichsflug mussten das TDL und das LICOR ausgebaut werden. Der Datensatz von SPURT\_7 ist vollständig.

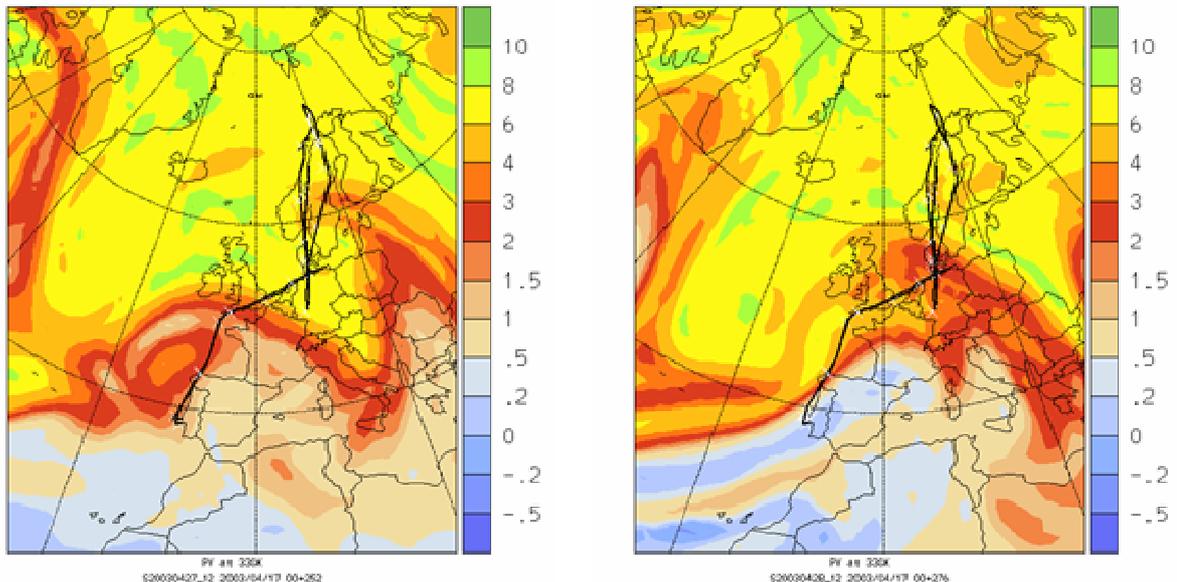


Abbildung 3.12: PV-Verteilung auf 330 K für 12:00 Uhr an den ersten beiden Flugtagen von SPURT\_7.

### SPURT\_8: 9./10. Juli 2003

Die letzte Kampagne des SPURT-Projektes fand im Sommer statt. Die Flüge führten durch einen Bereich zwischen einem gealterten Tiefdruckgebiet über Island und einer Antizyklone über Russland. Die Tropopause über dem Südwesten Europas zeigte viele Strukturen von sich langsam entwickelnden Filamenten von troposphärischer und stratosphärischer Luft. Die südlichen Flüge am 8. Juli gingen wieder über den Zwischenstopp Faro (Portugal) und die nördlichen Flugabschnitte führten über den Zwischenhalt Tromsø (Norwegen). Bis auf die CO<sub>2</sub>-Messungen sind alle Daten vorhanden.

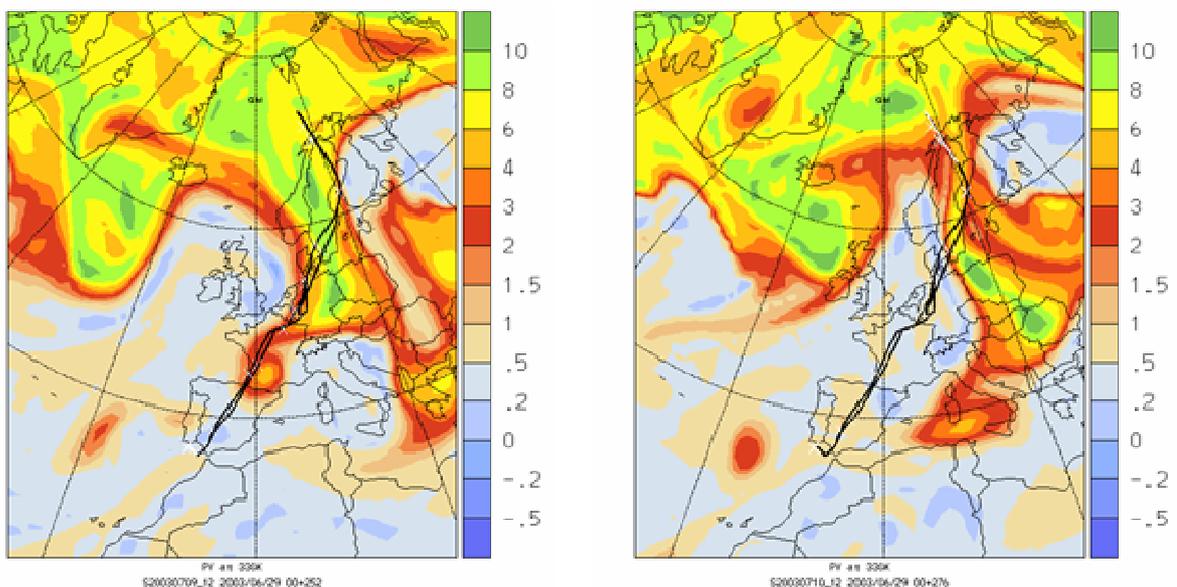


Abbildung 3.13: PV-Verteilung auf 330 K für 12:00 Uhr an den beiden Flugtagen von SPURT\_8.

### 3.4.2 Fallbeispiel SPURT\_6\_1

Der Flug S6\_1 am 15. Februar 2003 fand im Rahmen der zweiten Winterkampagne des SPURT-Projektes statt und führte von Hohn nach Faro (Portugal). Dieser Flug wird exemplarisch untersucht, um die Möglichkeiten und die Qualität der von SPURT bereitgestellten Datenbasis zu demonstrieren. Der Fokus der Analyse dieses Fluges in der UT/LMS liegt auf Untersuchung der dynamischen Prozesse auf der Zeitskala von einigen Tagen mit Hilfe der Rückwärtstrajektorien.

Die meteorologische Situation bei dem Flug S6\_1 war gekennzeichnet durch ein ausgeprägtes Hochdrucksystem über Europa, das zu einer für diese Jahreszeit untypisch hochgelegenen Tropopause führte. Auf der 330K-Isentrope zeigte sich ein stratosphärischer Streamer (siehe Abbildung 3.11), der sich von Norden aus über Europa bis nach Nordafrika erstreckte. Die Flugroute verlief innerhalb dieses Streamers. Das Flughöhenprofil dieses Fluges ist typisch für SPURT. Nach dem Aufstieg (etwa 8:45 Uhr) wurde zu Beginn des Fluges auf einer niedrigen Höhe (ca. 35000 ft) geflogen, dann auf ein höheres Niveau (ca. 38000 ft) gewechselt (etwa 10:00 Uhr) und zum Abschluss (etwa 11:45 Uhr) wurde versucht vor dem Abstieg (etwa 12:15 Uhr), die maximale Gipfelhöhe (ca. 45000 ft) zu erreichen.

Die Abbildung 3.14 zeigt die zeitlichen Verläufe der Mischungsverhältnisse aller gemessenen Spurengase ( $O_3$ ,  $H_2O$ ,  $N_2O$ , F12,  $SF_6$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $NO_y$  und  $NO$ ) bei dem Flug S6\_1. Zusätzlich zu den Spurengasmessungen sind die meteorologischen Parameter Druck  $p$ , potentielle Temperatur  $\theta$  oder  $\theta$ , potentielle Vorticity  $PV$  und Differenz der potentielle Temperatur  $\Delta\theta$  oder  $\Delta\theta = \theta - \theta_{TP}$  relativ zur lokalen Tropopause  $\theta_{TP}$  dargestellt. Die grau unterlegten Bereiche markieren die zwei troposphärischen Flugabschnitte, während der weiß hinterlegte Bereich den stratosphärischen Abschnitt kennzeichnet. Zusätzlich wird der Flugabschnitt in der Stratosphäre durch die gestrichelten Linien in drei Unterabschnitte gegliedert.

In den Zeitreihen der gemessenen Spurengase sieht man um ca. 9:30 Uhr auf konstanter Flughöhe einen deutlichen Wechsel von troposphärischer zu stratosphärischer Charakteristik der Luftmassen (siehe z.B.  $O_3$  in Abbildung 3.14). Der stratosphärische Teil des Fluges lässt sich in drei Unterabschnitte einteilen. Im ersten Teil (von 9:30 Uhr bis 10:10 Uhr) nehmen ausgehend von troposphärischen Werten  $O_3$ ,  $\theta$ ,  $PV$  und  $\Delta\theta$  kontinuierlich zu. Der zweite Teil (von 10:10 Uhr bis 11:30 Uhr) ist gekennzeichnet durch fast konstante Werte der drei meteorologischen Parameter  $\theta$ ,  $PV$  und  $\Delta\theta$  und einer nur geringen Variabilität der Spurengasmischungsverhältnisse. Im dritten stratosphärischen Unterabschnitt (von 11:30 Uhr bis 12:15 Uhr) wird die maximale Flughöhe erreicht und die Werte von  $\theta$  und  $PV$  bleiben im Mittel etwa konstant während  $O_3$  und  $\Delta\theta$  niedrigere Werte zeigen. Dieser Abschnitt zeigt aber gegenüber dem Vorherigen eine erhöhte Variabilität aller Parameter. Bei dem Flug S6\_1 weist der Übergang von Stratosphäre in die Troposphäre während des Abstiegs (Beginn ca. 12:15 Uhr) deutlich geringere Gradienten in allen Parametern auf, bzw. ist weniger „scharf“, als der Übergang von Troposphäre in die Stratosphäre auf dem ersten Flugniveau.

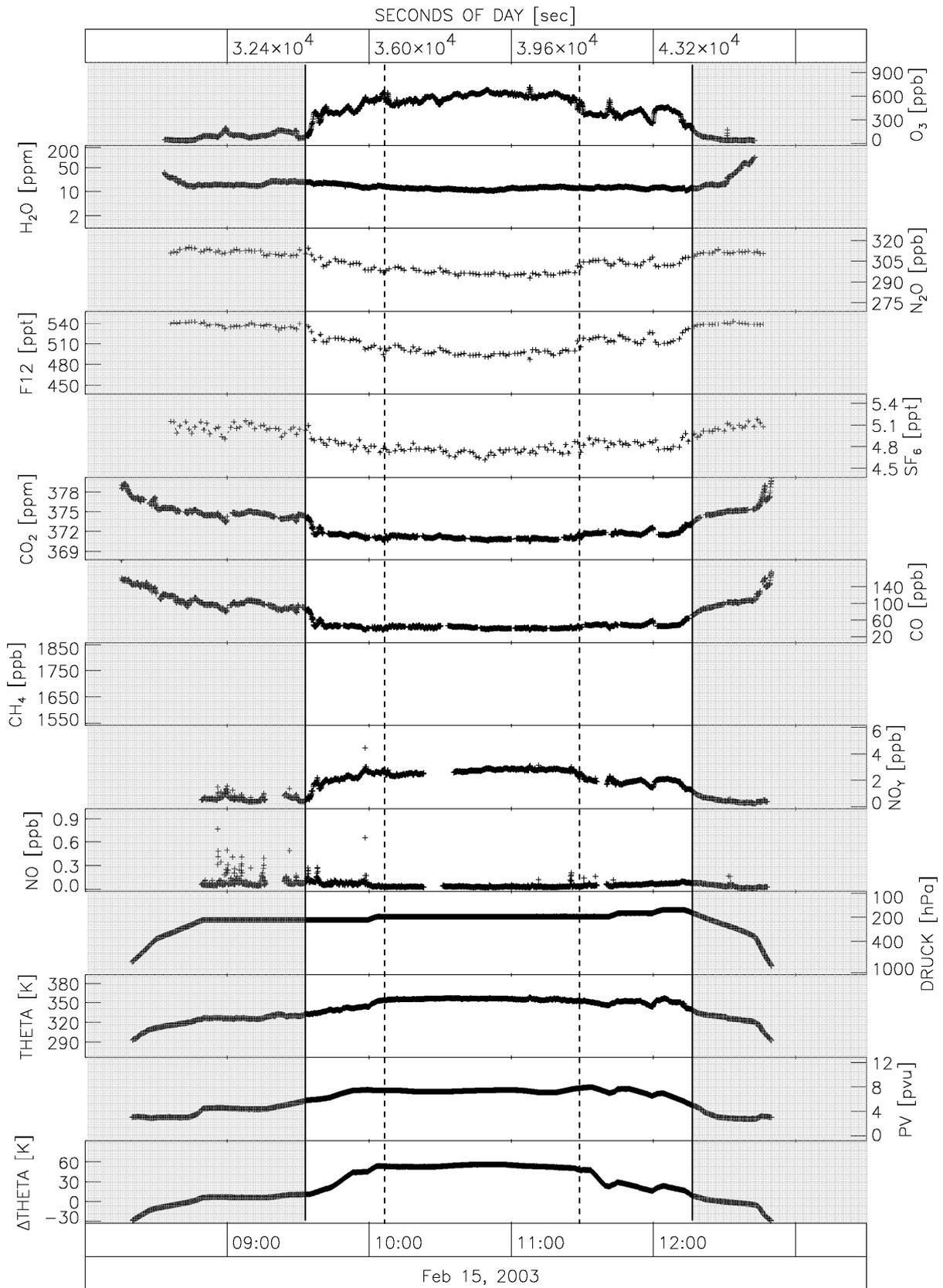


Abbildung 3.14: Zeitreihen aller gemessenen Spurengase und der wichtigsten meteorologischen Parameter für den Flug S6\_1 am 15. Februar 2003. Grau unterlegt sind die troposphärischen Flugabschnitte.

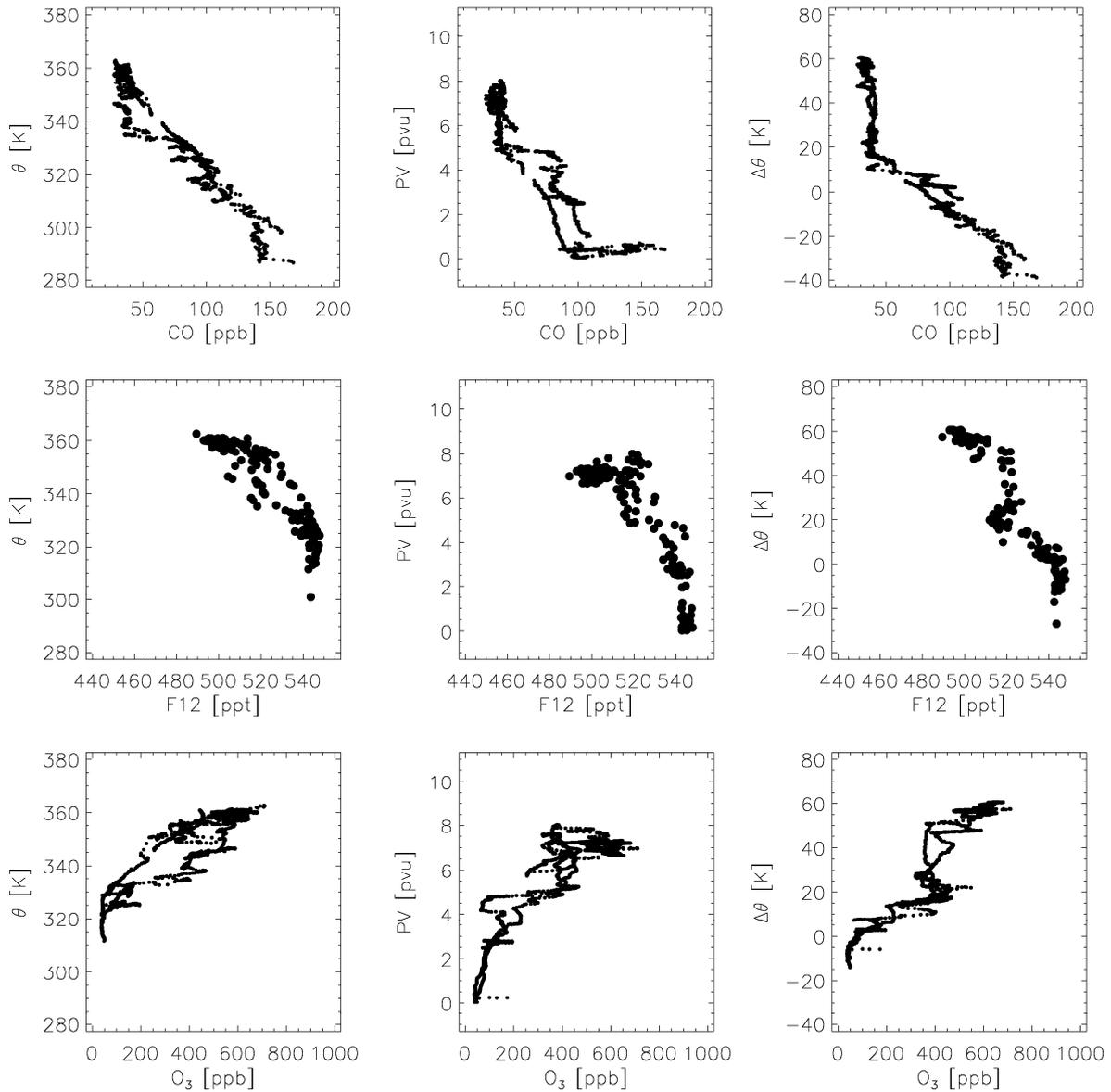


Abbildung 3.15: CO-, F12- und O<sub>3</sub>-Profile mit  $\theta$ , PV und  $\Delta\theta$  als Vertikalkoordinaten für den Flug S6\_1 am 15. Februar 2003.

Tabelle 3.5: Statistische Abhängigkeit der Spurengasmischungsverhältnisse von den Vertikalkoordinaten  $\theta$ , PV und  $\Delta\theta$  für den Flug S6\_1 am 15. Februar 2003.

X \ Y		Spearman's $\rho$ für X vs. Y		
		$\theta$	PV	$\Delta\theta$
N <sub>2</sub> O_GC		<b>-0.92</b>	-0.77	<b>-0.92</b>
F12		-0.93	-0.79	<b>-0.95</b>
SF <sub>6</sub>		<b>-0.91</b>	-0.77	<b>-0.91</b>
CO <sub>2</sub>		-0.93	-0.83	<b>-0.96</b>
O <sub>3</sub>		0.92	0.79	<b>0.96</b>
H <sub>2</sub> O		<b>-0.81</b>	-0.66	-0.75
N <sub>2</sub> O_TDL		-0.92	-0.82	<b>-0.94</b>
CO		-0.90	-0.83	<b>-0.93</b>
NO <sub>y</sub>		0.90	0.79	<b>0.94</b>

Die Bestimmtheitsmaße  $\rho_{XY}$  der Spearman Rangkorrelation [Bronstein *et al.*, 2000] der gemessenen Mischungsverhältnisse der Spurengase (X) gegen die meteorologischen Größen  $\theta$ , PV und  $\Delta\theta$  (Y) geben Aufschluss für welche Vertikalkoordinate die Profile der einzelnen Spurengase am besten korreliert sind. Die Spearman Rangkorrelation hat dabei den Vorteil, dass keine Annahme über die Form des Profils bzw. die funktionale Abhängigkeit der beiden Variablen X und Y gemacht werden muss. Für den untersuchten Flug S6\_1 lässt sich feststellen, dass mit Ausnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  alle Spurengase am besten gegen  $\Delta\theta$  korreliert sind (siehe Tabelle 3.5). Dieser Sachverhalt macht deutlich, dass  $\Delta\theta$  für die Analyse von Spurengasprofilen zur Beschreibung der vertikalen Struktur der UT/LMS eine bedeutende Rolle spielt. Unter anderem aus den bei SPURT beobachteten CO- $\Delta\theta$ -Profilen (siehe z.B. Flug S6\_1 in Abbildung 3.15) postuliert Hoor *et al.* [2004] eine Übergangsschicht im Bereich  $0 \text{ K} < \Delta\theta < 20\text{-}30 \text{ K}$  zwischen Troposphäre und unterster Stratosphäre („tropopause following mixing layer“), die der als 2PV-Kontur definierten lokalen Tropopause folgt. In der Abbildung 3.15 sieht man, dass der Wechsel von troposphärischer Charakteristik der Luftmassen zu stratosphärischer auch in den zum Teil um Größenordnungen langlebigeren Tracern F12 und  $\text{O}_3$  im Bereich der Übergangsschicht auszumachen ist. Dies zeigt, dass die Ausbildung der Übergangsschicht ein dynamisches Phänomen ist und nicht durch die kürzere Lebenszeit bzw. die Chemie von CO bestimmt wird.

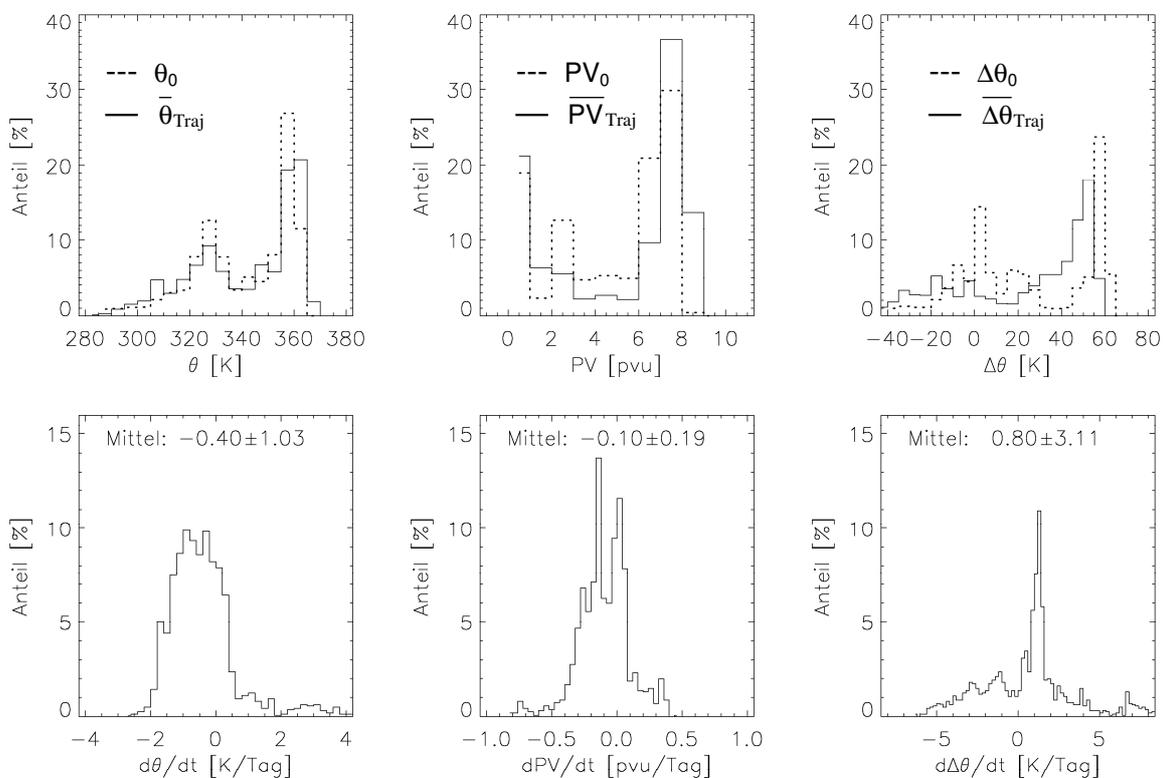


Abbildung 3.16: Statistische Verteilungen der Startwerte  $\theta_0$ ,  $\text{PV}_0$ ,  $\Delta\theta_0$  der einzelnen Rückwärtstrajektorien entlang des Flugpfades (obere Zeile), der zugehörigen 10-Tages-Mittelwerte  $\bar{\theta}_{\text{Traj}}$ ,  $\overline{\text{PV}}_{\text{Traj}}$ ,  $\overline{\Delta\theta}_{\text{Traj}}$  (obere Zeile) und der daraus resultierenden zeitlichen Änderungen  $d\theta/dt$ ,  $d\text{PV}/dt$ ,  $d\Delta\theta/dt$  (untere Zeile) für den Flug S6\_1 am 15. Februar 2003.

Zur Untersuchung der dynamischen Prozesse und insbesondere der Ausbildung der Übergangsschicht in der UT/LMS auf der Zeitskala von einigen Tagen dient die Analyse der meteorologischen Größen  $\theta$ , PV und  $\Delta\theta$  mit Hilfe der entlang des Flugpfades gestarteten Rückwärtstrajektorien (siehe Kapitel 3.2).

In der Abbildung 3.16 sind in der oberen Zeile die statistischen Verteilungen der Startwerte  $\theta_0$ ,  $PV_0$ ,  $\Delta\theta_0$  der einzelnen Rückwärtstrajektorien entlang des Flugpfades (gestrichelte Linien) und die Mittelwerte  $\bar{\theta}_{\text{Traj}}$ ,  $\bar{PV}_{\text{Traj}}$ ,  $\bar{\Delta\theta}_{\text{Traj}}$  (durchgezogene Linien) der einzelnen Rückwärtstrajektorien über einen Zeitraum von 10 Tagen dargestellt. Die untere Zeile in der Abbildung 3.16 zeigt die aus den Differenzen der Start- und Mittelwerte resultierenden zeitlichen Änderungen  $d\theta/dt$ ,  $dPV/dt$  und  $d\Delta\theta/dt$ . Man sieht, dass im Mittel  $\theta$  um 0.4 K/Tag und PV um 0.1 pvu/Tag im zeitlichen Verlauf abgenommen haben, während  $\Delta\theta$  im Mittel um 0.8 K/Tag zugenommen hat. Die Verteilung von  $d\Delta\theta/dt$  weist aber gegenüber den Verteilungen von  $d\theta/dt$  und  $dPV/dt$  eine deutlich größere Variabilität auf. Das diabatische Absinken bzw. die zeitliche Abnahme von  $\theta$  ist besonders ausgeprägt für die Luftpakete in der Stratosphäre, die zum Zeitpunkt des Fluges im Bereich  $\theta_0 > 350$  K liegen. Eine unmittelbare Folge des diabatischen Absinkens ( $d\theta/dt < 0$ ) in diesem Bereich ist auf Grund des funktionalen Zusammenhangs  $dPV/dt \sim (d\theta/dt)/(dp/dt)$  die gleichzeitige Abnahme der PV ( $dPV/dt < 0$ ) für  $PV_0 > 6$  pvu, da im Mittel für die vermessenen Luftpakete mit  $\theta_0 > 350$  K der Gradient der zeitlichen Entwicklung des Druckes positiv ist ( $dp/dt > 0$ ).

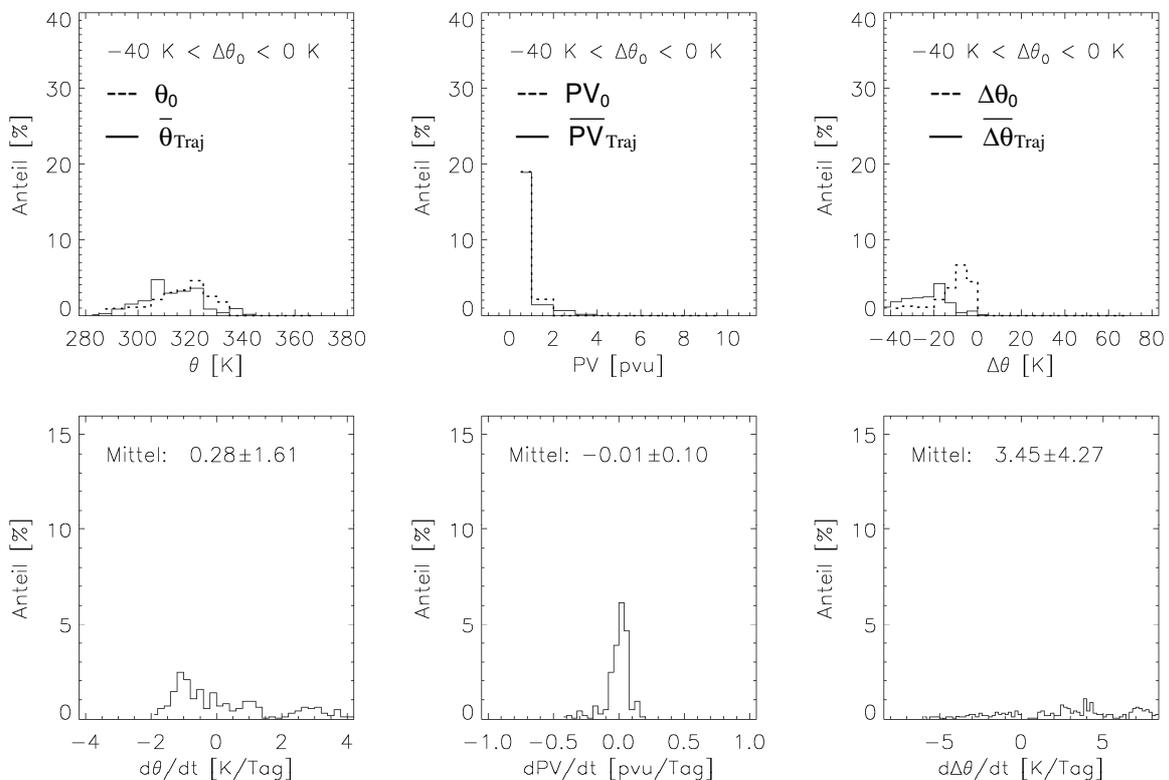


Abbildung 3.17: Wie Abbildung 3.16 für alle Rückwärtstrajektorien mit  $\Delta\theta_0 \in [-40, 0]$  K.

Für eine detailliertere Analyse der zeitlichen Entwicklung der bei dem Flug S6\_1 vermessenen Luftpakete ist es sinnvoll, die in Abbildung 3.16 gezeigten statistischen Verteilungen abschnittsweise zu betrachten. Dafür wird eine Zerlegung in drei  $\Delta\theta_0$ -Intervalle gewählt, bei der die vermessenen Luftpakete gemäß ihrem Abstand relativ zur lokalen Tropopause zum Zeitpunkt der Messung eingeteilt werden.

Die Abbildung 3.17 zeigt die statistische Verteilung der meteorologischen Parameter aus der Abbildung 3.16 eingeschränkt auf die Rückwärtstrajektorien, deren Startwert  $\Delta\theta_0$  entlang des Flugpfades in dem Intervall  $[-40,0]$  K liegen. Diese in der Troposphäre vermessenen Luftpakete ( $\Delta\theta_0 < 0$  K) sind unter dem Einfluss des ausgedehnten Hochdrucksystems im Fluggebiet (siehe SPURT\_6 in Kapitel 3.4.1) im Mittel im Verlauf der letzten Tagen angehoben worden ( $dp/dt < 0$ ). Dabei sind die Luftpakete aus tieferen Schichten der Troposphäre bei gleichzeitiger Zunahme von  $\theta$  und annähernd konstanter PV an die Tropopause aufgestiegen. Bei den zum Zeitpunkt des Fluges in der Troposphäre befindlichen Luftpaketen gibt es keinen Anteil, der im Verlauf der letzten Tage aus der Stratosphäre ( $\overline{\Delta\theta_{\text{Traj}}} > 0$  K) abgesunken ist.

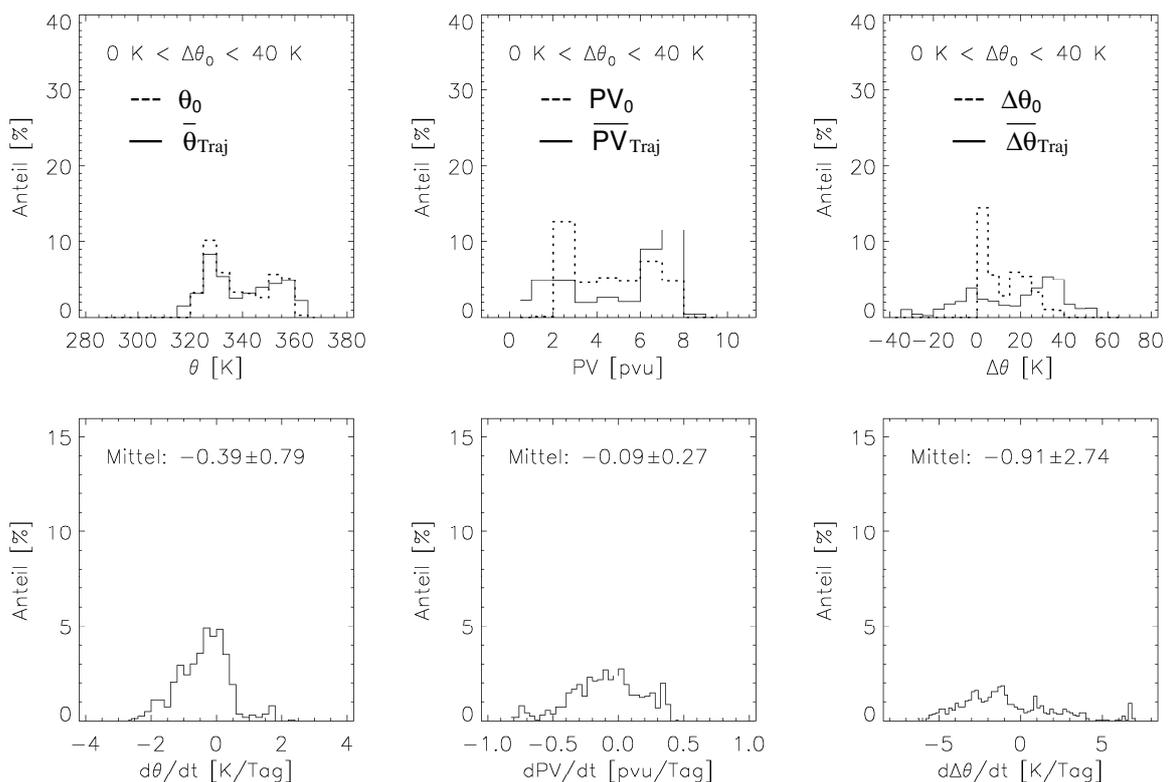


Abbildung 3.18: Wie Abbildung 3.16 für alle Rückwärtstrajektorien mit  $\Delta\theta_0 \in [0,40]$  K.

Die Luftpakete, die sich während des Fluges S6\_1 in der Stratosphäre im Bereich  $\Delta\theta_0 \in [0,40]$  K (siehe Abbildung 3.18) befunden haben, weisen im Mittel eine zeitliche Abnahme von  $\theta$ , PV und  $\Delta\theta$  auf. Vergleicht man aber die statistische Verteilung von  $\Delta\theta_0$  mit der von  $\overline{\Delta\theta_{\text{Traj}}}$  in diesem Bereich stellt man fest, dass die Luftpakete sich vorwiegend aus troposphärischer Luft ( $\overline{\Delta\theta_{\text{Traj}}} < 0$  K) und stratosphärischer Luft aus

Schichten mit größerem Abstand  $\Delta\theta$  relativ zur lokalen Tropopause ( $\overline{\Delta\theta}_{\text{Traj}} > 30 \text{ K}$ ) zusammensetzen. Derselbe Sachverhalt ist für die statistischen Verteilungen von  $PV_0$  und  $\overline{PV}_{\text{Traj}}$  zu beobachten. Auch hier sieht man, dass die vermessenen Luftpakete zu einem großen Teil aus der Troposphäre ( $PV_{\text{Traj}} < 2 \text{ pvu}$ ) und höheren stratosphärischen Schichten ( $\overline{PV}_{\text{Traj}} > 6 \text{ pvu}$ ) stammen. Das bedeutet, dass bei diesem Flug die unterste Schicht der extratropischen Stratosphäre auf der Zeitskala von nur wenigen Tagen im Wesentlichen durch Einmischung aus der Troposphäre und aus der darüber liegenden Stratosphäre bestimmt wird.

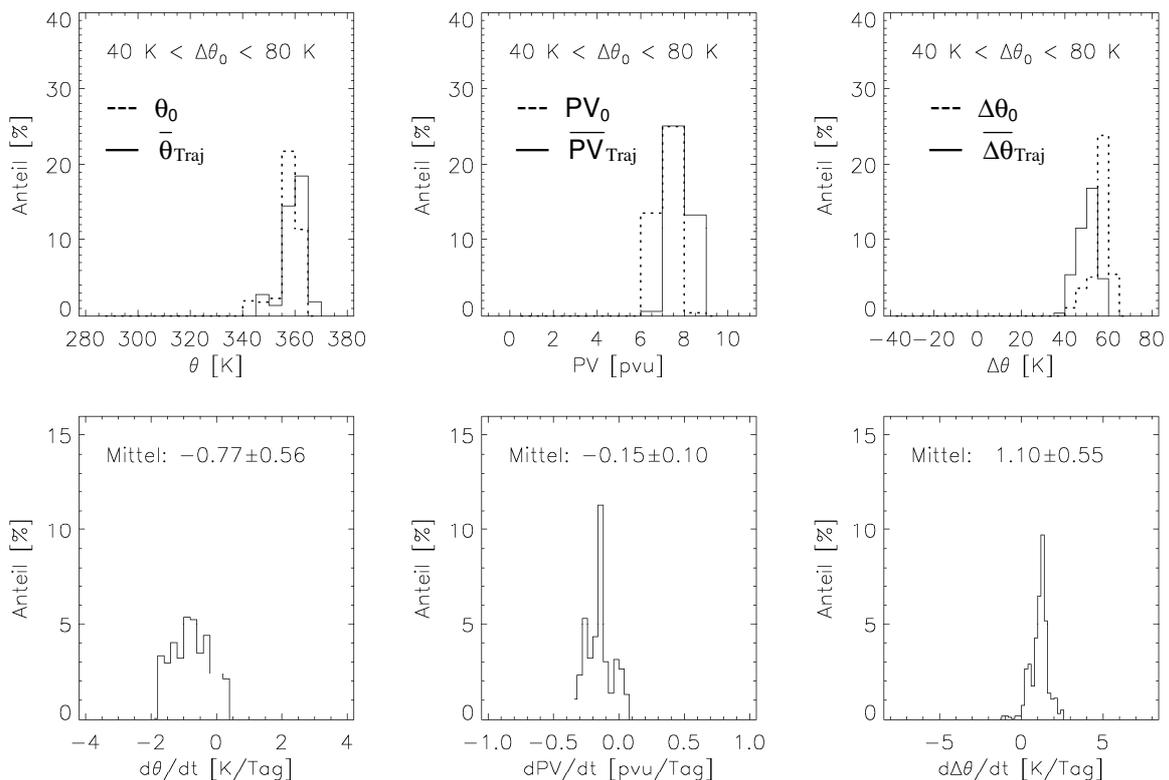


Abbildung 3.19: Wie Abbildung 3.16 für alle Rückwärtstrajektorien mit  $\Delta\theta_0 \in [40, 80] \text{ K}$ .

Für den Bereich des Fluges oberhalb von 40 K über der lokalen Tropopause (siehe Abbildung 3.19) ist keine Einmischung von troposphärischer Luft auf der Zeitskala der Rückwärtstrajektorien nachweisbar. Die Luftpakete in diesem Bereich sind diabatisch abgesunken bei gleichzeitiger Abnahme der PV. Im Gegensatz zu den darunter liegenden Bereichen weisen alle Luftpakete einen positiven Gradienten für  $d\Delta\theta/dt$  auf. Eine Zunahme von  $\Delta\theta$  bei gleichzeitiger Abnahme von  $\theta$  mit der Zeit ist nur dadurch erklärbar, dass diese von höheren Isentropen kommenden Luftpakete aus Gebieten mit geringerem  $\Delta\theta$  bzw. mit einer höher liegenden Tropopause stammen.

Für den Flug S6\_1 zeigen die zeitlichen Entwicklungen der vermessenen Luftpakete über den von den Rückwärtstrajektorien beschriebenen Zeitraum von 10 Tagen folgendes Bild. Die zum Zeitpunkt der Messung in der Troposphäre befindlichen Luft-

pakete sind im Verlauf der vorangegangenen Tage angehoben worden und zeigen keine Einmischung von stratosphärischer Luft. Die Luftpakete im untersten Bereich der Stratosphäre ( $\Delta\theta_0 \in [0,40]$  K) sind stark beeinflusst von Einmischung aus der Troposphäre und aus Schichten der Stratosphäre, die durch höhere PV und größeres  $\Delta\theta$  gekennzeichnet sind. Oberhalb von 40 K über der lokalen Tropopause sind Luftmassen vermessen worden, die bei gleichzeitiger Abnahme der PV diabatisch abgesunken sind, keinen Einfluss von troposphärischer Luft zeigen und aus Gebieten mit höher liegender Tropopause advehiert wurden.

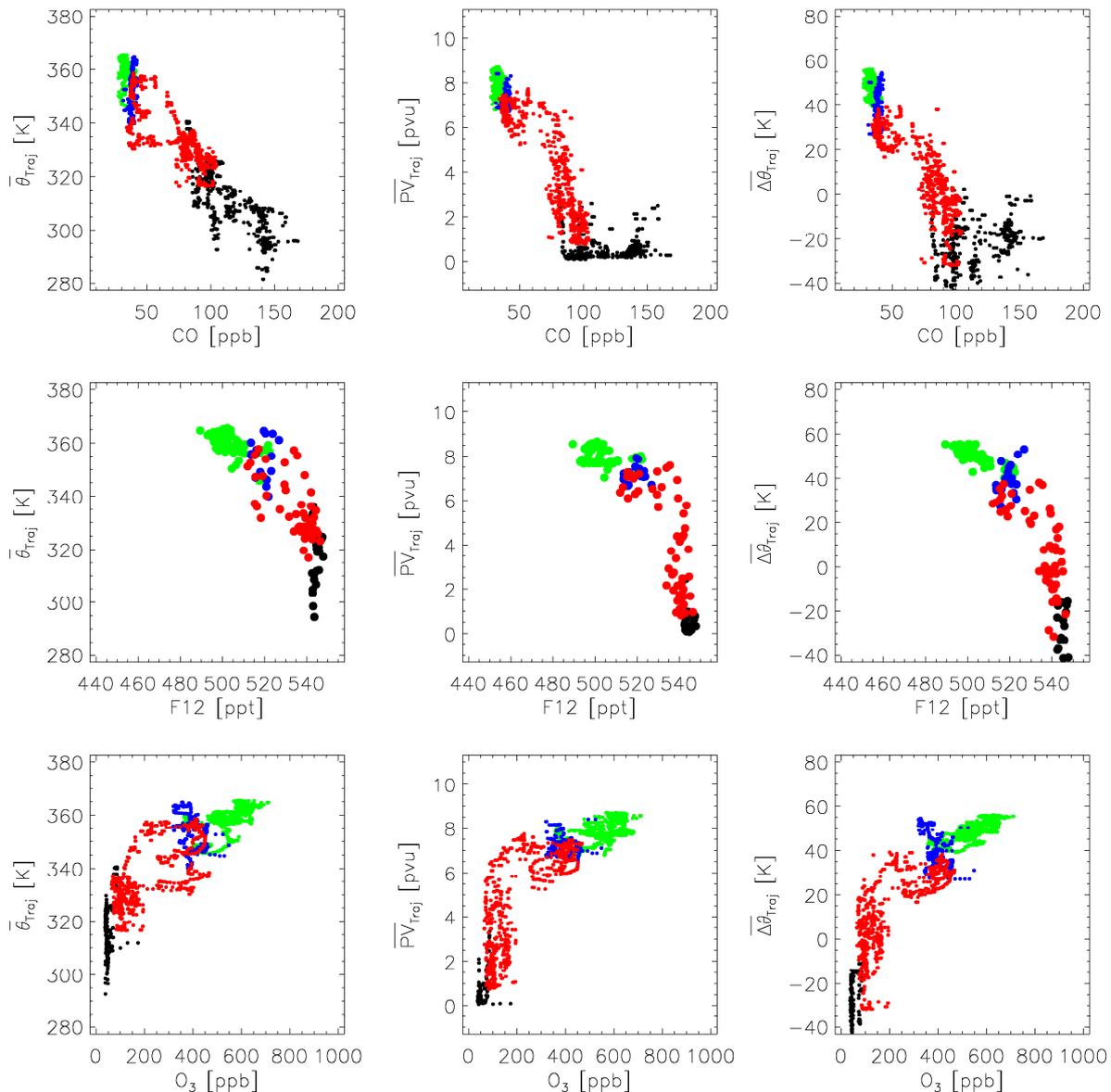


Abbildung 3.20: CO-, F12- und O<sub>3</sub>-Profile mit  $\bar{\theta}_{Traj}$ ,  $\overline{PV}_{Traj}$ ,  $\overline{\Delta\theta}_{Traj}$  als Vertikalkoordinaten für den Flug S6\_1. Die schwarzen Punkte zeigen die Werte aus den troposphärischen Flugabschnitten an, während die roten, blauen und grünen Punkte den stratosphärischen Abschnitten mit  $\Delta\theta_0 \in [0,20]$  K,  $\Delta\theta_0 \in [20,40]$  K und  $\Delta\theta_0 \in [40,80]$  K zugeordnet sind.

Weiterhin soll überprüft werden, ob die aus den Rückwärtstrajektorien für den Flug S6\_1 abgeleiteten zeitlichen Entwicklungen der meteorologischen Parameter durch

die Tracermessungen bestätigt werden können. Dafür werden die Verteilungen der Tracermessungen von CO, F12 und O<sub>3</sub> mit den Mittelwerten der Rückwärtstrajektorien  $\overline{\theta}_{\text{Traj}}$ ,  $\overline{\text{PV}}_{\text{Traj}}$  und  $\overline{\Delta\theta}_{\text{Traj}}$  als Vertikalkoordinate untersucht. In der Abbildung 3.20 sind diese Verteilungen dargestellt, wobei verschiedene Wertebereiche von  $\Delta\theta_0$  bzw. des Abstandes relativ zur lokalen Tropopause zum Zeitpunkt der Tracermessungen durch unterschiedliche Farben markiert sind. Die Luftpakete, die zum Zeitpunkt der Messung im Bereich der Übergangsschicht von der Troposphäre in die Stratosphäre lagen ( $\Delta\theta_0 \in [0,20]$  K, rote Punkte in Abbildung 3.20), werden durch die Rückwärtstrajektorien zu einem großen Teil Bereichen unter- und oberhalb dieser Schicht zugeordnet. Diese Zuordnung zeigt sich auch in den Mischungsverhältnissen der dargestellten Tracer. Der Anteil der Luft, der von oberhalb der Übergangsschicht eingemischt wurde, zeigt in allen drei Tracern einen deutlich stratosphärischen Einfluss. Demgegenüber weist die Luft, die im Mittel der letzten 10 Tage in der Übergangsschicht verblieben war oder aus der Troposphäre eingemischt wurde, eine eindeutig troposphärische Charakteristik für alle drei Tracer auf. Für die Tracer- $\overline{\text{PV}}_{\text{Traj}}$ -Profile zeigt sich ein sehr ähnliches Bild, die Luftmassen aus der Übergangsschicht sind im Bereich  $\overline{\text{PV}}_{\text{Traj}} < 6$  pvu dominiert durch troposphärischen Einfluss und erst oberhalb von diesem 6 pvu nimmt der stratosphärische Einfluss zu. Alle Luftpakete im Bereich von  $\Delta\theta_0 > 20$  K kommen aus höheren  $\Delta\theta$ -Schichten und zeigen auch in den Tracern die zu erwartende stratosphärische Charakteristik.

Aus der Analyse der Tracerprofile und der Rückwärtstrajektorien des Fluges S6\_1 kann für die von *Hoor et al.* [2004] beschriebene Übergangsschicht die Schlussfolgerung gezogen werden, dass der Transport von Luftpaketen aus den beiden Reservoiren Troposphäre und Stratosphäre in die Übergangsschicht auf einer Zeitskala von nur wenigen Tagen stattfindet. In diesem Zeitraum bilden sich in der Übergangsschicht die beobachteten Tracerprofile (siehe Abbildung 3.15) aus. Der Transport aus der Übergangsschicht in die Stratosphäre, d.h. in einen Bereich mit  $\Delta\theta > 20$  K, ist auf der Zeitskala der verwendeten Rückwärtstrajektorien (Mittel der letzten 10 Tage) für die bei diesem Flug vermessenen Luftpakete nicht nachweisbar. Da aber auch oberhalb der Übergangsschicht eindeutig der Einfluss von troposphärischer Luft festzustellen ist, wie z.B. die gegenüber dem stratosphärischen Hintergrundwert von ca. 8-15 ppb [*Flocke et al.*, 1999] deutlich erhöhten Mischungsverhältnisse von CO zeigen, muss die Einmischung von Luft aus der Übergangsschicht und von Luft aus der Troposphäre in die Stratosphäre oberhalb der Übergangsschicht auf einer längeren Zeitskala stattfinden. Die unterste Schicht der extratropischen Stratosphäre scheint bei dem Flug S6\_1 zeitlich sehr eng an die troposphärischen Prozesse gekoppelt zu sein, d.h. die Ausbildung der Mischungslinien in den Tracerprofilen im Bereich der Übergangsschicht findet im Mittel auf der Zeitskala der mesoskaligen troposphärischen Prozesse statt. Auf eine weitere Analyse des Fluges S6\_1 durch Tracer-Tracer-Korrelationen wird an dieser Stelle verzichtet, da auf einige dieser Korrelationen in dem nachfolgenden Kapitel noch eingegangen wird.

### 3.5 Zusammenfassung

Mit dem Konzept des SPURT-Projektes ist es gelungen, einen umfangreichen Datensatz für die Verteilungen von Spurengasen in der UT/LMS Region über Europa zu erhalten, mit dem es möglich ist, Untersuchungen der saisonalen Variabilitäten der Spurengasverteilungen durchzuführen. Der vom IAU eingesetzte in-situ GC GhOST II lieferte nach anfänglichen Schwierigkeiten sehr gute Messungen der langlebigen Tracer  $N_2O$ ,  $F_{12}$  und  $SF_6$  die in der Präzision mit Messungen im Labor vergleichbar sind. Die Messungen von  $H_2$  und  $CO$  mit dem GhOST II sind auf Grund von technischen Problemen nur für wenige Flüge der SPURT-Kampagnen wissenschaftlich verwertbar. Auf Grund dieser Probleme und der Verfügbarkeit von zeitlich hoch aufgelösten  $CO$ -Messungen mit guter Präzision für alle SPURT-Flüge durch das TDL des MPI Mainz wurde auf eine wissenschaftliche Auswertung der wenigen verfügbaren Messungen des GhOST II im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Es hat sich bei dem SPURT-Kampagnen gezeigt, dass eine umfangreiche meteorologische Unterstützung zur Flugplanung unverzichtbar ist. Die zentrale Verwaltung der Messergebnisse und die Zusammenfassung von Flugdaten, Tracermessungen, meteorologischen Parametern und deren aus Rückwärtstrajektorien ermittelten zeitlichen Entwicklungen ist eine sehr gute Datenbasis zur Analyse von Transportprozessen in der UT/LMS. Für den Flug S6\_1 am 15. Februar 2003 ist mit Hilfe dieser Datenbasis eine Analyse der Transportprozesse in der Übergangsschicht von der Troposphäre in die Stratosphäre durchgeführt worden, die zeigt, dass sich die in diesem Bereich in den Tracerprofilen beobachteten Mischungslinien zwischen den beiden Reservoiren in einem Zeitraum von nur wenigen Tagen ausbilden.



## Kapitel 4

# Tracerverteilungen und Korrelationen in der UT/LMS

Um Transportprozesse und Chemie in der UT/LMS besser zu verstehen, können die zeitlichen Veränderungen der Verteilungen von Spurengasen in Abhängigkeit der dynamischen Prozesse (Brewer-Dobson-Zirkulation, Konvektion, Streamer, Tropopausenfalten, etc.) untersucht werden. Die vorwiegend langlebigen Tracer, die während SPURT gemessen wurden, eignen sich besonders zur Untersuchung von großskaligen Transportprozessen, die zu Veränderungen der vertikalen Verteilung der Spurengase führen.

In den nachfolgenden Kapiteln werden verschiedene Tracerverteilungen und Tracer-Tracer-Korrelationen dargestellt und diskutiert, die während SPURT gemessen wurden. In dem daran anschließenden Kapitel 4.4 werden die bei SPURT beobachteten Verteilungen und Korrelationen mit denen anderer Messkampagnen verglichen.

### 4.1 Troposphärische Mischungsverhältnisse

Die mit dem in-situ GC GhOST II gemessenen Spurengase  $N_2O$ , F12 und  $SF_6$  sind mit einer atmosphärischen Lebenszeit von 120, 100 und 3200 Jahren [IPCC, 2001] sehr langlebige Tracer. Alle drei Tracer haben keine Senken in der Troposphäre und werden erst in der Stratosphäre ( $N_2O$  und F12) bzw. in der Mesosphäre ( $SF_6$ ) abgebaut. Ihre Verteilungen in der freien Troposphäre weisen einen negativen Nord-Süd-Gradienten auf und die Variabilität in der freien Troposphäre ist mit weniger als 1% des Mittelwertes für  $N_2O$  bzw. F12 und mit weniger als 2% des Mittelwertes für  $SF_6$  gering (siehe Tabelle 4.1). Im Gegensatz zu den troposphärischen Mischungsverhältnissen von  $N_2O$  und  $SF_6$ , die seit Ende der 90er Jahre eine jährliche Wachstumsrate von circa 0.8 ppb/Jahr bzw. 0.2 ppt/Jahr aufwiesen, stieg die Mischungsverhältnisse des FCKWs F12 in diesem Zeitraum nicht weiter an.

In der Tabelle 4.1 sind die troposphärischen Mittelwerte der Mischungsverhältnisse von  $N_2O$ , F12 und  $SF_6$  und deren Variabilität ausgedrückt durch die Standardabweichung  $\sigma$  dargestellt, die bei den SPURT-Kampagnen im Zeitraum November 2001

bis Juli 2003 gemessen wurden. Das verwendete Kriterium zur Identifikation von troposphärischer Luft ist  $\chi_{O_3} < 80$  ppb. Das Ozonkriterium ist selektiver als die meteorologischen Parameter PV und  $\Delta\theta$  auf Grund der limitierten Auflösung von Feinstrukturen der Tropopause im Modell.

Der Vergleich mit den nordhemisphärischen Mittelwerten von NOAA/CMDL ergibt für  $N_2O$  eine mittlere Abweichung von  $(0.2 \pm 0.5)$  ppb und für  $SF_6$  eine mittlere Abweichung von  $(0.01 \pm 0.03)$  ppt, was im Rahmen der Messfehler und der troposphärischen Variabilitäten sehr gute Übereinstimmungen sind. Insbesondere die hervorragende Übereinstimmung der  $SF_6$ -Messungen mit dem GhOST II bei SPURT und der Messungen von NOAA/CMDL ist sehr wichtig, da für die Berechnung des mittleren Alters von stratosphärischer Luft (siehe Kapitel 5.1) die tropisch troposphärischen  $SF_6$ -Zeitreihen von NOAA/CMDL als Referenz verwendet werden. Eine Differenz in den  $SF_6$ -Messungen von SPURT gegenüber den  $SF_6$ -Messungen von NOAA/CMDL würde zu einem systematischen Fehler bei der Altersbestimmung führen.

Tabelle 4.1: Vergleich der während der SPURT-Messflüge gemessenen troposphärischen Mittelwerte und der Standardabweichung der Mischungsverhältnisse von  $N_2O$ , F12 und  $SF_6$  mit den von NOAA/CMDL angegebenen nordhemisphärischen Mittelwerten für die Kampagnenzeiträume.

		$N_2O$ [ppb]				F12 [ppt]				$SF_6$ [ppt]			
		SPURT		CMDL		SPURT		CMDL		SPURT		CMDL	
		Mittel	$\sigma$	Mittel	$\sigma$	Mittel	$\sigma$	Mittel	$\sigma$	Mittel	$\sigma$	Mittel	$\sigma$
S1	Nov 2001	***	***	317.5	1.3	***	***	537.0	1.3	***	***	5.00	0.11
S2	Jan 2002	318.1	2.1	317.8	1.0	***	***	538.4	1.3	4.94	0.09	4.95	0.11
S3	Mai 2002	316.9	2.7	318.0	1.2	545.9	1.9	535.6	1.6	4.98	0.07	5.00	0.09
S4	Aug 2002	317.7	2.2	317.5	1.1	544.4	2.3	536.4	0.6	5.08	0.08	5.08	0.05
S5	Okt 2002	318.5	1.2	318.0	0.8	546.1	2.5	536.8	0.7	5.17	0.08	5.15	0.03
S6	Feb 2003	318.3	1.5	318.2	0.4	544.7	1.5	536.9	0.7	5.19	0.09	5.22	0.03
S7	Apr 2003	318.6	1.5	318.2	0.4	544.6	1.8	535.6	0.7	5.31	0.08	5.25	0.04
S8	Jul 2003	318.8	1.6	318.4	0.7	544.2	1.6	535.5	0.7	5.32	0.10	5.29	0.05

Im Gegensatz zu  $N_2O$  und  $SF_6$  zeigen die Mischungsverhältnisse der troposphärischen Mittelwerte von F12 bei SPURT eine systematische Abweichung von  $(8.8 \pm 0.7)$  ppt gegenüber den Werten von NOAA/CMDL. Der Grund für diese Diskrepanz ist ein Wechsel in der F12-Eichskala nach 1995 bei NOAA/CMDL. Der am IAU verwendete primäre Standard (CMDL-Standard), auf dem die Absolutwerte aller Spurengasmessungen beruhen, ist ein von NOAA/CMDL eingeeichter Standard und stammt aus dem Jahr 1992. Demzufolge basieren die F12-Messungen am IAU auf der alten Eichskala von NOAA/CMDL. Diese alte F12-Eichskala liegt nach eigenen Untersuchungen mit Hilfe von überlappenden Messreihen an einigen Stationen des Messnetzwerkes von NOAA/CMDL etwa 7 bis 10 ppt höher als die neue F12-Eichkala. Eine Neubestimmung der Werte des primären CMDL-Standards am IAU soll im

Rahmen des internationalen Projektes IHALACE (International **H**alocarbon in **A**ir **C**omparison **E**xperiment) durchgeführt werden. Das kurzfristige Ziel von IHALACE ist die Quantifizierung der Differenzen der Eichskalen verschiedener Laboratorien für die wichtigsten atmosphärischen Spurengase aus der Gruppe der halogenierten Kohlenwasserstoffe (FCKWs, Halone, etc.) und anderer relevanter Treibhausgase wie z.B. CH<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub> und N<sub>2</sub>O.

## 4.2 Tracerverteilungen in der UT/LMS

In diesem Kapitel werden Tracerverteilungen untersucht, die während SPURT gemessen wurden. Im Allgemeinen versteht man unter Tracerverteilungen die Darstellung der Mischungsverhältnisse eines Spurengases relativ zu verschiedenen physikalischen Zustandsgrößen, mit denen sich die atmosphärischen bzw. dynamischen Gegebenheiten beschreiben lassen. Diese Zustandsgrößen dienen als Koordinaten im System Atmosphäre. Die zeitlichen Änderungen der Verteilungen von Spurengasen relativ zu atmosphärischen (dynamischen) Bezugsgrößen bzw. Koordinaten können genutzt werden, um Transportprozesse in der Atmosphäre zu identifizieren und wenn möglich zu quantifizieren. Die Voraussetzung dafür ist aber, dass die chemische Lebenszeit des Tracers groß gegenüber der Transportzeit der zu untersuchenden Prozesse ist.

