

**Untersuchung von Mischungs- und
Transportprozessen in der oberen Troposphäre /
unteren Stratosphäre basierend auf in-situ
Spurengasmessungen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Stefan Müller

geb. am 13. August 1985 in Alsfeld

Mainz, den 13. Januar 2015

D77 - Mainzer Dissertationen

Datum der mündlichen Prüfung: 26. März 2015

Zusammenfassung

Die obere Troposphäre / untere Stratosphäre (UTLS: Upper Troposphere / Lower Stratosphere) ist die Übergangsregion zwischen den dynamisch, chemisch und mikrophysikalisch sehr verschiedenen untersten Atmosphärenschichten, der Troposphäre und der Stratosphäre. Strahlungsaktive Spurengase, wie zum Beispiel Wasserdampf (H_2O), Ozon (O_3) oder Kohlenstoffdioxid (CO_2), und Wolken in der UTLS beeinflussen das Strahlungsbudget der Atmosphäre und das globale Klima. Mögliche Veränderungen in den Verteilungen und Konzentrationen dieser Spurengase modifizieren den Strahlungsantrieb der Atmosphäre und können zum beobachteten Klimawandel beitragen. Ziel dieser Arbeit ist es, Austausch- und Mischungsprozesse innerhalb der UTLS besser zu verstehen und damit Veränderungen der Spurengaszusammensetzung dieser Region genauer prognostizieren zu können.

Grundlage hierfür bilden flugzeuggetragene in-situ Spurengasmessungen in der UTLS, welche während der Flugzeugmesskampagnen TACTS / ESMVal 2012 und AIRTOSS - ICE 2013 durchgeführt wurden. Hierbei wurde bei den Messungen von AIRTOSS - ICE 2013 das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute UMAQS (University of Mainz Airborne QCL-based Spectrometer) - Instrument zur Messung der troposphärischen Spurengase Distickstoffmonoxid (N_2O) und Kohlenstoffmonoxid (CO) eingesetzt. Dieses erreicht bei einer zeitlichen Auflösung von 1 s eine Messunsicherheit von 0,39 ppbv und 1,39 ppbv der N_2O - bzw. CO -Mischungsverhältnisse.

Die hohe Zeitauflösung und Messgenauigkeit der N_2O - und CO -Daten erlaubt die Untersuchung von kleinskaligen Austauschprozessen zwischen Troposphäre und Stratosphäre im Bereich der Tropopause auf räumlichen Skalen kleiner 200 m. Anhand der N_2O -Daten von AIRTOSS - ICE 2013 können in-situ detektierte Zirkuspartikel in eisübersättigter Luft oberhalb der N_2O -basierten chemischen Tropopause nachgewiesen werden. Mit Hilfe der N_2O - CO -Korrelation sowie der Analyse von ECMWF-Modelldaten und der Berechnung von Rückwärtstrajektorien kann deren Existenz auf das irreversible Vermischen von troposphärischen und stratosphärischen Luftmassen zurückgeführt werden.

Mit den in-situ Messungen von N_2O , CO und CH_4 (Methan) von TACTS und ESMVal 2012 werden die großräumigen Spurengasverteilungen bis zu einer potentiellen Temperatur von $\Theta = 410 \text{ K}$ in der extratropischen Stratosphäre untersucht. Hierbei kann eine Verjüngung der Luftmassen in der extratropischen Stratosphäre mit $\Delta\Theta > 30 \text{ K}$ (relativ zur dynamischen Tropopause) über den Zeitraum der Messkampagne (28.08.2012 - 27.09.2012) nachgewiesen werden. Die Korrelation von N_2O mit O_3 zeigt, dass diese Verjüngung aufgrund des verstärkten Eintrages von Luftmassen aus der tropischen unteren Stratosphäre verursacht wird. Diese werden über den flachen Zweig der Brewer-Dobson-Zirkulation auf Zeitskalen von wenigen Wochen in die extratropische Stratosphäre transportiert. Anhand der Analyse der CO - O_3 -Korrelation eines Messfluges vom 30.08.2012 wird das irreversible Einmischen von Luftmassen aus der tropischen Stratosphäre in die Extratropen auf Isentropen mit $\Theta > 380 \text{ K}$ identifiziert. Rückwärtstrajektorien zeigen, dass der Ursprung der eingemischten tropischen Luftmassen im Bereich der sommerlichen Antizyklone des asiatischen Monsuns liegt.

Abstract

The upper troposphere / lower stratosphere (UTLS) is the transition region between the two lowest layers of the atmosphere, the troposphere and the stratosphere. These layers strongly differ in their dynamical, chemical and microphysical properties. Trace gases, like water vapour (H_2O), ozone (O_3) or carbon dioxide (CO_2), and clouds in the UTLS influence the radiative budget of the atmosphere and thus the global climate. Possible changes in distributions and concentrations of these constituents modify the radiative forcing of the atmosphere and can therefore contribute to the observed climate change. The aim of this work is to provide a better understanding of the exchange- and mixing-processes within the UTLS, allowing a more precise prediction of changes in the trace gas composition of the UTLS.

Airborne in-situ trace gas measurements in the UTLS, recorded during the TACTS/ ESMVal 2012 and AIRTOSS - ICE 2013 campaigns, provide the basis for the analysis of this work. During AIRTOSS - ICE 2013, the UMAQS (University of Mainz Airborne QCL-based Spectrometer) - instrument, which has been developed within the scope of this work, was employed for the first time to measure the tropospheric trace gases nitrous oxide (N_2O) and carbon monoxide (CO). With a temporal resolution of 1 s, UMAQS has a measurement accuracy of 0.39 ppbv and 1.39 ppbv for N_2O - and CO - mixing ratios, respectively.

The high temporal resolution and high measurement accuracy of the N_2O - and CO - mixing ratios allow the analysis of small-scale exchange-processes between the troposphere and the stratosphere in the region of the tropopause on spatial scales smaller than 200 m. During AIRTOSS - ICE in-situ detected cirrus particles were found in ice-supersaturated air above the N_2O -based chemical tropopause. Using the N_2O - CO - correlation, the analysis of ECMWF model data, and the calculation of backward trajectories, the existence of these cirrus particles can be related to irreversible mixing of tropospheric and stratospheric air masses.

In-situ measurements of N_2O , CO , and methane (CH_4) during TACTS and ESMVal 2012 are used to study the large-scale trace gas distributions up to potential temperatures of $\Theta = 410 \text{ K}$ in the extratropical stratosphere. Here, a significant strengthening of the tropospheric influence in the extratropical stratosphere with $\Delta\Theta > 30 \text{ K}$ (relative to the dynamical tropopause) can be detected over the measurement period (28/08/2012 - 27/09/2012). The correlation of N_2O with O_3 shows that this results from a stronger entry of air masses from the tropical lower stratosphere. These air masses are transported within the lower branch of the Brewer-Dobson circulation on time scales of a few weeks. During a measurement flight on 30 August 2012 irreversible mixing of air masses from the tropical stratosphere into the extratropics on isentropes with $\Theta > 380 \text{ K}$ is identified using the O_3 - CO - correlation. Backward trajectories show that these tropical air masses originate from the anticyclone of the Asian summer monsoon.

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen	1
1.1 Vertikaler Aufbau der Atmosphäre	1
1.2 Tropopausendefinitionen	2
1.3 Äquivalente Breite	4
1.4 Stratosphärisches Alter	4
1.5 Die UTLS-Region	5
1.5.1 Warum interessieren wir uns für die UTLS?	5
1.5.2 Definitionen	6
1.5.3 Stratosphärische Zirkulation	8
1.5.4 STE-Prozesse in der Ex-UTLS	9
1.5.5 Die Rolle des asiatischen Monsuns	10
1.5.6 Zirren in der Tropopausenregion	11
1.6 Atmosphärische Spurengase	11
1.6.1 Distickstoffoxid (N ₂ O)	12
1.6.2 Kohlenstoffmonoxid (CO)	12
1.6.3 Methan (CH ₄)	13
1.6.4 Spurengaskorrelationen und Mischungslinien	14
1.7 Ziele und Gliederung dieser Arbeit	18
2 UMAQS - University of Mainz Airborne QCL-based Spectrometer	21
2.1 Messprinzip und Aufbau des Spektrometers	22
2.1.1 Lambert-Beer'sche Gesetz	22
2.1.2 Die spektrale Linienstärke $S(\nu)$	22
2.1.3 Aufbau des Spektrometers	25
2.2 Komponenten von UMAQS	29
2.2.1 Spektrometer	29
2.2.2 Thermorack	29
2.2.3 Scrollpumpe	32
2.2.4 Spannungsverteilung	32
2.2.5 Kalibrationsgasflasche	32
2.3 Zeitauflösung, Datenkorrektur und Messfehler	33
2.3.1 Gasfluss	33
2.3.2 Austauschzeiten und Zeitauflösung	34
2.3.3 Kalibration	36
2.4 Datenkorrektur und Messfehler	37
2.4.1 CO-Verdünnungsreihen	37

2.4.2	Wasserdampfkorrektur	40
2.4.3	Allan-Varianz	41
2.4.4	Präzision und Genauigkeit	42
2.4.5	Messunsicherheit während AIRTOSS-ICE 2013	43
2.5	Das TRIHOP - Rack	45
2.5.1	Das TRISTAR - Instrument	46
2.5.2	Messunsicherheit während TACTS und ESMVal 2012	47
3	Spurengasmessungen während AIRTOSS-ICE 2013	49
3.1	Ziele und Messstrategie von AIRTOSS-ICE 2013	49
3.2	Messungen von N ₂ O und CO während AIRTOSS-ICE 2013	52
3.3	N ₂ O-basierte chemische Tropopause	54
3.4	Identifizierung von Zirruspartikeln in stratosphärisch beeinflusster Luft	55
3.5	Lage der thermischen und dynamischen Tropopause	58
3.6	Entstehung, Transport und irreversibles Vermischen der Eispartikel	60
3.7	Diskussion der Ergebnisse	64
3.8	Zusammenfassung der Spurengasmessungen während AIRTOSS-ICE 2013	66
3.9	Ausblick - Messungen mit UMAQS	67
3.9.1	Schwerewelleninduzierte Mischung innerhalb der Stratosphäre	67
3.9.2	Abwärtstransport stratosphärischer Luft innerhalb von Tropopausenfalten	68
4	Spurengasmessungen in der UTLS während TACTS und ESMVal 2012	73
4.1	Kampagnenüberblick TACTS und ESMVal 2012	75
4.2	Spurengaszusammensetzung der Nord- und Südhemisphäre	77
4.3	Zusammensetzung der nordhemisphärischen Ex-UTLS	83
4.3.1	Saisonale Veränderung	83
4.3.2	Die N ₂ O-O ₃ -Korrelation	88
4.3.3	Anteil tropischer Luftmassen in der extratropischen Stratosphäre mit $\Delta\Theta > 30$ K	90
4.4	Ergebnisse der Klimatologien	96
4.5	Fallstudie - TACTS-Flug 2 vom 30.08.2012	98
4.5.1	Flugweg und meteorologische Situation	98
4.5.2	Identifizierung von Mischungsereignissen	98
4.5.3	Mischungslinien und Spurengaskorrelationen	102
4.5.4	Kritische Betrachtung der Mischungslinien	106
4.5.5	Kurzzusammenfassung der Fallstudie	107
4.5.6	Rückwärtstrajektorien	108
4.6	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	112
5	Kurzzusammenfassung und Zukunftsperspektive	115
A	Akronyme und Abkürzungen	119

B Ergänzungen	125
B.1 Entstehung von Mischungslinien	125
B.2 CO-Korrekturfunktion (von UMAQS)	126
B.3 AIRTOSS - ICE 2013	127
B.4 TACTS und ESMVal 2012	128
Abbildungsverzeichnis	133
Tabellenverzeichnis	134
Literaturverzeichnis	145

Kapitel 1

Grundlagen

In dieser Arbeit werden mit Hilfe flugzeuggetragener Spurengasmessungen Transport- und Austauschprozesse innerhalb der oberen Troposphäre / unteren Stratosphäre (UTLS)¹ untersucht. Grundlage bilden hierbei in-situ Messungen atmosphärischer Spurengase, welche während der TACTS (Transport and Composition in the Upper Troposphere / Lowermost Stratosphere) und ESMVal (Earth System Model Validation) Kampagne 2012 sowie der AIRTOSS-ICE (AIRcraft TOWed Sensor Shuttle - Inhomogeneous Cirrus Experiment) Studie 2013 durchgeführt wurden. Dabei kam während der AIRTOSS-ICE-Messungen das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute „University of Mainz airborne QCL-based spectrometer (UMAQS)“-Instrument zur schnellen und präzisen Messungen von Kohlenstoffmonoxid (CO) und Distickstoffoxid (Lachgas, N₂O) zum Einsatz. Das folgende Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die Atmosphäre der Erde sowie eine vertiefte Einführung in die wichtigsten Begriffe und Prozesse im Zusammenhang mit der UTLS.

1.1 Vertikaler Aufbau der Atmosphäre

Die Erde ist von einer dünnen, gasförmigen Hülle umgeben, welche als Atmosphäre bezeichnet wird. Bis zu einer Höhe von ca. 90 km ist diese durch eine annähernd gleichförmige Zusammensetzung bestehend aus 78,04 % Stickstoff und 20,95 % Sauerstoff gekennzeichnet. Neben diesen Hauptbestandteilen befinden sich in der Atmosphäre weitere Spurengase, deren Verteilungen starken zeitlichen und räumlichen Schwankungen unterliegen. Trotz ihrer geringen Konzentrationen haben Spurengase vor allem aufgrund ihrer Strahlungswirksamkeit einen großen Einfluss auf den Energiehaushalt der Erde. Die wichtigsten Spurengase sind hierbei Wasserdampf (H₂O), Kohlenstoffdioxid (CO₂), Methan (CH₄), Ozon (O₃) sowie Distickstoffoxid (N₂O).

Aus dem vertikalen Temperaturverlauf lässt sich die Atmosphäre in unterschiedliche Regionen unterteilen. Die unterste Schicht hat eine Höhe zwischen 8 und 16 km (je nach Jahreszeit und Region) und wird als Troposphäre bezeichnet. Diese ist durch eine Temperaturabnahme mit der Höhe zwischen 0,5 und 1 Grad pro einhundert Meter gekennzeichnet. Innerhalb der Troposphäre findet das eigentliche Wettergeschehen wie Wolkenbildung und Niederschlag in Verbindung mit Hoch- und Tiefdruckgebieten statt. Daraus ergibt sich eine gute Durchmischung troposphärischer Luftmassen.

¹von engl.: upper troposphere / lower stratosphere

In einer Höhe zwischen 6 und 10 km befindet sich aufgrund der sinkenden Anzahl von Wasserdampfmolekülen ein Auskühlungsmaximum im Infrarotbereich. Mit zunehmender Höhe wird dieses durch die zunehmende Absorption von kurzwelliger und ultravioletter Strahlung durch Ozon und Sauerstoff kompensiert. Daraus resultiert ein Minimum im Vertikalprofil der Temperatur in einer Höhe zwischen 8 und 18 km, durch welches die Tropopause als Grenzfläche zwischen Troposphäre und darüber liegender Stratosphäre definiert werden kann (Kap. 1.2). In den Tropen liegt die Tropopause in Höhen zwischen 16 und 18 km und in den mittleren Breiten zwischen 10 und 14 km. Über den Polen erreicht die Tropopause hingegen nur eine Höhe von ca. 8 km. Die verschiedenen Tropopausenhöhen werden durch die unterschiedliche Vertikalverteilung von Wasserdampf verursacht. Aufgrund der höheren Oberflächentemperatur wird in den Tropen mehr Wasserdampf freigesetzt und durch die dort stärkere Konvektion im Vergleich zu den mittleren und hohen Breiten in größere Höhen transportiert. Dadurch verschiebt sich das Auskühlungsmaximum im Infrarotbereich der Tropen und damit das Temperaturminimum in größere Höhen.

Durch die Temperaturzunahme mit der Höhe ergibt sich in der Stratosphäre eine extrem stabile Schichtung. Diese unterdrückt den schnellen Vertikalaustausch von Luftmassen innerhalb der Stratosphäre. Die Stratosphäre reicht bis in eine Höhe von ca. 50 km. In dieser Höhe kann die Absorption von kurzwelliger Strahlung die langwellige Abstrahlung nicht mehr kompensieren und es bildet sich ein Temperaturmaximum. Dieses definiert die Tropopause als Grenzfläche zwischen Stratosphäre und Mesosphäre.

1.2 Tropopausendefinitionen

Aufgrund der Temperaturinversion an der Tropopause stellt diese eine Barriere für vertikale Luftbewegungen und damit den Austausch zwischen beiden atmosphärischen Regionen dar. Die Lage der Tropopause ist eine wichtige Größe bei der Untersuchung von Prozessen, die diese Transportbarriere überwinden und damit den Austausch von Luftmassen zwischen Troposphäre und Stratosphäre verursachen. Definieren lässt sich die Tropopause über die unterschiedlichen thermischen, chemischen und dynamischen Eigenschaften von Troposphäre und Stratosphäre:

- **Thermische Tropopause**

Die Definition der thermischen Tropopause der World Meteorological Organization (WMO, 1957) lautet:

- (a) *The first tropopause is defined as the lowest level at which the lapse rate decreases to $2^{\circ}\text{C}/\text{km}$ or less, provided also the average lapse rate between this level and all higher levels within 2 km does not exceed $2^{\circ}\text{C}/\text{km}$.*
- (b) *If above the first tropopause the average lapse rate between any level and all higher levels within 1 km exceeds $3^{\circ}\text{C}/\text{km}$, then a second tropopause is defined by the same criterion as under (a). This tropopause may be either within or above the 1 km layer.*

Die thermische Tropopause ist demnach der Punkt, an dem die Temperaturabnahme mit der Höhe kleiner als $2^{\circ}\text{C}/\text{km}$ wird und diesen Wert in jeder Schicht bis zu einer Höhe von 2 km darüber im Mittel nicht überschreitet.

- **Dynamische Tropopause**

Die Potentielle Vorticity (PV) erlaubt die Definition der dynamischen Tropopause. Die PV ist nach Ertel (1942) definiert als:

$$PV = \frac{1}{\rho} \vec{\eta} \cdot \vec{\nabla} \Theta, \quad (1.1)$$

wobei ρ die Dichte, Θ die potentielle Temperatur und $\vec{\eta} = \vec{\xi} + 2\vec{\Omega}$ die absolute Vorticity ist (mit $\vec{\Omega}$ dem Vektor der Erdrotation und $\vec{\xi} = \vec{\nabla} \times \vec{u}$ dem Vektor der relativen Vorticity).

Die Änderung der PV lässt sich durch einen Reibungs- und einen diabatischen Term beschreiben:

$$\frac{D}{Dt} PV = \frac{1}{\rho} (\vec{\nabla} \times \vec{F}) \cdot \vec{\nabla} \Theta + \frac{1}{\rho} \vec{\eta} \cdot \vec{\nabla} \dot{\Theta} \quad (1.2)$$

\vec{F} bezeichnet die Summe aller nicht konservativen Kräfte und $\dot{\Theta} = \frac{D\Theta}{Dt}$ die diabatische Heizrate. Die potentielle Vorticity ist demnach für den Fall einer adiabatischen und reibungsfreien Strömung materiell erhalten (Hoskins et al., 1985). Angegeben wird die PV in pvu^2 . Innerhalb der Stratosphäre sind PV-Werte aufgrund der stabilen Schichtung groß und in der Troposphäre im Mittel eher klein.

Kunz et al. (2011) zeigen, dass der Wert der PV an der extratropischen Tropopause in Abhängigkeit der Saison und geographischen Lage zwischen 1,5 und 5 pvu variiert. Zur Vereinfachung wird die Tropopause jedoch zumeist über Isoflächen der PV definiert. Hierbei wird zumeist die 2 pvu - Isofläche als Grenze zwischen troposphärischen und stratosphärischen Luftmassen verwendet. In den Tropen stellt die PV aufgrund ihrer undefiniertheit am Äquator keine geeignete Größe zur Bestimmung der Tropopause dar. Die tropische Tropopause ist daher zumeist über die 380 K-Isentrope definiert (Holton et al., 1995).

- **Chemische Tropopause**

Aufgrund der unterschiedlichen chemischen, dynamischen und mikrophysikalischen Eigenschaften unterscheiden sich die Konzentrationen von Spurengasen (Kap. 1.6) zumeist in der Troposphäre und Stratosphäre. Einige dieser Spurengase lassen sich daher zur Ableitung einer chemischen Tropopause heranziehen.

Der stratosphärische Spurenstoff Ozon (O_3) erlaubt die Definition der sog. „Ozonopause“ über den vertikalen Gradienten von Ozon (Bethan et al., 1996) oder den Absolutwert zwischen 60 und 200 ppbv^3 mit saisonaler und geographischer Variabilität (Logan, 1999).

Die Korrelation verschiedener Spurengase, wie zum Beispiel CO als troposphärischer und O_3 als stratosphärischer Spurenstoff, macht ebenfalls die Definition der chemischen Tropopause möglich (Zahn et al., 2000).

Neben der Definition der chemischen Tropopause über Spurengaskonzentrationen zeigt die Studie von Prather et al. (2011), dass sich die chemische Tropopause in Modellrechnungen über die Verteilung eines künstlichen Spurenstoff reproduzieren

²von engl.: potential vorticity unit, mit $1 \text{ pvu} = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K kg}^{-1}$

³parts per billion by volume (ppbv): In dieser Arbeit wird ausschließlich das Volumenmischungsverhältnis in trockener Luft angegeben.

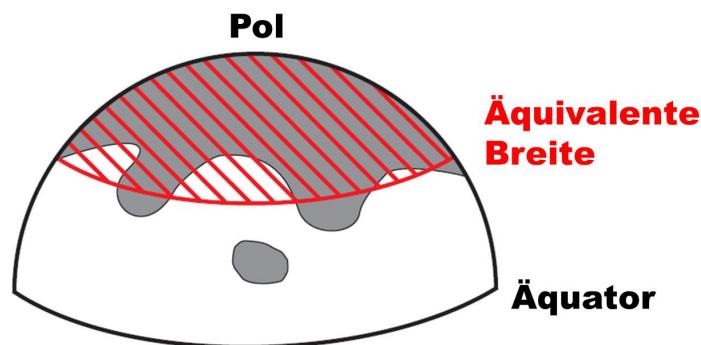


Abbildung 1.1: Skizze zur Veranschaulichung des Konzepts der äquivalenten Breite. Eine von einer isentropen PV-Kontur umschlossene Fläche (grau) wird in einen um den Pol zentrierten Kreis mit gleicher Fläche transformiert (rot schraffiert). Die geographische Breite dieses Kreises ist als die äquivalente Breite ϕ_e definiert. Dadurch wird ein sog. „cut-off“ mit hohen PV-Werten in den mittleren Breiten zu höheren Breiten gerückt. Die Abbildung ist der Veröffentlichung von Hegglin et al. (2006) entnommen.

lässt. Der sog. „e90-Tracer“ wird in einem chemischen Transportmodell (CTM) am Boden emittiert und hat eine Zerfallszeit von 90 Tagen. Über dessen globale Verteilung lässt sich die chemische Tropopause bestimmen.

1.3 Äquivalente Breite

Zur Darstellung von Spurengasmessungen der Stratosphäre wird in Kap. 1.6.1 anstatt der geographischen Breite ϕ zumeist die äquivalente Breite ϕ_e verwendet. Diese beruht auf der Verteilung von PV-Konturen auf Isentropen (McIntyre & Palmer, 1983). Für adiabatische Strömungen stellt die PV auf Isentropen eine Erhaltungsgröße dar und kann als konservativer, dynamischer Tracer einer Luftmasse betrachtet werden. Die äquivalente Breite zeichnet sich durch eine flächentreue, kugelsymmetrische Verteilung der isentropen PV-Konturen um den jeweiligen Pol einer Hemisphäre aus. Dadurch lässt sich jedem Punkt im geographischen Koordinatensystem eine äquivalente Breite zuordnen. Diese bietet den Vorteil, dass durch Rossby-Wellen ausgelöster, reversibler Nord-Süd-Transport von Luftmassen im häufig verwendeten $\Theta - \phi_e$ -Koordinatensystem berücksichtigt wird. Daraus ergibt sich im Vergleich zur Darstellung eines zonalen Mittels eine verbesserte Vergleichbarkeit stratosphärischer Luftmassen in der UTLS-Region (Hoor et al., 2005; Hegglin et al., 2006; Pan et al., 2006; Bönisch et al., 2009).

1.4 Stratosphärisches Alter

Die Zeitspanne, die seit dem Eintritt eines Luftpaketes über die tropische Tropopause in die Stratosphäre vergangen ist, wird als das „mittlere stratosphärische Alter“ dieser Luftmasse bezeichnet (Kida, 1983; Hall & Plumb, 1994). Diese Größe wird häufig zur Analyse von stratosphärischen Transportzeitskalen verwendet (Waugh & Hall, 2002, und darin

genannte Referenzen). Da es in der Stratosphäre zur Vermischung von Luftmassen mit unterschiedlichem Alter kommt, hat eine Luftmasse ein sog. „Altersspektrum“. Dieses setzt sich aus den jeweiligen Anteilen der vermischten Luftmassen mit unterschiedlichem Alter zusammen. Das Altersspektrum lässt sich nicht aus der Messungen von Spurengasen bestimmen.

Wegen des positiven Trends der troposphärischen Mischungsverhältnisse und dem Fehlen von signifikanten Quellen und Senken in der Stratosphäre, erlaubt die Messung von CO_2 und SF_6 jedoch die Bestimmung des mittleren stratosphärischen Alters in der unteren und mittleren Stratosphäre (Bönisch et al., 2009). Hierbei repräsentiert das Mischungsverhältnis von SF_6 und CO_2 eines Luftpaketes die mittlere, stratosphärische Aufenthaltszeit aller in diesem Luftpaket enthaltenen Luftmassen.

Wenn in dieser Arbeit das Alter einer Luftmasse umschrieben wird, so ist ausschließlich das mittlere Alter gemeint. Dieses wird vor allem in Kap. 4 zur Beschreibung der stratosphärischen Messungen von TACTS und ESMVal 2012 verwendet. Im Bereich der UTLS stellen die Mischungsverhältnisse des langlebigen Spurenstoffs N_2O eine geeignete Größe zur qualitativen Abschätzung des mittleren stratosphärischen Alters dar (Kap. 1.6.1). Durch die Existenz einer chemischen Senke von N_2O in der Stratosphäre ist jedoch eine quantitative Bestimmung des mittleren stratosphärischen Alters aus der Messung des N_2O -Mischungsverhältnisses nicht möglich.

1.5 Die UTLS-Region

1.5.1 Warum interessieren wir uns für die UTLS?

Die UTLS als Übergangsregion zwischen der gut durchmischten Troposphäre und der stabil geschichteten Stratosphäre beeinflusst auf verschiedenen zeitlichen und räumlichen Skalen unser Klimasystem. Stratosphären-Troposphären-Austausch (STE⁴) findet in dieser Region statt. Daher beeinflussen chemische und mikrophysikalische Prozesse in der UTLS sowohl die Troposphäre als auch die Stratosphäre. Die Effektivität und Häufigkeit von STE spielt eine wichtige Rolle im Verständnis troposphärischer Ozonchemie, welche wiederum die Luftqualität in der Troposphäre beeinträchtigt (Roelofs & Lelieveld, 1997). Weiterhin befinden sich in der UTLS aufgrund des lokalen Temperaturminimums die höchsten Wolken. Insbesondere die Untersuchung des Einflusses von Zirren auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre ist Gegenstand aktueller Literatur (Fusina et al., 2007). Spurengase in der UTLS wie O_3 , CO_2 , N_2O oder Wasserdampf modifizieren durch ihre Strahlungswirksamkeit das Strahlungsbudget der Atmosphäre und haben dadurch einen großen Einfluss auf die Temperatur an der Erdoberfläche und auf das troposphärische Klima (Forster & Tourpali, 2001; Solomon et al., 2010; Riese et al., 2012).

Weiterhin beinhaltet die UTLS die Kopplung zwischen troposphärischer und stratosphärischer Dynamik. Die stratosphärische Dynamik wird vor allem durch die vertikale Ausbreitung und Brechung von in der Troposphäre entstandenen Schwerewellen angetrieben (Chen & Robinson, 1992). Zusätzlich sind die chemischen, dynamischen und die Strahlung betreffenden Aspekte in der UTLS rückgekoppelt. Dadurch wirken sich lokale Veränderungen auf die globale UTLS und damit wiederum auf das troposphärische Klima aus (Gettelman et al., 2011). Santer et al. (2003) zeigen, dass die Tropopausenhöhe zwi-

⁴von engl.: stratosphere-troposphere-exchange

schen 1979 und 1999 statistisch um mehrere Hundert Meter angestiegen ist und dies vor allem auf anthropogen verursachte Veränderungen der Temperatur aufgrund ansteigender Treibhausgase zurückgeführt werden kann. Weiterhin prognostizieren Hegglin & Shepherd (2009) eine signifikante Veränderung der Ozonverteilung innerhalb der UTLS aufgrund einer beschleunigten Brewer-Dobson-Zirkulation (Butchart et al., 2006), wodurch wiederum der Strahlungshaushalt beeinflusst wird.

Dies macht deutlich, dass sich die UTLS bereits verändert hat und weiter verändern wird. Zum besseren Verständnis, wie stark diese Veränderungen sein werden und wie weit dadurch das troposphärische Klima beeinflusst wird, ist die Untersuchung der auf verschiedenen räumlichen und zeitlichen Skalen ablaufenden Prozesse in der UTLS, von der Mikrophysik bis zu planetaren Wellen, essentiell wichtig (Riese et al., 2012). Insbesondere kleinskalige Prozesse, welche durch die begrenzte räumliche und zeitliche Auflösung von Modellrechnungen nicht erfasst werden können, sind in diesem Zusammenhang unvollständig verstanden.

1.5.2 Definitionen

Die atmosphärische Region der UTLS als Übergangsschicht zwischen Troposphäre und Stratosphäre wird von beiden signifikant unterschiedlichen Regionen beeinflusst. Bevor auf die wichtigsten Prozesse innerhalb der UTLS eingegangen wird, soll zunächst ein Überblick über verschiedene Begriffe und Definitionen in Verbindung mit der UTLS-Region gegeben werden, welche in Abb. 1.2 schematisch dargestellt ist. Gettelman et al. (2011) definieren die UTLS-Region als eine Schicht mit einer vertikalen Ausdehnung von ca. ± 5 km um die Tropopause. Dieser Bereich ist von der extratropischen UTLS (Ex-UTLS) zu unterscheiden, welche den Bereich der Atmosphäre in einer Höhe zwischen ca. 8 - 20 km polwärts des Subtropenstrahlstroms umfasst. Dies ist die atmosphärische Region, die im Rahmen dieser Dissertation untersucht wird.

Hoskins (1991) führt den Begriff der „Overworld“, „Middleworld“ und „Underworld“ ein. Die „Overworld“ bezeichnet den atmosphärischen Bereich, dessen isentropen Flächen vollständig in der Stratosphäre liegen. Die „Underworld“ umfasst analog die Region, deren Isentropen sich ausschließlich in der Troposphäre befinden. Dazwischen liegt die „Middleworld“, deren Isentropen die Tropopause schneiden. Der Oberrand der „Middleworld“ befindet sich bei ca. 380 K und bildet die Grenze zwischen der untersten (LMS⁵) und unteren Stratosphäre (LS⁶).

Die LMS ist als der stratosphärische Teil der „Middleworld“ definiert und existiert nur in den Extratropen (Holton et al., 1995). Oberhalb der LMS befindet sich die LS, welche bis zum Oberrand der UTLS-Region in einer Höhe von ca. 21 km bzw. 500 K reicht.

Die Übergangsschicht von der Troposphäre zur Stratosphäre in den Tropen wird als „Tropische Tropopausenschicht“ (TTL)⁷ bezeichnet (Highwood & Hoskins, 1998), welche in Fueglistaler et al. (2009) detailliert beschrieben wird. Als untere Grenze der TTL wird von Fueglistaler et al. (2009) 150 hPa, 355 K, bzw. 14 km in Druck, potentieller Temperatur und Höhe angegeben. Der Oberand liegt bei 70 hPa, 425 K bzw. 18,5 km. In dieser Höhe liegt der Unterrand der „tropical pipe“, welche eine Transportbarriere für meridionalen Austausch zwischen Tropen und Extratropen darstellt (Plumb, 1996). Polwärts wird die

⁵von engl.: lowermost stratosphere

⁶von engl.: lower stratosphere

⁷von engl.: tropical tropopause layer

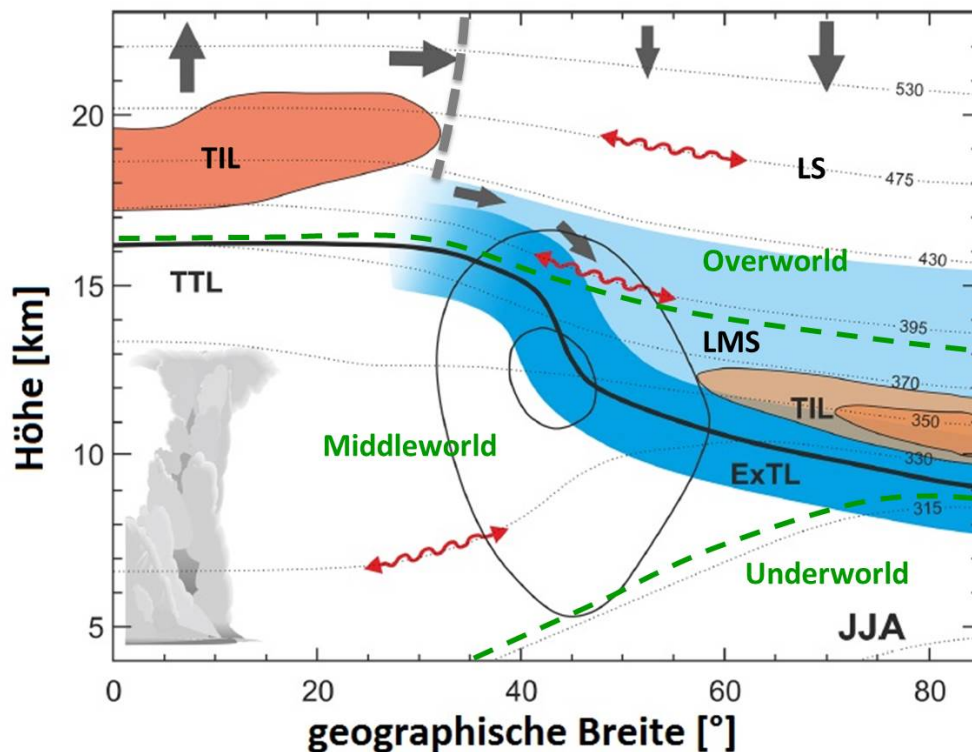


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der UTLS-Region für den nordhemisphärischen Sommer (JJA) aus Riese et al. (2014) ergänzt um die Position des Randes der „Tropical Pipe“ (grau gestrichelt) und die Lage von „Overworld“, „Middleworld“ und „Underworld“ nach Hoskins (1991) in grün. Die dicke, schwarze Linie repräsentiert die thermische Tropopause für die Jahre 2002 - 2006, gepunktete Linien sind Isolinien der potentiellen Temperatur Θ (sog. Isentropen). Durchgezogene, dünne, schwarze Linien zeigen die Lage des Subtropenstrahlstroms (STJ). Dunkelblau hervorgehoben ist die extratropische Tropopausenschicht (ExTL), hellblau die Lage der untersten Stratosphäre (LMS) oberhalb der ExTL. Regionen erhöhter statischer Stabilität (Tropopauseninversionsschicht) sind in rot eingezeichnet. Schwarze Pfeile symbolisieren Transportwege der stratosphärischen Residualzirkulation (siehe Kap. 1.5.3). Rote Pfeile markieren bevorzugte Regionen für bidirektionalen, irreversiblen Austausch.

TTL durch den Subtropenstrahlstrom begrenzt.

Durch den Beginn der Brewer-Dobson-Zirkulation (BDC) in der tropischen Stratosphäre, welche für einen meridionalen Transport von Luftmassen aus den Tropen in die extratropische und polare Stratosphäre sorgt, wird die TTL auch „gate to the stratosphere - Tor zur Stratosphäre“ genannt (Kap. 1.5.3).

Das chemische Pendant zur TTL in den Extratropen ist die extratropischen Tropopausenschicht (ExTL), welche die Übergangsregion zwischen freier Troposphäre und Stratosphäre polwärts des Strahlstroms bezeichnet. Diese hat eine vertikale Ausdehnung von ca. 1 - 2 km oberhalb und unterhalb der lokalen Tropopause und ist durch den Austausch von Luftmassen zwischen Troposphäre und Stratosphäre auf kurzen Zeitskalen geprägt (Fischer et al., 2000; Hoor et al., 2004; Berthet et al., 2007; Bönisch et al., 2009). Dynamisch

ist die ExTL jedoch von der TTL zu unterscheiden. In der TTL findet der Aufwärtstransport von Luftmassen aus der Troposphäre in die tiefe Stratosphäre und Mesosphäre statt. Im Gegensatz dazu ist die ExTL durch das diabatische Absinken von Luftmassen über den langsamen Ast der BDC geprägt (Kap. 1.5.3).

In Birner et al. (2002) wird der Begriff der Tropopauseninversionsschicht (TIL)⁸ eingeführt, welche die erhöhte statische Stabilität oberhalb der thermischen Tropopause bezeichnet. Birner (2006) konnte aus Radiosondendaten eine ansteigende Dicke der TIL von 500 m bei 33°N auf 3 km bei 60°N feststellen. Die Auswertung von Satelliten-, Radiosonden- und Modelldaten in Grise et al. (2009) zeigt die Existenz der TIL sowohl in den Tropen, Extratropen als auch den Polarregionen, jeweils mit saisonalen und geographischen Variationen (Randel et al., 2007; Birner, 2010; Erler & Wirth, 2011). Der Zusammenhang zwischen Stärke der TIL und der Häufigkeit von Stratosphären-Troposphären-Austausch (STE) ist Gegenstand aktueller Literatur (Hegglin et al., 2009; Kunz et al., 2009) und einer weiteren HALO - Kampagne (WISE⁹).

1.5.3 Stratosphärische Zirkulation

Die stratosphärische Zirkulation wurde erstmal anhand von O₃ - und H₂O - Beobachtungen von Brewer (1949) und Dobson (1956) beschrieben, weshalb sie auch als Brewer-Dobson-Zirkulation (BDC) bezeichnet wird. Diese wird durch das Brechen von planetaren Wellen auf unterschiedlichen Skalen sowie von Schwerewellen in der oberen Stratosphäre und Mesosphäre angetrieben. Dabei ist zwischen der Residualzirkulation, welche den Netto-Massenfluss aus den Tropen in die mittleren und hohen Breiten beschreibt, und bidirektionalen Austauschprozessen (ohne Netto-Massenfluss) zu unterscheiden (Abb. 1.2). Die Residualzirkulation beschreibt den meridionalen Transport von Luftmassen aus der tropischen Stratosphäre in die mittleren und hohen Breiten. Dies geschieht über zwei Haupttransportwege, welche als tiefer und flacher Zweig der BDC bezeichnet werden. Dabei verläuft der flache Zweig innerhalb der sog. tropisch kontrollierten Übergangsregion in Bereichen mit potentieller Temperatur zwischen 380 und 500 K (Rosenlof et al., 1997). Im Gegensatz dazu werden über den tiefen Zweig Luftmassen in den Tropen aus der TTL bis in die obere Stratosphäre und Mesosphäre transportiert, wo sie polwärts weitergeleitet werden und in den mittleren und hohen Breiten diabatisch absinken. Über beide Transportwege findet ein Netto-Massentransport von der tropischen in die extratropische Stratosphäre statt. Dieser läuft allerdings auf deutlich unterschiedlichen Zeitskalen ab. Luftmassen benötigen für den Transport von der tropischen in die extratropische UTLS über den tiefen Zweig ca. 5 Jahre, wohingegen der flache Zweig beide Regionen auf Zeitskalen von einigen Wochen bis wenigen Monaten verbindet (Bönisch et al., 2009).

Neben dem Transport über die Residualzirkulation umfasst die BDC zusätzlich bidirektionale Austauschprozesse, welche das irreversible Vermischen von extratropischen mit tropischen Luftmassen innerhalb der tropisch kontrollierten Übergangsregion verursachen. Hierbei findet kein Netto-Massenfluss statt. Die Spurengasmischungsverhältnisse beider Regionen werden jedoch vermischt und dadurch die Spurengaszusammensetzung der tropischen und extratropischen Stratosphäre modifiziert.

⁸von engl.: tropopause inversion layer

⁹von engl.: wave driven isentropic exchange

1.5.4 STE-Prozesse in der Ex-UTLS

Die chemische Zusammensetzung der LMS wird aus dem Abwärtstransport aus der darüber liegenden extratropischen LS und bidirektionalem Transport über die Tropopause in der „Middleworld“ bestimmt. Dabei hat der abwärtsgerichtete Transport sein Maximum im Winter und sein Minimum zwischen Frühling und Sommer (Appenzeller et al., 1996). Die Quantifizierung des Massentransports über die extratropische Tropopause ist schwierig, da verschiedene Prozesse auf unterschiedlichen räumlichen und zeitlichen Skalen wie Konvektion, Mischung an Tropopausenfalten und in der Nähe des Strahlstroms und das Brechen von planetaren Wellen ablaufen. Hoor et al. (2004) zeigen in Übereinstimmung mit Berthet et al. (2007), dass direktes Einmischen über die extratropische Tropopause vor allem in einer tropopausenfolgenden Schicht mit einer vertikalen Ausdehnung von ca. 25 K über der lokalen dynamischen Tropopause erfolgt. Dieser Bereich umfasst die extratropische Tropopausenschicht (ExTL). Oberhalb der ExTL in der LMS ist der troposphärische Einfluss geringer, jedoch immer noch messbar. Der Ursprung der troposphärischen Luftmassen für diese Region ist die tropische Tropopausenregion. Hierbei findet der Eintrag von troposphärischer Luft in die Stratosphäre in den Tropen statt, von wo sie über die BDC in die LMS oberhalb der ExTL und in die LS der Extratropen transportiert wird. Die Zeitskalen des Eintrages von tropisch-troposphärischer Luft sind dabei deutlich höher als in der ExTL. In einer weiteren Studie von Hoor et al. (2005) wird, basierend auf CO in-situ Messungen, der Anteil von Luftmassen aus der tropischen Troposphäre oberhalb der ExTL auf ca. 35% im Winter/Frühling und ca. 55% im Sommer/Herbst bestimmt. Diese Werte sind vergleichbar mit den Ergebnissen von Bönisch et al. (2009), welche eine maximalen troposphärischen Einfluss oberhalb der ExTL in der LMS mit mehr als 80% im Oktober bestimmen. Dieser Wert basiert auf der Messung der langlebigen Spurengasen SF₆ und CO₂. Im April sinkt der troposphärische Anteil auf weniger als 20%. Zusätzlich schätzen Bönisch et al. (2009) die Zeitskalen für den Transport von der tropischen Troposphäre in die ExTL für den Sommer auf weniger als 0,3 Jahre ab. Dieser Wert steigt auf ca. 0,8 Jahre im späten Frühling.

Die extratropische LMS besteht letztendlich aus dem stratosphärischen Teil der ExTL, deren chemische Zusammensetzung vor allem durch den direkten Eintrag troposphärischer Luft über die extratropische Tropopause bestimmt ist und einer darüber liegenden Schicht, deren Spurengaszusammensetzung durch quasi-horizontalen Transport aus der TTL dominiert ist. Der Oberrand dieser Schicht wird dabei in unterschiedlichen Höhen zwischen $\Theta = 380$ K (Hoor et al., 2005; Bönisch et al., 2009) und 410 K (Berthet et al., 2007) definiert.

Oberhalb der LMS befindet sich zwischen 380 K (Bönisch et al., 2011) bzw. 400 K (Hegglin & Shepherd, 2007) bis zu einer potentiellen Temperatur von 500 K die sog. tropisch kontrollierte Übergangsregion (Rosenlof et al., 1997). Die chemische Zusammensetzung dieser Region wird durch die Residualzirkulation sowie bidirektionalen, quasi-horizontalen Austauschprozessen zwischen Tropen und Extratropen bestimmt (Bönisch et al., 2009). In der Summe ergibt sich für die Extratropen folgendes Bild:

- In einer Schicht von ca. 25 K oberhalb der extratropischen Tropopause ist die chemische Zusammensetzung der Stratosphäre vor allem durch direkten, schnellen und bidirektionalen Austausch über die extratropische Tropopause bestimmt. Dieser Austausch wird überlagert durch langsames, diabatisches Absteigen darüber liegender

Luftmassen, wobei die relativen Stärken beider Prozesse saisonalen Variationen unterliegen (Haynes & Shuckburgh, 2000).

- Oberhalb der ExTL bis zum Unterrand der „tropical pipe“ bei ca. 500 K befindet sich in den Extratropen eine Schicht, deren chemischen Zusammensetzung hauptsächlich durch die Brewer-Dobson-Zirkulation bestimmt ist. Hierbei ist zwischen dem schnellen quasi-horizontalen Transport aus den Tropen bei potentiellen Temperaturen $\Theta > 380$ K und den absinkenden Luftmassen des oberen Astes der BDC in den mittleren und hohen Breiten zu unterscheiden. Die relative Stärke beider Prozesse bestimmt die Spurengaszusammensetzung dieses atmosphärischen Bereichs.

1.5.5 Die Rolle des asiatischen Monsuns

Gegenstand aktueller Studien ist die Quantifizierung des Transports von Luftmassen aus dem asiatischen Monsun in die Ex-UTLS der Nordhemisphäre. Der asiatische Monsun besteht aus einer in den Sommermonaten der Nordhemisphäre stark ausgeprägten, großskaligen Antizyklone in der UTLS zwischen 12 und 20 km über dem asiatischen Kontinent, deren Zentrum bei ca. 30°N liegt (Dunkerton, 1995; Dethof et al., 1999). Innerhalb des asiatischen Monsuns können verunreinigte Luftmassen aus der Grenzschicht, chemisch isoliert von ihrer Umgebung, durch schnelles Aufsteigen bis in die Stratosphäre transportiert werden (Randel & Park, 2006; Park et al., 2007, 2008). Konopka et al. (2010) zeigen, dass dieser Vertikaltransport in die untere Stratosphäre bis zu einer Höhe von ca. 20 km (oder $\Theta = 420$ K) reicht und damit einen signifikanten Einfluss auf die Spurengaszusammensetzung der TTL haben kann. Durch die Kopplung der TTL mit der extratropischen Stratosphäre über die BDC für $\Theta > 380$ K kann durch den zusätzlichen Eintrag troposphärischer Luftmassen in die LS im Bereich des asiatischen Monsuns die chemische Zusammensetzung der globalen Stratosphäre beeinflusst werden (Randel et al., 2010; Ploeger et al., 2013). Eine aktuelle Studie von Vogel et al. (2014) zeigt den Transport und das Einmischen von Luftmassen aus dem asiatischen Monsun in die Ex-UTLS bei $\Theta \approx 370$ K

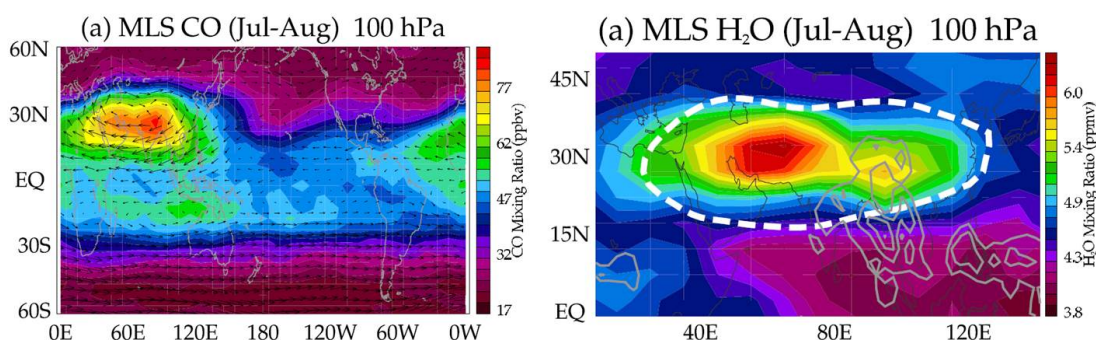


Abbildung 1.3: Satellitenmessung (Aura Microwave Limb Sounder) von CO und H₂O auf 100 hPa von Juli und August 2005 aus Park et al. (2007). Erhöhte Werte von CO und H₂O markieren die Lage der großskaligen Antizyklone des asiatischen Monsuns. Das Windfeld auf 100 hPa basierend auf NCEP - Reanalysen (National Center for Environmental Prediction) ist zusätzlich in der Darstellung der CO - Messungen gezeigt.

auf einer Zeitskala von wenigen Wochen. Kapitel 4 dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Spurengaszusammensetzung der Ex-UTLS bis zu einer potentiellen Temperatur von $\Theta = 405 \text{ K}$ und insbesondere dem Transport von Luftmassen aus dem asiatischen Monsun in die extratropische Stratosphäre oberhalb von $\Theta = 380 \text{ K}$.

1.5.6 Zirren in der Tropopausenregion

Zirren in der Tropopausenregion können die Dynamik, die Strahlungsbilanz und die Chemie der UTLS beeinflussen. Über die Aktivierung von Chlor auf der Oberfläche von Eisparkeln können Zirren einen Einfluss auf die Ozonkonzentration in der Tropopausenregion haben (Borrmann et al., 1996) und bei häufigem Auftreten zum Ozonabbau in dieser atmosphärischen Region beitragen (Solomon et al., 1997). Weiterhin verändern Zirren im Bereich der Tropopause lokal die Strahlungsbilanz (Fusina et al., 2007), wodurch diese wiederum einen potentiellen Einfluss auf die lokale und globale Dynamik haben können. Das Auftreten von Zirren in der oberen Troposphäre ist dabei häufig verbunden mit der Existenz von sog. „Eisübersättigten Regionen (ISSR¹⁰)“, welche wiederum lokale Instabilitäten und kleinskalige Verwirbelungen auslösen können (Fusina & Spichtinger, 2010). Im Bereich der Tropopause kann dieser Effekt zum turbulenten Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre führen, wodurch lokal der Wasserdampfhaushalt und damit die Strahlungsbilanz beeinflusst wird (Riese et al., 2012). Ist dieser Austausch verbunden mit der Existenz von Eisparkeln, so kann dies einen erhöhten irreversiblen Transport von Wasserdampf in die Stratosphäre verursachen.

Wachsende Aufmerksamkeit erhalten Zirren in der Tropopausenregion zusätzlich durch die von Birner et al. (2002) beschriebene Tropopauseninversionsschicht (TIL) (Kap. 1.5.2). Zwar ist die generelle Struktur der TIL bekannt, jedoch sind die Prozesse, die zur Entstehung und Erhaltung der TIL führen, nicht vollständig verstanden. Hierbei ist die Untersuchung des Einflusses von Zirren im Bereich der Tropopause auf die lokale Strahlungsbilanz wichtig zum Verständnis der TIL (Randel et al., 2007).

1.6 Atmosphärische Spurengase

Die chemischen Eigenschaften der für diese Arbeit gemessenen atmosphärischen Spurengasen werden in diesem Kapitel näher beschrieben. Für Informationen, die über die hier gegebene Einführung hinausgehen, sei auf das Lehrbuch „Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change“ von Seinfeld & Pandis (1998) verwiesen, welchem die hier gezeigte Zusammenfassung entnommen ist.

Der Begriff „Spurengas“ umfasst im Allgemeinen alle Gase, welche in der Atmosphäre in sehr geringen Konzentrationen vorkommen (also nur in Spuren vorhanden sind). Durch die verschiedenen chemischen Eigenschaften einzelner Spurengase unterscheiden sich deren Vorkommen und Konzentrationen sowohl räumlich als auch zeitlich. In dieser Arbeit werden Messungen von troposphärischen Spurengasen zur Untersuchung von Transportprozessen in der UTLS verwendet. Als troposphärisches Spurengas werden solche Gase bezeichnet, welche vor allem in der Troposphäre vorkommen. Im Folgenden werden die wichtigsten chemischen Eigenschaften von N_2O (Distickstoffoxid), CO (Kohlenstoffmonoxid) und CH_4 (Methan), welche im Rahmen dieser Arbeit gemessen und analysiert wer-

¹⁰von engl.: ice supersaturated region

den, näher erklärt. Dabei ist für die Untersuchung von Transportprozessen die chemische Lebenszeit der betrachteten Spezies von großer Bedeutung. Diese gibt die Zeit an, in der das Mischungsverhältnis der betreffenden Spezies durch chemische Abbauprozesse auf das e^{-1} -fache seines ursprünglichen Wertes abgesunken ist. Transportprozesse lassen sich nur mit solchen Spezies untersuchen, deren Lebenszeit ähnlich groß oder größer ist als die Zeitskala des betrachteten Prozesses. Auf längeren Zeitskalen würde der chemische Abbau des Spurengases dazu führen, dass dieser in den Mischungsverhältnissen nicht messbar wäre.

1.6.1 Distickstoffoxid (N_2O)

Distickstoffoxid oder auch Lachgas ist ein wichtiges troposphärisches Treibhausgas, obwohl die Mischungsverhältnisse von N_2O weitaus geringer als die weiterer wichtiger Treibhausgase wie CO_2 oder H_2O sind. Pro Masseneinheit ist die Klimawirksamkeit von N_2O zum Beispiel ca. 300 mal höher als von CO_2 . N_2O entsteht ausschließlich in der Troposphäre. Hauptquelle sind biologische Prozesse im Boden und Wasser, wobei der größte Anteil von tropischen Böden verursacht wird. In der Troposphäre gibt es keine chemischen Senken von N_2O . Dadurch ergibt sich eine annähernd homogene Verteilung von N_2O in der globalen Troposphäre. Die Senken von N_2O liegen in der Stratosphäre, wobei die Photodissoziation etwa 90% und die Reaktion mit angeregten Sauerstoffatomen $O(^1D)$ 10% ausmacht. Daraus ergibt sich eine atmosphärische Lebenszeit $\tau = 120 \pm 30$ Jahren (SPARC, 2013). Aus Eisbohrkernen wird das vorindustrielle Volumenmischungsverhältnis $R(N_2O)^{11}$ auf 276 ppbv abgeschätzt. Aktuell beträgt $R(N_2O) \approx 328$ ppbv und steigt um ca. 1 ppbv pro Jahr. Durch die vergleichsweise einfache Chemie und Quellen-Senken-Charakteristik stellt N_2O ein idealer Spurenstoff zur Untersuchung von STE-Ereignissen dar: Jede in der Troposphäre detektierte Luftmasse mit niedrigerem $R(N_2O)$ als das troposphärische Mischungsverhältnis von N_2O muss stratosphärische Luft enthalten und folglich ihren Ursprung (zumindest teilweise) in der Stratosphäre haben. Genauso zeigt ein relativ hohes $R(N_2O)$ in der Stratosphäre einen hohen Anteil troposphärischer Luft an. Durch die homogene Verteilung und dem Nichtvorhandensein von Senken in der Troposphäre ist N_2O als Tropopausenmarker bzw. Tracer für stratosphärische Luftmassen dem häufig verwendeten Ozon überlegen. O_3 hat im Gegensatz zu N_2O an der Tropopause saisonal und geographisch variierende Mischungsverhältnisse (Kap 1.2). Allerdings ist der Gradient von N_2O an der Tropopause im Vergleich zu O_3 sehr gering, wodurch eine hohe Messgenauigkeit zur Bestimmung der N_2O -basierten chemischen Tropopause nötig ist. Die Bestimmung der chemischen Tropopause basierend auf N_2O -Messungen ist Teil von Kap. 3 dieser Arbeit.

1.6.2 Kohlenstoffmonoxid (CO)

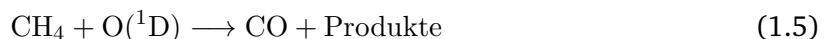
Vergleichbar zu N_2O liegen die meisten Quellen von CO in der Troposphäre. Die wichtigsten Quellen sind die Methanoxidation, Biomassenverbrennung und Verbrennungsprozesse fossiler Brennstoffe. Es wird vermutet, dass ca. 2/3 des in die Atmosphäre freigesetzten CO aus anthropogenen Quellen kommt. Die Hauptsenke von CO ist die Reaktion mit OH Radikalen. In der globalen Troposphäre liegt $R(CO)$ zwischen 40 und 200 ppbv, wobei die

¹¹ $R(XY)$: Gibt das Mischungsverhältnis der Spezies XY an.

Werte auf der Nordhalbkugel höher als auf der Südhalbkugel sind und zu den Polen hin geringer werden. Die Lebenszeit in der Troposphäre liegt zwischen 30 und 90 Tagen.

CO in der Stratosphäre

CO wird in der Stratosphäre als Endprodukt der Methanoxidation produziert, welche durch OH, Cl oder O(¹D) gestartet wird:



Die Methanproduktion über das OH-Radikal (Gl. 1.3) stellt in der LS/LMS die CO-bestimmende Reaktion dar.

Weitere Quelle von CO ist die ultraviolette Photodissoziation von CO₂ (Gl. 1.6),



welche in der LS/LMS allerdings keine Rolle spielt.

Die Senke von CO in der Stratosphäre ist die Oxidation über das OH-Radikal:



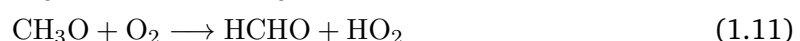
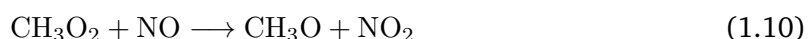
Die Senke in der Stratosphäre ist dabei effektiver als die Quellen, wodurch sich eine stratosphärische Lebenszeit von ca. 2-3 Monaten in der LS/LMS-Region und ein chemisches Gleichgewicht von 14 ± 2 ppbv in der ungestörten Stratosphäre ergibt (Flocke et al., 1999).

1.6.3 Methan (CH₄)

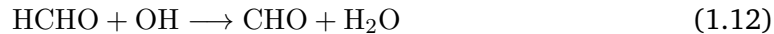
Methan ist der in der Atmosphäre am häufigsten vorkommende Kohlenwasserstoff, wobei die Hauptquelle die Emission von CH₄ in Feuchtgebieten darstellt. Weitere Quellen sind die Verbrennung von fossilen Brennstoffen, Termitenhügel, die Ausgasung von Methan aus dem Ozean und der Erdkruste sowie natürliche Waldbrände. Der Abbau von Methan in der Stratosphäre geschieht vor allem über die Reaktion mit OH, welche schon als Quelle von CO in der Stratosphäre in Kap.1.6.2 aufgeführt wurde.



Das produzierte Methylradikal kann über folgenden Zyklus zu Formaldehyd reagieren:



In Höhen zwischen 35 und 45 km reagiert Formaldehyd mit dem Hydroxylradikal zu einem weiteren Wasserdampfmolekül:



Dieser Reaktionszyklus lässt aus einem Methanmolekül zwei Wasserdampfmoleküle entstehen und ist in der mittleren und oberen Stratosphäre die Hauptquelle für stratosphärischen Wasserdampf.

Durch das Ungleichgewicht der Quell- und Senkenstärke ist $\text{R}(\text{CH}_4)$ von ca. 700 ppbv vor der Industrialisierung auf heute ca. 1800 ppbv gestiegen. Die Lebenszeit in der Troposphäre beträgt ca. 9 Jahre und in der Stratosphäre 190 ± 50 Jahre (Brown et al., 2013). Durch die kürzere Lebenszeit im Vergleich zu N_2O ist CH_4 in der Troposphäre nicht homogen verteilt. In der nordhemisphärischen Troposphäre hat CH_4 einen um ca. 6% höheren Wert im Vergleich zur Südhemisphäre. Als Hauptquellen sind hierbei die asiatischen Reisfelder hervorzuheben (Khalil et al., 1998; Huang et al., 2004). Durch die relativ hohe Variabilität in der Troposphäre ist CH_4 , im Vergleich zu N_2O , kein guter Tropopausenmarker. Innerhalb der Stratosphäre hat CH_4 eine ähnliche Charakteristik wie N_2O , wobei niedrigeres CH_4 ein höheres stratosphärisches Alter bedeutet.

1.6.4 Spurengaskorrelationen und Mischungslinien

Die Konzentrationen verschiedener Spurengase in der Atmosphäre hängen von den jeweiligen Lebenszeiten, den Quellen-/Senken-Charakteristiken sowie den Transportzeitskalen ab. Betrachtet man einen Spurenstoff in der Stratosphäre, dessen chemische Lebenszeit deutlich höher als die Zeitskalen des Horizontaltransports ist, so ist dessen Konzentration durch das Gleichgewicht von schnellem, horizontalen Transport und wellengetriebener Mischung sowie langsamem, vertikalen Transport bestimmt. Ist dies der Fall, so befindet sich dieser Spurenstoff im „Steigungsgleichgewicht“. Dies bedeutet, die Steigung der Isoplethen steht im Gleichgewicht zur Fläche des schnellen, horizontalen Transports (i. Allg. Isentropen). Betrachtet man verschiedene Spurengase, welche sich im Steigungsgleichgewicht befinden, so werden dessen Isoplethen ähnlich geformt sein und beide Spurengase bilden kompakte (nicht unbedingt lineare) Korrelationen. Ist die Lebenszeit der betrachteten Spurengase zusätzlich groß gegenüber den vertikalen Transportzeitskalen, so bilden diese kompakte und zusätzlich lineare Korrelationen. Solche Spurengase befinden sich im sog. „Gradientengleichgewicht“. Ohne Barrieren für den horizontalen Transport und Austausch, würde sich für Spurengase im „Gradientengleichgewicht“ innerhalb der gesamten Stratosphäre die gleiche kompakte und lineare Korrelation einstellen. In den Veröffentlichungen von Plumb & Ko (1992) und Plumb (2007) ist eine theoretische Betrachtung der Korrelation langlebiger Spurengase in der Stratosphäre zu finden.

In Abb. 1.4 ist das zonale Mittel der innerhalb der UTLS langlebigen Spurenstoffe O_3 und N_2O gezeigt. Die Isoplethen der Mischungsverhältnisse beider Spezies verlaufen dabei nicht horizontal, sondern schneiden die Isentropen. Am senkrechten Verlauf der Isoplethen bei 30°N und 30°S sowie 60°N werden Barrieren für den quasi-horizontalen Transport innerhalb der Stratosphäre sichtbar. Diese sind vor allem in der Verteilung von N_2O zu erkennen. Die Barrieren sind durch den Rand der „tropical pipe“ sowie des polaren Vortex gegeben. Dadurch kommt es zu unterschiedlichen Spurengaskorrelationen in der tropischen und extratropischen Stratosphäre, wobei sich innerhalb beider Bereiche O_3

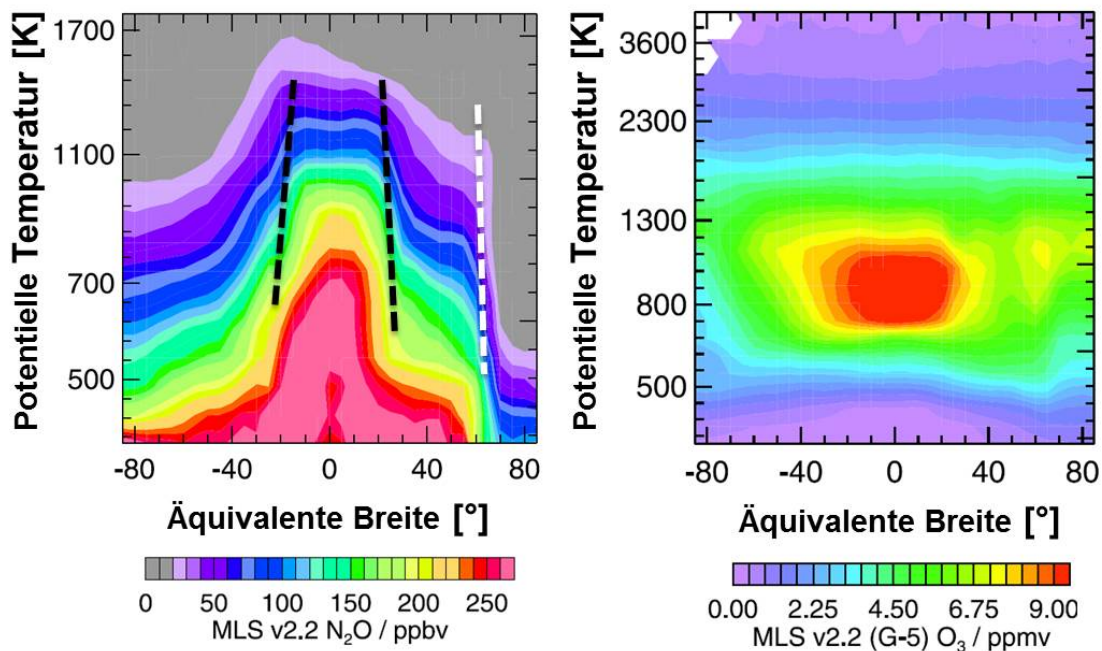


Abbildung 1.4: Meridionale Spurengasverteilungen von N₂O und O₃ aus Satellitendaten des Microwave Limb Sounder (MLS) für den Zeitraum vom 10. - 15. März 2005. Die Barrieren für quasi-horizontalen Transport durch den Rand der „tropical pipe“ und des polaren Vortex sind schwarz bzw. weiß gestrichelt eingezeichnet. Die Abbildungen sind der Arbeit von Manney et al. (2007) entnommen. Die Lage der Transportbarrieren in der Spurengasverteilung von N₂O wurde der Originalabbildung hinzugefügt.

und N₂O im „Gradientengleichgewicht“ befinden. Die N₂O-O₃-Korrelation bildet folglich jeweils eine kompakte und lineare Form, deren Steigung sich in den Tropen und Extratropen unterscheidet. Dies ist in Abb. 1.5 aus der Veröffentlichung von Bönisch et al. (2011) skizziert. Die signifikant unterschiedlichen vertikalen Transportregime innerhalb der tropischen und extratropischen Stratosphäre (Kap. 1.5.3) verursachen eine deutliche steilere N₂O-O₃-Korrelation in den Tropen im Vergleich zur extratropische Korrelation (Hegglin & Shepherd, 2007).

Neben den unterschiedlichen Steigungen ist in Abb. 1.5 der Effekt des quasi-horizontalen Transports über den Rand der „tropical pipe“ eingezeichnet. Dabei wird die extratropische Korrelation durch den irreversiblen Transport von Luftmassen aus den Tropen in die Extratropen steiler und im umgekehrten Fall die tropische Korrelation flacher. Ist der Prozess des Einmischens nicht vollständig abgeschlossen, so kann es zusätzlich zur Bildung von Mischungslinien kommen (Abb. B.1), welche eine geringere Steigung als beide Referenzkorrelationen haben müssen.

Ein anderes Bild ergibt sich bei der Korrelation eines langlebigen, stratosphärischen Spurengases mit einem kurzlebigen, troposphärischen Spurengas, dessen Lebenszeit in der Stratosphäre im gleichen Bereich wie die Zeitskalen des vertikalen und horizontalen Trans-

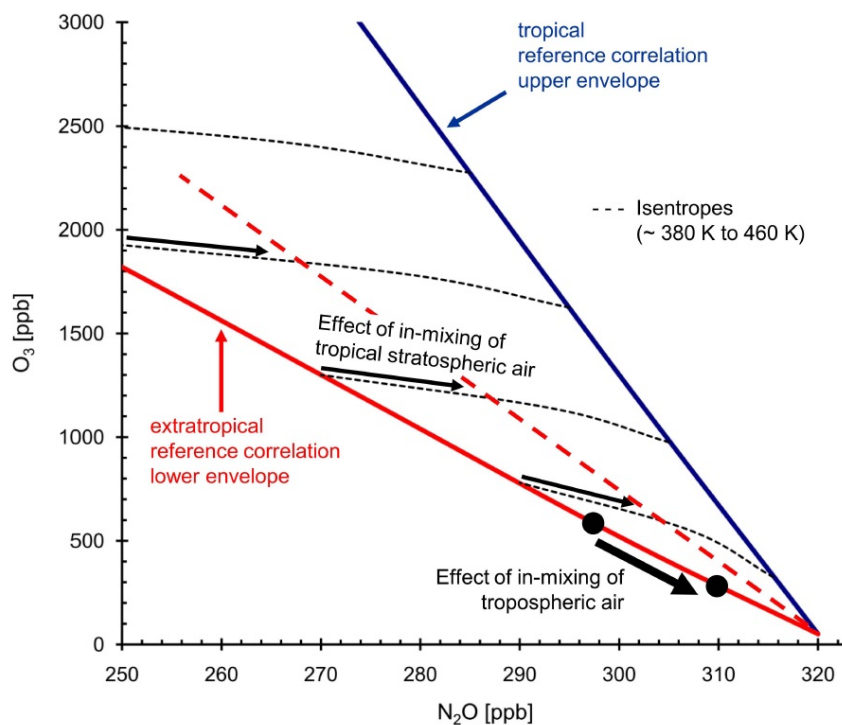


Abbildung 1.5: Skizze der tropischen (blau) und extratropischen (rot) N_2O - O_3 -Korrelation aus Bö-nisch et al. (2011). Aufgrund der unterschiedlichen Quellen/Senken-Charakteristik und der Existenz einer Transportbarriere (Rand der „tropical pipe“) zwischen tropischer und extratropischer UTLS bilden sich zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung. Dabei ändert das Einmischen von Luftmassen aus der Troposphäre die Steigung beider Referenzkorrelation nicht (dicker, schwarzer Pfeil), wohingegen isentropes Vermischen tropischer und extratropischer Luftmassen die Steigung der extratropischen Korrelation erhöht und die Steigung der tropischen Korrelation erniedrigt (gestrichelte Linien und dünne, schwarze Pfeile).

ports liegt. Dies ist in Abb. 1.6 für die Korrelation von O_3 als langlebiger stratosphärischer Spurenstoff mit CO als troposphärischen Spurenstoff skizziert. Die chemische Lebenszeit von CO in der Stratosphäre liegt im Bereich von einigen Wochen bis wenigen Monaten mit einem chemischen Gleichgewicht in der Stratosphäre von 14 ± 2 ppbv. Gäbe es keinen Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre, würde sich für die CO - O_3 -Korrelation eine L-förmige Form einstellen (Abb. 1.6). Dies ergibt sich, da $R(CO)$ innerhalb der Troposphäre variabel und $R(O_3)$ relativ konstant ist und das Gegenteil für die Stratosphäre gilt. Findet irreversibles Vermischen von Luftmassen beider Bereiche statt, so bilden sich Verbindungslinien zwischen den vermischten Luftmassen, welche als „Mischungslinien“ bezeichnet werden (vgl. Abb. B.1). Solche Mischungslinien auf der CO - O_3 -Korrelation werden häufig zur Identifizierung von STE auf Zeitskalen von Tagen bis zu wenigen Wochen verwendet (Fischer et al., 2000; Zahn et al., 2000; Hoor et al., 2002; Pan, 2004). Auf längeren Zeitskalen führt der CO -Abbau in der Stratosphäre und das Vermischen mit weiteren Luftmassen zum Verschwinden der linearen Mischungslinien und die CO - O_3 -Korrelation

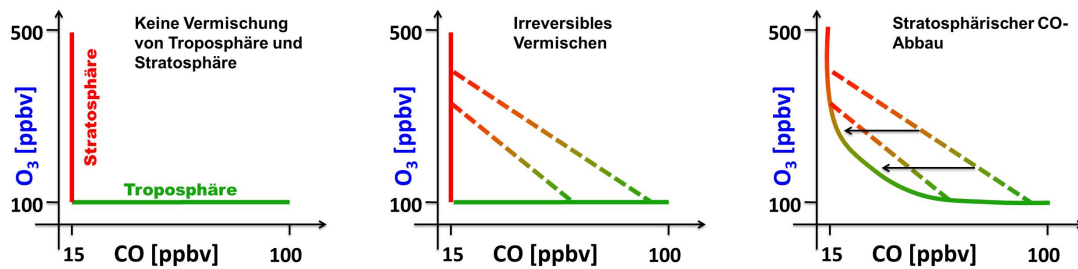


Abbildung 1.6: Links: CO-O₃-Korrelation, welche sich einstellen würde, gäbe es keinen Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre. Mitte: Durch die Vermischung von troposphärischen mit stratosphärischen Luftmassen bilden sich Mischungslinien. Rechts: Durch den chemischen Abbau des aus der Troposphäre in die Stratosphäre transportierten CO nimmt die CO-O₃-Korrelation eine gekrümmte Form an.

nimmt eine gekrümmte Form an.