### 4.2.1 Tracerverteilungen für verschiedene Koordinaten

Es sind verschiedene Koordinaten bzw. Koordinatensysteme für die Untersuchung von atmosphärischen Tracerverteilungen möglich. Die gebräuchlichsten Vertikalkoordinaten neben der Höhe ( $Z$ ) und dem Druck ( $p$ ) sind die potentielle Temperatur ( $\theta$ : Theta) und die potentielle Vorticity ( $PV$ ). Zusätzlich zu diesen Größen ist im Datensatz von SPURT die Vertikalkoordinate Abstand zur lokalen Tropopause in der Einheit von potentieller Temperatur ( $\Delta\theta$ :  $\Delta\theta$ ) verfügbar.

Es ist aber zu beachten, dass die Höhe  $Z$  im SPURT-Datensatz eine so genannte Druckhöhe ist. Das bedeutet, dass  $Z$  aus dem gemessenen Druck  $p$  berechnet wird und somit keine unabhängig bestimmte Größe ist.

$$Z(p) = H \cdot \ln\left(\frac{p_0}{p}\right) \quad (4.1)$$

Dabei ist  $H$  die Skalenhöhe der Atmosphäre und  $p_0 = 1013$  hPa der Referenzluftdruck auf Meereshöhe. Die potentielle Temperatur  $\theta$  ist ebenfalls keine unabhängige Messgröße, sondern muss aus den direkt messbaren Größen Druck  $p$  und Temperatur  $T$  berechnet werden.

$$\theta(T,p) = T \cdot \left( \frac{p_0}{p} \right)^{\frac{\chi-1}{\chi}} \quad \text{mit} \quad \chi = \frac{c_p}{c_v} \quad (4.2)$$

Dabei sind  $c_p$  und  $c_v$  die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen und  $p_0 = 1013 \text{ hPa}$  ist der Referenzluftdruck auf Meereshöhe. Der Zahlenwert des Exponenten liegt für trockene Luft bei 0.286.

Die Verteilung eines Spurengases bzw. Tracers bezüglich der unterschiedlichen Vertikalkoordinaten ( $Z$ ,  $p$ ,  $\theta$ ,  $PV$  und  $\Delta\theta$ ) wird in dieser Arbeit unabhängig von dem horizontalen Ort der Messung ganz allgemein als Profil bezeichnet. Es wird an dieser Stelle auf diese Bezeichnungsweise hingewiesen, da normalerweise ein Tracerprofil als die vertikale Verteilung eines Spurengases an einer horizontal fest definierten Position verstanden wird. Mit Instrumenten auf einem Flugzeug, die keine Messmethoden der Fernerkundung benutzen, ist es aber auf Grund der großen horizontalen Geschwindigkeit nicht möglich, eine horizontal ortsfeste vertikale Verteilung eines Tracers zu messen. Tracerprofile aus Flugzeugmessungen, wie z.B. bei SPURT (siehe Abbildung 4.1), die sich aus einem oder sogar mehrere Flüge zusammensetzen, müssen deshalb als mittlere Profile über den gesamten horizontal abgedeckten Bereich aufgefasst werden.

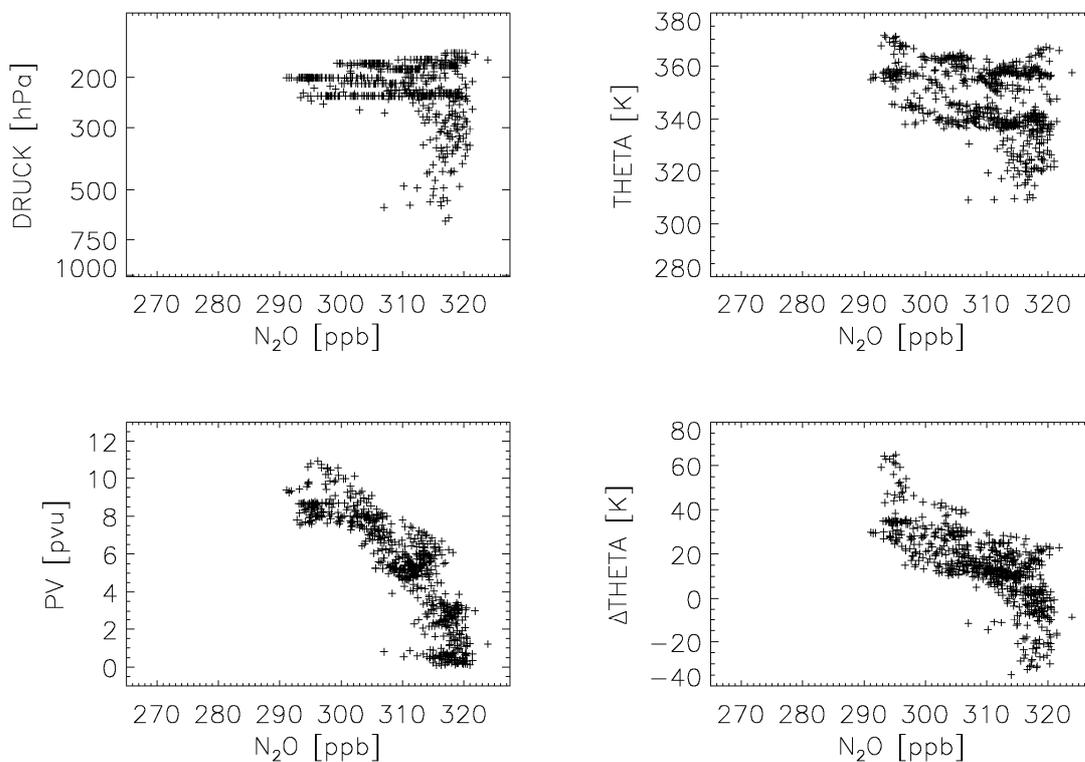


Abbildung 4.1:  $N_2O$ -Profile mit  $p$ ,  $\theta$ ,  $PV$  und  $\Delta\theta$  als Vertikalkoordinaten für die alle Messflüge der Kampagne S8 im Juli 2003.

Um festzustellen, welche Vertikalkoordinaten geeignet sind, die Profile von Tracern wie z.B.  $N_2O$ , F12 oder  $O_3$ , die wie bei SPURT über einen großen horizontalen Bereich in der UT/LMS gemessen werden, zu untersuchen, werden die verschiedenen im Datensatz von SPURT verfügbaren Vertikalkoordinaten  $p$ ,  $\theta$ , PV und  $\Delta\theta$  verglichen. Die Abbildung 4.1 zeigt die bei der Kampagne S8 beobachteten extratropischen  $N_2O$ -Profile in der UT/LMS mit  $p$ ,  $\theta$ , PV und  $\Delta\theta$  als Vertikalkoordinaten. Es ist eindeutig zu erkennen, dass  $N_2O$  bei Zunahme von PV und  $\Delta\theta$  abnimmt, während  $N_2O$  in der UT/LMS bei dieser Kampagne keinen funktionalen Zusammenhang mit den Vertikalkoordinaten  $p$  und  $\theta$  aufweist. Auf allen  $p$ - und  $\theta$ -Niveaus wurden troposphärische Mischungsverhältnisse für den Tracer  $N_2O$  gefunden. Der Grund dafür ist die große Variabilität der Tropopausenhöhe, die zur Folge hat, dass in der UT/LMS Region die Isobaren und Isentropen sowohl in der Troposphäre als auch in der Stratosphäre liegen können. Bei der Kampagne S8 variierte die Tropopausenhöhe entlang der Flugpfade zwischen 300 hPa und 150 hPa, was einer Variation der potentiellen Temperatur der Tropopause  $\theta_{TP}$  von 335 K bis 370 K entspricht. Für die Untersuchung von Tracerprofilen, die über einen großen horizontalen Bereich in der UT/LMS gemessen werden, sind die Vertikalkoordinaten PV und  $\Delta\theta$ , die auf Grund ihres relativen Bezugs zur Tropopause die vermessene Luft der Troposphäre oder Stratosphäre zuordnen, deutlich besser geeignet als die Vertikalkoordinaten  $p$  und  $\theta$ , die im Gegensatz zu den Größen PV und  $\Delta\theta$  keinen relativen Bezug zu der Tropopause haben. Sie sind für den Vergleich und die Analyse von Tracerprofilen, die zu verschiedenen Zeiten und Orten in der UT/LMS gemessen wurden, eine ungenügende Bezugsgröße.

Tabelle 4.2: Statistische Abhängigkeit der Spurengase  $N_2O$ ,  $O_3$  und CO von den Vertikalkoordinaten PV und  $\Delta\theta$  für alle SPURT-Kampagnen. Für  $N_2O$  wurden die Messungen des GhOST verwendet und die durch Datenausfälle fehlenden Flüge durch die  $N_2O$  Messungen des TDLs ergänzt. Die jeweils beste Korrelation ist hervorgehoben.

Kampagne	Monat	Jahr	Spearman's $\rho$ für					
			$N_2O$ vs.		$O_3$ vs.		CO vs.	
			PV	$\Delta\theta$	PV	$\Delta\theta$	PV	$\Delta\theta$
S1	Nov.	2001	<b>-0.84</b>	-0.80	<b>0.92</b>	0.85	<b>-0.90</b>	-0.85
S2	Jan.	2002	-0.71	<b>-0.80</b>	0.88	<b>0.95</b>	-0.90	<b>-0.94</b>
S3	Mai	2002	-0.84	<b>-0.87</b>	0.92	<b>0.95</b>	-0.92	<b>-0.94</b>
S4	Aug.	2002	<b>-0.72</b>	-0.69	<b>0.87</b>	0.80	-0.86	<b>-0.89</b>
S5	Okt.	2002	<b>-0.78</b>	-0.74	<b>0.82</b>	0.81	-0.84	<b>-0.91</b>
S6	Feb.	2003	-0.76	<b>-0.89</b>	0.75	<b>0.90</b>	-0.83	<b>-0.91</b>
S7	Apr.	2003	-0.89	<b>-0.92</b>	0.89	<b>0.93</b>	-0.92	<b>-0.96</b>
S8	Jul.	2003	<b>-0.89</b>	-0.76	<b>0.92</b>	0.82	-0.81	<b>-0.88</b>

Zur Untersuchung, welcher der beiden Parameter PV und  $\Delta\theta$  die vertikale Struktur von Tracern am besten beschreibt, kann man die Güte der Korrelation zwischen den Parametern (Y) und den gemessenen Mischungsverhältnissen von unterschiedlichen Spurengasen (X) mit dem Bestimmtheitsmaße  $\rho_{XY}$  der Spearman Rangkorrelation

quantifizieren (siehe Tabelle 4.2). Dabei stellt sich heraus, dass das Bestimmtheitsmaß  $\rho_{XY}$  nicht nur von der Wahl des meteorologischen Parameters sondern auch von dem betrachteten Tracer abhängt. Im Gegensatz zu dem Tracer CO, der mit Ausnahme der Kampagne S1 die kompakteren Korrelationen mit dem Parameter  $\Delta\theta$  aufweist (siehe Tabelle 4.2 und [Hoor *et al.*, 2004]), sind N<sub>2</sub>O und O<sub>3</sub> für die Messungen im Sommer und Herbst besser mit der PV korreliert. Das Verhalten, dass ein Tracer im Sommer und Herbst besser mit der PV und im Winter und Frühjahr besser mit  $\Delta\theta$  korreliert ist, zeigen alle bei SPURT gemessenen Spurengase, die eine geringe troposphärische Variabilität bzw. einen geringen meridionalen Gradienten relativ zu ihrem vertikalen Gradienten aufweisen. Das sind die Substanzen N<sub>2</sub>O, F12, SF<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>3</sub> und mit Einschränkungen auch NO<sub>y</sub>. Auf Grund starker Produktion von NO<sub>y</sub> durch Blitze gibt es lokal eng begrenzte Gebiete in der freien Troposphäre, für die die Voraussetzung, dass die troposphärische Variabilität klein gegenüber dem vertikalen Gradienten ist, nicht mehr gilt.

Die in Abbildung 4.1 gezeigten Tracerprofile für verschiedene Vertikalkoordinaten sind ohne Bezug zum horizontalen Ort der Messung. Für die meisten langlebigen Spurengase stellt sich auf Isentropen aus Gründen der globalen Zirkulation (siehe Kapitel 1) im Mittel in der Stratosphäre ein meridionaler Gradient zwischen den Tropen und den Polen ein [Michelsen *et al.*, 1998]. Deshalb ist es sinnvoll, die Tracerverteilungen in der UT/LMS auch in einem Koordinatensystem zu untersuchen, das die Breitenabhängigkeit der gemessenen Profile berücksichtigt. In dieser Arbeit werden Koordinatensysteme mit äquivalenter Breite  $\phi_e$  (siehe Kapitel 1.1.3) als horizontale und  $\theta$  oder auch  $\Delta\theta$  als vertikale Koordinaten verwendet, um die vertikale und meridionale Verteilung von Spurengasen zu untersuchen.

Die Abbildung 4.2 zeigt die Verteilungen von F12 und CO in den beiden Koordinatensystemen  $(\phi_e, \theta)$  und  $(\phi_e, \Delta\theta)$  für die Messungen der Kampagne S8 im Juli 2003. Man sieht in beiden Darstellungsweisen deutlich, dass für F12 im Gegensatz zu CO die PV-Isolinien in etwa den Isoplethen entsprechen. Die schlechte Korrelation der CO-PV-Profile (siehe Tabelle 4.2) ist Folge des meridionalen troposphärischen Gradienten von CO, der sich durch Mischung nach extratropischen und subtropischen TST in die von Hoor *et al.* [2004] beschriebene Übergangsschicht – bis etwa 20-30 K über der lokalen Tropopause oder ca. 4-8 pvu im Sommer – fortsetzt. In der Verteilung F12( $\phi_e, \Delta\theta$ ) sieht man, dass südlich von 40°N äquivalenter Breite troposphärische Luftmassen mit  $\chi_{F12} > 540$  ppt bis zu einer potentiellen Temperatur von 25 K über die lokale Tropopause in die unterste Stratosphäre eingetragen wurden. Im Gegensatz dazu ist, nördlich von 40°N äquivalenter Breite im Bereich von  $\Delta\theta = 20$  K bereits ein deutlicher Einfluss von stratosphärischer Luft mit  $540 \text{ ppt} > \chi_{F12} > 495$  ppt zu beobachten. Erst die Darstellung der CO- und F12-Messungen der Kampagne S8 im  $\phi_e$ - $\theta$ - und  $\phi_e$ - $\Delta\theta$ -Koordinatensystem mit den PV-Isolinien gibt einen Hinweis darauf, warum die bei SPURT gemessenen troposphärisch fast invariablen Tracer (N<sub>2</sub>O, F12, SF<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>3</sub> und NO<sub>y</sub>) ein anderes Verhalten als die troposphärisch variablen Tracer mit meridionalen Gradienten (CO und CO<sub>2</sub>) bezüglich ihrer Korrelation mit den meteorologischen Parametern PV und  $\Delta\theta$  zeigen.

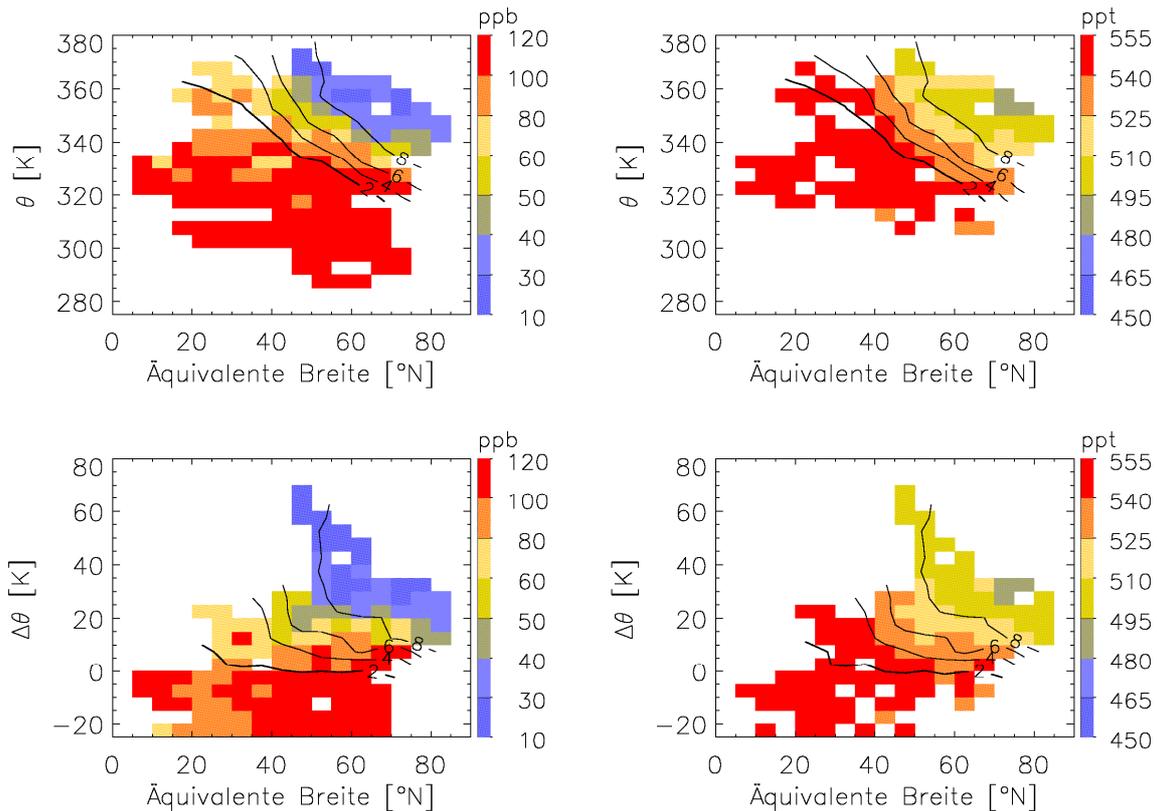


Abbildung 4.2: Verteilungen von CO (1. Spalte) und F12 (2. Spalte) im Koordinatensystem  $(\phi_e, \theta)$  (1. Zeile) und  $(\phi_e, \Delta\theta)$  (2. Zeile) für die Kampagne S8 im Juli 2003. Die durchgezogenen schwarzen Linien markieren die PV-Isolinien im jeweiligen Koordinatensystem.

## 4.2.2 Saisonale Entwicklung der Tracerverteilungen

Ein wesentliches Ziel des SPURT-Projektes ist es, die Saisonalität des Transports in der UT/LMS Region zu untersuchen. Zu diesem Zweck werden in diesem Kapitel die saisonalen Variationen der  $N_2O$ -PV-Profile, der  $N_2O$ - $\Delta\theta$ -Profile und der Verteilungen  $N_2O(\phi_e, \theta)$  diskutiert.

Ein Hilfsmittel zur Untersuchung der saisonalen Variation der Relation zweier Größen X und Y ist der Vergleich der Steigung der einzelnen Regressionsgeraden. Die Relationen, die mit Hilfe der Steigung der Regressionsgeraden auf jahreszeitlichen Änderungen hin untersucht werden sollen, sind Tracer/Tracer-Korrelationen und Tracerprofile. Bei den Tracerprofilen entsprechen die beiden Größen X und Y dem Mischungsverhältnis des Tracers (X) und der Vertikalkoordinate (Y) – in der Regel PV oder  $\Delta\theta$ . Für die Tracer/Tracer-Korrelationen sind X und Y gegeben durch die jeweiligen Mischungsverhältnisse beider Tracer. Im Weiteren wird in diese Arbeit die Steigung m bzw. der Gradient einer Regressionsgerade als Steigung  $dY/dX$  der Regressionsgerade oder kurz als Steigung  $dY/dX$  bezeichnet. Außerdem gilt in dieser Arbeit die Konvention, dass die Größenrelation von Steigungen durch ihre Absolutwerte

festgelegt wird. Das bedeutet, dass eine Steigung als größer relativ zu einer anderen Steigung bezeichnet wird, wenn sie dem Betrag nach größer ist.

Die  $N_2O$ -PV-Profile in der UT/LMS, die für die verschiedenen Jahreszeiten während SPURT beobachtet wurden, und die daraus resultierenden Steigungen  $dPV/dN_2O$  der Regressionsgeraden sind in der Abbildung 4.3 dargestellt. Betrachtet man vom Herbst ausgehend den saisonalen Verlauf der  $N_2O$ -PV-Profile und der Steigungen  $dPV/dN_2O$  ergibt sich folgendes Bild. Im Herbst ist die Steigung  $dPV/dN_2O$  (betragsmäßig) am größten, d.h. die UT/LMS weist in dieser Jahreszeit die geringste Abnahme von  $N_2O$  bei zunehmender PV auf. Im Winter nimmt die Steigung  $dPV/dN_2O$  ab und das  $N_2O$ -PV-Profil in der LMS knickt im Bereich von  $PV = 6$  pvu stark ab. Der ausgeprägte Knick des  $N_2O$ -PV-Profiles ist der Grund dafür, dass das Bestimmtheitsmaße  $\rho_{XY}$  der Spearman Rangkorrelation für die  $N_2O$ /PV-Korrelation im Winter (siehe Tabelle 4.2) am schlechtesten ist. Während des Frühjahres setzt sich die Abnahme der Steigung  $dPV/dN_2O$  fort. Gegenüber dem Winter ist der Knick in dem  $N_2O$ -PV-Profil schwächer ausgeprägt, was darauf zurückzuführen ist, dass auch unterhalb von 6 pvu eine stärkere Abnahme von  $N_2O$  mit zunehmender PV zu beobachten ist. Im Frühjahr wurden die niedrigsten  $N_2O$ -Mischungsverhältnisse in der LMS während SPURT gemessen. Im Sommer nimmt die Steigung  $dPV/dN_2O$  wieder zu. Diese Zunahme der Steigung setzt sich dann bis in den Herbst fort.

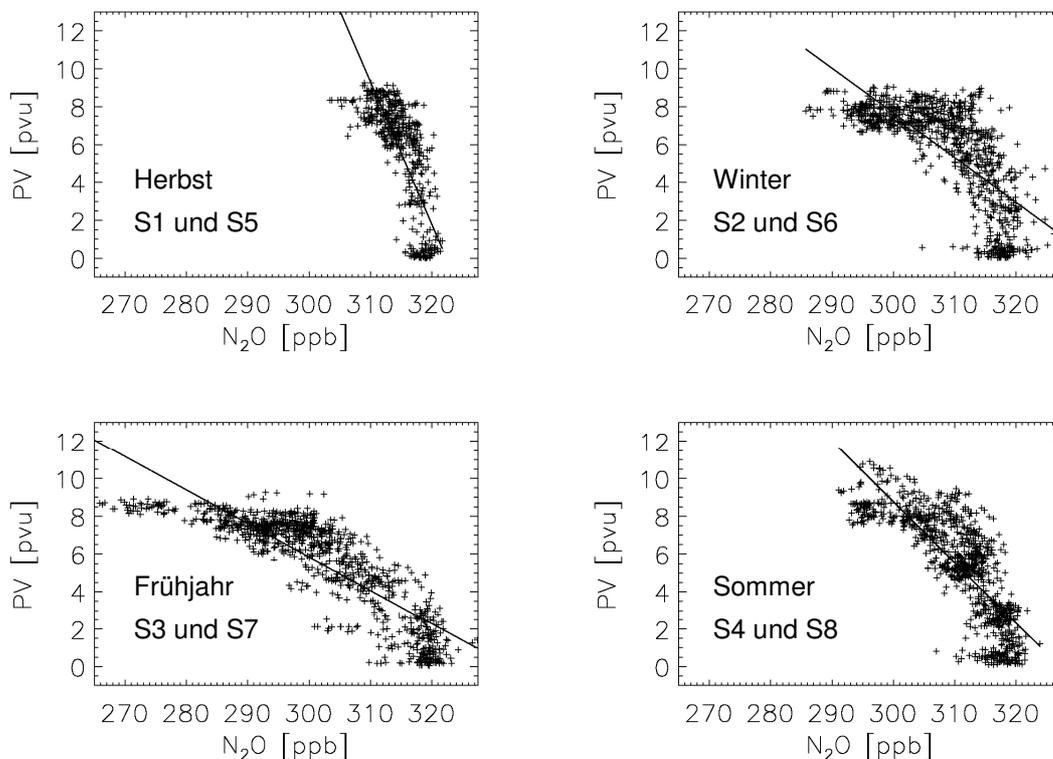


Abbildung 4.3: Saisonale Variation der  $N_2O$ -PV-Profile aus allen bei SPURT durchgeführten Messungen des GhOST II. Die durchgezogenen Linien zeigen die Regressionsgeraden.

Der Jahreszyklus der  $N_2O$ -PV-Profile und deren Steigungen  $dPV/dN_2O$  sind nicht in Phase mit den von *Appenzeller et al.* [1996] (siehe Abbildung 4.4) für die Nordhemisphäre berechneten Massenflüssen von der Overworld in die Middleworld. Die niedrigsten  $N_2O$ -Mischungsverhältnisse und die stärkste Abnahme von  $N_2O$  bzw. die geringste Steigung  $dPV/dN_2O$  treten in der LMS nicht zum Zeitpunkt des maximalen Abwärtstransports aus der freien Stratosphäre auf, sondern werden mit einem Phasenversatz von etwa 3 bis 4 Monate erst im April/Mai am Ende der Winterzirkulation beobachtet. Mit einem Phasenversatz von etwa 4-5 Monaten gegenüber dem Verlauf der Massenflüsse sind die höchsten  $N_2O$ -Mischungsverhältnisse und das steilste  $N_2O$ -PV-Profil nicht am Anfang des Sommers sondern erst im September/Oktober am Ende der Sommerzirkulation zu finden. Dieses Beispiel der  $N_2O$ -Profile mit der PV als Vertikalkoordinate zeigt, dass die potentielle Vorticity trotz der Einschränkungen, dass sie in der LMS nur eine Erhaltungsgröße für den Zeitraum von ca. 10 Tagen [*Brasseur & Solomon, 1986*] ist und die Feinstruktur der PV-Verteilung durch die Auflösung der ECMWF-Felder begrenzt ist, eine gute Bezugsgröße in der UT/LMS Region darstellt. Die Eigenschaft der PV, eine dynamische Tropopause durch einen Grenzwert oder ein Intervall definieren zu können, ist sehr hilfreich bei dem Vergleich und der Interpretation von Tracerprofilen in der UT/LMS, insbesondere wenn die einzelnen Messungen große zeitliche und räumliche Variationen aufweisen.

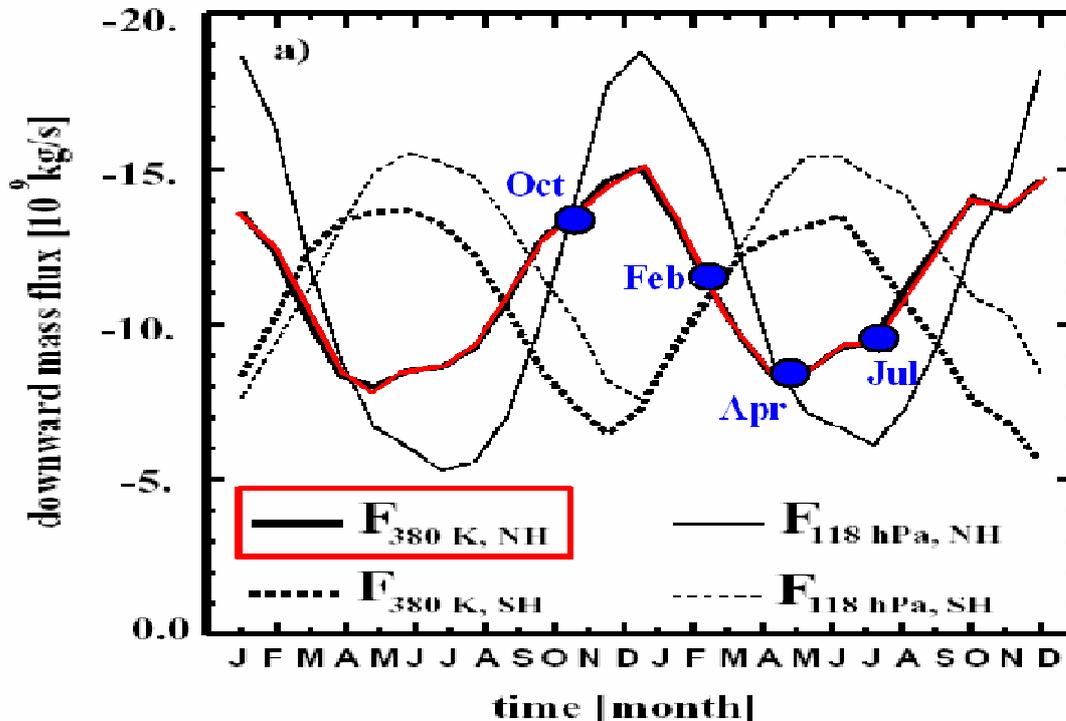


Abbildung 4.4: Massenflüsse (F) durch die 380K-Fläche (Index: 380 K) und die 118hPa-Fläche (Index: 118 hPa) für die Nord- (Index: NH) und die Südhemisphäre (Index: SH) [*Appenzeller et al., 1996*]. Die Abbildung ist aus der Arbeit von *Hegglin et al.* [2005a] entnommen.

Der in Abbildung 4.5 dargestellte saisonale Verlauf der  $N_2O$ - $\Delta\theta$ -Profile entspricht qualitativ dem saisonalen Verlauf der  $N_2O$ -PV-Profile (siehe Abbildung 4.3). Die niedrigsten  $N_2O$ -Mischungsverhältnisse und die kleinste Steigung  $d\Delta\theta/dN_2O$  in der LMS weist das Frühjahr auf, während die höchsten  $N_2O$ -Mischungsverhältnisse und die größte Steigung  $d\Delta\theta/dN_2O$  im Herbst zu finden sind. Im Unterschied zu den  $N_2O$ -PV-Profilen zeigen die  $N_2O$ - $\Delta\theta$ -Profile im Herbst, Winter und Frühjahr eine annähernd lineare Korrelation. Die gegenüber dem Frühjahr hohen  $N_2O$ -Mischungsverhältnisse im Sommer oberhalb von 40 K über der lokalen Tropopause deutet darauf hin, dass eine verstärkte Einmischung von troposphärischer Luft aus den Subtropen und/oder den Tropen in diesem Bereich der LMS stattgefunden hat. Aus den höchsten  $N_2O$ -Mischungsverhältnissen im Herbst – bei gleichem Abstand zur lokalen Tropopause – muss gefolgert werden, dass zwischen Frühjahr und Herbst die Einmischung von troposphärischer Luft in die LMS durch quasihorizontalen isentropen Transport aus den Tropen in die Extratropen und extratropischen TST gegenüber dem Abwärts-transport aus der freien Stratosphäre dominiert.

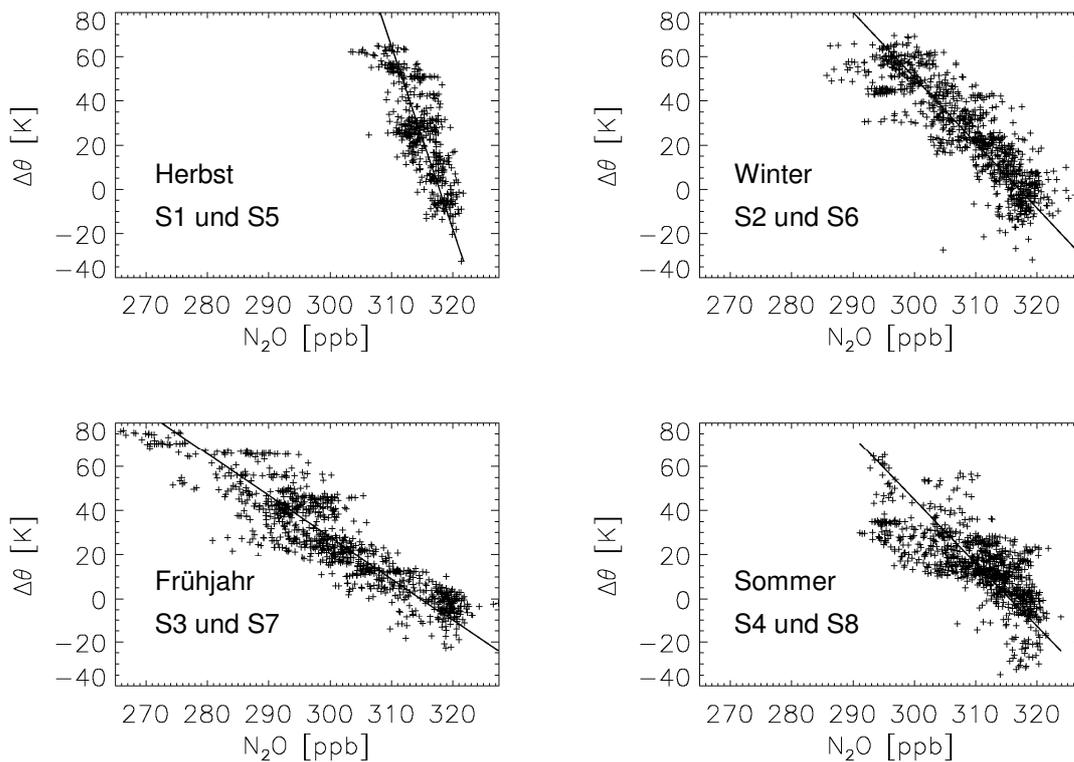


Abbildung 4.5: Saisonale Variation der  $N_2O$ - $\Delta\theta$ -Profile aus allen bei SPURT durchgeführten Messungen des GhOST II. Die durchgezogenen Linien zeigen die Regressionsgeraden.

Die verstärkte Einmischung von troposphärischer Luft in die LMS im Sommer und Herbst ist besonders gut in den Verteilungen  $N_2O(\phi_e, \theta)$  (siehe Abbildung 4.6) und  $N_2O(\phi_e, \Delta\theta)$  (siehe Abbildung 4.7) zu sehen. Im Gegensatz zum Frühjahr, das keine troposphärische  $N_2O$ -Mischungsverhältnisse ( $\chi_{N_2O} > 314$  ppb) in der LMS im Bereich  $PV > 4$  pvu bzw.  $\Delta\theta > 10$  K aufweist, sieht man troposphärische Werte von  $N_2O$  im

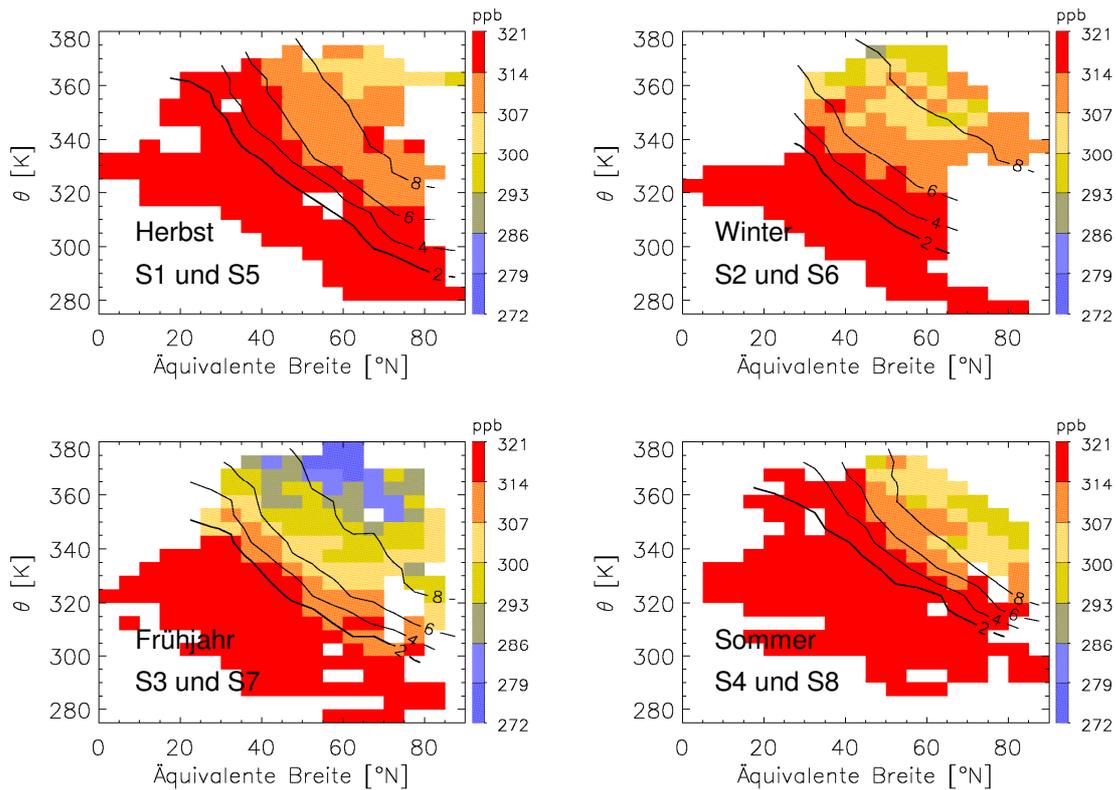


Abbildung 4.6: Saisonale Variation der Verteilungen  $N_2O(\phi_e, \theta)$  in der LMS ermittelt aus den Messungen bei SPURT. Die Linien markieren die PV-Isolinien.

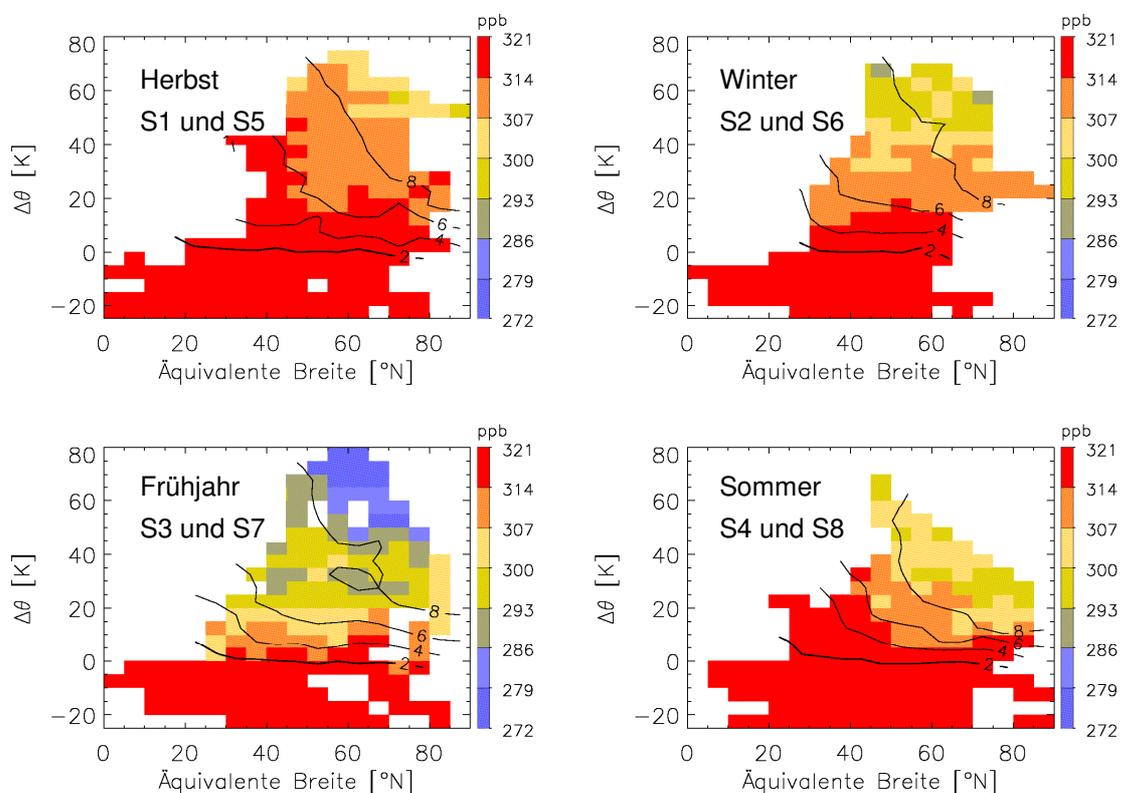


Abbildung 4.7: Saisonale Variation der Verteilungen  $N_2O(\phi_e, \Delta\theta)$  in der LMS ermittelt aus den Messungen bei SPURT. Die Linien markieren die PV-Isolinien.

Sommer und Herbst deutlich oberhalb der Tropopause bis zu einer PV von 6-8 pvu. Für den Sommer zeigen die Verteilungen  $N_2O(\phi_e, \theta)$  und  $N_2O(\phi_e, \Delta\theta)$  eine tiefere Einmischung von troposphärischer Luft in die LMS – sowohl relativ zu den PV-Isolinien als auch relativ zu  $\Delta\theta$  – nicht nur südlich von 45°N äquivalenter Breite, sondern auch nördlich von 70°N äquivalenter Breite. Dies deutet darauf hin, dass verstärkte TST-Prozesse im Sommer nicht nur am Subtropen- sondern auch am Subpolarenjet auftreten. Der isentrope Gradient von  $N_2O$  in der LMS ist im Frühjahr und im Sommer besonders ausgeprägt. Dies zeigt, dass die Zeitskala des quasihorizontalen isentropen Transports aus der Übergangsschicht ( $0 \text{ K} < \Delta\theta < 20 \text{ K}$  bzw.  $2 \text{ pvu} < PV < 6 \text{ pvu}$ ) in die LMS deutlich größer ist, als die Zeitskala von nur wenigen Tagen, auf der der Transport aus der Troposphäre in die Übergangsschicht (siehe Kapitel 3.4.2) abläuft. *Boering et al.* [1996] gibt die isentrope Transportzeit in der unteren Stratosphäre in der Größenordnung von Wochen bis Monaten an.

### 4.3 Tracer/Tracer-Korrelationen in der UT/LMS

Die Korrelationen zwischen verschiedenen Tracern sind ein in der Atmosphärenforschung häufig verwendetes Hilfsmittel zur Untersuchung von Chemie, Transport und Mischungsprozessen. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Korrelationen  $N_2O/F12$ ,  $N_2O/O_3$ ,  $F12/O_3$  und  $SF_6/O_3$ , die in der UT/LMS während SPURT beobachtet wurden.

#### 4.3.1 $N_2O/F12$ -Korrelation

Die beiden langlebigen Tracer  $N_2O$  und F12 haben eine ähnliche atmosphärische Lebenszeit (120 Jahre bzw. 100 Jahre) und weisen eine vergleichbare Quellen- und Senkenverteilung in der Atmosphäre auf. Beide Spurengase werden am Boden emittiert, haben einen geringen meridionalen Gradienten und eine geringe Variabilität in der freien Troposphäre und werden in der Stratosphäre abgebaut. Der dominierende Prozess des stratosphärischen Abbaus für beide Spurengase ist die Photolyse (siehe Kapitel 1.2.1 und 1.2.2). In der unteren Stratosphäre stellt sich zwischen den beiden Tracer auf Grund der gleich verteilten Senken und der langen chemischen Lebenszeiten relativ zu typischen horizontalen und vertikalen Transportzeiten ein konstanter Gradient ein (siehe Kapitel 1.2.4). Die Tracer sind im „Gradientengleichgewicht“ und die Korrelation ist linear [*Plumb & Ko*, 1992]. Die fast ideal lineare  $N_2O/F12$ -Korrelation ( $R^2 = 0.96$ ) in der UT/LMS für alle während SPURT durchgeführten simultanen Messungen beider Spurengase mit dem GhOST II (siehe Abbildung 4.8) bestätigt die allgemeine theoretische Schlussfolgerung von *Plumb & Ko* [1992]. Die vollständigen Gleichungen der in Abbildung 4.8 dargestellten symmetrischen  $F12(N_2O)$ -Regressionsgerade und deren Umkehrfunktion lauten:

$$\begin{aligned} F12(N_2O) &= (2.046 \pm 0.004) \text{ ppt/ppb} \cdot N_2O - (107.24 \pm 1.37) \text{ ppt} \\ N_2O(F12) &= (0.489 \pm 0.001) \text{ ppb/ppt} \cdot F12 - (52.41 \pm 0.33) \text{ ppb} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Die ebenfalls in der Abbildung 4.8 angegebene Größe  $P_A = 9.14\%$  ist der prozentuale Anteil der Messergebnisse außerhalb des  $2\sigma$ -Konfidenzintervalls um die Regressionsgerade. Das  $2\sigma$ -Konfidenzintervall errechnet sich aus dem statistischen Messfehler der Mischungsverhältnisse beider Tracer. Unter der Annahme, dass die lineare symmetrische Regression den Zusammenhang beider Tracer korrekt beschreibt (die Korrelation sei ideal linear), müssten 95.44% der Messwertpaare innerhalb bzw. 4.56% außerhalb des  $2\sigma$ -Konfidenzintervalls liegen. Der  $P_A$ -Wert von 9.14% zeigt aber, dass mit der Messunsicherheit des GhOST II nicht die gesamte Variabilität der  $N_2O/F12$ -Korrelation erklärt werden kann.

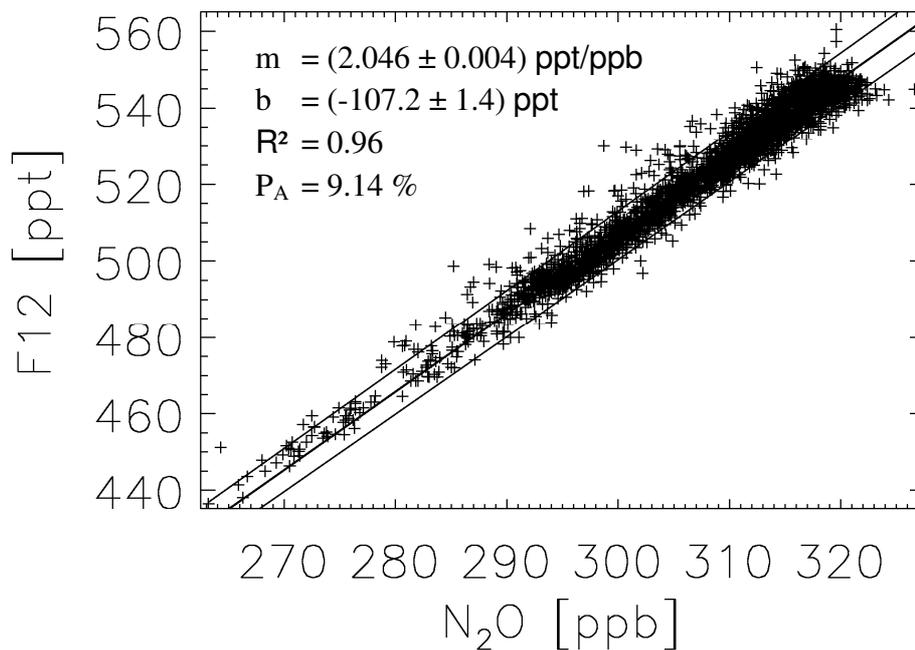


Abbildung 4.8:  $N_2O/F12$ -Korrelation für alle simultanen Messungen des GhOST II während SPURT. Die Regressionsgerade wird zusammen mit dem  $2\sigma$ -Konfidenzintervall dargestellt. Die Größen  $m$  und  $b$  sind die Koeffizienten der Regressionsgeraden mit den zugehörigen  $1\sigma$ -Fehlern,  $R^2$  ist das Bestimmtheitsmaß der Korrelation und  $P_A$  der prozentuale Anteil der Messwertpaare außerhalb des  $2\sigma$ -Konfidenzintervalls.

Zur Untersuchung, ob die nicht erklärte Variabilität der  $N_2O/F12$ -Korrelation bei SPURT durch eine saisonale Änderung der Korrelation und/oder durch eine erhöhte Variabilität bei einzelnen Kampagnen bedingt ist, werden die  $N_2O/F12$ -Korrelationen getrennt betrachtet (siehe Abbildung 4.9). Dabei fällt auf, dass die  $P_A(S3, S4, \dots, S8)$ -Werte der einzelnen Kampagnen alle unter dem  $P_A(S)$ -Wert für die kumulierten Messungen liegen. Daraus muss geschlossen werden, dass die nicht erklärte Variabilität der  $N_2O/F12$ -Korrelation aller Messwertpaare nicht auf eine erhöhte Variabilität einzelner Kampagnen zurückgeführt werden kann.

Den größten Anteil an der erhöhten Variabilität der  $N_2O/F12$ -Korrelation haben die Messungen der Kampagne S3, die mit einem Fehler von  $\sigma(S3) = 6.25$  ppt die größte Abweichung der Messwertpaare einer Kampagne zu der Regressionsgeraden (siehe Abbildung 4.8 und Gleichungen 4.3) aufweist.

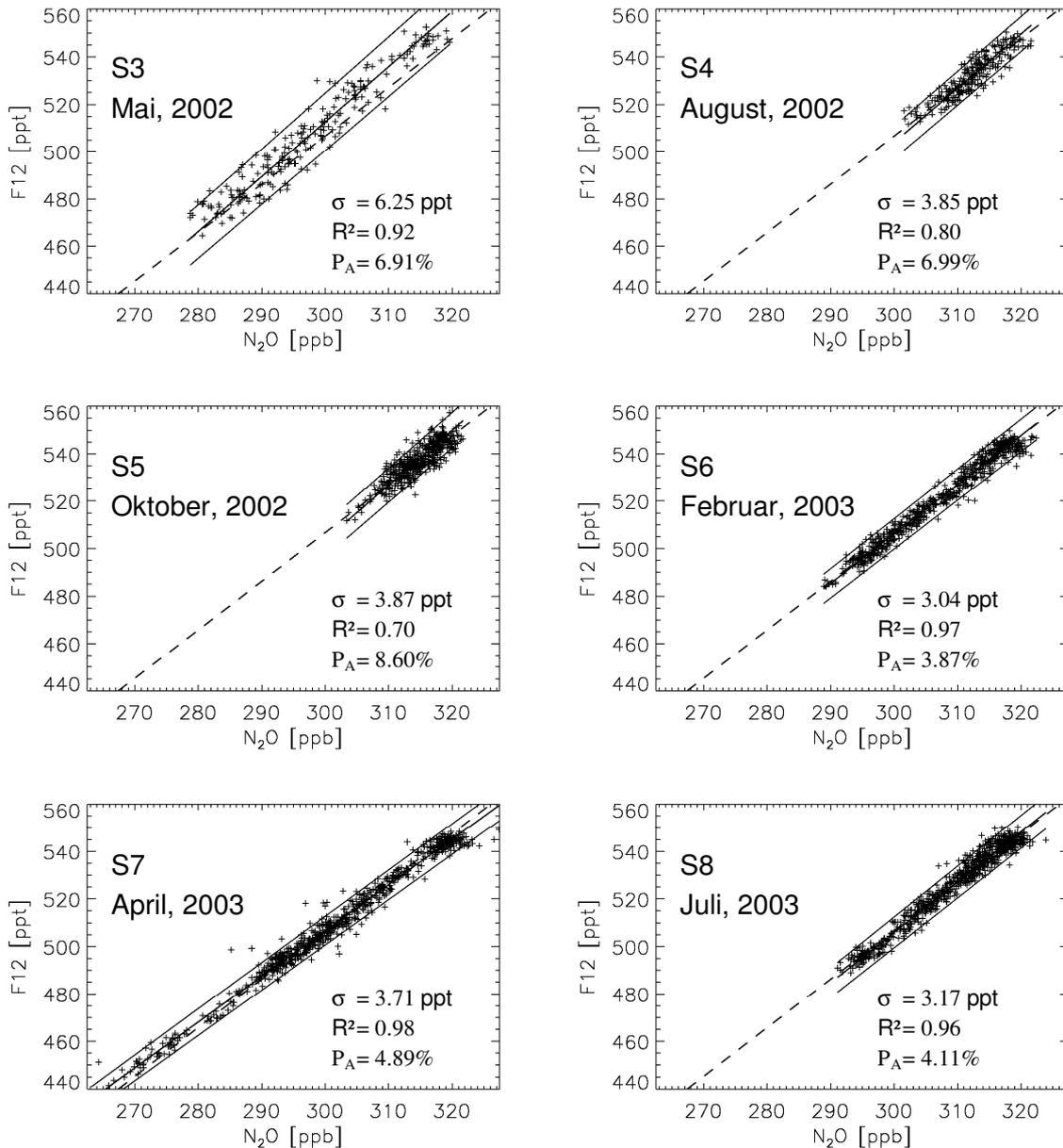


Abbildung 4.9:  $N_2O/F12$ -Korrelationen für alle simultanen Messungen des GhOST II der einzelnen Kampagnen während SPURT. Die durchgezogenen Linien sind die Regressionsgeraden mit  $2\sigma$ -Konfidenzintervall,  $R^2$  und  $P_A$  wie in Abbildung 4.8. Die gestrichelte Linie zeigt die symmetrische Regressionsgerade für die kumulierten Messungen (siehe Abbildung 4.8) und ist die Referenz zur Berechnung der Standardabweichungen  $\sigma$  der Messwertpaare.

Betrachtet man die Regressionsgerade der  $N_2O/F12$ -Korrelation nur für die kumulierten Messungen der Kampagnen S4 bis S8, so ändert sich die Steigung der Regressionsgerade unwesentlich, aber der  $P_A$ -Wert nimmt von 9.14% auf 5.86% ab und entspricht fast dem Mittelwert der  $P_A$ -Werte der Kampagnen S4 bis S8 von 5.69%. Das bedeutet, dass die  $N_2O/F12$ -Korrelationen für diese Kampagnen zu einer repräsentativen linearen Korrelation zusammengefasst werden können. Berücksichtigt man bei der Berechnung von  $P_A$  für die zusammengefassten Messungen der Kampagnen S4 bis S8 nur die stratosphärischen Daten (Kriterium:  $PV > 2$  pvu), so erhält man einen Wert für  $P_A$  von 4.78%, d.h. die  $N_2O/F12$ -Korrelation für alle Messwert-

paare dieser Kampagnen ist im Rahmen der Messunsicherheit des GhOST II in der LMS als ideal linear anzusehen.

Eine mögliche Erklärung der abweichenden  $N_2O/F12$ -Korrelation in der UT/LMS der Kampagne S3 durch „anomale Mischungsgeraden“ [Waugh *et al.*, 1997] bedingt durch eine Änderung des Gleichgewichts von quasihorizontalem und vertikalem Transport (z.B. Auflösung oder Bildung des polaren Wirbels) ist auf Grund des großen linearen Bereichs der Korrelation bis  $\chi_{N_2O} > 100$  bis 140 ppb [Engel *et al.*, 1998] sehr unwahrscheinlich. Die plausiblere Erklärung für die Abweichung der  $N_2O/F12$ -Korrelation der Kampagne S3 ist ein systematischer Fehler bei der Messung von  $N_2O$  mit dem GhOST II. Bei der Kampagne S3 wurde noch die alte Konfiguration des  $N_2O$ -Kanals (siehe Kapitel 2.2) mit vergrößerter Probenschleife und Kapillarsäulen zur gaschromatographischen Trennung eingesetzt. Ein Indiz für eine systematische Abweichung der  $N_2O$ -Messungen bei der Kampagne S3, liefert der Vergleich der Korrelation zwischen den simultanen  $N_2O$ -Messungen des TDLs und des GhOST II. Dabei zeigt sich, dass die mit dem GhOST II gemessenen Mischungsverhältnisse von  $N_2O$  bei der Kampagne S3 für  $\chi_{N_2O} > 300$  ppb unter denen des TDLs liegen. Im Gegensatz dazu weisen die  $N_2O$ -Messungen des GhOST II gegenüber dem TDL für die Kampagnen nach S3 nur eine geringe Abweichungen zu höheren Mischungsverhältnissen im Bereich  $\chi_{N_2O} > 310$  ppb auf. Nimmt man an, dass sich im Verlauf von SPURT die Charakteristik der  $N_2O$ -Messung des TDLs und der F12-Messung des GhOST II nicht geändert haben, ist die größere Steigung der  $N_2O/F12$ -Korrelation bei der Kampagne S3, durch die Unterschätzung  $N_2O$ -Mischungsverhältnisse für  $\chi_{N_2O} > 300$  ppb bei diesen Messungen mit dem GhOST II zu erklären.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die bei SPURT gemessenen  $N_2O/F12$ -Korrelationen im Rahmen der systematischen und statistischen Messfehler keine nachweisbare saisonale Änderungen aufweisen und durch die  $N_2O/F12$ -Korrelation (4.3) der kumulierten Messungen aller Kampagnen repräsentiert werden. In der untersten Stratosphäre ist diese Korrelation als ideal linear anzusehen, d.h. die beobachtete Variabilität ist durch die Messunsicherheit des GhOST II erklärbar.

### 4.3.2 $N_2O/O_3$ -, $F12/O_3$ - und $SF_6/O_3$ -Korrelation

In diesem Abschnitt werden die Korrelationen der langlebigen Tracern  $N_2O$ , F12 und  $SF_6$  mit dem deutlich kurzlebigeren Tracer  $O_3$  untersucht. Die  $N_2O/O_3$ ,  $F12/O_3$  und  $SF_6/O_3$ -Korrelationen können genutzt werden, um die Luftmassen in der untersten Stratosphäre zu charakterisieren. Die Quellen- und Senkenverteilungen führen zu Antikorrelationen zwischen den einzelnen langlebigen Tracern und  $O_3$ . Die effektive chemische Lebenszeit (als Nettoeffekt aus dem schnellen Zyklus der chemischer Destruktion und Produktion) von  $O_3$  in der LMS liegt in der Größenordnung von einigen Wochen bis Monaten [Brasseur & Solomon, 1986]. Da die chemische Lebenszeit von  $O_3$  in derselben Größenordnung wie die vertikalen und auch die quasihorizontalen bzw. isentropen Transportzeiten liegt, stellt zum Beispiel die Steigung  $dO_3/dN_2O$  (der  $N_2O/O_3$ -Korrelation) ein Diagnostikum für den großräumigen Transport sowie den

Ozonabbau dar [Plumb & Ko, 1992; Profitt *et al.*, 1993]. Insbesondere ist zu erwarten, dass die Steigungen der Korrelationen der langlebigen Tracer mit  $O_3$  eine saisonale Variabilität aufweisen, wenn sich das Gleichgewicht zwischen vertikalem und quasihorizontalem Transport ändert.

Die Abbildung 4.10 zeigt die schematische Darstellung der Verteilung der Steigungen  $dO_3/dN_2O$  in der unteren Stratosphäre [Bregman *et al.*, 2000]. In den Tropen, der  $O_3$ -Quellregion, bildet sich eine negative Steigung aus, die in der unteren Stratosphäre in Richtung mittlerer und hoher Breiten in Abhängigkeit von der Transportzeit und der Abbaurate von  $O_3$  (photochemische Alterung) abflacht. Innerhalb des Vortex, der den Zustrom ozonreicher Luft aus niedrigeren Breiten blockiert, führt der überproportionale  $O_3$ -Abbau relativ zu  $N_2O$ , F12 und  $SF_6$  zu den flachsten bzw. betragsmäßig kleinsten Steigungen der Korrelation.