Aus den abschnittsweise linearen Zusammenhängen auf der CO-O₃-Korrelation kann nicht nur irreversibles Vermischen identifiziert werden, sondern auch Informationen über die ursprünglichen Spurengaskonzentrationen der gemischten Luftmassen gewonnen werden. Diese müssen notwendigerweise auf den Endpunkten der Mischungslinien oder deren Verlängerung zu finden sein (Abb. 1.6 und B.1). Ist das Mischungsverhältnis einer Spezies der vermischten Luftmassen bekannt, lässt sich das zugehörige Mischungsverhältnis des anderen Spurenstoff dieser Luftmasse bestimmen. Weiterhin zeigen Mischungslinien entweder unvollständiges oder noch andauerndes Vermischen an, da vollständiges Vermischen zu einer homogenen Spurengaskonzentration und damit nur zu einem Punkt auf dem Korrelationsgraphen führen würde.

1.7 Ziele und Gliederung dieser Arbeit

Eine aktuelle Studie von Riese et al. (2012) zeigt, dass kleine Unterschiede der Spurengaskonzentrationen in der UTLS einen großen Einfluss auf den Strahlungsantrieb der Atmosphäre haben. Besonders Veränderungen der Wasserdampf- und Ozonmischungsverhältnisse in der UTLS beeinflussen durch ihre Strahlungswirksamkeit die Strahlungsbilanz der Erde.

Ziel dieser Arbeit ist zum besseren Verständnis der auf verschiedenen zeitlichen und räumlichen Skalen ablaufenden Transport- und Mischungsprozesse in der UTLS beizutragen. Diese Kenntnis bildet die Grundvoraussetzung, mögliche Veränderungen in der Spurengaszusammensetzung der UTLS und deren Einfluss auf das Klima der gesamten Atmosphäre zu verstehen und prognostizieren zu können. Grundlage dieser Dissertation bildet die flugzeuggetragene in-situ Messung von atmosphärischen Spurengasen in der UTLS. Diese werden mit Hilfe von Modelldaten und der Messung meteorologischer Größen analysiert. Der Hauptteil dieser Arbeit besteht aus den folgenden Kapiteln:

- **Kapitel 2: UMAQS - University of Mainz airborne QCL-based spectrometer**

Der technische Teil dieser Arbeit besteht aus der Adaption eines kommerziellen Infrarotspektrometers zur in-situ Messung der troposphärischen Spurengase N_2O und CO auf Forschungsflugzeugen. Motivation hierbei ist es, durch präzise Messungen mit hoher zeitlicher Auflösung kleinskalige Austauschprozesse im Bereich der Tropopause in-situ detektieren zu können. In Kap. 2 wird das Messprinzip des verwendeten Spektrometers erläutert und nötige Modifikation zur Implementierung auf Messflugzeugen beschrieben. Weiterhin werden die maximal mögliche Zeitauflösung des Instruments bestimmt und die Messfehler von N_2O und CO berechnet.

Am Ende dieses Kapitels befindet sich eine kurze Beschreibung des TRIHOP-Instruments, welches zur in-situ Messung der in Kap. 4 analysierten Spurengase verwendet wurde. Hierbei wird kurz auf das Funktionsprinzip eingegangen und die Messunsicherheiten bestimmt.

- **Kapitel 3: Spurengasmessungen während AIRTOSS-ICE 2013**

In diesem Kapitel werden die ersten Messungen des in Kap. 2 beschriebenen UMAQS - Instruments analysiert. Diese wurden während der Messungen von AIRTOSS-ICE 2013 (AIRcraft TOWed Sensor Shuttle - Inhomogeneous Cirrus Experiment) zur Untersuchung der mikrophysikalischen Eigenschaften von Zirren und deren Einfluss auf die Dynamik und Strahlung im Bereich der extratropischen Tropopause durchgeführt.

Der Fokus von Kap. 3 liegt auf der prozessorientierten Untersuchung von kleinskaligem Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre an der extratropischen Tropopause in Verbindung mit dem Auftreten von Zirren in der ExTL.

- **Kapitel 4: Spurengasmessungen in der UTLS während TACTS und ESMVal 2012**

Im Gegensatz zur Untersuchung von kleinskaligem STE im Bereich der ExTL in Kap. 3 werden in diesem Abschnitt die großräumigen Transportprozesse innerhalb

der Stratosphäre untersucht. Grundlage hierfür bilden die während TACTS („Transport and Composition in the Upper Troposphere / Lowermost Stratosphere“) und ESMVal („Earth System Model Validation“) 2012 durchgeführten in-situ Messungen von N_2O , CO und CH_4 in der UTLS zwischen 80°S und 80°N . Der Fokus liegt hierbei auf der Kopplung der tropischen und extratropischen Stratosphäre innerhalb der „Overworld“ mit $\Theta > 380\text{ K}$ (siehe Abb. 1.2) .

Innerhalb der Analysen in Kap. 3 und 4 werden die wissenschaftlichen Fragestellungen weiter konkretisiert und die Ergebnisse in den Kontext aktueller Literatur eingeordnet. Am Ende der Arbeit befindet sich eine kurze Zusammenfassung der gewonnen Erkenntnisse und ein Ausblick auf weitere mögliche Analysen mit den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten (Kap. 5). Zusätzlich werden mögliche Anwendungen der Messungen mit UMAQS aufgezeigt.

Kapitel 2

UMAQS - University of Mainz Airborne QCL-based Spectrometer

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde das neue „University of Mainz Airborne QCL-based Spectrometer (UMAQS)“ zur schnellen und präzisen Messung atmosphärischer Spurengase auf Forschungsflugzeugen entwickelt. Hauptbestandteil von UMAQS bildet das Infrarotabsorptionsspektrometer „Aerodyne Quantum Cascade Laser Mini Monitor“ von der Firma *Aerodyne Inc., MA, USA*. Dieses wurde um weitere Komponenten, die zur Messungen auf Forschungsflugzeugen nötig sind, ergänzt.

Kapitel 2 ist wie folgt aufgebaut:

- Das Messprinzip und die technische Umsetzung des für UMAQS verwendeten kommerziellen Absorptionsspektrometers der Firma *Aerodyne Inc., MA, USA* wird in

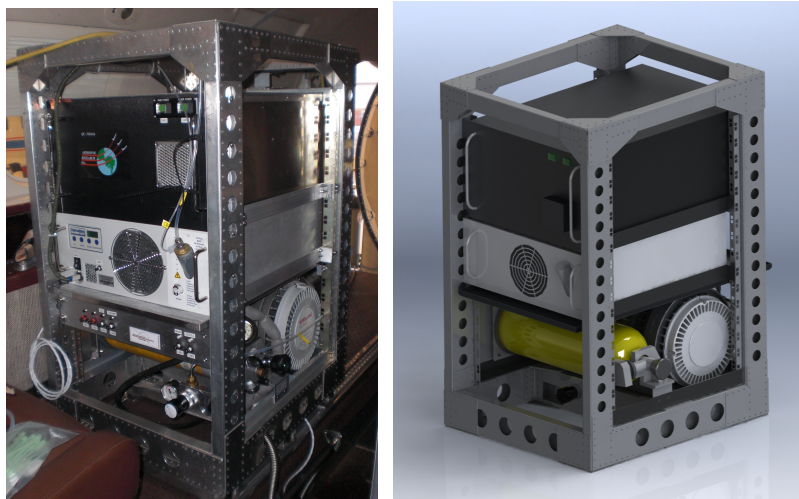


Abbildung 2.1: Links: UMAQS im eingebauten Zustand innerhalb des Forschungsflugzeugs FALCON. Rechts: Technische Zeichnung des UMAQS-Racks (ohne Spannungsverteilung). Technische Zeichnung: *enviscope GmbH, Frankfurt am Main, D.*

Kap. 2.1 erläutert.

- In Kap. 2.2 werden weitere Komponenten von UMAQS (neben dem Spektrometer) und deren Aufgabe beschrieben.
- Auf notwendige Korrekturen der Messdaten sowie der Zeitauflösung und den Fehler der Messungen von UMAQS wird in Kap. 2.3 eingegangen.

2.1 Messprinzip und Aufbau des Spektrometers

2.1.1 Lambert-Beer'sche Gesetz

Das Messprinzip von UMAQS beruht auf der Absorption von elektromagnetischer Strahlung im Infrarot (IR) -Bereich durch Moleküle in einem Gasgemisch, welche durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben wird:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot \exp[-S(\nu) \cdot P \cdot R \cdot N \cdot l], \quad (2.1)$$

wobei ν die Frequenz, $I(\nu)$ und $I_0(\nu)$ die frequenzabhängige transmittierte und eingehende Intensität, l die optische Weglänge, $S(\nu)$ die spektrale Linienstärke, P der Druck des zu vermessenden Mediums, N die Gesamteilchendichte und R das Volumenmischungsverhältnis des absorbierenden Moleküls ist.

Zur Bestimmung des Volumenmischungsverhältnisses R eines Spurengases, müssen alle anderen Größen in Gl. 2.1 bestimmt werden: $I(\nu)$, $I_0(\nu)$ und P werden gemessen, l ist eine Gerätekonstante, N eine Funktion der Zusammensetzung des Trägergases (welches in dieser Arbeit immer Umgebungsluft ist) und $S(\nu)$ lässt sich mit Hilfe der Messung von T , P und Konstanten aus spektralen Datenbanken wie HITRAN (McClatchey et al., 1973; Rothman et al., 2013) bestimmen.

Daraus ergibt sich:

$$R = f(I_0(\nu), I(\nu), P, T, K), \quad (2.2)$$

wobei in K die Gerätekonstanten und Spektralkonstanten aus HITRAN zusammengefasst sind.

Die Gesamteilchendichte N [Einheit: Teilchen / Volumen] ist eine Funktion des mittleren Molgewichts des betreffenden Gasgemischs sowie des Drucks und der Temperatur. Durch den variablen Wasserdampfgehalt der Atmosphäre von 0 - 2 % kommt es zu leichten Veränderungen des mittleren Molgewichts atmosphärischer Luftmassen, wodurch eine Wasserdampfkorrektur der Messdaten erforderlich wird (Kap. 2.4.2).

2.1.2 Die spektrale Linienstärke $S(\nu)$

Die spektrale Linienstärke $S(\nu)$ gibt in Abhängigkeit der Frequenz an, wieviel elektromagnetische Strahlung von einem bestimmten Molekül absorbiert wird. Voraussetzung hierfür ist, dass das betreffende Molekül ein induzierbares oder veränderbares Dipolmoment

aufweist. Dies ist für Moleküle mit zwei oder mehr Atomen der Fall. Bei der Bestrahlung solcher Moleküle mit elektromagnetischen Wellen wird bei bestimmten Frequenzen elektromagnetische Energie in Rotations- und Vibrationsenergie umgewandelt. Diese Absorption findet dabei für jedes Molekül bei charakteristischen Frequenzen statt.

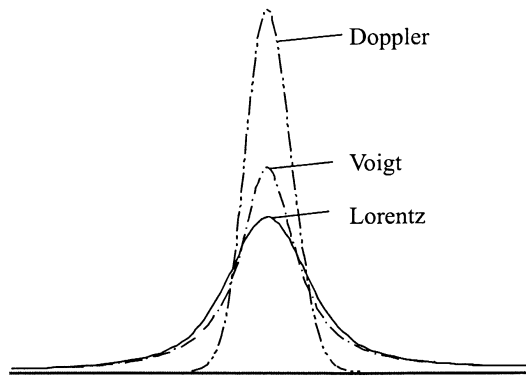


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der vom Verbreiterungsmechanismus abhängigen Linienformen.

Da die Energieabstände der einzelnen Vibrations- und Schwingungsformen diskrete Werte annehmen, findet die Absorption von elektromagnetischer Strahlung idealerweise nur bei diskreten Frequenzen statt. In der Realität sorgen allerdings die thermische Bewegung der Moleküle sowie Stöße für eine endliche Linienverbreiterung, sodass die Absorption nicht bei einer diskreten Frequenz sondern in einem Frequenzbereich auftritt.

Grundsätzlich existieren für atmosphärische Messungen in Abhängigkeit des Druckes des Proben-gases drei typische Linienformen der Absorption:

1. Das Doppler-Profil

Die thermische Bewegung der Moleküle relativ zueinander sorgt für eine Dopplerverbreiterung um die eigentliche Absorptionsfrequenz. Diese ergibt sich aus der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle, wodurch die spektrale Linienstärke $S(\nu)$ bei Proben-gasdrücken $P < 1$ hPa bestimmt ist.

2. Das Lorentz-Profil

Bei Drücken von mehreren 100 hPa sind die Stöße der Moleküle untereinander der dominierende Mechanismus der Linienverbreiterung. Diese ist durch eine Lorentz-Verteilung beschrieben und wird folglich Lorentz-Profil genannt.

3. Das Voigt-Profil

Für Proben-gasdrücke von einigen mbar bis mehr als 100 hPa tragen sowohl die thermische Bewegung als auch Stöße der Moleküle zur Linienverbreiterung bei. Dadurch ergibt sich eine weitere Linienform, welche Voigt-Profil genannt wird. Diese ergibt sich aus der Faltung von Lorentz- und Doppler-Profil unter der Annahme, dass beide Mechanismen voneinander unabhängig sind.

In Abb. 2.2 sind die Absorptionsquerschnitte der einzelnen Profile schematisch dargestellt. Für eine genauere Beschreibung sei auf das Lehrbuch „Analytical Techniques for Atmospheric Measurement“ von Heard (2006) verwiesen.

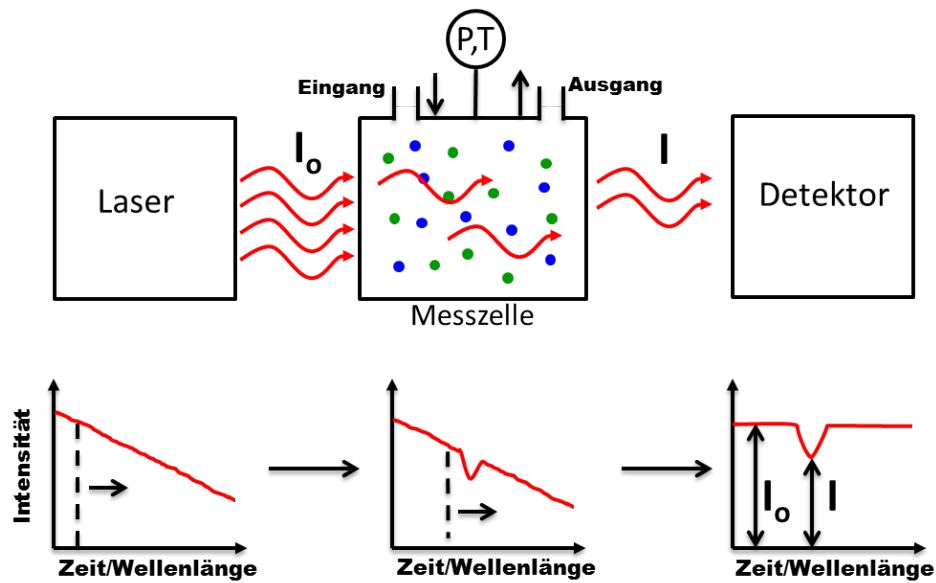


Abbildung 2.3: Oben: Skizze des grundsätzlichen Aufbaus eines Infrarot-Spektrometers mit Laser, Messzelle und Detektor. Unten: Direktes Absorptionssignal mit eingehender und transmittierter Intensität. Da die Wellenlänge des Lasers zeitlich durchgestimmt wird, lässt sich die Abszisse sowohl als Wellenlänge, als auch als Zeit bezeichnen.

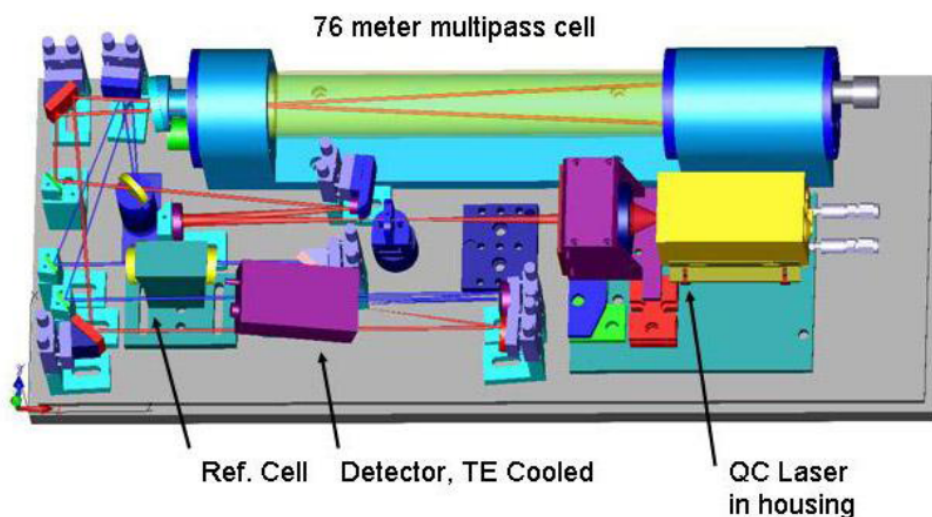


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der Optik des „Aerodyne Quantum Cascade Laser Mini Monitor“ der Firma Aerodyne Inc., MA, USA mit Laser, Vielfachreflexionsmesszelle, Detektor und optischen Spiegeln. Zeichnung: Aerodyne Inc., MA, USA.

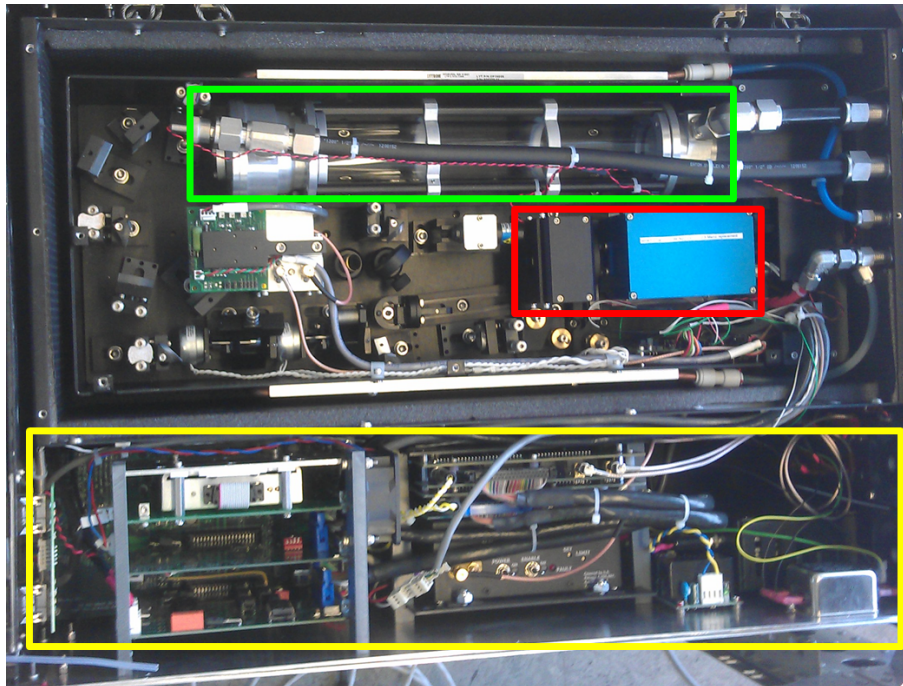


Abbildung 2.5: Innenansicht des Spektrometers mit der Optik, welche den Laser (roter Kasten), den Detektor (nicht sichtbar), die Messzelle (grüner Kasten), die optischen Spiegel, die Referenzzelle und den Justagelaser enthält. Im unteren Bereich des Bildes (gelber Kasten) ist der Lasercontroller sowie der kommerzielle Rechner, auf dem die Analysesoftware TDLWINTEL betrieben wird, zu sehen.

2.1.3 Aufbau des Spektrometers

Die wichtigsten Komponenten eines Infrarot-Spektrometers sind der Laser, die Messzelle und der Detektor. Der grundsätzliche Aufbau ist in Abb. 2.3 dargestellt. Der Laser wird über den Wellenlängenbereich von Interesse durchgestimmt, durch die Messzelle geleitet und das transmittierte Signal am Detektor aufgenommen. Das emittierte Signal des Lasers lässt sich aus der Messung in Wellenlängenbereichen, in denen keine Absorption von elektromagnetischer Strahlung auftritt, bestimmen. Aus der Differenz von emittierter und transmittierter Intensität wird mittels der Messung von Druck und Temperatur in der Messzelle sowie der spektralen Linienstärke $S(\nu)$ das Mischungsverhältnis berechnet (Gl. 2.1). Dies geschieht bei dem hier beschriebenen Spektrometer mittels eines Fits an die gemessene Absorptionslinie durch die von der Firma *Aerodyne Inc., MA, USA* entwickelte Analysesoftware „TDLWINTEL“. Abbildung 2.4 zeigt eine Skizze der Umsetzung des beschriebenen Messprinzips wie es im hier beschriebenen Spektrometer zu finden ist und Abb. 2.5 ein Foto des Spektrometers im geöffneten Zustand.

Im Folgenden werden die wesentlichen Komponenten des Spektrometers beschrieben.

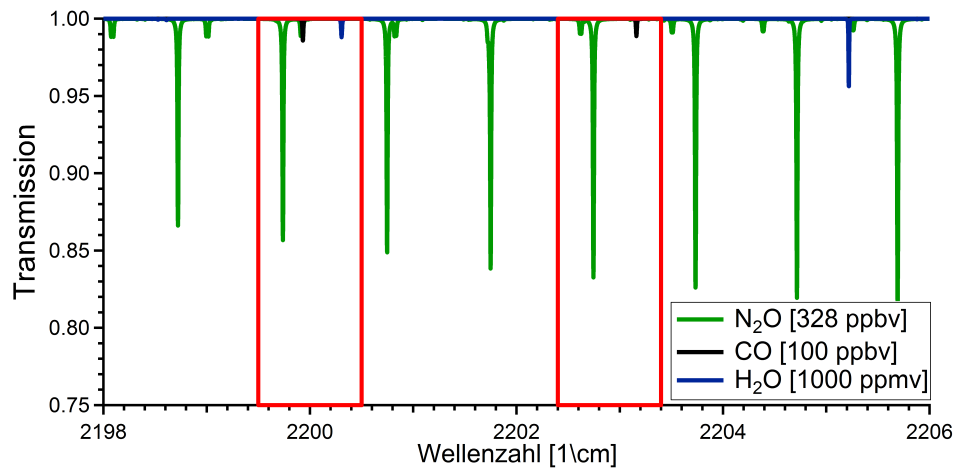


Abbildung 2.6: Voigt-Profil von N_2O , CO und H_2O für typische atmosphärische Mischungsverhältnisse für den Spektralbereich des verwendeten Lasers von UMAQS. Die rot markierten Bereiche sind in Abb. 2.7 vergrößert dargestellt.

Quantenkaskadenlaser

Durch die technische Realisierung des ersten Quantenkaskadenlasers (QCL) durch Faist et al. (1994) konnte eine neue Generation von Lasern verwirklicht werden. Diese zeichnen sich durch die im Vergleich zu klassischen Diodenlasern verbesserte Langzeitstabilität, sowie der höheren Intensität der emittierten elektromagnetischen Strahlung aus. Klassische Halbleiterlaser erzeugen elektromagnetische Strahlung durch den Übergang von angeregten Elektronen aus dem Leitungsband in das Valenzband. Die emittierte Wellenlänge wird durch die Potentialdifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband bestimmt. Dabei wird pro angeregtem Elektron ein Photon emittiert.

Quantenkaskadenlaser erzeugen im Gegensatz dazu pro injiziertem Elektron mehrere Photonen durch die Abfolge mehrerer Potentialstufen. Die Kaskade dieser Potentialstufen wird durch die Aneinanderreihung bestimmter Halbleitermaterialien erreicht, wodurch sich die Bezeichnung „Quantenkaskadenlaser“ ergibt. Die Dicke der einzelnen Halbleiterschichten bestimmt dabei die Potentialdifferenz und damit die emittierte Wellenlänge des Lasers. Diese kann durch Variation des Laserstroms und der Lasertemperatur um den Arbeitspunkt verändert werden.

In dem hier beschriebenen Instrument wird ein Laser mit der Produktnummer #sbcw3107 von der Firma *Alpes Laser, Neuchatel, CH* verwendet, welcher sich in einem von der Firma *Aerodyne Inc., MA, USA* angepassten Gehäuse befindet. Der Laser operiert bei Wellenzahlen zwischen 2198 und 2206 cm^{-1} (bzw. Wellenlängen von 4532,9 - 4565 nm) im mittleren Infrarotbereich. Hierbei wird der Arbeitspunkt über die Lasertemperatur mit Hilfe eines Peltierelements eingestellt. Das Durchstimmen des Lasers geschieht über das Anlegen einer Sägezahnspannung.

Abbildung 2.6 zeigt die Voigt-Profil (aus HITRAN) von N_2O , CO und H_2O für typische atmosphärische Mischungsverhältnisse dieser Spurengase für den Spektralbereich des hier verwendeten Lasers. Für die simultane Messung von N_2O und CO kommen zwei Wellen-

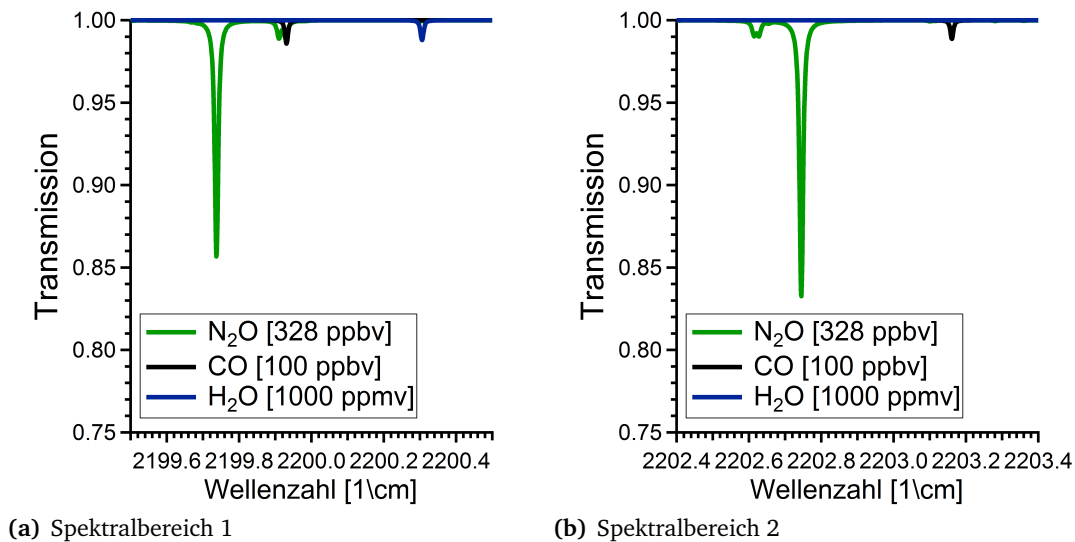


Abbildung 2.7: Voigt-Profile von N_2O , CO und H_2O für typische atmosphärische Mischungsverhältnisse für den Spektralbereich des verwendeten Lasers von UMAQS (vgl. Abb. 2.6).

längenbereiche in Frage. Diese sind in Abb. 2.7 vergrößert dargestellt. Im Wesentlichen gibt es zwei Unterschiede beider Spektralbereiche: Spektralbereich 1 (SB1) zeigt im Bereich der CO-Absorptionslinie eine Überlagerung mit schwacher N_2O -Absorption und erlaubt die simultane Messung von Wasserdampf. Dies ist in Spektralbereich 2 (SB2) nicht möglich. In SB2 liegt die Absorptionslinie von CO im Gegensatz zu SB1 isoliert. Eine Diskussion der Vor- und Nachteile sowie CO-Vergleichsmessungen für beide Spektralbereiche befindet sich in Kap. 2.4.1.

Messzelle

Im Instrument befindet sich eine astigmatische Vielfachreflexionsmesszelle vom Typ Herriott, welche in McManus (2010); McManus et al. (2011) detailliert beschrieben wird. Die Messzelle hat eine optische Weglänge von 76 m und ein Volumen von 0,5 l. Vielfachreflexionsmesszellen werden in der Infrarotabsorptionsspektroskopie verwendet, um ein hinreichend starkes Messsignal zu erhalten. Dabei werden Messzellen mit möglichst kleinem Volumen verwendet. Dadurch wird die Austauschzeit des Probengases, welche üblicherweise die Zeitauflösung des Instruments bestimmt, möglichst gering (Kap. 2.3.2).

Detektor

Als Detektor wird eine aus Quecksilber-Cadmium-Tellurid bestehende Photodiode der Firma *Teledyne - Judson Technologies, Montgomeryville, PA, USA* verwendet. Dieser aus der J19TE - Produktserie stammende Detektor operiert in Wellenlängenbereichen zwischen 0,5 und 5,0 μm .

Analysesoftware

Die Ansteuerung aller Komponenten des Spektrometers erfolgt über einen im Gehäuse des Instruments integrierten kommerziellen Rechner mit Windows-Betriebssystem. Dabei wird die von der Firma *Aerodyne Inc., MA, USA* entwickelte Analysesoftware „TDLWIN-TEL“ zur Steuerung des Lasers, der Datenaufzeichnung und zur Analyse der gemessenen Spektren verwendet (McManus, 2010). Das Instrument operiert mit einer Abtastrate von 1,5 MHz, wobei ein Spektrum aus 450 Punkten besteht und 40 Punkte zur Bestimmung des „Nullsignals“ bei ausgeschaltetem Laser verwendet werden. Daraus ergibt sich, dass die Spektren mit einer Frequenz von ca. 3 kHz aufgenommen werden. Zur Bestimmung der Mischungsverhältnisse werden die Einzelspektren über 0,1 s oder 1 s gemittelt. Dies entspricht einer Zeitauflösung von 1 Hz bzw. 10 Hz. Die „wirkliche“, physikalische Zeitauflösung des Spektrometers ergibt sich letztendlich aus der Zeit die benötigt wird, um das Probengas in der Messzelle vollständig auszutauschen (Kap. 2.3.2).

2.2 Komponenten von UMAQS

Das UMAQS-Flugzeugrack besteht aus den folgenden fünf Komponenten: Spektrometer, Thermorack, Spannungsversorgung, Kalibrationsgasflasche und Scrollpumpe. Die Gewichte, Maße und Leistungsaufnahmen der einzelnen Bauteile sind in Tab. 2.1 zusammengefasst. Diese Komponenten werden in einem speziell für Flugzeugmessungen hergestellten sog. Rack gehalten. Ein Foto von UMAQS im Forschungsflugzeug Falcon (D-CMET) des Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) ist in Abb. 2.1 zu sehen. Eine stark vereinfachte Skizze mit den wichtigsten mechanischen und elektronischen Verknüpfungen ist in Abb. 2.8 gezeigt. Im Folgenden wird näher auf die einzelnen Komponenten eingegangen:

2.2.1 Spektrometer

Das Spektrometer als wichtigste Komponente von UMAQS wird detailliert in Kap 2.1 beschrieben, worauf an dieser Stelle verwiesen wird.

2.2.2 Thermorack

Das Thermorack besteht aus einer modifizierten, thermoelektrischen Kühlung, Typ „Thermorack 401“, von der Firma *Solid State Cooling System, Wappinger Falls, NY*. Die Hauptaufgabe des Thermoracks ist die Temperaturstabilisierung der Optik des Spektrometers (Abb. 2.5). Diese umfasst das Dämpfen starker Umgebungstemperaturschwankungen sowie das Ableiten der durch das Peltierelement (zur Lasertemperatursteuerung) entstehenden Wärme. Dadurch werden Temperaturabhängigkeiten des Detektors und weiterer Elektronik innerhalb der Optik minimiert. Zusätzlich werden mechanische Spannungen auf die optischen Spiegel aufgrund sich ändernder Umgebungstemperaturen vermieden, wodurch der Strahlengang stabilisiert wird. Die Temperaturstabilisierung geschieht über einen Kühlflüssigkeitskreislauf mit konstanter Temperatur (typischerweise zwischen 20

	Gewicht [kg]	Maße B x T x H [mm]	Leistungsaufnahme
Spektrometer	31,7	482 x 636 x 266 (6 HE)	230 V / 2,5 A
Thermorack	21,8	482 x 510 x 178 (4 HE)	230 V / 4 A
Scrollpumpe	39,7	450 x 340 x 365	230 V / 3 A
Auerflasche	max. 6,4	590 x 150 x 150	-
Spannungsverteilung	2,9	482 x 130 x 89 (2 HE)	-
Gesamt	≈ 130	590 x 800 x 955	9,5 A

Tabelle 2.1: Gewichte, Maße und Leistungsaufnahme der einzelnen Komponenten von UMAQS. Das Gesamtgewicht ist das Gewicht von UMAQS im in das Flugzeugrack eingebauten Zustand einschließlich aller Halterungen, Verschlauchungen und Kabel. Die Leistungsaufnahmen entsprechen den maximalen Werten im Normalbetrieb. Die Scrollpumpe hat beim Anschalten für eine Dauer von ca. 2 s eine deutlich erhöhte Leistungsaufnahme.

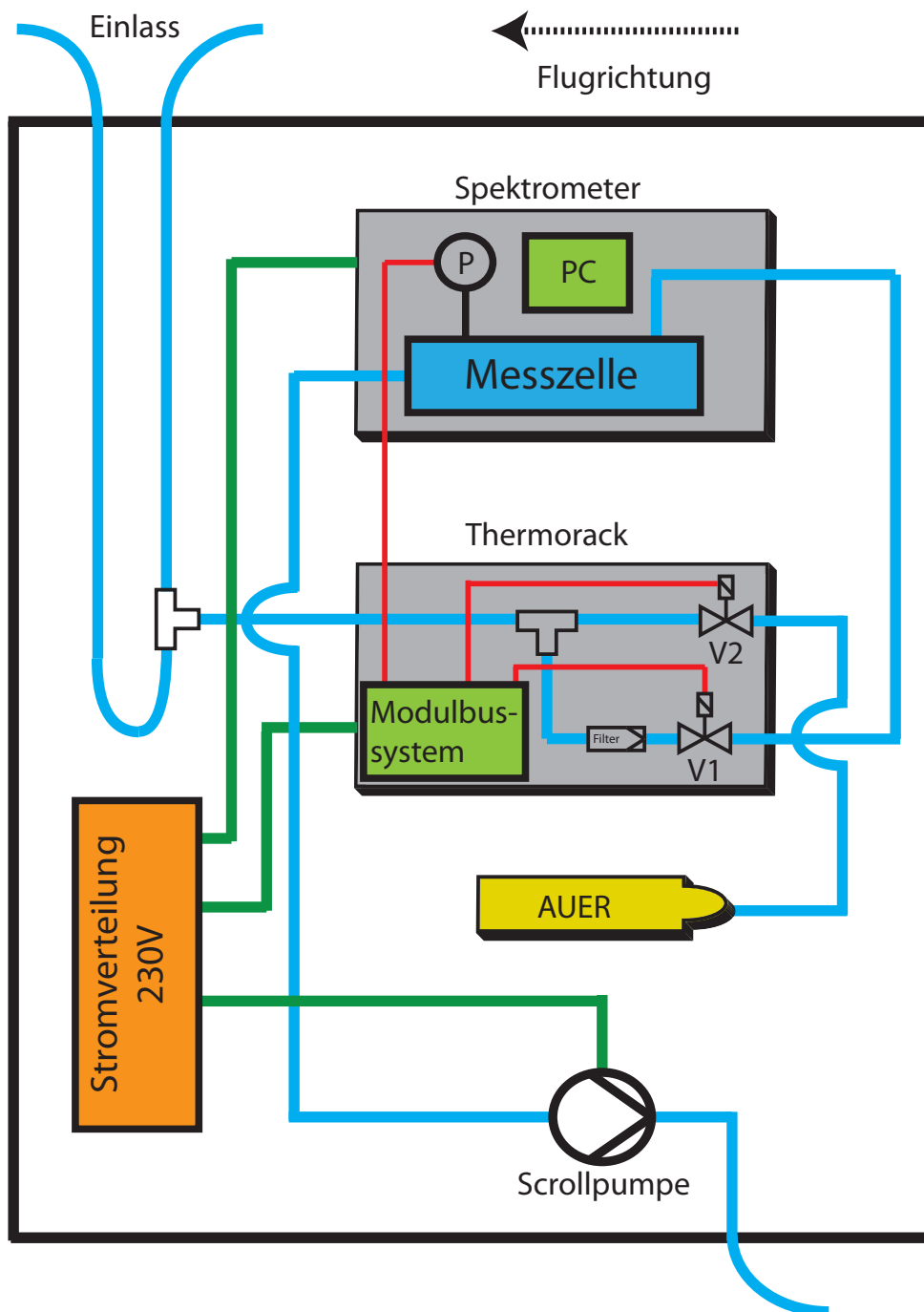


Abbildung 2.8: Skizze der Komponenten von UMAQS, welches aus dem Spektrometer, dem Thermorack, der Spannungsverteilung, der Vakuumpumpe sowie der Kalibrationsgasflasche besteht. Blaue Linien zeigen den Gasfluss, grüne Linien die Spannungsversorgung und rote Linien die Steuerung der Druckregelung und des Kalibrationsventils über das Modulbussystem. Eine detaillierte Beschreibung des Gasflusses befindet sich in Kap. 2.3.1.

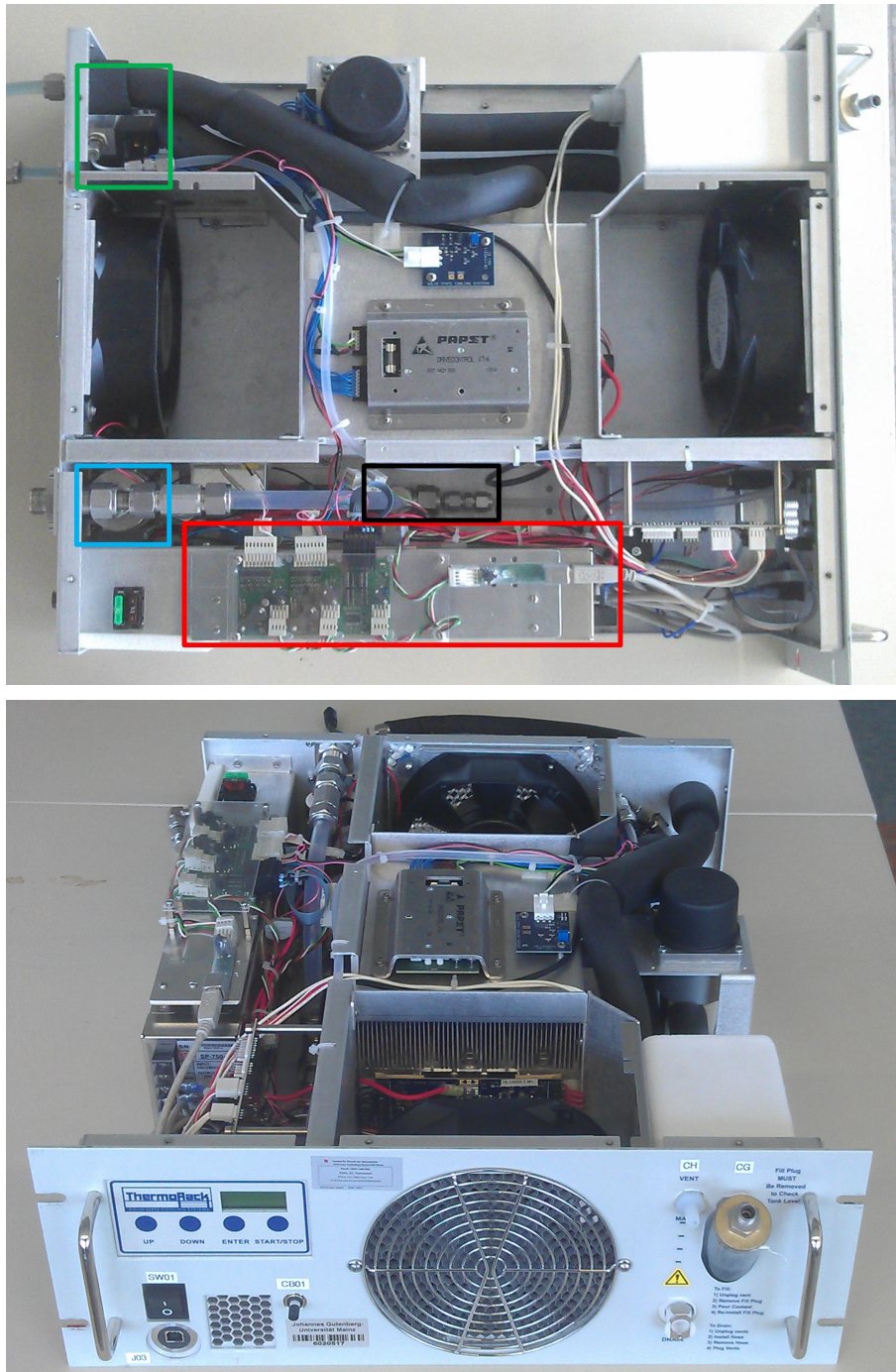


Abbildung 2.9: Innenansicht des modifizierten Themoracks 401 von der Firma *Solid State Cooling System, Wappinger Falls, NY*, mit 1/2"-PFA-Verschlauchung. Zusätzlich sind in der oberen Abbildung das Modulbussystem (roter Kasten), das Ventil zur Regelung des Gasflusses (blauer Kasten) bzw. der Kalibration (grüner Kasten) sowie die T-Verschraubung zur Zugabe von Kalibrationsluft in den Messgasfluss (schwarzer Kasten) markiert.

und 30°C), welcher über 1/4“-Leitungen mit dem Spektrometer verbunden ist. Innerhalb des Spektrometers wird die Flüssigkeit über Edelstahlwindungen um die Optik geleitet (Abb. 2.5). Auf diese Weise wird die Umgebungstemperatur von Laser und Detektor annähernd konstant gehalten.

Neben der Temperaturstabilisierung der Optik wurde freier Raum innerhalb des Thermoracks genutzt, um darin die Gasfluss- und Kalibrationssteuerung unterzubringen und somit bedeutend Platz einzusparen. Dies wurde durch das von der Elektronikabteilung des MPIC¹ Mainz neuentwickelte Modulbussystem möglich. Dieses ermöglicht die Ansteuerung und Datenaufzeichnung von Drucksensoren, Ventilen, Temperatursensoren sowie die Kopplung dieser Bauteile über einen PID-Controller mittels Platinen mit einer Größe von ca. 2 x 3 cm. Details des Gasflusses und der Kalibrationssteuerung sind in Kap. 2.3.1 und 2.3.3 zu finden.

2.2.3 Scrollpumpe

Um einen möglichst hohen Gasfluss durch UMAQS zu erreichen wird eine Vakuumpumpe der Firma *Oerlikon Leybold Vacuum, PA, USA* eingesetzt. Dabei wird eine Scrollpumpe vom Typ SC 30D mit einer Nennsaugleistung von $\approx 30\text{m}^3/\text{h}$ bzw. 500 l/min verwendet (Abb. 2.10 (links)). Weitere Informationen wie Gewicht, Maße und Leistungsaufnahme sind in Tab. 2.1 angegeben. Beim Aufbau von UMAQS wird die Pumpe unregelt bei voller Leistung betrieben. Im Rack ist die Pumpe soweit wie möglich abgesenkt worden, um den Schwerpunkt aufgrund des hohen Gewichts der Pumpe so niedrig wie möglich zu halten. Die Verbindung mit dem Rack besteht über Stoßdämpfer, damit von der Pumpe ausgehende Vibrationen nicht auf die sensible Optik des Spektrometers übertragen werden.

2.2.4 Spannungsverteilung

Innerhalb der Spannungsverteilung wird die von der Flugzeugelektronik erzeugte Spannung an die Einzelkomponenten verteilt. Dabei wird die Verteilung eingangseitig an den Spannungskonverter des Messflugzeugs angeschlossen, welcher die Standardspannung der meisten Forschungsflugzeuge von 28 V/DC in für UMAQS nötige 230 V-Wechselspannung umwandelt. Zusätzlich sind innerhalb der Spannungsverteilung Überspannungssicherungen zum Schutz der Elektronik des Flugzeugs sowie Spannungsfilter, welche Spannungsspitzen abfangen, zum Schutz von UMAQS verbaut.

2.2.5 Kalibrationsgasflasche

Für Kalibrationen während eines Messfluges (Kap. 2.3.3) wird innerhalb des UMAQS-Racks eine Druckluftflasche (Hersteller: *MSA Auer, Berlin, D*) mitgeführt. Diese hat ein Volumen von 6 l und wird vor den Messungen bis zu einem Druck von ca. 300 bar mit getrockneter Außenluft befüllt. Vor und nach Verwendung der Gasflasche werden die N₂O- und CO-Mischungsverhältnisse des Inhalts im Labor gegen NOAA-Standards vermessen. In Abb. 2.10 (rechts) ist die im Rack gehaltene Druckluftflasche gezeigt. Bei Bedarf kann die Druckluftflasche im Flugzeug ohne Ausbau des Racks oder einzelner Komponenten innerhalb des Racks ausgetauscht werden.

¹MPIC: Max Planck Institut für Chemie, Mainz

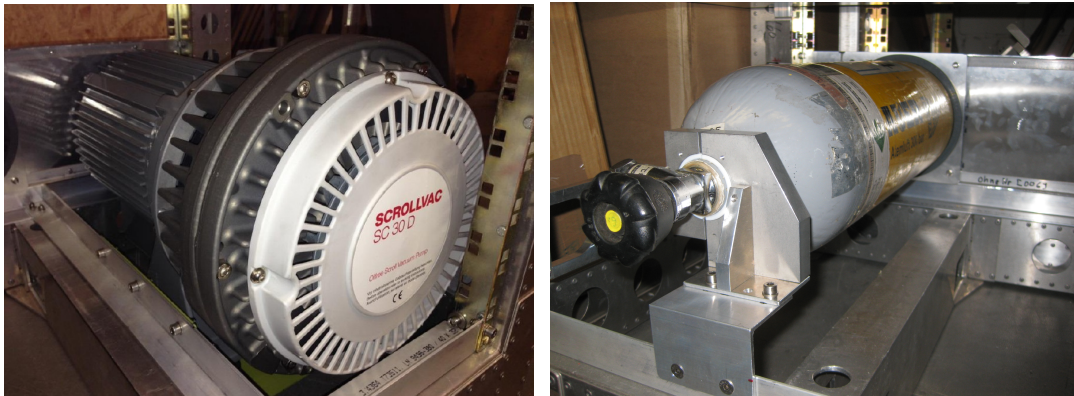


Abbildung 2.10: Links: Verwendete Scrollpumpe des Typs SC 30D der Firma *Oerlikon Leybold Vacuum, PA, USA*. Rechts: Im Rack gehaltene Druckluftflasche zur Kalibration von UMAQS während der Messflüge. Fotos: *enviscope GmbH, Frankfurt am Main, D*.

2.3 Zeitauflösung, Datenkorrektur und Messfehler

2.3.1 Gasfluss

Der Gasfluss von UMAQS ist schematisch in Abb. 2.8 skizziert. Die Außenluft wird durch einen Schlauch mit großem Durchmesser geleitet („Bypass“). Durch den während eines Fluges starken Staudruck am nach vorne gerichteten Einlass entsteht ein hoher Gasfluss durch den Bypass. Die Verwendung eines Bypasses hat den Vorteil, dass die meisten durch den nach vorne ausgerichteten Einlass eingesammelte Wasser- und Eispartikel nicht in das Instrument gelangen, sondern wieder direkt nach Außen geleitet werden. Der Gaseingang von UMAQS wird dabei innerhalb der Flugzeugkabine über eine T-Verschraubung mit dem Bypass verbunden. Am Ende des Gaslaufs von UMAQS befindet sich eine Vakuumpumpe (Kap. 2.2.3). Diese sorgt für den Gasfluss, ausgehend vom Abgriff am Bypass, durch das Instrument. Um den Druck in der Messzelle konstant zu halten, wurde eine neue Druckregelung gebaut. Dabei wird der Gasstrom zunächst durch das Thermorack geleitet, in dem ein Partikelfilter (um Verschmutzungen der Messzelle zu vermeiden) und ein Magnetventil in Reihe geschaltet sind. Das Magnetventil ist über einen auf dem Modulbussystem implementierten PID-Regler mit dem Drucksensor der Messzelle des Spektrometers gekoppelt. Dieser hält den Zelldruck bei einem variabel einstellbaren Wert konstant, unabhängig vom Druck am Einlass des Systems. Hinter dem Magnetventil ist das Thermorack mit dem Spektrometer verbunden. Innerhalb des Spektrometers wird das Messgas durch die Messzelle geleitet. Die durch die Pumpe strömende Luft wird am Ende des Systems mit der Abgasleitung des Flugzeugs verbunden. Im Thermorack befindet sich zwischen Eingang und Partikelfilter eine weitere T-Verschraubung, durch welche Kalibrationsgas eingeleitet werden kann (Kap. 2.3.3). Um einen möglichst geringen Strömungswiderstand zu erhalten, wurden entgegen der häufig verwendeten 1/4“-Schläuche für UMAQS ausschließlich 1/2“-Leitungen verwendet. Zusätzlich werden die Schlauchlängen so kurz wie möglich gehalten. Weiterhin wird das Magnetventil mit dem geringsten Strömungswiderstand, welches von der Firma *Bronkhorst Mättig GmbH, Kamen, D* zur Zeit der Entwicklung von UMAQS

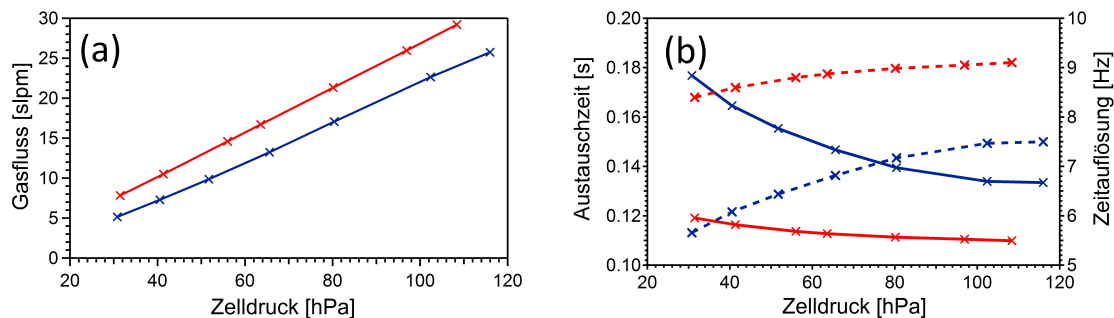


Abbildung 2.11: (a): Gemessener Gasfluss in Abhängigkeit des Zelldrucks. (b): Aus dem gemessenen Gasfluss nach Gl. 2.3 berechnete Austauschzeit (durchgezogene Linien) und Zeitauflösung (gestrichelte Linien) von UMAQS. Die in Kap. 2.3.2 beschriebene Konfiguration (1) der Schlauchlänge zwischen Spektrometer und Pumpe ist in blau und Konfiguration (2) in rot dargestellt.

erhältlich war, verwendet. Dadurch lässt sich die große Pumpleistung der verwendeten Vakuumpumpe vollständig ausnutzen ohne dass der Druckfall über die Messgasleitung so groß wird, dass der Druck in der Messzelle absinkt. Der Druckabfall zwischen dem Einlass und der Messzelle des hier beschriebenen Gasflusses beträgt weniger als 130 hPa bei Zelldrücken zwischen 60 und 80 hPa und einem Gasfluss von ca. 15 slpm². Dadurch lässt sich das Instrument bis zu einem minimalen Druck am Gaseinlass des Flugzeugs von ca. 200 hPa betreiben. Dies bedeutet, dass UMAQS mit dem hier beschriebenen Setup bis zu minimalen Umgebungsdrücken von ca. 150 hPa messen kann, da der Druck am Gaseinlass die Summe aus Umgebungsdruck und Staudruck ist. Der Staudruck im Flugbetrieb beträgt üblicherweise mehr als 50 hPa.

2.3.2 Austauschzeiten und Zeitauflösung

Ziel der neuen Druckregelung ist es, den Zelldruck auf einen konstanten Wert zwischen 30 und 100 hPa bei stark schwankenden Eingangsdrücken zu regeln. Dabei sollen Drücke am Eingang des Systems kleiner 200 hPa möglich sein. Zusätzlich soll der Gasfluss hoch und damit die Austauschzeit der Probenluft in der Messzelle gering sein.

Der Gasfluss von UMAQS ist eine Funktion des Zelldrucks und des Druckabfalls über den Schlauch zwischen Pumpe und Spektrometer. Um diesen zu bestimmen, wurde für den in Kap. 2.2 beschriebenen Aufbau der Gasfluss für zwei verschiedene Schlauchlängen zwischen Vakuumpumpe und Spektrometer gemessen:

(1): Die Schlauchlänge zwischen Spektrometer und Pumpe entspricht der nötigen Schlauchlänge, um Pumpe und Spektrometer innerhalb des Flugzeugracks zu verbinden. Diese Schlauchlänge wurde im Messeinsatz auf dem Forschungsflugzeug verwendet.

(2): Die Schlauchlänge wird in Vergleich zu Konfiguration (1) um die Hälfte verkürzt.

Für beide Konfigurationen wurde eine 1/2"-Verschlauchung verwendet. Die Gasflüsse in Abhängigkeit des Zelldrucks für beide Schlauchlängen sind in Abb. 2.11(a) gezeigt. Dieser liegt zwischen 5 und 30 slpm für Zelldrücke zwischen 30 und 100 hPa. Aus den Gasflüssen lässt sich die Austauschzeit des Probengases in der Messzelle und daraus die Zeitauflösung

²Einheit für den Gasfluss. Von engl.: standard liter per minute

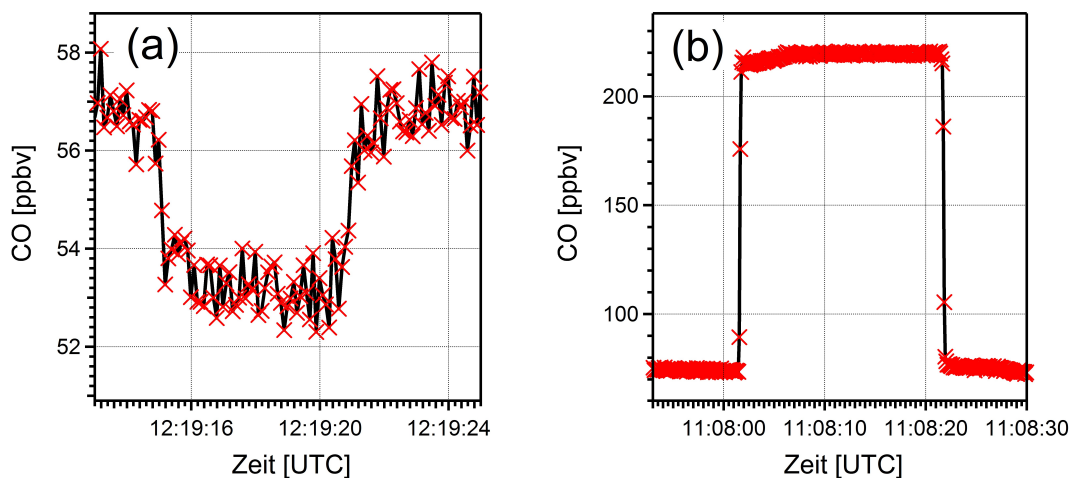


Abbildung 2.12: (a): Gemessener atmosphärischer CO-Gradient. (b): Schaltvorgang für CO-Kalibration. Rote Kreuze markieren einzelne Datenpunkte, wobei diese durch eine schwarze Linie verbunden sind. Die Daten wurden während eines Messfluges am 3. Dezember 2013 mit einer Zeitauflösung von 10 Hz bei einem Zelldruck von 75 hPa aufgenommen.

von UMAQS bestimmen:

$$\text{Austauschzeit} = \frac{\text{Druck in der Messzelle}}{\text{Normaldruck}} \cdot \frac{\text{Volumen der Messzelle}}{\text{Gasfluss}} \quad (2.3)$$

$$\text{Zeitauflösung} = \frac{1}{\text{Austauschzeit}}$$

Der Normaldruck beträgt 1013,25 hPa und die Messzelle von UMAQS hat ein Volumen von 0,5 l.

Die Ergebnisse für beide Konfigurationen und verschiedene Zelldrücke sind in Abb. 2.11(b) gezeigt. Dabei liegt die Austauschzeit zwischen 0,1s und 0,2s, woraus sich Messfrequenzen zwischen 5 Hz und 10 Hz ergeben. Dabei ist zu erkennen, dass für die bei den Messflügen verwendete Schlauchlänge von Konfiguration 1 die Zeitauflösung zwischen 5 Hz und 8 Hz liegt und mit höherem Zelldruck leicht ansteigt.

Die Berechnung der Austauschzeit in Gl. 2.3 lässt unberücksichtigt, dass mehrmaliges Spülen der Messzelle zum vollständigen Austausch der Probenluft nötig ist. Daraus ergeben sich in der Realität im Vergleich zu Abb. 2.11 leicht höhere Werte der Austauschzeit von UMAQS. Dies ist Abb. 2.12 anhand von CO-Daten eines Fluges vom 3. Dezember 2013 mit einer Messfrequenz von 10 Hz bei einem Zelldruck von 75 hPa gezeigt. Abbildung 2.12(a) zeigt die Vermessung eines atmosphärischen CO-Gradienten und Abb. 2.12(b) die Durchführung einer Kalibration (Kap. 2.3.3). Dabei liegen in Abb. 2.12(a) zwischen CO-Werten > 56 ppbv und Werten < 54 ppbv drei Datenpunkte. Gleiches gilt für den Übergang von Umgebungsluft ($R(\text{CO}) \approx 75$ ppbv) zu Kalibrationsluft ($R(\text{CO}) \approx 220$ ppbv) und wieder zurück (Abb. 2.12(b)). Dies zeigt, dass die „wirkliche“ Austauschzeit von UMAQS bei ca. 0,3 s liegt und damit erwartungsgemäß etwas höher als der in Abb. 2.11 bestimmte Wert

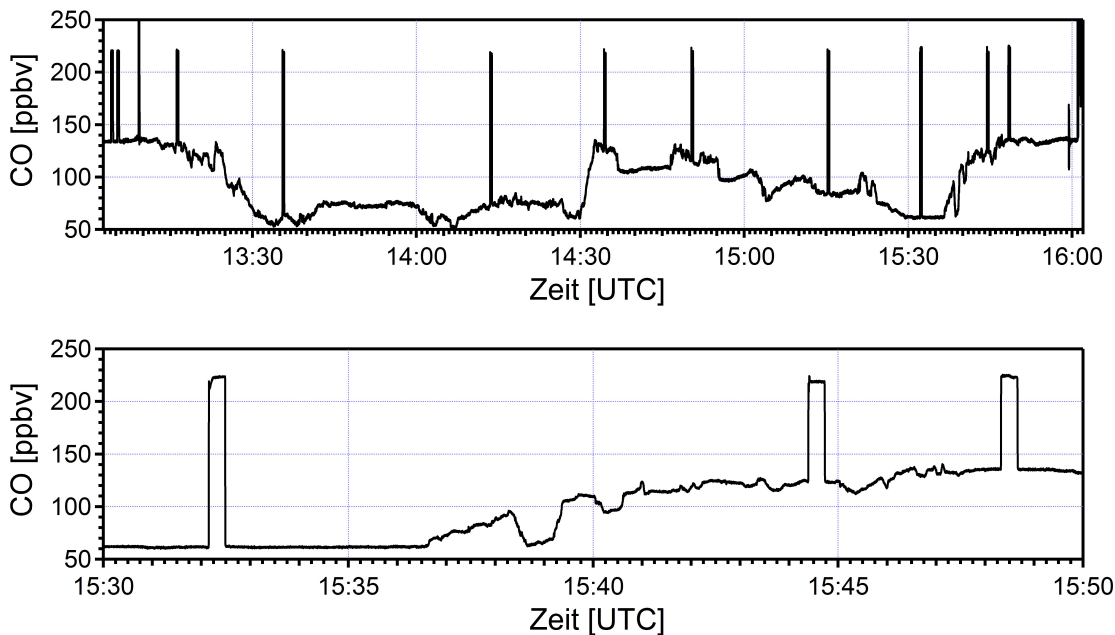


Abbildung 2.13: Oben: Zeitreihe der unkorrigierten CO-Mischungsverhältnisse (10 Hz) eines vollständigen Messfluges. Die einzelnen Kalibrationen während eines Messfluges sind als aus der Zeitreihe herausstechende Peaks zu erkennen. Unten: Zeitlicher Ausschnitt der oberen Zeitreihe vergrößert dargestellt. Hier ist die Dauer einer einzelnen Kalibration erkennbar.

ist. Daraus ergibt sich eine Zeitauflösung von UMAQS von ca. 3 Hz bei einem Zelldruck von 75 hPa.

2.3.3 Kalibration

Zur Korrektur instrumenteller Driften wird UMAQS während der Messflüge mit Luft aus einer Druckluftflasche (Kap. 2.2.5 und Abb. 2.10(rechts)) in-situ kalibriert. Die Kalibrationsluft wird dabei vor und nach der Messkampagne gegen NOAA-Standards vermessen. Auf diese Weise können die Absolutwerte der Messungen mit Daten globaler Messnetzwerke und weiterer Messkampagnen verglichen werden. Während einer Kalibration wird über eine T-Verschraubung Kalibrationsluft innerhalb des Thermoracks in die Messgasleitung geleitet (Abb. 2.8). Dies geschieht über die Öffnung eines Magnetventils, welches über das Modulbussystem angesteuert wird. Dabei liegt am Magnetventil eingangsseitig der am Druckminderer der Druckluftflasche eingestellte Vordruck an. Damit, unabhängig vom Druck innerhalb der Messgasleitung, am Ausgang ein annähernd konstanter Gasfluss in die Messgasleitung hinzugegeben wird, wurde zwischen Ventil und T-Verschraubung eine kritische Düse eingebaut. Diese hat einen Durchmesser von 1,6 mm und wird überkritisch betrieben. Daraus ergibt sich ein Fluss > 25 slpm, welcher höher als der benötigte Messfluss bei Zelldrücken $P < 100$ hPa ist. Dadurch werden die Kalibrationen im Überschuss durchgeführt, wobei der Überschuss an Kalibrationsluft über den Bypass nach außen geleitet wird (Abb. 2.8).

Durch die hohen Gasflüsse und folglich geringen Austauschzeiten von UMAQS (Kap. 2.3.1) sind Kalibrationszeiten vergleichsweise kurz. Dadurch gehen kaum Messdaten verloren und es wird wenig Kalibrationsgas benötigt. Üblicherweise wird UMAQS in Zeitintervallen von ca. 20 Minuten kalibriert. Dabei ist das Ventil für 15 Sekunden geöffnet. Aufgrund von Schaltvorgängen und des Einregelns der Druckregelung gehen pro Kalibration ungefähr 23 Sekunden Messzeit verloren.

In Abb. 2.13(a) ist die unkorrigierte Zeitreihe von CO eines vollständigen Fluges einschließlich der Kalibrationen gezeigt. Die Kalibrationen sind hier als einzelne Peaks auf der Zeitreihe zu erkennen. Die deutlich höheren CO-Mischungsverhältnisse ergeben sich aus der höheren CO-Konzentration der Kalibrationsluft im Vergleich zur Umgebungsluft. In der vergrößerten Darstellung einzelner Kalibrationen in Abb. 2.13(b) ist die Dauer einer einzelnen Kalibration erkennbar.

2.4 Datenkorrektur und Messfehler

Die Messung atmosphärischer Spurengase mit UMAQS stellt eine Absolutmessung dar (Kap. 2.1). Absolut bedeutet hierbei, dass die Messung keiner weiteren Kalibration als Referenz bedarf. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei den Messungen mit dem TRISTAR-Instrument (Schiller et al., 2008; Bozem, 2010) um eine Relativmessung (Kap. 2.5). Relativmessung bedeutet, dass die Mischungsverhältnisse aus der relativen Abweichung des Messspektrums gegenüber einem Referenzspektrum bestimmt werden. Das Referenzspektrum ergibt sich aus der Messung einer Probe mit bekanntem Mischungsverhältnis.

Zur Verbesserung der Datenqualität werden jedoch auch bei UMAQS in-situ Kalibrationen durchgeführt. Dadurch können instrumentelle Driften während der Flüge korrigiert werden (Kap. 2.3.3). In diesem Kapitel werden nötige Korrekturen beschrieben, die auf die primär gemessenen Mischungsverhältnisse angewandt werden. Zusätzlich findet die Berechnung des Messfehlers von UMAQS statt.

2.4.1 CO-Verdünnungsreihen

Zum Test der Linearität und der Bestimmung eines möglichen Offsets der CO-Messungen mit UMAQS werden Verdünnungsreihen durchgeführt. Dafür wird Luft mit einem bekannten, hohen CO-Mischungsverhältnis durch die Beigabe von synthetischer Luft (80% Stickstoff, 20% Sauerstoff, keine Spurengase) auf niedrigere Mischungsverhältnisse verdünnt. Aus den relativen Mengen beider Gase lässt sich das generierte CO-Mischungsverhältnis berechnen und mit dem Messwert von UMAQS vergleichen. Zusätzlich werden die CO-Mischungsverhältnisse mit einem weiteren Instrument gemessen. Mit diesem Aufbau lässt sich das CO-Mischungsverhältnis der Gasmischung mit einer Unsicherheit von ca. 0,5 ppbv bestimmen. Abb. 2.14 zeigt die Ergebnisse der CO-Verdünnungsreihen für beide möglichen Spektralbereiche (Kap. 2.1.3) für verschiedene Zelldrücke und $R(\text{CO})$ zwischen 5 und 220 ppbv. Typische CO-Mischungsverhältnisse in der Troposphäre und Stratosphäre liegen in diesem Bereich.

Alle hier gezeigten Messungen werden mit trockener Luft durchgeführt. Zusätzlich werden die identischen Einstellungen der Analysesoftware wie im späteren Messeinsatz verwendet. Anzumerken ist allerdings, dass die Flugzeugmessungen bei höheren Drücken (ca. 75 hPa) aufgenommen werden. Dies liegt darin begründet, dass die finale Konfiguration

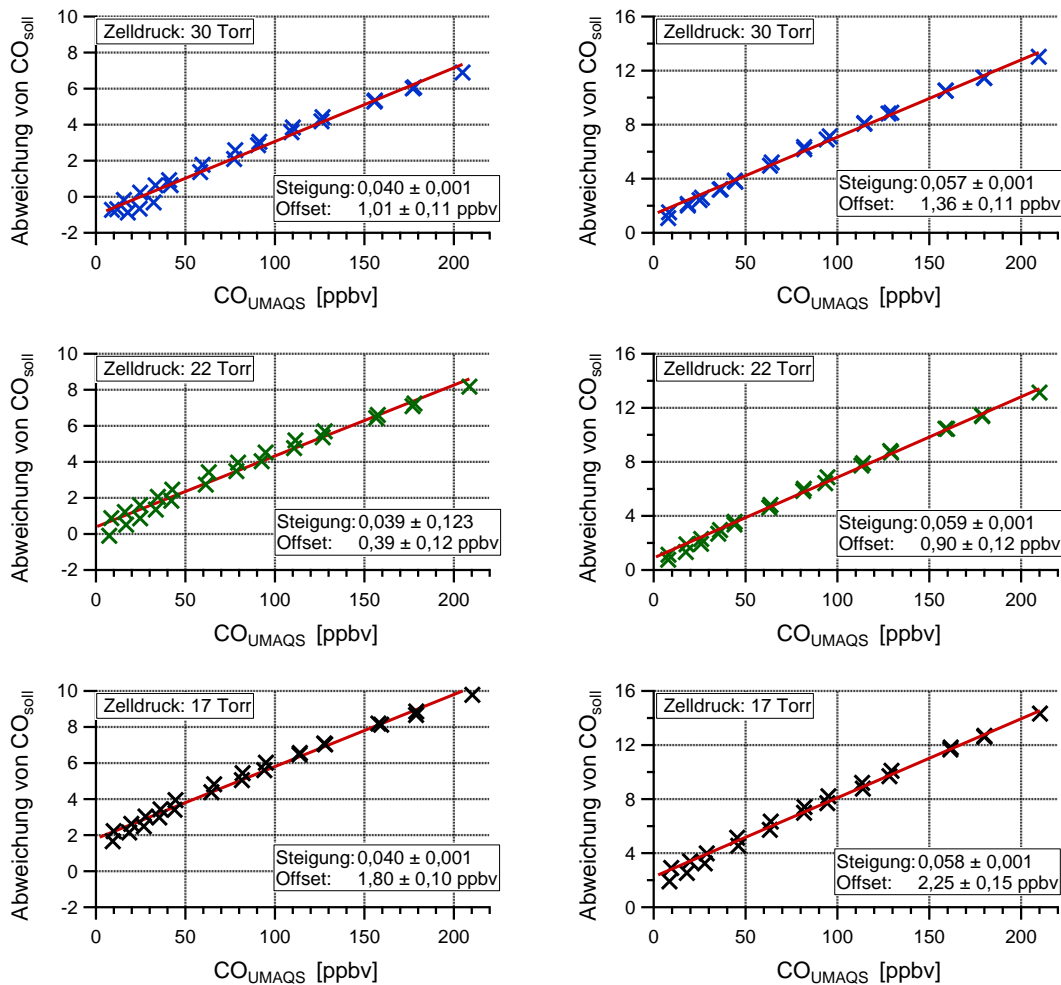


Abbildung 2.14: CO-Verdünnungsreihen von Spektralbereich 1 (links) und Spektralbereich 2 (rechts). Positive Werte auf der Ordinate bedeuten ein von UMAQS zu hoch gemessenes Mischungsverhältnis. Die rote Linie ist ein linearer Fit an die Messwerte. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Fehlerbalken eingezeichnet. Dieser beträgt in y-Richtung ca. 0,5 ppbv und in x-Richtung ca. 1 ppbv.

von UMAQS zum Zeitpunkt der Verdünnungsreihen noch nicht abzusehen war. Verdünnungsreihen für N₂O-Messungen sind aufgrund der geringen atmosphärischen Variabilität in der UTLS zwischen 300 und 330 ppbv nicht nötig. Hier ist der Messfehler aufgrund instrumenteller Driften im Vergleich zu Nichtlinearitäten als die bestimmende Größe anzusehen. Diese Driften werden durch die Durchführung von in-situ Kalibrationen berücksichtigt (Kap. 2.3.3).