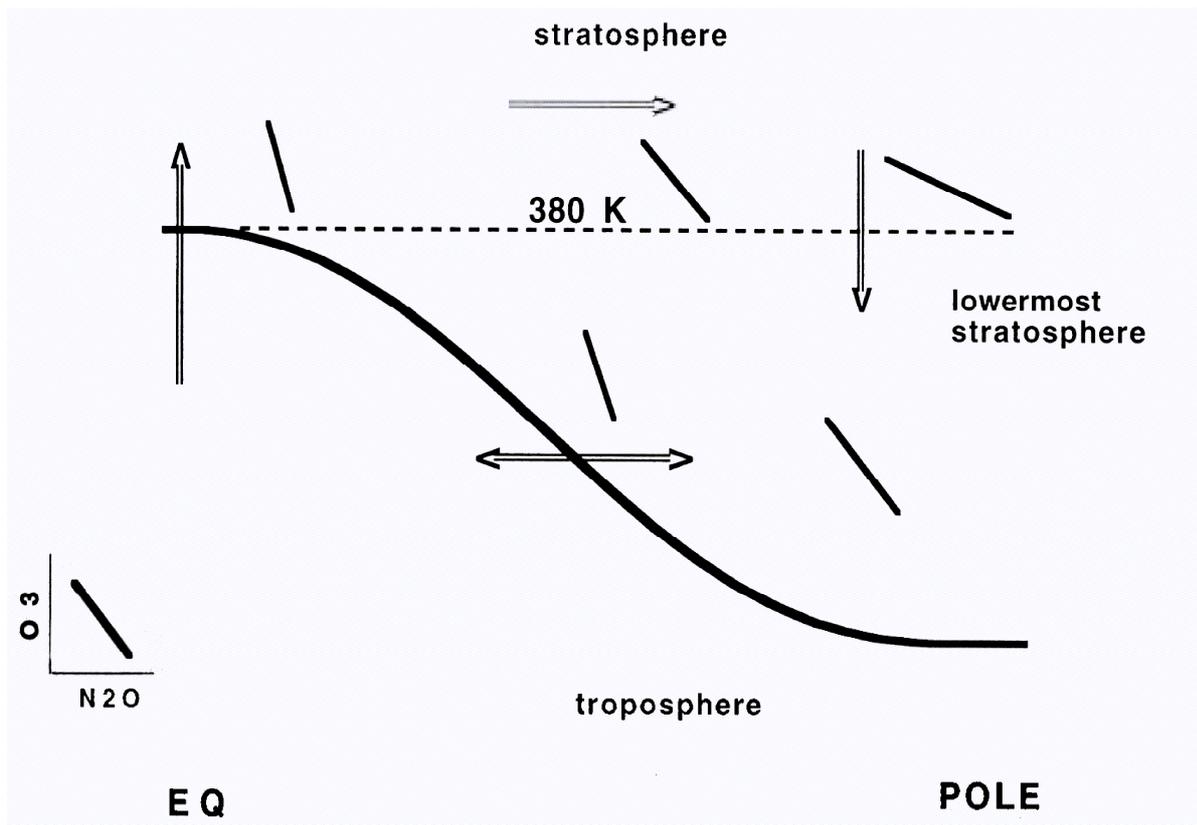


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der Verteilung der Steigungen der  $N_2O/O_3$ -Korrelation in der unteren Stratosphäre [Bregman *et al.*, 2000].

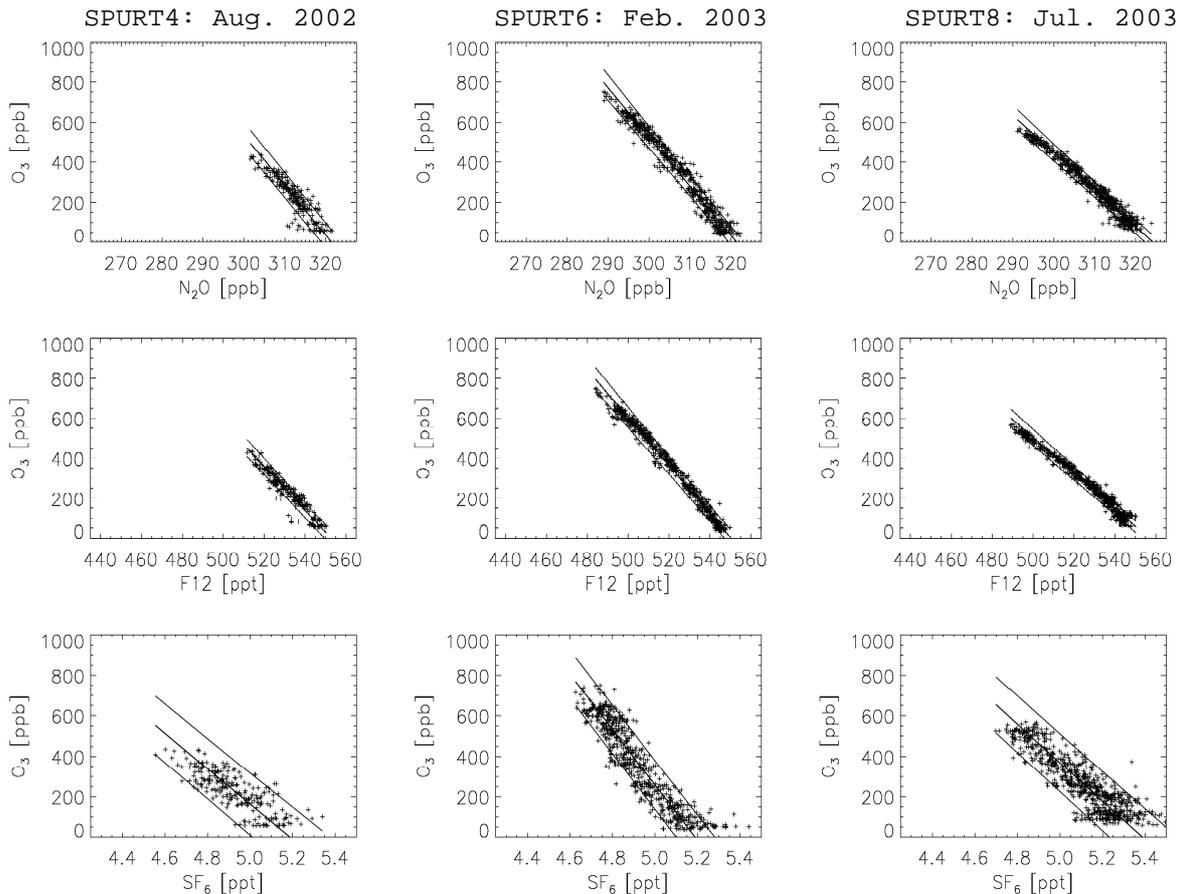


Abbildung 4.11:  $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_3$ - (1. Zeile),  $\text{F12}/\text{O}_3$ - (2. Zeile) und  $\text{SF}_6/\text{O}_3$ -Korrelationen (3. Zeile) für die Kampagnen S4 (1. Spalte), S6 (2. Spalte) und S8 (3. Spalte). Die Korrelationen sind dargestellt mit Regressionsgerade und  $2\sigma$ -Konfidenzintervall.

In Abbildung 4.11 sind die  $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_3$ -,  $\text{F12}/\text{O}_3$ - und  $\text{SF}_6/\text{O}_3$ -Korrelationen für die beiden Sommerkampagnen (S4 und S8) und die dazwischen liegende Winterkampagne (S6) dargestellt. Die Steigungen  $d\text{O}_3/d\text{N}_2\text{O}$ -,  $d\text{O}_3/d\text{F12}$ - und  $d\text{O}_3/d\text{SF}_6$  der drei Korrelationen zeigen wie erwartet eine saisonale Variabilität. Auf Grund der Invariabilität der  $\text{N}_2\text{O}/\text{F12}$ -Korrelation (siehe Kapitel 4.3.1) in der LMS, sollten die beiden Steigungen  $d\text{O}_3/d\text{N}_2\text{O}$  und  $d\text{O}_3/d\text{F12}$  dieselben saisonalen Änderungen aufweisen. Dies scheint qualitativ, für diese beiden in Abbildung 4.11 dargestellten Steigungen auch der Fall zu sein. Im Vergleich zu den anderen beiden Korrelationen zeigen die Steigungen der  $\text{SF}_6/\text{O}_3$ -Korrelationen ein etwas abweichendes saisonales Verhalten. Insbesondere ist der Steigung  $d\text{O}_3/d\text{SF}_6$  der Sommerkampagne S4 relativ zu der Steigung  $d\text{O}_3/d\text{SF}_6$  der Winterkampagne S6 deutlich kleiner, als das für die entsprechenden Steigungen  $d\text{O}_3/d\text{N}_2\text{O}$  und  $d\text{O}_3/d\text{F12}$  der Fall ist.

Für detailliertere und quantitative Analyse der drei Korrelationen ist es sinnvoll, die Steigungen  $d\text{O}_3/d\text{N}_2\text{O}$ ,  $d\text{O}_3/d\text{F12}$  und  $d\text{O}_3/d\text{SF}_6$  der Korrelationen als Funktion der Zeit zu betrachten. Die Abbildung 4.12 zeigt den zeitlichen Verlauf der drei Steigungen während SPURT. An die zeitliche Entwicklung der Steigungen ist eine Sinusfunktion  $f_s(t)$  mit einer Phasenlänge von einem Jahr angepasst:

$$f_s(t) = \frac{d\chi_1}{d\chi_2}(t) = A \cdot \sin(2\pi \cdot (t - \varphi)) + C \quad (4.4)$$

Die drei anzupassenden Parameter  $P = \{P_0, P_1, P_2\} = \{A, \varphi, C\}$  der Funktion  $f_s(t)$  sind die Amplitude  $A$ , die Phasenverschiebung  $\varphi$  und die Konstante  $C$ . Dabei ist die Konstante  $C$  der Jahresmittelwert bzw. der zeitlich integrale Mittelwert der angepassten Sinusfunktion für jeden beliebigen vollständigen Phasenzyklus:

$$\int_n^{n+1} f_s(t) dt = \underbrace{\int_n^{n+1} A \cdot \sin(2\pi \cdot (t - \varphi)) dt}_{=0} + \int_n^{n+1} C dt \quad \text{für } n \in \mathbb{N} \quad (4.5)$$

$$C = \frac{\int_n^{n+1} f_s(t) dt}{\int_n^{n+1} dt} = \overline{f_s(t)}$$

Wenn die Konstante  $C_s$  der Jahresmittelwert von  $f_s(t)$  und die  $N_2O/F12$ -Korrelation (2.5) saisonal invariant sind, muss gelten, dass die Steigung  $dF12/dN_2O$  dem Quotienten von  $C_{N_2O/O_3}$  und  $C_{F12/O_3}$  (siehe Tabelle 4.3) entspricht:

$$\frac{dF12}{dN_2O} = 2.046 \approx \frac{C_{N_2O/O_3}}{C_{F12/O_3}} = 2.055 \quad (4.6)$$

Aus den in der Abbildung 4.12 dargestellten zeitlichen Verläufen der Steigungen der  $N_2O/O_3$ -,  $F12/O_3$ - und  $SF_6/O_3$ -Korrelationen während SPURT wird deutlich, dass die Variationen der jeweiligen Steigungen einen einheitlichen Jahrgang haben. Wie zu erwarten ist, zeigen die Steigungen  $dO_3/dN_2O$  und  $dO_3/dF12$  in der LMS fast exakt denselben Jahrgang mit den Phasenverschiebungen  $\varphi_{N_2O/O_3} = -0.15$  und  $\varphi_{F12/O_3} = -0.16$  (siehe Tabelle 4.3) für die angepassten Sinusfunktionen  $f_s(t)$  (4.4). Diese Phasenverschiebungen entsprechen einem zeitlichen Versatz von ca. -2 Monaten gegenüber einer unverschobenen Sinusfunktion mit einer einjährigen Phasenlänge. Berechnet man nach Gleichung (4.4) eine Phasenverschiebung  $\varphi_{F(380K,NH)}$  für den von *Appenzeller et al.* [1996] (siehe Abbildung 4.4) berechneten Nettomassenfluss durch die 380K-Isentrope auf der Nordhemisphäre  $F_{380K,NH}$ , so erhält man  $\varphi_{F(380K,NH)} \approx -0.5$ . Vergleicht man die Phase  $\varphi_{F(380K,NH)}$  mit  $\varphi_{N_2O/O_3}$  und  $\varphi_{F12/O_3}$ , ergibt sich, dass der saisonale Zyklus der Steigungen  $dO_3/dN_2O$  und  $dO_3/dF12$  dem Nettomassenfluss  $F_{380K,NH}$  mit einem zeitlichen Versatz von etwa 4 Monaten folgen. Dies deckt sich mit dem Ergebnis aus dem Vergleich der Saisonalität von  $F_{380K,NH}$  mit der Saisonalität der PV- und  $\Delta\theta$ -Profile des langlebigen Tracers  $N_2O$  (siehe Kapitel 4.2.2) und F12. Je größer/kleiner der Anteil in der LMS von photochemisch gealterter Luft aus höheren Schichten der extratropischen Stratosphäre ist, umso niedriger/höher sind die auf PV- und  $\Delta\theta$ -Isolinien beobachteten Mischungsverhältnisse der langlebigen Tracer

$\text{N}_2\text{O}$  und F12 und umso kleiner/größer sind die Steigungen  $d\text{O}_3/d\text{N}_2\text{O}$  und  $d\text{O}_3/d\text{F12}$  der jeweiligen Korrelationen.

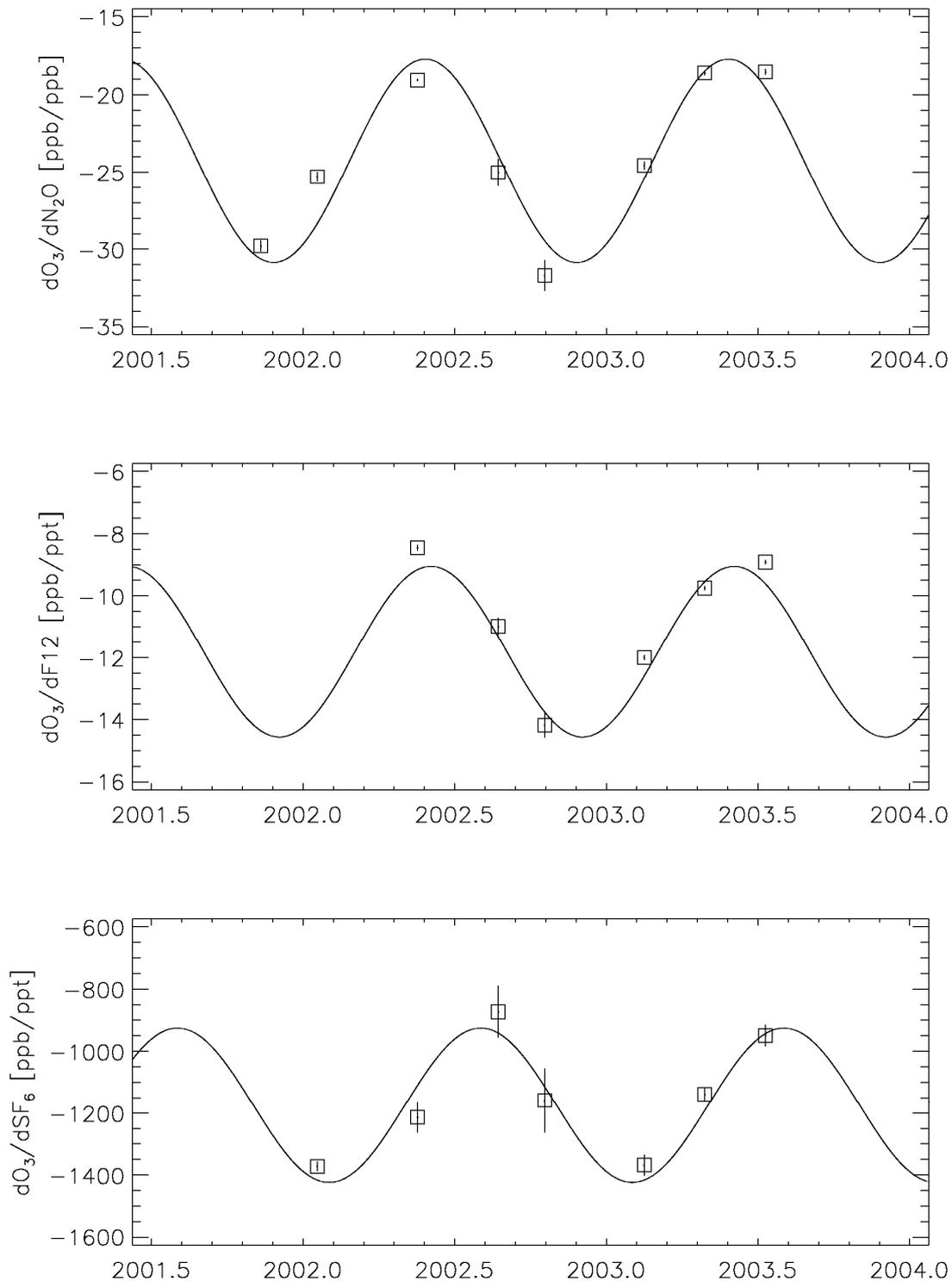


Abbildung 4.12: Zeitlicher bzw. saisonaler Verlauf der Steigungen  $d\text{O}_3/d\text{N}_2\text{O}$  (1. Zeile),  $d\text{O}_3/d\text{F12}$  (2. Zeile) und  $d\text{O}_3/d\text{SF}_6$  (3. Zeile) während SPURT. Die Linien zeigen die Sinusfunktionen  $f_s(t)$ , die an den zeitlichen Verlauf der Steigungen einzelnen Korrelationen angepasst wurden (4.4). Für die Steigung  $d\text{O}_3/d\text{N}_2\text{O}$  der Kampagne S1 (November 2001) wurden die  $\text{N}_2\text{O}$ -Messungen des TDLs verwendet.

Tabelle 4.3: Parameter  $P = \{A, \varphi, C\}$  und Bestimmtheitsmaß  $R^2$  der Funktionen  $f_s(t)$ , die den zeitlichen Verlauf der Steigungen  $dO_3/dN_2O$ -,  $dO_3/dF_{12}$ - und  $dO_3/dSF_6$  bei SPURT beschreibt.

Steigung	Parameter P von $f_s(t)$			$R^2$
	A	$\varphi$	C	
$dO_3/dN_2O$	$6.6 \pm 0.3$	$-0.15 \pm 0.03$	$-24.3 \pm 0.4$	0.90
$dO_3/dF_{12}$	$2.8 \pm 0.2$	$-0.16 \pm 0.02$	$-11.8 \pm 0.2$	0.93
$dO_3/dSF_6$	$249.5 \pm 13.6$	$-0.33 \pm 0.03$	$-1174.6 \pm 45.9$	0.89

Der saisonale Verlauf der Steigungen der  $SF_6/O_3$ -Korrelationen unterscheidet sich von dem der beiden anderen Korrelationen (siehe Abbildung 4.12) und weist eine von  $\varphi_{N_2O/O_3}$  und  $\varphi_{N_2O/O_3}$  abweichende Phasenverschiebung  $\varphi_{SF_6/O_3}$  auf (siehe Tabelle 4.3). Da die Saisonalität der Steigungen der drei Korrelationen in der LMS durch das deutlich kurzlebigeren  $O_3$  bestimmt wird, muss der Grund für das unterschiedliche Verhalten der zeitlichen Entwicklung der Steigung  $dO_3/dSF_6$  der gegenüber  $N_2O$  und  $F_{12}$  deutlich stärkere meridionale Gradient von  $SF_6$  in der nordhemisphärischen Troposphäre sein. Dieser meridionale Gradient führt dazu, dass die Ausbildung der  $SF_6/O_3$ -Korrelation in der LMS sich nicht mehr auf ein eindimensionales vertikales Mischungsgleichgewicht reduzieren lässt. Die  $SF_6/O_3$ -Korrelation ist das Resultat eines zweidimensionalen Mischungsprozesses, bei dem auch der relative Anteil an horizontal eingemischter Luft aus den Tropen berücksichtigt werden muss.

Die Abbildung 4.13 zeigt schematisch die Korrelationen in der LMS zwischen  $O_3$  und einem in der extratropischen Troposphäre auf eins normierten Tracer NT, die sich im Falle eines ein- (horizontale oder vertikale Mischung) oder zweidimensionalen (horizontale und vertikale Mischung) Mischungsgleichgewichts ausbilden. Dabei wird für die Troposphäre angenommen, dass  $O_3$  konstant ist, während NT einen meridionalen Gradienten mit geringeren Werten in den Tropen aufweist. Für ein Mischungsgleichgewicht in der LMS mit horizontalem und vertikalem TST ist deutlich zu erkennen, dass die Steigung der  $NT/O_3$ -Korrelation in der LMS abflacht, wenn NT einen negativen meridionalen Nord-Süd-Gradienten in der Troposphäre aufweist.

Das bedeutet für den saisonalen Verlauf der  $SF_6/O_3$ -Korrelationen in der LMS, dass die Steigungen  $dO_3/dSF_6$  für Jahreszeiten mit stärkerem Einfluss von horizontalem Transport aus den Tropen kleiner bzw. flacher werden. Aus diesen Überlegungen heraus, kann aus dem Unterschied der Phasenverschiebung  $\varphi_{O_3/SF_6}$  gegenüber  $\varphi_{O_3/N_2O}$  bzw.  $\varphi_{O_3/F_{12}}$  auf eine Saisonalität des quasihorizontalen isentropen Transports durch die Barriere der subtropischen Tropopause geschlossen werden. Der TST am Subtropenjet muss ein Minimum im Winter und ein Maximum im Sommer aufweisen, um die Abweichung der Phasenverschiebungen erklären zu können. Dies ist auch die These der Arbeit von *Chen* [1995], die er aus der Untersuchung des isentropen Massenaustausches über die Tropopause in den Extratropen abgeleitet hat.

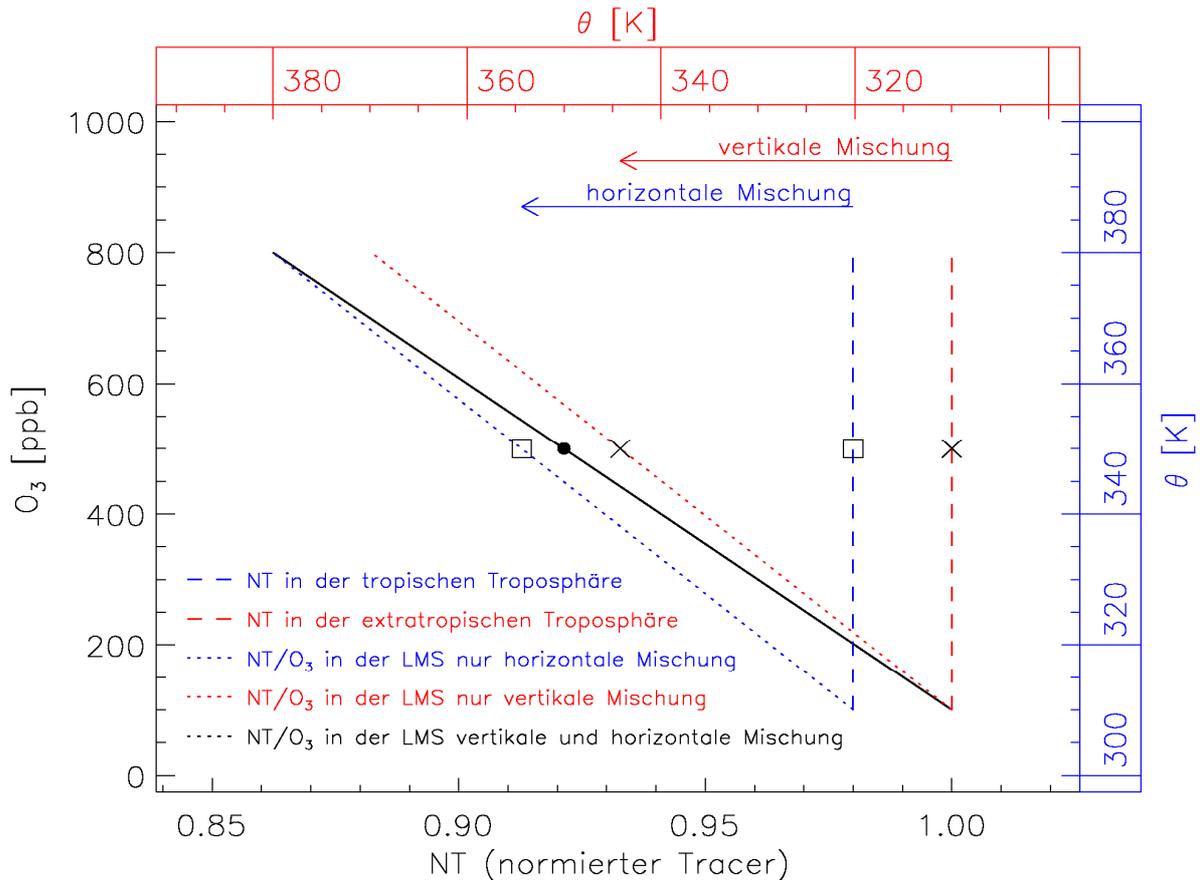


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der NT/O<sub>3</sub>-Korrelation in der LMS für unterschiedliche Mischungsgleichgewichte (horizontale und/oder vertikale Mischung) zwischen Troposphäre und LMS. Dabei ist NT ein Tracer, der so normiert ist, dass für seinen nordhemisphärischen troposphärischen Mittelwert NT=1 gilt.

## 4.4 Vergleich der SPURT Resultate

In diesem Kapitel werden die während SPURT gemessenen Tracerprofile und Tracer/Tracer-Korrelationen, die in den vorhergehenden Kapiteln besprochen wurden, denen aus anderen Messkampagnen gegenübergestellt. Im Wesentlichen werden die Ergebnisse des Projektes STREAM (**S**tratosphere-**T**roposphere **E**xperiment by **A**ircraft **M**easurements) für die Vergleiche herangezogen. Das Projekt STREAM umfasste vier Phasen mit sieben Messkampagnen in den Jahren 1993 bis 1998 mit insgesamt 33 Messflügen. Eine Beschreibung des gesamten Projektes ist in den Abschlussberichten [Lelieveld *et al.*, 1996, 1999a und 2000] nachzulesen. Mit den Messungen bei STREAM wurden verschiedenste wissenschaftliche Fragestellungen der STE-Forschung bearbeitet und publiziert [z.B. Lelieveld *et al.*, 1997 und 1999b; Bregman *et al.*, 1995 und 2000; Fischer *et al.*, 2002 und Hoor *et al.*, 2002]. Das Ziel des Vergleichs der SPURT-Messungen mit denen älterer Kampagnen ist es, einen Hinweis auf mögliche langfristige Änderungen in den dynamischen und/oder chemischen Prozessen in der UT/LMS Region zu finden.

Tabelle 4.4: Vergleich der Regressionskoeffizienten  $m$  (Steigung) und  $b$  (Achsenabschnitt) der während SPURT und STREAM gemessenen  $N_2O/F12$ -Korrelationen. Die Werte von  $m$  und  $b$  der STREAM-Kampagnen sind übernommen aus der Dissertation von *Wetter* [2002].

Kampagne	$m$ [ppt/ppb]	$b$ [ppt]	F12( $N_2O$ ) für		$R^2$
			$N_2O = 275$ ppb [ppt]	$N_2O = 315$ ppb [ppt]	
STREAM_96	2.039	-99.8	460.9	542.5	0.96
STREAM_97	2.031	-104.5	454.0	535.3	0.95
STREAM_98	2.142	-131.6	457.5	543.1	0.94
SPURT	2.046	-107.2	455.5	537.3	0.96

Der in der Tabelle 4.4 gezeigte Vergleich der bei SPURT und STREAM gemessenen  $N_2O/F12$ -Korrelationen zeigt, dass diese für alle Messungen linear und kompakt sind ( $R^2 \geq 0.94$ ) und keinen systematischen Trend aufweisen. Die in der Tabelle 4.4 gezeigten  $N_2O$ - und die daraus berechneten F12( $N_2O$ )-Werte repräsentieren die minimalen und maximalen Mischungsverhältnisse beider Spurengase, die in der UT/LMS typischerweise gemessenen werden. Für diese extremalen Mischungsverhältnisse von  $N_2O$  betragen die maximalen Abweichungen der F12( $N_2O$ )-Regressionsgeraden der vier Messkampagnen 6.9 ppt bzw. 7.2 ppt. Die minimalen  $2\sigma$ -Fehler der F12( $N_2O$ )-Regressionsgeraden (berechnet aus den Fehlern der Koeffizienten) einer einzelnen Kampagne sind 5.1 ppt für  $N_2O = 275$  ppb und 5.5 ppt für  $N_2O = 315$  ppb (SPURT). Die Überlappung aller  $2\sigma$ -Fehlerintervalle der vier Kampagnen bedeutet, dass die Abweichungen zwischen den F12( $N_2O$ )-Regressionsgeraden durch deren Fehler im untersuchten Intervall der  $N_2O$ -Mischungsverhältnisse erklärbar sind. Die Schlussfolgerung für die  $N_2O/F12$ -Korrelationen der betrachteten Messkampagnen in der UT/LMS ist, dass im Rahmen der Messgenauigkeit keine interannuelle Variabilität und kein Trend detektiert werden konnte.

Im Gegensatz zu den saisonal invariablen  $N_2O/F12$ -Korrelationen weisen die saisonal variablen  $N_2O/O_3$ -Korrelationen der STREAM- und SPURT-Messungen deutlich Abweichungen auf (siehe Abbildung 4.14). Die bei STREAM gefundenen Steigungen  $(dO_3/dN_2O)_{STREAM}$  der  $N_2O/O_3$ -Korrelationen sind alle flacher, d.h. absolut kleiner, als die für den vergleichbaren Zeitpunkt des Jahres bei SPURT gemessenen Steigungen  $(dO_3/dN_2O)_{SPURT}$ .

Um diese Beobachtung stärker abzusichern, werden weitere in der UT/LMS durchgeführte Kampagnen (siehe Tabelle 4.5) für den Vergleich mit SPURT herangezogen. Die Abbildung 4.15 zeigt den Vergleich der Steigungen  $dO_3/dN_2O$  der Korrelationen bei SPURT mit denen von anderen in der UT/LMS durchgeführten Kampagnen (siehe Tabelle 4.5). Wie auch bei den STREAM-Messungen (siehe Abbildung 4.14) sind die Steigungen der  $N_2O/O_3$ -Korrelationen der anderen in Tabelle 4.5 aufgeführten Kampagnen systematisch (absolut) kleiner als die der saisonal vergleichbaren SPURT-Kampagnen. Die mit den Parametern  $P = \{A, \phi, C\}$  (siehe Tabelle 4.3) an den saisonalen Verlauf der Steigungen der  $N_2O/O_3$ -Korrelationen bei SPURT ange-

passte Sinusfunktion  $f_s(t)$  (4.4) zeigt, dass die Steigungen  $dO_3/dN_2O$  im Kampagnenzeitraum 2001 bis 2003 einen einheitlichen Jahreszyklus aufweisen. Der Jahresgang der Steigungen  $dO_3/dN_2O$ , die während den Kampagnen der vier anderen Projekte gemessen wurden, wird durch eine zweite Sinusfunktion  $f_s'(t)$  mit den Parametern  $P' = \{A, \varphi, C'\}$  beschrieben. Die optimale Anpassung von  $f_s'(t)$  mit einem Bestimmtheitsmaß  $R'^2 = 0.91$  ergibt sich für den Wert des freien Parameters  $C' = C + 6.5$ . Der Ansatz, dass die Amplitude  $A$  und die Phasenverschiebung  $\varphi$  beider Sinusfunktionen gleich ist, musste auf Grund der fehlenden Daten in der zweiten Jahreshälfte gewählt werden. Aus dem hohen Bestimmtheitsmaß  $R'^2$ , das dem  $R^2$ -Wert der an die SPURT-Kampagnen angepassten Sinusfunktion  $f_s(t)$  entspricht, kann aber geschlossen werden, dass  $f_s'(t)$  den Jahresgang annähernd korrekt beschreibt. Die Verschiebung der Jahresgängen der Steigungen der  $N_2O/O_3$ -Korrelationen, die bei den Kampagnen während SPURT (2001-2003) und während AASE II, PEM\_WEST(B), POLSTAR und STREAM (1992-1998) gemessen wurden, macht deutlich, dass sich zwischen den beiden Messzeiträumen die Absolutwerte der Steigungen  $dO_3/dN_2O$  aber nicht deren saisonaler Verlauf geändert hat.

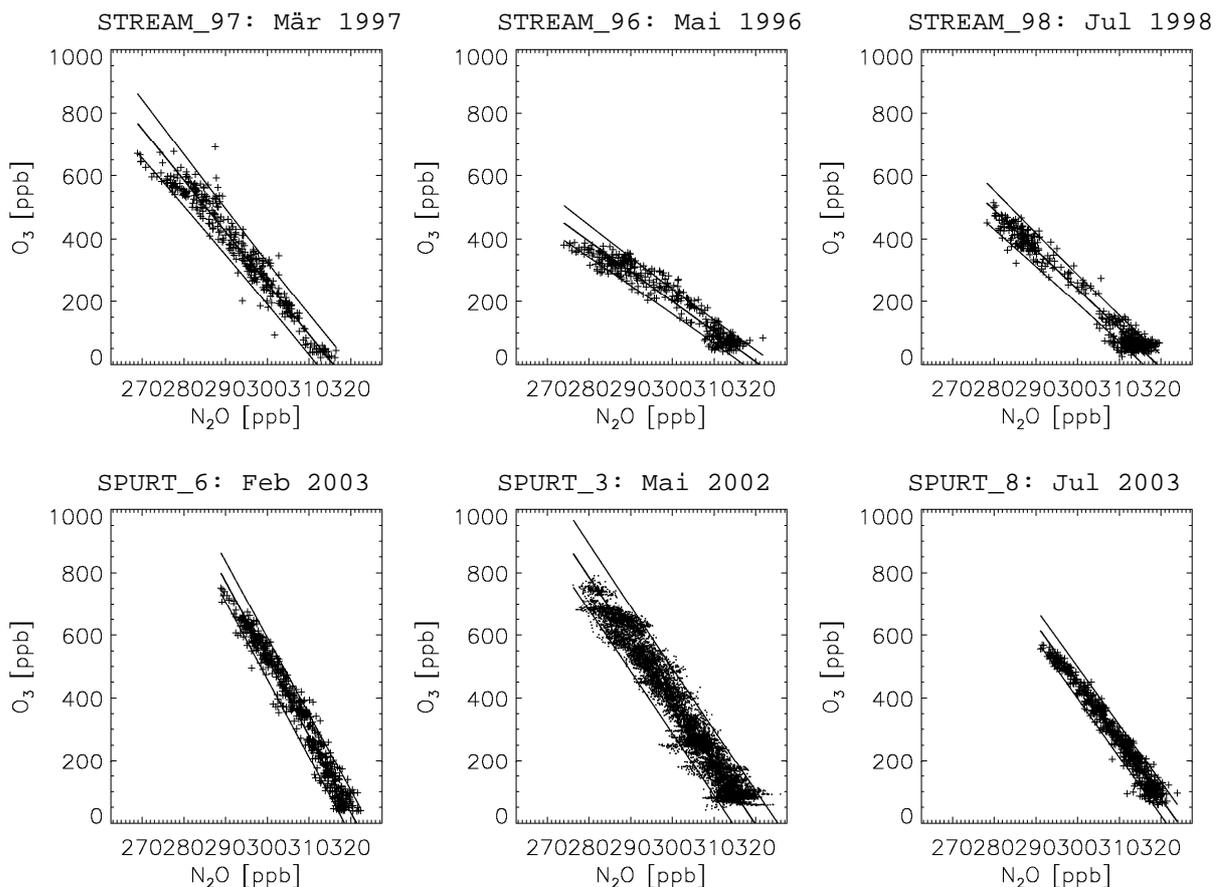


Abbildung 4.14: Vergleich der  $N_2O/O_3$ -Korrelationen bei STREAM (1. Zeile) und SPURT (2. Zeile). Für den Vergleich werden die SPURT-Kampagnen gewählt, die jahreszeitlich am nächsten zu den jeweiligen STREAM-Kampagnen liegen. Die Korrelationen sind dargestellt mit Regressionsgerade und  $2\sigma$ -Konfidenzintervall.

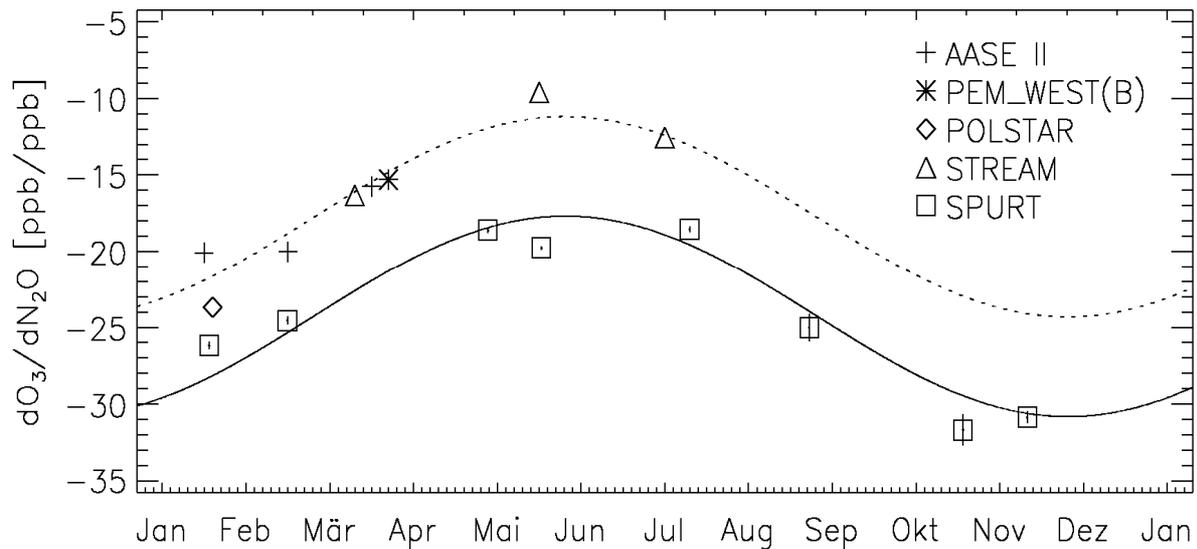


Abbildung 4.15: Vergleich der Steigungen  $dO_3/dN_2O$  bei SPURT mit denen anderer in der UT/LMS durchgeführten Kampagnen (siehe Tabelle 4.5). Alle Steigungen sind gegen den Zeitpunkt der Kampagne im Jahr aufgetragen. Die Sinuskurven zeigen die parametrisierten Jahrgänge  $f_s(t)$  (durchgezogen) und  $f_s'(t)$  (gestrichelt) für die beiden Datensätze.

Tabelle 4.5: Auflistung der einzelnen Kampagnen, die für den Vergleich der Steigungen  $dO_3/dN_2O$  in der Abbildung 4.15 verwendet wurden.

Kampagne	Zeitraum	Referenz	Region [°N]	Flughöhe [km]
AASE II	01/92	[Collins et al., 1993]	60	9-12
AASE II	02/92	[Collins et al., 1993]	60	9-12
AASE II	03/92	[Collins et al., 1993]	60	9-12
PEM_WEST(B)	03/94	[Singh et al., 1997]	37-57	9-12
POLSTAR	01/97	[Hoor, 2000]	65-80	9-13
STREAM_96	05/96	[Beuermann, 2000]	50-60	9-13
STREAM_97	03/97	[Beuermann, 2000]	65-80	9-13
STREAM_98	07/98	[Wetter, 2002]	45-60	9-13

Die während SPURT beobachtete stärkere Zunahme von  $O_3$  bei Abnahme von  $N_2O$  im Vergleich zu allen in Betracht gezogenen vergleichbaren Kampagnen aus den Jahren 1992 bis 1998 zeigt, dass der Anteil von ozonangereicherter Luft bzw. von photochemisch gealterter Luft in dem vermessenen Bereichen der LMS geringer war. Als mögliche Ursachen für die abweichenden  $N_2O/O_3$ -Korrelationen in der LMS bei SPURT müssen folgende möglichen Ursachen diskutiert werden:

1. Systematische Fehler bei der Messung von  $O_3$  und/oder  $N_2O$
2. Unterschiedliche Messgebiete
3. Änderung in der Ozonchemie in der Stratosphäre, d.h. mehr Produktion oder weniger Destruktion von  $O_3$
4. Stärkerer Einfluss in der freien Stratosphäre der Extratropen von photochemisch jüngeren Luftmassen aus den Tropen
5. Schwächerer Einfluss von photochemisch stark gealterten Luftmassen aus dem Vortex bedingt durch geringeren Ozonabbau

In jedem Fall müssen systematische Abweichungen der Messungen ausgeschlossen werden. Für die  $N_2O$ -Messungen der Kampagnen während SPURT, STREAM\_97 und STREAM\_98 ist dies möglich durch den direkten Vergleich der simultanen Messungen von GhOST und TDL bzw. GhOST II und TDL (siehe Kapitel 3.3). Ein systematischer Fehler bei den  $N_2O$ -Messungen bei POLSTAR (TDL) und STREAM\_96 (GhOST) ist ebenfalls auszuschließen, da die Messflüge bei diesen beiden Kampagnen mit den gleichen Instrumenten und den gleichen Referenzstandards wie bei den nachfolgenden STREAM-Kampagnen durchgeführt wurden.

Bei den in-situ Messungen von  $O_3$  besteht grundsätzlich ein Risiko für eine systematische Unterschätzung hoher Mischungsverhältnisse durch Ozonverlust an aktiven Oberflächen im Verlauf des Probenstroms vom Einlass bis zur Messzelle. Die sehr gute Übereinstimmung der redundanten  $O_3$ -Messungen von zwei in der Zuleitung des Probenstroms vollständig getrennten Instrumenten mit unterschiedlicher Messtechnik [Hegglin, 2004] stellt sicher, dass kein systematische Fehler bei den  $O_3$ -Messungen während SPURT vorliegt. Für die anderen Messkampagnen gibt es keine redundanten  $O_3$ -Messungen und eine systematische Abweichung kann durch den Vergleich mit anderen Messungen (siehe Abbildung 4.15 und Tabelle 4.5) nicht mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden. Ein Faktor, der gegen einen systematischen Fehler bei der Ozonmessung der älteren Kampagnen spricht, ist die für unterschiedliche Ozonmessinstrumente sehr gute Übereinstimmung der Steigungen der  $N_2O/O_3$ -Korrelationen bei den Messungen von STREAM\_97, AASE II und PEMWEST(B) im März.

Um sicherzustellen, dass die Änderung der Steigungen der  $N_2O/O_3$ -Korrelationen nicht nur ein Artefakt einer systematischen Abweichung der  $O_3$ -Messungen ist, werden die  $N_2O$ -Messungen von SPURT und STREAM unabhängig von den  $O_3$ -Messungen verglichen. Für diesen Vergleich werden die Verteilungsfunktionen (PDF, aus dem Engl.: Probability density function) der gemessenen Mischungsverhältnisse von  $N_2O$  auf unterschiedlichen PV-Intervallen (siehe Abbildung 4.16) und die  $N_2O$ - $\Delta\theta$ -Profile (siehe Abbildung 4.17) herangezogen. Zur direkten Vergleichbarkeit der  $N_2O$ -Messungen in unterschiedlichen Jahren werden diese mit Hilfe der Zeitreihen des globalen troposphärischen  $N_2O$ -Mittelwertes [NOAA/CMDL, 2004] auf einen fest definierten Zeitpunkt (1.1.2000) normiert. Der für diesen Zeitpunkt von NOAA/CMDL angegebene troposphärische  $N_2O$ -Mittelwert beträgt 315.5 ppb.

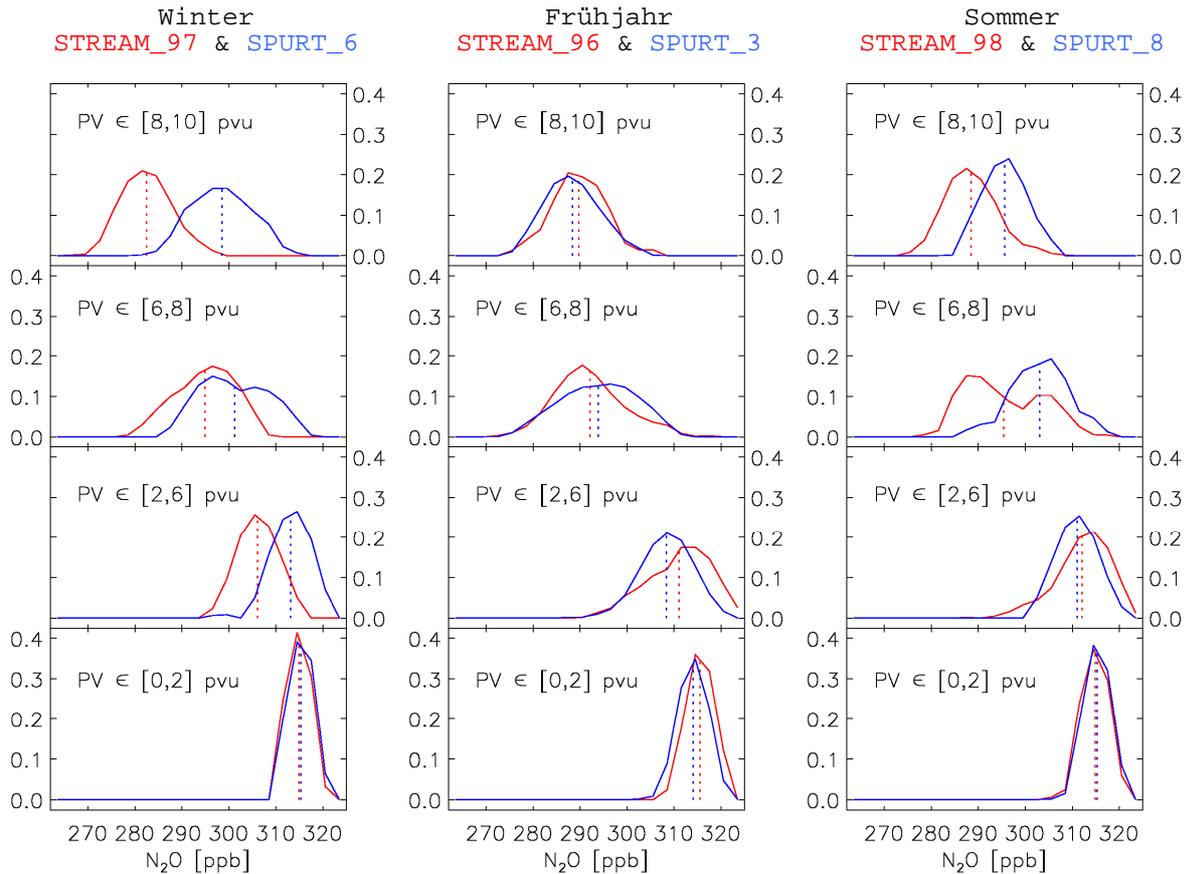


Abbildung 4.16: Vergleich der PDFs der während SPURT (blau) und STREAM (rot) auf verschiedenen PV-Intervallen gemessenen und normierten Mischungsverhältnisse von N<sub>2</sub>O. Die gestrichelten Linien zeigen die Mittelwerte der einzelnen Verteilungen

Die in Abbildung 4.16 dargestellten PDFs zeigen, dass bei den Winter- und Sommerkampagnen von STREAM auf den PV-Intervallen [6,8] pvu und [8,10] pvu signifikant niedrigere N<sub>2</sub>O-Mischungsverhältnisse gefunden wurden (bis zu 15 ppb) als bei den jahreszeitlich vergleichbaren Kampagnen bei SPURT. Die im Winter und Sommer in der LMS während STREAM gemessenen absolut niedrigeren Mischungsverhältnisse von N<sub>2</sub>O sind ebenfalls in den N<sub>2</sub>O- $\Delta\theta$ -Profilen (siehe Abbildung 4.17) im Bereich oberhalb von etwa 30 bis 40 K über der Tropopause festzustellen. Im Gegensatz dazu können im Frühjahr in der LMS für die N<sub>2</sub>O- $\Delta\theta$ -Profile und die N<sub>2</sub>O-PDFs keine Abweichungen zwischen den Messungen bei SPURT und STREAM nachgewiesen werden. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Messzeiträumen ist der saisonale Unterschied der im PV-Intervall [8,10] pvu gemessenen N<sub>2</sub>O-Werte. Im Gegensatz zu SPURT werden die niedrigsten N<sub>2</sub>O-Mischungsverhältnisse in der LMS während STREAM nicht im Frühjahr sondern im Winter beobachtet. Insgesamt zeigt der Vergleich zwischen den N<sub>2</sub>O-Messungen bei SPURT und STREAM, dass im Winter und Sommer in der LMS nicht nur eine relative Änderung gegenüber O<sub>3</sub> (siehe N<sub>2</sub>O/O<sub>3</sub>-Korrelation Abbildung 4.14 und deren Steigungen Abbildung 4.15) sondern auch eine absolute Änderung der Mischungsverhältnisse in den vertikalen Verteilungen (N<sub>2</sub>O- $\Delta\theta$ -Profile und N<sub>2</sub>O-PDFs) zu beobachten ist. Damit kann ausgeschlossen werden, dass die Abweichungen der jahreszeitlich vergleichbaren

Steigungen  $dO_3/dN_2O$  nur auf einen systematischen Fehler bei den  $O_3$ -Messungen zurückzuführen sind.

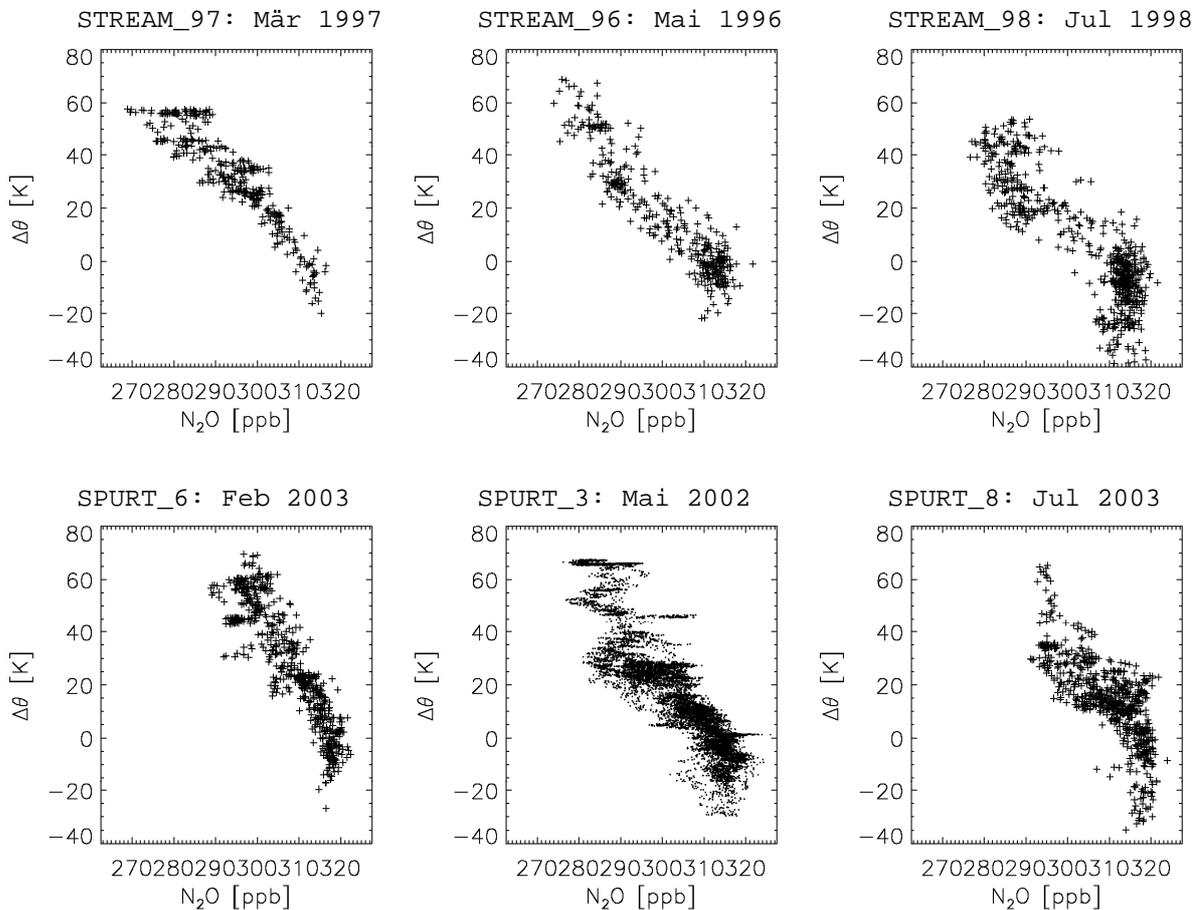


Abbildung 4.17: Vergleich der  $N_2O$ - $\Delta\theta$ -Profile der STREAM- (1. Zeile) und SPURT-Kampagnen (2. Zeile) für die normierten  $N_2O$ -Messungen.

Für alle bei SPURT durchgeführten Messkampagnen sind die  $N_2O/O_3$ -Korrelationen trotz der großen meridionalen Abdeckung (ca.  $30^\circ N$  bis  $70^\circ N$ ) sehr kompakt (siehe Abbildung 4.11 und Abbildung 4.14) und weisen keine signifikante meridionale Variabilität innerhalb einer Jahreszeit auf. Für die einzelnen STREAM-Kampagnen, die eine deutlich geringere meridionale Abdeckung bei längerem Messzeitraum (2 bis 3 Wochen) haben, kann gezeigt werden, dass die vertikalen Abdeckungen der Messungen in der LMS (bis ca. 60-70 K über der lokalen Tropopause) denen der vergleichbaren Kampagnen bei SPURT entsprechen (siehe Abbildung 4.17). Die meridionale Homogenität der  $N_2O/O_3$ -Korrelationen und die annähernd identische vertikalen Abdeckungen der verschiedenen Kampagnen lassen den Schluss zu, dass der Einfluss von unterschiedlichen Messgebieten in der LMS der Nordhemisphäre auf die  $N_2O/O_3$ -Korrelationen sehr gering ist.

Die dominierenden Abbauprozesse von  $O_3$  in der unteren Stratosphäre bis etwa 20 km sind die Reaktionen der  $HO_x$ -Zyklen, die ohne atomaren Sauerstoff ablaufen, und

in geringerem Maße die Reaktionen der  $\text{NO}_x$ -Zyklen [Seinfeld & Pandis, 1998]. Zur Beurteilung von Änderungen in der Ozonchemie müssten neben Strahlungsmessungen auf jeden Fall die wichtigsten reaktiven Spezies OH,  $\text{HO}_2$ , NO und  $\text{NO}_2$  für die Abbaureaktionen von Ozon in der unteren Stratosphäre gemessen werden. Da diese Messungen bei SPURT und auch STREAM nicht durchgeführt wurden, kann die Frage nach einer Änderung in der Ozonchemie mit Hilfe der verwendeten Datensätze nicht direkt beantwortet werden. Der Vergleich der Verteilungen der bei SPURT und STREAM gemessenen  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnissen auf verschiedenen PV-Intervallen (siehe Abbildung 4.16) zeigt, dass die Unterschiede der  $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_3$ -Korrelationen im Winter und Sommer zu einem großen Teil durch die höheren Mischungsverhältnisse von  $\text{N}_2\text{O}$  in der LMS während SPURT bedingt sind. Da der Tracer  $\text{N}_2\text{O}$  auf Grund seiner langen Lebenszeit in der unteren Stratosphäre dynamisch kontrolliert ist, bedeutet das aber, dass die beobachteten Abweichungen der Steigung  $d\text{O}_3/d\text{N}_2\text{O}$  der Korrelationen in diesen Jahreszeiten im Wesentlichen durch den Transport und nicht durch die Ozonchemie bestimmt werden. Außerdem hätte die Annahme, dass die Unterschiede der  $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_3$ -Korrelationen ausschließlich auf veränderte Ozonprofile und damit nur auf chemische Prozesse zurückzuführen sind, zur Konsequenz, dass eine deutliche Abnahme der OH-Konzentrationen in der unteren Stratosphäre zu beobachten sein müsste. Dies ist bis heute nicht beobachtet worden und erscheint unwahrscheinlich, da  $\text{H}_2\text{O}$ , das die Quelle von OH ist, in der Stratosphäre in dem betrachteten Zeitraum tendenziell zugenommen hat [Randel et al., 2004]. Andere Spurengase in der LMS, die wie CO über OH abgebaut werden, haben ebenfalls nicht abgenommen. Ein weiteres Argument, das gegen eine überwiegend chemisch bedingte Änderung der  $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_3$ -Korrelationen spricht, ist die relativ lange effektive chemische Lebenszeit von  $\text{O}_3$  in der unteren Stratosphäre (siehe Kapitel 4.3.2), die etwa in der Größenordnung der vertikalen und quasihorizontalen Transportzeiten liegt.

Geht man davon aus, dass die Änderungen der  $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_3$ -Korrelationen in der LMS bei SPURT gegenüber den anderen Kampagnen (siehe Abbildung 4.15) durch Transport verursacht werden (siehe Abbildung 4.10), muss der Anteil von Luft aus der tropischen Stratosphäre relativ zu dem Anteil der photochemisch stärker gealterten Luft aus höheren Schichten der freien extratropischen Stratosphäre in der LMS zugenommen haben. Eine Zunahme von TST über die extratropische Tropopause kann zwar die im Winter und Sommer höheren Mischungsverhältnisse von  $\text{N}_2\text{O}$  in die LMS bei SPURT (siehe Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17) erklären, hat aber keinen Einfluss auf die Steigung  $d\text{O}_3/d\text{N}_2\text{O}$  der Korrelation. Eine relative Zunahme des quasihorizontalen Transports aus den Tropen gegenüber dem Abwärtstransport in der unteren Stratosphäre der Extratropen führt dazu, dass in der LMS nicht nur die  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnisse sondern auch die Steigung der  $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_3$ -Korrelation zunehmen. Das bedeutet, dass die Zunahme des isentropen Transports von den Tropen in die Extratropen über die im Bereich der unteren Kilometer der freien Stratosphäre (ca. 16-21 km bzw.  $\Theta \approx 380$ -450 K) schwächere subtropische Transportbarriere [Mote et al., 1996], [Rosenlof et al., 1997] und/oder die Abnahme des Abwärtstransports

in der freien Stratosphäre der mittleren Breiten, die beiden möglichen Transportmechanismen sind, die die beobachteten Änderungen im Winter und Sommer erklären können. Im Frühjahr reicht die Hypothese der relativen Änderung zwischen isentropen und vertikalem Transport in der „tropical controlled transition layer“ nicht aus, um nicht nur die unterschiedlichen  $N_2O/O_3$ -Korrelationen sondern auch die annähernd identischen Verteilungen von  $N_2O$  auf verschiedenen PV-Intervallen in der LMS (siehe Abbildung 4.16) bei SPURT und STREAM erklären zu können. Eine Möglichkeit, um in der LMS eine geringere Steigung der  $N_2O/O_3$ -Korrelation bei gleicher vertikaler Verteilung von  $N_2O$  zu erklären, ist eine Kombination aus stärkerem Abwärtstransport aus der freien Stratosphäre und einem intensiveren TST über die extratropische Tropopause. Eine verstärkte Einmischung von troposphärischer Luft in die LMS kann die niedrigeren Mischungsverhältnisse von  $N_2O$  bedingt durch den stärkeren Eintrag aus der freien Stratosphäre kompensieren ohne die  $N_2O/O_3$ -Korrelation zu ändern.

Grundsätzlich kann aus den SPURT- und STREAM-Messungen nicht abgeleitet werden, ob in der Stratosphäre der Abwärtstransport zugenommen oder der isentrope Transport aus den Tropen abgenommen hat. Um das zu beurteilen, müssen Zeitreihen von Ballon- oder Satellitenmessungen herangezogen werden, die die Stratosphäre oberhalb von  $\theta = 380$  K abdecken. Ein im Mittel geringerer Abwärtstransport – gleichbedeutend mit einer im Mittel abgeschwächte Brewer-Dobson-Zirkulation – kann als Ursache für die größeren Steigung der  $N_2O/O_3$ -Korrelation bei SPURT weitestgehend ausgeschlossen werden, da dies eine Zunahme des mittleren Alters in der Stratosphäre zur Folge hätte. Ein solcher Trend im Alter der stratosphärischen Luft in den mittleren Breiten kann aber durch die Ballonmessungen (bis zu einer Höhe von ca. 35 km) nicht bestätigt werden [Engel *et al.*, 2003]. Diese Aussage muss aber dahingehend eingeschränkt werden, dass die Anzahl der Ballonkampagnen nicht ausreicht, um eine Änderung der saisonalen Intensität des Abwärtstransports im Zeitraum zwischen 1998 und 2001 auszuschließen. Ein Hinweis, der auf eine Zunahme des isentropen Transports von den Tropen in die Extratropen im Bereich der unteren Kilometer der freien Stratosphäre (ca. 16-21 km bzw.  $\Theta \approx 380$ -450 K) im Zeitraum der SPURT-Kampagnen schließen lässt, geben die Messungen des Satelliten HALOE. Sie zeigen für Methan, das in seinen Eigenschaften als Tracer in der Stratosphäre dem  $N_2O$  sehr ähnlich ist, ab dem Jahr 2000 eine Zunahme der Mischungsverhältnisse im Bereich der unteren Stratosphäre [Rosenlof, persönliche Mitteilung].