Diskussion der Ergebnisse

Abbildung 2.14 zeigt, dass die CO-Messungen von UMAQS signifikant höher als der Istwert sind und die Abweichungen mit steigendem Sollwert größer werden. Diese

Feststellung gilt für beide Spektralbereiche. Die Abweichung mit zunehmendem CO-Mischungsverhältnis ist dabei nicht linear, sondern leicht „bogenförmig“. Dies ist für Spektralbereich 1 (SB 1) etwas stärker ausgeprägt. Da die Abweichung der Datenpunkte gegenüber einer Regressionsgeraden für alle Messwerte < 1 ppbv ist, erscheint die Annahme einer Linearität jedoch gerechtfertigt. Wichtig ist hierbei, dass die Steigung innerhalb eines Spektralbereichs im Rahmen des Fehlers bei verschiedenen Zelldrücken konstant ist. Dies bedeutet, dass der daraus resultierende Fehler der Messung auch bei anderen als den hier betrachteten Zelldrücken, korrigiert werden kann.

Daraus und aus den verschiedenen Nullpunktabweichungen lässt sich die Abweichung der CO-Mischungsverhältnisse auf einen systematischen und einen zufälligen Messfehler zurückführen. Der systematische Fehler ist durch die lineare Abweichung des Messwertes vom Sollwert mit konstanter Steigung gegeben. Die Gründe hierfür können an diesem Punkt nicht benannt werden. Allerdings können die Linienstärken aus der HITRAN-Datenbank durchaus fehlerbehaftet sein und daher einen systematischen Messfehler verursachen. Zusätzlich sind auch Softwareeinstellungen, Gerätekonstanten oder Offsets der Temperatur- und Druckmessung in der Messzelle mögliche Fehlerquellen. Da der systematische Fehler durch eine konstante, lineare Abweichung gegeben ist, lässt sich dieser korrigieren.

Die unterschiedlichen Steigungen für die verschiedenen Spektralbereiche liegen vermutlich darin begründet, dass die CO-Absorption in SB1 von zwei N_2O -Absorptionen überlagert ist (Abb. 2.7(a)). Dadurch kann ein potentieller systematischer Fehler der N_2O -Messung einen Einfluss auf die CO-Messung haben. Zusätzlich werden durch die unterschiedlichen Offsets der linearen Regressionsgeraden instrumentelle Driften deutlich, welche für die Nullpunktverschiebung sorgen. Dieser Fehler kann verschiedene Ursachen wie unterschiedliche Umgebungsbedingungen oder elektronische und mechanische Instabilitäten haben. Über die benötigte Zeit zur Messung einer Verdünnungsreihe von mehr als einer Stunde ist jedoch keine nennenswerte Abweichung der Einzeldatenpunkte von der Regressionsgeraden zu erkennen. Dies bedeutet, dass Driften des Instruments (unter Laborbedingungen) auf Zeitskalen $t > 1$ h abzulaufen scheinen.

Konsequenz

CO-Verdünnungsreihen beider Spektralbereiche zeigen eine annähernd lineare Abweichung der CO-Messungen von UMAQS gegenüber dem „wirklichen“ Mischungsverhältnis. Da diese Abweichung linear und konstant ist, ist sie leicht durch eine Korrekturfunktion zu beheben (Anhang B.2). Dadurch kommen beide Spektralbereiche zur Messung von CO in Frage.

Da die Messung von CO in SB1 mit schwachen N_2O -Absorptionslinien überlagert ist, werden die Messungen im Rahmen dieser Arbeit mit SB2 durchgeführt. Auf diese Weise können Querempfindlichkeiten der N_2O - und CO-Messung ausgeschlossen werden. Allerdings geht durch die Wahl von SB2 die simultane Wasserdampfmessung verloren, welche für die Wasserdampfkorrektur der Daten nötig ist (Kap. 2.4.2). Jedoch lassen sich zur Wasserdampfkorrektur auch die Wasserdampfmessungen weiterer Instrumente an Bord des Flugzeugs verwenden. Außerdem ist eine Wasserdampfkorrektur erst ab einem Mischungsverhältnis von $R(H_2O) > 1000$ ppmv nötig, welches im Bereich der Tropopause und in der Stratosphäre nicht erreicht wird.

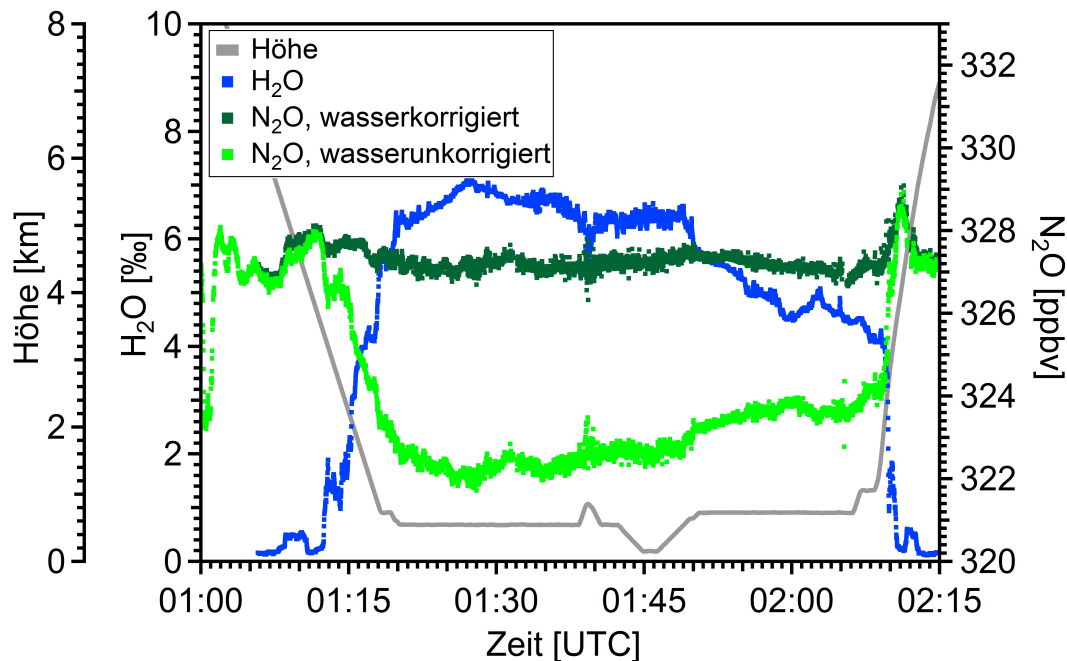


Abbildung 2.15: Beispiel der Wasserdampfkorrektur anhand von N_2O -Daten von einem in geringer Höhe geflogenen Flugabschnitt.

2.4.2 Wasserdampfkorrektur

Aufgrund der Veränderung der Linienform des Absorptionsspektrums bei variablen Wasserdampfmischungsverhältnissen müssen die mit UMAQS gemessenen Mischungsverhältnisse einer sog. Wasserdampfkorrektur unterzogen werden (Kap. 2.1). Diese wurde experimentell vom Hersteller des Spektrometers (*Aerodyne Inc., MA, USA*) bestimmt:

$$CO_{dry} = \frac{CO_{wet}}{(1 - H_2O * 10^{-6})^n} \quad (2.4)$$

$$N_2O_{dry} = \frac{N_2O_{wet}}{(1 - H_2O * 10^{-6})^n}$$

Der Exponent n setzt sich aus einem Dichte- und einem Linienverbreitungsanteil zusammen. Der Dichteteil ist $n=1$ für beide Spezies. Die Linienverbreiterteile sind $n_{N_2O}=0,39$ und $n_{CO}=0,28$. Die jeweilige Summe ergibt die gesammte Korrektur.

In Abb. 2.15 ist die Anwendung der Wasserkorrektur für N_2O -Daten eines in geringer Höhe geflogenen Flugabschnitts gezeigt. N_2O -Messungen in geringen Höhen eignen sich dabei gut zur Evaluierung der Wasserdampfkorrektur, da das N_2O -Mischungsverhältnis in der Troposphäre gut bestimmt ist (Kap. 1.6.1). $R(N_2O)$ in einer Flughöhe von ca. 1 km liegt zwischen 322 ppbv und 324 ppbv und damit deutlich unter dem zum Zeitpunkt der Messungen (Juni 2014) troposphärischen Mischungsverhältnis von ca. 327,5 ppbv. Das Auftreten dieser Erniedrigung aufgrund stratosphärischer Luftmassen kann durch die zur gleichen Zeit gemessenen hohen Wasserdampfmischungsverhältnisse ausgeschlossen werden.

Nach der Wasserdampfkorrektur liegt $R(\text{N}_2\text{O})$ im Bereich des zur Zeit der Messung troposphärischen Mischungsverhältnisses von 327,5 ppbv. Dies bestätigt die Korrektheit der vom Hersteller bestimmten Wasserdampfkorrektur. Für Wasserdampfmischungsverhältnisse $R(\text{H}_2\text{O}) < 1000$ ppmv wird der Einfluss von Wasserdampf auf die gemessenen Mischungsverhältnisse vernachlässigbar. Daten im Bereich der Tropopause und Stratosphäre müssen daher zumeist nicht korrigiert werden.

2.4.3 Allan-Varianz

Messunsicherheiten eines Spektrometers der hier beschriebenen Art lassen sich durch die Präzision und Genauigkeit der Messung angeben. Die Präzision beschreibt die Variabilität der Messwerte um ihren Mittelwert, die Genauigkeit beschreibt die Abweichung des Mittelwerts vom wahren Wert (der nicht bekannt sein muss). Für Messungen mit UMAQS ist die Präzision durch statistische Fehler wie das Rauschen am Detektor oder des Lasersignals, schnelle Störungen der Elektronik, das Rauschen von Verstärkern, o.ä. limitiert. Die Genauigkeit von UMAQS hingegen hängt vor allem von instrumentellen Driften und systematischen Fehlern ab. Systematische Fehler können dabei durch konstante Fehler von instrumentellen Parametern wie optische Weglänge, Offsetfehler der Druck- und Temperaturmessung in der Messzelle oder fehlerhafte Werte aus der spektralen Datenbank HITRAN verursacht werden. Durch in-situ Kalibrationen werden systematische Messfehler von UMAQS korrigiert (Kap. 2.3.3). Daher ist die Genauigkeit von UMAQS vor allem durch instrumentelle Driften gegeben. Diese entstehen üblicherweise durch Veränderungen der Umgebungsbedingungen wie Druck- oder Temperaturschwankungen.

Der Fehler des Mittelwertes durch statistisches Rauschen lässt sich durch eine Erhöhung der Integrationszeit reduzieren. Dies gilt jedoch nur so lange, bis instrumentelle Driften größer werden als der reduzierte Fehler. Den Zusammenhang zwischen Drift und statistischem Rauschen kann mit der sog. Allan-Varianz σ_A^2 untersucht werden (Werle et al., 1993; Werle, 2010). Diese ist definiert als die Varianz des Mittelwertes \bar{a} der Datenpunkte a_i ($i = 1 : N$) in Abhängigkeit der Mittelungszeit T aus der Vermessung eines konstanten

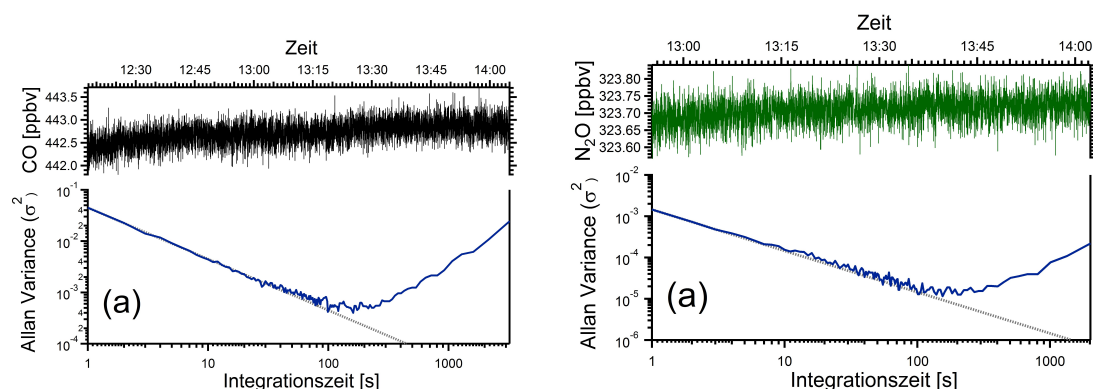


Abbildung 2.16: Allan-Varianz-Plot für CO (links) und N_2O (rechts) für Labormessungen mit Probenluft mit konstanten CO- und N_2O -Mischungsverhältnissen (obere Zeitreihe).

Spezies	N ₂ O [pptv]			CO [pptv]		
Mittelungszeit	10 s	100 s	T _{opt} = 155 s	10 s	100 s	T _{opt} = 161 s
σ _A ²	0,154	0,013	0,011	4,403	0,476	0,399

Tabelle 2.2: Allan-Varianz σ_A^2 als Fehler des Mittelwertes für verschiedene Integrationszeiten und der optimalen Mittelungszeit T_{opt} aus der Allan-Varianz in Abb. 2.16.

Mischungsverhältnisses über einen längeren Zeitraum ($t > 1$ h):

$$\sigma_A^2(T) = \frac{1}{N(T)} \cdot \frac{1}{N(T) - 1} \sum_{i=1}^N (T)(a'_i - \bar{a}(T))^2 \quad (2.5)$$

Abbildung 2.16 zeigt einen Allan-Varianz-Plot für 1 Hz - Daten von UMAQS aus Messungen eines konstanten Mischungsverhältnisses von N₂O und CO über einen längeren Zeitraum.

Der Allan-Varianz-Plot lässt sich folgendermaßen lesen:

- Die blaue Kurve zeigt die Varianz des Mittelwertes in Abhängigkeit des Mittelungsintervalls. Das Minimum dieser Kurve gibt die geringstmögliche Varianz des Mittelwertes bei Mittelung mit der entsprechenden Zeit an. Bei längeren Mittelungszeiten dominieren Driften. Daher kann die Varianz des Mittelwertes durch eine höhere Mittelungszeit nicht weiter erhöht werden. Die graue, dünne Linie zeigt den theoretischen Verlauf der Allan-Varianz für den Fall, dass keine instrumentellen Driften auftreten.

Die Ergebnisse der Allan - Varianz sind in Tab. 2.2 dargestellt. Am Minimum von $\sigma_A^2(T)$ bei $T \approx 160$ s erreichen die Messungen von UMAQS (unter Laborbedingungen) die höchstmögliche Genauigkeit. Durch längere Mittelungszeiten verursachen instrumentelle Driften einen steigenden Wert der Allan - Varianz und damit eine sinkende Messgenauigkeit.

Die aus der Allan-Varianz bestimmten Werte als Fehler des Mittelwertes lassen sich jedoch nur dann als Messfehler von UMAQS angeben, wenn über einen längeren Zeitraum ein konstantes Mischungsverhältnis vermessen wird. Dies ist unter Flugbedingungen nicht der Fall, da dort ein schneller Austausch der Probenluft durch einen kontinuierlichen Gasfluss durch das Instrument gegeben ist (Abb. 2.8). Für diesen Fall ist der Fehler der Einzelmessung von Interesse, welcher aus der Allan-Varianz nicht bestimmt werden kann. Dieser setzt sich aus der Präzision und Genauigkeit der Messungen von UMAQS zusammen und wird im folgenden Kapitel bestimmt.

2.4.4 Präzision und Genauigkeit

In diesem Kapitel werden die in-situ Kalibrationen (Kap. 2.3.3) zur Bestimmung der Präzision und Genauigkeit der Messungen von UMAQS unter Flugbedingungen verwendet. Diese geben die Möglichkeit, die Präzision und die Genauigkeit aus den über den Zeitraum

eines Fluges gleichmäßig verteilten Messungen eines bekannten, konstanten Mischungsverhältnisses zu berechnen. Im Folgenden werden die dafür verwendeten Rechenverfahren angegeben.

- **Präzision**

Unter der Annahme, dass die Datenpunkte einer Kalibration statistisch um den Mittelwert gleich verteilt sind, lässt sich die Standardabweichung σ zur Berechnung der Präzision verwenden:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^N (a'_i - \bar{a})^2} \quad (2.6)$$

wobei \bar{a} der Mittelwert einer Kalibration ist und a'_i ($i = 1 : N$) die Abweichungen der einzelnen Datenpunkte vom Mittelwert sind. Daraus ergibt sich, dass 68,26% der Daten im Intervall $\bar{a} \pm \sigma$ liegen (95,44%: $\bar{a} \pm 2\sigma$, 99,74%: $\bar{a} \pm 3\sigma$).

Die Präzision der Messungen dieser Arbeit wird als 2σ -Wert angegeben.

- **Genauigkeit**

Die Genauigkeit der Messungen dieser Arbeit ist durch instrumentelle Driften limitiert. Die Drift lässt sich durch die Mittelwerte der während der Flüge durchgeführten Kalibrationen bestimmen. Hier wird als Maß für die Genauigkeit der Absolutbetrag der Drift von einer Kalibration zur zeitlich darauffolgenden Kalibration verwendet. Von diesen Werten wird der Mittelwert über einen vollständigen Flug gebildet:

$$\bar{\Delta}_{Drift} = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} |\bar{a}_{j+1} - \bar{a}_j| \quad (2.7)$$

Dabei ist n die Anzahl der Kalibrationen während des Fluges und \bar{a} der Mittelwert der Einzelkalibration.

Zu beachten ist, dass Driften üblicherweise als Abweichung pro Zeit (hier: [ppbv/Zeit]) angegeben werden. Da jedoch die in-situ Kalibrationen von UMAQS in annähernd konstanten zeitlichen Abständen von 20 Minuten durchgeführt werden, lässt sich die Drift als Absolutwert (hier: [ppbv]) angeben.

- **Gesamtunsicherheit**

Die Gesamtunsicherheit der Einzelmessung von UMAQS (relativ zum Kalibrationsstandard) bestimmt sich aus der Fehlerfortpflanzung von Präzision und Genauigkeit:

$$\text{Gesamtunsicherheit} = \sqrt{\bar{\Delta}_{Drift}^2 + (2\sigma)^2} \quad (2.8)$$

2.4.5 Messunsicherheit während AIRTOSS-ICE 2013

Tabelle 2.3 zeigt einen Überblick von Genauigkeit und Präzision der mit UMAQS gewonnenen N_2O - und CO -Daten von AIRTOSS-ICE 2013. Die Werte wurden mit der in Kap. 2.4.4

Flug	N ₂ O [ppbv]			CO [ppbv]		
	$\bar{\Delta}_{Drift}$	2σ	Gesamt	$\bar{\Delta}_{Drift}$	2σ	Gesamt
AIR1	0,31	0,10	0,33	0,96	0,33	1,02
AIR2	0,35	0,13	0,37	1,8	0,36	1,84
AIR3	0,34	0,16	0,38	1,33	1,10	1,73
AIR4	0,56	0,17	0,58	1,37	1,21	1,83
AIR5	0,36	0,22	0,42	1,12	0,85	1,41
AIR6	0,40	0,13	0,42	0,94	0,50	1,06
AIR7	0,20	0,21	0,29	1,05	0,40	1,12
Mittel	0,36	0,16	0,39	1,22	0,68	1,39

Tabelle 2.3: Genauigkeit ($\bar{\Delta}_{Drift}$) und Präzision (2σ) der CO- und N₂O-Daten von UMAQS während der AIRTOSS-ICE Kampagne 2013. Datengrundlage sind 1 Hz-Daten.

beschriebenen Methode bestimmt. Beide Fehler und der Gesamtfehler sind für die N₂O-Messungen geringer als für die CO-Daten. Dies lässt sich durch die stärkere Absorptionslinie von N₂O im Vergleich zu CO für den verwendeten Wellenlängenbereich und dem daraus resultierenden höheren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses erklären (Abb. 2.6). Die Varianz des Mittelwertes aus der Allan-Varianz zeigt ebenfalls geringere Werte für die Messung von N₂O (Tab. 2.2).

Die unterschiedlichen Werte für die Drift und die Standardabweichung der Kalibrationen der einzelnen Flüge lassen sich durch mehr oder weniger starke Schwankungen der Umgebungsbedingungen während der Messflüge erklären.

Wichtig ist anzumerken, dass die mit Hilfe der Kalibrationen identifizierte Instrumentendrift unter der Annahme der Linearität der Drift es möglich macht, diesen systematischen Fehler zu korrigieren (Anhang B.2). Daher ist der Fehler der Genauigkeit als obere Abschätzung zu betrachten. Die Präzision bleibt davon unberührt. Der berechnete Gesamtfehler ist daher größer als der „wahre“ Fehler, welcher zwischen der Präzision und dem Gesamtfehler liegen muss. Weiterhin ist der Fehler der Drift für Datenpunkte zeitlich nahe einer Kalibration am geringsten. Würden die Annahme der linearen Drift der Realität entsprechen, so würde durch die lineare Driftkorrektur die Genauigkeit maximal und als Gesamtfehler bliebe die Präzision von UMAQS.

Die in Tab. 2.3 angegebenen Mittelwerte der fehlerfortgeplanten Genauigkeit und Präzision werden als Messfehler für die Messungen mit UMAQS während AIRTOSS-ICE 2013 verwendet.

2.5 Das TRIHOP - Rack

Die Messungen von CO, N₂O, und CH₄ während TACTS und ESMVal 2012 wurden mit dem TRISTAR-Instrument (TRacer In-Situ TDLAS for Atmospheric Research) durchgeführt. Die Bezeichnung „TRIHOPE-Rack“ ergibt sich aus der gemeinsamen Implementierung von TRISTAR und des HyPHoP-Instruments innerhalb eines Racks. HyPHoP ist eine Neuentwicklung des MPIC / Mainz zur Messung von Wasserstoffperoxid, welches während TACTS und



Abbildung 2.17: Das TRIHOP-Rack in HALO während TACTS / ESMVal 2012. Blau: Optik des TRISTAR-Instruments. Rot: Elektronik des TRISTAR-Instruments. Grün: HyPHoP-Instrument.

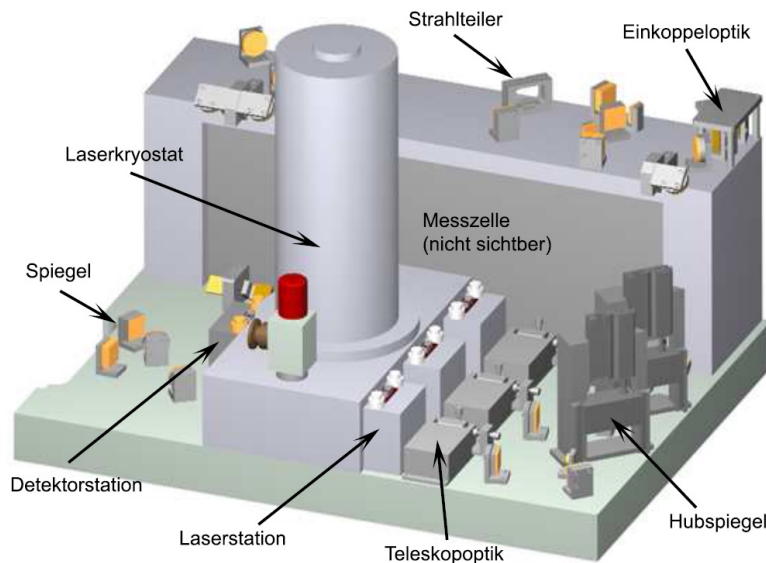


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus von TRISTAR aus der Dissertation von Heiko Bozem (Bozem, 2010)

ESMVal 2012 nicht eingeschaltet war. Im Folgenden wird nicht weiter auf das HyPHop-Instrument eingegangen.

2.5.1 Das TRISTAR - Instrument

TRISTAR ist ein Mehrkanallaserspektrometer zur Messung von atmosphärischen Spurengasen auf Forschungsflugzeugen, welches am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz entwickelt wurde (Wienhold et al., 1998; Kormann et al., 2002). Dieses verwendet die Messtechnik der Absorptionsspektroskopie (2f-Wellenlängenmodulation) mit durchstimmbaren Diodenlasern (TDLAS³). Als Lichtquelle werden Quantenkaskadenlaser verwendet. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden keine technischen Veränderungen an TRISTAR durchgeführt, sodass für technische Details auf zuvor angegebene Literatur verwiesen wird. Weiterhin ist in der Doktorarbeit von Heiko Bozem (Bozem, 2010) detailliert die Implementierung von TRISTAR auf das Forschungsflugzeug HALO beschrieben, auf die nur kurz eingegangen wird.

In Abb. 2.17 ist das TRIHOP-Rack mit TRISTAR im eingebauten Zustand auf HALO zu sehen. Dabei besteht TRISTAR aus einem 19"-Einschub, welcher die Elektronik (Laser-Controller, Modulator, Lock-In-Verstärker, Vorverstärker, PC zur Steuerung und Datenaufzeichnung des Instruments) und die Optik enthält. Letztere beinhaltet die eigentliche Messtechnik. Diese besteht vor allem aus den optischen Spiegeln, den Lasern, der Messzelle, dem Detektor sowie dem Laserkryostat mit dem Dewargefäß, welcher den zur Kühlung der Laser benötigten flüssigen Stickstoff enthält. Als Messzelle wird eine

³von engl.: Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

Multireflexionszelle vom Typ White mit einer Länge von 50 cm und optischer Weglänge von 128 m verwendet. Eine Skizze der Optik befindet sich in Abb. 2.18. Die Besonderheit von TRISTAR besteht darin, dass bis zu drei Laser zur pseudo-simultanen Vermessung mehrerer Spezies parallel verwendet werden können. Diese werden über pneumatisch betriebene Hubspiegel abwechselnd in den Strahlengang eingekoppelt. Auf diese Weise ist letztendlich nur die Messung mit einem Laser aktiv, jedoch kann innerhalb kurzer Zeit zwischen verschiedenen Wellenlängenbereichen gewechselt werden. Während TACTS und ESMVal wurden auf Kanal 1 N_2O , auf Kanal 2 CO und auf Kanal 3 CH_4 gemessen. Die Integrationszeit der einzelnen Spezies betrug ca. 1,5 s, wodurch sich mit den Zeitverlusten durch die Schaltvorgänge der Hubspiegel ein Messzyklus von ca. 8 s ergibt. Da der Vorrat von Flüssigstickstoff zur Kühlung der Laser für die Dauer eines Fluges begrenzt war, musste teilweise zum Ende der Flüge ein Laser (üblicherweise Laser 3) abgeschaltet werden, damit zumindest zwei Laser über die Dauer des gesamten Fluges aktiv sein konnten.

Der Gasfluss für TRISTAR wurde während TACTS und ESMVal über einen sog. Bypass bereitgestellt. Hierbei wird ein nach vorne und hinten ausgerichteter Gaseinlass innerhalb der Kabine des Flugzeugs verbunden, an dem die Messluft abgegriffen wird. Der Gasfluss durch den Bypass wird durch den am nach vorne gerichteten Einlass anliegenden Staudruck verursacht. Dieser Fluss ist um Größenordnungen höher als der für TRISTAR benötigte Gasfluss, welcher ca. 5 slpm beträgt. Der Gasfluss von TRISTAR wird durch eine Vakuumpumpe bereitgestellt, welche sich am Ende des Gaslaufs befindet. Zur Kalibration von TRISTAR während der Messflüge lässt sich über ein Magnetventil zwischen Luft aus dem Bypass (also Messluft) und Kalibrationsluft aus einer mitgeführten Gasflasche wechseln.

2.5.2 Messunsicherheit während TACTS und ESMVal 2012

Die Präzision und Genauigkeit der Messungen von TRISTAR während TACTS und ESMVal wurden, in gleicher Weise wie der Messfehler von UMAQS, aus den während der Flüge durchgeführten in-situ Kalibrationen bestimmt. Die Details und mathematischen Formeln sind in Kap. 2.4.4 nachzulesen. Während der Messflüge wurde TRISTAR mit einem zeitlichen Abstand von ca. 30 min kalibriert, wobei die Dauer einer Kalibration ca. 2 min beträgt.

Flug	CO [ppbv]			CH ₄ [ppbv]			N ₂ O [ppbv]		
	$\bar{\Delta}_{Drift}$	2σ	Gesamt	$\bar{\Delta}_{Drift}$	2σ	Gesamt	$\bar{\Delta}_{Drift}$	2σ	Gesamt
TACTS1	1,14	0,94	1,48	12,02	8,57	14,76	1,67	1,10	1,99
TACTS2	1,16	0,88	1,46	20,37	10,72	23,02	2,77	1,20	3,01
TACTS3	1,68	0,95	1,93	13,06	9,24	16,00	2,67	1,27	2,95
TACTS4	1,98	0,94	2,19				2,88	1,00	3,05
TACTS5	1,53	0,88	1,76	15,58	9,73	18,37	1,70	0,97	1,96
TACTS6	1,47	0,97	1,76	15,34	10,11	18,37	1,75	1,08	2,06
ESMVal1	1,30	1,05	1,67				1,99	1,00	2,23
ESMVal2	2,08	1,13	2,36	13,40	8,60	15,92	2,33	1,09	2,57
ESMVal3	1,36	0,97	1,67	13,46	9,44	16,44	1,31	1,07	1,69
ESMVal4	1,31	0,92	1,6	15,67	9,20	18,17	1,99	1,10	2,27
ESMVal5	1,81	1,40	2,29	23,37	12,44	26,48	2,06	0,93	2,26
ESMVal6	1,55	1,03	1,86	25,26	10,43	27,72	3,27	1,35	3,53
ESMVal7	1,34	1,12	1,75	16,74	10,06	19,53	2,65	1,12	2,88
Mittel	1,51	1,01	1,83	16,75	9,87	19,44	2,23	1,10	2,49

Tabelle 2.4: Genauigkeit und Präzision der CO-, CH₄- und N₂O-Daten von TRISTAR während der TACTS und ESMVal Kampagne 2012. Datengrundlage sind Messungen mit einer Integrationszeit von ca. 1,5 s.

Kapitel 3

Spurengasmessungen während AIRTOSS-ICE 2013

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Prozess des kleinskaligen Austauschs und der Vermischung von troposphärischen und stratosphärischen Luftmassen innerhalb der Ex-UTLS in Verbindung mit dem Auftreten von Zirrusbewölkung an der extratropischen Tropopause. Der Fokus liegt auf der Auswertung von zeitlich hochaufgelösten (1 Hz) und präzisen in-situ N_2O - und CO-Spurengasmessungen, welche während der AIRTOSS-ICE (AIRcraft TOWed Sensor Shuttle - Inhomogeneous Cirrus Experiment) Kampagne 2013 durchgeführt wurden. Die N_2O - und CO-Daten wurden dabei mit dem für den Einsatz auf Forschungsflugzeugen modifizierten „University of Mainz airborne QCL-based spectrometer“ (UMAQS) aufgenommen (Kap. 2).

Dieses Kapitel gliedert sich wie folgt:

- Eine kurze Beschreibung der AIRTOSS-ICE Messkampagne in 2013 und die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten wissenschaftlichen Fragestellungen werden in Kap. 3.1 angegeben.
- Kapitel 3.2 zeigt die Gesamtheit aller mit UMAQS aufgenommenen in-situ Daten von N_2O und CO. Hierbei wird insbesondere auf die Möglichkeit, N_2O als Indikator für die chemische Tropopause zu verwenden, eingegangen (Kap. 3.3).
- Basierend auf der in Kap. 3.2 abgeleiteten Definition der chemischen Tropopause, wird in Kap. 3.4 - 3.6 der irreversible Transport von Zirruspartikeln in die extratropische Stratosphäre untersucht.

3.1 Ziele und Messstrategie von AIRTOSS-ICE 2013

Ziel der AIRTOSS-ICE Kampagne 2013 war die Untersuchung von inhomogenen Zirren in der Tropopausenregion der mittleren Breiten (Kap. 1.5.6). Hierfür wurde ein Learjet 35A (D-CGFD)¹ der *Gesellschaft für Flugzieldarstellung (GFD)*, Hohn, D in Kooperation mit der Firma *enviscope GmbH, Frankfurt am Main, D* mit Instrumenten zur Messung von

¹Unter <http://www.enviscope.de/airborne-platforms/learjet-35a/> (Stand:29.12.2014) findet sich eine detaillierte Beschreibung des Messflugzeugs.



Abbildung 3.1: Learjet 35A (D-CGFD) der Gesellschaft für Flugzieldarstellung (GFD) mit dem sog. AIRcraft TOWed Sensor Shuttle (AIRTOSS). Foto: Marcus Klingebiel/ Universität Mainz.

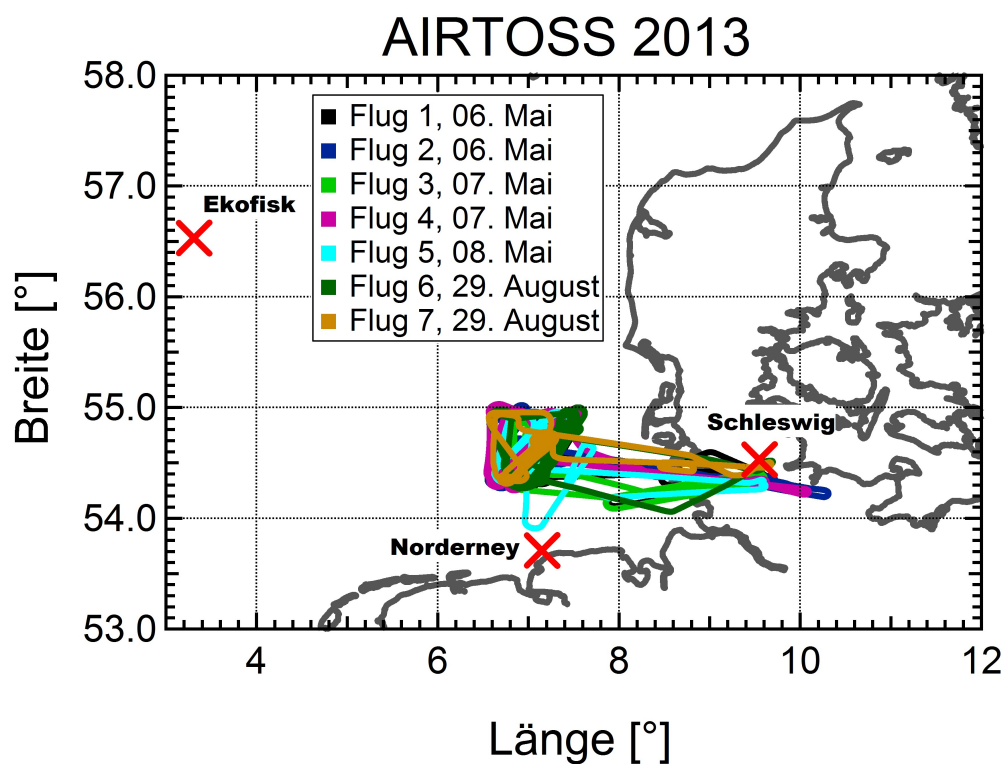


Abbildung 3.2: Flugwege über der Nordsee während der AIRTOSS-ICE 2013 Messkampagne. Der Kartenausschnitt zeigt die norddeutsche Küstenregion der Nordsee. Rote Kreuze markieren nahegelegene Orte mit regelmäßigen Radiosondenaufstiegen.