Eine alternative Erklärung für die während SPURT beobachteten Veränderungen der chemischen Komposition der LMS ist ein schwächerer Einfluss von photochemisch gealterten Luftmassen aus dem arktischen Vortex bedingt durch dessen Variabilität. Insbesondere bei den Messungen in der LMS in den Monaten April bis Juli, nach dem Zusammenbruch des Wirbels, sollte sich, retardiert durch die vertikalen Transportzeiten, die Variabilität des Ozonverlustes im unteren Bereich des Vortex ( $\theta < 550$  K) auf die  $O_3$ -Verteilungen und damit auf die Korrelationen von langlebigen Spurengasen mit  $O_3$  auswirken [Bregman *et al.*, 2000]. Im Vergleich der drei Frühjahrskampagnen STREAM\_96 (Mai 1996), SPURT\_3 (Mai 2002) und SPURT\_7 (April 2003),

zeigt sich aber, dass der Ozonverlust im Wirbel in den jeweiligen Jahren (siehe Abbildung 4.18) nicht korreliert ist mit den Steigungen  $dO_3/dN_2O$  der in der LMS gemessenen Korrelationen (siehe Abbildung 4.15). Ebenso weisen die Messungen im Juli 1998 (STREAM\_98) trotz des geringeren Ozonabbaus im Vortex einen betragsmäßig kleinere Steigung  $dO_3/dN_2O$  auf als die Messungen im Juli 2003 (SPURT\_8). Die Abweichungen der Steigungen  $dO_3/dN_2O$  bei SPURT und STREAM (siehe Abbildung 4.15) können also nicht direkt aus der absoluten Quantität des Ozonabbaus im arktischen Vortex des jeweiligen Jahres abgeleitet werden. Das bedeutet nicht, dass die unterschiedliche Ausprägung des Wirbels bezüglich des Ozonabbaus und der Lebensdauer in den verschiedenen Jahren keinen Einfluss auf die Ozonverteilung in der LMS hat. Im Wesentlichen müssen die Unterschiede zwischen den  $N_2O/O_3$ -Korrelationen und den  $N_2O$ -Verteilungen bei SPURT und STREAM aber auf einem anderen Mechanismus beruhen.

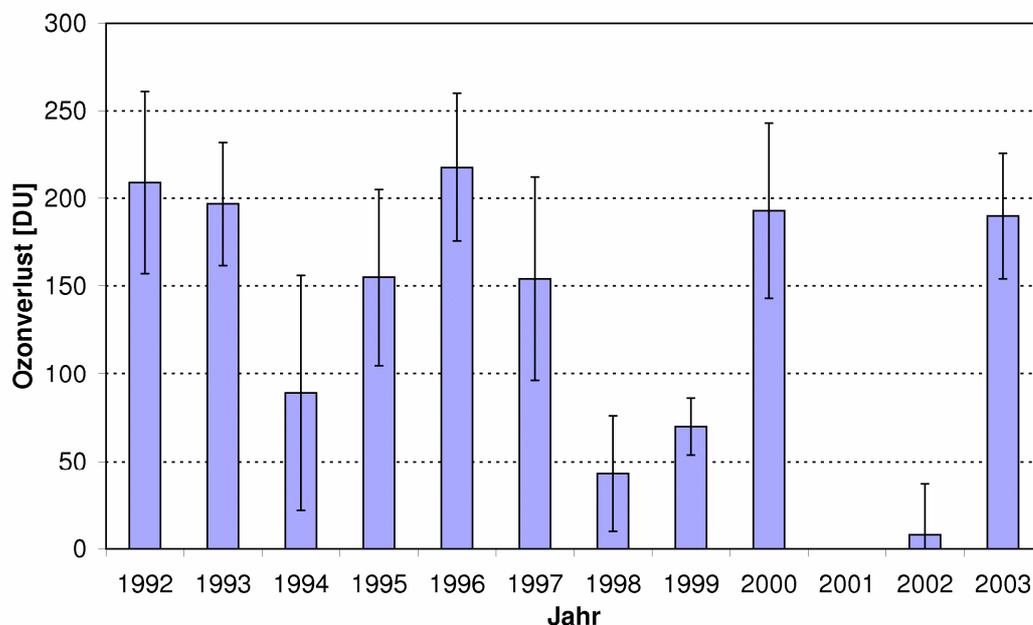


Abbildung 4.18: Ozonverluste im arktischen Wirbel für den Zeitraum 1992 bis 2003 in der Säule zwischen 380 K und 550 K, berechnet aus Methan- und Ozonprofilen des Satteliten HALOE. Die eingezeichneten Fehlerbalken repräsentieren die Unsicherheit der für die Berechnungen benötigten Referenzfunktionen vor der Entstehung des Wirbels [Tilmes *et al.*, 2004],

Fasst man die oben angeführten Untersuchungen über die möglichen Gründe der Unterschiede zwischen den bei SPURT (2001-2003) und den bei vorangegangenen Kampagnen (1992-1998) in der UT/LMS gemessenen  $N_2O/O_3$ -Korrelationen zusammen, lässt sich folgende Hypothese aufstellen: Die Unterschiede sind im Wesentlichen auf einen im Zeitraum von SPURT stärkerer quasihorizontaler isentroper Transport aus den Tropen in die Extratropen im Bereich der so genannten „tropical controlled transition layer“ [Rosenlof *et al.*, 1997] zwischen 16-21 km (bzw.  $\Theta \approx 380$ -450 K) zurückzuführen. Diese Hypothese kann erklären, warum die LMS bei allen untersuchten vergleichbaren Kampagnen (siehe Tabelle 4.5) einen stärkeren Einfluss von

photochemisch gealterter Luft (siehe Abbildung 4.15), für die jeweilige Jahreszeit aufweist. Sie kann ebenfalls erklären, warum im Winter und Sommer auch in den vertikalen Verteilungen eine geringere Abnahme von  $N_2O$  zu beobachten ist (siehe Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17). Die annähernd identischen  $N_2O$ -Verteilungen im Frühjahr können durch die Hypothese aber nicht erklärt werden, hier müssen andere Prozesse, wie z.B. TST, Ozonchemie oder unterschiedliche Einflüsse aus dem polaren Vortex eine Rolle spielen.

## 4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel werden die bei SPURT gemessenen Tracerverteilungen und Tracer/Tracer-Korrelationen von  $N_2O$ , F12,  $SF_6$  und  $O_3$  genutzt, um den Transport in der UT/LMS zu untersuchen. Die mit dem in-situ GC GhOST II während SPURT gemessenen troposphärischen Mischungsverhältnisse von  $N_2O$  und  $SF_6$  in den Extratropen der Nordhemisphäre stimmen im Rahmen des Messfehlers sehr gut mit den Messungen von NOAA/CMDL überein. Für F12 zeigt sich eine systematische Abweichung von etwa 9 ppt zwischen den SPURT- und den NOAA/CMDL-Messungen. Diese Abweichung bei den F12-Messungen ist bedingt durch die veraltete Eichskala des Primärstandards am IAU.

Die exemplarische Darstellung einiger bei SPURT gemessenen Tracer ( $N_2O$ , F12 und CO) als Funktion verschiedener atmosphärischer Koordinaten zeigt, dass für die Vergleichbarkeit von Tracermessungen mit großer räumlicher und zeitlicher Variation auf Grund der großen Variabilität der Tropopausenhöhe im Bereich der UT/LMS Bezugsgrößen bzw. Parameter benötigt werden, die eine Zuordnung der Messung relativ zur Tropopause ermöglichen. Im Datensatz von SPURT sind das die Parameter potentielle Vorticity PV und Abstand  $\Delta\theta$  zur lokalen Tropopause. Die geometrische Höhe Z, der Druck p und die potentielle Temperatur  $\theta$  allein sind für die Vergleichbarkeit solcher Messungen in der UT/LMS ungenügende Bezugsgrößen. Mit Hilfe der Spearman Rankkorrelation kann gezeigt werden, dass in der UT/LMS die Tracer mit einem sehr kleinen meridionalen troposphärischen Gradienten relativ zu ihrem vertikalen Gradienten, wie z.B.  $N_2O$ , F12 oder  $O_3$ , im Winter und Frühjahr besser mit der Vertikalkoordinate  $\Delta\theta$  und im Sommer und Herbst besser mit der Vertikalkoordinate PV korreliert sind. Demgegenüber weisen Tracer mit einem großen meridionalen troposphärischen Gradienten, wie z.B. CO, die bessere Korrelation mit  $\Delta\theta$  in der UT/LMS auf. Um mit Hilfe von Tracermessungen die horizontale Ausdehnung des Einflusses von TST auf isentropen Flächen zu untersuchen, ist ein Koordinatensystem mit der äquivalenten Breite  $\phi_e$  als horizontale und der potentiellen Temperatur  $\theta$  als vertikale Koordinate ein geeignetes Bezugssystem [Hoor *et al.*, 2004].

Bei der Untersuchung der während SPURT beobachteten jahreszeitlichen Änderungen der Verteilungen  $N_2O(PV)$ ,  $N_2O(\Delta\theta)$  und  $N_2O(\phi_e, \theta)$  in der UT/LMS ist ein maximaler Einfluss aus der freien Stratosphäre, d.h. die niedrigsten  $N_2O$ -Werte im Frühjahr, und ein maximaler Einfluss aus der Troposphäre, d.h. die höchsten  $N_2O$ -Werte im Herbst, festzustellen. Die Saisonalität der  $N_2O$ -PV-,  $N_2O$ - $\Delta\theta$ -Profile und der Vertei-

lungen  $N_2O(\phi_e, \theta)$  in der LMS weist gegenüber dem Jahreszyklus des Abwärtstransports in die LMS [Appenzeller *et al.*, 1996] eine zeitliche Verschiebung von ca. 3-4 Monaten im Frühjahr und von ca. 4-5 Monaten im Herbst auf. Der meridionale Gradient in den Verteilungen  $N_2O(\phi_e, \theta)$  zeigt, dass der quasihorizontale isentrope Transport aus der Übergangsschicht zwischen der Troposphäre und der Stratosphäre in die LMS im Gegensatz zu dem Transport in die Übergangsschicht (siehe Kapitel 3.4.2) auf einer längeren Zeitskala – in der Größenordnung von Wochen bis Monaten – abläuft.

Die bei den SPURT-Kampagnen in der LMS gemessenen  $N_2O/F12$ -Korrelationen sind als ideal linear anzusehen und ihre beobachtete Variabilitäten können durch die Messunsicherheit des GhOST II erklärt werden. Diese Korrelationen können für alle Messungen bzw. Jahreszeiten zusammengefasst und durch eine einzige symmetrische Regressionsgerade  $F12(N_2O)$  mit einer Steigung von  $(2.046 \pm 0.004)$  ppt/ppb und einem Achsenabschnitt von  $(107.24 \pm 1.37)$  ppt beschrieben werden. Das bedeutet, dass in der unteren Stratosphäre die chemische Lebenszeit beider Tracer deutlich größer ist als die typischen horizontalen und vertikalen Transportzeiten [Plumb & Ko, 1992]. Der Vergleich der  $N_2O/F12$ -Korrelationen in der LMS, die im Zeitraum 2001 bis 2003 bei SPURT und im Zeitraum 1996 bis 1998 bei STREAM gemessen wurden, zeigt, dass im Rahmen der Messgenauigkeit kein systematischer Trend nachzuweisen ist.

Auf Grund der effektiven chemischen Lebenszeit von  $O_3$ , in der Größenordnung der typischen horizontalen und vertikalen Transportzeiten in der unteren Stratosphäre liegt, wird für die Korrelationen der langlebigen Tracer  $N_2O$ , F12 und  $SF_6$  mit  $O_3$  eine jahreszeitliche Variabilität in der LMS erwartet. Die Steigungen  $dO_3/dN_2O$ ,  $dO_3/dF12$  und  $dO_3/dSF_6$  der drei Korrelationen zeigen während SPURT einen Jahresgang in der LMS, der durch eine Sinusfunktion beschrieben werden kann. Der saisonale Verlauf der Steigungen  $dO_3/dN_2O$  und  $dO_3/dF12$ , die ein Diagnostikum für den großskaligen stratosphärischen Transport und den Ozonabbau darstellen [Plumb & Ko, 1992; Profitt *et al.*, 1993], ist gleich, was auf Grund der saisonal invariablen  $N_2O/F12$ -Korrelation auch zu erwarten ist. Aus der Saisonalität dieser beiden Korrelationen in der LMS kann, wie aus den  $N_2O$ -PV- und  $N_2O$ - $\Delta\theta$ -Profilen, für den Einfluss aus der freien Stratosphäre ein Maximum im Frühjahr und ein Minimum im Herbst abgeleitet werden. Vergleicht man die Phasenverschiebung  $\phi_{F(380K, NH)}$  des von Appenzeller *et al.* [1996] berechneten Nettomassenfluss  $F_{380K, NH}$  durch die 380K-Isentrope auf der Nordhemisphäre mit den Phasenverschiebungen  $\phi_{N_2O/O_3}$  und  $\phi_{F12/O_3}$ , zeigt sich, dass der saisonale Zyklus der Steigungen  $dO_3/dN_2O$  und  $dO_3/dF12$  der Korrelationen dem Nettomassenfluss  $F_{380K, NH}$  mit einem zeitlichen Versatz von etwa 4 Monaten folgt. Dies bestätigt das Ergebnis aus dem Vergleich der Saisonalität von  $F_{380K, NH}$  mit der Saisonalität der  $N_2O$ -PV- und  $N_2O$ - $\Delta\theta$ -Profilen. Aus der Differenz von ca. 2 Monaten zwischen dem Jahresgang der Steigungen der  $SF_6/O_3$ -Korrelationen und dem Jahresgang der Steigungen der  $N_2O/O_3$ - und  $F12/O_3$ -Korrelationen wird gefolgert, dass der TST durch quasihorizontale isentrope Transport aus den Tropen in die LMS jahreszeitlich variabel sein muss und ein Minimum im Winter und ein Maximum im Sommer aufweist.

Vergleicht man die  $N_2O/O_3$ -Korrelationen in der LMS bei SPURT mit denen von früheren Messkampagnen, muss festgestellt werden, dass ihre Steigungen einen systematischen Unterschied aufweisen. Sie zeigen in der LMS bei SPURT im Mittel eine Zunahme von  $O_3$  relativ zu  $N_2O$ , die um etwa 6.5 ppb  $O_3$  pro 1 ppb  $N_2O$  größer ist, als die Zunahme bei jahreszeitlich vergleichbaren früheren Kampagnen. Die absolut größeren Steigungen der  $N_2O/O_3$ -Korrelationen in der LMS bei SPURT zeigen, dass der Anteil von photochemisch gealterter Luft aus höheren Schichten der freien Stratosphäre der Extratropen für die jeweiligen Jahreszeiten geringer ist als bei den früheren Messkampagnen. Es kann gezeigt werden, dass Zunahme des isentropen Transports in der „tropical controlled transition layer“ während des Kampagnenzeitraums von SPURT wahrscheinlich der dominierende Mechanismus für den geringeren Anteil an photochemisch gealterter Luft in der LMS ist.



## Kapitel 5

# Alter in der unteren und untersten Stratosphäre

Die Zeitskalen des Transports von einer Grenzfläche in das Innere eines fluidodynamischen Systems erlauben eine fundamentale Beschreibung der Strömung. Chemische Tracer mit bekannter Quellen- und Senkenverteilung können für die Bestimmung dieser Zeitskalen genutzt werden. Zu diesem Zweck wurden Tracer zur Bestimmung des Alters bereits in vielen Bereichen der Geo- und Atmosphärenphysik wie z.B. Ozeane [Fine, 1995], Seen [Weiss et al., 1991], Grundwasser und Stratosphäre [Hall & Plumb, 1994; Engel et al., 2002; Waugh & Hall, 2002] eingesetzt. Gewöhnlich wird angenommen, dass das Alter mit den zugrunde liegenden Zeitskalen der Strömung gleichgesetzt werden kann. Man verwendet daher das aus Tracermessungen bestimmte Alter zur Diagnose der Flüsse, für die Bestimmung der Infiltration von Verschmutzungen und zum Testen des Transports in Modellen.

Der Transport von Luft aus der Troposphäre zu einem definierten Punkt in der Stratosphäre kann auf Grund von Mischung nicht mit einer einzelnen Transitzeit sondern nur mit einer Transitzeitverteilung beschrieben werden [Kida, 1983]. Verschiedene Tracer, die ein unterschiedliches Verhalten in der zeitlichen Entwicklung in der Troposphäre und/oder in ihrer Quellen- und Senkenverteilung in der Stratosphäre aufweisen, werden durch die Form der Transitzeitverteilung unterschiedlich gewichtet. Das bedeutet, dass im Allgemeinen Tracer mit verschiedenen Eigenschaften zu unterschiedlichen mittleren (Tracer-)Altern führen. Da die Transitzeitverteilung selbst keine direkt beobachtbare Größe ist, können stratosphärische Messungen einer Kombination von Tracern unterschiedlicher Eigenschaften genutzt werden, um Rückschlüsse auf die Form der zugrunde liegende Transitzeitverteilung [Andrews et al., 1999; Holzer & Hall, 2000] zu ziehen.

In diesem Kapitel wird das Alter in der unteren und untersten Stratosphäre mit Hilfe der beiden Alterstracer SF<sub>6</sub> und CO<sub>2</sub> untersucht. Dazu werden sowohl die Messungen während SPURT als auch die Ergebnisse einer Modellstudie verwendet, die mit dem TM5, einem am KNMI (Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut) entwickelten globalen Eulerschen Chemie-Transport-Modell (CTM) gewonnen wurde.

## 5.1 Altersberechnung aus SF<sub>6</sub> und CO<sub>2</sub> Beobachtungen

Die Fragestellung der Berechnung des Alters aus Tracermessungen ist in verschiedensten Arbeiten auf dem Gebiet der Strömungsdynamik behandelt worden. Im Folgenden Abschnitt werden die wichtigsten Grundlagen, die Nomenklatur und die zum Teil neu entwickelte Methode beschrieben, die in dieser Arbeit zur Bestimmung des Alters eines Luftpaketes in der Stratosphäre verwendet wurden.

Eine mathematische Formulierung des Altersspektrums in der Stratosphäre wurde als erstes von *Hall und Plumb* [1994] beschrieben. Sie identifizierten das Altersspektrum als eine Greensche Funktion, die die Randbedingungen, gegeben durch das Verhalten des Mischungsverhältnisses eines Tracers an einer bestimmten Grenzfläche  $\Omega$ , wie z.B. an der Erdoberfläche oder an der tropische Tropopause, an einen Punkt  $r$  in die Stratosphäre propagiert. Die Kontinuitätsgleichung für einen passiven Tracer mit dem Mischungsverhältnis  $\chi(r,t)$  lautet:

$$(\partial_t + L)\chi = S \quad (5.1)$$

Dabei ist  $\partial_t$  der Differentialoperator der zeitlichen Ableitung,  $L$  der lineare Transportoperator, der die Advektion und Diffusion repräsentiert, und  $S$  die spezifische Quelle oder Senke des Tracers. Im Allgemeinen muss keine Annahme darüber gemacht werden, ob der diffusive Anteil von  $L$  durch molekulare und/oder turbulente Diffusion hervorgerufen wird. Die Linearität der Kontinuitätsgleichung (5.1) erlaubt es  $\chi$  als lineare Superposition von Mischungsverhältnissen einzelner Pulse einer Quelle aufzufassen. Aus diesem Grund ist es möglich,  $S$  als ein raumzeitliches Ensemble von Pulsen zu beschreiben, die für den Grenzübergang zu infinitesimaler räumlicher und zeitlicher Ausdehnung in die Diracschen  $\delta$ -Funktionen übergehen. Wenn  $S$  durch  $\delta$ -Funktionen darstellbar ist, definiert die Gleichung (5.2) die zugehörige Greensche Funktion  $G$  durch:

$$(\partial_t + L)G(r,t | r',t') = \rho^{-1} \delta(t - t') \delta(r - r') \quad (5.2)$$

wobei  $\rho$  die Dichte des Fluids ist. Demzufolge hat  $G$  die Dimension einer inversen Masse und entspricht dem an einem Punkt  $(r',t')$  injizierten Tracer normalisiert mit seiner Masse. Die Lösungen von linearen Differentialgleichungen mit beliebigen Randbedingungen und internen Quellen durch korrespondierende Greensche Funktionen ist in großer Allgemeinheit von *Morse und Feshbach* [1953] beschrieben worden. Für die Stratosphäre als Teil der Homosphäre braucht die molekulare Diffusion nicht berücksichtigt zu werden und der lineare Transportoperator  $L$  kann durch die Geschwindigkeit der Advektion  $v(r,t)$  und die isotrope turbulente Diffusivität  $\kappa(r,t)$  definiert werden:

$$L(\chi) = v \cdot \nabla \chi - \rho^{-1} \nabla \cdot (\rho \kappa \nabla \chi) \quad (5.3)$$

Für den konkreten Fall der beiden Alterstracer  $\text{CO}_2$  und  $\text{SF}_6$  können in der Stratosphäre einige Vereinfachungen und Einschränkungen der allgemeinen Gleichungen (5.1) und (5.2) gemacht werden. In erster Näherung sind  $\text{CO}_2$  und  $\text{SF}_6$  in der Stratosphäre konservative Tracer (d.h.  $S = 0$ ). Ist außerdem die Funktion  $\chi(\Omega, t)$  der zeitlichen Entwicklung der Mischungsverhältnisse an der Grenzfläche  $\Omega$  bekannt und damit als Summe von  $\delta$ -Funktionen darstellbar, reduziert sich die Gleichung (5.2) auf:

$$(\partial_t + L)G(r, t | \Omega, t') = 0 \quad (5.4)$$

unter der Randbedingung, dass für einen beliebigen Punkt  $r_0$  auf  $\Omega$  gilt:

$$G(r_0, t | \Omega, t') = \delta(t - t') \quad (5.5)$$

Die Lösung der Gleichung (5.1) ist für einen quellenfreien Tracer mit den Randbedingungen für  $G$  aus der Gleichung (5.5) gegeben durch:

$$\chi(r, t) = \int_{t_0}^t \chi(\Omega, t') G(r, t | \Omega, t') dt' \quad (5.6)$$

Die Normalisierung von  $G$  folgt aus der Gleichung (5.6) für den Limes  $t_0 \rightarrow -\infty$ . Das Mischungsverhältnis an der Grenzfläche  $\Omega$  sei gegeben durch  $\chi(\Omega, t) = \Theta(t - t_0)$  mit der Heaviside Funktion  $\Theta(t - t_0)$ , deren Werte durch Eins für  $t > t_0$  und durch Null andernfalls definiert sind. Unter der Voraussetzung, dass das betrachtete Reservoir, wie in diesem Fall die Stratosphäre, finit ist, propagiert  $\chi(\Omega, t)$  durch das gesamte Reservoir und  $\chi(r, t) = 1$  liefert die Normierung:

$$\int_{-\infty}^t G(r, t | \Omega, t') dt' = 1 \quad (5.7)$$

Die durch die Gleichungen (5.4), (5.5) und (5.7) definierte Funktion  $G$  wird in der Arbeit von *Hall und Plumb* [1994] als Altersspektrum interpretiert, das eine Verteilungsfunktion der Transitzeiten, oder abgekürzt TTD (englisch: Transit Time Distribution), aller  $\Omega$ - $r$ -Pfade in dem Zeitintervall zwischen  $\xi = t - t'$  und  $\xi + d\xi$  darstellt.

Für die nachfolgenden Analysen ist es sinnvoll, die zeitlichen Momente des Alterspektrums bzw. der TTD zu betrachten. Das  $n$ -te Moment  $m_n$  ist definiert durch:

$$m_n = \int_0^{\infty} \xi^n G(\xi) d\xi \quad (5.8)$$

Aufgrund der Normalisierung von  $G$  (5.7) gilt für das nullte Moment  $m_0 = 1$ . Das erste Moment der TTD:

$$\Gamma \equiv m_1 = \int_0^{\infty} \xi G(\xi) d\xi \quad (5.9)$$

ist die mittlere Transitzeit  $\Gamma$ , die in dieser Arbeit, in Anlehnung an die auf dem Gebiet der stratosphärischen Dynamik übliche Nomenklatur, als „mittleres Alter“ bezeichnet wird. Für die höheren Momente erweist es sich als vorteilhaft, nicht die um den Ursprung sondern die um  $\Gamma$  zentrierten Momente zu verwenden. Das n-te zentrierte Moment  $\mu_n$  ist definiert durch:

$$\mu_n = \int_0^{\infty} (\xi - \Gamma)^n G(\xi) d\xi \quad (5.10)$$

Gemäß der Definition (5.10) verschwindet das erste zentrierte Moment, wohingegen das zweite zentrierte Moment, das ein Maß für die Verbreiterung des Spektrums darstellt, im Allgemeinen ungleich null ist. Der Arbeit von *Hall & Plumb* [1994] folgend, wird die Breite des Spektrums  $\Delta$  definiert als

$$\Delta^2 \equiv \frac{1}{2} \mu_2 = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} (\xi - \Gamma)^2 G(\xi) d\xi \quad (5.11)$$

Die Zeitskalen bzw. die Alter können aus einigen verschiedenen Typen von Tracern ermittelt werden, wobei die Berechnung des Alters für diese unterschiedlichen Typen variiert. In der Literatur differiert die Terminologie für das aus Tracern abgeleitete Alter. Hier wird dafür der Begriff „Traceralter“  $\tau$  bzw.  $\tau_{\text{Tracer}}$  verwendet.

Eine Klasse von Tracern für die Altersbestimmung sind die konservativen Tracer, deren Verlauf der Mischungsverhältnisse  $\chi(\Omega, t)$  an der Grenzfläche  $\Omega$  mit einer monoton wachsenden oder fallenden Funktion beschrieben werden kann. Für diese Tracer kann  $\tau$  als die Differenz zwischen den Zeitpunkten  $t$  und  $t'$  definiert werden, an denen das Mischungsverhältnis im Inneren  $\chi(r, t)$  dem an der begrenzenden Fläche  $\chi(\Omega, t')$  entspricht:

$$\chi(r, t) = \chi(\Omega, t - \tau) \quad (5.12)$$

Nimmt man an, dass  $\chi(\Omega, t)$  durch ein Polynom der Ordnung  $N$  beschrieben werden kann, so ergibt durch Einsetzen der polynomischen Entwicklung von  $\chi(\Omega, t)$  in Gleichung (5.6) unter Verwendung der Definition des Traceralters (5.12):

$$\sum_{n=1}^N \alpha_n (\tau^n - m_n) = 0 \quad (5.13)$$

mit

$$\alpha_n(t) = (-1)^n \frac{1}{n!} \frac{d^n \chi(\Omega, t)}{dt^n}$$

Die Gleichung (5.13) liefert eine Verknüpfung des Traceralters  $\tau$  mit den ursprungszentrierten Momenten  $m_n$  (5.8). Demzufolge hängt  $\tau$  für einen Tracer, für den  $\chi(\Omega, t)$  durch ein Polynom der Ordnung  $N$  beschrieben werden kann, nur von den ersten  $N$  Momenten des Altersspektrums ab. Für lineares Wachstum ( $N = 1$ ) reduziert sich die Gleichung (5.13) auf die Aussage, dass das Traceralter dem mittleren Alter entspricht ( $\tau = m_1 \equiv \Gamma$ ). Für einen Tracer mit einer quadratischen zeitlichen Variation für  $\chi(\Omega, t)$  hängt das Traceralter von den ersten beiden Momenten der TTD, dem mittleren Alter und der Breite, ab. Folgt man der Argumentation von *Hall & Plumb* [1994] und nimmt an, dass das Verhältnis des Einflusses von Advektion und Diffusion auf das Altersspektrum, hier gegeben durch die dimensionslose Peclet Zahl  $Pe = \Gamma^2/\Delta^2$ , linear vom mittleren Alter abhängt, ergibt sich:

$$Pe = \frac{\Gamma^2}{\Delta^2} = C' \cdot \Gamma$$

oder mit  $C = 1/C'$  (5.14)

$$\frac{\Delta^2}{\Gamma} = C$$

Für einen konservativen Tracer, dessen zeitliche Entwicklung an der Grenzfläche mit einem Polynom zweiter Ordnung beschrieben werden kann, lässt sich das mittlere Alter  $\Gamma$  aus dem Traceralter  $\tau$  mit Hilfe der Gleichungen (5.13) und (5.14) berechnen. Das mittlere Alter ergibt sich dann unter Verwendung der aus den Gleichungen (5.8) und (5.10) ableitbare Beziehung  $\mu_2 = m_2 - m_1^2$  zwischen den unterschiedlich zentrierten Momenten zu:

$$\Gamma = -\frac{\alpha_1}{2\alpha_2} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha_1}{2\alpha_2}\right)^2 + \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\tau + \tau^2\right)}$$
(5.15)

Da die Luft die freie Stratosphäre überwiegend auf dem Weg über die tropische Tropopause erreicht [*Holton et al.*, 1995], wird für die Berechnung des mittleren Alters in der Stratosphäre aus Beobachtungen von  $SF_6$  und  $CO_2$  der zeitliche Verlauf beider Tracer in der Quellregion, der tropischen Troposphäre, als Referenzfunktion für  $\chi(\Omega, t)$  verwendet. Die Datensätze, aus denen für  $SF_6$  die Referenzfunktion  $\chi_{SF_6}(\Omega, t)$  bestimmt wird, sind, für den Zeitraum nach 1995, der von NOAA/CMDL angegebene zeitliche Verlauf der tropische troposphärische Mittelwert, berechnet aus den Messreihen ihres global verteilten Netzwerks von Reinluftstationen (NOAA/CMDL flask network stations). Für den Zeitraum 1977 bis 1995 werden Messungen von  $SF_6$  an Proben der Reinluftstation Cape Grim (-40.68 °N, 144.68 °O) durch *Levin und Maiss* (Institut für Umweltphysik Heidelberg, IUP) verwendet, die mit Hilfe der nach 1995 begonnenen Messreihe von NOAA/CMDL an derselben Station auf den tropisch troposphärischen Mittelwert interpoliert werden. Zur Rekonstruktion des tropisch troposphärischen Mittelwerts vor 1977 werden historische Emissionen (Kilotonnen/Jahr) benutzt, die in der Arbeit von *Maiss & Brenninkmeijer* [1998] für den Zeitraum 1953

bis 1996 aus Produktionsmengen abgeleitet wurden. Mit Hilfe des überlappenden Zeitraums von atmosphärischen Messungen und Emissionen zwischen 1977 bis 1996, können aus der zeitlichen Entwicklung der Emissionsdaten dann troposphärische Mischungsverhältnisse in den Tropen berechnet werden. Als Grundlage für die Referenzfunktion  $\chi_{\text{CO}_2}(\Omega, t)$  ab 1979 wird die „reference marine boundary layer matrix“ oder kurz CO<sub>2</sub>-RMBLM [Masarie & Tans, 1995] verwendet, die die troposphärischen Background Konzentrationen von CO<sub>2</sub> als Funktion der Zeit und der Breite beinhaltet und ein Datenprodukt in dem Projekt GLOBALVIEW-CO<sub>2</sub> [GLOBALVIEW-CO<sub>2</sub>, 2004] ist. Für den Zeitraum 1973 bis 1979 werden als tropisch troposphärischer CO<sub>2</sub>-Zeitreihe die Mittelwerte der Messungen der NOAA/CMDL Carbon Cycling Group an den Stationen Mauna Loa (MLO: 19.53 °N, 155.58 °O) und American Samoa (SMO: -14.25 °N, -170.57 °O) verwendet. Vor 1973 stehen nur die CO<sub>2</sub>-Messungen von Keeling (Scripps Institution of Oceanography, SIO) an der Station Mauna Loa zur Verfügung. Aus diesen Messungen wird mit Hilfe der Differenz der trendbereinigten saisonalen Zyklen von CO<sub>2</sub> an den Stationen MLO und SMO eine Zeitreihe der tropisch troposphärischen Mittelwerte berechnet.

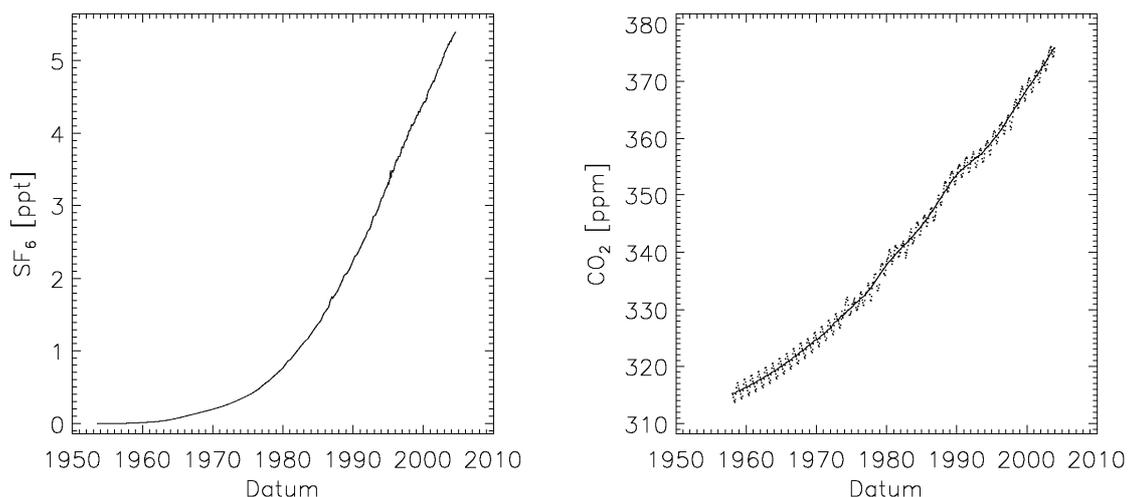


Abbildung 5.1: Zeitlicher Verlauf der tropischen troposphärischen Mittelwerte der Mischungsverhältnisse von SF<sub>6</sub> (links) und CO<sub>2</sub> (rechts). Die durchgezogene Linie in der Abbildung rechts zeigt den gleitenden Durchschnitt mit einer Filterbreite von einem Jahr durch die CO<sub>2</sub>-Daten.

Die Abbildung 5.1 zeigt den Verlauf  $\chi_{\text{CO}_2}(\Omega, t)$  und  $\chi_{\text{SF}_6}(\Omega, t)$  der tropisch troposphärischen Zeitreihen von CO<sub>2</sub> und SF<sub>6</sub>, ermittelt aus dem oben beschriebenen Datensätzen. Der Tracer CO<sub>2</sub> hat auf Grund seiner Quellen- und Senkenverteilung in der Troposphäre (am Boden) eine sinusförmige saisonale Variation, die dazu führt, dass die obige Bedingung für einen Alterstracer, die monotone zeitliche Entwicklung an der Grenzfläche  $\Omega$ , verletzt wird. Um CO<sub>2</sub> trotz dieser Einschränkung als Alterstracer benutzen zu können, muss ein vom saisonalen Zyklus bereinigter zeitlicher Verlauf der Mischungsverhältnisse in der tropischen Troposphäre  $\chi'_{\text{CO}_2}(\Omega, t)$  verwendet werden. Dies wird durch eine Glättung der Zeitreihe mit einem gleitenden Durchschnitt mit einer Filterbreite von einem Jahr (siehe Abbildung 5.1) erreicht.

Zur Abschätzung über welches Zeitintervall die zeitlichen Verläufe der Mischungsverhältnisse  $\chi_{\text{CO}_2}(\Omega, t)$  und  $\chi_{\text{SF}_6}(\Omega, t)$  von  $\text{CO}_2$  und  $\text{SF}_6$  in der tropischen Troposphäre zur Bestimmung der Eintragsfunktionen  $f_{\text{CO}_2}(\Omega, t)$  und  $f_{\text{SF}_6}(\Omega, t)$  angepasst werden sollten, kann man das analytisch exakt lösbare Altersspektrum für den Fall einer eindimensionalen Strömung mit konstanter Advektion und Diffusivität betrachten. Für die Tracer  $\text{CO}_2$  und  $\text{SF}_6$ , die eine ausreichend lange chemische Lebenszeit aufweisen, kann der Transport in der Stratosphäre in guter erster Näherung durch ein solches 1-D Modell angenommen werden [Holton, 1986; Plumb & Ko, 1992]. Das Altersspektrum für dieses einfache Modell der Stratosphäre ist an einem beliebigen Punkt gegeben durch:

$$G(t) = \sqrt{\frac{\Gamma^3}{4\pi\Delta^2 t^3}} \cdot \exp\left(-\frac{\Gamma(t-\Gamma)^2}{4\Delta^2 t}\right) \quad (5.16)$$

Verteilungen in der in Gleichung (5.16) gegebenen Form sind bekannt als „inverse Gauß'sche Verteilungen“ (IG), die in vielen Bereichen zur Beschreibung von TTDs angewendet werden [Chhikara & Folks, 1989; Seshadri, 1999].

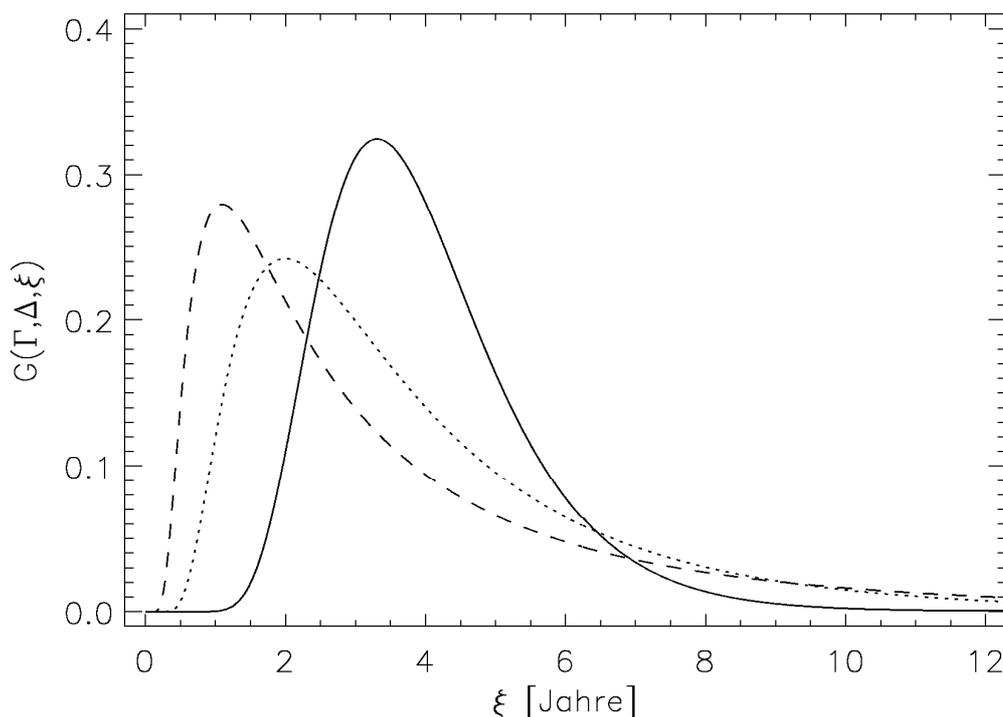


Abbildung 5.2: Altersspektra für ein 1-D Strömungsmodell (5.16) berechnet für ein mittleres Alter  $\Gamma = 4$  Jahre und unterschiedliche Breiten  $\Delta = 1$  Jahr (durchgezogene Linie),  $\Delta = 2$  Jahre (gepunktete Linie) und  $\Delta = 3$  Jahre (gestrichelte Linie).

Die optimale Anpassung der Eintragsfunktion  $f(\Omega, t)$  als ein Polynom 2. Ordnung an den realen Verlauf der Mischungsverhältnisse in der tropischen Troposphäre, d.h. an die Referenzfunktion  $\chi(\Omega, t)$ , ist die Frage danach, wie weit man in der Zeit zurückge-

hen bzw. wie man  $t_0$  wählen muss, damit der funktionale Verlauf von  $\chi(\Omega, t)$  im Bereich der stärksten Ausprägung des Spektrums  $G$  (siehe Abbildung 5.2) möglichst gut durch  $f(\Omega, t)$  wiedergegeben wird. Für die Anpassung an die Referenzfunktionen  $\chi'_{\text{CO}_2}(\Omega, t)$ ,  $\chi_{\text{SF}_6}(\Omega, t)$  der beiden Tracer CO<sub>2</sub> und SF<sub>6</sub> konnte durch Variation von  $t_0$  für vorgegebene Alterspektren  $G(\Gamma, \Delta, \xi)$  (5.16) mit unterschiedlichen mittleren Altern  $\Gamma$  und für die in Gleichung (5.14) gegebene Parametrisierung mit  $C = 0.7$  Jahre [Hall & Plumb, 1994] und  $C = 1.25$  Jahre [Volk et al., 1997] ein zuverlässiges Kriterium für  $t_0$  gefunden werden. Der Zeitpunkt  $t_0$  muss so gewählt werden, dass 98% der Gesamtfläche des Integrals über  $G$  (siehe Normierung in Gleichung 5.7) im Intervall zwischen dem Zeitpunkt der Beobachtung  $t$  und  $t_0$  liegen:

$$\int_{t_0}^t G(r, t | \Omega, t') dt' = 0.98 \cdot \int_{-\infty}^t G(r, t | \Omega, t') dt' = 0.98 \quad (5.17)$$

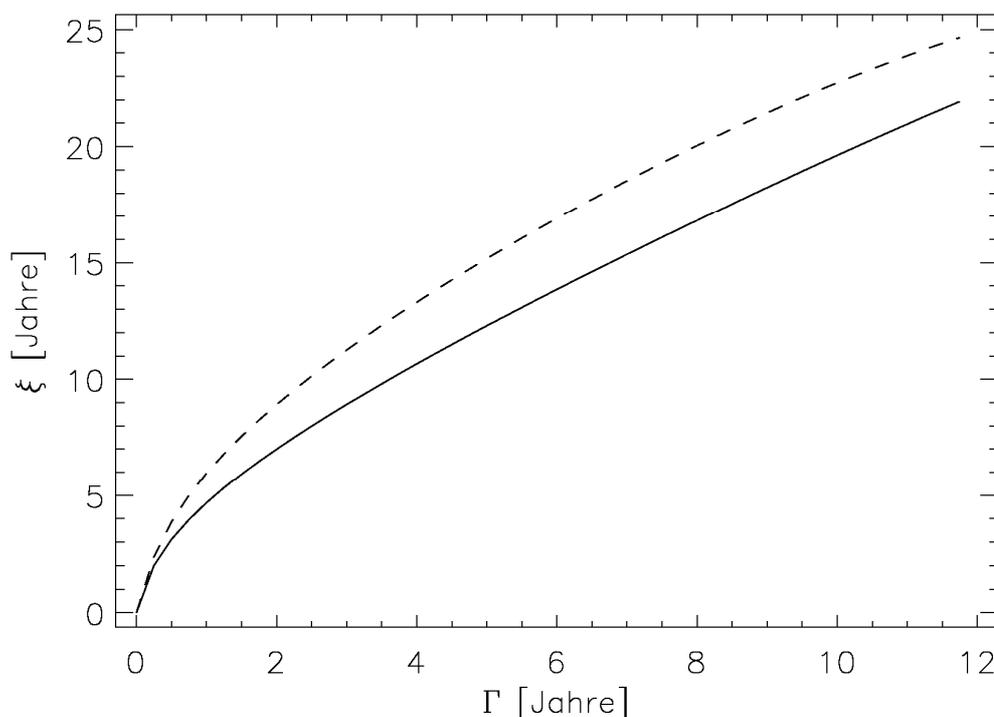


Abbildung 5.3: Funktionaler Zusammenhang zwischen dem mittleren Alter und der Breite des Integrationsintervalls für das Kriterium  $\int G(\Gamma, \Delta, \xi) d\xi = 0.98$  (5.17) mit den Parametrisierungen (5.14)  $C = 0.7$  Jahre (durchgezogene Linie) und  $C = 1.25$  Jahre (gestrichelte Linie).

Die Berechnung des mittleren Alters  $\Gamma$  einer stratosphärischen Luftprobe aus den Mischungsverhältnissen von CO<sub>2</sub> und SF<sub>6</sub> wird als zweistufiges Verfahren durchgeführt. Im ersten Schritt wird für alle Messungen eine lineare Eintragsfunktion  $f(\Omega, t)$  auf einem festen Zeitintervall von 15 Jahren an die Referenzfunktion  $\chi(\Omega, t)$  gefittet. Dies liefert eine erste Näherung des Traceralters  $\tau'$  und des mittleren Alters  $\Gamma'$ , da für eine lineare Eintragsfunktion gilt, dass  $\tau' = \Gamma'$  ist (5.13). Im zweiten Schritt wird aus der ersten Näherung des mittleren Alters  $\Gamma'$  jeder einzelnen Luftprobe mit Hilfe des Kriteri-

ums aus Gleichung (5.17) ein individuelles Zeitintervall berechnet, auf dem  $f(\Omega, t)$  als quadratische Funktion an  $\chi(\Omega, t)$  angepasst wird. Aus den Koeffizienten dieser Funktion wird dann mit der Gleichung (5.15) das mittlere Alter  $\Gamma$  der Proben berechnet.

## 5.2 Verteilung des mittleren Alters

Die bei SPURT mit dem in-situ Gaschromatographen GhOST II durchgeführten Messungen von  $\text{SF}_6$  bieten die Möglichkeit, die Verteilung und Saisonalität des mittleren Alters in der LMS zu untersuchen. Da der zeitliche Verlauf des Tracers  $\text{SF}_6$  in der tropischen Troposphäre annähernd ideal durch ein Polynom 2. Ordnung beschrieben werden kann, gilt (siehe Kapitel 5.1), dass das aus  $\text{SF}_6$  berechnete mittlere Alter  $\Gamma_{\text{SF}_6}$  dem tatsächlichen mittleren Alter  $\Gamma$  entspricht ( $\Gamma \approx \Gamma_{\text{SF}_6}$ ). In der LMS kann für das aus  $\text{CO}_2$ -Messungen berechnete mittlere Alter  $\Gamma_{\text{CO}_2}$  die Annahme  $\Gamma \approx \Gamma_{\text{CO}_2}$  nicht gemacht werden, da der Einfluss des saisonalen Zyklus von  $\text{CO}_2$  in der tropischen Troposphäre (siehe Abbildung 5.1) auf Grund der geringen Breite des Altersspektrums nicht vernachlässigt werden kann. Der Einfluss des tropischen troposphärischen saisonalen Zyklus von  $\text{CO}_2$  in den mittleren Breiten der Stratosphäre wurde bis zu einer potentiellen Temperatur von  $\sim 440$  K [Boering et al., 1996] bzw. bis zu einem  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnis von  $\sim 250$  ppb [Strahan et al., 1998] nachgewiesen, das in etwa einem mittleren Alter von 3 Jahren entspricht [Engel et al., 2002]. Die Propagation des saisonalen Zyklus in die untere Stratosphäre wird erst in den nachfolgenden Kapiteln 5.3 und 5.4 diskutiert.

Die Abbildung 5.4 zeigt die Verteilung des mittleren Alters  $\Gamma$  bzw.  $\Gamma_{\text{SF}_6}$  relativ zu den gemessenen  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnissen für die einzelnen SPURT-Kampagnen. Es fällt auf, dass für hohe  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnisse negative Werte für  $\Gamma_{\text{SF}_6}$  berechnet werden. Dies ist eine Folge des meridionalen troposphärischen Gradienten von  $\text{SF}_6$ . In der Troposphäre beträgt die Differenz zwischen extratropischen und tropischen Mischungsverhältnissen von  $\text{SF}_6$  für den Zeitraum der SPURT-Messungen im Mittel etwa 0.1 ppt. Das entspricht einem mittleren Zeitversatz von ca. -0.5 Jahren, d. h. die troposphärischen  $\text{SF}_6$ -Mischungsverhältnisse in mittleren Breiten werden mit einer Verzögerung von etwa einem halben Jahr in den Tropen beobachtet. Stratosphärische Luft mit einem negativem mittlerem Alter  $\Gamma_{\text{SF}_6}$  muss also zu einem überwiegenen Anteil aus den nordhemisphärischen troposphärischen Extratropen stammen, oder anders ausgedrückt, negative Werte von  $\Gamma_{\text{SF}_6}$  in der Stratosphäre sind ein eindeutiger Hinweis auf extratropischen TST. Bei SPURT wurden mittlere Alter  $\Gamma_{\text{SF}_6} < 0$  Jahren für alle Jahreszeiten im Bereich  $\chi_{\text{N}_2\text{O}} > 310$  ppb gefunden.

Die älteste Luft mit einem mittleren Alter von etwa 2.5 Jahren und die niedrigsten Mischungsverhältnisse von  $\text{N}_2\text{O}$  in der LMS findet man Mitte des Frühjahrs (April). In der LMS wurden ein maximales Alter von 2 Jahren für die Kampagnen im Winter, am Ende des Frühjahrs (Mai) und Mitte des Sommers (Juli) und ein minimales Alter von ungefähr 1 Jahr für die Kampagnen im August und Oktober beobachtet. Außer-

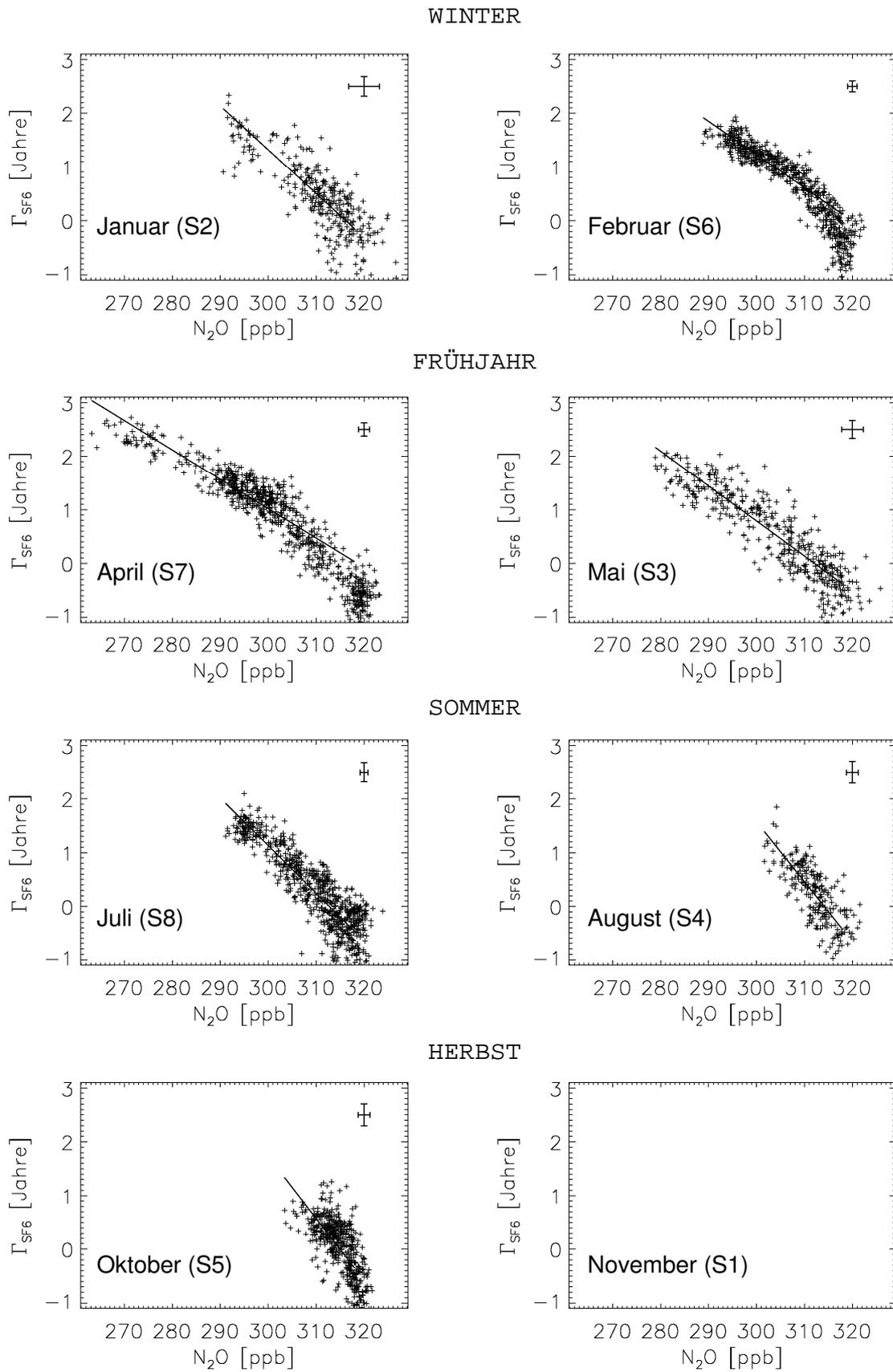


Abbildung 5.4:  $N_2O/\Gamma_{SF6}$ -Korrelationen in der LMS für die einzelnen SPURT-Kampagnen. Für den Punkt (320 ppb, 2.5 Jahre) ist der Fehler durch die Messunsicherheit beider Tracer dargestellt. Die Linien zeigen die symmetrischen Regressionsgeraden.

dem sieht man in der Abbildung 5.4 eine jahreszeitliche Variabilität der Steigungen  $d\Gamma_{\text{SF}_6}/dN_2\text{O}$  der Regressionsgeraden. Die schwächste Zunahme des mittleren Alters bei Abnahme von  $N_2\text{O}$  findet man in den Monaten Februar bis Mai und die stärkste Zunahme im Herbst (Oktober).

Eine detailliertere Analyse des saisonalen Zyklus der bei SPURT gefundenen Steigungen der  $N_2\text{O}/\Gamma_{\text{SF}_6}$ -Korrelationen ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Der saisonale Zyklus der Steigungen  $d\Gamma_{\text{SF}_6}/dN_2\text{O}$  folgt dem von *Appenzeller et al.* [1996] berechneten Nettomassenfluss in die LMS (siehe Abbildung 4.4) mit einer Verzögerung von etwa 4 Monaten. Die Saisonalität der Steigungen  $d\Gamma_{\text{SF}_6}/dN_2\text{O}$  ist, wie in Kapitel 4.3.2 für die Steigungen der  $\text{SF}_6/\text{O}_3$ -Korrelationen bereits ausgeführt wurde, eine Folge des meridionalen Gradienten von  $\text{SF}_6$  in der Troposphäre und der jahreszeitlichen Änderung des quasihorizontalen isentropen Transports von den Tropen in die untere Stratosphäre der Extratropen. Eine verstärkte quasihorizontale Einmischung aus den Tropen führt wegen des meridionalen Gradienten zu einer Abnahme von  $\text{SF}_6$  relativ zu  $N_2\text{O}$ , d.h. die Steigung  $d\text{SF}_6/dN_2\text{O}$  der Korrelation in der LMS nimmt zu. Die Zunahme der Steigung  $d\text{SF}_6/dN_2\text{O}$  ist aber auf Grund des monotonen Zuwachses von  $\text{SF}_6$  in der gesamten Troposphäre gleichbedeutend mit einer Zunahme der Steigung  $d\Gamma_{\text{SF}_6}/dN_2\text{O}$ . Berücksichtigt man die Zeitspanne von etwa 2 Monaten für den quasihorizontalen isentropen Transport von den Tropen in die Extratropen [*Boering et al.*, 1996], den man ebenfalls aus der Differenz der Phasenverschiebungen der saisonalen Verläufe der Steigungen der  $\text{SF}_6/\text{O}_3$ - und  $N_2\text{O}/\text{O}_3$ -Korrelationen ableiten kann (siehe Kapitel 4.3.2), ergibt sich aus dem Jahresgang der Steigungen  $d\Gamma_{\text{SF}_6}/dN_2\text{O}$ , dass die Isolation der LMS durch den Subtropenjet im Winter maximal und im Sommer minimal ist.

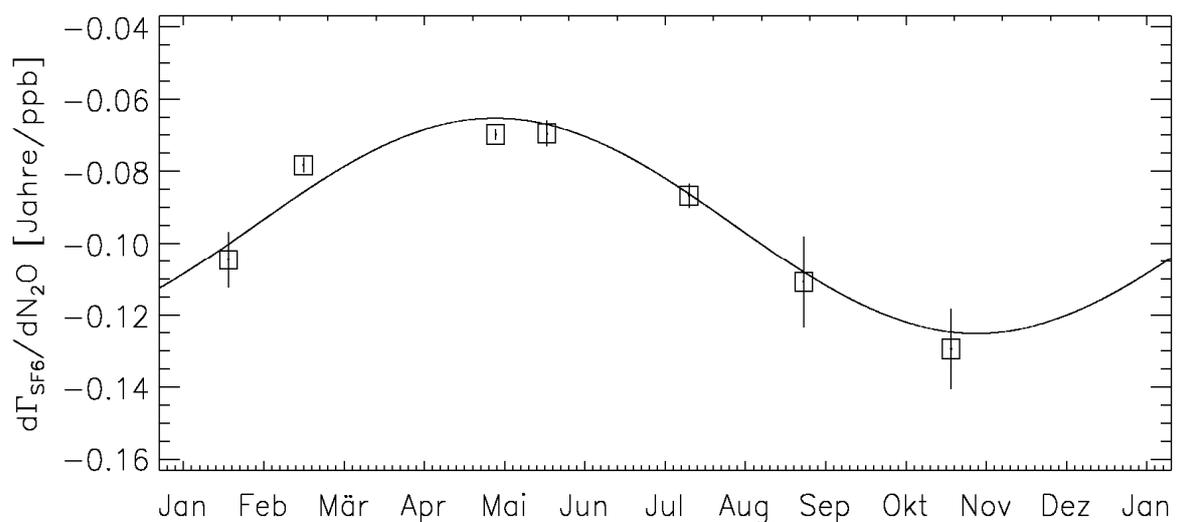


Abbildung 5.5: Jahresgang der Steigungen  $d\Gamma_{\text{SF}_6}/dN_2\text{O}$  der in der LMS während SPURT gemessenen Korrelationen.

Um für die nachfolgenden Betrachtungen des mittleren Alters in der LMS die Datendichte zu erhöhen und die technisch bedingten Ausfälle der  $\text{SF}_6$ -Messungen zu kompensieren, werden aus den für alle Flüge bei SPURT vorhandenen hoch aufgelösten  $\text{N}_2\text{O}$ -Messungen des TDLs mit Hilfe der  $\text{SF}_6/\text{N}_2\text{O}$ -Korrelationen für die jeweilige Kampagne  $\text{SF}_6$ -Werte  $\text{SF}_6^* = \text{SF}_6(\text{N}_2\text{O})$  berechnet. Die Abbildung 5.6 zeigt den Vergleich zwischen  $\Gamma_{\text{SF}_6}$  (rechts) und dem aus  $\text{SF}_6^*$  berechneten mittleren Alter  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}$  (links) für die Kampagne SPURT\_3. Eindeutig sind die deutliche Erhöhung der Datendichte, die sehr gute Übereinstimmung und die Reduktion der Streuung zu erkennen. Die Verringerung der Streuung von  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}$  gegenüber  $\Gamma_{\text{SF}_6}$  ist besonders groß für die Messflüge, bei denen die Reproduzierbarkeit der  $\text{SF}_6$ -Messungen (siehe Tabelle 3.4) deutlich schlechter als die der  $\text{N}_2\text{O}$ -Messungen des TDLs (ca. 1%) ist. Für die Bestimmung der Werte von  $\text{SF}_6^*$  für die Kampagne S1 wird wegen der fehlenden  $\text{SF}_6$ -Messungen des GhOST II die  $\text{SF}_6/\text{N}_2\text{O}$ -Korrelation der zweiten während SPURT durchgeführten Herbstkampagne S5 verwendet. Damit ist es möglich, auch mittlere Alter für die Kampagne S1 zu berechnen.