Spurengasen, der Mikrophysik und der Strahlung ausgestattet. Eine Besonderheit stellt neben den Messungen mit Instrumenten am oder im Flugzeug die Verwendung eines sog. AIRcraft TOWed Sensor Shuttles (AIRTOSS) dar (Frey et al., 2009). Das AIRTOSS macht es möglich, simultan zu den Messungen am bzw. im Learjet Daten der Meteorologie, Mikrophysik und Strahlung auf einem zweiten Niveau unterhalb des Flugzeugs zu erhalten. Diese werden im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht untersucht. Ein Foto des Messflugzeugs mit angehängtem Schleppkörper befindet sich in Abb. 3.1.

Die Messungen während AIRTOSS-ICE 2013 waren in eine Testkampagne im Mai 2013 und Hauptkampagne im August und September 2013 aufgeteilt. Die Testkampagne sollte die Funktionalität der Messstrategie zeigen und als Vorbereitung auf die spätere Hauptkampagne dienen. Da die Instrumente während der Testkampagne ausgesprochen gut funktionierten, kann auch die Testkampagne wissenschaftlich ausgewertet werden. Insgesamt wurden im Mai fünf Messflüge und im August/September sieben Flüge mit einer Gesamtdauer von ca. 30 Flugstunden durchgeführt. Abbildung 3.2 zeigt die Flugwege der in diesem Kapitel ausgewerteten Messflüge. Aufgrund technischer Probleme mit der Kühlungseinheit von UMAQS (Kap. 2) konnten leider keine N_2O und CO Daten in den letzten fünf Flügen gemessen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen mit den während AIRTOSS-ICE 2013 durchgeführten Spurengasmessungen folgende Fragestellungen untersucht werden:

- **Ist die Präzision und Genauigkeit der N_2O -Messungen ausreichend, um den schwachen N_2O -Gradienten an der Tropopause aufzulösen? Wie stark und variabel sind diese Gradienten? Lässt sich durch die hohe Genauigkeit und Präzision der N_2O -Daten die chemische Tropopause hinreichend präzise bestimmen um daraus STE-Ereignisse identifizieren zu können?**
- **Ist es möglich, kleinskalige Mischungsprozesse an der Tropopause in Regionen mit Zirrusbewölkung zu identifizieren? Gibt es Zusammenhänge zwischen STE und dem Auftreten von Zirren an der extratropischen Tropopause?**

3.2 Messungen von N₂O und CO während AIRTOSS-ICE 2013

Aus Platz- und Gewichtsgründen konnte UMAQS während AIRTOSS-ICE 2013, im Gegensatz zu später folgenden Messkampagnen (Kap. 3.9), nicht mit der in Kap. 2.2 beschriebenen Scrollpumpe SC 30D betrieben werden. Diese musste durch eine kleinere und weniger leistungsstarke Pumpe vom Typ SC 5D vom gleichen Hersteller ersetzt werden, wodurch sich die Zeitauflösung von UMAQS nach Gl. 2.3 von 3 Hz auf 1 Hz erniedrigte.

Abbildungen 3.3 und 3.4 zeigen die Gesamtheit der N₂O und CO-Daten, welche von UMAQS während der AIRTOSS-ICE-Kampagne 2013 aufgenommen wurde. Die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften von N₂O und CO werden in den Vertikalprofilen mit Θ (Abb. 3.3) und der Höhe über N.N. (Abb. 3.4) als Vertikalkoordinate deutlich. N₂O zeigt unterhalb von $\Theta = 315$ K bzw. einer Höhe von 8 km kaum Variabilität mit Werten zwischen 326 und 331 ppbv. CO schwankt für den gleichen Bereich zwischen 80 und 170 ppbv.

Dies ist dadurch begründet, dass weniger N₂O als CO in die Atmosphäre freigesetzt wird, es in der Troposphäre jedoch keinen Prozess gibt, der N₂O wieder abbaut. CO hat im Gegensatz dazu eine hohe Quellenvariabilität und beschränkte Lebenszeit in der Troposphäre von 2-3 Monaten. Durch diese Eigenschaften zeigen N₂O und CO in der Troposphäre Konzentrationen in der gleichen Größenordnung, allerdings ist N₂O in der globalen Troposphäre annähernd homogen verteilt und CO hat aus den zuvor genannten Gründen eine hohe Variabilität (Kap. 1.6).

Betrachtet man in den Vertikalprofilen von N₂O (Abb. 3.4) nur Höhen zwischen 3 und 8 km, abgesehen von einigen Datenpunkten von Flug 4 in Höhen zwischen 6 und 8 km, so liegt R(N₂O) zwischen 326 und 327,5 ppbv. Für beide Spurengase sind die höchsten Werte am Boden bzw. niedrigsten Flughöhen unter 3 km zu finden. Dies entspricht den Quellre-

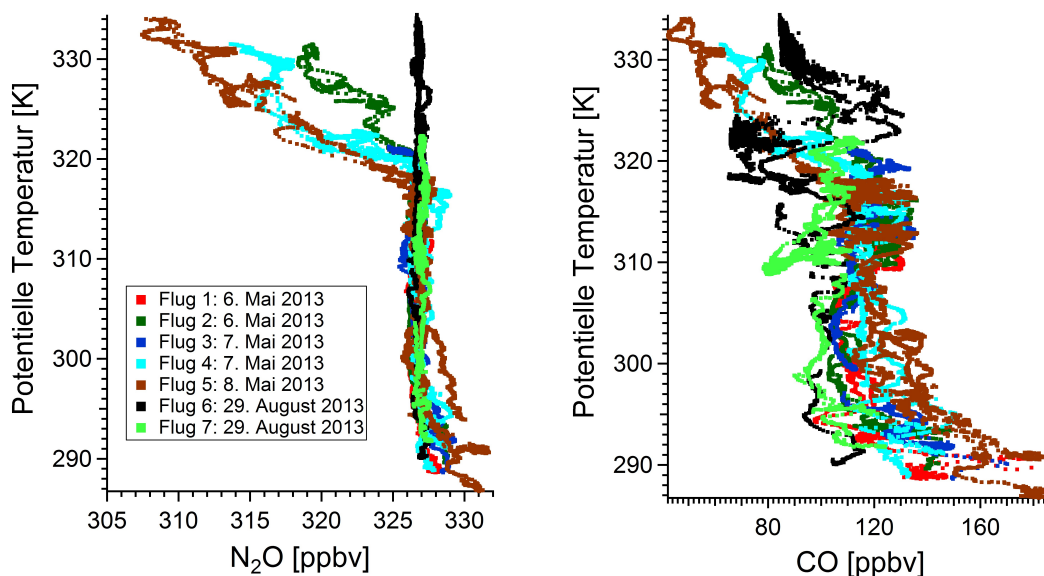


Abbildung 3.3: Vertikalprofile aller N₂O- und CO-Datenpunkte von AIRTOSS-ICE 2013 in Abhängigkeit der potentielle Temperatur. Die Zeitauflösung der Daten beträgt 1 Hz.

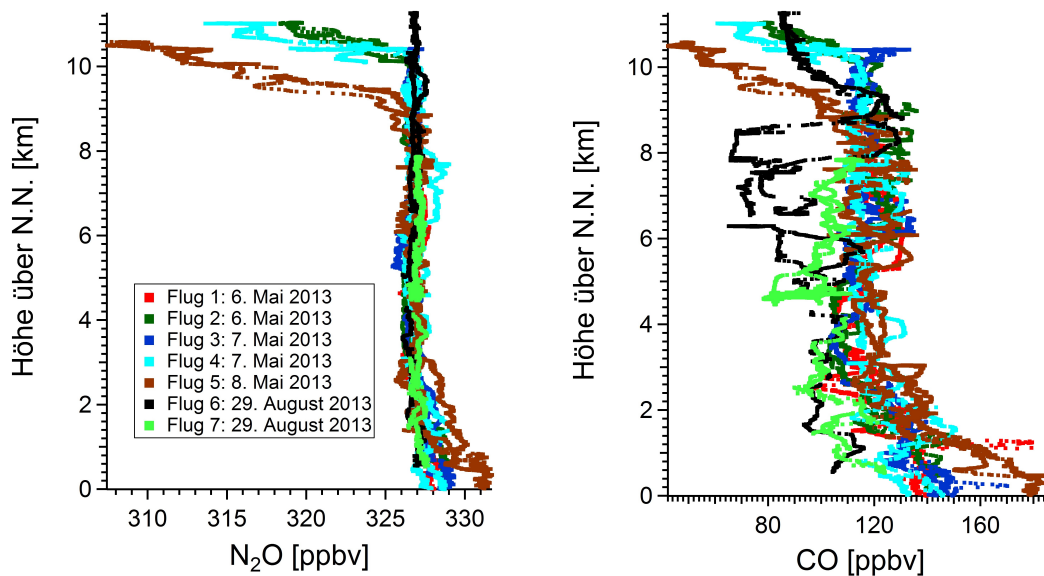


Abbildung 3.4: Vertikalprofile aller N₂O- und CO-Datenpunkte von AIRTOSS-ICE 2013 in Abhängigkeit der Höhe über N.N. Die Zeitaufösung der Daten beträgt 1 Hz.

gionen beider Spurengase, welche vor allem am Boden liegen. Hierbei sticht Flug 5 vom 8. Mai heraus, welcher die höchsten N₂O und CO-Werte unterhalb von 3 km zeigt. Die Ursachen hierfür werden in dieser Arbeit nicht tiefer untersucht. Es ist jedoch möglich, dass sich die Quellregion der Luftmassen in der untersten Luftschicht für Flug 5 im Vergleich zu den vorherigen Flügen verändert hat. Eine weitere Möglichkeit wäre die Ausbildung einer starken Bodeninversion in der Nacht vor Flug 5. In dieser können sich beide Spurengase ohne Austausch mit der freien Troposphäre anreichern. Werden diese am folgenden Morgen vermessen, so zeigen die Messdaten erhöhte Werte.

Neben der deutlich höheren Variabilität von CO im Vergleich zu N₂O ist der sehr scharfe Übergang von annähernd konstantem N₂O zu $R(N_2O) < 326$ ppbv auffällig, welcher in den CO-Daten nicht zu erkennen ist. Dieser liegt bei $\Theta \approx 320$ K und in einer Höhe von 9 bzw. 10,5 km für Messdaten der Flüge 2, 4 und 5. Da es keine Senken von N₂O in der Troposphäre gibt, lassen sich N₂O-Werte, welche niedriger als die Mischungsverhältnisse der Luftmassen in der freien Troposphäre sind, nur durch den Einfluss stratosphärischer Luftmassen erklären. Daraus folgt, dass der „Knick“ in den N₂O-Profilen eindeutig die chemische Tropopause identifiziert, wobei N₂O in den hier betrachteten Profilen in der Stratosphäre annähernd linear mit $\frac{dN_2O}{dz} \approx 20$ ppbv km⁻¹ bzw. $\frac{dN_2O}{d\Theta} \approx 1$ ppbv K⁻¹ abnimmt. Dies wird in Kap. 3.3 vertieft diskutiert.

Die Messungen des N₂O-Mischungsverhältnisses der freien Troposphäre auf dem Mauna Loa/Hawaii im Rahmen des „NOAA/ESRL halocarbons in situ program“² zeigen für Mai 2013 ein $R(N_2O)$ von $326,33 \pm 0,37$ ppbv und für August 2013 ein $R(N_2O)$ von $326,56 \pm 0,47$ ppbv. Diese Werte stimmen im Rahmen des Fehlers mit den Werten aus

²Datenquelle: ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/hats/n2o/insituGCs/CATS/monthly/mlo_N2O_MM.dat / (09.01.2015)

den während AIRTOSS-ICE 2013 gemessenen Profilen überein.

3.3 N₂O-basierte chemische Tropopause

Die Verwendung von N₂O als Indikator für die chemische Tropopause bietet gegenüber anderen Spurenstoffen, speziell im Vergleich zu dem häufig verwendeten Ozon (Kap. 1.2) einen entscheidenden Vorteil. Innerhalb einer Hemisphäre ist die Variabilität von N₂O in der Troposphäre von ca. 0,5 ppbv sehr gering. Weiterhin existieren keine Senken von N₂O in der Troposphäre, wodurch jeder Luftmasse mit einem geringeren R(N₂O) als dem N₂O-Mischungsverhältnis der freien Troposphäre eine stratosphärische Historie zugeordnet werden kann (Kap. 1.6). Die Erniedrigung des N₂O-Mischungsverhältnisses der betreffenden Luftmasse kann dabei durch den N₂O-Abbau in der Stratosphäre oder dem Einmischen von stratosphärisch gealterter Luft verursacht werden. Diese für einen atmosphärischen Spurenstoff besondere chemische Eigenschaft erlaubt die Definition der chemischen Tropopause über einen konstanten Grenzwert.

Allerdings ist, aufgrund der langen Lebenszeit von N₂O in der Stratosphäre von ca. 120 Jahren, der N₂O-Gradient an der Tropopause nur schwach ausgeprägt. Daher ist eine hohe Messgenauigkeit zur genauen Bestimmung der chemischen Tropopause aus N₂O-Daten nötig (Abb. 3.3 und 3.4). Assonov et al. (2013) verwenden N₂O-Messungen mit einer 1 σ -Unsicherheit von 0,35 ppbv zur Definition der chemischen Tropopause aus CARIBIC (Civil Aircraft for Regular Investigation of the Atmosphere Based on an Instrumented Container)-Daten (Brenninkmeijer et al., 2007). Diese basieren auf der Befüllung von Druckluftflaschen über einen Zeitraum $t > 1$ min und der anschließenden Vermessung im Labor, wodurch sich eine geringe zeitliche und räumliche Auflösung ergibt. Durch die hohe zeitliche Auflösung von UMAQS (1 Hz bei AIRTOSS-ICE 2013) und der geringen Messunsicherheit relativ zum Kalibrationsstandard von 0,4 ppbv (2 σ) (Tab. 2.3) ist es möglich mit hoher zeitlicher (und damit räumlicher) Auflösung die chemische Tropopause unabhängig von troposphärischer Chemie und Vertikalprofilen zu bestimmen.

Um die Variabilität von N₂O in der Troposphäre zu bestimmen, ist in Abb. 3.5 die Häufigkeitsverteilung aller N₂O-Datenpunkte von AIRTOSS-ICE 2013 zu sehen, welche in Höhen zwischen 3 und 7 km gemessen wurden. Durch die Filterung für diesen Höhenbereich werden nur Luftmassen der freien Troposphäre für die Bestimmung des troposphärischen R(N₂O) berücksichtigt. Mittelwert und Median der Häufigkeitsverteilung betragen 326,8 ppbv. Alle Werte liegen zwischen 325,8 und 327,8 ppbv. Unter Berücksichtigung der troposphärischen Variabilität von $\pm 0,5$ ppbv und dem Messfehler von UMAQS von 0,4 ppbv ergibt sich ein R(N₂O) für die freie Troposphäre von $326,8 \pm 0,9$ ppbv. Daraus folgt als Grenzwert für die N₂O-basierte chemische Tropopause ein Mischungsverhältnis von $R(N_2O) = 325,9$ ppbv.

Dieser Grenzwert lässt sich folgendermaßen interpretieren:

- Alle Datenpunkte mit $R(N_2O) < 325,9$ ppbv repräsentieren Luftmassen, die zwingend stratosphärisch beeinflusst sein müssen. Dies bedeutet, dass zumindest ein Teil dieser Luftmassen den langsamen Abbau von N₂O innerhalb der Stratosphäre erfah-

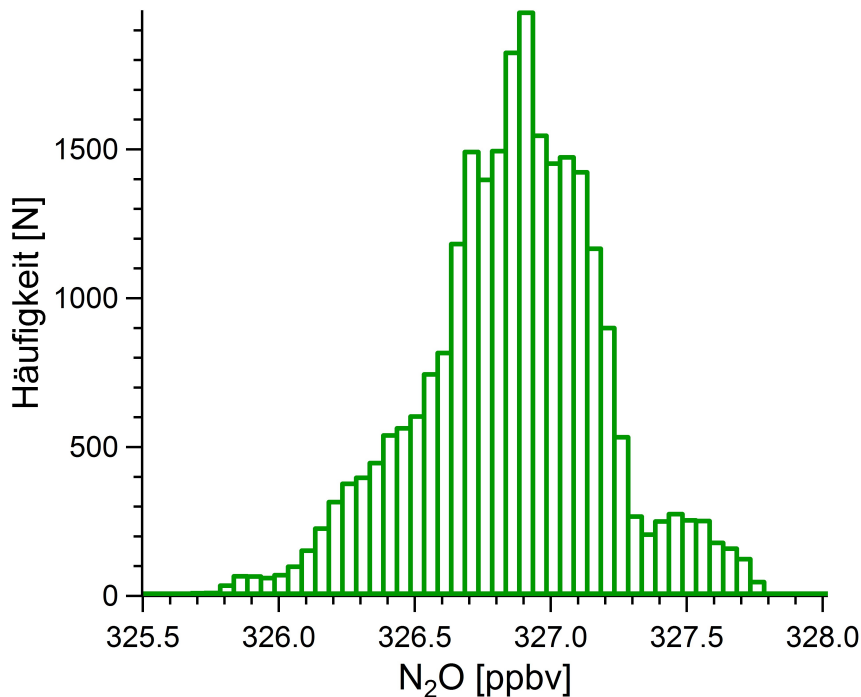


Abbildung 3.5: Häufigkeitsverteilung aller N₂O-Datenpunkte, welche in Höhen zwischen 3 und 7 km in der freien Troposphäre gemessen wurden. Der Mittelwert liegt bei 326,83 ppbv und der Median bei 326,84 ppbv.

ren haben muss, da ohne diesen Abbau keine Erniedrigung gegenüber dem Wert der freien Troposphäre erreicht werden kann (Kap. 1.6).

- Die Umkehrung dieser Feststellung gilt nicht! Auch Luftmassen, deren $R(N_2O) > 325,9$ ppbv ist, können stratosphärisch beeinflusst sein. Jedoch kann für solche Luftmassen nicht sicher zwischen troposphärischer Variabilität, Messunsicherheit und stratosphärischem Einfluss unterschieden werden.

Zur Erstellung der Häufigkeitsverteilung wurden die Messdaten für Höhen zwischen 3 und 7 km gefiltert, um nur Werte der freien Troposphäre zu erfassen. Das zweite kleine Maximum bei 327,5 ppbv sowie die weniger steil abfallende Flanke zu niedrigeren N₂O-Werten lässt allerdings vermuten, dass sich in diesem Höhenbereich sowohl Luftmassen aus der Quellregion von N₂O (vom Boden) als auch leicht von der Stratosphäre beeinflusste Luftmassen sich in Höhen zwischen 3 und 7 km befunden haben.

3.4 Identifizierung von Zirruspartikeln in stratosphärisch beeinflusster Luft

Abbildung 3.6 zeigt die Zeitreihe von N₂O, CO, potentieller Temperatur, Temperatur, Druck, Höhe, relativer Feuchte über Eis sowie Partikelanzahlkonzentration von Messun-

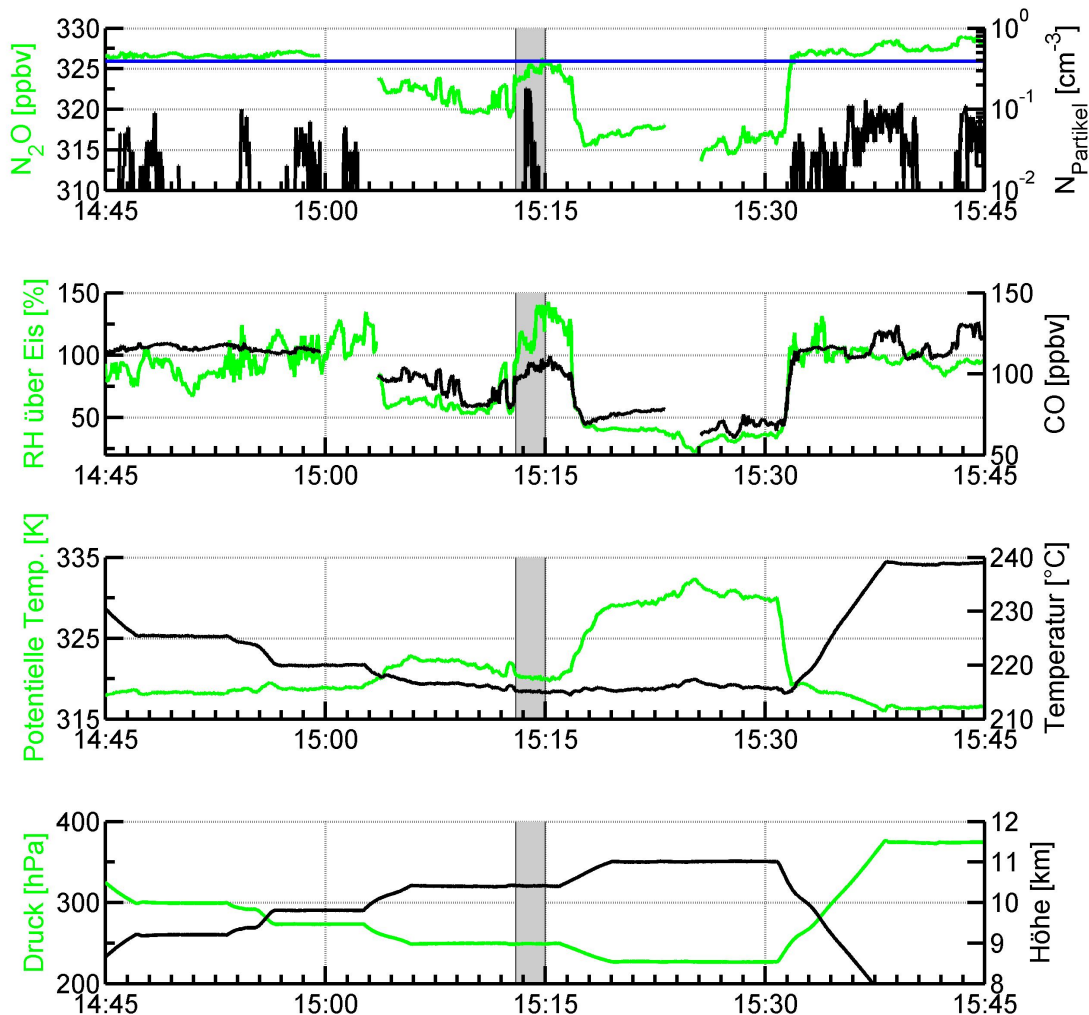


Abbildung 3.6: Zeitlicher Ausschnitt von N_2O , Anzahlkonzentration von Partikeln aus FSSP-Daten, relativer Feuchte über Eis, potentieller Temperatur, Temperatur, Druck und Höhe von AIRTOSS-Flug 4 am 7. Mai 2013. Der Grenzwert von $R(N_2O) = 325,9$ ppbv für stratosphärische Luftmassen ist in der oberen Abbildung in blau eingezeichnet.

gen mit dem FSSP - Instrument (Dye & Baumgardner, 1984; Wendisch & Brenguier, 2013) am oder im Learjet für die höchsten Flugabschnitte eines Messfluges am 7. Mai 2013. Die N_2O -Daten zwischen 15:10 und 15:30 UTC markieren die Vermessung von stratosphärischer Luft mit $R(N_2O)$ zum Teil deutlich unter dem in Kap. 3.3 bestimmten Grenzwert für die N_2O -basierte chemische Tropopause von 325,9 ppbv. Zwischen 15:13 und 15:15 UTC zeigen die Daten der FSSP die simultane Detektion von Partikeln in einer Höhe

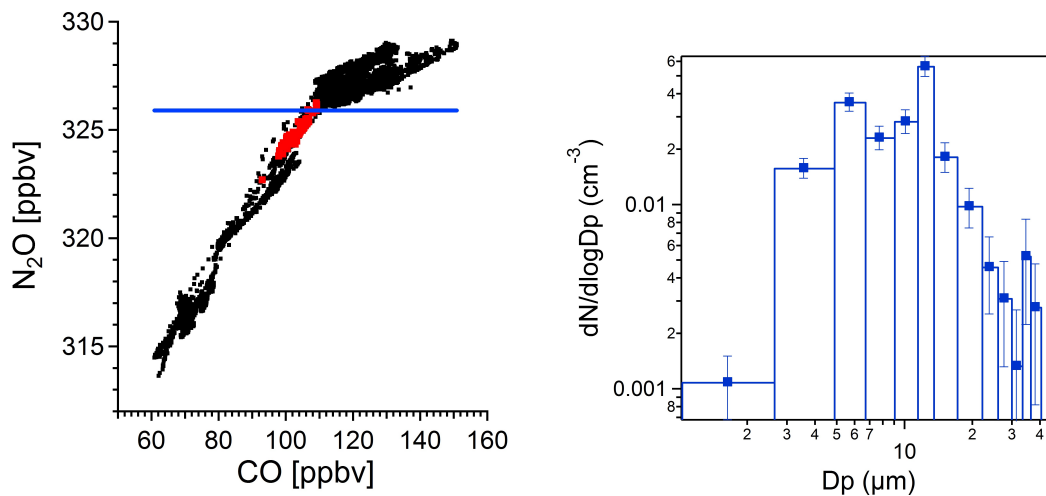


Abbildung 3.7: Links: N₂O-CO-Korrelation aller Datenpunkte von AIRTOSS-ICE Flug 4 am 7. Mai 2013. Rote Datenpunkte markieren die zeitgleiche Detektion von Eispartikeln mit dem FSSP-Instrument in der Tropopausenregion. Der Grenzwert der N₂O-basierten chemischen Tropopause ist durch eine blaue Linie markiert. Man beachte, dass die Profile und Zirruspartikel zu verschiedenen Zeiten an unterschiedlichen Orten gemessen wurden. Rechts: Messung der Größenverteilung mit dem FSSP-Instrument der zwischen 15:13 und 15:15 UTC detektierten Partikel (vgl. Abb. 3.6). Die FSSP-Daten wurden von Marcus Klingebiel (Universität Mainz, Institut für Physik der Atmosphäre) bereitgestellt.

von 10,4 km bei Umgebungstemperaturen von ca. 215 K und einem Druck von ca. 250 hPa. Zusätzlich befinden sich die Partikel in einer Luftmasse mit Eisübersättigung zwischen 2 % und 20 %. Aus der mittleren Größenverteilung dieser Partikel in Abb. 3.7 (rechts) lässt sich schließen, dass es sich um Zirruspartikel handeln muss (Frey et al., 2011; de Reus et al., 2009). Der Vergleich mit Satellitenbildern (Abb. B.2) zeigt den Transport einer großflächigen Zirruschicht aus Süden in die Messregion. Dadurch wird angedeutet, dass die detektierten Partikel vermutlich nicht aufgrund eines Kondensstreifens entstanden sind. Keine Erhöhung der CO₂-Daten (nicht gezeigt) zum Zeitpunkt der Messung bestätigt diese Schlussfolgerung (Fahey et al., 1995).

Die Definition der N₂O-basierten chemischen Tropopause aus Kap. 3.3 hat folgende Stärke: Aus der Tatsache, dass die Eispartikel in einer Luftmasse mit $R(N_2O) < 325.9$ ppbv detektiert wurden, lässt sich eindeutig feststellen, dass sich diese Partikel in stratosphärisch beeinflusster Luft befinden. Das bedeutet nicht, dass sich die Partikel notwendigerweise oberhalb der thermischen oder dynamischen Tropopause befinden müssen, jedoch muss diese Luftmasse, zumindest teilweise, aus stratosphärischer Luft bestehen.

Die in Abb. 3.7 (links) gezeigte N₂O-CO-Korrelation aller Datenpunkte von AIRTOSS-Flug 4 verdeutlicht diese Tatsache. Die Korrelation beider Spurenstoffe zeigt zwei unterschiedliche Bereiche. Eine hohe Variabilität von R(CO) mit annähernd konstantem R(N₂O) in Abb. 3.7 (links) repräsentiert troposphärische Luftmassen (vgl. Abb. 3.3 und 3.4). Stratosphärische Luftmassen werden durch die steile und annähernd lineare Korrelation von N₂O und CO deutlich (Kap. 1.6.4). Beide Bereiche werden durch einen Knick in der Gesamtkorrelation bei N₂O ≈ 326 ppbv voneinander getrennt. Dieser Knick entsteht durch

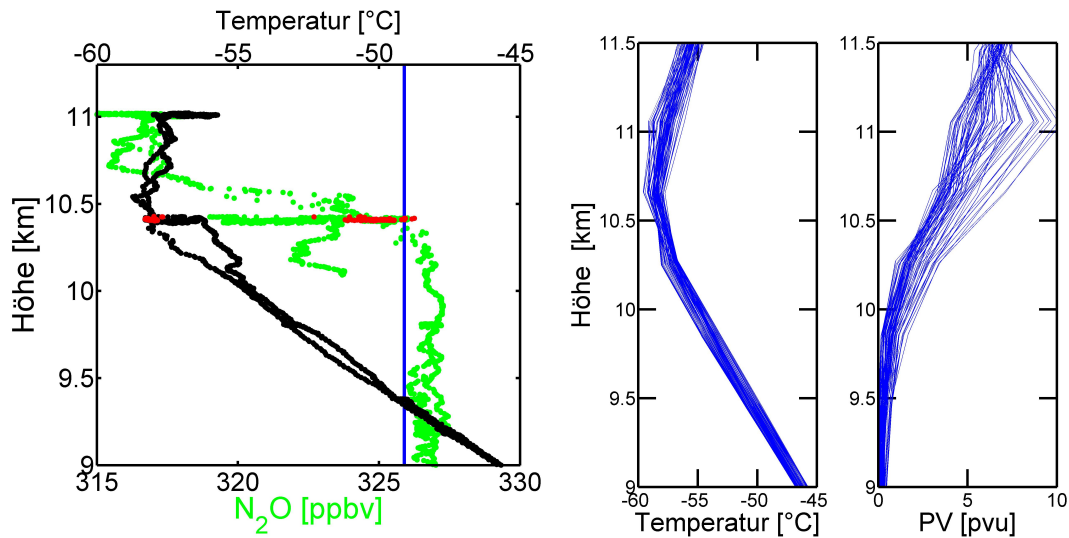


Abbildung 3.8: Links: Vertikalprofile von N₂O (grün) und der Temperatur (schwarz), gemessen am Learjet, mit der Höhe als Vertikalkoordinate von AIRTOSS-ICE Flug 4 am 7. Mai 2013. Rote Datenpunkte markieren Luftmassen mit zeitgleicher Detektion von Eispartikeln. Rechts: Vertikalprofile von Temperatur und PV an den Gitterpunkten innerhalb des Messgebiets von ECMWF-Analysen. (Vergleiche dazu die Darstellung der Gitterpunkte der verwendeten ECMWF-Analysen im Bereich der Messregion in Abb. 3.11.)

die Existenz einer Transportbarriere zwischen dem troposphärischen und stratosphärischen Teil der Korrelation, wodurch die chemische Tropopause deutlich wird. Dabei ist die Lage des Knicks in Übereinstimmung mit dem in Kap 3.3 abgeleiteten Grenzwert für stratosphärische Luftmassen von $R(\text{N}_2\text{O}) = 325.9$ ppbv. Die Luftmassen, welche die detektierten Eispartikel enthalten, befinden sich im stratosphärischen Teil der Korrelation. Neben der Trennung von stratosphärischen und troposphärischen Luftmassen auf der N₂O-CO-Korrelation werden im stratosphärischen Teil abschnittsweise kompakte und lineare Zusammenhänge mit leicht unterschiedlichen Steigungen deutlich. Diese entstehen durch das irreversible Vermischen von Luftmassen mit unterschiedlicher Spurengaszusammensetzung (Kap. 1.6.4). Dabei bilden die Luftmassen mit zeitgleicher Identifizierung von Eispartikel eine kompakte Mischungslinie, welche das troposphärische und stratosphärische Reservoir verbindet. Dies zeigt, dass die Partikel in einer Luftmasse, welche aus einer Mischung von troposphärischer mit stratosphärischer Luft besteht, detektiert wurden.

3.5 Lage der thermischen und dynamischen Tropopause

In Kap. 3.4 konnte die Detektion von Zirruspartikeln in stratosphärischer Luft oberhalb der N₂O-basierten chemischen Tropopause während AIRTOSS-ICE Flug 4 gezeigt werden. Da die Partikel auf einem horizontalen Flugabschnitt detektiert wurden, ist es nicht möglich die Lage der thermischen Tropopause aus in-situ Daten des Flugzeugs zum Zeitpunkt der Messung zu bestimmen. In Abb. 3.8(links) ist das Vertikalprofil der gemessenen Temperatur sowie die N₂O-Daten von AIRTOSS-ICE Flug 4 gezeigt. Daran wird

deutlich, dass die Eispartikel im Bereich der thermischen Tropopause detektiert wurden. Es lässt sich jedoch nicht entscheiden, ob diese oberhalb bzw. unterhalb der thermischen Tropopause gemessen wurden, da kein Vertikalgradient der Temperatur zum Zeitpunkt der Messung vorhanden ist. Aus den Auf- und Abstiegen vor und nach Detektion der hier betrachteten Eispartikel lässt sich nur feststellen, dass der Temperaturgradient unterhalb von 10 km eindeutig troposphärisch ist und oberhalb von 10,5 km die Temperatur annähernd konstant ist bzw. leicht ansteigt. Letzteres ist typisch für die stabil geschichtete Stratosphäre. Für den Bereich dazwischen lässt sich die thermische Tropopause nicht genauer bestimmen.

Zum Vergleich der gemessenen Temperatur mit Modelldaten sind in Abb. 3.8(rechts) die vertikalen Verläufe der Temperatur und potentiellen Vorticity (PV) innerhalb des Messgebietes von AIRTOSS-ICE 2013 aus ECMWF-Analysen mit einer horizontalen Auflösung von $0,125^\circ$ und 91 Modellschichten gezeigt. Die Absolutwerte der Temperatur aus ECMWF-Analysen und der in-situ Messung zeigen in einer Höhe von 10,4 km, in der die Eispartikel detektiert wurden, die gleichen Werte (-56°C bis -59°C). Der Übergang vom troposphärischen Temperaturgradienten zu isothermer bzw. ansteigender Temperatur mit der Höhe ist je nach Profil zwischen 10,3 km und 11 km zu finden. Dies ist in Übereinstimmung mit der Temperaturmessung in Abb. 3.8(links). Die Betrachtung des Temperaturgradienten bei genau 10,4 km ist nur möglich, wenn zwischen den Gitterpunkten bei 10,3 km und 10,6 km interpoliert wird, wodurch sich Interpolationsfehler ergeben können. Ähnliches gilt für die Betrachtung der dynamischen Tropopause aus den Vertikalprofilen der PV. Einige Profile deuten an, dass die Eispartikel oberhalb der dynamischen Tropopause mit $PV > 2$ pvu detektiert wurden, andere zeigen genau in dieser Höhe den Übergang von Werten kleiner als 2 pvu zu höheren Werten. Jedoch muss auch hier beachtet werden, dass sich die Werte in einer Höhe von 10,4 km aus der linearen Interpolation der Daten auf den Modellschichten darunter und darüber ergeben.

In Abb. 3.9 sind Radiosondenaufstiege von Ekofisk, Norderney und Schleswig vom 7. Mai, 12 UTC und 8. Mai, 00 UTC gezeigt. Schleswig und Norderney liegen östlich bzw. südlich des Messgebiets von AIRTOSS-ICE. Ekofisk ist ein Ölfeld mit Bohrplattformen in der zentralen Nordsee östlich der Messregion (vgl. Abb. 3.2). Die Profile zeigen in Übereinstimmung mit den Messwerten des Flugzeugs und den ECMWF-Daten die thermische Tropopause, je nach Aufstieg, in Höhen zwischen 10 und 11 km. An dem dem Messgebiet am nächsten liegenden Stationen in Schleswig und Norderney wird die thermische Tropopause in einer Höhe von ca. 11 km bzw. 10,4 km gemessen. Die Tropopausenhöhe einer Station bleibt für beide Zeitpunkte annähernd gleich.

Aus den Radiosondenaufstiegen ist zusätzlich anhand der Taupunkttemperaturen zu erkennen, dass niedrigere Luftschichten relativ trocken sind, wohingegen Luftmassen direkt unterhalb der Tropopause hohe Feuchten zeigen. Besonders deutlich ist dies an der Taupunkttemperatur aus den Aufstiegen der Stationen Norderney und Schleswig zu erkennen. Dies verdeutlicht, dass die Voraussetzung für die Existenz von Zirren im Bereich der Tropopause in der Messregion zum Zeitpunkt von AIRTOSS-Flug 4 gegeben ist. Dies ist in Übereinstimmung mit der Messung von Eisübersättigung im Bereich der detektierten stratosphärischen Eispartikel (Abb. 3.6).

Die Betrachtung der thermischen und dynamischen Tropopausenhöhe aus verschiedenen zur Verfügung stehenden Datenquellen in diesem Abschnitt verdeutlicht die Stärke der

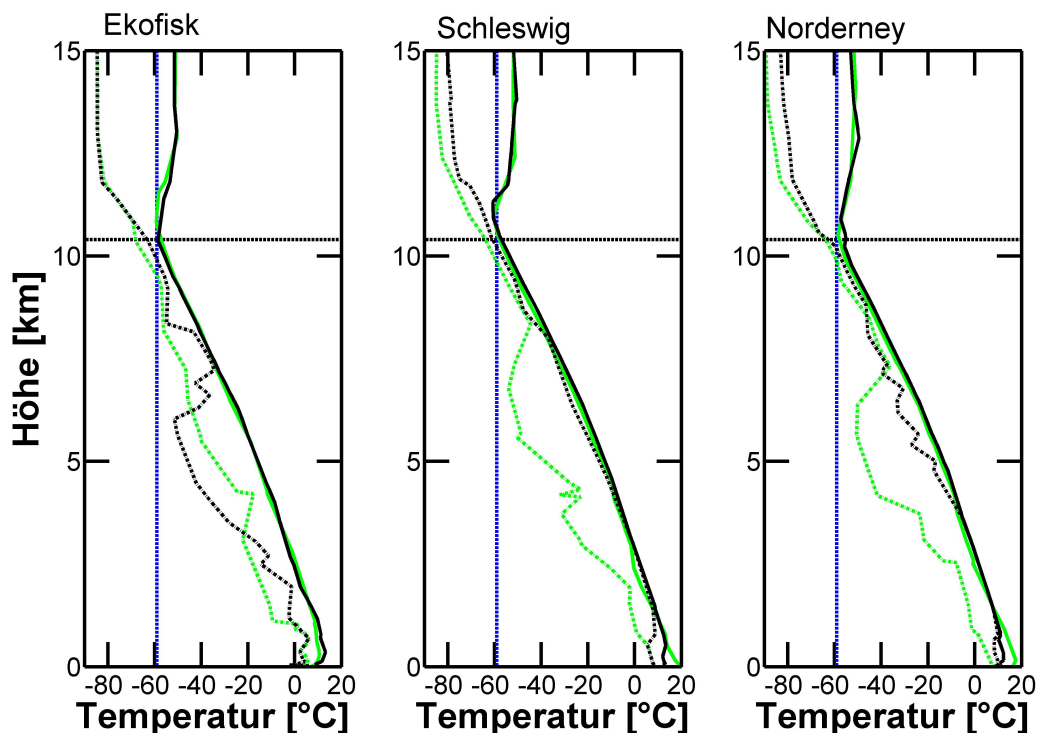


Abbildung 3.9: Radiosondenaufstiege von Ekofisk, Schleswig und Norderney vom 7. Mai, 12 UTC (grün) und 8. Mai, 0 UTC (schwarz). Durchgezogene Linien zeigen die Temperatur, gestrichelte Linien den Taupunkt. Zusätzlich ist die gemessene Temperatur der Luftmasse mit den detektierten Eispartikeln von $T = -59^{\circ}\text{C}$ und die Flughöhe von 10,4 km markiert.

N_2O -basierten Definition der chemischen Tropopause. Durch die eindeutige Identifizierung von stratosphärischer Luft können Eispartikel oberhalb der chemischen Tropopause nachgewiesen werden. Die Lage dieser Eispartikel relativ zur dynamischen oder thermischen Tropopause konnte im Gegensatz dazu weder aus Temperaturdaten des Messflugzeuges bzw. Radiosondenaufstiegen oder ECMWF-Daten eindeutig bestimmt werden. Im Folgenden werden die Austauschprozesse für den irreversiblen Transport der detektierten Zirruspartikel in die extratropische Stratosphäre genauer untersucht.

3.6 Entstehung, Transport und irreversibles Vermischen der stratosphärischen Eispartikel

Zur Untersuchung der Historie der stratosphärischen Eispartikel sowie den meteorologischen Bedingungen zum Messzeitpunkt werden ECMWF-Analysen mit einer horizontalen Auflösung von $0,125^{\circ}$ und 91 vertikalen Modellschichten verwendet. In Abb. 3.10 ist die relative Feuchte über Eis (RH_{Eis}) und PV oberhalb ($P = 230$ hPa), unterhalb ($P = 270$ hPa) und auf dem gleichen Druckniveau wie die Detektion der stratosphärischen Eispartikel ($P = 250$ hPa) gezeigt. Das Messgebiet liegt auf den betrachteten Druckflächen im Übergangsbereich zwischen einer trogähnlichen Struktur mit strato-

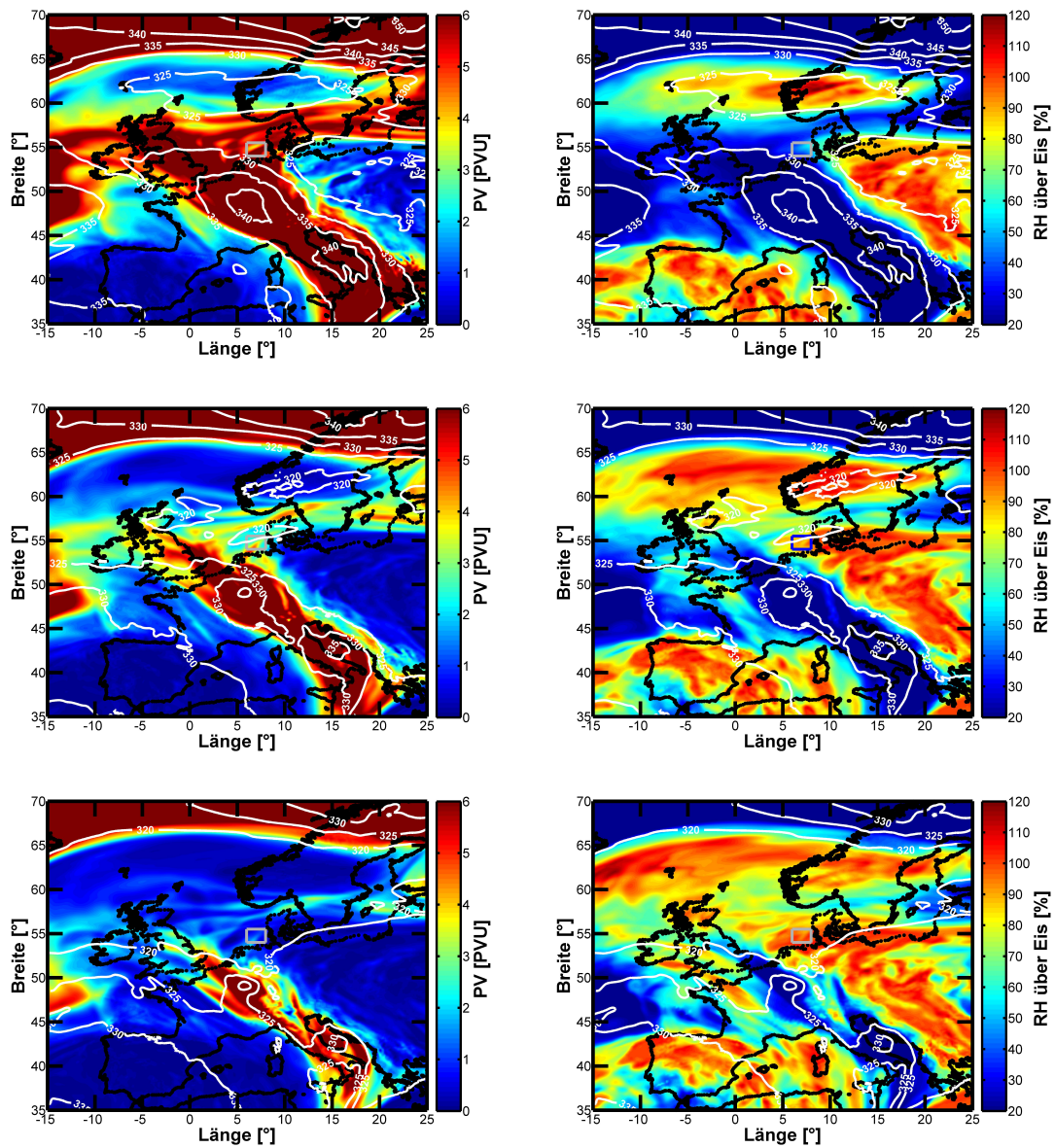


Abbildung 3.10: ECMWF-Analysen mit einer horizontalen Auflösung von $0,125^\circ$, zeitlich interpoliert auf den Zeitpunkt der Messung der stratosphärischen Eispartikel. Links: Potentielle Vorticity (PV) für Druckniveaus oberhalb (oben: $P = 230$ hPa), unterhalb (unten: $P = 270$ hPa) und auf gleicher Höhe wie die Detektion der Eispartikel in stratosphärisch beeinflusster Luft (Mitte: $P = 250$ hPa). Rechts: Relative Feuchte über Eis auf den gleichen Druckniveaus wie die Abbildungen der PV auf der linken Seite. Weiße Linien: Isolinien der potentiellen Temperatur. Das Rechteck über der Nordsee markiert das Messgebiet von AIRTOSS-ICE 2013.

sphärischer Luft ($PV > 4$ pvu und $RH_{\text{Eis}} < 50\%$) sowie troposphärischen Luftmassen ($PV < 2$ pvu und $RH_{\text{Eis}} > 80\%$). Dabei zeigen Luftmassen in der Messregion relative Feuchten über Eis von $> 100\%$, wodurch die Entstehung oder Existenz von Eispartikeln

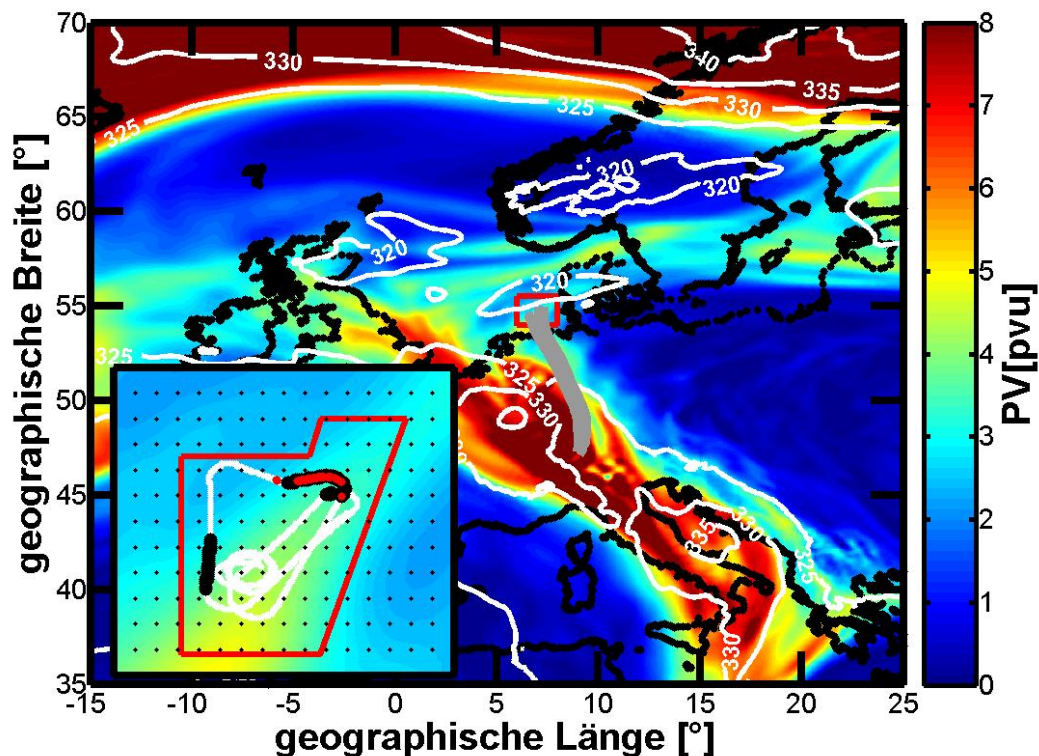


Abbildung 3.11: PV (Farbe) und potentielle Temperatur (weiße Konturlinien) auf 250 hPa basierend auf ECMWF-Analysen (15 UTC) mit horizontaler Auflösung von $0,125^\circ$ und 91 vertikalen Modellschichten. Grau ist der Verlauf aller Rückwärtstrajektorien, welche zum Startzeitpunkt ($t = -15$ h) eine $PV < 1,5$ pvu und am Endpunkt ($t = 0$ h) eine $PV > 3$ pvu haben. Die Messregion (rotes Rechteck) ist vergrößert unten rechts mit dem Flugweg in weiß dargestellt. Rote Punkte markieren hierbei den Ort, an dem die stratosphärischen Eispartikel detektiert wurden. In schwarz sind die Startpunkte der nach obigen Kriterien gefilterten Rückwärtstrajektorien markiert. Die gleichmäßig verteilten schwarzen Punkte zeigen die Gitterpunkte der verwendeten ECMWF-Analysen.

auf den betrachteten Druckniveaus möglich wäre. Dies stimmt überein mit der Messung von $RH_{\text{Eis}} > 100\%$ für die Luftmasse, welche die stratosphärischen Eispartikel enthält (Abb. 3.6) sowie mit den hohen Taupunktstemperaturen an der Tropopause in den Radiosondenaufstiegen in Schleswig und Norderney (Abb. 3.9).

Um die Herkunft der Luftmassen in der Messregion zu untersuchen, werden entlang des Flugweges für jeden Datenpunkt 15-h-Rückwärtstrajektorien berechnet. Diese basieren auf ECMWF-Windfeldern mit einer horizontalen Auflösung von $0,125^\circ$. Die Berechnung erfolgte mit dem Lagrangeschen Trajektorienmodell LAGRANTO (Wernli & Davies, 1997). Der Verlauf aller Trajektorien, welche zur Zeit $t = -15$ h troposphärisch starten ($PV < 1,5$ pvu) und sich zum Messzeitpunkt in der Stratosphäre befinden ($PV > 3$ pvu), ist in Abb. 3.11 dargestellt. Die nach diesem Kriterium gefilterten Trajektorien verlaufen gebündelt. Die Luftmassen werden aus Süden an den Vorderrand der trogähnlichen Struktur transportiert. Dabei stimmen die Endpunkte (Zeitpunkt der Messung) von ca. 50% dieser

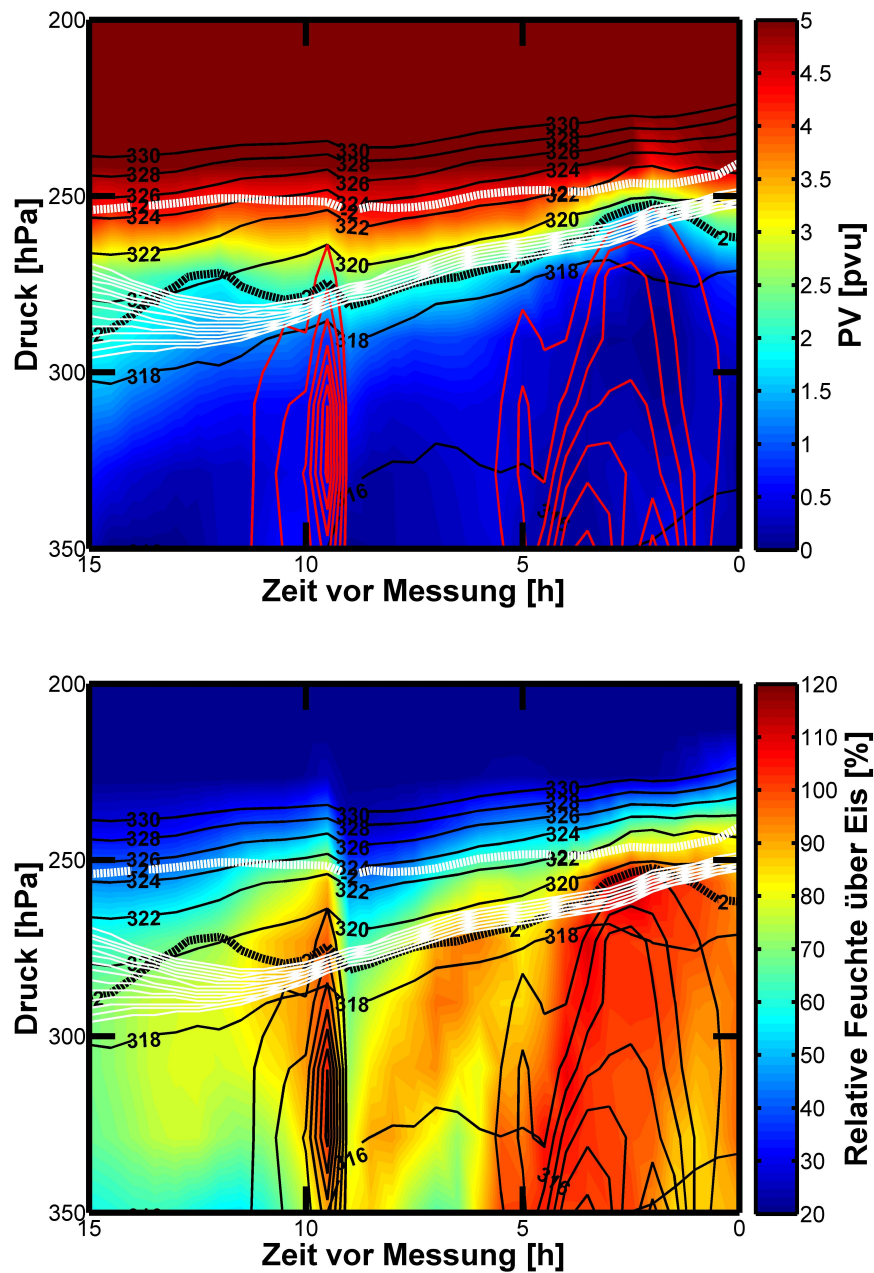


Abbildung 3.12: Vertikalschnitt der PV (oben) und relativen Feuchte über Eis (unten) entlang des Verlaufs der in Abb. 3.11 gefilterten Rückwärtstrajektorien aus ECMWF-Analysen mit horizontaler Auflösung von $0,125^\circ$ und 91 vertikalen Modellschichten. Schwarze Linien zeigen Isolinien der potentiellen Temperatur. Die Lage der dynamischen (2-pvu-Isolinie; schwarze, dicke Linie) und thermischen (weiße, dicke Linie) Tropopause ist in beiden Abbildungen eingezeichnet. Das Auftreten von Zirren in den Modelldaten ist zusätzlich durch rote (oben) bzw. schwarze (unten) Konturen (ohne Einheiten) gezeigt.

Trajektorien mit der Region, in der die stratosphärischen Eispartikel gemessen wurden, überein. In dem Bereich, in dem die Eispartikel gemessen werden, wurden troposphärische Luftmassen offensichtlich in die Stratosphäre transportiert.

Vertikalschnitte der PV und relativen Feuchte über Eis entlang des Verlaufs der Rückwärtstrajektorien in Abb. 3.12 zeigen, dass diese in den letzten 15 h vor der Messung um ca. 50 hPa adiabatisch aufgestiegen sind, wobei sich einige Trajektorien am Startpunkt oberhalb der dynamischen Tropopause befinden und zunächst absinken, bevor sie gehoben werden. Dabei steigt die relative Feuchte über Eis von $t = -9$ h bis $t = -2$ h kontinuierlich an und erreicht Eisübersättigung. In den letzten 2 h vor der Messung sinkt die relative Feuchte wieder, wobei gleichzeitig die PV entlang der Trajektorien ansteigt und diese die dynamische Tropopause (2 pvu - Isolinie) schneiden. Die Veränderung der PV kann dabei nur durch diabatische Prozesse, wie zum Beispiel die Freisetzung von latenter Wärme, lokal auftretende Strahlungseffekte oder Turbulenz verursacht werden. Die thermische Tropopause liegt oberhalb des Verlaufs der Trajektorien, die jedoch in den letzten 15 h einen Transport der Luftmassen näher an die thermische Tropopause anzeigen.

3.7 Diskussion der Ergebnisse

Durch die präzise und schnelle Messung von N_2O und CO während AIRTOSS-ICE kann die chemische Tropopause unabhängig von Vertikalprofilen sowie chemischen Prozessen in der Tropopausenregion basierend auf einem N_2O -Grenzwert bestimmt werden. Eispartikel konnten in der extratropischen Stratosphäre mit dem Vergleich zwischen Spurengasmessungen und mikrophysikalischen in-situ Daten nachgewiesen werden. Die Analyse der N_2O -CO-Korrelation zeigt, dass die stratosphärischen Luftmassen, welche die Eispartikel enthalten, aus einer Mischung von troposphärischer und stratosphärischer Luft besteht, welche durch irreversibles Einmischen troposphärischer Luft in die Stratosphäre entstanden ist.

Zusätzlich zeigen Rückwärtstrajektorien, dass diese Luftmassen in den letzten 15 h an einer trogähnlichen Struktur gehoben und über die dynamische Tropopause in die Stratosphäre transportiert wurden. Die Eispartikel sind dabei vermutlich innerhalb einer eisübersättigten Luftmasse in der oberen Troposphäre wenige Stunden vor der Detektion der Partikel entstanden.

Ob der identifizierte Troposphären-Stratosphären-Austausch durch diabatische Prozesse wie die Freisetzung latenter Wärme oder durch kleinskalige Turbulenz, ausgelöst durch am Oberrand von eisübersättigten Regionen auftretende Strahlungskühlung (Fusina & Spichtinger, 2010) verursacht wird, kann in der hier durchgeführten Analyse nicht abschließend beantwortet werden. Allerdings lässt sich der Eintrag der Eispartikel in die extratropische Stratosphäre aufgrund von lokal auftretender Konvektion durch die Betrachtung der meteorologischen Situation ausschließen. Kleinskalige Prozesse sind daher die wahrscheinliche Ursache für den beobachteten STE.

Durch die Tatsache, dass sich die stratosphärischen Eispartikel in einer eisübersättigten Luftmasse befinden, ist das schnelle Verdampfen der Partikel in der Stratosphäre unwahrscheinlich. Daher können diese Partikel über den Zeitraum ihrer Existenz, die vermutlich über Zeitskalen von Minuten hinausgeht, das Strahlungsbudget (Fusina et al., 2007) und chemischen Prozesse (Borrmann et al., 1996; Solomon et al., 1997) oberhalb der Tropopause beeinflussen. Kommt es durch weiteres Vermischen der übersättigten Luftmassen

mit trockener stratosphärischer Luft nach einiger Zeit zum Verdampfen der Partikel in der Stratosphäre, so wird zusätzlich das Wasserdampfbudget der LMS verändert. Wie häufig der in dieser Studie gezeigte Transport von Eispartikel in die Stratosphäre auftritt und in wie weit dadurch der Wasserdampfhaushalt beeinflusst wird, kann durch diese Fallstudie nicht beantwortet werden. Jedoch stehen die Ergebnisse in direktem Zusammenhang mit einer aktuellen Studie von Spang et al. (2014), welche das regelmäßige Auftreten von Zirren in der LMS basierend auf Satellitendaten zeigt. Die Autoren führen das Entstehen dieser Zirren auf den Transport von Wasserdampf aus der tropischen Troposphäre in die extratropische Stratosphäre zurück.

Dies verdeutlicht die Schlussfolgerung von Riese et al. (2012), wonach weitere Untersuchungen von Mischungs- und Austauschprozessen in der Tropopausenregion benötigt werden. Durch verbesserte Kenntnisse der Stärke und Häufigkeit solcher Prozesse ist eine genauere Quantifizierung des Wasserdampfbudgets der UTLS möglich.

3.8 Zusammenfassung der Spurengasmessungen während AIRTOSS-ICE 2013

Während AIRTOSS-ICE 2013 wurde das UMAQS-Instrument zum ersten Mal eingesetzt und die gewonnenen Daten zur Untersuchung von Transport- und Austauschprozessen an der extratropischen Tropopause verwendet. Für die in Kap. 3.1 formulierten Fragestellungen konnten folgende Ergebnisse erzielt werden:

- **Ist die Präzision und Genauigkeit der N₂O-Messungen ausreichend, um den schwachen N₂O-Gradienten an der Tropopause aufzulösen? Wie stark und variabel sind diese Gradienten? Lässt sich durch die hohe Genauigkeit und Präzision der N₂O-Daten die chemische Tropopause hinreichend präzise bestimmen um daraus STE-Ereignisse identifizieren zu können?**

Durch die geringe Messunsicherheit der N₂O-Messungen während AIRTOSS-ICE 2013 von 0,39 ppbv bei hoher zeitlicher Auflösung von 1 Hz kann die chemische Tropopause unabhängig von troposphärischer Chemie oder der Messung von Vertikalverteilungen weiterer Größen eindeutig bestimmt werden. Oberhalb der chemischen Tropopause kann für die während AIRTOSS-ICE gemessenen Daten eine annähernd lineare Abnahme der Mischungsverhältnisse mit der Höhe von $\frac{dN_2O}{dz} \approx 20 \text{ ppbv km}^{-1}$ bzw. $\frac{dN_2O}{dT} \approx 1 \text{ ppbv K}^{-1}$ festgestellt werden. Daraus ergibt sich, dass die chemische Tropopause auf vertikalen Skalen kleiner 100 m bzw. 1 K bestimmt werden kann. Dies erlaubt die Identifizierung von kleinskaligen Austauschprozessen an der Tropopause. Durch die zusätzliche Betrachtung der N₂O-CO-Korrelation durch die Messung von CO als weiteren Spurenstoff, kann zwischen dem reinen Transport von Luftmassen und irreversibler Vermischung unterschieden werden (Kap. 1.6.4).

- **Ist es möglich, kleinskalige Mischungsprozesse an der Tropopause in Regionen mit Zirrusbewölkung zu identifizieren? Gibt es Zusammenhänge zwischen STE und dem Auftreten von Zirren an der extratropischen Tropopause?**

In Kap. 3.4 werden Eispartikel in der LMS nachgewiesen. Mit Hilfe der Analyse der N₂O-CO-Korrelation kann das Auftreten dieser Eispartikel in der Stratosphäre auf irreversibles Vermischen von troposphärischen und stratosphärischen Luftmassen an der extratropischen Tropopause zurückgeführt werden. Die Eispartikel wurden dabei vermutlich in eisübersättigter Luft wenige Stunden vor der Messung gebildet. Hebungsprozesse an der Vorderseite einer trogähnlichen Struktur führen zu einem Transport der Luftmassen an die extratropische Tropopause. Konvektion als Ursache für den Eintrag dieser Zirruspartikel in die Stratosphäre kann ausgeschlossen werden. Daher sind kleinskalige, turbulente Prozesse in Verbindung mit dem Auftreten von Zirrusbewölkung an der Tropopause die wahrscheinliche Ursache für den Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre. Dieser Prozess konnte durch in-situ Messungen bisher nicht nachgewiesen werden, jedoch bedarf es für eine Quantifizierung dieses Transportweges und der damit einhergehenden Modifikation der Chemie, der Strahlung und des Wasserdampfbudgets in der UTLS weiterer Messungen.

3.9 Ausblick - Messungen mit UMAQS

UMAQS kam nach der AIRTOSS-ICE Studie 2013 bei zwei weiteren Feldkampagnen zum Einsatz, wobei die Auswertung dieser Daten zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen ist. Dennoch sollen hier anhand zweier Beispiele weitere Anwendungsmöglichkeiten der Messungen mit UMAQS aufgezeigt werden. Die Daten wurden dabei während der „Gravity Wave Life Cycle Experiment“ (GW-LCYCLE) - Kampagne im Dezember 2013 in Kiruna / Schweden und „Deep Propagating Gravity Wave Experiment“ (DEEPWAVE) - Mission im Juni / Juli 2014 in Christchurch / Neuseeland gemessen.

3.9.1 Schwerewelleninduzierte Mischung innerhalb der Stratosphäre

In Abb. 3.13 sind die CO-N₂O-Korrelationen eines Doppelfluges am 12. Juli 2014 über Neuseeland gezeigt. Dabei weisen beide Korrelationen im stratosphärischen Teil zwei kompakte Teilbereiche auf, welche Luftmassen mit unterschiedlicher Spurengaszusammensetzung anzeigen. Diese sind in Abb. 3.13 blau und grün markiert. Zusätzlich werden auf den Korrelationen einige Datenpunkte zwischen diesen kompakten Bereichen deutlich, welche durch die Mischung beider Luftmassen mit unterschiedlicher Spurengaszusammensetzung entstanden sein müssen (Kap. 1.6.4).

In Abbildung 3.14 sind für beide Flüge Ausschnitte der CO- und N₂O-Zeitreihe gezeigt, wobei die unterschiedlichen Bereiche der Korrelation aus Abb. 3.13 in gleichen Farben markiert sind. Die gemischten Luftmassen treten in Bereichen mit Wellenaktivität auf, welche durch sinusförmige Variationen der Mischungsverhältnisse zu erkennen sind. Innerhalb mehrerer Schwingungsperioden erscheinen die gemischten Luftmassen wiederholt im gleichen Bereich einer Schwingung am Übergang von Luftmassen mit unterschiedlichen Spurengaszusammensetzungen (blau und grün markiert).

Die hier gezeigten Daten haben eine Zeitauflösung von 1 Hz, welche geringer ist als die

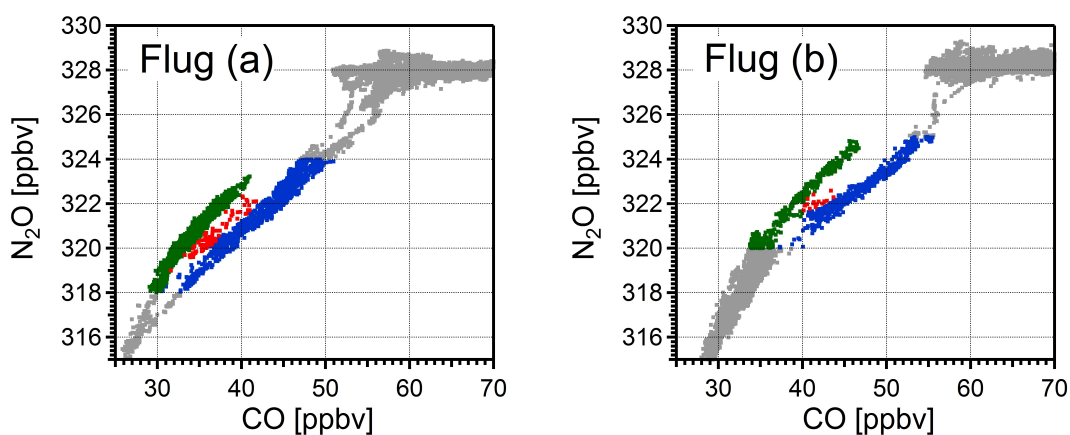


Abbildung 3.13: CO-N₂O-Korrelation eines Doppelfluges (Flug (a) und (b)) während DEEPWAVE vom 12. Juli 2014. Unterschiedliche Bereiche auf der CO-N₂O-Korrelation sind grün und blau markiert. Rote Punkte markieren Datenpunkte, die zwischen den beiden kompakten Bereichen der Korrelation liegen und Mischung anzeigen. Die zeitliche Auflösung der Daten beträgt 1 Hz.

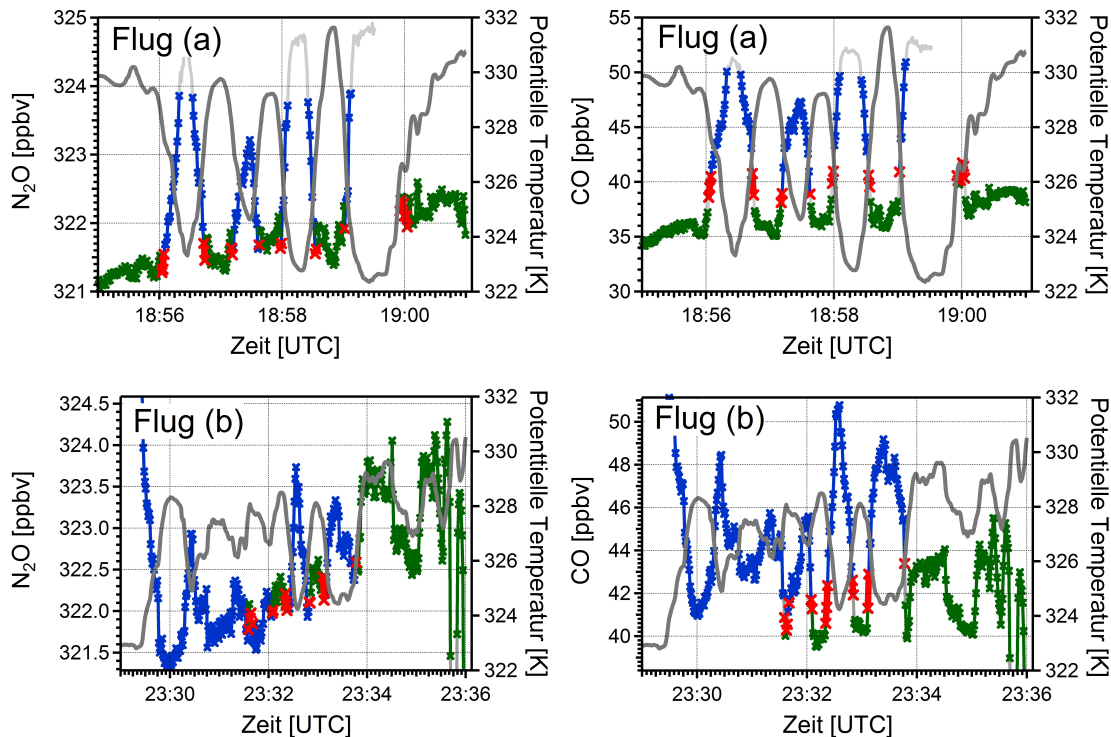


Abbildung 3.14: Oben: Ausschnitt aus der N_2O - und CO -Zeitreihe für Flug (a). Unten: Ausschnitt aus der N_2O - und CO -Zeitreihe für Flug (b). Unterschiedliche Bereiche auf der CO - N_2O -Korrelation (Abb. 3.13) sind grün und blau markiert. Rote Punkte markieren Datenpunkte, die zwischen den kompakten Bereichen der Korrelation liegen und irreversible Mischung anzeigen. Die potentielle Temperatur ist in grau dargestellt. Die zeitliche Auflösung der Daten beträgt 1 Hz.