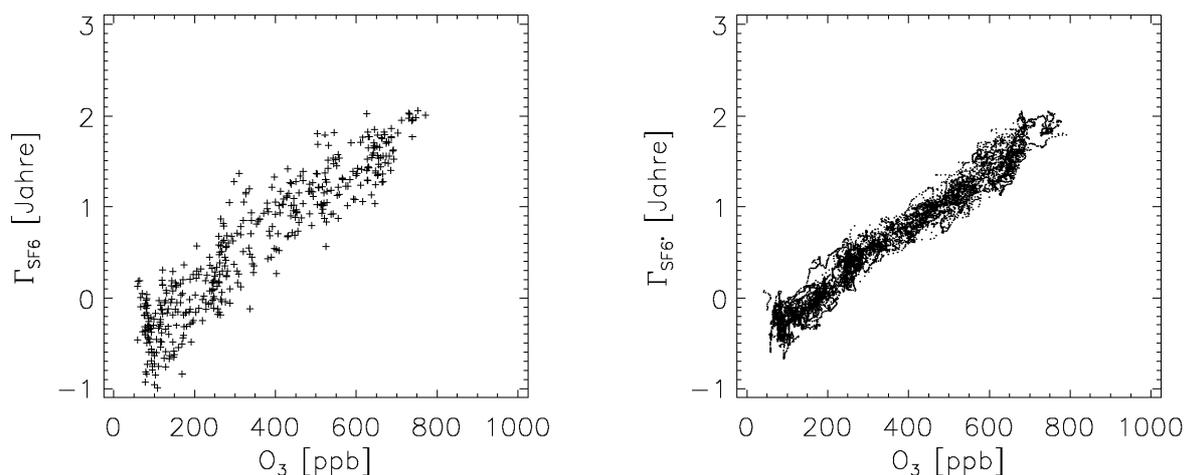


Abbildung 5.6: Vergleich des mittleren Alters  $\Gamma_{\text{SF}_6}$  (rechts) und  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}$  (links), berechnet aus den  $\text{N}_2\text{O}$ -Messungen mit Hilfe der  $\text{SF}_6/\text{N}_2\text{O}$ -Korrelation, für die Kampagne S3.

Neben der Betrachtung des mittleren Alters  $\Gamma_{\text{SF}_6}$  in der LMS in Abhängigkeit von dem langlebigen Tracer  $\text{N}_2\text{O}$ , sollen auch die Verteilungen von  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}$  relativ zum Abstand  $\Delta\theta$  zur lokalen Tropopause und im  $\phi_e$ - $\theta$ -Koordinatensystem untersucht werden. Die Größen  $\Delta\theta$ ,  $\theta$  und  $\phi_e$  bzw. PV sind im Bezug zu dem mittleren Alter eines Luftpaketes in der Stratosphäre keine Erhaltungsgrößen. Das heißt, dass im Gegensatz zu  $\text{N}_2\text{O}$  keine kompakten linearen Korrelationen von  $\Gamma$  mit diesen Größen zu erwarten ist. Zur besseren Übersichtlichkeit werden deshalb die  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}$ - $\Delta\theta$ -Verteilungen als Mittelwerte mit Streuung ( $2\sigma$ -Standardabweichung) auf  $\Delta\theta$ -Intervallen mit einer Breite von 5 K dargestellt. Die Abbildung 5.7 zeigt die saisonale Variabilität von  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}$  in Abhängigkeit von  $\Delta\theta$ , die in der LMS während SPURT beobachtet wurden. Für alle Jahreszeiten ist für von  $\Gamma_{\text{SF}_6}$  der Übergang von negativen zu positiven Werten, der den Wech-

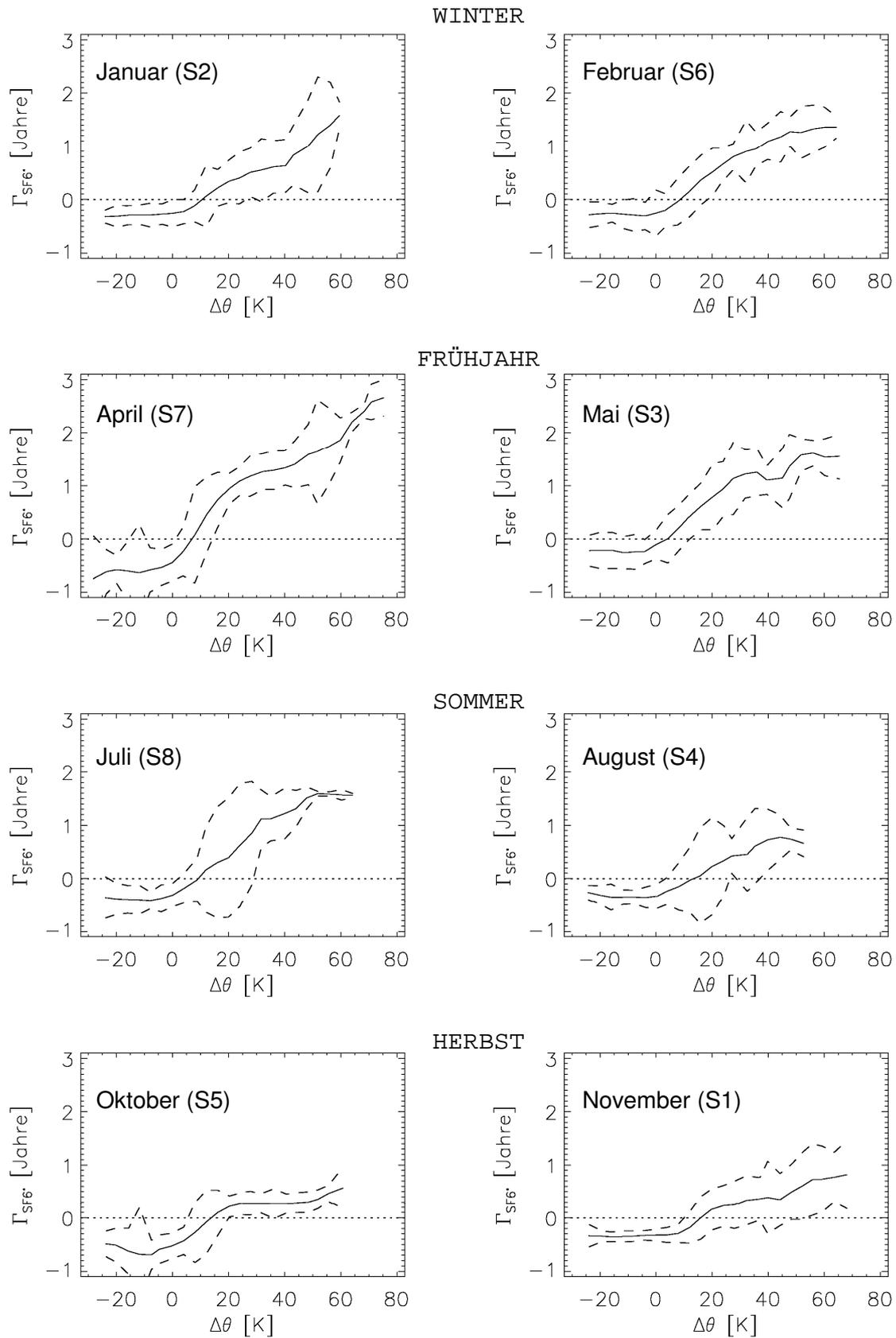


Abbildung 5.7: Saisonale Variabilität des mittleren Alters  $\Gamma_{\text{SF}_6^+}$  in Abhängigkeit des Abstand  $\Delta\theta$  zur lokalen Tropopause. Die durchgezogenen Linien zeigen die Mittelwerte und die gestrichelten Linien die  $2\sigma$ -Standardabweichung für die auf einer Intervallbreite von 5 K gebinneten Daten.

sel zwischen extratropischer troposphärischer und stratosphärischer Luft markiert, im Bereich zwischen 5-15 K über der lokalen Tropopause zu beobachten. Auffälliger als die Variabilität dieses Übergangs ist die jahreszeitliche Änderung der lokale Gradienten  $d\Gamma_{\text{SF}_6^*}/d\Delta\theta$  im Bereich von 0 K bis 25 K über der lokalen Tropopause in der von *Hoor et al.* [2004] postulierten Übergangsschicht. Die größte Änderung mit zunehmendem Abstand zur Tropopause bzw. der „schärfste“ Übergang zwischen der oberen Troposphäre und der LMS findet sich im April (S7), am Ende der Phase des stärksten Abwärtstransports in der extratropischen Stratosphäre. Sechs Monate später im Jahr, im Oktober (S5), am Ende der Phase des schwächsten Abwärtstransports ist der kleinste Gradient in der Übergangsschicht zu beobachten.

Die größte Inhomogenität bzw. Streuung des mittleren Alters  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}$  im Bereich der Übergangsschicht zeigt sich im Juli (S8). Dies ist wahrscheinlich die Folge des Eintrags von troposphärischer Luft in die LMS durch den intensiveren extratropischen TST im Sommer, der im Juli auf Grund von noch nicht vollständiger Durchmischung dazu führt, dass in der Übergangsschicht junge troposphärische Luft und alte stratosphärische Luft, die im Winter und Frühjahr in die LMS abgesunken ist, nebeneinander liegen.

Ein sicheres Indiz für extratropischen TST ist, wie oben ausgeführt, ein mittleres Alter von  $\Gamma_{\text{SF}_6^*} < 0$  Jahre. Das bedeutet, dass die unteren Einhüllenden in Abbildung 5.7, die das kleinste auf  $\Delta\theta$ -Niveaus gefundene mittlere Alter der dargestellten Kurven  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}(\Delta\theta)$  markieren, genutzt werden können, um extratropischer TST zu identifizieren. Der Schnittpunkt der unteren Einhüllenden mit  $\Gamma_{\text{SF}_6^*} = 0$  Jahre (gepunktete Linie) markiert eine untere Grenze der Höhe über der lokalen Tropopause, bis zu der extratropischer TST auf jeden Fall nachzuweisen ist. Extratropischer TST ist für Januar und Juli bis 30 K, für Februar, April und Mai bis 15 K und für August, Oktober und November bis 40-50 K über der lokalen Tropopause nachweisbar.

Bei der Identifizierung von Luftmassen, die über die extratropische Tropopause in die LMS eingetragen wurden, soll ein spezieller Transportprozess gesondert betrachtet werden: Der Prozess des direkten bzw. zeitnah beobachteten extratropischen TST, bei dem die irreversible Mischung mit der Umgebung (noch) nicht stattgefunden hat. Der direkte extratropische TST zeigt sich durch ein mittleres Alter der unteren Einhüllenden  $\Gamma_{\text{MIN-SF}_6^*}$ , das kleiner oder gleich dem in der extratropischen Troposphäre beobachteten Mittelwert des mittleren Alters  $\Gamma_{\text{TROP-SF}_6^*}$  ist. Dies ist oberhalb von  $\Delta\theta = 20$  K nur im Sommer für die beiden Kampagnen S4 und S8 zu beobachten. Hier werden mittlere Alter  $\Gamma_{\text{MIN-SF}_6^*} \leq \Gamma_{\text{TROP-SF}_6^*}$  bzw. direkter extratropischer TST bis in eine Höhe von etwa 25 K über der lokalen Tropopause gefunden. Direkter extratropischer TST ist für den Winter, Frühjahr und Herbst nur bis in einen Bereich von 10 K bis 15 K über der lokalen Tropopause zu beobachten.

Eine andere Betrachtungsweise der Verteilung des mittleren Alters  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}$  in der LMS ist die in Abbildung 5.8 gezeigte Darstellung im  $\phi_e$ - $\theta$ -Koordinatensystem. In dieser Darstellung ist der im vorherigen Abschnitt diskutierte saisonale Zyklus des mittleren Alters in der LMS – Abnahme von Oktober bis April und Zunahme von April bis Oktober – besonders illustrativ.

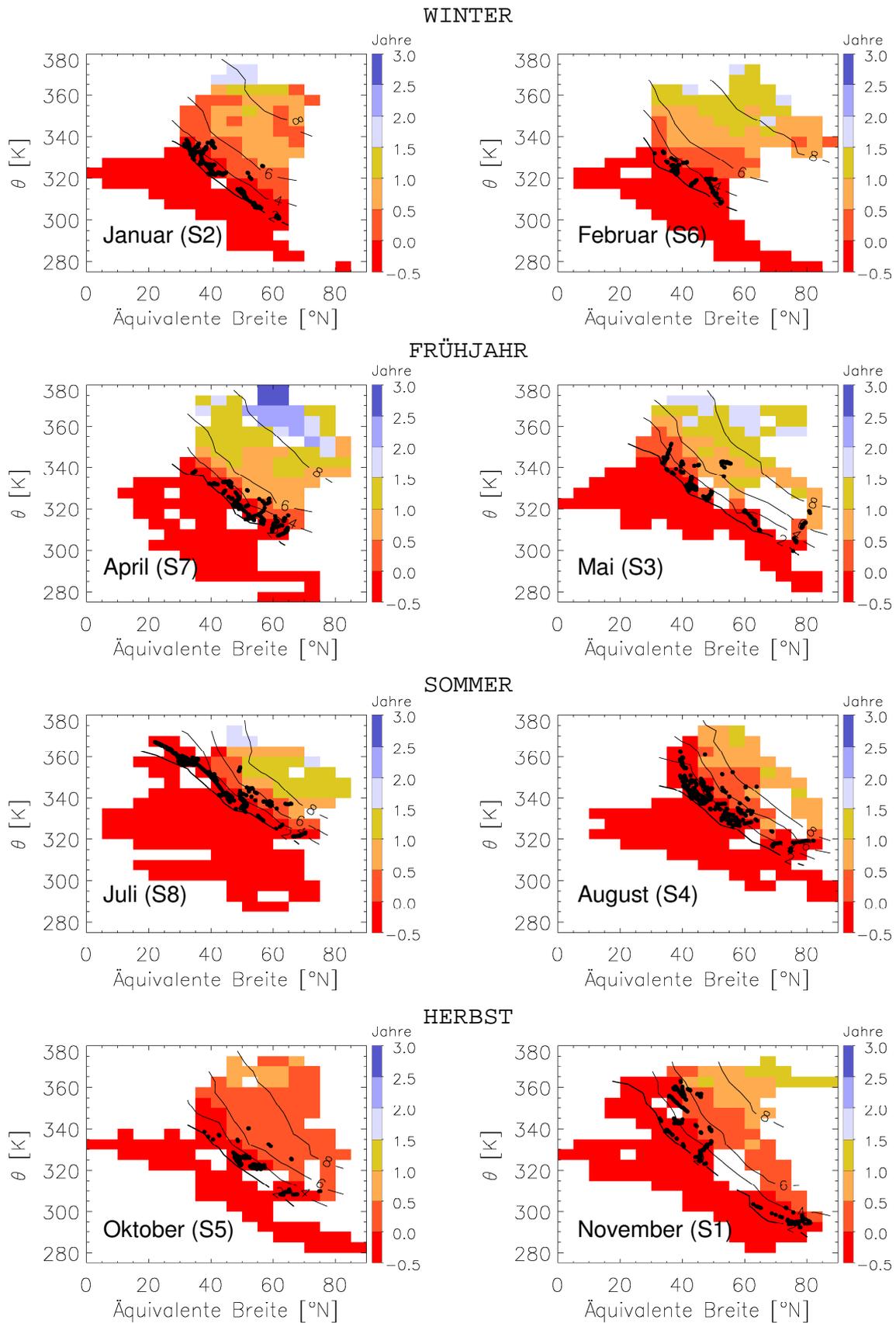


Abbildung 5.8: Saisonale Variation der Verteilung des mittleren Alters  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}(\phi_e, \theta)$  in der LMS. Die Linien zeigen die PV-Isolinien; Die Punkte markieren die aus den Rückwärtstrajektorien berechneten TST-Events der vorangegangenen 10 Tage.

Die Verteilung  $\Gamma_{SF6^*}(\phi_e, \theta)$  zeigt im Gegensatz zu den  $\Delta\theta$ -Profilen den direkten Bezug zu den Isentropen und liefert damit nicht nur vertikale sondern auch horizontale Information. Die Änderungen in der Verteilung des mittleren Alters  $\Gamma_{SF6^*}$  im Zeitraum von April bis Oktober (siehe Abbildung 5.8) zeigen den zunehmend dominierenden Einfluss von TST in die LMS gegenüber dem Abwärtstransport aus der freien Stratosphäre. Einen Hinweis darauf, dass es sich bei den TST-Prozessen zwischen Sommer und Herbst um quasihorizontalen Transport aus den Tropen handeln muss, gibt die Verteilung des Wasserdampfs in der LMS (siehe Abbildung 5.9). Im Mittel ist im Herbst die Luft in der LMS am trockensten und das mittlere Alter  $\Gamma_{SF6^*}$  am niedrigsten. Daraus muss geschlossen werden, dass zwischen Sommer (August) und Herbst (Oktober) sehr trockene und junge Luft in die LMS eingemischt wird. Luftmassen, die dieses Kriterium erfüllen, können nur aus dem Bereich der obersten Troposphäre der Tropen und/oder der Subtropen stammen. In der Modellstudie von *Sprenger & Wernli* [2003] wird im Sommer am Subtropenjet ein TST-Maximum im Bereich von  $\theta = 360$  K gefunden. Die Luft in der LMS ist im Herbst dominiert durch troposphärischen Einfluss von trockenen Luftmassen aus den Tropen und Subtropen. Dieses Ergebnis aus dem sehr umfangreichen Datensatz von SPURT bestätigt nicht die von *Ray et al.* [1999] aus drei Ballonprofilen (bei  $34.5^\circ\text{N}$  und  $60^\circ\text{N}$ ) gezogene Schlussfolgerung, dass der hohe Anteil von troposphärischer Luft in der LMS durch extratropischen TST zu erklären ist. Ein starker Einfluss von extratropischem TST müsste deutlich höheren Wasserdampf-mischungsverhältnisse ( $> 20$  ppm) in der LMS zur Folge haben.

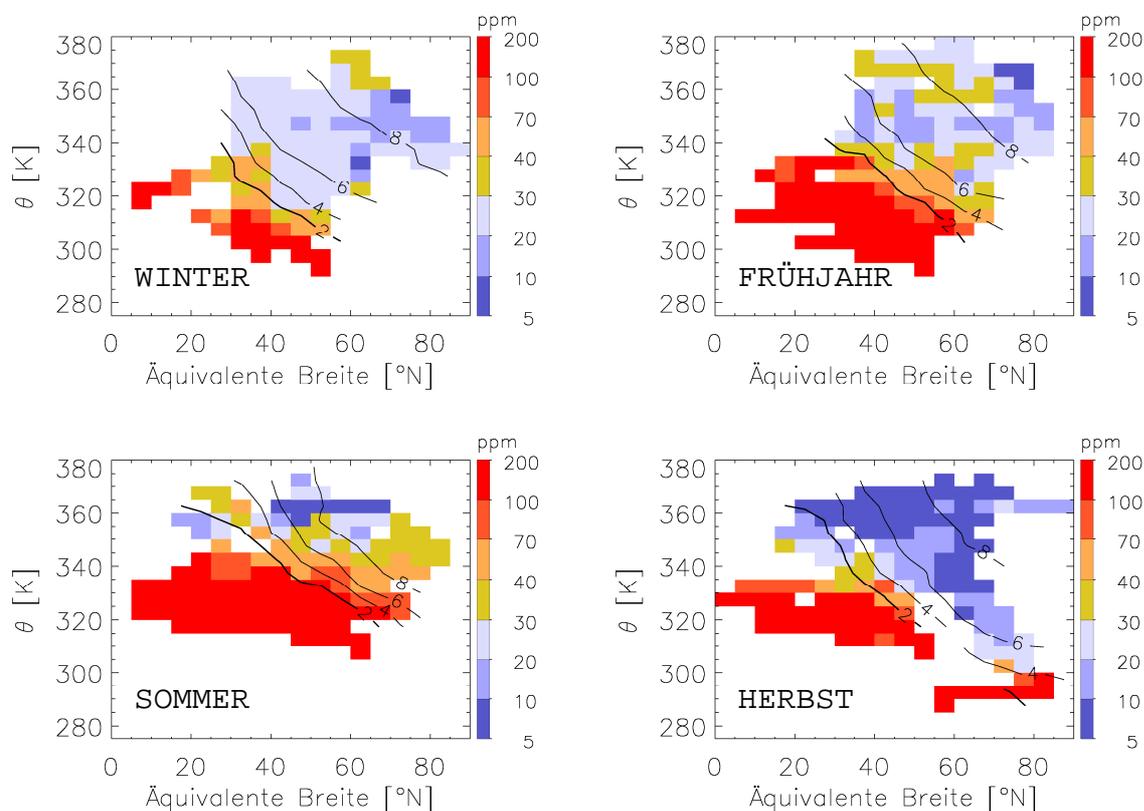


Abbildung 5.9: Saisonale Variation der Verteilung von  $\text{H}_2\text{O}(\phi_e, \theta)$  in der LMS. Die Linien zeigen die PV-Isolinien.

Die höchsten Mischungsverhältnisse von  $\text{H}_2\text{O}$  wurden im Sommer gemessen (siehe Abbildung 5.9), der auch in den  $\Gamma_{\text{SF}_6^*-\Delta\theta}$ -Profilen den höchstreichenden Einfluss von direktem extratropischen TST (siehe Abbildung 5.7 und Erklärung) und die höchste Anzahl an den aus Rückwärtstrajektorien berechneten TST-Events (siehe Abbildung 5.8) aufweist. Insgesamt zeichnet sich der Sommer durch eine große Inhomogenität im mittleren Alter (siehe Abbildung 5.7) und im Wasserdampf aus. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die große Variabilität und starke regionale Begrenzung der auf Konvektion beruhenden extratropischen TST-Prozesse zurückzuführen.

Aus den während SPURT beobachteten jahreszeitlichen Änderungen der Verteilungen  $\Gamma_{\text{SF}_6}(\text{N}_2\text{O})$ ,  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}(\Delta\theta)$  und  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}(\phi_e, \theta)$  des mittleren Alters in der LMS ergibt sich folgendes Bild. Das maximale mittlere Alter in der LMS variiert um etwa 1.5 Jahre zwischen den Monaten April (2.5 Jahre) mit dem stärksten stratosphärischen Einfluss und Oktober (1 Jahr) mit dem stärksten troposphärischen Einfluss. Der Jahresgang der Steigungen  $d\Gamma_{\text{SF}_6}/d\text{N}_2\text{O}$  der Korrelation in der LMS (siehe Abbildung 5.5) zeigt, dass der quasihorizontale isentrope Transport aus den Tropen über die Transportbarriere des Subtropenjets jahreszeitlich variabel ist, und dass das mittlere Alter nicht nur durch die Saisonalität der Intensität des Abwärtstransports aus der freien Stratosphäre [Appenzeller *et al.*, 1996] moduliert wird. Unter Berücksichtigung der isentropen Transportzeit in der LMS kann für die Stärke der subtropischen Transportbarriere ein Maximum im Winter und ein Minimum im Sommer festgestellt werden. Dies entspricht der Schlussfolgerung aus der Analyse der unterschiedlichen Jahresgänge der Steigungen der  $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_3$ - und der  $\text{SF}_6/\text{O}_3$ -Korrelationen (siehe Kapitel 4.3.2) und bestätigt die Ergebnisse der Arbeiten von Chen [1995] und Haynes & Shuckburgh [2000b]. Die vertikale Verteilung des mittleren Alters  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}(\Delta\theta)$  in den verschiedenen Jahreszeiten (siehe Abbildung 5.7) zeigt die „schärfste“ extratropische Tropopause bzw. die größte Zunahme von  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}$  im Bereich der Übergangsschicht ( $0 \text{ K} < \Delta\theta < 20 \text{ K}$ ) im April. Der höchstreichende Einfluss von extratropischem TST relativ zu der lokalen Tropopause ist im August und im Herbst nachweisbar. Die Variabilität von  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}(\Delta\theta)$  im Bereich  $\Delta\theta < 30 \text{ K}$ , die mit Hilfe von Rückwärtstrajektorien identifizierten TST-Events (siehe Abbildung 5.8) und die Verteilung des Wasserdampfs in der LMS (siehe Abbildung 5.9) weisen daraufhin, dass der Eintrag von troposphärischer Luft aus den Extratropen überwiegend im Sommer stattfindet. Die im Mittel jüngste und trockenste Luft in der LMS, die im Herbst (Oktober) gemessen wurde, ist nur durch einen großen Eintrag von trockener tropischer und/oder subtropischer Luft zwischen August und Oktober erklärbar und kann nicht auf extratropischen TST zurückgeführt werden.

## 5.3 Massenbilanz

In diesem Kapitel wird mit den bei SPURT durchgeführten CO<sub>2</sub>- [Gurk, 2003] und SF<sub>6</sub>-Messungen die Propagation des troposphärischen CO<sub>2</sub>-Signals in die Stratosphäre untersucht und daraus eine Massenbilanz für die LMS abgeleitet, die den troposphärisch beeinflussten Anteil des Massenflusses quantifiziert. Für diese Massenbilanz wird ein „troposphärisch beeinflusstes Luftpaket“ in der Stratosphäre dadurch definiert, ob der saisonale Zyklus von CO<sub>2</sub> in der Troposphäre für dieses Luftpaket noch nachweisbar ist. Dies ist in den mittleren Breiten für stratosphärische Luft mit einem mittleren Alter unter 3 Jahren (siehe erster Abschnitt Kapitel 5.2) der Fall.

Das Propagieren des troposphärischen Jahresgangs von CO<sub>2</sub> in die Stratosphäre (siehe Abbildung 5.10\_a) wurde von Hoor *et al.* [2004] genutzt, um die Kopplung der LMS mit der tropischen und extratropischen Troposphäre zu untersuchen. Aus der Übereinstimmung der Phasen des CO<sub>2</sub>-Zyklus in der oberen Troposphäre (UT) der Extratropen und in der Übergangsschicht der LMS im Bereich  $0 \text{ K} < \Delta\theta < 20 \text{ K}$  folgert er, dass die Übergangsschicht stark an die UT gekoppelt ist und von extratropischem TST dominiert wird. Die exemplarisch für den Flug S6\_1 durchgeführte Analyse der Trajektorien (siehe Kapitel 3.4.2) bestätigt dies und zeigt, dass die Mischung in diesem Bereich auf einer Zeitskala von nur wenigen Tagen abläuft. Aus der Verschiebung des CO<sub>2</sub>-Zyklus im Bereich  $\Delta\theta > 20 \text{ K}$ , den N<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>-Korrelationen und dem CO<sub>2</sub>-Zyklus in der tropischen Troposphäre (siehe Abbildung 5.10\_b) schließt Hoor *et al.* [2004], dass der TST in die LMS im Bereich oberhalb  $\Delta\theta = 30 \text{ K}$  durch Luftmassen aus dem Bereich der tropischen Tropopause (TTL: „Tropical Transition Layer“) dominiert wird, die mit einer Transportzeit von etwa 2.5 Monaten in die LMS eingetragen werden.

Für eine detailliertere Analyse der Propagation des troposphärischen CO<sub>2</sub>-Signals in die LMS werden in dieser Arbeit die bei SPURT gemessenen Mischungsverhältnisse von CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von dem aus SF<sub>6</sub>-Messungen bestimmten Traceralter  $\tau_{\text{SF}_6}$  untersucht. Dabei werden für die Bestimmung des Traceralters  $\tau_{\text{SF}_6}$  die aus SF<sub>6</sub>- und N<sub>2</sub>O-Messungen berechneten Werte SF<sub>6</sub>\* (siehe Kapitel 5.1) verwendet. Aus dem Traceralter  $\tau_{\text{SF}_6}$  und der Referenzfunktion  $\chi'_{\text{CO}_2}(\Omega, t)$  kann mit Hilfe der Gleichung (5.18) ein saisonal bereinigtes Mischungsverhältnis CO<sub>2</sub>\* berechnet werden.

$$\text{CO}_2^* = \chi'_{\text{CO}_2}(\Omega, t - \tau_{\text{SF}_6}) \quad (5.18)$$

$$\Delta\text{CO}_2 = \text{CO}_2^* - \text{CO}_2 \quad (5.19)$$

Die Referenzfunktion  $\chi'_{\text{CO}_2}(\Omega, t)$  bzw. der geglätteten Verlauf der Mischungsverhältnisse von CO<sub>2</sub> in der tropischen Troposphäre approximiert ebenfalls die vom saisonalen Zyklus bereinigten Verläufe von CO<sub>2</sub> in den Subtropen, den mittleren und den hohen Breiten der nordhemisphärischen Troposphäre sehr gut (siehe Abbildung

5.10\_b). Das bedeutet, dass die Differenz  $\Delta\text{CO}_2$  (5.19) zwischen  $\text{CO}_2^*$  und dem gemessenen  $\text{CO}_2$  den saisonalen Anteil der troposphärischen  $\text{CO}_2$ -Amplitude repräsentiert.

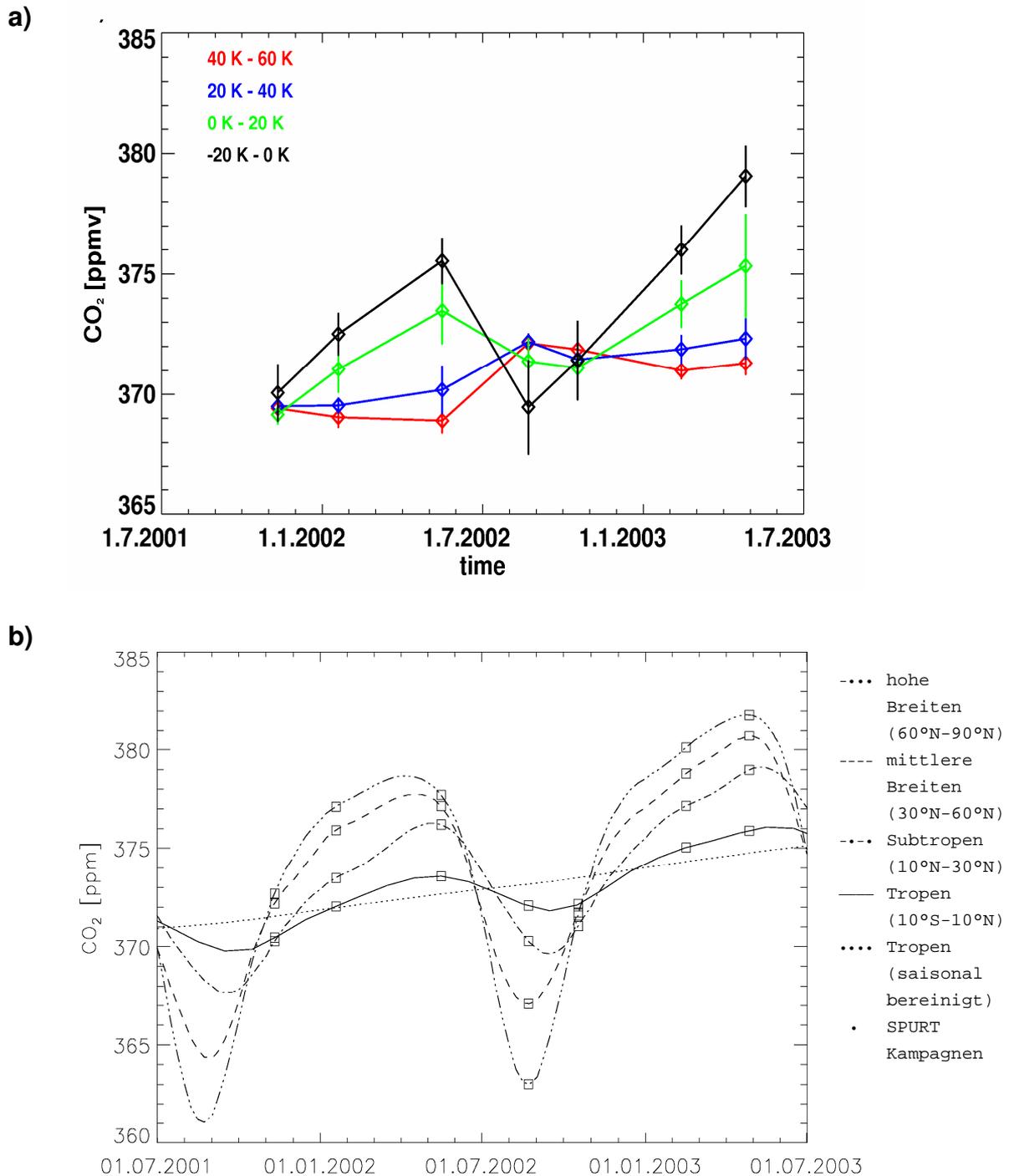


Abbildung 5.10: (a)  $\text{CO}_2$  als Funktion der Zeit und des Abstands  $\Delta\theta$  über der lokalen Tropopause beobachtet während SPURT [Hoor et al., 2004]. (b) Troposphärischer  $\text{CO}_2$ -Hintergrund als Funktion der Zeit und der Breite [GLOBALVIEW- $\text{CO}_2$ , 2004]. Die gestrichelte Linie ist die Referenzfunktion  $\chi'_{\text{CO}_2}(\Omega, t)$  (siehe Abbildung 5.1) für die Berechnung des mittleren Alters  $\Gamma_{\text{CO}_2}$  (siehe Kapitel 5.1).

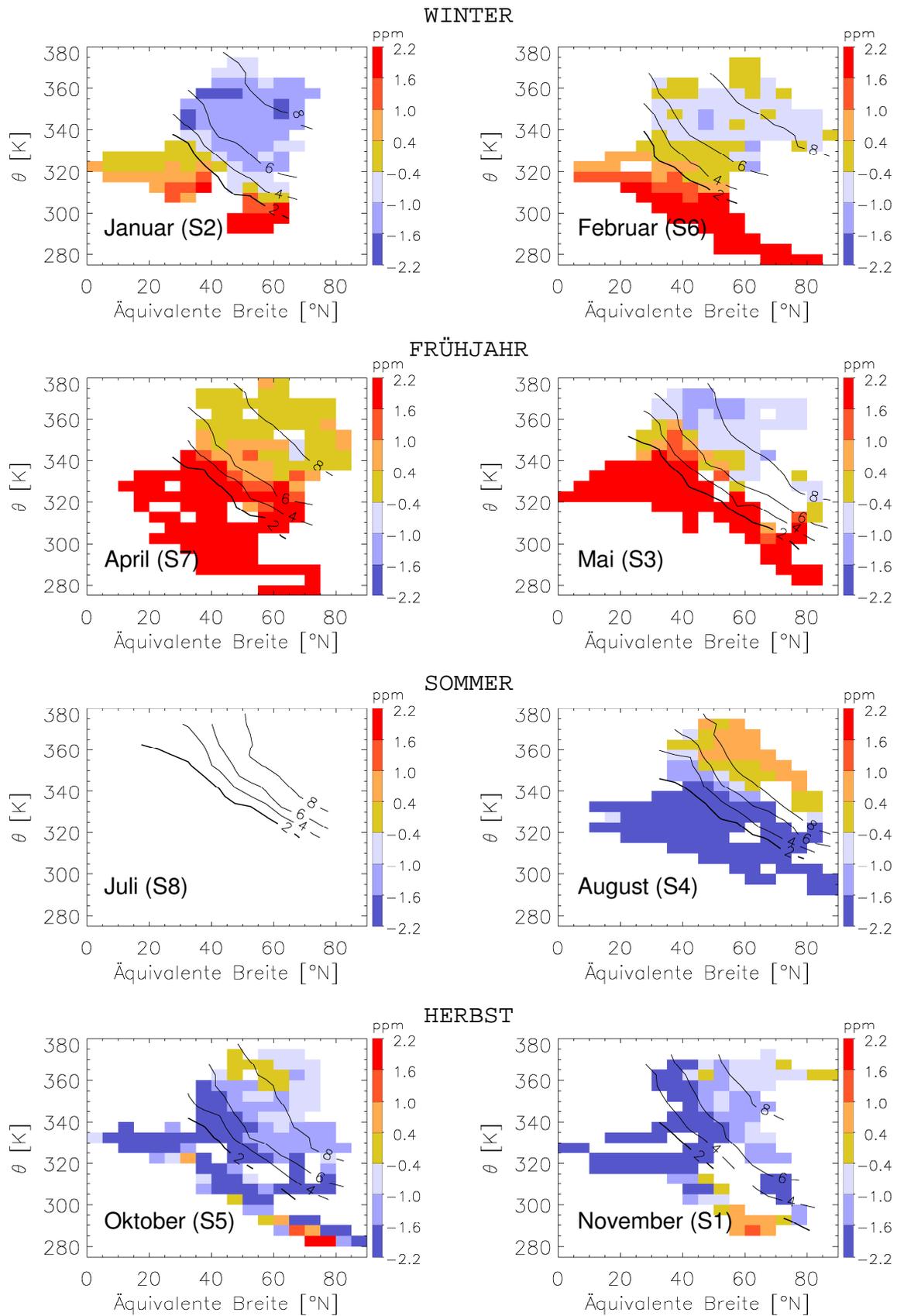


Abbildung 5.11: Saisonale Variation der Verteilung  $\Delta\text{CO}_2(\phi_e, \theta)$  in der LMS bei SPURT. Die Linien zeigen die PV-Isolinien.

Die Abbildung 5.11 zeigt die Verteilungen von  $\Delta\text{CO}_2(\phi_e, \theta)$ , die aus den simultanen Messungen von  $\text{SF}_6^*$  und  $\text{CO}_2$  bei SPURT berechnet wurden. In der Troposphäre ( $\text{PV} < 2$  pvu) sieht man deutlich die Amplitude des  $\text{CO}_2$ -Zyklus mit einem Minimum im August und einem Maximum im April und Mai. Der meridionale Gradient der  $\text{CO}_2$ -Amplitude in der Troposphäre zeigt sich (in der gewählten Darstellungsweise) am deutlichsten im November, Januar und Februar. Der zeitliche Verlauf von  $\Delta\text{CO}_2$  in der oberen Troposphäre entspricht dem der  $\text{CO}_2$ -Amplitude in der unteren Troposphäre (siehe Abbildung 5.10\_b), d.h. es wird kein Phasenversatz zwischen oberer und unterer Troposphäre beobachtet. Im Januar findet man in der LMS die größten negativen Werte für  $\Delta\text{CO}_2$  bzw. den stärksten Einfluss der niedrigen Mischungsverhältnisse von  $\text{CO}_2$  in der tropischen und subtropischen Troposphäre im Sommer und Herbst. Die größten positiven Werte für  $\Delta\text{CO}_2$  in der LMS bzw. den stärksten Einfluss der hohen  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnisse in der Troposphäre im Winter und Frühjahr sind im August zu beobachten. Betrachtet man alle SPURT-Kampagnen, fällt auf, dass der Eintrag der hohen troposphärischen Mischungsverhältnisse von  $\text{CO}_2$  in die LMS im Bereich oberhalb des Einflusses von extratropischem TST bzw. oberhalb der Übergangsschicht ( $\Delta\theta > 20\text{-}30$  K oder  $\text{PV} > 5\text{-}6$  pvu) deutlich geringer als der Einfluss der niedrigen troposphärischen Mischungsverhältnisse von  $\text{CO}_2$  ist. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass der quasihorizontale isentrope Transport in die Extratropen über den Subtropenjet im Winter und Frühjahr deutlich abgeschwächt ist (siehe auch Kapitel 4.2.2 und 5.2).

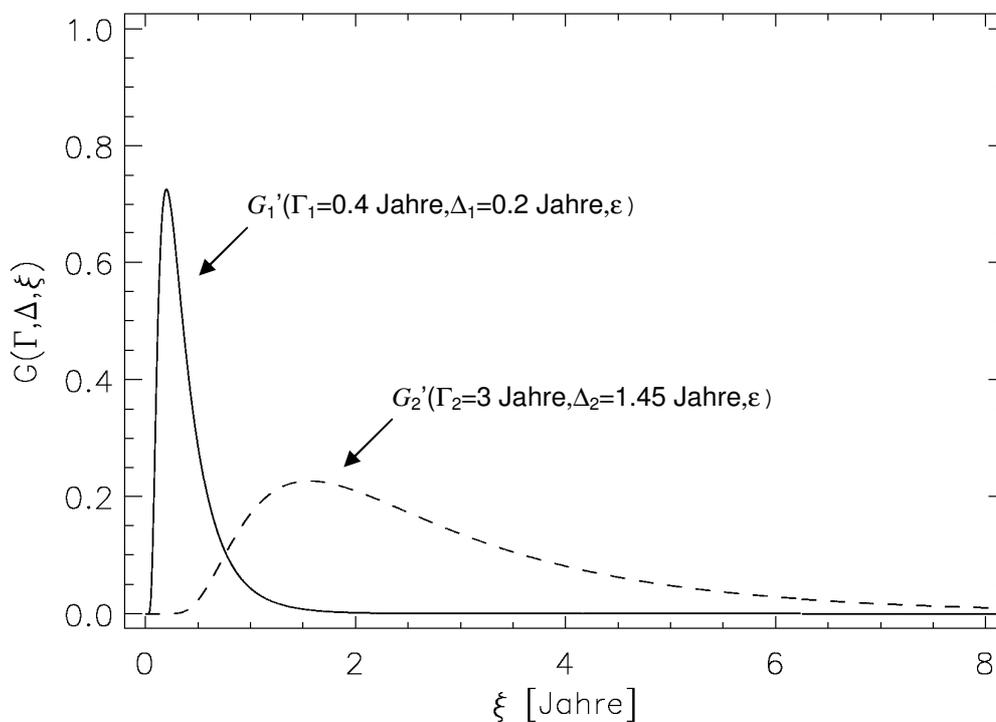


Abbildung 5.12: Die Moden  $G_1'$  (—) und  $G_2'$  (---) eines bimodalen Alterspektrums  $G (=G_1'+G_2')$ .

Mit Hilfe der simultanen  $\text{SF}_6^*$ - und  $\text{CO}_2$ -Messungen in der LMS soll nicht nur die propagierte Amplitude  $\Delta\text{CO}_2$  sondern auch eine Massenbilanz berechnet werden. Für die Massenbilanz wird der Ansatz gemacht, dass sich die Verteilung von  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  in der unteren Stratosphäre der Extratropen und der LMS durch bimodale Alterspektren beschreiben lassen [Andrews et al., 2001b]. Die Abbildung 5.12 zeigt die Moden  $G_1'$  und  $G_2'$ , deren Superposition eine mögliche Darstellung für ein bimodales Alterspektrums  $G$  in der LMS ist. Dabei repräsentiert  $G_1'$  den schnellen und  $G_2'$  den langsamen Transport in die LMS. Die durch  $G_1'$  beschriebenen Transportprozesse sind der extratropische und subtropische TST und der isentrope Transport in der Stratosphäre aus den Tropen in die Extratropen im Bereich  $\theta < 450$  K. Für diesen Bereich, die so genannte „tropical controlled transition layer“ [Rosenlof et al., 1997], sind von Boering et al. [1996] Transportzeiten von etwa 2 Monaten berechnet worden. Durch  $G_2'$  wird im Wesentlichen der Transport in die LMS durch die Brewer-Dobson-Zirkulation beschrieben.

Da das Altersspektrum  $G$  in dem Zeitintervall zwischen  $\xi = t - t'$  und  $\xi + d\xi$  alle Transportpfade über die Grenzfläche der Tropopause  $\Omega$  zu einem Punkt  $r$  in der Stratosphäre beinhaltet (siehe Kapitel 5.1), kann die Gleichung (5.6) auch als eine Massenbilanzgleichung interpretiert werden. Die Gleichung (5.6) für ein bimodales Altersspektrum  $G(\Gamma, \Delta, \varepsilon)$  lautet für den Beobachtungszeitpunkt  $t$  an einem Punkt  $r$  in der Stratosphäre:

$$\chi(r, t) = \int_0^{\infty} \chi(\Omega_1, \varepsilon) \cdot \underbrace{G'(\Gamma_1, \Delta_1, \varepsilon)}_{G_1'} d\varepsilon + \int_0^{\infty} \chi(\Omega_2, \varepsilon) \cdot \underbrace{G'(\Gamma_2, \Delta_2, \varepsilon)}_{G_2'} d\varepsilon \quad (5.20)$$

Mit Hilfe der Normierungsbedingung für das Alterspektrums  $G$  (5.7) kann die Gleichung (5.20) in die folgende Form gebracht werden:

$$\chi(r, t) = \alpha_1 \underbrace{\int_0^{\infty} \chi(\Omega_1, \varepsilon) \cdot \underbrace{G(\Gamma_1, \Delta_1, \varepsilon)}_{G_1} d\varepsilon}_{\chi(\Omega_1, \Gamma_1, \Delta_1) = \chi_1} + \alpha_2 \underbrace{\int_0^{\infty} \chi(\Omega_2, \varepsilon) \cdot \underbrace{G(\Gamma_2, \Delta_2, \varepsilon)}_{G_2} d\varepsilon}_{\chi(\Omega_2, \Gamma_2, \Delta_2) = \chi_2} \quad (5.21)$$

Wobei gilt:

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 1 \quad \text{und} \quad \int_0^{\infty} G_1 d\varepsilon = \int_0^{\infty} G_2 d\varepsilon = 1 \quad (5.22)$$

Die Gleichung (5.21) ist die gesuchte Massenbilanzgleichung. Die dimensionslosen Größen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  sind die Anteile bzw. Fraktionen des durch  $G_1$  und  $G_2$  beschriebenen Transports in die Stratosphäre.

Die allgemeine Gleichung (5.21) definiert eine Schar von Alterspektren, für die gilt, dass  $G = \alpha_1 G_1 + \alpha_2 G_2$  ist. Da die Gleichung (5.21) simultan für die beiden Tracer  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  gelöst werden soll, ist es sinnvoll, diese auf einen Bereich zu begrenzen, in dem der Einfluss der unterschiedlichen Referenzfunktionen bzw. der zeitlichen Verläufe der Mischungsverhältnisse an der Tropopause  $\chi(\Omega, \varepsilon)$  für  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  noch nachweisbar ist. In der extratropischen Stratosphäre ist das der Fall für Luftpakete mit einem mittleren Alter  $\Gamma < 3$  Jahren (siehe Kapitel 5.2). Ist das mittlere Alter  $\Gamma$  größer als 3 Jahren, wird das Alterspektrum so breit, dass der Einfluss des troposphärischen  $\text{CO}_2$ -Zyklus vernachlässigt werden kann. Das ist mathematisch gleichbedeutend mit der Aussage, dass der zeitliche Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnisse an der Tropopause  $\chi_{\text{CO}_2}(\Omega, \varepsilon)$  durch die geglättete Referenzfunktion  $\chi'_{\text{CO}_2}(\Omega, \varepsilon)$  ersetzt werden kann. Da  $\chi'_{\text{CO}_2}(\Omega, \varepsilon)$  nicht linear unabhängig von  $\chi_{\text{SF}_6}(\Omega, \varepsilon)$  ist (siehe Abbildung 5.13), kann das Gleichungssystem (5.21) für  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  durch eine einzige Gleichung ausgedrückt werden, die aber ohne zusätzliche Annahmen nicht mehr eindeutig lösbar ist.

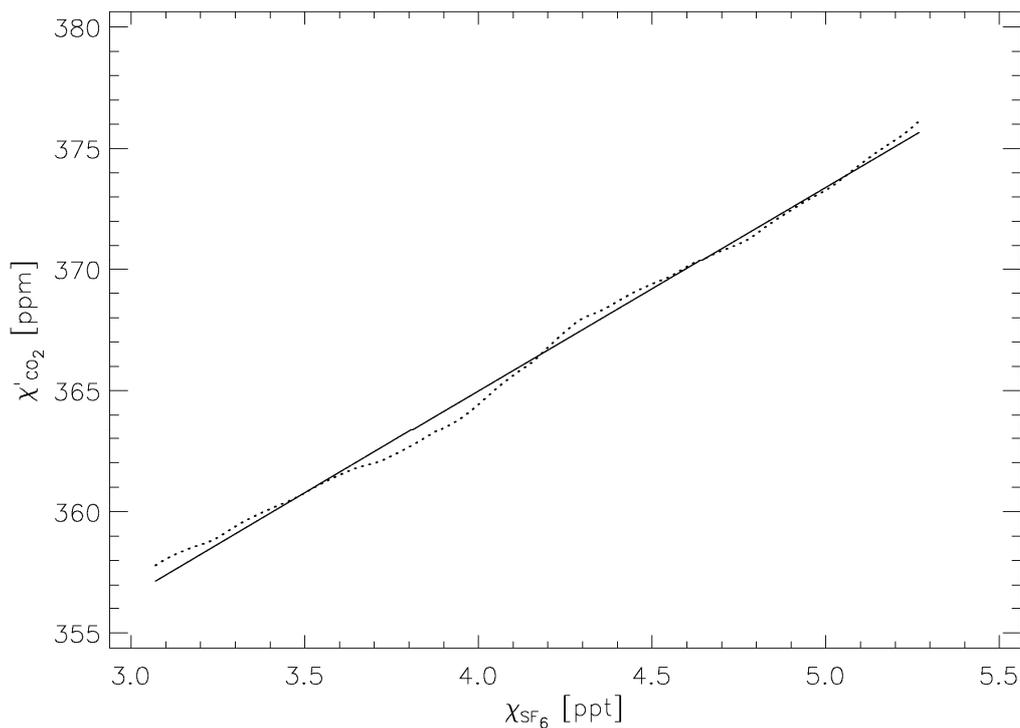


Abbildung 5.13: Die geglättete Referenzfunktion  $\chi'_{\text{CO}_2}$  als Funktion von  $\chi_{\text{SF}_6}$  für den Zeitraum 1994 bis 2004 (gestrichelte Linie). Die durchgezogene Linie zeigt die Regressionsgerade.

Die oben diskutierte Beschränkung wird in die Massenbilanzgleichung (5.21) eingeführt, in dem die Mode  $G_2$ , die im Wesentlichen den langsamen Transport durch die Brewer-Dobson-Zirkulation beschreibt, auf ein mittleres Alter bzw. eine mittlere Transitzeit  $\Gamma_2 = 3$  Jahre festgelegt wird. Analog der Altersberechnung wird die Breite  $\Delta_2$

des Alterspektrums  $G_2$  durch die von *Hall & Plumb* [1994] vorgeschlagene Parametrisierung (5.14) mit der Konstanten  $C_2 = 0.7$  Jahren berechnet. Da Luft mit einem mittleren Alter von 3 Jahren eindeutig in der freien Stratosphäre lokalisiert ist und sie dorthin ausschließlich auf dem Weg über die tropische Tropopause gelangt [*Holton et al.*, 1995], wird als Eintragsfunktion  $\chi_2$  für  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  der zeitliche Verlauf beider Tracer in der Quellregion, der tropischen Troposphäre, verwendet.

Da die Mode  $G_1$  des bimodalen Spektrums nicht nur den Transportpfad über die tropische Tropopause sondern auch die Transportpfade über die subtropische und extratropische Tropopause repräsentieren soll, kann die Eintragsfunktion  $\chi_1$  auf Grund der meridionalen Variabilität für  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  nicht ohne weitere Einschränkung angegeben werden. Für die Massenbilanz soll die zusätzliche Einschränkung gemacht werden, dass extratropischer TST weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Als Kriterium für diese Einschränkung wird die Bedingung gewählt, dass das mittlere Alter  $\Gamma_{\text{SF}_6^*} > 0.3$  Jahre sein muss. Dieses Kriterium wurde aus der Analyse der  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}(\Delta\theta)$ -Profile (siehe Kapitel 5.2) abgeleitet. Diese Analyse zeigt, dass mit Ausnahme des Sommers, speziell aber im Juli, für  $\Gamma_{\text{SF}_6^*} > 0.3$  Jahre fast kein extratropischer TST mehr nachgewiesen werden kann. Diese Einschränkung für die durch  $G_1$  beschriebenen Transportpfade führt zu einer Reduzierung der Grenzfläche  $\Omega_1$  auf die Tropen und Subtropen. Das bedeutet, dass die Eintragsfunktion  $\chi_1$  für  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  den zeitlichen Verlauf beider Tracer an der Grenzfläche  $\Omega_1$  in den Tropen und Subtropen wiedergeben muss. Dies wird realisiert, indem  $\chi_1$  für beide Tracer durch den Mittelwert der Zeitreihen in den beiden Quellregionen definiert wird.

Die zu bestimmende Größe der Massenbilanzgleichung (5.21) sind die Anteile  $\alpha_1$  oder  $\alpha_2$  am Gesamtmassenfluss. Da die Anteile  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  durch die Gleichung (5.22) direkt miteinander verknüpft sind, kann einer der beiden Anteile in der Gleichung (5.21) eliminiert werden. Durch Ersetzen von  $\alpha_2$  und Umformen nach der gesuchten Größe  $\alpha_1$  erhält man die Gleichung:

$$\alpha_1 = \frac{\chi(r, t) - \chi_2(\Omega_2, \Gamma_2, \Delta_2)}{\chi_1(\Omega_1, \Gamma_1, \Delta_1) - \chi_2(\Omega_2, \Gamma_2, \Delta_2)} \quad (5.23)$$

Unter Berücksichtigung aller in den vorherigen Abschnitten eingeführten Nebenbedingungen für  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$ ,  $\Gamma_2$  und  $\Delta_2$  müssen zwei Parameter für die Lösung der Gleichung (5.23) bestimmt werden. Die zwei offenen Parameter sind das mittlere Alter bzw. die mittlere Transitzeit  $\Gamma_1$  und die Konstante  $C_1$  für die Berechnung der Breite  $\Delta_1$  des Teilspektrums  $G_1$ . Für die numerische Bestimmung der Fraktion  $\alpha_1$  aus den simultan bei SPURT gemessenen  $\text{SF}_6^*$ - und  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnissen muss das Gleichungssystem

$$\alpha_{1,\text{SF}_6} = \frac{\chi_{\text{SF}_6}(r, t) - \chi_{2,\text{SF}_6}}{\chi_{1,\text{SF}_6}(\Gamma_1, \Delta_1) - \chi_{2,\text{SF}_6}} \quad (5.24)$$

$$\alpha_{1,\text{CO}_2} = \frac{\chi_{\text{CO}_2}(r, t) - \chi_{2,\text{CO}_2}}{\chi_{1,\text{CO}_2}(\Gamma_1, \Delta_1) - \chi_{2,\text{CO}_2}}$$

unter der Nebenbedingung

$$\alpha_{1,\text{SF}_6} = \alpha_{1,\text{CO}_2} \quad (5.25)$$

gelöst werden. Die Nebenbedingung in Gleichung (5.25) folgt zwingend aus der Tatsache, dass  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  passive inerte Tracer sind und dass das Altersspektrum  $G$ , hier beschrieben durch die Superposition  $G = \alpha_1 G_1 + \alpha_2 G_2$ , das eine Verteilungsfunktion der Transitzeiten aller  $\Omega$ -r-Pfade darstellt (siehe Kapitel 5.1), eine spezifische Eigenschaft des Luftpakets und nicht des Tracers ist.

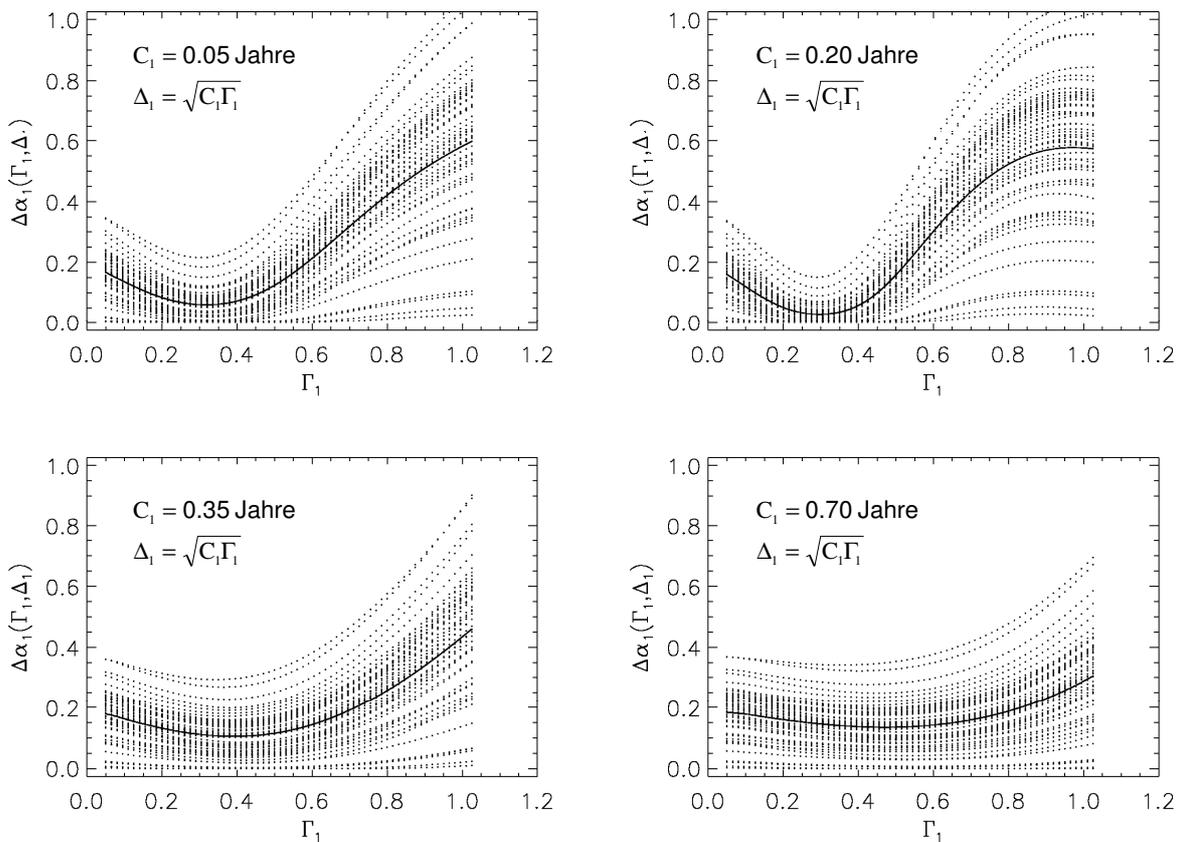


Abbildung 5.14: Variation des Fehlers  $\Delta\alpha_1$  als Funktion von  $\Gamma_1$  und  $\Delta_1$  berechnet aus den bei der Kampagne SPURT\_2 (Januar) beobachteten Werten der Verteilungen  $\text{SF}_6^*(\phi_e, \theta)$  und  $\text{CO}_2(\phi_e, \theta)$ . Die Linien zeigen die Mittelwerte der Fehler  $\Delta\alpha_1$ .

Zur Abschätzung des Fehlers und des Einflusses der Parameter  $\Gamma_1$  und  $\Delta_1$  bei der numerischen Lösung des Gleichungssystems (5.24) wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Für diese Analyse werden alle bei SPURT gefundenen Verteilungen  $SF_6^*(\phi_e, \theta)$  und  $CO_2(\phi_e, \theta)$  aus den simultanen Messungen beider Tracer verwendet. Als Fehler wird die Güte der Einhaltung der Bedingung (5.25) bzw. die Abweichung  $\Delta\alpha_1(\Gamma_1, \Delta_1) = |\alpha_{1, SF_6} - \alpha_{1, CO_2}|$  definiert und deren Variation in Abhängigkeit der Parameter  $\Gamma_1$  und  $\Delta_1$  untersucht. Für die Berechnung der Breite  $\Delta_1$  des Spektrums  $G_1$  wird analog zu der Berechnung von  $\Delta_2$  die Parametrisierung aus Gleichung (5.14) verwendet, wobei aber die Konstante  $C_1$  nicht fest vorgegeben wird.

Die Abbildung 5.14 zeigt exemplarisch die Sensitivitätsanalyse für die im Januar (SPURT\_2 bzw. S2) beobachteten Verteilungen  $SF_6^*(\phi_e, \theta)$  und  $CO_2(\phi_e, \theta)$ . Man sieht für die beiden Konstanten  $C_1 = 0.05$  Jahre und  $C_1 = 0.20$  Jahre ein Minimum bei  $\Gamma_1 \approx 0.3$  Jahren, das für größere Werte von  $C_1$ , d.h. für ein breiteres Spektrum  $G_1$ , verschwindet.

Ebenso sieht man, dass nicht für alle Wertepaare  $\{SF_6^*, CO_2\}$  eine ideale Lösung mit  $\Delta\alpha_1 = 0$  für das Gleichungssystem (5.24) gefunden werden kann. Dies hängt natürlich mit den Fehlern bei den Messungen von  $SF_6^*$  und  $CO_2$ , den idealisierten Annahmen über die Grenzfläche  $\Omega_1$ , dem idealisierten zeitlichen Verlauf der Mischungsverhältnisse von  $SF_6$  und  $CO_2$  an der Grenzfläche  $\Omega_1$  und der idealisierten Annahme über das Altersspektrum  $G$  zusammen. Aber trotz all dieser idealisierten Annahmen ist dieses Modell bei geeigneter Wahl der Parameter in der Lage, die beobachteten  $SF_6$ - und  $CO_2$ -Mischungsverhältnisse in der LMS annähernd korrekt zu beschreiben.

Für das in Abbildung 5.14 gezeigte Beispiel mit der Parametrisierung  $C_1 = 0.20$  Jahre und  $\Gamma_1 = 0.3$  Jahren können die in der LMS gemessenen Mischungsverhältnisse von  $SF_6$  und  $CO_2$  durch eine Zusammensetzung von troposphärischer Luft aus den Tropen und Subtropen und von stratosphärischer Luft mit einem mittleren Alter von  $\Gamma_2 = 3$  Jahren erklärt werden. Für diese gewählte Beschreibung des Transports in die LMS beträgt der maximale Fehler für  $\Delta\alpha_1$  (und auch  $\Delta\alpha_2$ ) etwa 20% und der mittlere Fehler  $\overline{\Delta\alpha_1}$  etwa 5%. Die anderen SPURT-Kampagnen weisen bei optimaler Parameterwahl einen Fehler  $\Delta\alpha_1$  bzw.  $\overline{\Delta\alpha_1}$  auf, der dem für die Kampagne SPURT\_2 ermittelten Fehler entspricht.

Außerdem zeigt sich, dass bei der Optimierung der Parameterwahl bzw. bei der Lösung des Gleichungssystems (5.24) unter der Nebenbedingung (5.25) der Parameter  $\Gamma_1$  über einen großen Bereich ( $0.05 \text{ Jahre} < \Gamma_1 < 0.8 \text{ Jahre}$ ) variabel ist, dass aber fast alle Lösungen Werte für  $C_1$  in dem engen Bereich zwischen 0.05 Jahre und 0.25 Jahre liefern. Da die Sensitivitätsanalyse für alle SPURT-Kampagnen ebenfalls zeigt, dass eine Variation von  $C_1$  in dem Bereich zwischen 0.05 Jahre und 0.25 Jahre zu keiner signifikanten Änderung des Minimums von  $\Delta\alpha_1$  für  $\Gamma_1$  führt (siehe Beispiel Abbildung 5.14), wird für alle nachfolgenden Betrachtungen der Parameter  $C_1$  festgelegt durch  $C_1 = 0.10$  Jahre.

Bevor die Ergebnisse der Massenbilanz für die LMS aus den simultanen Messungen von  $\text{SF}_6^*$  und  $\text{CO}_2$  diskutiert werden, soll zur sprachlichen Vereinfachung die Bezeichnungen der Anteile  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  der Moden  $G_1$  und  $G_2$  an dem bimodalen Altersspektrum festgelegt werden. Im Folgenden wird  $\alpha_1$  als troposphärischer Anteil und  $\alpha_2$  als stratosphärischer Anteil bezeichnet. Der troposphärische Teil des bimodalen Spektrums umfasst alle Transportpfade aus der tropischen und subtropischen Troposphäre in die LMS unterhalb des durch  $\Gamma_2 = 3$  Jahren festgelegten stratosphärischen Hintergrunds in den Extratropen.

Die Abbildung 5.15 zeigt die Verteilung des prozentualen troposphärischen Anteils  $\alpha_1(\phi_e, \theta)$  berechnet aus den Verteilungen  $\text{SF}_6^*(\phi_e, \theta)$  und  $\text{CO}_2(\phi_e, \theta)$  aller simultanen Messungen beider Tracer während SPURT. Die Berechnung von  $\alpha_1$  durch die numerische Lösung der Gleichungen (5.24) unter der Nebenbedingung (5.25) wurde für die Parameter  $C_1 = 0.1$  Jahre,  $C_2 = 0.7$  Jahre und  $\Gamma_2 = 3$  Jahren durchgeführt. Für die troposphärische Fraktion im Bereich  $\Gamma_{\text{SF}_6^*} < 0.3$  Jahre (siehe Abbildung 5.8) wird angenommen, dass  $\alpha_1 > 90\%$  ist. Eine Berechnung von  $\alpha_1$  für diesen Bereich ist nicht möglich, da die Lösungen der Gleichungen (5.24) und (5.25) auf Grund der oben diskutierten Einschränkungen nur für den Bereich  $0.3 \text{ Jahre} < \Gamma_{\text{SF}_6^*} < 3 \text{ Jahre}$  definiert sind. Man findet, wie für das mittlere Alter  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}$ , den stärksten stratosphärischen Einfluss im April (S7) und den stärksten troposphärischen Einfluss im Oktober (S5). Der saisonale Verlauf des troposphärischen Anteils  $\alpha_1$  in der LMS muss natürlich qualitativ mit dem saisonalen Verlauf des mittleren Alters übereinstimmen. Es zeigt sich, dass in der LMS auch im Bereich  $\text{PV} > 6 \text{ pvu}$  für alle Jahreszeiten Luftmassen mit troposphärischen Anteilen von mehr als 80% gefunden werden. Luftmassen mit einem troposphärischen Anteil  $\alpha_1 < 60\%$  sind in der LMS nur im Winter und Frühjahr im Bereich  $\theta > 345 \text{ K}$  zu beobachten. Insbesondere sind im Oktober, fast keine Luftmassen mit einem troposphärischen Anteil von weniger als 90% in der LMS zu finden.

Die Lösung der Massenbilanzgleichungen (5.24) und (5.25) für  $\text{SF}_6^*$  und  $\text{CO}_2$  in der LMS bzw. die Berechnung von  $\alpha_1$  erfolgt durch die Anpassung des einzig offenen Parameters  $\Gamma_1$  in dem Gleichungssystem. Das bedeutet, dass die troposphärischen Anteile  $\alpha_1$  eine Funktion der mittleren Transitzeiten  $\Gamma_1$  sind. Die Abbildung 5.16 zeigt die Verteilung der mittleren Transitzeit  $\Gamma_1(\phi_e, \theta)$ , die zu der in Abbildung 5.15 gezeigten Verteilung der troposphärischen Fraktion  $\alpha_1(\phi_e, \theta)$  gehört. Die mittleren Transitzeiten  $\Gamma_1$  können, wie auch  $\alpha_1$ , nur für den Bereich  $0.3 \text{ Jahre} < \Gamma_{\text{SF}_6^*} < 3 \text{ Jahre}$  berechnet werden. Im Gegensatz zu  $\alpha_1$  wird aber für  $\Gamma_1$  keine Annahme für den Bereich  $\Gamma_{\text{SF}_6^*} < 0.3$  Jahre gemacht. Es zeigt sich, dass der troposphärische Einfluss, quantifiziert durch  $\alpha_1$ , in verschiedenen Jahreszeiten mit unterschiedlichen mittleren Transitzeiten  $\Gamma_1$  in die LMS gelangt. Im Mittel werden in der LMS die längsten Transitzeiten  $\Gamma_1$  im Mai und die kürzesten Transitzeiten im August beobachtet.

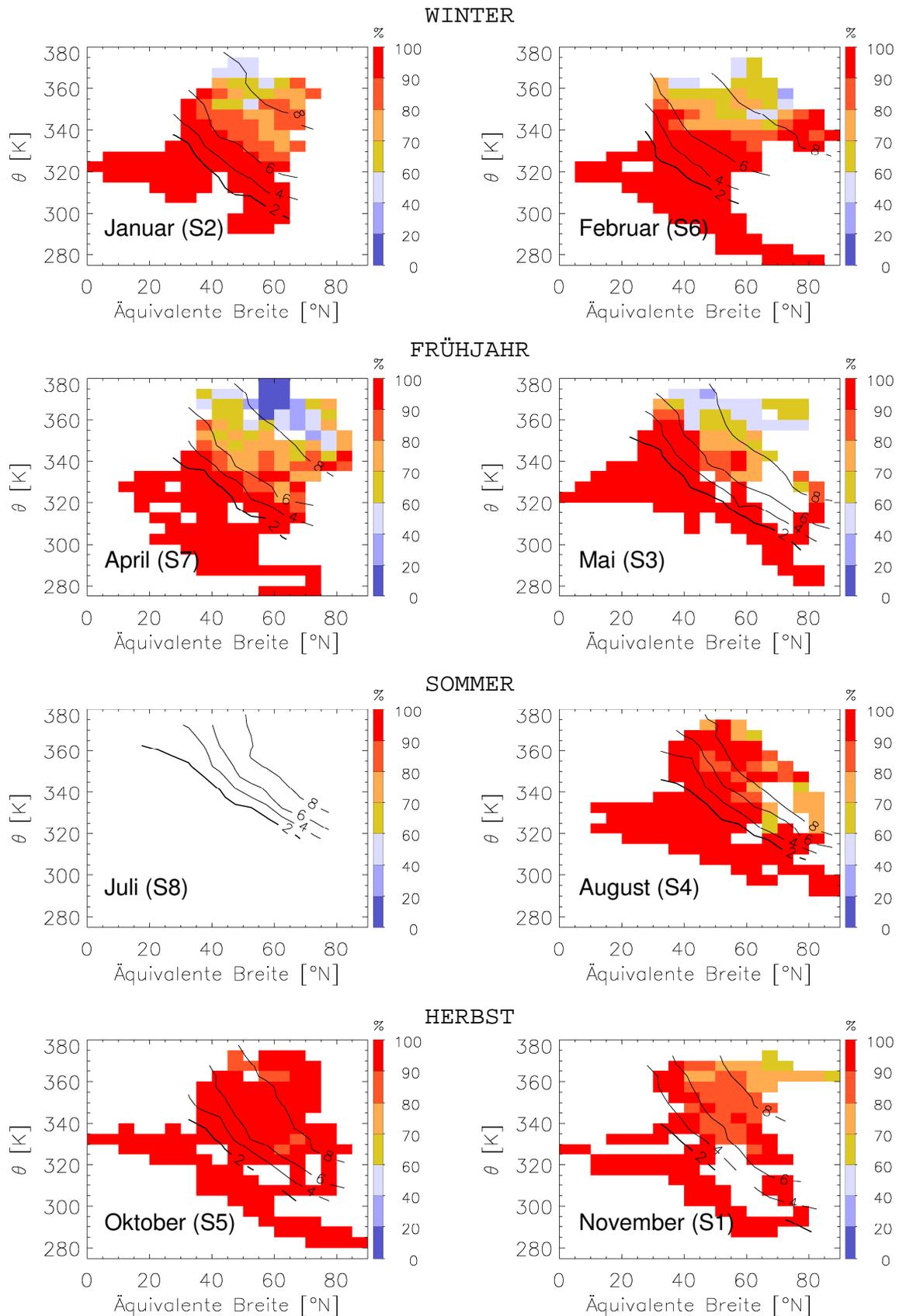


Abbildung 5.15: Saisonale Variation des troposphärischen prozentualen Anteils  $\alpha_1$  als Funktion von  $\phi_e$  und  $\theta$  berechnet aus den Verteilungen  $SF_6^*(\phi_e, \theta)$  und  $CO_2(\phi_e, \theta)$  aller simultanen Messungen beider Tracer während SPURT. Die Linien zeigen die PV-Isolinien.

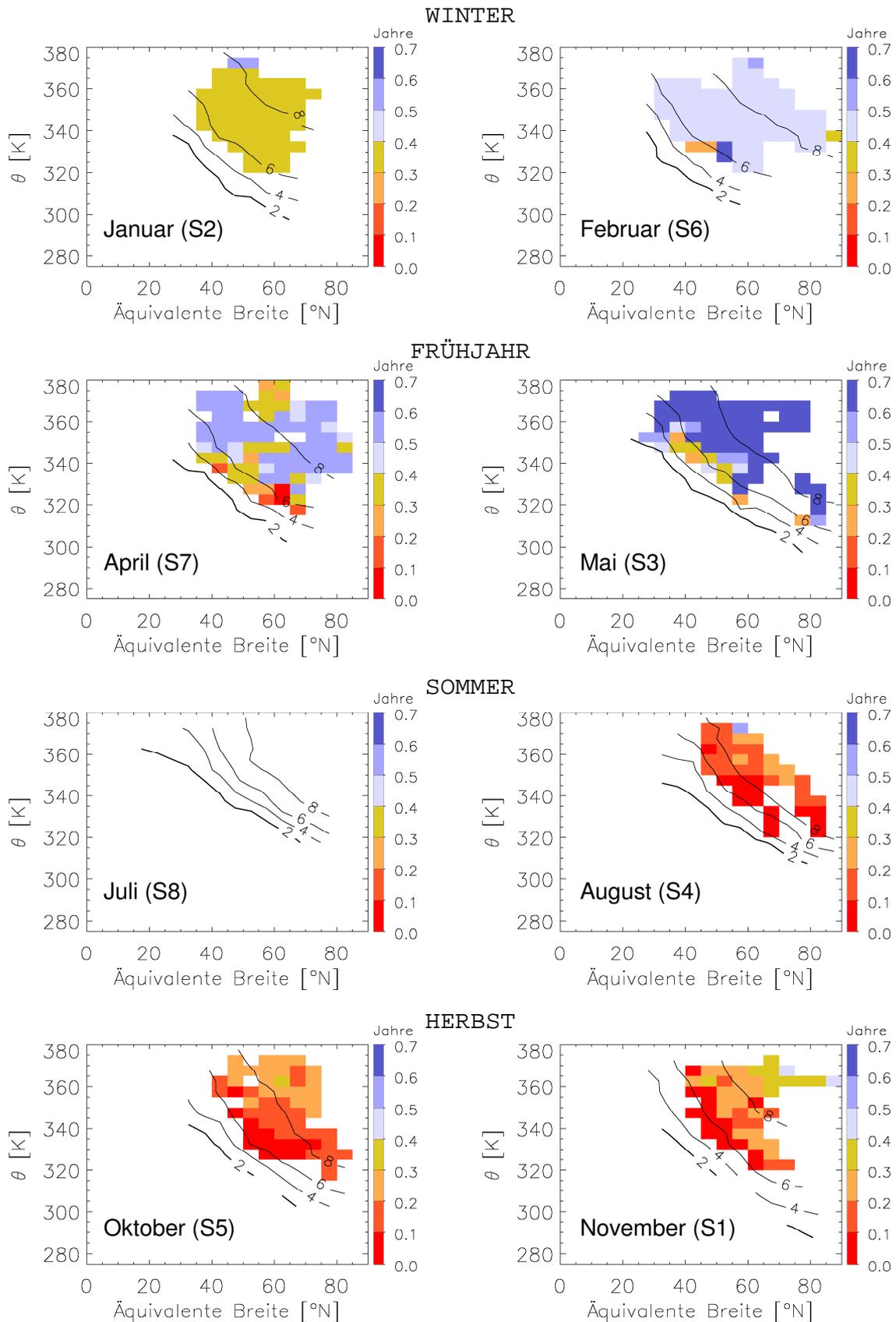


Abbildung 5.16: Saisonale Variation der mittleren Transitzeit  $\Gamma_1$  des troposphärischen Anteils  $\alpha_1$  als Funktion von  $\phi_e$  und  $\theta$  berechnet aus den Verteilungen  $SF_6^*(\phi_e, \theta)$  und  $CO_2(\phi_e, \theta)$  aller simultanen Messungen beider Tracer während SPURT. Die Linien zeigen die PV-Isolinien.

Um ein Gesamtbild des Transports in die LMS aus der Massenbilanz zu erhalten, muss man natürlich neben der troposphärischen Fraktion  $\alpha_1$  auch die damit assoziierte mittlere Transitzeit  $\Gamma_1$  betrachten. Interpretiert man die saisonalen Veränderungen von  $\alpha_1(\phi_e, \theta)$  und  $\Gamma_1(\phi_e, \theta)$  in Hinsicht auf den Transport in die LMS ergibt sich folgendes Bild.

Im Januar (S2) ist trotz des maximalen Abwärtstransports [Appenzeller *et al.*, 1996] der Einfluss von stratosphärischer Luft  $\alpha_2 > 30\%$  bzw.  $\alpha_1 < 70\%$  nur in den oberen Schichten ( $\theta > 350$  K) in den mittleren Breiten ( $40^\circ\text{N} < \phi_e < 60^\circ\text{N}$ ) der LMS zu beobachten. Die mittlere Transitzeit, mit der der troposphärische Anteil  $\alpha_1$  im Bereich  $\Gamma_{\text{SF6}^*} > 0.3$  Jahre in die LMS eingetragen wurde, ist im gesamten vermessenen Gebiet annähernd konstant und liegt im Bereich  $0.3 \text{ Jahre} < \Gamma_1 < 0.4 \text{ Jahre}$ . Das bedeutet, dass der größte Anteil des troposphärischen Eintrags etwa im August und September stattgefunden hat, wenn in der tropischen und subtropischen Troposphäre die Amplitude des saisonalen Zyklus von  $\text{CO}_2$  ihr Minimum hat (siehe Abbildung 5.10). Dies zeigt sich auch deutlich in der Analyse der Propagation des troposphärischen  $\text{CO}_2$ -Zyklus in die LMS (siehe Abbildung 5.11), bei der im Mittel für die LMS die niedrigsten Werte für  $\Delta\text{CO}_2$  nachgewiesen wurden. Im Februar (S6) ist eine Vergrößerung des Gebiets in der LMS mit stratosphärischem Einfluss  $\alpha_2 > 30\%$  sowohl in vertikaler ( $\theta > 340$  K) als auch in horizontaler Richtung ( $35^\circ\text{N} < \phi_e < 75^\circ\text{N}$ ) zu beobachten. Die mittlere Transitzeit  $\Gamma_1$  ist gegenüber dem Januar um etwa 0.1 Jahre länger, aber ebenfalls fast konstant in der gesamten LMS. Der Haupteintrag von troposphärischer Luft, der im Februar in der LMS nachweisbar ist, hat also ebenfalls im Zeitraum August bis September stattgefunden. Der geringere Einfluss der troposphärischen  $\text{CO}_2$ -Amplitude gegenüber dem Januar ist im Wesentlichen auf die Abnahme des troposphärischen Einflusses und nicht auf einen veränderten Zeitpunkt des Eintrags zurückzuführen. Der Grund für die sehr homogene Verteilung der mittleren Transitzeiten  $\Gamma_1(\phi_e, \theta)$  im Winter ist wahrscheinlich die Kombination von maximalem Abwärtstransport und maximaler Einschränkung des quasihorizontalen Transports über die subtropische Tropopause.

Im Frühjahr ist im Bereich  $\text{PV} > 6$  pvu im Mittel der stärkste stratosphärische Einfluss in der LMS zu finden. Die Zunahme der mittleren Transitzeit in die LMS setzt sich weiterhin fort. Wobei der April (S7), der Monat mit den maximalen Werten für  $\alpha_2$ , gegenüber Januar, Februar und Mai eine relativ große Inhomogenität in der Verteilung der mittleren Transitzeiten aufweist. Die Werte für  $\Gamma_1(\phi_e, \theta)$  variieren im April zwischen 0.2 und 0.6 Jahren, was bedeutet, dass bei der Kampagne S7 troposphärischer Eintrag aus dem Zeitraum September bis Januar zu beobachten war. Demgegenüber werden für den Mai (S3) fast ausschließlich mittlere Transitzeiten  $0.5 \text{ Jahre} < \Gamma_1 < 0.7 \text{ Jahre}$  berechnet. Daraus ergibt sich, dass der im Mai beobachtete Eintrag von troposphärischer Luft vorwiegend im September, Oktober und November stattgefunden hat. Der Unterschied im Eintragszeitpunkt zwischen den beiden Frühjahrskampagnen S3 und S7 zeigt sich auch in der Verteilung  $\Delta\text{CO}_2(\phi_e, \theta)$  in der LMS. Die Kampagne S3 weist einen deutlich stärkeren Einfluss der niedrigen troposphärischen  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnisse im Sommer und Herbst auf. Bei genauerer Betrachtung fällt aber auf, dass im April für den Bereich  $\alpha_1 > 60\%$  und  $\Gamma_1 > 0.5$  Jahre auf Grund

des Verlaufs des troposphärischen  $\text{CO}_2$ -Zyklus geringere Werte für  $\Delta\text{CO}_2$  gefunden werden müssten. Diese Diskrepanz ist wahrscheinlich die Folge der vereinfachten Annahmen über die Grenzfläche  $\Omega_1$  und die Eintragsfunktion  $\chi_1$ , die für die Berechnung von  $\alpha_1$  und  $\Gamma_1$  gemacht werden müssen.

Im August ist die LMS dominiert durch troposphärischen Einfluss. Für  $\alpha_1$  werden fast ausschließlich Werte zwischen 70% und 100% berechnet. Der starke troposphärische Einfluss ist verknüpft mit den kürzesten mittleren Transitzeiten in die LMS. Auch im Bereich  $\text{PV} > 8$  pvu sind noch mittlere Transitzeiten  $\Gamma_1 < 0.2$  Jahre zu beobachten. Vor allem in den Bereichen, für die  $\Gamma_1 > 0.2$  Jahre ist, zeigt sich der Einfluss der hohen troposphärischen  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnisse im Frühjahr durch Werte von  $\Delta\text{CO}_2 > 0.4$  ppm. Die im Mittel kürzesten Transitzeiten in die LMS deuten wiederum darauf hin, dass im Sommer der TST maximal und die Transportbarriere für den quasi-horizontalen isentropen Transport in die LMS am schwächsten ist.

Die LMS im Herbst zeigt, wie auch der August, einen überwiegenden Einfluss von troposphärischer Luft. Der Oktober, der im Mittel auch das geringste mittlere Alter  $\Gamma$  bzw.  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}$  aufweist, markiert das Maximum des troposphärischen Einflusses mit  $\alpha_1 > 80\%$  für die gesamte LMS. Im November nimmt der troposphärische Einfluss in der LMS langsam wieder ab. Im November werden in den oberen Schichten ( $\theta > 355$  K) der hohen Breiten ( $60^\circ\text{N} < \phi_e < 90^\circ\text{N}$ ) mit zunehmendem Abwärtstransport in den Extratropen auch wieder stratosphärische Einflüsse mit  $\alpha_2 > 20\%$  in der LMS beobachtet. Die mittlere Transitzeit der troposphärischen Fraktion in die LMS ist im Oktober kürzer als 0.3 Jahre und im November kürzer als 0.5 Jahre. Die Transitzeiten  $\Gamma_1 > 0.3$  Jahre im November sind nur in dem oben beschriebenen Bereich mit  $\alpha_2 > 20\%$  bzw.  $\alpha_1 < 80\%$  zu finden. Die LMS im Herbst wird also überwiegend beeinflusst durch den Eintrag von troposphärischen Luftmassen im Sommer. Dieser Einfluss wird auch eindeutig durch die die negative Werte der Verteilung  $\Delta\text{CO}_2(\phi_e, \theta)$  für die gesamte LMS im Herbst bestätigt, die zeigen, dass im Herbst der Einfluss der niedrigen troposphärischen  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnisse im Sommer dominiert.

Die folgenden Punkte fassen die Ergebnisse in diesem Kapitel zusammen. Bei der Betrachtung der Propagation des troposphärischen  $\text{CO}_2$ -Zyklus in die LMS (siehe Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11) zeigt sich die Teilung der LMS in zwei Bereiche, die sich durch die Charakteristiken des Transports unterscheiden. Der eine Bereich ist die Übergangsschicht, die in der Arbeit von *Hoor et al.* [2004] als „tropopause following mixing layer“ bezeichnet wird. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass die Phase des saisonalen  $\text{CO}_2$ -Zyklus in diesem Bereich der troposphärischen Phase entspricht. Das bedeutet, dass extratropischer TST und Abwärtstransport die dominierenden Prozesse sind und die Übergangsschicht stark bzw. mit einer kurzen Zeitskala in der Größenordnung von einigen Tagen an die Troposphäre gekoppelt ist. Der andere Bereich in der LMS ist das Gebiet oberhalb der Übergangsschicht, das im weiteren, in Anlehnung an die Nomenklatur der Einteilung der Stratosphäre, als „freie unterste Stratosphäre“ bzw. als „freie LMS“ bezeichnet werden soll. Die freie LMS ist ebenfalls gekennzeichnet durch den Einfluss des troposphärischen  $\text{CO}_2$ -Zyklus, der aber im Gegensatz zur Übergangsschicht mit einer zeitlichen Verzögerung

zung von Wochen bis Monaten in diesen Bereich eingetragen wird. Die dominierenden Prozesse sind der quasihorizontale isentrope Transport über die subtropische Tropopause und in der „tropical controlled transition layer“ ( $380 \text{ K} < \theta < 450 \text{ K}$ ) und der Abwärtstransport in den Extratropen. Die Propagation des troposphärischen  $\text{CO}_2$ -Zyklus in die freie LMS, ausgedrückt durch  $\Delta\text{CO}_2$ , zeigt außerdem, dass im Herbst, Winter und Frühjahr der Einfluss niedriger troposphärischer Mischungsverhältnisse überwiegt, wie sie in der Nordhemisphäre im Sommer und Herbst (siehe Abbildung 5.10\_b) beobachtet werden. Das zeigt, dass der quasihorizontale isentrope Transport in die LMS im Winter und Frühjahr stark abgeschwächt ist und durch den Subtropenjet weitestgehend blockiert wird.

Folgt man der Arbeit von *Andrews et al.* [2001b], in der abgeleitet wird, dass der Transport in der unteren Stratosphäre der Extratropen durch ein bimodales Altersspektrum beschrieben wird, kann für den Bereich  $0.3 \text{ Jahre} < \Gamma < 3 \text{ Jahre}$  in den Extratropen aus den  $\text{SF}_6$ - und  $\text{CO}_2$ -Messungen eine Massenbilanz für die freie LMS aufgestellt werden. In der Massenbilanz wird durch die Festlegung der mittleren Transitzeit auf  $\Gamma_2 = 3 \text{ Jahre}$  ein stratosphärischer Hintergrund definiert und der troposphärische Anteil  $\alpha_1$  eines Luftpakets in der freien LMS als Funktion der mittleren Transitzeit  $\Gamma_1$  für den Transport der troposphärischen Fraktion berechnet. Der stratosphärische Anteil ist für diesen Ansatz gegeben durch  $\alpha_2 = 1 - \alpha_1$ . Der saisonale Verlauf des troposphärischen Einflusses in der freien LMS mit einem Minimum im April und einem Maximum im Oktober entspricht natürlich dem saisonalen Verlauf des mittleren Alters  $\Gamma_{\text{SF}_6}$  (siehe Abbildung 5.7). In allen Jahreszeiten werden in der LMS auch im Bereich  $\text{PV} > 8 \text{ pvu}$  Luftmassen mit einem troposphärischen Anteil  $\alpha_1 > 60\%$  beobachtet. Die mittlere Transitzeit  $\Gamma_1$ , mit der der troposphärische Anteil  $\alpha_1$  in die freie LMS eingetragen wird, weist einen abweichenden saisonalen Verlauf auf. Im Mittel für die freie LMS wird für die mittlere Transitzeit  $\Gamma_1$  ein Minimum im August mit  $\Gamma_1 < 0.3 \text{ Jahre}$  und ein Maximum im Mai mit  $\Gamma_1 > 0.5 \text{ Jahre}$  berechnet, wobei  $\Gamma_1$  im Zeitraum August bis Mai kontinuierlich zunimmt. Der saisonale Verlauf von  $\Gamma_1$  zeigt, dass ein ausgeprägter quasihorizontaler isentroper TST über den Subtropenjet, der im Sommer beginnt und wahrscheinlich bis in den Herbst hinein anhält, der dominierende troposphärische Einfluss in der LMS bis in den Mai hinein ist. Erst im Sommer, wenn der TST über die subtropische Tropopause wieder deutlich zunimmt, wird die Luft in der LMS erneuert bzw. ausgetauscht und der Zyklus beginnt von neuem.

## 5.4 Modellrechnungen

Die atmosphärische Verteilungen der beiden langlebigsten Tracer des SPURT Datensatzes -  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  - sind im Rahmen einer Kooperation mit *B. Bregman* vom Königlichen Niederländischen Meteorologischen Institut (KNMI) für den Zeitraum von Januar 2000 bis Januar 2003 modelliert worden. Das am KNMI entwickelte Modell TM [*Heimann et al.*, 1988] ist ein globales Eulersches Chemie-Transport-Modell (CTM). Die bei dieser Kooperation verwendete neueste Modellversion TM5 ist eine Weiterentwicklung der vielfach verwendeten Modellversion TM3 [z.B. *Houweling et*

*al.*, 1998; *Bregman et al.*, 2000; *Lelieveld et al.*, 2002; *Peters et al.*, 2002; *Dentener et al.*, 2003] und befand sich zu Beginn der Zusammenarbeit noch im Teststadium. Das Projekt verfolgt im Wesentlichen zwei Ziele. Das erste Ziel ist die Evaluation des Transportalgorithmus im Modell, insbesondere im Bereich der Tropopausenregion. Das zweite Ziel ist die Erweiterung des bei SPURT gewonnenen Datensatzes durch Modelldaten zur Verbesserung der Analyse der Transportvorgänge in der unteren und untersten Stratosphäre. Die beiden Alterstracer SF<sub>6</sub> und CO<sub>2</sub> sind aus mehreren Gründen für diese Zielsetzung sehr gut geeignet. Beide Tracer können im Modellgebiet - Troposphäre und Stratosphäre - als inert und passiv betrachtet werden. Das bedeutet, dass keine Chemie modelliert werden muss und dass explizit nur Dynamik und Transport des Modells getestet werden können. Die Kombination beider Tracer ist hervorragend geeignet, um den Austausch zwischen den atmosphärischen Reservoiren Troposphäre und Stratosphäre und den stratosphärischen Transport zu charakterisieren und zu quantifizieren (siehe Kapitel 5.1, 5.2 und 5.3). Da das Projekt trotz der eineinhalbjährigen Entwicklungsarbeit noch nicht vollständig abgeschlossen ist, soll in den nachfolgenden Kapiteln nur der Aufbau des Modellexperiments und die wichtigsten Ergebnisse, die zum Zeitpunkt dieser Arbeit schon vorliegen, gezeigt werden.

#### 5.4.1 Beschreibung des Modells TM5

Das Modell TM5 ist ein globales Eulersches Gitterbox CTM. Das Modellgitter hat im globalen Maßstab eine maximale horizontale Auflösung von 1° x 1° (Länge x Breite) und eine maximale vertikale Auflösung von 60 Hybrid-Sigma-Druckniveaus, die denen der globalen meteorologischen Feldern des ECMWF-Modells entsprechen. Die obere Begrenzung des TM5 ist die 0.1 hPa Isobare, was etwa einer Höhe von 60 km entspricht und den Übergang zwischen Stratosphäre und Mesosphäre markiert.

Für unterschiedliche Anwendungen des TM5 können sowohl die horizontale als auch die vertikale Auflösung reduziert werden. Eine Neuerung des TM5 ist die Möglichkeit regional skalierbar die horizontale Auflösung (Zoomregionen) gegenüber der globalen Auflösung zu erhöhen. Das dafür angewendete Verfahren, die so genannte „two-way nesting technique“, wird in der Arbeit von *Krol et al.* [2004] beschrieben.

Das TM5 ist wie seine Vorgängerversionen ein so genanntes Offlinemodell, bei dem die meteorologischen Felder, aus denen dann der Transport berechnet wird, importiert werden. Die meteorologischen Daten, die für das TM5 verwendet werden, sind die Felder des ECMWF auf einer Zeitbasis von 6 Stunden mit der vertikalen Auflösung von 60 Druckniveaus und mit der spektralen Auflösung T159 oder dem reduzierten Gauß'schen Gitter N80, was einer horizontalen Auflösung von 1.125° x 1.125° entspricht. Die Transformation der spektralen meteorologischen Felder in die für ein Eulersches Transportmodell, wie das TM5, benötigten Massenflüsse zwischen den einzelnen Gitterboxen wird im Detail in der Arbeit von *Segers et al.* [2002] diskutiert.

Zur Beschreibung des Transports von Tracern im Modell TM5 werden verschiedene Routinen und Parametrisierungen verwendet. Für die Beschreibung der Advektion

kann im TM5 gewählt werden zwischen dem „slope advection scheme“ (1M) [Russel & Lerner, 1981] und dem auch für die Rechenzeit deutlich aufwendigerem „second moments scheme“ (2M) [Prather, 1986]. Der im Modell nicht aufgelöste Transport durch Konvektion in Cumuluswolken wird durch die Parametrisierung von *Tidke* [1989] beschrieben. Für die Parametrisierung der vertikalen Diffusion wird im Gegensatz zu der vorhergehenden Modellversion der Algorithmus von *Holtlag & Moeng* [1991] nicht nur im Bereich der troposphärischen Grenzschicht sondern auch im Bereich der freien Troposphäre (früher *Louis* [1979]) verwendet.

Bedingt durch das in der Horizontalen reguläre Längen-Breiten-Gitter des Modells, wird der Abstand der Gitternetzlinien in x-Richtung in der Nähe der Pole sehr klein. Um in diesen Gebieten eine Verletzung des Courant-Friedrichs-Lewy (CFL) Kriteriums zu vermeiden, sind im TM5 zwei unterschiedliche Lösungsansätze vorgesehen. Für den einen Lösungsansatz wird für die Advektion das Modellgitter in der Nähe der Pole in x-Richtung auf ein gröberes Gitter reduziert und nur die Konvektion, die vertikale Diffusion und die Chemie auf dem feineren Gitter berechnet [Petersen et al., 1998]. Der zweite Ansatz beruht auf einer generellen Iteration aller Advektionsroutinen. Wenn für eine Gitterbox eine Verletzung des CFL-Kriteriums auftritt, werden die Advektionsroutinen mit reduziertem Zeitschritt neu berechnet. Dies wird solange wiederholt, bis das CFL-Kriterium für diese Gitterbox eingehalten wird. Dieser Algorithmus ist rechenzeitaufwändiger als die Reduktion des Gitters im Bereich der Pole, hat aber den Vorteil, dass eine zusätzliche „Verschmierung“ der Tracergradienten, die im Bereich des Randes des Vortex sehr groß sein können, vermieden wird.

### 5.4.2 Beschreibung des Modellexperiments

In diesem Abschnitt wird erklärt, wie das Experiment zur Modellierung von SF<sub>6</sub> und CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre mit dem TM5 angelegt wurde. Das so genannte Setup des Modellexperiments wird festgelegt durch die Modellparameter, die Bodenfelder von SF<sub>6</sub> und CO<sub>2</sub>, die Initialisierung und die Randbedingungen des Modelllaufs.

#### Modellparameter

Für das Modellexperiment wurde eine horizontale Auflösung von 3°x2° (Länge x Breite) und eine vertikale Auflösung von 45 Druckniveaus gewählt. Diese Reduzierung der Auflösung war ein Kompromiss, um Rechenzeit für ausführliches Testen zu sparen. Die vertikale Auflösung von 45 Schichten hatte keinen Nachteil gegenüber der maximalen Auflösung von 60 Schichten, da die zusätzlichen Niveaus alle unterhalb von 300 hPa liegen und damit keinen Beitrag für die Zielsetzung liefern, den Transport in der oberen Troposphäre und in der Stratosphäre zu untersuchen. Auf den Einsatz von Zoomregionen, wie z.B. das durch die Messungen während SPURT abgedeckte Gebiet, wurde bei den Modellläufen in diesem Stadium des Projektes verzichtet. Zu Vergleichszwecken wurden alle Modellläufe mit beiden zur Verfügung stehenden Advektionsschemen 1M und 2M durchgeführt. Nach einigen Testläufen zeigte sich, dass für dieses Experiment ein Zeitschritt von 2400 Sekunden den optimalen Kom-

promiss zwischen der Stabilität und der Rechenzeit des Modells darstellt. Um den stratosphärischen Transport in diesem Modellexperiment möglichst optimal zu beschreiben, wurde der Algorithmus mit reduziertem Zeitschritt für die Advektion bei einer Verletzung des CFL-Kriteriums verwendet (siehe Kapitel 5.4.1). Zusätzlich zu den beiden Tracern  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  wurde für die Modellläufe noch ein artifizierlicher Tracer T500 eingeführt, der dazu dient, den Anteil der aus der Overworld in die UT/LMS eingemischten Luft zu quantifizieren. Er wird, wie die Bodenfelder, täglich neu initialisiert und ist definiert durch  $T500 = 0$  für  $p > 500$  hPa und  $T500 = 1$  für  $\theta > 380$  K.

### Bodenfelder

Für dieses Modellexperiment mussten die Mischungsverhältnisse von  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  am Boden vorgegeben werden. Aus diesem Grund sind Zeitreihen von  $\text{SF}_6$ - und  $\text{CO}_2$ -Bodenfeldern erstellt worden, die im Modell dazu verwendet werden, die Verteilung beider Tracer am Boden täglich neu zu initialisieren. Dies entspricht bei der gewählten Zeitauflösung von 2400 s einer Aktualisierung bei jedem zwölften Modellschritt. Diese beiden Eingangsfelder für das Modellexperiment sind aus verschiedenen Datenquellen (siehe unten) berechnet worden. Sie sind keine hoch aufgelösten räumlichen Verteilungen von Quellen und Senken beider Spurengase in der troposphärischen Grenzschicht sondern repräsentieren einen zonalen Mittelwert des troposphärischen Hintergrunds.

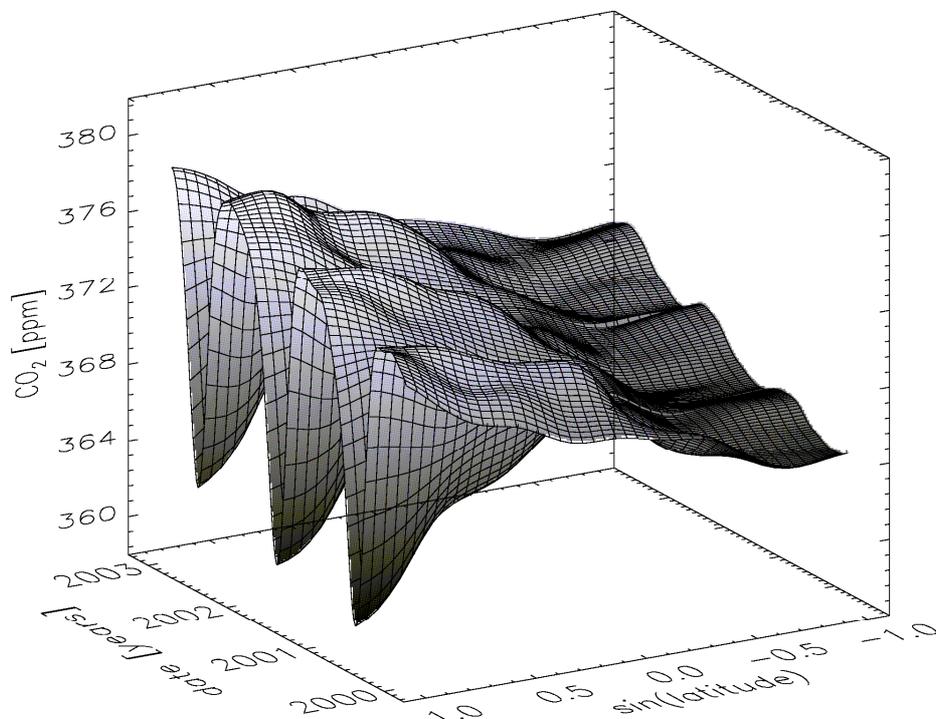


Abbildung 5.17: Troposphärischer  $\text{CO}_2$ -Hintergrund für den Zeitraum 2000-2003 aus der  $\text{CO}_2$ -RMBLM (reference marine boundary layer matrix for  $\text{CO}_2$ ).

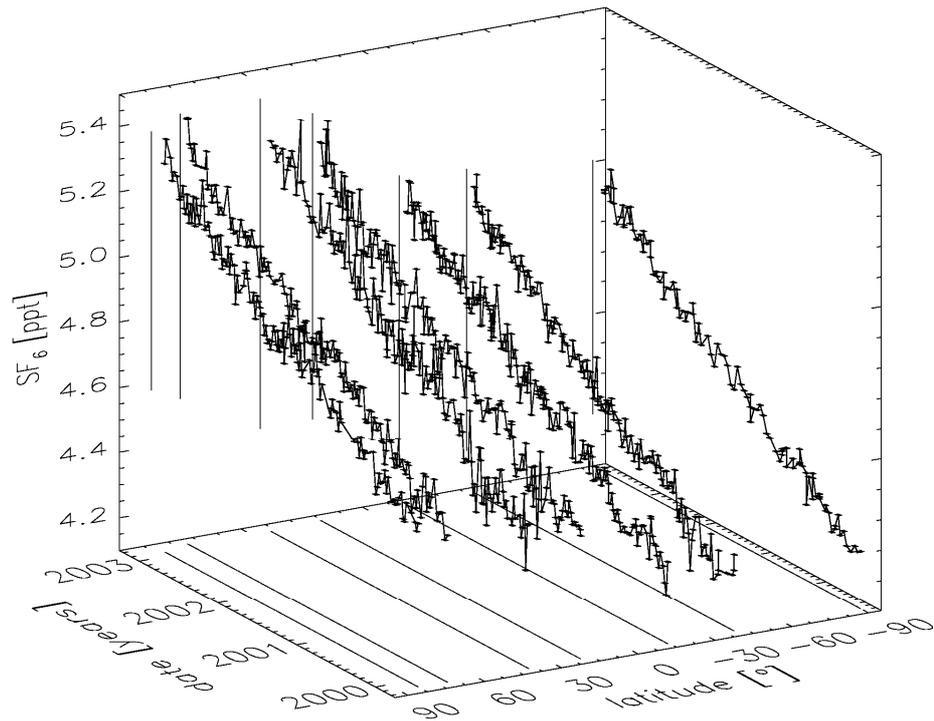


Abbildung 5.18: SF<sub>6</sub>-Zeitreihen an 7 Reinluftstationen des NOAA/CMDL-Flask-Networks.

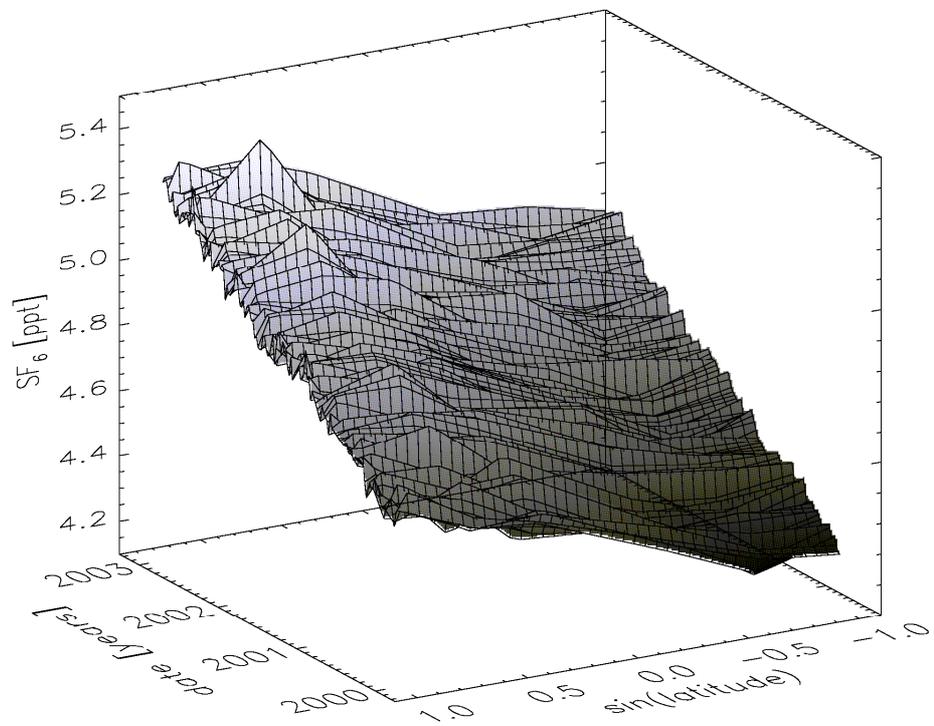


Abbildung 5.19: Troposphärischer SF<sub>6</sub>-Hintergrund für den Zeitraum 2000-2003 aus der SF<sub>6</sub>-RMBLM (reference marine boundary layer matrix for SF<sub>6</sub>).

Für die Zeitreihe der  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnisse des troposphärischen Hintergrunds wurden, wie für Berechnung des mittleren Alters  $\Gamma_{\text{CO}_2}$  (siehe Kapitel 5.1), die „reference marine boundary layer matrix“ ( $\text{CO}_2$ -RMBLM) [Masarie & Tans, 1995] verwendet, die ein Datenprodukt aus dem Projekt GLOBALVIEW- $\text{CO}_2$  [GLOBALVIEW- $\text{CO}_2$ , 2004] ist. Die  $\text{CO}_2$ -RMBLM ist eine Klimatologie von zonalen Mittelwerten der  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnisse im troposphärischen Hintergrund. Sie deckt den Zeitraum von 1979 bis 2003 mit einer zeitlichen Auflösung von 1/48 Jahr ab und basiert auf einem meridionalen Raster in Schritten von 0.05 entsprechend dem Sinus der geographischen Breite zur korrekten Repräsentation der überdeckten Fläche (siehe Abbildung 5.17). Das Feld der  $\text{CO}_2$ -RMBLM als Funktion von Zeit und Breite wurde durch bilineare Interpolation auf das Breitenraster  $1^\circ$  und das Zeitraster 1 Tag extrapoliert, um die zur täglichen Initialisierung benötigten Bodenfelder zu berechnen. Für die Umformung der zonalen Mittelwerte auf ein  $1^\circ \times 1^\circ$  Gitter und die Reduktion auf das  $3^\circ \times 2^\circ$  Gitter wurden die im TM5 implementierte Standardroutine verwendet.

Die Datenbasis zur Berechnung der  $\text{SF}_6$ -Bodenfelder sind die Datenreihen von 7 Reinluftstationen des NOAA/CMDL-Flask-Networks im Zeitraum von 2000 bis 2003 (siehe Abbildung 5.18). Die Datenreihen wurden ebenfalls auf das oben beschriebene raumzeitliche Raster der  $\text{CO}_2$ -RMBLM interpoliert. Aus dem erzeugten Datenprodukt, der  $\text{SF}_6$ -RMBLM (siehe Abbildung 5.19), wurden dann analog zu der oben beschriebenen Routine die  $\text{SF}_6$ -Bodenfelder für das Modell bestimmt.

### Initialisierung

Normalerweise ist für eine Initialisierung eines solchen Experiments mit extrem langlebigen Tracern eine sehr lange Einlaufzeit (Spin up) von mindestens einer Dekade nötig, bis das Modell einen Gleichgewichtszustand erreicht. Um diesen enormen Aufwand zu umgehen, wurde das Modellexperiment mit einer möglichst guten d.h. annähernd realistischen Anfangsverteilung der Tracer initialisiert. Die Grundlage für die Initialisierung der Verteilungen von  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  in der Stratosphäre waren Ergebnissen des Stratosphären-Mesosphären-Modells (KASIMA) des Forschungszentrums Karlsruhe, die von T. Reddman zur Verfügung gestellt wurden.

Die Resultate aus dem KASIMA Modell, die zur Bestimmung der Anfangsverteilungen benutzt werden, sind zwei instantane  $\text{SF}_6$ -Felder zu den Zeitpunkten 31.12.1999 und 4.1.2000. Die Felder stammen aus einem transzendenten Lauf des KASIMA Modells mit mesosphärischer  $\text{SF}_6$ -Chemie, bei dem eine lineare Eintragsfunktion für  $\text{SF}_6$  in die Stratosphäre verwendet wurde. Mit dieser per Definition vorgegebenen Eintragsfunktion können die beiden  $\text{SF}_6$ -Felder in Altersfelder transformiert werden (siehe Kapitel 5.1). Die resultierenden Altersfelder wurden zeitlich auf den Startzeitpunkt für das TM5 Modellexperiment, den 1.1.2000 (siehe Abbildung 5.20) interpoliert. Die Qualität des in Abbildung 5.20 dargestellten KASIMA Altersfeldes, das die Grundlage für die Initialisierung der Verteilungen der Mischungsverhältnisse von  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  der Stratosphäre ist, wird durch einen Vergleich mit Referenzprofilen des mittlere Alters aus Ballonmessungen [Engel et al., 2002] in den mittleren und hohen Breiten (siehe Abbildung 5.21) überprüft.

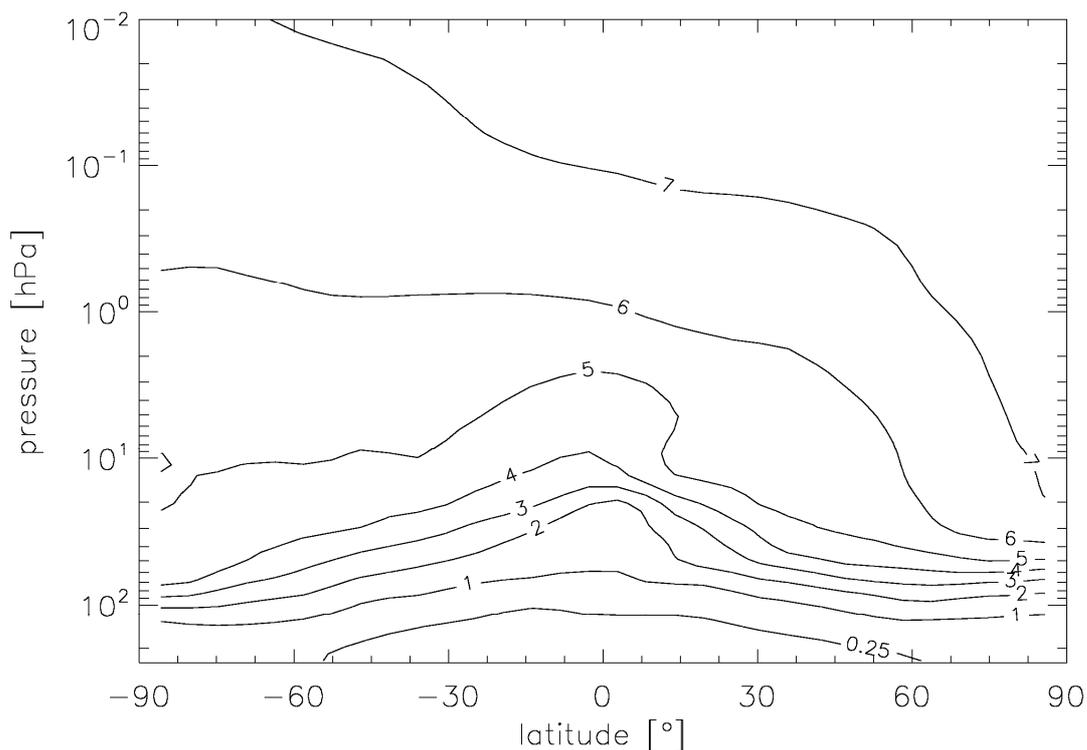


Abbildung 5.20: Zonale Mittelwerte der Verteilung des mittleren Alters am 1.1.2000 berechnet aus dem  $\text{SF}_6$ -Feld des KASIMA Modells.

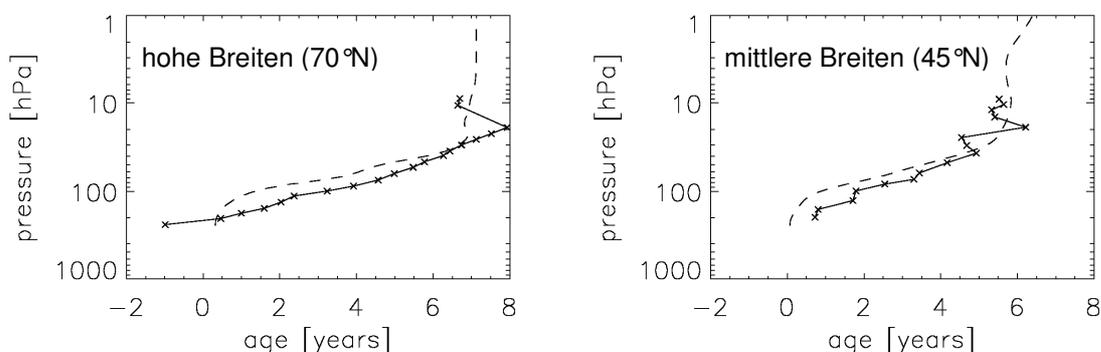


Abbildung 5.21: Vergleich von Profilen für mittlere ( $45^\circ\text{N}$ ) und hohe Breiten ( $70^\circ\text{N}$ ) aus dem KASIMA Altersfeld vom 1.1.2000 (gestichelte Linien) mit Referenzprofilen aus Ballonmessungen (durchgezogene Linien mit Punkten).

Die Initialisierungsfelder für die  $\text{SF}_6$ - und  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnisse in der Stratosphäre werden aus den Zeitreihen der tropisch troposphärischen Eintragsfunktionen  $\chi_{\text{SF}_6}(\Omega, t)$  und  $\chi_{\text{CO}_2}(\Omega, t)$  in die Stratosphäre und dem Altersspektrum  $G$  berechnet (5.6), das eine Funktion der Zeit  $t'$ , des mittleren Alters  $\Gamma$  und der Breite der Verteilung  $\Delta$  ist (siehe Kapitel 5.1). Für das gesamte von KASIMA abgedeckte Modellgebiet ( $200 \text{ hPa} > p > 0.01 \text{ hPa}$ ) wird für die Berechnung der Mischungsverhältnisse beider Tracer ein monomodales Altersspektrum mit der Parametrisierung (5.14)  $C = 0.7$  Jahre gewählt. Da zu dem Zeitpunkt als das Setup für dieses Modellexperiment

entworfen wurde, die Ergebnisse der Massenbilanz für die LMS (siehe Kapitel 5.3) noch nicht vorlagen, wurde für die Extratropen im Bereich  $\Gamma < 3$  Jahre kein bimodales Altersspektrum verwendet. Der dadurch entstehende Fehler wirkt sich bei den Initialisierungsfeldern besonders auf die  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnisse in der LMS aus. Dieser Fehler sollte aber keinen Einfluss auf den Vergleich der SPURT-Messungen (erste Kampagne S1 im November 2001) mit den TM5-Modelldaten haben, da er auf Grund der Austauschzeit der LMS von unter 1 Jahr (siehe Kapitel 5.3) zum Zeitpunkt des Vergleichs nicht mehr nachweisbar ist.

Die Troposphäre bzw. der Bereich unterhalb der Druckfläche  $p = 200$  hPa (Untergrenze des KASIMA Modells) wurde mit den  $\text{SF}_6$ - (siehe Abbildung 5.19) und  $\text{CO}_2$ -Bodenfeldern (siehe Abbildung 5.17) zum Startzeitpunkt des Modelllaufs, 1.1.2000, initialisiert. Zur Vermeidung von Diskontinuitäten wurden die troposphärischen Felder beider Tracer im Bereich  $200 \text{ hPa} > p > 150 \text{ hPa}$  durch lineare Interpolation an die stratosphärischen Felder angepasst.

### Randbedingungen

Als Randbedingungen für das Modellexperiment mussten die Mischungsverhältnisse von  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  nicht nur an der unteren sondern auch oberen Begrenzung des Modellbereichs vorgegeben werden. Die unteren Randbedingungen, die den Eintrag in das Modell definieren, sind die oben diskutierten Bodenfelder beider Tracer. Die Festlegung einer oberen Randbedingung war in diesem Modellaufbau notwendig, um eine Akkumulation von  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  auf Grund fehlender atmosphärischer Senken und vertikaler Beschränkung des Modells zu verhindern.

Zur Bestimmung der oberen Randbedingung für die Mischungsverhältnisse von  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  auf dem obersten Druckniveau des Modells (0.1 hPa) wurde ein mittlere Alter  $\Gamma_{\text{Top}}$  an der Obergrenze des Modells definiert. Um die Saisonalität des stratosphärischen Transports zu berücksichtigen, wurde angenommen, dass  $\Gamma_{\text{Top}}$  nicht nur eine Funktion der Breite  $\varphi$  sondern auch des Tages  $d \in [0,365]$  innerhalb des Jahreszyklus ist. Dabei sind die Werte der Funktion  $\Gamma_{\text{Top}}(\varphi,0)$  auf der Isobaren  $p = 0.1$  hPa direkt definiert durch das von KASIMA vorgegebene Altersfeld (siehe Abbildung 5.20) für den Zeitpunkt der Initialisierung des Modelllaufs (1.1.2000). Die aus der Empirie abgeleiteten Annahmen, die für die Berechnung von  $\Gamma_{\text{Top}}(\varphi,d)$  gemacht wurden, sind:

- saisonale hemisphärische Symmetrie, es gilt  $\Gamma_{\text{Top}}(\varphi,d) = \Gamma_{\text{Top}}(-\varphi,d+183)$  mit  $\varphi \in [0^\circ\text{N},90^\circ\text{N}]$  und  $d \in [0,182]$
- $\Gamma_{\text{Top}}(\varphi,0)$  ist das saisonale Maximum in der Nordhemisphäre und das saisonale Minimum in der Südhemisphäre
- $\Gamma_{\text{Top}}(\varphi,d)$  ist für den Zeitraum des Bestehens des Vortex, Dezember bis März bzw. Juni bis August, etwa konstant

Die mathematische Formulierung, die auf Grund der oben gemachten Annahmen für die Berechnung von  $\Gamma_{\text{Top}}(\varphi,d)$  gewählt wurde, ist:

$$\Gamma_{\text{Top}}(\phi, d) = \frac{1}{2}(\Gamma_{\text{Top}}(\phi, 0) + \Gamma_{\text{Top}}(\phi, 183)) \cdot \left( 1 + \left( \frac{\Gamma_{\text{Top}}(\phi, 0)}{\frac{1}{2}(\Gamma_{\text{Top}}(\phi, 0) + \Gamma_{\text{Top}}(\phi, 183))} - 1 \right) \cdot \sqrt{\left| \cos\left(2\pi \frac{d}{365}\right) \right|} \right) \quad \text{für } d \in [0, 182]$$

$$\Gamma_{\text{Top}}(\phi, d) = \frac{1}{2}(\Gamma_{\text{Top}}(\phi, 0) + \Gamma_{\text{Top}}(\phi, 183)) \cdot \left( 1 - \left( \frac{\Gamma_{\text{Top}}(\phi, 0)}{\frac{1}{2}(\Gamma_{\text{Top}}(\phi, 0) + \Gamma_{\text{Top}}(\phi, 183))} - 1 \right) \cdot \sqrt{\left| \cos\left(2\pi \frac{d}{365}\right) \right|} \right) \quad \text{für } d \in [183, 365]$$
(5.26)

Die Abbildung 5.22 zeigt den aus Gleichung (5.26) berechneten saisonalen Verlauf von  $\Gamma_{\text{Top}}(\phi, d)$ , der das mittlere Alter an der Modellobergrenze festlegt.

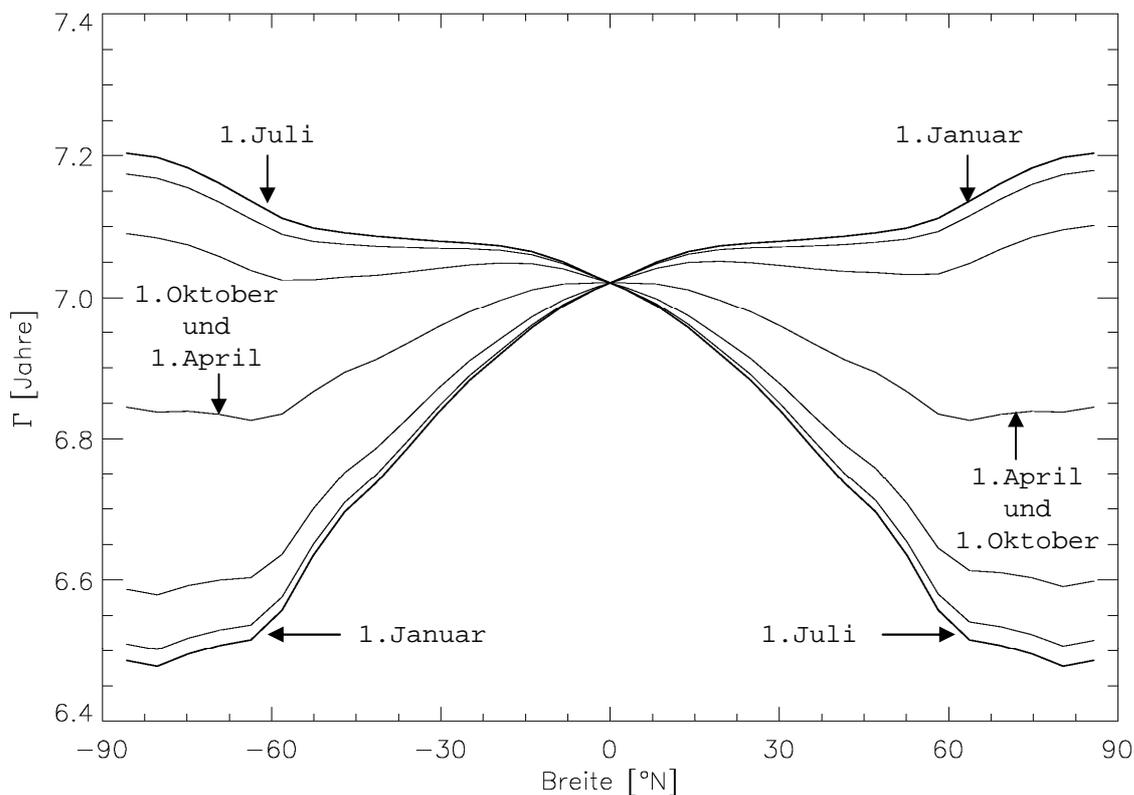


Abbildung 5.22: Saisonaler Verlauf des mittleren Alters  $\Gamma_{\text{Top}}(\phi, d)$ , das an der Modellobergrenze (0.1 hPa) vorgegeben wird, um die oberen Randbedingung für  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  zu berechnen.

Analog zu der Berechnung der stratosphärischen Initialisierungsfelder werden die Mischungsverhältnisse von  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  an der oberen Begrenzung des Modellbereichs ( $\text{SF}_6$ - und  $\text{CO}_2$ -Topfelder) aus den tropischen troposphärischen Eintragsfunktionen  $\chi_{\text{SF}_6}(\Omega, t)$  und  $\chi_{\text{CO}_2}(\Omega, t)$  in die Stratosphäre und dem Altersspektrum  $G$  berechnet. Wie die Bodenfelder beider Tracer repräsentieren die Topfelder zonale Mittelwerte und werden durch bilineare Interpolation auf das Breitenraster  $1^\circ$  und das

Zeitraster 1 Tag extrapoliert. Bei einem Modelllauf werden die Top- und Bodenfelder innerhalb derselben Berechnungsroutine täglich neu initialisiert bzw. eingelesen.

### 5.4.3 Erste Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden erste Ergebnisse des Modellexperiments gezeigt. Dabei soll insbesondere auf das mittlere Alter in der unteren Stratosphäre und den Vergleich zwischen den Messungen bei SPURT und den Modelldaten eingegangen werden, um die erste Zielsetzung des Projekts, die Evaluation des Transports im Modell, zu diskutieren. Erst wenn sichergestellt werden kann, dass das TM5 mit dem gewählten Modellaufbau die Verteilungen der Mischungsverhältnisse von SF<sub>6</sub> und CO<sub>2</sub> in der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre ausreichend gut reproduzieren kann, ist es möglich, die Modellergebnisse zur Erweiterung der SPURT-Messungen zu verwenden. Bevor auf die oben angesprochenen Themen eingegangen wird, sollen in aller Kürze zwei Beispiele für die mit dem TM5 modellierten Verteilungen von SF<sub>6</sub> und CO<sub>2</sub> gezeigt werden.

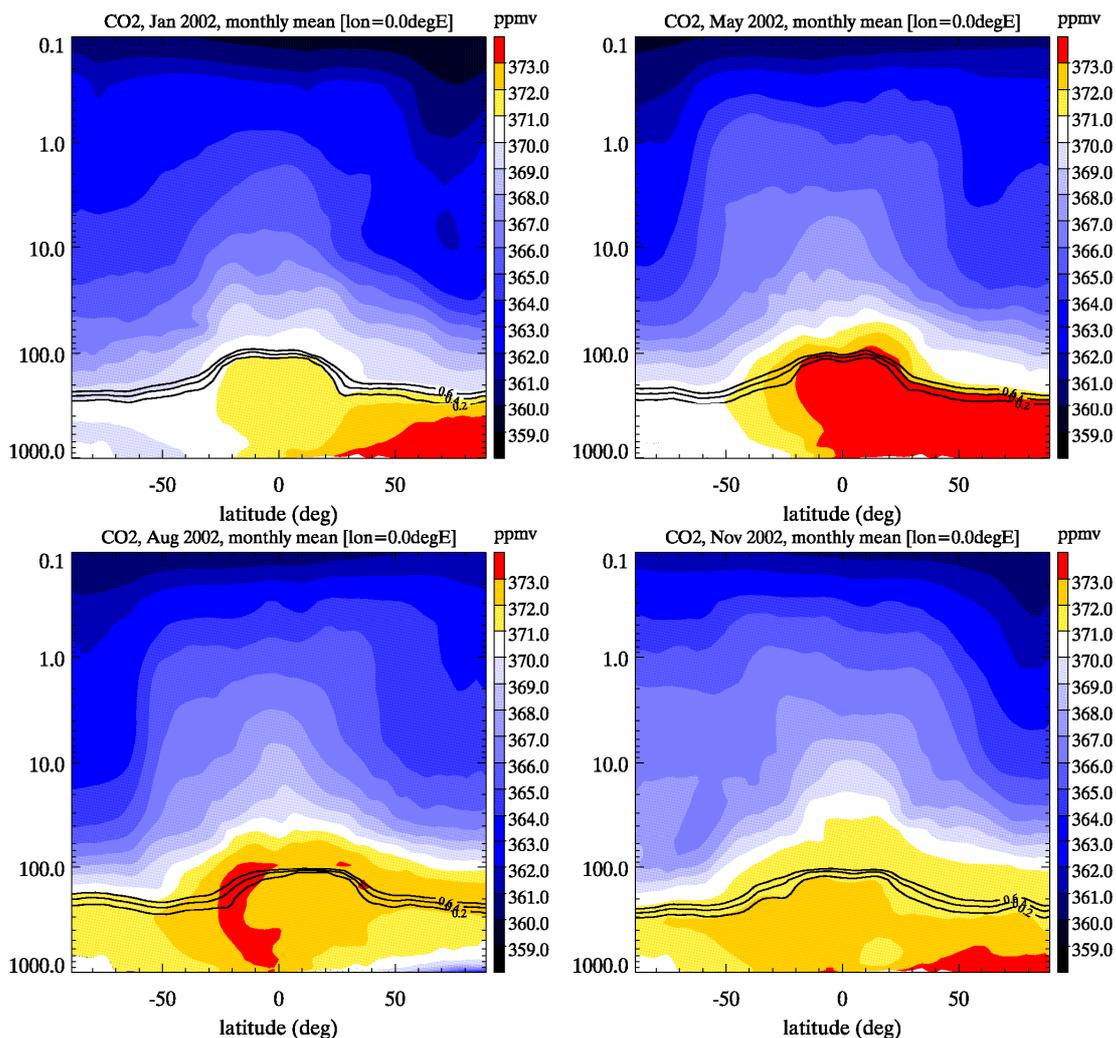


Abbildung 5.23: CO<sub>2</sub>-Monatsmittelwerte entlang des Nullmeridians aus einem TM5-Modelllauf mit dem 2M-Advektionsschema. Die Linien zeigen die Isolinien des künstlichen Tracers T500.

Die Abbildung 5.23 zeigt die mit dem TM5 modellierten  $\text{CO}_2$ -Monatsmittelwerte als Breitenschnitt entlang des Nullmeridians für die SPURT-Kampagnen S2 (Januar), S3 (Mai), S4 (August) und S5 (Oktober) im Jahr 2002. Die Isolinien des künstlichen Tracers T500 in den Extratropen markieren die Übergangsschicht der LMS. Im Januar und Mai sind auf der Nordhemisphäre der saisonale  $\text{CO}_2$ -Zyklus in der Troposphäre und der starke vertikale  $\text{CO}_2$ -Gradient im Bereich der LMS deutlich zu erkennen. Dieser starke vertikale  $\text{CO}_2$ -Gradient ist bedingt durch den sehr eingeschränkten TST in diesen Jahreszeiten (siehe Kapitel 4.3, 5.2 und 5.3). Demgegenüber zeigt sich im August und November in dieser Region nur ein schwacher  $\text{CO}_2$ -Gradient, wobei im August in diesem Bereich sogar positive  $\text{CO}_2$ -Gradienten bzw. eine Zunahme von  $\text{CO}_2$  mit der Höhe zu beobachten ist. Diese Ergebnisse entsprechen qualitativ den Beobachtungen, die aus den Messungen bei SPURT abgeleitet wurden.

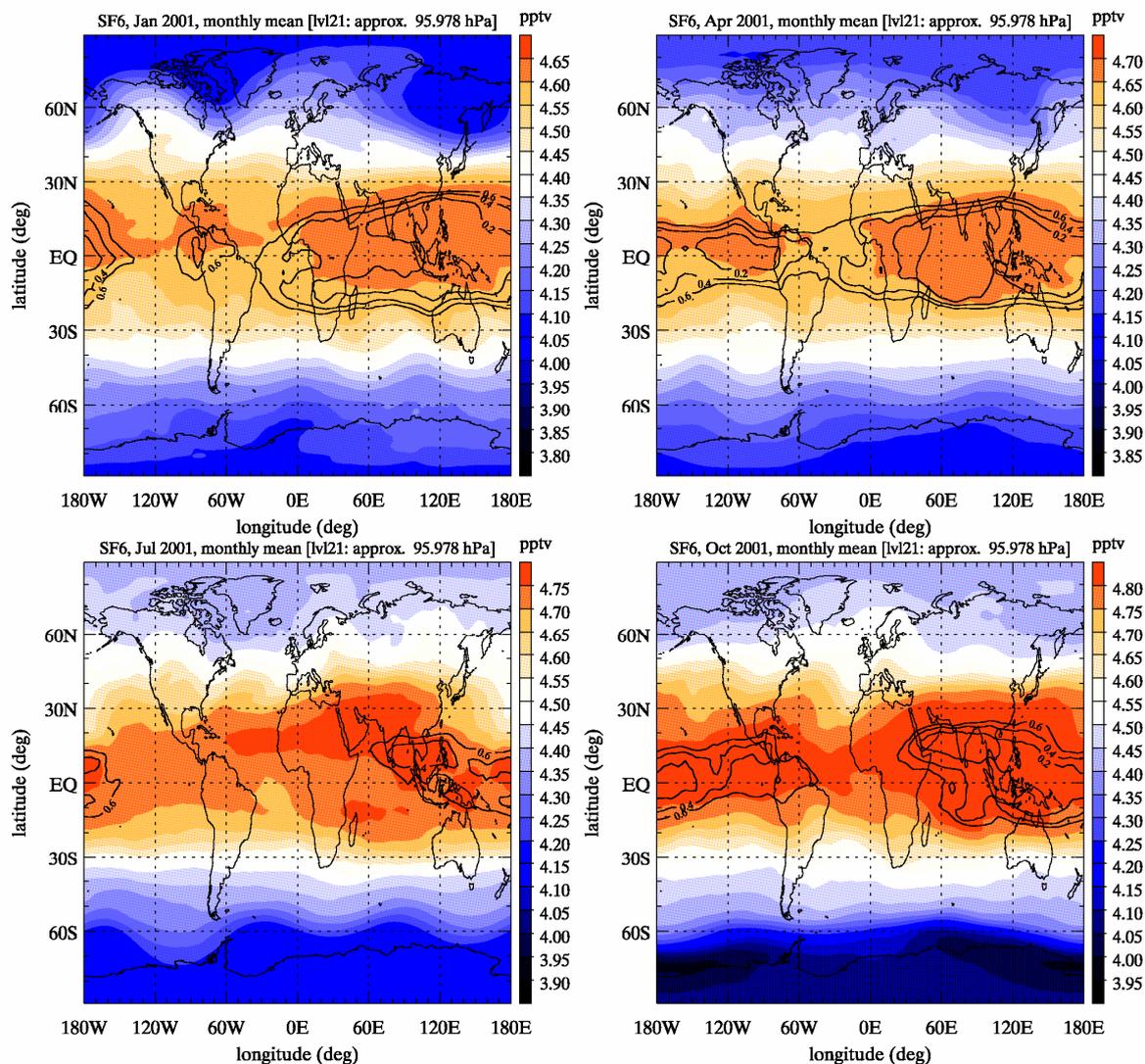


Abbildung 5.24: SF<sub>6</sub>-Monatsmittelwerte auf der 96hPa-Isobarenfläche für die Zeiträume Januar, April, Juli und Oktober 2001 aus einem TM5-Modelllauf mit dem 2M-Advektionsschema. Die Linien markieren die Isflächen des künstlichen Tracers T500.

Die Abbildung 5.24 zeigt die Monatsmittelwerte der SF<sub>6</sub>-Mischungsverhältnisse auf der 96hPa-Isobarenfläche für die Zeiträume Januar, April, Juli und Oktober 2001. Die Konturen des künstlichen Tracers T500 auf der 96hPa-Isobarenfläche schließen die troposphärischen Gebiete mit hoch reichender Konvektion ein, in denen die potentielle Temperatur noch unterhalb von 380 K liegt. Eindeutig zu erkennen ist die stärkere Wellenaktivität in den mittleren Breiten der Extratropen, der sog. „surf zone“ [McIntyre & Palmer, 1984], der Nordhemisphäre. Außerdem fällt auf, dass in den hohen Breiten der südhemisphärischen Stratosphäre die deutlich niedrigeren SF<sub>6</sub>-Werte zu beobachten sind. Dies ist sehr wahrscheinlich auf den intensiveren und länger anhaltenden Abwärtstransport im antarktischen Vortex zurückzuführen.

### Das mittlere Alter in der unteren Stratosphäre

Der Transport im TM5 soll anhand eines Vergleichs des mittleren Alters in der unteren Stratosphäre aus Modellexperiment und Messungen untersucht werden. Die SF<sub>6</sub>- und CO<sub>2</sub>-Messungen, die die Grundlage für die Altersberechnung sind, wurden auf dem Höhenforschungsflugzeug ER2 über einen Zeitraum von etwa 10 Jahren durchgeführt. Auf der Basis dieser Daten wurden zonale Mittelwerte des mittleren Alters in der unteren Stratosphäre als Funktion des Drucks  $p$  erstellt [Andrews et al., 2001a]. Der in dieser Arbeit veröffentlichte zonale Mittelwert des mittleren Alters auf der 50hPa-Isobaren, im Weiterem als  $\Gamma_{ER2}(\varphi, 50 \text{ hPa})$  oder kurz  $\Gamma_{ER2}$  bezeichnet, dient als Referenz für den Vergleich mit dem mittleren Alter  $\Gamma_{TM5\_CO2}$ , das aus den mit TM5 modellierten CO<sub>2</sub>-Verteilungen berechnet wird.

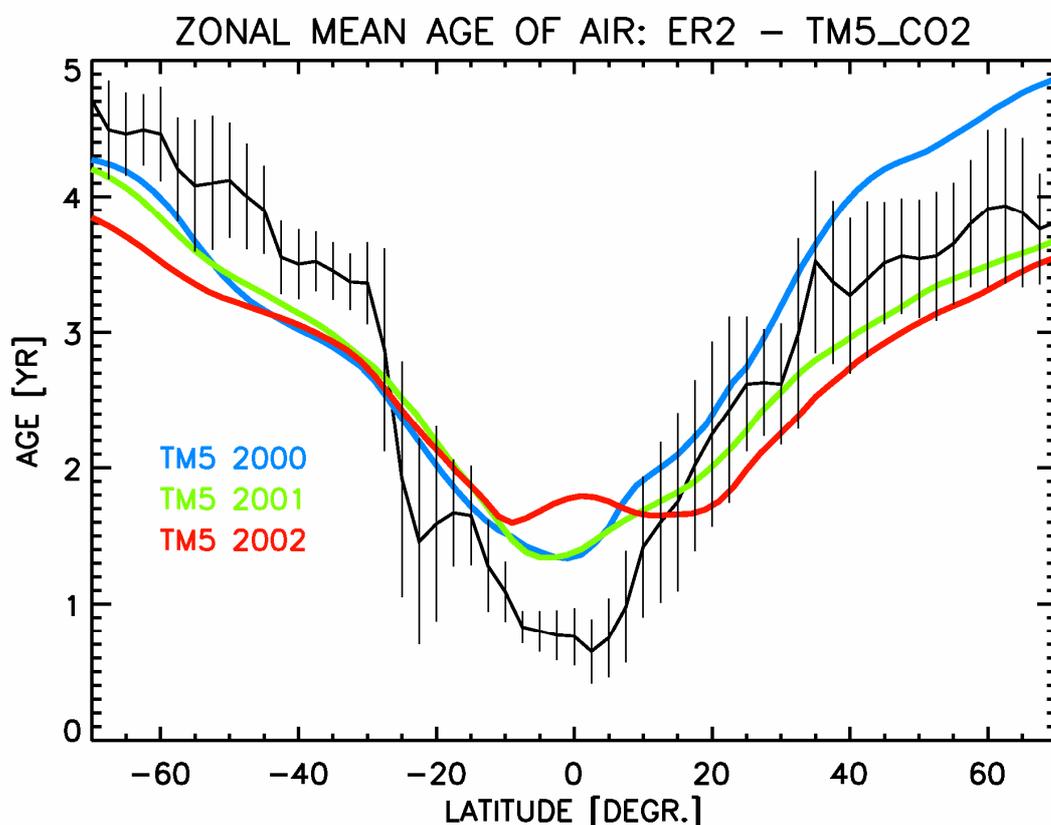


Abbildung 5.25: Vergleich der zonalen Mittelwerte des mittleren Alters berechnet aus CO<sub>2</sub>-Modelldaten (TM5) und -Messungen (ER2) [Andrews et al., 2001a] auf der 50hPa-Druckfläche.

Die Abbildung 5.25 zeigt den Vergleich zwischen  $\Gamma_{\text{ER2}}(\varphi, 50 \text{ hPa})$  und  $\Gamma_{\text{TM5\_CO2}}(\varphi, 50 \text{ hPa})$  für die drei Jahre des Modelllaufs. Der in diesem Vergleich gezeigte Modelllauf basiert auf dem 2M-Advektionsschema und weist die beste Übereinstimmung mit dem Referenzalter aus den Messungen auf. Der Vergleich zeigt für das TM5 ein zu hohes mittleres Alter in den Tropen und mit Ausnahme des Jahres der Initialisierung ein zu niedriges mittleres Alter in den Extratropen. Dies ist ein typisches Problem der Modellierung des mittleren Alters in der Stratosphäre, das bei Vergleichen verschiedener Modelle mit Messungen bereits beobachtet [Park et al., 1999] und diskutiert [Hall et al., 1999; Douglass et al., 2003] wurde. Es muss aber konstatiert werden, dass die Abweichung  $\Delta\Gamma = \Gamma_{\text{TM5\_CO2}} - \Gamma_{\text{ER2}}$ , die im zonalen Mittel etwa 0.5 bis 1 Jahr beträgt, noch geringer ist als die Abweichung anderer CTMs in diesem Bereich. Die wesentliche Ursache für das fehlerhafte Alter in diesem Modellexperiment ist sehr wahrscheinlich, in der zu schwachen subtropischen Transportbarriere zu sehen. Ein im Modell zu starker Austausch von Luftmassen zwischen Tropen und Extratropen führt zu den beobachteten Abweichungen, dass die Luft in den Tropen zu alt und in den Extratropen zu jung ist. Mögliche Gründe dafür sind die numerische Diffusion im Modell, die verwendete grobe horizontale Auflösung ( $3^\circ \times 2^\circ$ ), das Advektionsschema [Eluszkiewicz et al., 2000] und wahrscheinlich auch die assimilierten meteorologischen Felder des ECMWF-Modells [Bregman, pers. Mitteilung]. In der Arbeit von Schoeberl et al. [2003] wird mit Hilfe von Trajektorienrechnungen gezeigt, dass die assimilierten meteorologischen Felder des United Kingdom Meteorological Office (UKMO) Modells genau diesen zu starken Austausch zwischen Tropen und Extratropen zeigen. Eine deutlich zu starke Brewer-Dobson-Zirkulation im Modell ist auszuschließen, da in diesem Fall das mittlere Alter, insbesondere in den Tropen, noch deutlich geringer wäre.

### Vergleich TM5 - SPURT

Der Vergleich zwischen den Messungen von  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  bei SPURT und den mit dem TM5 modellierten Feldern soll zeigen, ob das Modell in der Lage ist, den Transport in der extratropischen Tropopausenregion richtig zu simulieren.

Um für die  $\text{SF}_6$ -Messungen bei SPURT die Datendichte zu erhöhen und die technisch bedingten Ausfälle zu kompensieren, werden für diesen Vergleich die mit Hilfe der  $\text{N}_2\text{O}/\text{SF}_6$ -Korrelationen für die jeweilige Kampagne berechneten  $\text{SF}_6$ -Werte verwendet (siehe Kapitel 5.2).

Für alle Messtage bei SPURT stehen instantane TM5-Modellfelder in Zeitintervallen von 2 Stunden zur Verfügung. Die raumzeitliche Interpolation der Modelldaten auf den Flugpfad erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird die räumliche (trilineare) Interpolation des Flugpfades in allen Modellfeldern des Messtages durchgeführt und im zweiten Schritt erfolgt dann die zeitliche (lineare) Interpolation. Insbesondere die lineare zeitliche Interpolation führt zu einem Fehler in der Bestimmung der Modelldaten entlang des Flugpfades, da der Transport im Modell zwischen den in zweistündigem Abstand gespeicherten Modellfeldern nicht linear, sondern entlang der Windfelder, verläuft. Tests haben aber gezeigt, dass dieser Fehler auf Grund des langsamen Vertikaltransports und der groben horizontalen Auflösung des Modells zu vernach-

lässigen ist. Für zukünftige Modellläufe mit höherer Auflösung wird das verhältnismäßig einfache Verfahren der raumzeitlichen Interpolation ersetzt durch die im Datensatz von SPURT verfügbaren Informationen aus den Rückwärtstrajektorien für jeden Messzeitpunkt. Mit Hilfe der Trajektorien wird dann der Flugpfad auf das instantane TM5-Feld zu Beginn des Fluges zurückgerechnet.

Die Abbildung 5.26 zeigt den Vergleich zwischen den SF<sub>6</sub>- und CO<sub>2</sub>-Zeitreihen der sechs Flüge der Kampagne SPURT\_2 und denen der TM5 Modellläufen mit 1M- und 2M-Advektionsschema. Dabei zeigt sich, dass der Modelllauf mit 2M-Advektion in der Lage ist, qualitativ den Verlauf der gemessenen SF<sub>6</sub>- und CO<sub>2</sub>-Zeitreihen zu reproduzieren. Die Feinstrukturen in den hoch aufgelösten Messdaten können, vor allem auf Grund der groben horizontalen Auflösung in dem Modellexperiment, natürlich nicht wiedergegeben werden. Bei dem Vergleich der beiden Flüge S2\_5 und S2\_6 am 19.1.2002 mit dem Modellergebnissen (siehe unterste Spalte Abbildung 5.26) ist festzustellen, dass die niedrigen Mischungsverhältnisse von SF<sub>6</sub> und CO<sub>2</sub> in der LMS durch das TM5 überschätzt und demzufolge die daraus berechneten mittleren Alter unterschätzt werden. Dies ist wahrscheinlich, wie in dem Vergleich ER2-TM5 im vorherigen Abschnitt bereits diskutiert wurde, die Folge des zu starken quasihorizontalen isentropen Transports zwischen Tropen und Extratropen im Modell. Die beiden Modellgrößen  $\Delta\theta$  (ECMWF) und T500 (TM5) sind dem Vergleich hinzugefügt, um die SF<sub>6</sub>- und CO<sub>2</sub>-Messungen relativ zur Tropopause zuordnen zu können. Außerdem soll gezeigt werden, dass der artifizielle Tracer T500 qualitativ der Vertikalkoordinate  $\Delta\theta$  entspricht und ebenfalls zur Charakterisierung der Luftmassen in der UT/LMS genutzt werden kann.

Im Folgenden soll noch kurz auf die Unterschiede zwischen den TM5-Modellläufen mit dem 1M- und 2M-Advektionsschema eingegangen werden. Der Tracer T500 zeigt, dass in der LMS für die 1M-Advektion im Mittel etwa 10% mehr Luft aus dem Bereich  $p < 500$  hPa berechnet wurden. Dieser höhere Anteil an troposphärischer Luft in der LMS gegenüber der 2M-Advektion kann aber die große Abweichung der CO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse zwischen 1M- von dem 2M-Advektionsschema nicht erklären. Bei dem Vergleich der beiden Advektionsschemen für die gesamte Stratosphäre zeigt sich, dass für einen „ungestörter“ Tracer, der wie SF<sub>6</sub> mit der Zeit in der Troposphäre nur monoton ansteigt, keine nennenswerten Differenzen zwischen dem 1M- und 2M-Schema festzustellen sind. Demgegenüber wird ein „gestörter“ Tracer, der wie CO<sub>2</sub> eine große Variabilität relativ zu der jährlichen Wachstumsrate in der Troposphäre aufweist, durch das 1M-Schema nicht adäquat wiedergegeben. Die troposphärische Störung, in diesem Fall die saisonale Amplitude von CO<sub>2</sub>, wird innerhalb weniger Monate durch die gesamte Stratosphäre propagiert. Das bedeutet aber, dass das modellierte mittlere Alter in der Stratosphäre nicht nur von dem Advektionsschema [Eluszkiewicz *et al.*, 2000] sondern auch von dem verwendeten Tracer abhängen kann. Die Konsequenz daraus ist, dass Modellexperimente und Modellvergleiche, die eine Evaluation des stratosphärischen Transports mit Hilfe des mittleren Alters zum Ziel haben, nicht wie bisher nur mit SF<sub>6</sub>-artigen sondern auch mit CO<sub>2</sub>-artigen Tracern durchgeführt werden müssten.

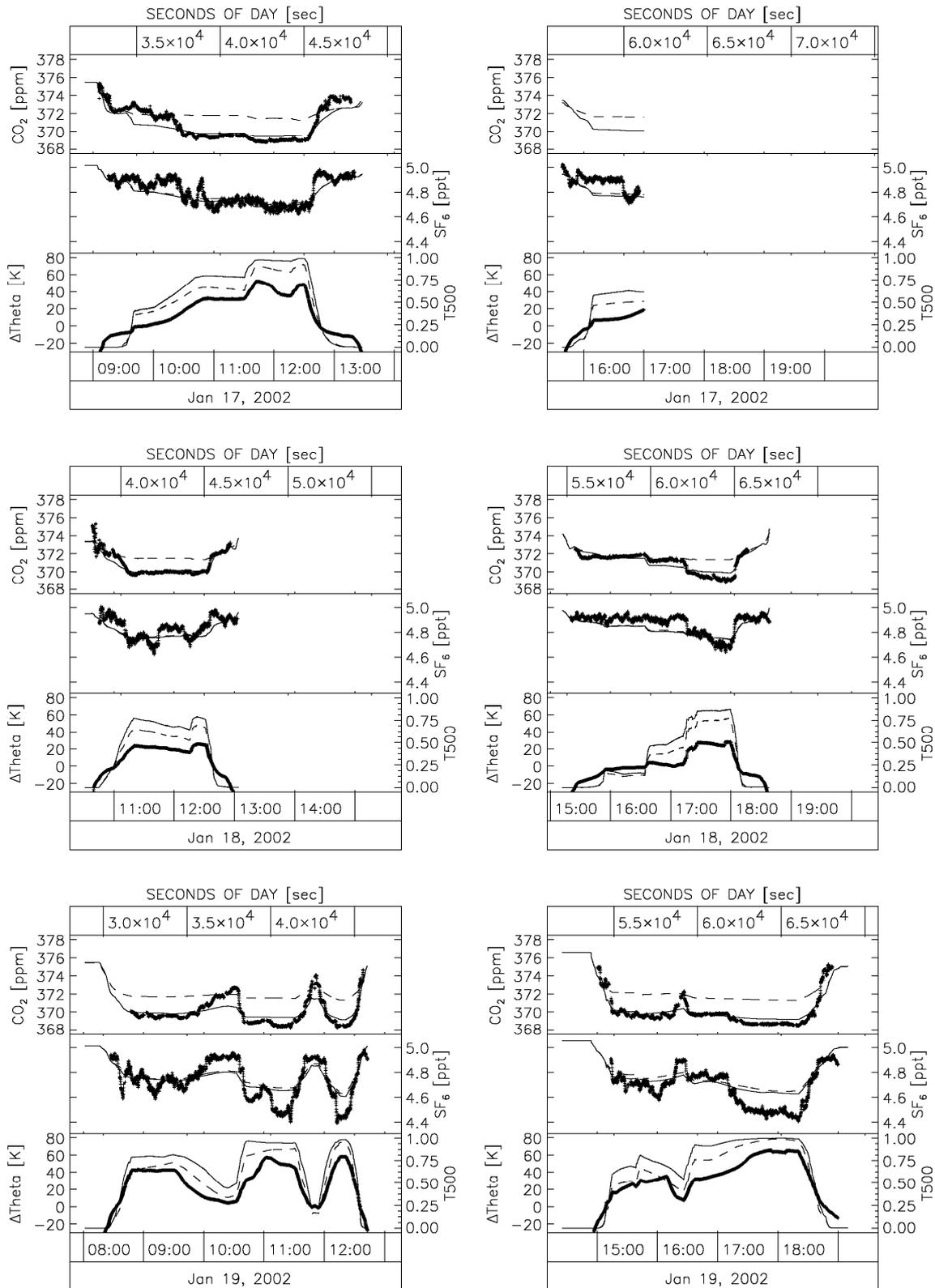


Abbildung 5.26: Vergleich zwischen TM5 mit 1M-Advektionschema (gestrichelte Linien), TM5 mit 2M-Advektionschema (durchgezogene Linien) und SPURT (Punkte) für die SF<sub>6</sub>- und CO<sub>2</sub>-Zeitreihen der Messflüge S2\_1 bis S2\_6. Zusätzlich werden noch Δθ (SPURT) und der künstlichen Tracer T500 (TM5) verglichen.

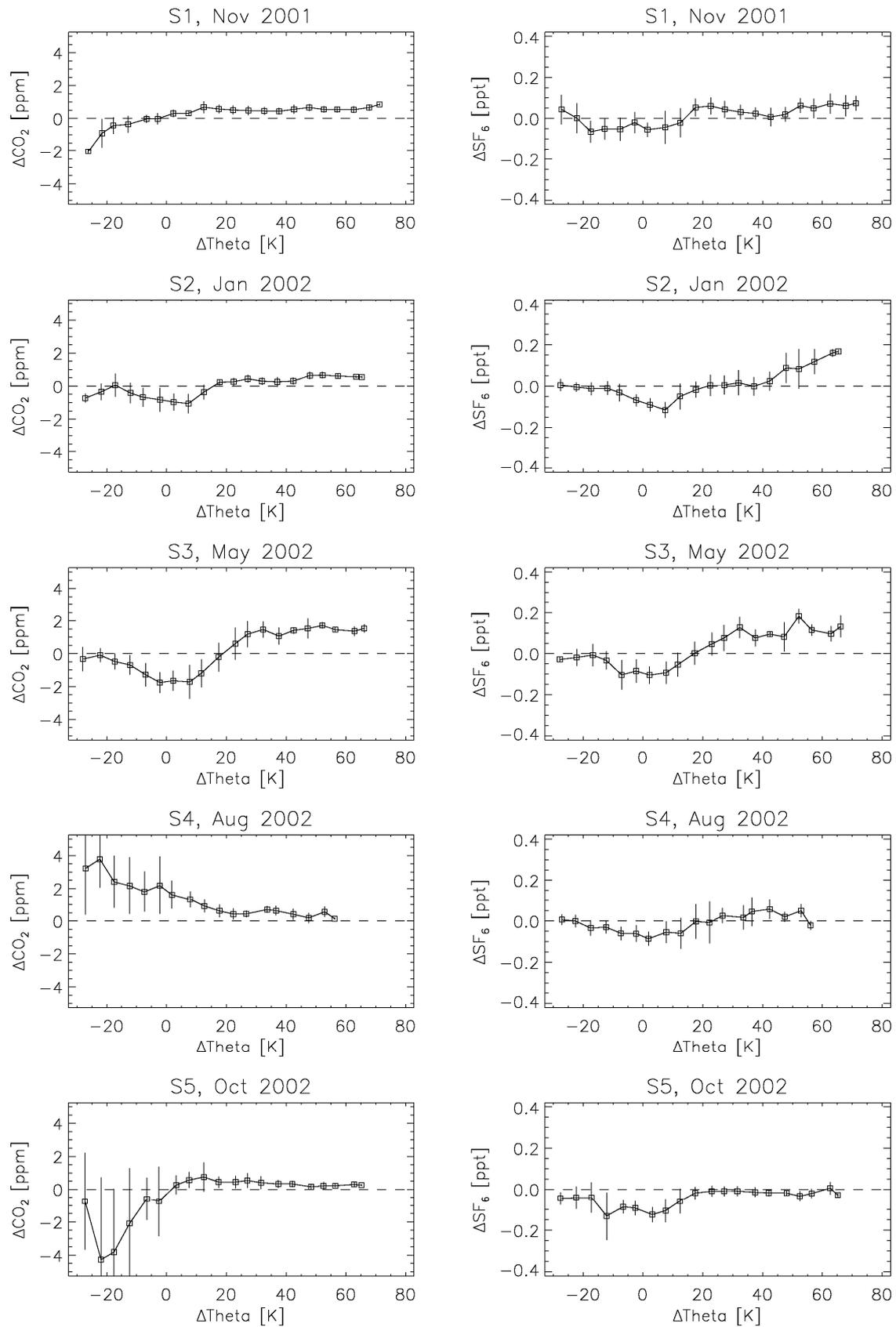


Abbildung 5.27: Abweichungen  $\Delta\text{CO}_2$  und  $\Delta\text{SF}_6$  zwischen Modell und Messung als Funktion von  $\Delta\theta$  für die Kampagnen S1 bis S5 im Zeitraum Nov. 2001 bis Okt. 2002. Die Fehlerbalken zeigen die  $1\sigma$ -Standardabweichung von  $\Delta\text{CO}_2$  und  $\Delta\text{SF}_6$  auf den  $\Delta\theta$ -Intervallen (Breite von 5 K).

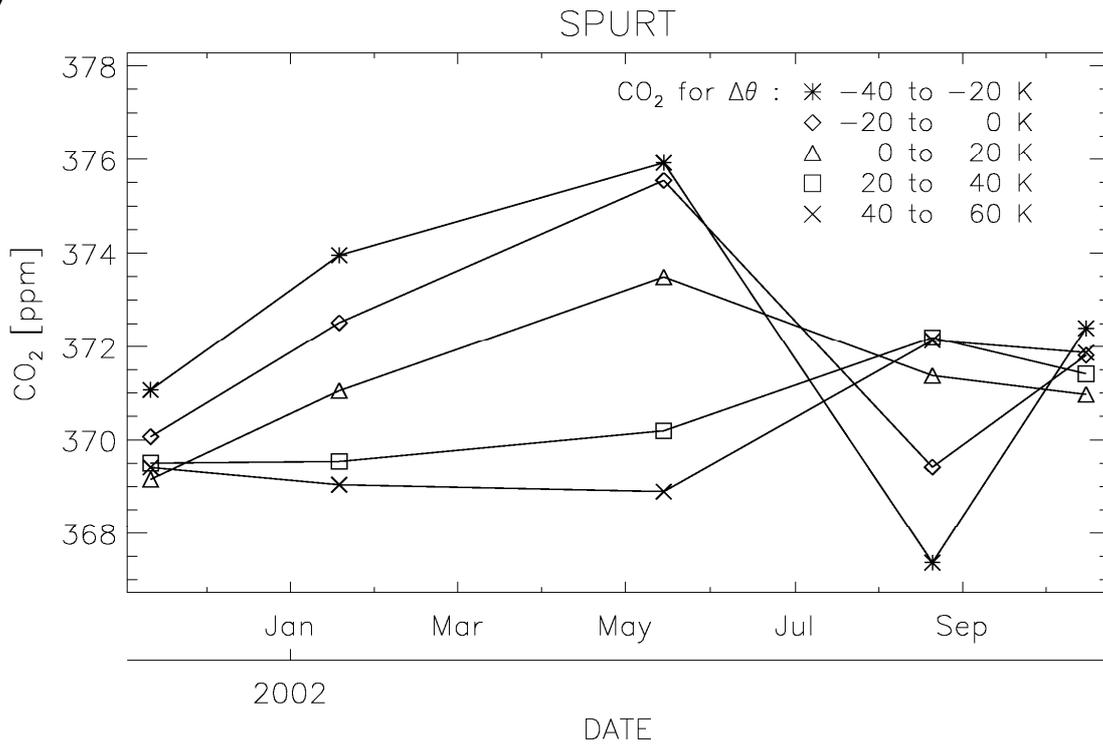
Für eine quantitative Analyse des Vergleichs TM5-SPURT werden für alle Flüge einer Kampagne die Differenzen zwischen Modell und Messung  $\Delta\text{CO}_2 = \text{TM5\_CO}_2 - \text{SPURT\_CO}_2$  und  $\Delta\text{SF}_6 = \text{TM5\_SF}_6 - \text{SPURT\_SF}_6$  als Funktion des Abstands  $\Delta\theta$  zur lokalen Tropopause untersucht. Die Abbildung 5.27 zeigt die Abweichungen  $\Delta\text{CO}_2$  und  $\Delta\text{SF}_6$  auf  $\Delta\theta$ -Intervallen mit einer Breite von 5 K für die fünf Kampagnen S1 bis S5 (insgesamt 22 Messflüge).

Die Abweichungen  $\Delta\text{SF}_6$  für die fünf Messkampagnen zeigen folgendes Bild. Die troposphärischen  $\text{SF}_6$ -Mischungsverhältnisse im Bereich  $\Delta\theta < -20$  K werden richtig modelliert. In dem Bereich der Tropopause  $-10$  K  $< \Delta\theta < 10$  K zeigt das Modell zu niedrige Werte für  $\text{SF}_6$ . Dies zeigt, dass die Modelltropopause nicht so „scharf“ ist wie in der Realität und dadurch den Tracergradienten in diesem Bereich verschmiert. Für die Kampagnen im Sommer (S4) und Herbst (S1 und S5) stimmen  $\text{SF}_6$  aus Modell und Messung im Bereich  $\Delta\theta > 20$  K sehr gut überein. Im Gegensatz dazu sind für den Winter (S2) im Bereich  $\Delta\theta > 40$  K und das Frühjahr (S3) im Bereich  $\Delta\theta > 20$  K zu hohe  $\text{SF}_6$ -Mischungsverhältnisse des Modells festzustellen. Das bedeutet, dass in diesen Jahreszeiten, in denen im Mittel die älteste Luft in der LMS während SPURT beobachtet wurde (siehe Abbildung 5.6), dass das Alter durch das Modell unterschätzt wird. Dies ist wahrscheinlich die Folge der zu schwachen Isolation der LMS im Modell im Bereich der subtropischen Tropopause, was dazu führt, dass ein zu großer Anteil an junger troposphärischer Luft aus den Tropen in die Extratropen eingemischt wird.

Für  $\Delta\text{CO}_2$  ist die Interpretation der Resultate sehr schwierig, da auch die Propagation des troposphärischen  $\text{CO}_2$ -Zyklus in die LMS berücksichtigt werden muss. Die modellierten  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnisse sind oberhalb der Übergangsschicht ( $\Delta\theta > 20$  K) für alle Kampagnen zu hoch, wobei im Frühjahr (S3) die maximale Abweichung mit etwa 1.5 ppm bis 2 ppm beobachtet wird. Für die Kampagnen im Winter (S2), Sommer (S4) und Herbst (S1 und S5) beträgt die Abweichung  $\Delta\text{CO}_2$  in diesem Bereich zwischen Modell und Messung etwa 0.5 ppm bis 1 ppm. Für die Troposphäre ( $\Delta\theta < -10$  K) zeigt sich, dass im Sommer (S4), der Jahreszeit mit der stärksten Konvektion in den Extratropen, die Mischungsverhältnisse von  $\text{CO}_2$  durch das TM5 deutlich unterschätzt werden, während insbesondere bei der Herbstkampagne S5 die Mischungsverhältnisse in diesem Bereich durch das Modell deutlich überschätzt werden. Die große Variabilität von  $\Delta\text{CO}_2$  bei den Kampagnen S4 und S5 wird bedingt durch die Variabilität der Messungen. Das TM5 zeigt insbesondere im Sommer und Herbst eine deutlich geringere Schwankung der  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnisse in der oberen und freien Troposphäre.

Um die Abweichungen von  $\text{CO}_2$  zwischen Modell und Messungen besser zu verstehen und die Propagation des troposphärischen  $\text{CO}_2$ -Zyklus in die LMS im Modell zu untersuchen, werden die  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnisse aus TM5 und SPURT als Funktion der Zeit und des Abstands  $\Delta\theta$  über der lokalen Tropopause verglichen (siehe Abbildung 5.28). In der freien Troposphäre  $-40$  K  $< \Delta\theta < -20$  K ist festzustellen, dass die Amplitude des troposphärische  $\text{CO}_2$ -Zyklus durch das Modell unterschätzt wird, wobei die Abweichungen im November, Januar und Mai deutlich kleiner sind als im

a)



b)

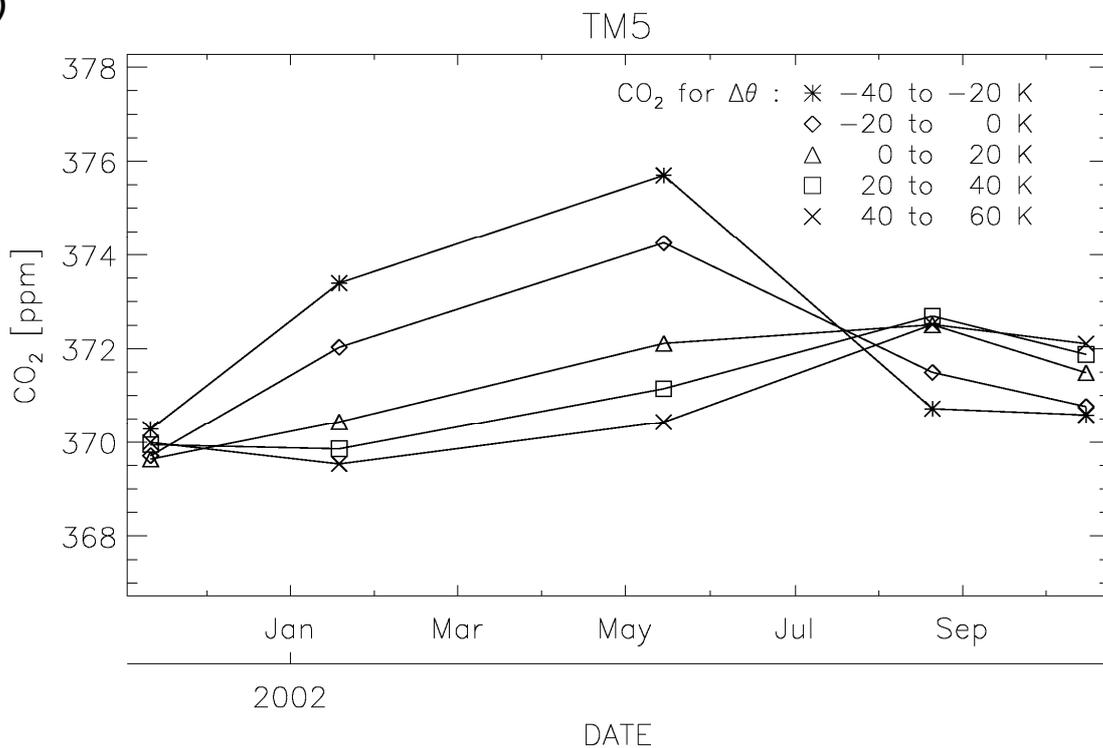


Abbildung 5.28: CO<sub>2</sub> als Funktion der Zeit und des Abstands  $\Delta\theta$  über der lokalen Tropopause (a) gemessen bei SPURT (siehe Abbildung 5.10\_a) und (b) modelliert mit dem TM5 (2M-Advektionsschema).

August und Oktober. Dies zeigt, dass das Modell nicht in der Lage ist, in den Extratropen die Propagation der  $\text{CO}_2$ -Amplitude vom Boden in die freie Troposphäre für den Zeitraum der größten Änderung im troposphärischen  $\text{CO}_2$ -Jahresgang, Juni bis November (siehe Abbildung 5.10\_a), richtig wiederzugeben. Mögliche Erklärungen dafür sind eine zu geringe  $\text{CO}_2$ -Amplitude in den Bodengebieten und/oder ein zu geringer Aufwärtstransport bzw. eine zu schwache Konvektion im Modell, insbesondere im Sommer und zu Beginn des Herbstes. Die im Modell zu geringe saisonale Variation von  $\text{CO}_2$  in der freien Troposphäre setzt sich auch in der oberen Troposphäre ( $-20 \text{ K} < \Delta\theta < 0 \text{ K}$ ) und in der Übergangsschicht ( $0 \text{ K} < \Delta\theta < 20 \text{ K}$ ) fort. Für den Bereich  $20 \text{ K} < \Delta\theta < 40 \text{ K}$  kann der zeitliche Verlauf von  $\text{CO}_2$  in der LMS durch das TM5 richtig modelliert werden, wobei aber vor allem im Mai die Mischungsverhältnisse deutlich überschätzt werden.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass es mit dem TM5 für den gewählten Modellaufbau (siehe Kapitel 5.4.2) gelungen ist, die Verteilungen der Tracer  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  und das daraus resultierende mittlere Alter in der unteren (siehe Vergleich TM5-ER2) und untersten (siehe Vergleich TM5-SPURT) Stratosphäre qualitativ und zum Teil auch quantitativ richtig wiederzugeben. Grundsätzlich ist das Modell zu diffusiv und zeigt eine zu starke Mischung in der unteren Stratosphäre und der LMS. Den stärksten Einfluss hat dabei wahrscheinlich die zu schwache Transportbarriere zwischen den Tropen und den Extratropen, wobei ein etwas zu großer Vertikaltransport durch eine zu intensive Brewer-Dobson-Zirkulation im Modell nicht ganz ausgeschlossen werden kann.

## 5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel der Arbeit werden die theoretischen Grundlagen und praktischen Anwendungen des mittleren Alters als diagnostisches Werkzeug für die Analyse stratosphärischer Transportprozesse erläutert. Es wird gezeigt, wie aus den Mischungsverhältnissen der passiven und inerten Tracer  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  und deren zeitlichem Verlauf in der Troposphäre das mittlere Alter in der Stratosphäre berechnet werden kann.

Mit den  $\text{N}_2\text{O}$ - und  $\text{SF}_6$ -Messungen bei SPURT kann gezeigt werden, dass das mittlere Alter  $\Gamma_{\text{SF}_6}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in der LMS kompakt und linear korreliert sind. Aus der Saisonalität der Gradienten  $d\Gamma_{\text{SF}_6}/d\text{N}_2\text{O}$  und dem meridionalen Gradienten von  $\text{SF}_6$  in der Troposphäre werden für den quasihorizontalen isentropen Transport in die LMS ein Minimum im Winter und ein Maximum im Sommer abgeleitet. Die ebenfalls saisonal variablen und linearen  $\text{N}_2\text{O}/\text{SF}_6$ -Korrelationen in der LMS werden ausgenutzt, um für alle SPURT Kampagnen aus den hoch aufgelösten  $\text{N}_2\text{O}$ -Messungen des TDLs die Mischungsverhältnisse  $\text{SF}_6^* = \text{SF}_6(\text{N}_2\text{O})$  zu berechnen, die für alle nachfolgenden Betrachtungen verwendet werden.

Die  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}-\Delta\theta$ -Profile bei SPURT zeigen, dass der Übergang zwischen extratropischer troposphärischer und stratosphärischer Luft in etwa im Bereich zwischen 5-15 K über der lokalen Tropopause liegt, wobei der schärfste Übergang zwischen der oberen

Troposphäre und der LMS im April (S7) zu beobachten ist. Aus der Variabilität der  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}-\Delta\theta$ -Profile kann ein Einfluss von extratropischem TST für Januar und Juli bis 30 K, für Februar, April und Mai bis 15 K und für August, Oktober und November bis 40-50 K über der lokalen Tropopause nachgewiesen werden.

Die bei SPURT beobachteten Verteilungen des mittleren Alters  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}$  als Funktion von  $\phi_e$  und  $\theta$  zeigen, dass die Luft in der LMS im Mittel das höchste mittlere Alter (bis zu 2.5 Jahren) im April und das geringste mittlere Alter (unter 1 Jahr) im Oktober aufweist. Aus dem saisonalen Verlauf von  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}(\phi_e, \theta)$  ist zu erkennen, dass der stratosphärische Charakter der LMS zwischen Oktober und April zunimmt und zwischen April und Oktober abnimmt. Aus der Tatsache, dass im Herbst die Luft in der LMS am jüngsten und trockensten ist, muss geschlossen werden, dass der überwiegende Anteil der in die LMS eingemischten Luft aus der Troposphäre nicht aus den Extratropen sondern aus der TTL kommt.

Mit simultanen  $\text{SF}_6$ - und  $\text{CO}_2$ -Messungen ist es möglich, den Einfluss  $\Delta\text{CO}_2$  der in die LMS propagierten troposphärischen saisonalen Amplitude von  $\text{CO}_2$  zu quantifizieren. Unter der Annahme eines bimodalen Altersspektrums wird aus den simultanen Messungen beider Tracer eine Massenbilanz für die LMS aufgestellt, mit der der troposphärische Anteil  $\alpha_1$  und dessen mittlere Transitzeit  $\Gamma_1$  berechnet werden. Der während SPURT beobachtete Jahresgang der Verteilungen  $\alpha_1(\phi_e, \theta)$  in der LMS zeigt einen maximalen troposphärischen Einfluss (über 80%) im Oktober und einem minimalen troposphärischen Einfluss (bis unter 20%) im April und entspricht damit der saisonale Charakteristik, die aus den Verteilungen  $\Gamma_{\text{SF}_6^*}(\phi_e, \theta)$  abgeleitet wurde. Die Verteilungen  $\Delta\text{CO}_2(\phi_e, \theta)$  und  $\Gamma_1(\phi_e, \theta)$  zeigen aber, dass der überwiegende Eintrag von troposphärischer Luft in die LMS im Sommer und Herbst stattfindet, wobei im Mittel für die LMS die kürzesten mittleren Transitzeiten (unter 0.3 Jahre) im August und die längsten Transitzeiten (über 0.6 Jahre) im Mai berechnet werden. Aus den Ergebnissen für  $\alpha_1$ ,  $\Gamma_1$  und  $\Delta\text{CO}_2$  wird gefolgert, dass ein ausgeprägter quasihorizontaler isentroper TST über den Subtropenjet im Sommer bis in den Herbst hinein der dominierende troposphärische Einfluss in der LMS bis in den Mai ist. Erst im Sommer, wenn der TST über die subtropische Tropopause wieder deutlich zunimmt, wird die Luft in der LMS erneuert bzw. ausgetauscht.

In Kooperation mit *B. Bregman* wurden mit dem Chemie-Transport-Modell TM5 des KNMI die Verteilungen von  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  in der Troposphäre und Stratosphäre, unter den Zielsetzungen Evaluation des Modelltransports und Erweiterung des SPURT Datensatzes auf globalen Maßstab, für den Zeitraum 1.1.2000 bis 31.12.2002 modelliert. Dabei konnte gezeigt werden, dass bei Modellstudien zur Evaluation des Transports mit Hilfe von Alterstracern nicht nur troposphärisch monoton steigende Tracer wie  $\text{SF}_6$  sondern auch saisonal variable Tracer wie  $\text{CO}_2$  verwendet werden müssen. Bei dem Vergleich der Modellergebnisse des TM5 mit ER2- und SPURT-Messungen zeigt sich, dass das Modell, in dem gewählten Modellsetup, zum jetzigen Zeitpunkt in der Lage ist, das mittlere Alter in der unteren Stratosphäre und die  $\text{SF}_6$ - und  $\text{CO}_2$ -Verteilungen in der LMS qualitativ richtig wiederzugeben. Das mittlere Alter in der unteren Stratosphäre wird aber um etwa 0.5 bis 1 Jahr in den Tropen über- und in den Extratropen unterschätzt. Die vertikalen Gradienten im Modell für  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  in

der LMS sind, insbesondere im Winter und Frühjahr, zu gering. Die Amplitude des CO<sub>2</sub>-Jahresganges in der oberen Troposphäre und in der LMS wird durch das Modell unterschätzt, während der saisonale Verlauf des Jahresganges richtig wiedergegeben wird. Im Moment wird vermutet, dass eine zu starke isentrope Mischung zwischen Tropen und Extratropen und/oder ein zu geringer Aufwärtstransport in der extratropischen Troposphäre im Sommer und Herbst die Ursachen für die beobachteten Abweichungen zwischen Modell und Messung sind. Eine Verbesserung und Weiterentwicklung des Modellexperiments und eine detailliertere Analyse der bisherigen Ergebnisse stehen aber noch aus.

## Schlussfolgerungen und Ausblick

Mit dem Konzept des SPURT-Projektes ist es gelungen, einen umfangreichen Datensatz von Spurengasmessungen in der UT/LMS über Europa zu erhalten, mit dem es möglich ist, Untersuchungen der Transport- und Austauschprozesse in dieser Region durchzuführen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen genutzt werden, um das Bild des Stratosphären-Troposphären Austausches (STE), das in der grundlegenden Arbeit von *Holton et al.* [1995] entworfen wurde, zu erweitern und zu ergänzen. Dabei liegt der Fokus dieser Arbeit auf der Untersuchung des Transportes in die unterste Stratosphäre – dem Troposphären-Stratosphären-Transport (TST) und dem diabatischen Abwärtstransport aus der Overworld in die LMS.

Grundsätzlich muss die LMS in zwei Bereiche eingeteilt werden – die Übergangsschicht („tropopause following layer“) bis etwa 20-30 K über der potentiellen Temperatur der lokalen Tropopause [*Hoor et al.*, 2004] und die freie LMS oberhalb dieser Schicht. Als wesentliche Unterscheidungsmerkmale beider Bereiche wird die mittlere Transportzeit des Eintrags troposphärischer Luft identifiziert. Es kann gezeigt werden, dass der Transport in die Übergangsschicht und die Mischungsprozesse in diesem Bereich auf der Zeitskala der mesoskaligen troposphärischen Prozesse ablaufen. Im Gegensatz dazu werden für die freie LMS mittlere Transportzeiten aus der Troposphäre von einigen Wochen bis zu mehreren Monaten berechnet. Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass der troposphärische Eintrag in der freien LMS fast ausschließlich auf quasihorizontale isentrope Einmischung aus den Tropen über die Transportbarriere des Subtropenjets zurückzuführen ist. Luft, die durch extratropischen TST in die LMS eintragen wird, kann oberhalb der Übergangsschicht nur im Sommer und Herbst bei einzelnen Messungen identifiziert werden.

Aus den in dieser Arbeit untersuchten Tracerverteilungen und -korrelationen, sowie aus der Verteilung des mittleren Alters, kann ein Jahresgang der Luftmassenherkunft in der LMS abgeleitet werden, der einen maximalen troposphärischen Einfluss im Oktober und einen maximalen stratosphärischen Einfluss im April aufweist. Diese saisonale Charakteristik in der freien LMS kann durch die saisonalen Änderungen des Verhältnisses von Abwärtstransport aus der Overworld und quasihorizontalem Transport aus den Tropen und durch die mit den jeweiligen Transportprozessen assoziierten mittleren Transportzeiten erklärt werden, die aus Massenbilanzrechnungen bestimmt wurden. Es wurde eine Massenbilanzbetrachtung durchgeführt, die davon ausgeht, dass der Transport in die LMS sich oberhalb der Übergangsschicht, durch

ein bimodales Altersspektrum beschreiben lässt: ein Anteil der aus der Overworld absinkt und ein mittleres Alter von 3 Jahren aufweist, sowie einem Anteil der über einen kürzeren Weg aus der Troposphäre zum Messort transportiert wurde. Die bei dieser Massenbilanz bestimmten mittleren Transitzeiten für die Transportpfade aus der Troposphäre zum Messort sind im August am kürzesten (unter 0.3 Jahre) und im Mai am längsten (über 0.6 Jahre). Dieser troposphärische Anteil liegt im Herbst für die gesamte LMS am höchsten (über 80%) und erreicht im April die niedrigsten Werte (teilweise unter 20%). Aus diesen Ergebnissen wird gefolgert, dass ein ausgeprägter isentroper Austauschprozess über den Subtropenjet im Sommer bis in den Herbst hinein der dominierende troposphärische Einfluss in der LMS bis in den Mai ist.

Ein Vergleich zwischen SPURT und anderen in der UT/LMS im Zeitraum von 1992 bis 1998 durchgeführten Messkampagnen zeigt, dass diese Ergebnisse nicht direkt auf andere Zeiträume übertragbar sind. Die anderen Messungen zeigen systematische Abweichungen der  $N_2O/O_3$ -Korrelationen, die allerdings dieselbe Systematik in den Jahrgängen aufweisen. Durch eine weitergehende Analyse der Messungen, z.B. durch den Vergleich der  $N_2O$ -Verteilungen in der LMS bei verschiedenen Messkampagnen, und zusätzlichen Informationen aus Satelliten- und Ballonmessungen wird abgeleitet, dass diese Differenz der  $N_2O/O_3$ -Korrelationen im Wesentlichen auf einen im Zeitraum von SPURT stärkeren quasihorizontalen Transport aus den Tropen in die Extratropen im Bereich des so genannten „tropical controlled transition layer“ [Rosenlof et al., 1997] zwischen 16-21 km (bzw.  $\Theta \approx 380$ -450 K) zurückzuführen ist.

Ein Vergleich der Messergebnisse für  $CO_2$  und  $SF_6$  mit Verteilungen, die mit Hilfe des Chemie-Transport-Modells TM5 des KNMI berechnet wurden, zeigt, dass viele qualitative Aspekte der Verteilungen im Modell wiedergegeben werden können, eine quantitative Übereinstimmung allerdings nicht erzielt wird. Hierbei wird das mittlere Alter in der unteren Stratosphäre vom Modell um etwa 0.5 bis 1 Jahr in den Tropen über- und in den Extratropen unterschätzt. Die vertikalen Gradienten im Modell für  $SF_6$  und  $CO_2$  in der LMS sind, insbesondere im Winter und Frühjahr, zu gering. Es konnte gezeigt werden, dass bei Modellstudien zur Evaluation des Transports mit Hilfe von Alterstracern nicht nur troposphärisch monoton steigende Tracer wie  $SF_6$  sondern auch saisonal variable Tracer wie  $CO_2$  verwendet werden müssen. Die Ursachen für diese Diskrepanz müssen untersucht werden, um eine Verbesserung der Transportberechnung in dem Modell zu ermöglichen.

Der in dieser Arbeit erstellte Datensatz ermöglicht zum ersten Mal eine systematische Untersuchung von Transportzeiten in der UT/LMS. Er wurde für Transportuntersuchungen in der UT/LMS und für einen Vergleich mit einem Modell herangezogen. Das im Rahmen dieser Arbeit aufgesetzte Modellexperiment wird zurzeit von mehreren anderen Modellgruppen wiederholt, so dass die Möglichkeit zu einem systematischeren Vergleich zwischen den Modellen und den Messungen bestehen wird. Um die Variabilität und Saisonalität des isentropen Transports über den Subtropenjet

getrennt von dem Eintrag bestimmen zu können, der durch den isentropen Transport in der „tropical controlled transition layer“ und anschließendes Absinken in die LMS gelangt, sind Messungen auch oberhalb der LMS notwendig. Diese zusätzlichen Messungen könnten zu einer verfeinerten Analyse der Luftmassenherkunft und der mittleren Transportzeiten aus Troposphäre genutzt werden. Des Weiteren sollte auch die vertikale Verteilung der verwendeten Spurengase in den Tropen zumindest bis in Höhen von ca. 450 K potentieller Temperatur hinreichend gut vermessen sein, um die tropischen Einflussgrößen genauer zu bestimmen. Außerdem stellen solche tropischen Spurengasprofile auch einen entscheidenden Beitrag für eine Untersuchung der Differenzen zwischen Modell und Beobachtung in der extratropischen Stratosphäre dar. Aufgrund der in dieser Arbeit gezeigten Differenzen zwischen SPURT und vorhergehenden Kampagnen sind auch weitere Untersuchungen der Tracerverteilungen in der UT/LMS notwendig, um herauszufinden, ob SPURT eine ungewöhnliche Periode untersucht hat, oder ob die aufgezeigten Differenzen durch eine langfristige Änderung in den Transportmustern erklärt werden müssen.



# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Schematische Darstellung der stratosphärischen Zirkulation. ....	7
Abbildung 1.2:	Das Konzept des Alters stratosphärischer Luft.....	16
Abbildung 2.1:	Blockschaltbild der aktuellen Konfiguration des GhOST II. ....	21
Abbildung 2.2:	Verrohrungsdiagramm der aktuellen Konfiguration des GhOST II.....	22
Abbildung 2.3:	Typische Chromatogramme des GhOST II während S1 und S2 .....	24
Abbildung 2.4:	Typische Chromatogramme des GhOST II während S3. ....	25
Abbildung 2.5:	Typische Chromatogramme des GhOST II während S4 und S5. ....	26
Abbildung 2.6:	Typische Chromatogramme des GhOST II ab S6. ....	27
Abbildung 2.7:	Integration eines chromatographischen Peaks.....	29
Abbildung 2.8:	ECD Kennlinien des GhOST II.....	32
Abbildung 3.1:	Flugrouten aller Messflüge während des SPURT-Projekts.....	38
Abbildung 3.2:	PV und potentieller Temperatur für die Flugplanung bei SPURT. ....	41
Abbildung 3.3:	N <sub>2</sub> O-Messungen von GhOST II und TDL für S6.....	45
Abbildung 3.4:	Vergleich der N <sub>2</sub> O-Messungen von GhOST II und TDL .....	46
Abbildung 3.5:	CO-Messungen von GhOST II und TDL für S2_5 und S2_6 .....	47
Abbildung 3.6:	PV-Verteilung auf 330 K für S1. ....	48
Abbildung 3.7:	PV-Verteilung auf 330 K für S2. ....	49
Abbildung 3.8:	PV-Verteilung auf 330 K für S3. ....	50
Abbildung 3.9:	PV-Verteilung auf 330 K für S4. ....	51
Abbildung 3.10:	PV-Verteilung auf 330 K für S5. ....	51
Abbildung 3.11:	PV-Verteilung auf 330 K für S6. ....	52
Abbildung 3.12:	PV-Verteilung auf 330 K für S7. ....	53
Abbildung 3.13:	PV-Verteilung auf 330 K für S8. ....	53
Abbildung 3.14:	Zeitreihen aller Messungen bei dem Flug S6_1 .....	55
Abbildung 3.15:	CO, F12 und O <sub>3</sub> gegen $\theta$ , PV und $\Delta\theta$ für S6_1.....	56
Abbildung 3.16:	Statistische Verteilungen der Startwerte $\theta_0$ , $PV_0$ , $\Delta\theta_0$ , der Mittelwerte $\bar{\theta}_{\text{Traj}}$ , $\bar{PV}_{\text{Traj}}$ , $\bar{\Delta\theta}_{\text{Traj}}$ und der zeitlichen Änderungen $d\theta/dt$ , $dPV/dt$ , $d\Delta\theta/dt$ der einzelnen Rückwärtstrajektorien für S6_1 .....	57
Abbildung 3.17:	Wie Abbildung 3.16 für $\Delta\theta_0 \in [-40,0]$ K.....	58
Abbildung 3.18:	Wie Abbildung 3.16 für $\Delta\theta_0 \in [0,40]$ K. ....	59

Abbildung 3.19: Wie Abbildung 3.16 für $\Delta\theta_0 \in [40,80]$ K.....	60
Abbildung 3.20: CO, F12, O <sub>3</sub> gegen $\bar{\theta}_{\text{Traj}}, \bar{PV}_{\text{Traj}}, \bar{\Delta\theta}_{\text{Traj}}$ für S6_1 .....	61
Abbildung 4.1: N <sub>2</sub> O gegen p, $\theta$ , PV und $\Delta\theta$ für S8 .....	68
Abbildung 4.2: CO und F12 als Funktion von $(\phi_e, \theta)$ und $(\phi_e, \Delta\theta)$ für S8 .....	71
Abbildung 4.3: Saisonale Variation der N <sub>2</sub> O-PV-Profile.....	72
Abbildung 4.4: Massenflüsse in die LMS für die Nord- und die Südhemisphäre.....	73
Abbildung 4.5: Saisonale Variation der N <sub>2</sub> O- $\Delta\theta$ -Profile.....	74
Abbildung 4.6: Saisonale Variation der N <sub>2</sub> O( $\phi_e, \theta$ )-Verteilungen.....	75
Abbildung 4.7: Saisonale Variation der N <sub>2</sub> O( $\phi_e, \Delta\theta$ )-Verteilungen .....	75
Abbildung 4.8: N <sub>2</sub> O/F12-Korrelation für alle SPURT-Kampagnen. ....	77
Abbildung 4.9: N <sub>2</sub> O/F12-Korrelationen für die einzelnen SPURT-Kampagnen.....	78
Abbildung 4.10: Schematische Darstellung von N <sub>2</sub> O/O <sub>3</sub> in der unteren Stratosphäre.....	80
Abbildung 4.11: N <sub>2</sub> O/O <sub>3</sub> <sup>-</sup> , F12/O <sub>3</sub> <sup>-</sup> und SF <sub>6</sub> /O <sub>3</sub> -Korrelationen für S4, S6 und S8 .....	81
Abbildung 4.12: Saisonalität von dO <sub>3</sub> /dN <sub>2</sub> O, dO <sub>3</sub> /dF12, dO <sub>3</sub> /dSF <sub>6</sub> während SPURT .....	83
Abbildung 4.13: Korrelationen für unterschiedliche Mischungsgleichgewichte .....	85
Abbildung 4.14: Vergleich N <sub>2</sub> O/O <sub>3</sub> bei SPURT und STREAM .....	87
Abbildung 4.15: Vergleich dO <sub>3</sub> /dN <sub>2</sub> O bei SPURT und anderen Kampagnen.....	88
Abbildung 4.16: Vergleich der N <sub>2</sub> O-PDFs bei SPURT und STREAM .....	90
Abbildung 4.17: Vergleich der N <sub>2</sub> O- $\Delta\theta$ -Profile bei SPURT und STREAM.....	91
Abbildung 4.18: Ozonverluste im arktischen Wirbel für den Zeitraum 1992 bis 2003 .....	94
Abbildung 5.1: SF <sub>6</sub> und CO <sub>2</sub> in der tropischen Troposphäre.....	104
Abbildung 5.2: Altersspektra für ein 1-D Strömungsmodell .....	105
Abbildung 5.3: Mittleres Alter gegen die Breite des Integrationsintervalls.....	106
Abbildung 5.4: N <sub>2</sub> O/ $\Gamma_{\text{SF}_6}$ -Korrelationen für die einzelnen SPURT-Kampagnen.....	108
Abbildung 5.5: d $\Gamma_{\text{SF}_6}$ /dN <sub>2</sub> O-Jahresgang in der LMS während SPURT .....	109
Abbildung 5.6: Vergleich $\Gamma_{\text{SF}_6}$ und $\Gamma_{\text{SF}_6^*}$ für S3. ....	110
Abbildung 5.7: Variabilität des mittleren Alters $\Gamma_{\text{SF}_6^*}$ in Abhängigkeit von $\Delta\theta$ .....	111
Abbildung 5.8: Saisonale Variation von $\Gamma_{\text{SF}_6^*}(\phi_e, \theta)$ in der LMS .....	113
Abbildung 5.9: Saisonale Variation von H <sub>2</sub> O( $\phi_e, \theta$ ) in der LMS.....	114
Abbildung 5.10: (a) CO <sub>2</sub> als Funktion der Zeit und des Abstands über der lokalen Tropopause während SPURT [ <i>Hoor et al., 2004</i> ] (b) CO <sub>2</sub> in der Troposphäre als Funktion der Zeit und der geographischen Breite.....	117
Abbildung 5.11: Saisonale Variation der $\Delta\text{CO}_2(\phi_e, \theta)$ -Verteilung .....	118
Abbildung 5.12: Die Moden eines bimodalen Alterspektrums.....	119
Abbildung 5.13: $\chi'_{\text{CO}_2}$ als Funktion von $\chi_{\text{SF}_6}$ für den Zeitraum 1994 bis 2004 .....	121
Abbildung 5.14: Variation des Fehlers $\Delta\alpha_1$ als Funktion von $\Gamma_1$ und $\Delta_1$ für S2.....	123
Abbildung 5.15: Saisonale Variation des Anteils von troposphärischer Luft in der LMS als Funktion von $(\phi_e, \theta)$ .....	126

Abbildung 5.16: Saisonale Variation der mittleren Transitzeit von troposphärischer Luft in der LMS als Funktion von  $(\phi_e, \theta)$ ..... 127

Abbildung 5.17: Troposphärische  $\text{CO}_2$ -Hintergrund für den Zeitraum 2000-2003 ..... 133

Abbildung 5.18: Zeitreihen von  $\text{SF}_6$  an 7 Reinluftstationen von NOAA/CMDL ..... 134

Abbildung 5.19: Troposphärische  $\text{SF}_6$ -Hintergrund für den Zeitraum 2000-2003..... 134

Abbildung 5.20: Zonale Mittelwerte der Verteilung des mittleren Alters am 1.1.2000... 136

Abbildung 5.21: Vergleich von Altersprofilen für mittlere und hohe Breiten aus dem KASIMA Modell mit Referenzprofilen aus Ballonmessungen. .... 136

Abbildung 5.22: Saisonalität des an der Modellobergrenze vorgegeben mittleren Alters  $\Gamma_{\text{Top}}(\phi, d)$ ..... 138

Abbildung 5.23:  $\text{CO}_2$ -Monatsmittelwerte entlang des Nullmeridians aus TM5..... 139

Abbildung 5.24:  $\text{SF}_6$ -Monatsmittelwerte auf der 96hPa-Isobarenfläche aus TM5 ..... 140

Abbildung 5.25: Zonale Mittelwerte des mittleren Alters auf der 50hPa-Druckfläche aus  $\text{CO}_2$ -Modelldaten (TM5) und -Messungen (ER2) ..... 141

Abbildung 5.26: Vergleich zwischen TM5 und SPURT für die  $\text{SF}_6$ - und  $\text{CO}_2$ -Zeitreihen der Messflüge S2\_1 bis S2\_6..... 144

Abbildung 5.27: Abweichungen  $\Delta\text{CO}_2$  und  $\Delta\text{SF}_6$  zwischen Modell und Messung als Funktion von  $\Delta\theta$  für S1 bis S5 ..... 145

Abbildung 5.28:  $\text{CO}_2$  als Funktion der Zeit und des Abstands  $\Delta\theta$  über der lokalen Tropopause (a) gemessen bei SPURT und (b) modelliert mit TM5.... 147



## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Technische Komponenten und gaschromatographische Parameter des GhOST II zum Zeitpunkt von SPURT_1 (November 2001). .....	23
Tabelle 2.2: Parametersatz des Softwarepaketes GhOST-NOAH-Chrom .....	30
Tabelle 2.3: Mittlere Reproduzierbarkeiten des GhOST II bei Labormessungen .....	34
Tabelle 2.4: Mischungsverhältnisse des SPURT-Standards.....	35
Tabelle 2.5: Absoluter Fehler der Kalibration des GhOST II.....	35
Tabelle 3.1: Zeitplan einer typischen SPURT Kampagne.....	37
Tabelle 3.2: Wissenschaftliche Instrumentierung auf dem Learjet 35a bei SPURT. ....	40
Tabelle 3.3: Datenausfälle des GhOST II während SPURT.....	42
Tabelle 3.4: Vergleich der Messpräzision des GhOST II im Labor- und im Flugbetrieb während SPURT .....	44
Tabelle 3.5: Statistische Abhängigkeit der Spurengasmischungsverhältnisse von den Vertikalkoordinaten $\theta$ , PV und $\Delta\theta$ für den Flug S6_1.....	56
Tabelle 4.1: Vergleich der troposphärischen $N_2O$ -, F12- und $SF_6$ -Mittelwerte von SPURT und NOAA/CMDL.....	66
Tabelle 4.2: Statistische Abhängigkeit von $N_2O$ , $O_3$ und CO von PV und $\Delta\theta$ für alle SPURT-Kampagnen. ....	69
Tabelle 4.3: Parameter der Funktionen $f_s(t)$ , die den zeitlichen Verlauf von $dO_3/dN_2O$ , $dO_3/dF12$ und $dO_3/dSF_6$ bei SPURT beschreibt. ....	84
Tabelle 4.4: Vergleich der Regressionskoeffizienten der während SPURT und STREAM gemessenen $N_2O/F12$ -Korrelation .....	86
Tabelle 4.5: Auflistung der Messkampagnen, die für den Vergleich in Abbildung 4.15 verwendet wurden.....	88



## Literaturverzeichnis

- Andrews, A.E., K.A. Boering, B.C. Daube, S.C. Wofsy, E.J. Hints, E.M. Weinstock & T.P. Bui, Empirical age spectra for the lower tropical stratosphere from in situ observations of CO<sub>2</sub>: Implications for stratospheric transport, *J. Geophys. Res.*, 104, 26581–26595, 1999.
- Andrews, A.E., K.A. Boering, B.C. Daube, S.C. Wofsy, M. Loewenstein, H. Jost, J.R. Podolske, C.R. Webster, R.L. Herman, D.C. Scott, G.J. Flesch, E.J. Moyer, J.W. Elkins, G.S. Dutton, D.F. Hurst, F.L. Moore, E.A. Ray, P.A. Romashkin & S.E. Strahan, Mean ages stratospheric air derived from in situ observations of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O, *J. Geophys. Res.*, 106, 32295-32314, 2001a.
- Andrews, A.E., K.A. Boering, S.C. Wofsy, B.C. Daube, D.B. Jones, S. Alex, M. Loewenstein, J.R. Podolske & S.E. Strahan, Empirical age spectra for the midlatitude lower stratosphere from in-situ observations of CO<sub>2</sub>: Quantitative evidence for a subtropical “barrier” to horizontal transport, *J. Geophys. Res.*, 106, 10257–10274, 2001b.
- Appenzeller, C., J.R. Holton & K.H. Rosenlof, Seasonal variation of mass transport across the tropopause, *J. Geophys. Res.*, 101, 15071-15078, 1996a
- Bhatt, P.P., E.E. Remsberg, L.L. Gordley, J.M. McInerney, V.G. Brackett & J.M. Russell III, An Evaluation of the Quality of HALOE Ozone Profiles in the Lower Stratosphere, *J. Geophys. Res.*, Vol. 104, 9261-9275, 1999.
- Beekmann, M., G. Ancellet & G. Megie, Climatology of tropospheric ozone in southern Europe and its relation to potential vorticity, *J. Geophys. Res.*, 99, 12841-12853, 1994.
- Bethan, S., G. Vaughan & S.J. Reid, A comparison of ozone and thermal tropopause heights and the impact of tropopause definition on quantifying the ozone content of the troposphere, *Quart. J. R. Met. Soc.*, 122, 929-944, 1996.
- Beuermann, J., Einfluss von Transportprozessen auf die Wasserdampfverteilung in der Tropopausenregion, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, 2000.
- Boering, K.A., B.C. Daube Jr., S.C. Wofsy, M. Loewenstein, J.R. Podolske & E.R. Keim, Tracer-tracer relationships and lower stratospheric dynamics: CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O correlations during SPADE, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2567-2570, 1994.
- Boering, K.A., S.C. Wofsy, B.C. Daube, H.R. Schneider, M. Loewenstein, J.R. Podolske & T.J. Conway, Stratospheric mean ages and transport rates from observations of carbon dioxide and nitrous oxide, *Science*, 274, 1340-1343, 1996.

- Brasseur, G. & S. Solomon, *Aeronomy of the middle atmosphere*, second edition, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo, 1986.
- Bregman, B., P.F.J. van Velthoven, F.G. Wienold, H. Fischer, T. Zenker, A. Waibel, A. Frenzel, F. Arnold, G.W. Harns, M.J.A. Bolder & J. Lelieveld, Aircraft measurements of O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, and N<sub>2</sub>O in the winter Arctic lower stratosphere during the Stratosphere-Troposphere Experiment by Aircraft Measurements (STREAM I), *J. Geophys. Res.*, 100, 11245-11260, 1995.
- Bregman, B., J. Lelieveld, M.M.P. van den Broek, P.C. Siegmund, H. Fischer & O. Bujok, N<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub> relationship in the lowermost stratosphere: A diagnostic for mixing processes as represented by a three-dimensional chemistry-transport model, *J. Geophys. Res.*, 105, 17279-17290, 2000.
- Bregman, B., P.-H. Wang & J. Lelieveld, Chemical ozone loss in the tropopause region on subvisible ice clouds calculated with a chemistry-transport model, *J. Geophys. Res.*, 107(D3), 4032, 10.1029/2001JD000761, 2002.
- Bregman, B., persönliche Mitteilung, 2005
- Brenninkmeijer, C.A.M., P.J. Crutzen, H. Fischer, H. Gusten, W. Hans, G. Heinrich, J. Heintzenberg, M. Hermann, T. Immelmann, D. Kersting, M. Maiss, M. Nolle, A. Pitscheider, H. Pohlkamp, D. Scharffe, K. Specht & A. Wiedensohler, CARIBIC - Civil aircraft for global measurement of trace gases and aerosols in the tropopause region, *J. Atmos. Ocean. Technol.*, 16 (10), 1373-1383, 1999
- Brewer, A.W., Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere, *Quart. J. R. Met. Soc.*, 75, 351-363, 1949.
- Bronstein, I.N., K.A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig, Taschenbuch der Mathematik, 5. überarbeitete und erweiterte Auflage, Harri Deutsch Verlag, Frankfurt am Main, 2000.
- Bujok, O., In-situ-Messung langlebiger Spurengase in der untersten Stratosphäre: Entwicklung und Anwendung einer flugzeuggestützten gaschromatographischen Nachweismethode, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, 1998.
- Bujok, O., V. Tan, E. Klein, R. Bauer, A. Engel & U. Schmidt, In-situ measurements of long-lived tracers in the tropopause region: a novel automated airborne gas chromatograph, *Proceedings of the 1996 Quadrennial Ozone Symposium L'Aquila, Italy*, 1996.
- Bujok, O., V. Tan, E. Klein, R. Nopper, R. Bauer, A. Engel, M.-T. Gerhards, A. Afchine, D.S. McKenna, U. Schmidt, F.G. Wienold & H. Fischer, GHOST - A novel airborne gas chromatograph for in situ measurements of long-lived tracers in the lower stratosphere: Method and applications, *J. Atmos. Chem.*, 39, 37-64, 2001.
- Butler, J.H., M. Battle, M.L. Bender, S.A. Montzka, A.D. Clarke, E.S. Saltzman, C.M. Sucher, J.P. Severinghaus & J.W. Elkins, A record of atmospheric halocarbons during the twentieth century from polar firn air, *Nature*, 399, 749-755, 1999.

- Chanin, M.-L., Report of the 9th Session of the SPARC Scientific Steering Group, Newsletter No. 18, Stratospheric Processes And their Role in Climate, Verrieres-le-Buisson, Frankreich, 2002.
- Chapman, S., A theory of upper atmospheric ozone, *Mem. R. Soc.*, 3, 103-125, 1930.
- Chen, P., Isentropic cross-tropopause mass exchange in the extratropics, *J. Geophys. Res.*, 100, 16661-16673, 1995.
- Chhikara, R. S. & J. L. Folks, *The Inverse Gaussian Distribution: Theory, Methodology and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1989.
- Collins, J.E.J., G.W. Sachse, B.E. Anderson, R.C. Harriss, K.B. Bartlett, S. Sandholm, L.O. Wade, L.G. Burney & G.F. Hill, Airborne nitrous oxide observations over the western Pacific Ocean: September-October 1991, *J. Geophys. Res.*, 101, 1975-1984, 1996.
- Conway, T.J., P.P. Tans, L.S. Waterman, K.W. Thoning, D.R. Kitzis, K.A. Masarie & N. Zhang, Evidence for interannual variability of the carbon cycle from the National Oceanic and Atmospheric Administration/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Global Air Sampling Network, *J. Geophys. Res.*, 99, 22831-22855, 1994.
- Crutzen, P.J. & F. Arnold, Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: a major cause for the springtime ozone hole. *Nature*, 324, 651 -655, 1986.
- Crutzen, P.J., The influence of nitrogen oxide on the atmospheric ozone content, *Quart. J. R. Met. Soc.*, 96, 320-325, 1970.
- Danielsen, E.F., R.S. Hipskind, S.E. Gaines, G.W. Sachse, G.L. Gregory & G.F. Hill, Three-dimensional analysis of potential vorticity associated with tropopause folds and observed variations of ozone and carbon monoxide, *J. Geophys. Res.*, 92, 2103-2111, 1987.
- Danielsen, E.F., Stratospheric-tropospheric exchange based on radioactivity, ozone and potential vorticity, *J. Atmos. Sci.*, 25502-25518, 1968.
- Dentener, F., M. v. Weele, M. Krol, S. Houweling & P. v. Velthoven, Trends and interannual variability of methane emissions derived from 1979–1993 global CTM simulations, *Atm. Phys. Chem.*, 3, 73–88, 2003.
- Dessler, A.E., E.J. Hints, E.M. Weinstock, J.G. Anderson & K.R. Chan, Mechanism controlling water vapor in the lower stratosphere: "A tale of two stratospheres". *J. Geophys. Res.*, 100, 23167-23172, 1995.
- Dethof, A., A. O'Neill & J. Slingo, Quantification of isentropic mass transport across the dynamical tropopause, *J. Geophys. Res.*, 105, 12279-12293, 2000.
- Douglas, A.R., M.R. Schoeberl, R.B. Rood & S. Pawson, Evaluation of transport in the lower tropical stratosphere in a global chemistry and transport model, *J. Geophys. Res.*, 108, doi 10.1029/2002jd002696, 2003.
- DWD (Hg.), *Leitfäden für die Ausbildung im Deutschen Wetterdienst: Nr.8 Synoptische Meteorologie*. Deutscher Wetterdienst, Offenbach, 2. Aufl., 1990.

- Eluszkiewicz, J., R.S. Hemler, J.D. Mahlman, L. Bruhwiler & L.L. Takacs, Sensitivity of age-of-air calculations to choice of advection scheme, *J. Atmos. Sci.*, 57, 3185–3201, 2000.
- Eluszkiewicz, J., A three-dimensional view of the stratosphere-to-troposphere exchange in the GFDL SKYHI model, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2489-2492, 1996.
- Engel, A., U. Schmidt & D. McKenna, Stratospheric trends of CFC-12 over the past two decades: Recent observational evidence of declining growth rates, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 3319-3322, 1998.
- Engel, A., M. Strunk, M. Müller, H.-P. Haase, C. Poss, I. Levin & U. Schmidt, The temporal development of total chlorine in the high latitude stratosphere based on reference distributions of mean age derived from CO<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub>, *J. Geophys. Res.*, 107 (D12), 10.1029/2001JD000584, 2002
- Engel, A., H. Bönisch, D. Brunner, H. Fischer, H. Franke, G. Günther, C. Gurk, M. Hegglin, P. Hoor, R. Königstedt, M. Krebsbach, R. Maser, U. Parchatka, Th. Peter, D. Schell, C. Schiller, U. Schmidt, N. Spelten, T. Szabo, U. Weers, H. Wernli, Th. Wetter & V. Wirth, Highly resolved observations of trace gases in the lowermost stratosphere and upper troposphere from the Spurt project: an overview, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 5081-5126, 2005
- Engel, A., H.-P. Haase, U. Schmidt, C. Poss & I. Levin, The temporal trend of CO<sub>2</sub> and the mean age of the air in the stratosphere derived from balloon borne whole air samples, *Stratospheric ozone 2002, Proceedings of the sixth European Symposium, Air pollution research report 79, European Commission, 152-155, 2003.*
- Ertel, H., Ein neuer hydrodynamischer Wirbelsatz, *Meteor. Z.*, 59, 277-281, 1942.
- Farman, J., B.G. Gardiner & J.D. Shankin, Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction, *Nature*, 315, 207-210, 1985.
- Fine, R. A., Tracers, timescales, and the thermohaline circulation: The lower limb in the North Atlantic Ocean, *Rev. Geophys.*, 33, Suppl., 1353–1365, 1995.
- Fioletov V.E., G.E. Bodeker, A.J. Miller, R.D. McPeters & R. Stolarski, Global and zonal total ozone variations estimated from ground-based and satellite measurements: 1964–2000, *J. Geophys. Res.*, 107, doi:10.1029/2001JD001350, 2002.
- Fischer, H., F.G. Wienold, P. Hoor, O. Bujok, C. Schiller, P. Siegmund, M. Ambaum, H.A. Scheeren & J. Lelieveld, Tracer correlations in the northern high latitude lowermost stratosphere: Influence of cross-tropopause mass exchange, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 97-100, 2000.
- Fischer, H., P. Hoor & J. Lelieveld, Seasonal variation of extratropical cross-tropopause transport inferred from chemical tracer measurements, *Newsletter No. 17, Stratospheric Processes And their Role in Climate, Verrieres-le-Buisson, Frankreich, 2001.*
- Fischer, H., D. Brunner, G.W. Harris, P. Hoor, J. Lelieveld, D.S. McKenna, J. Rudolph, H.A. Scheeren, P. Siegmund, H. Wernli, J. Williams & S. Wong, Synoptic tracer gradients in the upper troposphere over central Canada during the Stratosphere-

- Troposphere Experiments by Aircraft Measurements 1998 summer campaign, J. Geophys. Res., 107 (D8), 4064, 10.1029/2000JD000312, 2002.
- Fischer, H., M. de Reus, M. Traub, J. Williams, J. Lelieveld, J. de Gouw, C. Warneke, H. Schlager, A. Minikin, R. Scheele & P. Siegmund, Deep convective injection of boundary layer air into the lowermost stratosphere at midlatitudes, Atmos. Chem. Phys. 3, 739-745 (2003)
- Flocke, F., R.L. Herman, R.J. Salawitch, E. Atlas, C.R. Webster, S.M. Schauffler, R.A. Lueb, R.D. May, E.J. Moyer, K.H. Rosenlof, D.C. Scott, D.R. Blake & T. P. Bui, An examination of chemistry and transport processes in the tropical lower stratosphere using observations of long-lived and short-lived compounds obtained during STRAT and POLARIS, J. Geophys. Res., 104, 26 625–26 642, 1999.
- Folkins, I. & C. Appenzeller, Ozone and potential vorticity at the subtropical tropopause break, J. Geophys. Res., 101, 18787-18792, 1996.
- Folkins, I., M. Loewenstein, J. Podolske, S.J. Oltmans & M. Proffitt, A barrier to vertical mixing at 14 km in the tropics: Evidence from ozonesondes and aircraft measurements, J. Geophys. Res., 104, 22095-22102, 1999.
- Forster, P.M.D., K.P. Shine, Radiative forcing and temperature trends from stratospheric ozone changes, J. Geophys. Res., 102 (D9), 10841-10855, 1997.
- GLOBALVIEW-CO2: Cooperative Atmospheric Data Integration Project - Carbon Dioxide. CD-ROM, NOAA CMDL, Boulder, Colorado [Also available on Internet via anonymous FTP to ftp.cmdl.noaa.gov, Path: ccg/co2/GLOBALVIEW], 2004
- Seite: 165
- Gurk, C., Untersuchungen zur Verteilung von Kohlendioxid in der Tropopausenregion, Diplomarbeit, Johannes-Gutenberg University, Mainz, 2003.
- Hall, T.M. & R.A. Plumb, Age as a diagnostic of stratospheric transport, J. Geophys. Res., 99, 1059-1070, 1994.
- Hall, T.M., D.W. Waugh, K. Boering & R. A. Plumb, Evaluation of transport in stratospheric models. J. Geophys. Res., 104, 18815–18839, 1999.
- Harnisch, J. & A. Eisenhauer, Natural CF<sub>4</sub> and SF<sub>6</sub> on earth, Geophys. Res. Lett., 25, 2401-2404, 1998.
- Haynes, P. & T. Shepherd, Report on the SPARC Tropopause Workshop, Newsletter No. 17, Stratospheric Processes And their Role in Climate, Verrieres-le-Buisson, Frankreich, 2001.
- Haynes, P.H. & E. Shuckburgh, Effective diffusivity as a diagnostic of atmospheric transport I. Stratosphere, J. Geophys. Res., 105, 22777-22794, 2000a.
- Haynes, P.H. & E. Shuckburgh, Effective diffusivity as a diagnostic of atmospheric transport 2. Troposphere and lower stratosphere, J. Geophys. Res., 105, 22795-22810, 2000b.

- Haynes, P.H., C.J. Marks, M.E. McIntyre, T.G. Shepherd & K.P. Shine, On the "downward control" of extratropical diabatic circulations by eddy-induced mean zonal forces, *J. Atmos. Sci.*, 48, 651-678, 1991.
- Hegglin, M.I., D. Brunner, H. Wernli, C. Schwierz, O. Martius, M. Krebsbach, C. Schiller, N. Spelten, P. Hoor, H. Fischer, U. Parchatka, U. Weers, J. Staehelin & Th. Peter, Tracing troposphere-to-stratosphere transport within a mid-latitude deep convective system, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 741-756, 2004.
- Hegglin, M.I., D. Brunner, Th. Peter, P. Hoor, H. Fischer, J. Staehelin, M. Krebsbach, C. Schiller, U. Parchatka & U. Weers, Measurements of NO, NO<sub>y</sub>, N<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub> during SPURT: Seasonal distributions and correlations in the lowermost stratosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, to be submitted, 2005a.
- Hegglin M.I., D. Brunner, Th. Peter, V. Wirth, J. Staehelin, P. Hoor & H. Fischer, Determination of eddy diffusivity in the lowermost stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, submitted, 2005b.
- Hegglin., M.I., Airborne NO<sub>y</sub>-, NO- and O<sub>3</sub>-measurements during SPURT: Implications for atmospheric transport, Ph.D. thesis, ETH Zurich, 2004.
- Heimann, M., P. Monfray & G. Polian, Long-range transport of <sup>222</sup>Rn – a test for 3D tracer models, *Chem. Geology*, 70, 98–98, 1988.
- Highwood, E.J. & B.J. Hoskins, The tropical tropopause, *Quart. J. R. Met. Soc.*, 124, 1579-1604, 1998.
- Hintsä, E.J., K.A. Boering, E.M. Weinstock, J.G. Anderson, B.L. Gary, L. Pfister, B.C. Daube Jr., S.C. Wofsy, M. Loewenstein, J.R. Podolske, J.J. Margitan & T.P. Bui, Troposphere-to-stratosphere transport in the lowermost stratosphere from measurements of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub>, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 2655-2658, 1998.
- Hoerling, P.H., T.K. Schaak & A. J. Lenzen, Global objective tropopause analysis, *Mon. Weather Rev.*, 119, 1816-1831, 1991.
- Hoinka, K.P., M.E. Reinhardt & W. Metz, North Atlantic air traffic within the lower stratosphere: Cruising times and corresponding emissions, *J. Geophys. Res.*, 98,23113-23131,1993.
- Hoinka, K.P., Statistics of the global tropopause, *Mon. Weather Rev.*, 126, 3303-3325, 1998.
- Holton, J.R., P.H. Haynes, M.E. McIntyre, A.R. Douglass, R.B. Rood & L. Pfister, Stratosphere-troposphere exchange, *Reviews of Geophysics*, 33, 403-439, 1995.
- Holton, J.R., A dynamically based transport parameterization for one-dimensional photochemical models of the stratosphere. *J. Geophys. Res.*, 91, 2681-2686, 1986a.
- Holton, J.R., Meridional distribution of stratospheric constituents, *J. Atmos. Sci.*, 43, 1238-1242. 1986b.
- Holton, J.R., An introduction to dynamic meteorology, third edition, Academic Press, San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1992.

- Holtslag, A.A.M. & C.-H. Moeng, Eddy diffusivity and countergradient transport in the convective atmospheric boundary layer, *J. Atmos. Sci.*, 48, 1690–1698, 1991.
- Holzer, M. & T.M. Hall, Transit-time and tracer-age distributions in geophysical flows, *J. Atmos. Sci.*, 57, 3539– 3558, 2000.
- Hoor, P., H. Fischer, S. Wong, A. Engel & T. Wetter, Intercomparison of airborne N<sub>2</sub>O measurements using tunable diode laser absorption spectroscopy and in situ gas chromatography, in: Application of Tunable Diode and other infrasources for atmospheric studies and industrial processing monitoring II, *Proc. SPIE*, 3758,109-115,1999.
- Hoor, P., H. Fischer, L. Lange, J. Lelieveld & D. Brunner, Seasonal variations of a mixing layer in the lowermost stratosphere as identified by the CO-O<sub>3</sub> correlation from in situ measurements, *J. Geophys. Res.*, 107 (D5), 4044, 10.1029/2000JD000289, 2002.
- Hoor, P., C. Gurk, D. Brunner, M.I. Hegglin, H. Wernli & H. Fischer, Seasonality and extent of extratropical TST derived from in-situ CO measurements during SPURT, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1427 - 1442, 2004b.
- Hoor, P., H. Fischer & J. Lelieveld, Tropical and extratropical tropospheric air in the lowermost stratosphere over Europe: A CO-based budget, *Geophys. Res., Lett.*, 32, L07802, doi: 10.1029/2004GL022018, 2005.
- Hoor, P., Flugzeuggetragene Spurengasmessungen in der Tropopausenregion: Implikationen für den Spurenttransport in der untersten Stratosphäre, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 2000.
- Hoskins, B.J., On the use and significance of isentropic potential vorticity maps, *Quart. J. R. Meteorol. Soc.*, 111, 877-946, 1985.
- Hoskins, B.J., Towards a PV- $\theta$  view of the general circulation, *Tellus*, 43AB, 27-35, 1991.
- Houweling, S., F. Dentener & J. Lelieveld, The impact of nonmethane hydrocarbon compounds on tropospheric photochemistry, *J. Geophys. Res.*, 103, 10 637–10 696, 1998. pounds
- IPCC, *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, Cambridge University Press New York, 2001, Edited by J.T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell & C.A. Johnson.
- Kida, H., General circulation of air parcels and transport characteristics derived from a hemispheric GCM, Part 2, Very long-term motions of air parcels in the troposphere and stratosphere. *J. Met.. Soc. Jpn.*, 61, 510-522, 1983.
- Krebsbach, M., D. Brunner, G. Günther, M. Hegglin, R. Maser, D. Mottaghy, M. Riese, N. Spelten, H. Wernli & C. Schiller, Seasonal cycles and variability of H<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub> in the UT/LMS during SPURT, *ACPD*, to be submitted, 2005a.
- Krebsbach, M., D. Brunner, G. Günther, M. Hegglin, N. Spelten & C. Schiller, Characteristics of the extratropical transition layer as derived from H<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub> measurements in the UT/LS, *ACPD*, to be submitted, 2005b.

- Krebsbach, M., Trace gas transport in the UT/LS, Ph.D. thesis University Wuppertal, WUB-DIS 2005-03, 2005.
- Kritz, M.A., S.W. Rosner, E.F. Danielsen & H.B. Selkirk, Air mass origins and troposphere-to-stratosphere exchange associated with mid-latitude cyclogenesis and tropopause folding inferred from  $^7\text{Be}$  measurements, *J. Geophys. Res.*, 96, 17405-17414, 1991.
- Krol, M., S. Houweling, B. Bregman, M. van den Broek, A. Segers, P. van Velthoven, W. Peters, F. Dentener & P. Bergamaschi, The two-way nested global chemistry-transport zoom model TM5: algorithm and applications, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4, 3975–4018, 2004.
- Lacis, A.A., D.J. Wuebbles & J.A. Logan, Radiative forcing of climate by changes in the vertical distribution of ozone, *J. Geophys. Res.*, 95, 9971-9981, 1990.
- Lamarque, J.F. & P.G. Hess, Cross-tropopause mass exchange and potential vorticity budget in a simulated tropopause folding, *J. Atm. Sci.*, 51, 2246-2269, 1994.
- Langford, A.O., C.D. Masters, M.H. Proffitt, E.-Y. Hsie & A.F. Tuck, Ozone measurements in a tropopause fold associated with a cut-off low system, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2501-2504, 1996.
- Lelieveld, J., H. Fischer, F. Arnold, H. Kelder & J. Ström, Final report of STREAM project to the European Commission. Contract EV5-CT93-0319, 1996.
- Lelieveld, J., B. Bregman, F. Arnold, V. Bürger, P.J. Crutzen, H. Fischer, A. Waibel, P. Siegmund & P.F.J. van Velthoven, Chemical perturbation of the lowermost stratosphere through exchange with the troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 603-606, 1997.
- Lelieveld, J., H. Fischer, F. Arnold, J. Ström, H. Kelder & C. Schiller, Final report of STREAM project to the European Commission, Contract ENV4-CT95-0155, 1999a.
- Lelieveld, J., B. Bregman, H.A. Scheeren, J. Ström, K.S. Carslaw, H. Fischer, P.C. Siegmund & F. Arnold, Chlorine activation and ozone destruction in the northern lowermost stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 104, 8201-8213, 1999b.
- Lelieveld, J., J.A. Mulder, P.F.J. van Velthoven, H. Fischer, G. Helas, F. Arnold, U. Schmidt, C. Schiller & J. Ström, Final report of Stratosphere-Troposphere Experiments by Aircraft Measurements: Project to the European Commission, Contract ENV4-CT97-0544, 2000.
- Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, P.J.C.S., Dentener, F.J., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P.J., Heland, J., Kormann, R.H.R., Lawrence, M.G., Levin, Z., Markowicz, K.M., Mihalopoulos, N., Minikin, A., Ramanathan, V., M, d., Roelofs, G.J., Scheeren, H. A., Sciare, J., Schlager, H., Schultz, M., Siegmund, P., Steil, B., Stephanou, E.G., Stier, P., M, M.T., Warneke, C., Williams, J., and Ziereis, H.: Global air pollution crossroads over the Mediterranean, *Science*, 298, 794–799, 2002.
- Logan, J.A., I.A. Megretskaia, A.J. Miller, G.C. Tiao, D. Choi, L. Zhang, L. Bishop, G. Reinsel, R. Stolarski, G.J. Labow, S.M. Hollandsworth, G.E. Bodeker, H. Claude, D. DeMuer, J.B. Kerr, D.W. Tarasick, S.J. Oltmans, B.J. Johnson, F.J. Schmidlin, J. Staehelin, P. Viatte & O. Uchino, Trends in the vertical distribution of ozone: A com-

- parison of two analyses of ozonesonde data, *J. Geophys. Res.*, 104, 26373-26399, 1999
- Louis, J. F.: A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere, *Boundary Layer Meteor.*, 17, 187-202, 1979.
- Mahlman, J.D., H. Levy II & W.J. Moxim, Three-dimensional simulations of stratospheric N<sub>2</sub>O: predictions for other trace constituents, *J. Geophys. Res.*, 91, 2687-2707, 1986.
- Maiss, M. & C.A.M. Brenninkmaier, Atmospheric SF<sub>6</sub>: Trends, sources, prospects, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3077-3086, 1998.
- Masarie, K.A. & P.P. Tans, Extension and Integration of Atmospheric Carbon Dioxide Data into a Globally Consistent Measurement Record, *J. Geophys. Res.*, 100, 11593-11610, 1995.
- McElroy, M.B., R.J. Salawitch, S.C. Wofsy & J.A. Logan, Reductions of Antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine. *Nature*, 321, 759-762, 1986.
- McIntyre, M.E. & T.N. Palmer, Breaking planetary waves in the stratosphere. *Nature*, 305, 593-600, 1983.
- McIntyre, M.E. & T.N. Palmer, The 'surf zone' in the stratosphere, *J. Atm. Terr. Phys.*, 46, 4625-46849, 1984.
- McIntyre, M.E., Atmospheric dynamics: Some fundamentals, with observational implications, in: *Proc. Internal. School Phys. 'Enrico Fermi', CXV Course*, ed. J.C. Gille and G. Visconti, Amsterdam, Oxford, New York, Toronto, 1992.
- Michelsen, H.A., G.L. Manney, M.R. Gunson & R. Zander, Correlations of stratospheric abundances of NO<sub>y</sub>, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, and CH<sub>4</sub> derived from ATMOS measurements, *J. Geophys. Res.*, 103, 28347-28359, 1998.
- Minschwaner, K., R.J. Salawitch & M.B. McElroy, Absorption of solar radiation by O<sub>2</sub>: Implications for O<sub>3</sub> and lifetimes of N<sub>2</sub>O, CFCl<sub>3</sub> and CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *J. Geophys. Res.*, 98, 10543-10562, 1993.
- Molina, L.T. & M.J. Molina, Production of Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from the self reaction of the ClO radical, *J. Phys. Chem.*, 91, 433-436, 1987.
- Morse, P.M. & H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, McGraw-Hill, 1953.
- Mote, P.W., K.H. Rosenlof, M.E. McIntyre, E.S. Carr, J.C. Gille, J.R. Holton, J.S. Kinnerley, H.C. Pumphrey, J.M. Russell III & J.W. Waters, An atmospheric tape recorder: The imprint of tropical tropopause temperatures on stratospheric water vapor, *J. Geophys. Res.*, 101, 3989-4006, 1996.
- Müller, M., *Untersuchungen stratosphärischer Transportprozesse mittels der Verteilung langlebiger Spurengase*, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt, 2001.
- Nash, E., P. Newman, J. Rosenfield & M. Schoeberl, An objective determination of the polar vortex using Ertel's potential vorticity, *J. Geophys. Res.*, 101, 9471-9478, 1996.

- Neu, J.L. & R.A. Plumb, Age of air in a "leaky pipe" model of stratospheric transport, *J. Geophys. Res.*, 104, 19243-19255, 1999.
- Thompson (Editor), T.M., J.H. Butler, B.C. Daube, G.S. Dutton, J.W. Elkins, B.D. Hall D.F. Hurst, D.B. King, E.S. Kline, B.G. Lafleur, J. Lind, S. Lovitz, D.J. Mondeel, S.A. Montzka, F.L. Moore, J.D. Nance, J.L. Neu, P.A. Romashkin, A. Scheffer & W.J. Snible, Halocarbons and other Atmospheric Trace Species, Summary Report No. 27, 2002-2003, Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory, 115-135, 2004.
- Pan, L. L., E. J. Hints, E. M. Stone, E. M. Weinstock, W. J. Randel, The seasonal cycle of water vapor and saturation vapor mixing ratio in the extratropical lowermost stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 105(D21), 26519-26530, 10.1029/2000JD900401, 2000.
- Park, J.H., M.K.W. Ko, C.H. Jackman, R.A. Plumb, J.A. Kaye & K.H. Sage, Models and Measurements Intercomparison II, NASA/TM-1999-209554, 1999.
- Parton, W.J., E.A. Holland, S.J. Del Grosso, M.D. Hartman, R.E. Martin, A.R. Mosier, D.S. Ojima & D.S. Schimel, Generalized model for NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O emissions from soils, *J. Geophys. Res.*, 106, 17403-17419, 2001.
- Pätz, H.W., A. Volz-Thomas, M. Hegglin, D. Brunner, H. Fischer & U. Schmidt, In-situ comparison of the NO<sub>y</sub> instruments flown in MOZAIC and SPURT, submitted to *Atmos. Chem. Phys.*, Discuss. acpd-2005-0383, 2005.
- Peters, W., M. Krol, F. Dentener, A.M. Thompson & J. Lelieveld, Chemistry-transport modeling of the satellite observed distribution of tropical tropospheric ozone, *Atm. Phys. Chem.*, 2, 103–120, 2002.
- Petersen, A.C., E.J. Spee, H. v. Dop & W. Hundsdorfer, An evaluation and Intercomparison of four new advection schemes for use in global chemistry models, *J. Geophys. Res.*, 103, 19253–19269, 1998.
- Plumb, R.A. & M.K.W. Ko, Interrelations between mixing ratios of long-lived stratospheric constituents, *J. Geophys. Res.*, 97, 10145-10156, 1992.
- Plumb, R.A., A "tropical pipe" model of stratospheric transport, *J. Geophys. Res.*, 101, 3957-3972, 1996.
- Poulida, O., R.R. Dickerson & A. Heymsfield, Stratosphere troposphere exchange in a midlatitude mesoscale convective complex 1. Observations, *J. Geophys. Res.*, 101, 6823-6836, 1996.
- Prather, M. J., Numerical advection by conservation of second-order moments, *J. Geophys. Res.*, 91, 6671–6681, 1986.
- Proffitt, M.H., K. Aikin, J.J. Margitan, M. Loewenstein, J.R. Podolske, A. Weaver, K.R. Chan, H. Fast & J.W. Elkins, Ozone loss inside the northern polar vortex during the 1991-1992 winter, *Science*, 261, 1150-1154, 1993.
- Ray, E.A., F.L. Moore, J.W. Elkins, G.S. Dutton, D.W. Fahey, H. Vomel, S.J. Oltmans & K.H. Rosenlof, Transport into the northern hemisphere lowermost stratosphere revealed by in situ tracer measurements, *J. Geophys. Res.* 104, 26565-26580, 1999.

- Randel, W.J., F. Wu, S. Oltmans, K. Rosenlof and G. Nedoluha, Interannual changes of stratospheric water vapor and correlations with tropical tropopause temperatures. *J. Atmos. Sci.*, 61, 2133-2148, 2004.
- Riediger, O., Entwicklung und Einsatz eines flugzeuggetragenen Instrumentes zur in-situ-Messung langlebiger Spurengase in der Stratosphäre, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt, 2000.
- Roedel, W., Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre, 2.Auflage, Springer-Verlag Berlin, 1994.
- Rosenlof, K.H., A.F. Tuck, K.K. Kelly, J.M. Russell III & P. McCormick, Hemispheric asymmetries in water vapor and inferences about transport in the lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 102, 13213-13234, 1997.
- Rosenlof, K.H., persönliche Mitteilung, 2003.
- Rowland, F.S. & M. Molina, Chlorofluoromethanes in the environment, *Rev. Geophys.*, 13, 1-35, 1975.
- Russel, G. & J. Lerner, A new finite-differencing scheme for the tracer transport equation, *J. Appl. Meteorol.*, 20, 1483–1498, 1981.
- Russell, J.M. III, L.L. Gordley, L.E. Deaver, R.E. Thompson & J. H. Park: An Overview of the Halogen Occultation Experiment (HALOE) and Preliminary Results, *Adv. in Space Res.*, Vol. 14, No. 9, pp. (9) 13, (9) 20, 1994.
- Schmidt, U. & A. Khedim, In situ measurements of carbon dioxide in the winter arctic vortex and at midlatitudes: An indicator of the 'age' of stratospheric air, *Geophys. Res. Lett.*, 18, 763-766, 1991.
- Schmidt, U., A. Engel & M. Volk, Ist der globale Ozonabbau gestoppt?, *Forschung Frankfurt*, S. 11-19, 2001.
- Schoeberl, M.R., L.R. Lait, P.A. Newman & J.E. Rosenfield, The structure of the polar vortex, *J. Geophys. Res.*, 97, 7859-7882, 1992.
- Schoeberl, M.R., A.R. Douglass, Z. Zhu & S. Pawson, A comparison of the lower stratospheric age spectra derived from a general circulation model and two data assimilation systems, *J. Geophys. Res.*, 108, D3, 4113, doi:10.1029/2002JD002652, 2003
- Schoeberl, M.R., Extratropical stratosphere-troposphere mass exchange, *J. Geophys. Res.*, 109, D1, 3303, doi:10.1029/2004JD004525, 2004.
- Schwarzkopf, M.D. & V. Ramaswamy, Radiative effects of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, halocarbons and the foreign-broadened H<sub>2</sub>O continuum: A GCM experiment, *J. Geophys. Res.*, 104, 9467-9488, 1999.
- Segers, A., P. v. Velthoven, B. Bregman & M. Krol, On the computation of mass fluxes for Eulerian transport models from spectral meteorological fields, in *Proceedings of the International Conference on Computational Science, Lecture Notes in Computer Science (LNCS)*, Springer Verlag, 2002.

- Seinfeld J.H., S.N. Pandis, Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change, edition XXVII, Wiley, New York, Weinheim, 1998.
- Seo, K.-H., K. P. Bowman, A climatology of isentropic cross-tropopause exchange, *J. Geophys. Res.*, 106(D22), 28159-28172, 10.1029/2000JD000295, 2001.
- Seshadri, V., The Inverse Gaussian Distribution, Springer-Verlag, New York, 1999.
- Shapiro, M.A., Turbulent mixing within tropopause folds as a mechanism for the exchange of chemical constituents between the stratosphere and troposphere, *J. Atmos. Sci.*, 37, 994-1004, 1980.
- Sherwood, S.C., A.E. Dessler, On the control of stratospheric humidity, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 2513-2516, 2000
- Singh, H.B., Y. Chen, G.L. Gregory, G.W. Sachse, R. Talbot, D.R. Blake, Y. Kondo, J.D. Bradshaw, B. Heikes & D. Thornton, Trace chemical measurements from the northern midlatitude lowermost stratosphere in early spring: Distributions, correlations and fate, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 127-130, 1997.
- Sobel, A., R. Plumb & D. Waugh, Methods of calculating transport across the polar vortex edge, *J. Atmos. Sci.*, 54, 2241–2260, 1997.
- Solomon, S., R.R. Garcia, F.S. Rowland & D.J. Wuebbles, On the depletion of Antarctic ozone. *Nature*, 321, 755-759, 1986.
- Sprenger M., and H. Wernli, A northern hemispheric climatology of cross-tropopause exchange for the ERA15 time period (1979–1993), *J. Geophys. Res.*, 108 (D12), 8521, doi:10.1029/2002JD002636, 2003.
- Steinbrecht, W., H. Claude, U. Köhler & K.P. Hoinka, Correlations between tropopause height and total ozone: Implications for long-term changes, *J. Geophys. Res.*, 103, 19183-19192, 1998.
- Stohl, A., et al., Stratosphere-troposphere exchange: A review and what we have learned from STACCATO, *J. Geophys. Res.*, 108(D12), 8516, doi:10.1029/2002JD002490, 2003.
- Strahan, S.E., A.R. Douglass, J.E. Nielsen & K.A. Boering, The CO<sub>2</sub> seasonal cycle as a tracer of transport, *J. Geophys. Res.*, 103, 13729-13741, 1998.
- Strunk, M., A. Engel, U. Schmidt, T. Wetter, I. Levin & H. Glatzel-Mattheier, CO<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub> as stratospheric age tracers: Consistency and the effect of mesospheric SF<sub>6</sub>-loss, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 341-344, 2000.
- Strunk, M., An experimental study on the mean age of stratospheric air, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe Universität, Frankfurt, 1999.
- Tiedtke, M., A comprehensive mass flux scheme for cumulus parameterisation in large scale models, *Mon. Wea. Rev.*, 177, 1779–1800, 1989.
- Tilmes, S., R. Müller, J.-U. Grooß & J.M. Russell III, Ozone loss and chlorine activation in the Arctic winters 1991–2003 derived with the tracer-tracer correlations, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2181–2213, 2004.

- UNEP, Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer, United Environmental Programme, Nairobi, 1987.
- Volk, C.M., J.W. Elkins, D.W. Fahey, R.J. Salawitch, G.S. Dutton, J.M. Gilligan, M.H. Proffitt, M. Loewenstein, J.R. Podolske, K. Minschwaner, K.R. Margitan & J.J. Chan, Quantifying transport between the tropical and mid-latitude lower stratosphere, *Science*, 272, 1763-1768, 1996.
- Volk, C.M., J.W. Elkins, D.W. Fahey, G.S. Dutton, J.M. Gilligan, M. Loewenstein, J.R. Podolske, K.R. Chan & M.R. Gunson, Evaluation of source gas lifetimes from stratospheric observations, *J. Geophys. Res.*, 102, 25543-25564, 1997.
- Waugh, D.R. & T.M. Hall, Age of stratospheric air: Theory, observations, and models, *Rev. Geophys.*, 40(4), 1010, doi:10.1029/2000RG000101, 2002.
- Waugh, D.R., R.A. Plumb, J.W. Elkins, D.W. Fahey, B.K.A., G.S. Dutton, C.M. Volk, E. Keim, R.-S. Gao, B.C. Daube, S.C. Wofsy, M. Loewenstein, J.R. Podolske, K.R. Chan, M.H. Proffitt, K.K. Kelly, P.A. Newman & L.R. Lait, Mixing of polar vortex air into middle latitudes as revealed by tracer-tracer scatterplots, *J. Geophys. Res.*, 102, 13119-13134, 1997.
- Weiss, R.F., et al., Deep-water renewal and biological production in Lake Baikal, *Nature*, 349, 665-669, 1991.
- Wernli, H. & M. Bourqui, A Lagrangian "one-year climatology" of (deep) cross-tropopause exchange in the extratropical northern hemisphere, *J. Geophys. Res.*, 107(D2), 4021, 10.1029/2001JD000812, 2002.
- Wernli H. & D. Brunner, A meteorological characterization of the SPURT campaigns and the issue of representativity, *ACPD*, to be submitted, 2005.
- Wetter, T., Spurengase in der Tropopausenregion zur Charakterisierung von Stratosphären-Troposphären-Austauschprozessen, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt, 2001.
- Wirth, V, C. Appenzeller & M. Juckes, Signatures of induced vertical air motion accompanying quasi-horizontal roll-up of stratospheric intrusions, *Mon. Wea. Rev.*, 125, 2504-2519, 1997.
- Wirth, V, Thermal versus dynamical tropopause in upper tropospheric balanced flow anomalies, *Quart. J. R. Met. Soc.*, 126, 299-317, 2000.
- WMO, WMO-Bulletin, Vol. 6, 136, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 1957.
- WMO (World Meteorological Organization), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Global Ozone Research and Monitoring Project—Report No. 47, 498 pp., Geneva, 2003.



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Atmosphäre und Umwelt der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main unter der Leitung von Prof. Dr. Ulrich Schmidt durchgeführt. Ermöglicht wurde diese Arbeit durch das Projekt SPURT (Spurenstofftransport in der Tropopausenregion) als Teil deutschen Rahmenprogramms zur Atmosphärenforschung (AFO 2000).

Meinem Doktorvater, Prof. Dr. Ulrich Schmidt, danke ich für die Anregungen, Unterstützung und Betreuung, insbesondere in der Endphase bei der Strukturierung dieser Arbeit. Ebenso bedanke ich mich bei Prof. Dr. Heini Wernli für die freundliche Übernahme des zweiten Gutachtens.

Mein besonderer Dank gilt dem Betreuer dieser Arbeit, Dr. Andreas Engel, für die wissenschaftliche aber auch persönliche Unterstützung während der gesamten Zeit. Die hervorragende Zusammenarbeit und die vielen Diskussionen haben sehr viel Spaß gemacht und waren die Grundlage für die Ergebnisse in dieser Arbeit.

Herzlich danke ich auch Dr. Thomas Wetter für die große Unterstützung und sehr gute Zusammenarbeit in der schwierigen Anfangsphase der SPURT Kampagnen bei der technischen Weiterentwicklung des von Ihm aufgebauten GhOST II.

Vielen Dank auch an Robert Röder, Laurin Herrmann und Frank Engel von der feinmechanische Werkstatt und Dr. Rainer Rossberg und Vera Fischer von der Elektronikwerkstatt, ohne deren Know-how und unbürokratische Hilfe die Weiterentwicklung und der Betrieb des GhOST II nicht möglich gewesen wären.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „Physik der Atmosphäre“ möchte ich für die gute und konstruktive Arbeitsatmosphäre während meiner Zeit am Institut danken. Die herzliche Aufnahme am Institut durch die Mitarbeiter und deren stete Hilfsbereitschaft, Unterstützung und Interesse hat vieles erleichtert und zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bedanken möchte ich mich bei Rolf Maser, Harald Franke und Dieter Schell von der Firma enviscope GmbH, allen Mitarbeitern der Firma GFD (Gesellschaft für Zielflugdarstellung) und allen beteiligten Kollegen der anderen Institute für die fantastische Zusammenarbeit während SPURT.

Dominik Brunner und Heini Wernli (jetzt an der Universität Mainz) von der ETH Zürich danke ich für die Erstellung der SPURT Datenbasis mit der aufbereiteten Meteorologie und den Trajektorienrechnungen, ohne die viele Ergebnisse dieser Arbeit nicht zustande gekommen wären.

Einen besonderen Dank auch an Peter Hoor, Christian Gurk und Horst Fischer vom Institut für Luftchemie am MPI Mainz, dass sie mir die Ergebnisse ihrer CO<sub>2</sub>-Messungen bei SPURT zur Verfügung gestellt haben.

Zum Abschluss danke ich meiner Familie, meinen Freunden und ganz besonders meiner Frau Claudia für den großen Rückhalt und die viele Geduld während meiner Promotion.