Austauschzeit der Probenluft in der Messzelle (Kap. 2.3.2). Diese beträgt für die finale Konfiguration von UMAQS, welches während GW-LCYCLE und DEEPWAVE eingesetzt wurde, ungefähr 0,33 s, wodurch sich eine mögliche Messfrequenz von 3 Hz ergibt. Dadurch lässt sich das Erscheinen einzelner Datenpunkte zwischen den beiden kompakten Teilkorrelationen (grün und blau) aufgrund instrumenteller Artefakte, wie zum Beispiel Vermischung der Messluft innerhalb der Gasleitung, ausschließen.

Dies illustriert, dass mit UMAQS Mischungsprozesse auf zeitlichen und räumlichen Skalen untersucht werden können, die bisher in-situ Instrumenten nicht zugänglich waren.

3.9.2 Abwärtstransport stratosphärischer Luft innerhalb von Tropopausenfalten

Während der DEEPWAVE-Messungen im Juni/Juli 2014 konnte während eines Messfluges eine Tropopausenfalte in verschiedenen Höhen vermessen werden. Dabei wurden Regionen mit hoher Windscherung an den Randbereichen des Strahlstroms durchflogen. Aufgrund der dort auftretenden Turbulenz zählen diese Bereiche zu den bevorzugten Regionen, in denen irreversible Mischung und STE stattfindet. In Abb. 3.15 und 3.16 ist ein Vergleich der N_2O -Daten mit ECMWF-Analysen mit einer horizontalen Auflösung

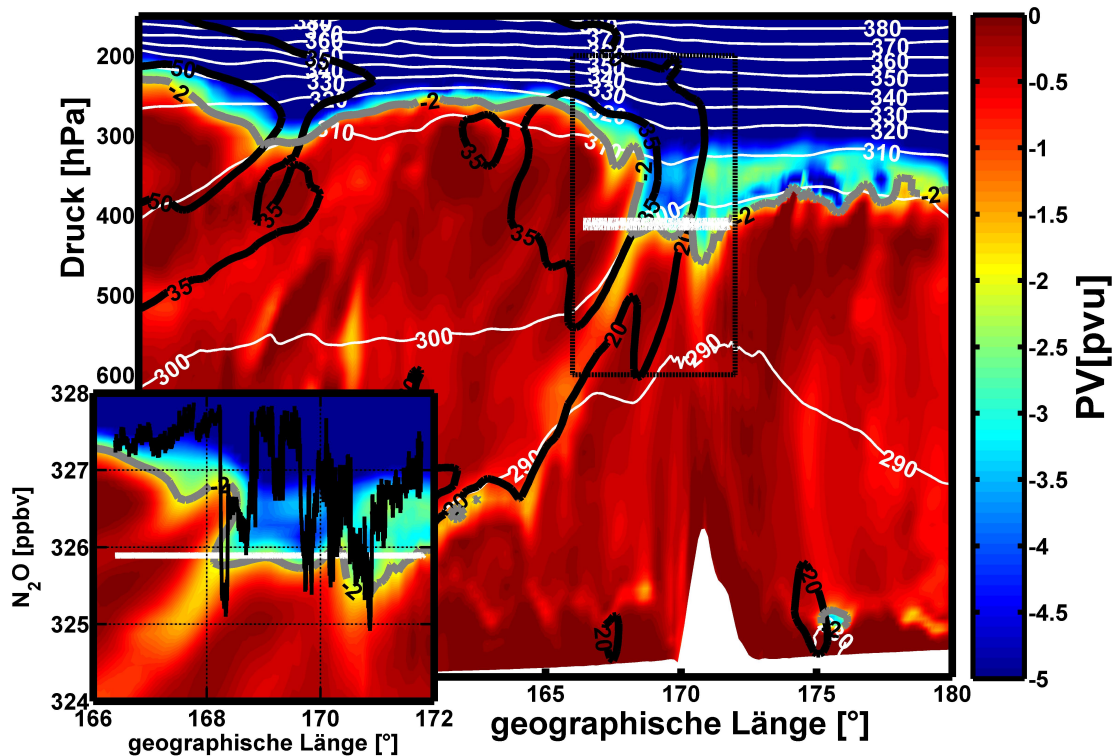


Abbildung 3.15: Vertikalschnitt entlang des Flugweges (ECMWF - Analysen mit $0,125^\circ$ horizontaler Auflösung und 137 vertikalen Modellschichten) und N_2O -Messungen vom 2. Juli 2014 über Neuseeland. Farbe: Potentielle Vorticity; Weiße, dünne Linien: Potentielle Temperatur in K; Schwarze Linien: Windgeschwindigkeit in m/s. Die dicke, weiße Linie markiert einen Teilabschnitt des Flugweges. Der gestrichelt umrandete Bereich ist vergrößert mit den entsprechenden N_2O -Messungen unten links dargestellt.

von $0,125^\circ$ und 137 vertikalen Modellschichten für verschiedene Flugabschnitte gezeigt. Anhand der N_2O -Mischungsverhältnisse und der PV-Verteilung (Achtung: negative PV auf der Südhemisphäre) lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung von Messung und Analyse feststellen. In Bereichen mit PV-Werten zwischen -2 und 0 pvu liegt $R(N_2O)$ im Bereich typisch troposphärischer Werte zwischen 327 und 328 ppbv. Vermessene Luftmassen mit PV-Werten kleiner -3 pvu stimmen mit der Messung stratosphärischer N_2O -Mischungsverhältnisse kleiner 326 ppbv überein. Dabei werden die Übergänge von stratosphärischer und troposphärischer Luft von den ECMWF-Analysedaten sehr gut erfasst. Aufgrund der Kombination von schnellen und präzisen N_2O -Messungen lassen sich verschiedene Aspekte von Austauschprozessen im Bereich von Tropopausenfalten auf bisher nicht durch in-situ Daten erreichter Skala untersuchen:

1. Abbildung 3.15 zeigt das Durchschneiden der Tropopausenfalte auf Höhe der Tropopause, wobei häufige Wechsel zwischen troposphärischen und stratosphärischen Luftmassen durch $R(N_2O) > 327$ ppbv bzw. $R(N_2O) < 326$ ppbv zu erkennen sind.

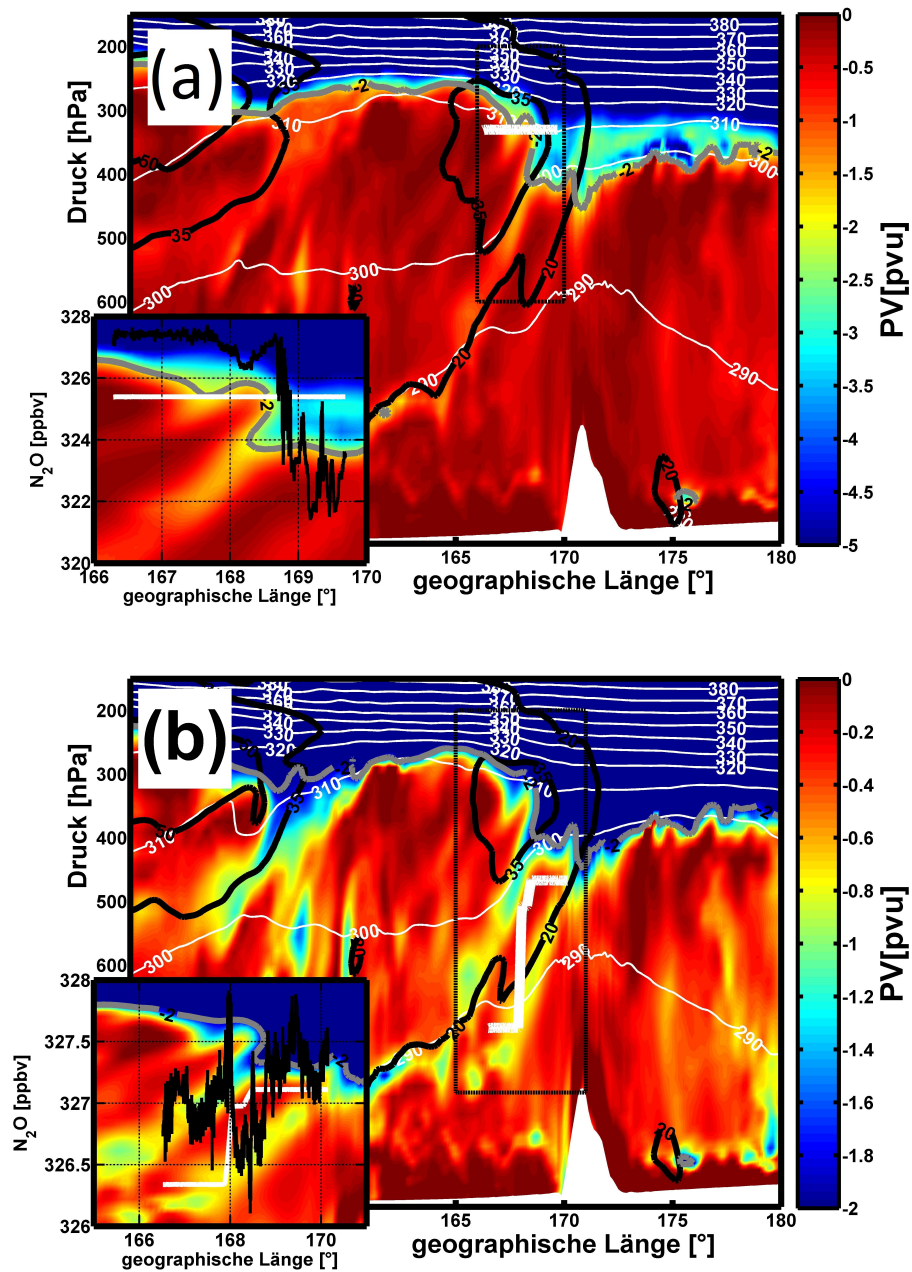


Abbildung 3.16: Gleiche Darstellung wie in Abb. 3.15 für weitere Flugabschnitte des Messfluges vom 2. Juni 2014. Um den Gradienten der PV des jeweiligen Flugabschnitts besser sichtbar zu machen, werden unterschiedliche Farbskalen verwendet.

Dadurch werden kleinskalige Strukturen an der Tropopause deutlich, welche eine potentielle Region von STE darstellen.

2. Auf dem in Abb. 3.16(a) gezeigten Flugabschnitt ist die Vermessung von Luftmassen innerhalb des Strahlstroms sowie der Übergang zu Luftmassen innerhalb der Tropopausenfalte in Regionen hoher Windscherung zu sehen. Der Übergang von einer gut durchmischten Luftmasse innerhalb des Strahlstroms mit annähernd konstantem $R(\text{N}_2\text{O}) \approx 327.5$ ppbv zu stratosphärischen Luftmassen mit $R(\text{N}_2\text{O}) < 326$ ppbv ist deutlich zu erkennen. Dabei deuten hohe und schnelle Variationen der N_2O -Mischungsverhältnisse in diesem Bereich auf Turbulenzen und damit irreversiblen Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre hin.
3. Relativ erniedrigte Werte für N_2O in geringen Flughöhen in Abb. 3.16(b) zeigen den Abwärtstransport von stratosphärischen Luftmassen im Bereich der Tropopausenfalte.

Beide Beispiele verdeutlichen die Möglichkeit, Austausch- und Transportprozesse mit den Messdaten von UMAQS in der UTLS untersuchen zu können. Besonders die Verbindung von präzisen und schnellen Messdaten erlaubt die Analyse von kleinskaligen Prozessen, welche bisher zumeist nicht mit in-situ Spurengasdaten erfasst werden konnten.

Kapitel 4

Spurengasmessungen in der UTLS während TACTS und ESMVal 2012

In Kapitel 3 dieser Arbeit werden kleinskalige Austauschprozesse zwischen troposphärischer und stratosphärischer Luft untersucht. Der Fokus liegt dort auf der Identifizierung von STE in Verbindung mit dem Auftreten von Zirren an der extratropischen Tropopause. Im Gegensatz dazu soll mit den Messungen von TACTS („Transport and Composition in the Upper Troposphere / Lowermost Stratosphere“) und ESMVal („Earth System Model Validation“) 2012 die großräumige Spurengasverteilung der UTLS analysiert werden. Diese stellt eine Folge des zum Beispiel in Kap. 3 untersuchten Austauschprozesses zwischen Troposphäre und Stratosphäre dar. In diesem Kapitel wird die chemische Zusammensetzung der UTLS hauptsächlich mit Hilfe der während TACTS und ESMVal gewonnen in-situ Daten von N_2O , CO und CH_4 untersucht.

Dabei sollen neue Erkenntnisse für folgende Fragestellungen gewonnen werden:

- **Auf welchen Zeitskalen werden Luftmassen in die extratropische Stratosphäre oberhalb von potentiellen Temperaturen $\Theta = 380$ K transportiert?**
- **Lässt sich eine saisonale Veränderung der Spurengaszusammensetzung der Ex-UTLS für den Zeitraum der TACTS - und ESMVal - Messungen beobachten?**
- **Bis zu welcher Höhe bzw. potentieller Temperatur lässt sich troposphärischer Einfluss in der extratropischen Stratosphäre nachweisen?**
- **Welche Prozesse sind für den Eintrag von troposphärisch geprägter Luft oberhalb der ExTL verantwortlich?**
- **Woher kommen diese troposphärisch geprägten Luftmassen?**

- **Sind Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der UTLS von Nord- und Südhemisphäre erkennbar?**

Die Messungen von TACTS stellen die Fortsetzung der Untersuchung der Ex-UTLS basierend auf in-situ Spurengasmessungen von STREAM (Stratosphere-Troposphere Experiments by Aircraft Measurements) 1997/1998 (Fischer et al., 2000; Hoor et al., 2002) und SPURT (Spurenstofftransport in der Tropopausenregion) 2001-2003 (Bönisch et al., 2009; Hoor et al., 2004, 2005; Hegglin et al., 2006) dar. Neben der Tatsache, dass diese Messungen mehr als zehn Jahre zurückliegen, konnten durch den Einsatz des neuen Forschungsflugzeugs HALO (High Altitude and Long Range Research Aircraft) während TACTS und ESMVal Messungen in größeren Höhen durchgeführt werden. Die maximale Flughöhe von mehr als 15 km von HALO erlaubt die in-situ Vermessung der Ex-UTLS bei potentiellen Temperaturen $\Theta > 380$ K. Dies war mit den während STREAM und SPURT eingesetzten Flugzeugen nicht möglich. Dadurch kann die Kopplung des stratosphärischen Teils der TTL mit der LMS and Ex-LS bei $\Theta > 380$ K über den flachen Zweig der BDC mit in-situ Daten analysiert werden (vgl. Kap. 1.5 und Abb. 1.2). In diesem Kontext wird insbesondere der Transport von Luftmassen aus der sommerlichen Antizyklone des asiatischen Monsuns auf Isentropen $\Theta > 380$ K in die extratropische Stratosphäre untersucht (Kap. 1.5.5).

Die Untersuchung der Spurengaszusammensetzung der extratropischen Stratosphäre in diesem Kapitel gliedert sich wie folgt:

- Ein kurzer Überblick über die während TACTS und ESMVal 2012 durchgeführten Messflüge und die verwendete Instrumentierung wird in Kapitel 4.1 gegeben.
- Die Spurengasverteilungen von N_2O , CO , CH_4 und O_3 werden in Kap. 4.2 gezeigt. Dabei wird besonders auf Unterschiede zwischen der nord- und südhemisphärischen Stratosphäre und deren Ursachen eingegangen.
- In Kap. 4.3 liegt der Fokus auf der Untersuchung der nordhemisphärischen UTLS. Hierbei werden Veränderungen der Spurengaszusammensetzung über den Zeitraum der Messungen von TACTS und ESMVal herausgearbeitet und die Ursachen dafür untersucht.
- Eine Fallstudie eines Messfluges von TACTS am 30.08.2012 wird in Kap. 4.5 durchgeführt. Dabei wird der Transport von troposphärisch geprägten Luftmassen aus der TTL in die extratropische Stratosphäre auf Isentropen mit $\Theta > 380$ K identifiziert. Die Berechnung von Rückwärtstrajektorien zeigt zusätzlich, dass diese Luftmassen innerhalb des asiatischen Monsuns in die Stratosphäre und von dort über den flachen, schnellen Zweig der BDC in die Ex-UTLS transportiert wurden.
- Eine Diskussion der Ergebnisse und die Einordnung in den Kontext aktueller Literatur wird in Kap. 4.6 durchgeführt.

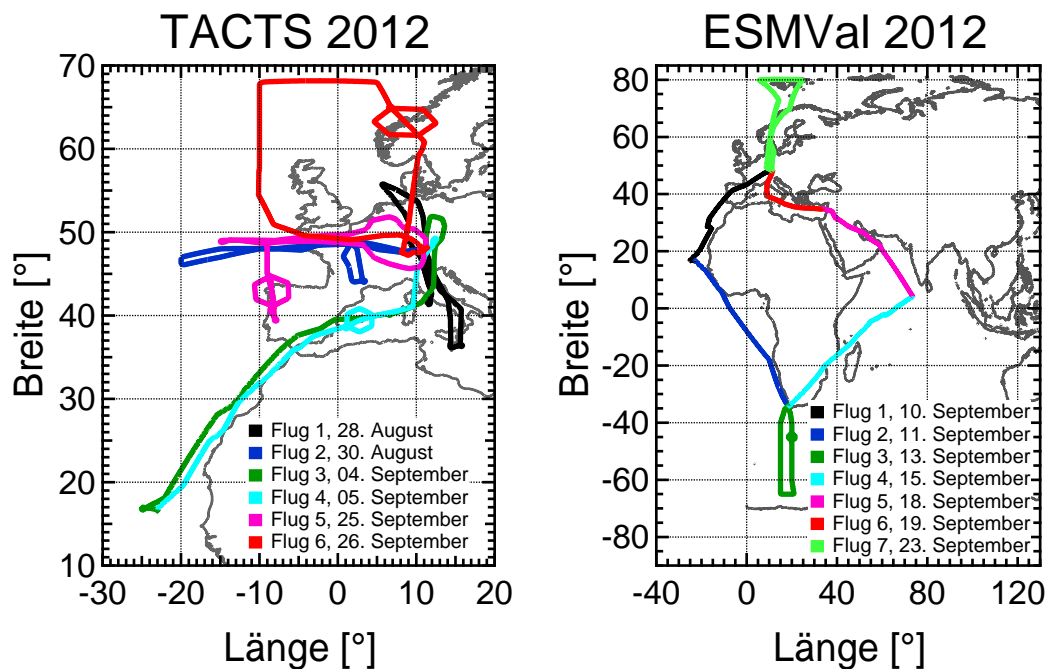


Abbildung 4.1: Flugwege von TACTS und ESMVal 2012

4.1 Kampagnenüberblick TACTS und ESMVal 2012

Im August und September 2012 wurden während TACTS und ESMVal die ersten atmosphärenwissenschaftlichen Messungen mit dem neuen deutschen Forschungsflugzeug HALO durchgeführt. Der Fokus beider Missionen liegt auf der Analyse der Spurengaszusammensetzung der UTLS basierend auf in-situ Messungen. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die gemessenen Spezies während TACTS und ESMVal 2012 und das dazugehörige Instrument mit Referenz (falls verfügbar). Zusätzlich waren als Fernerkundungsinstrumente GLORIA (Riese et al., 2014) und miniDOAS im Einsatz, deren Daten im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet werden. Der Messfehler der in diesem Kapitel analysierten Spurengasmessungen ist in Tab. 4.2 aufgeführt.

Während TACTS aus sechs nordhemisphärischen Messflügen bestand, wurden während ESMVal Messungen zwischen 80°N und 70°S durchgeführt. In Abb. 4.1 sind alle Flugwege und Zeitpunkte der einzelnen Flüge dargestellt. Der Großteil der Daten wurde in Höhen zwischen 11 und mehr als 15 km innerhalb der LS/LMS beider Hemisphären durchgeführt. Durch die Fokussierung von TACTS auf die Untersuchung der nordhemisphärischen UTLS ergibt sich eine höhere Datendichte für die Nordhemisphäre im Vergleich zur Südhemisphäre (vgl. Abb. 4.2).

Insgesamt wurden zwischen dem 28. August und 27. September 2012 13 Messflüge mit einer Gesamtflugzeit von ca. 120 Stunden durchgeführt, wobei ca. 75% auf die Nordhemisphäre entfallen. Der in diesem Kapitel bearbeitete Datensatz beruht auf den zusammengeführten Daten aller Messinstrumente, welche zur besseren Vergleichbarkeit auf ein gemeinsames Raster mit einer zeitlichen Auflösung von 10 s gebracht wurde.

Spezies	Instrument	Referenz(en)
N ₂ O, CO, CH ₄	TRIHOP	Schiller et al. (2008); Bozem (2010)
O ₃	FAIRO	Zahn et al. (2012)
H ₂ O	FISH	Zöger et al. (1999)
H ₂ O	HAI	Buchholz et al. (2014)
HCl, HNO ₃	AIMS	Jurkat et al. (2014)
SF ₆ , CFC ₁₂ , Halone, VSLs	GhOST-MS	
SO ₂ , PAN	CI-ITMS	Speidel et al. (2007)
NO, NO _y	AENEAS	Ziereis et al. (2000, 2004)
Meteorologie und Avionik	BAHAMAS	

Tabelle 4.1: In-situ Instrumentierung von HALO während TACTS und ESMVal 2012.

Spezies	Instrument	Gesamtunsicherheit
N ₂ O	TRIHOP	2,49 ppbv
CO	TRIHOP	1,83 ppbv
CH ₄	TRIHOP	19,44 ppbv
O ₃	FAIRO	Präzision (10 Hz): 0,5 % Genauigkeit : 1,5 %
H ₂ O	FISH	±6 % ± 0,4 ppmv
SF ₆	GhOST-MS	0,99 %

Tabelle 4.2: Messunsicherheiten der in Kap. 4 analysierten Spurengase. Eine ausführliche Fehlerbetrachtung der Messungen mit TRIHOP befindet sich in Kap. 2.5.

4.2 Spurengaszusammensetzung der Nord- und Südhemisphäre

Um einen Überblick der gemessenen Spurengasverteilungen in der UTLS zu geben, werden alle Datenpunkte in 10 K-Bereiche der potentiellen Temperatur und 5°-Schritte der äquivalenten Breite unterteilt und jeweils der Mittelwert gebildet. Die äquivalente Breite als geographische Koordinate berücksichtigt von planetaren Wellen wie Rossbywellen angetriebenen reversiblen Nord-Süd-Transport (Hoor et al., 2004; Bönisch et al., 2009). Daraus ergibt sich im Vergleich zur Betrachtung eines zonalen Mittels eine verbesserte Vergleichbarkeit der Messdaten, ohne über unterschiedliche PV-Werte auf Isentropen zu mitteln (Kap. 1.3).

Abbildung 4.2 zeigt die Anzahl der Datenpunkte von TACTS und ESMVal 2012 für den jeweiligen Bereich der potentiellen Temperatur und äquivalenten Breite. Dabei wird die höhere Datendichte auf der Nordhemisphäre im Vergleich zur Südhemisphäre deutlich. Innerhalb der Nordhemisphäre wurden für die meisten Bereiche beginnend unterhalb der Tropopause bis zu einer potentiellen Temperatur $\Theta = 420$ K mehr als 100 Datenpunkte aufgenommen. Dies entspricht einer Beobachtungszeit von mehr als 1000 s.

Ein Vergleich von Nord- und Südhemisphäre aller Datenpunkte von TACTS und ESMVal ist in Abb. 4.3 für die mit TRIHOP gemessenen troposphärischen Spurenstoffe N_2O , CO , und CH_4 gezeigt. Weiterhin wird O_3 als stratosphärischer Spurenstoff verwendet, welcher mit dem FAIRO-Instrument (Zahn et al., 2012) des KIT / Karlsruhe¹ gemessen wurde. Zusätzlich ist die Lage der dynamischen (2-pvu Isolinie) und thermischen Tropopause aus ECMWF-Analysen eingezeichnet. In allen Spurengase in Abb. 4.3 ist die Abgrenzung von troposphärischen und stratosphärischen Luftmasse aufgrund der als Barriere für Vertikaltransport wirkenden Tropopause zu erkennen. N_2O , CO , und CH_4 als troposphärische

¹KIT: Karlsruher Institut für Technologie

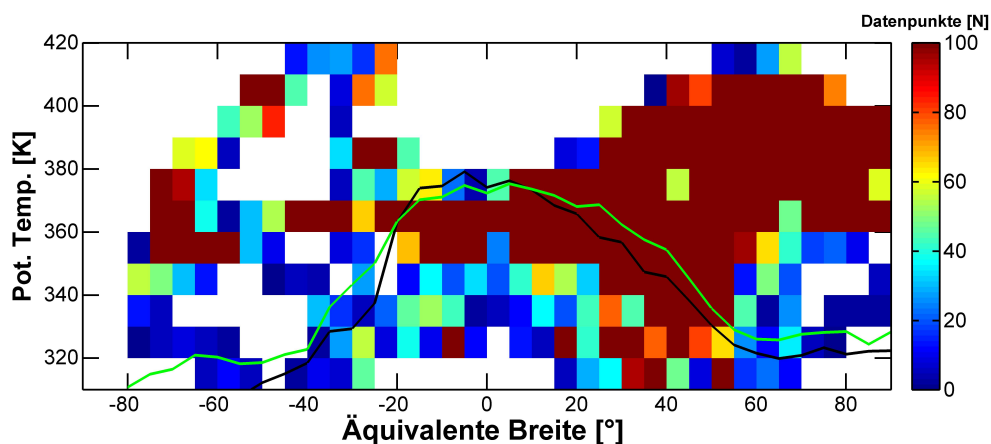


Abbildung 4.2: Anzahl der Datenpunkte für den jeweiligen Bereich der äquivalenten Breite und potentiellen Temperatur. Das Intervall der äquivalenten Breite beträgt 5° und das der Höhe (potentielle Temperatur) 10 K. Die grüne (WMO - thermische Tropopause) und schwarze (dynamische Tropopause (2-pvu Isolinie)) Linie zeigt die mittlere Tropopausenhöhe aller Datenpunkte im jeweiligen Bereich der äquivalenten Breite aus ECMWF-Daten (Kap. 1.2).

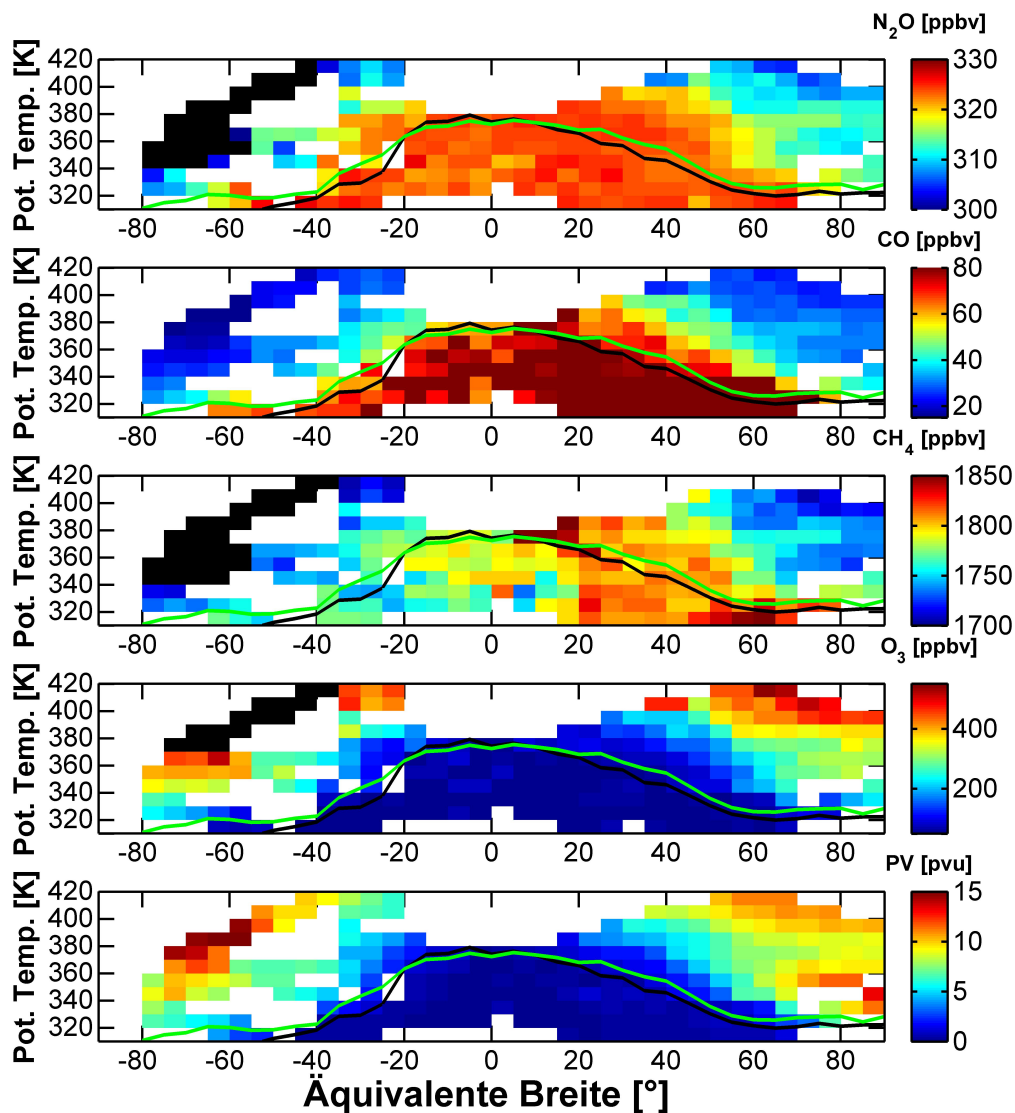


Abbildung 4.3: Vergleich aller Messungen von N₂O, CO, CH₄ und O₃ von Nord- und Südhemisphäre in Abhängigkeit der äquivalenten Breite und potentiellen Temperatur analog zu Abb. 4.2. Zusätzlich ist die potentielle Vorticity aus ECMWF-Analysen im gleichen Koordinatensystem gezeigt. Schwarze Bereiche zeigen Werte unterhalb (N₂O und CH₄) bzw. oberhalb (O₃) der Farbskala. (O₃ - Daten: Andreas Zahn, KIT)

Spurenstoffe zeigen hohe Mischungsverhältnisse in der Troposphäre und niedrigere Werte in der Stratosphäre. Das überwiegend in der Stratosphäre produzierte O₃ zeigt im Gegensatz, aber nicht im Widerspruch dazu, höhere Werte in der Stratosphäre als in der Troposphäre. Durch den fließenden Übergang zwischen troposphärischen und stratosphärischen Spurengaskonzentrationen wird der Transport von troposphärischer Luft, trotz Transport-

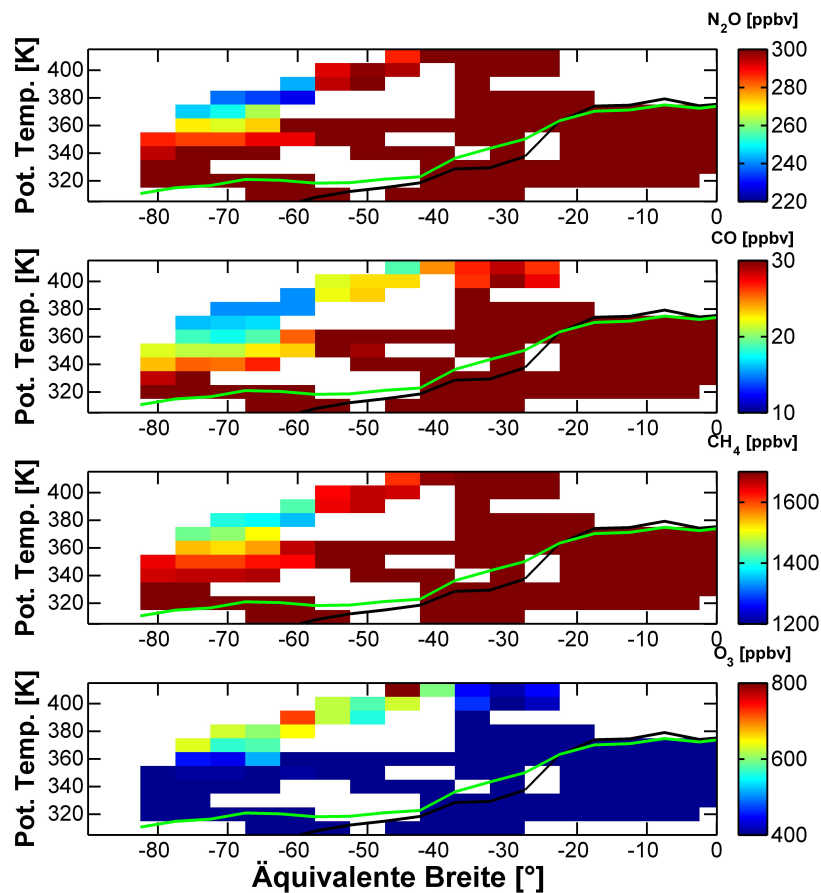


Abbildung 4.4: Gleiche Darstellung wie in Abb. 4.3, allerdings nur für die Südhemisphäre und skaliert auf typische Mischungsverhältnisse für Luftmassen des polaren Vortex.

barriere an der Tropopause, in die Stratosphäre sichtbar. Wie weit der troposphärische Einfluss in der Stratosphäre in den Spurengasen sichtbar wird, hängt von der Stärke des Eintrages von troposphärischen Luftmassen sowie der Lebenszeit der betreffenden Spezies in der Stratosphäre ab (Kap. 1.6).

Die Tropopausenhöhe auf der Südhemisphäre zeigt einen deutlich stärkeren meridionalen Gradienten zwischen Tropen und Extratropen (Kunz et al., 2011) sowie eine in den Extratropen leicht höhere thermische Tropopause im Vergleich zur dynamischen Tropopause (Wirth, 2000). Dieser Gradient liegt in den starken meridionalen Temperaturgegensätzen auf der Winterhemisphäre begründet. Dadurch wird ein starker Strahlstrom und damit eine effektive Transportbarriere für den quasi-horizontalen Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre innerhalb der „Middleworld“ verursacht (Haynes & Shuckburgh, 2000; Hoor et al., 2005; Berthet et al., 2007; Bönisch et al., 2009). Die schwächere Transportbarriere zur Zeit der Messungen auf der Nordhemisphäre aufgrund des im Sommer schwächer ausgeprägten Strahlstroms wird im langlebigen troposphärischen Spurenstoff N_2O deutlich (Abb. 4.3). Dieser zeigt deutlich höhere Werte in der nordhemisphärischen

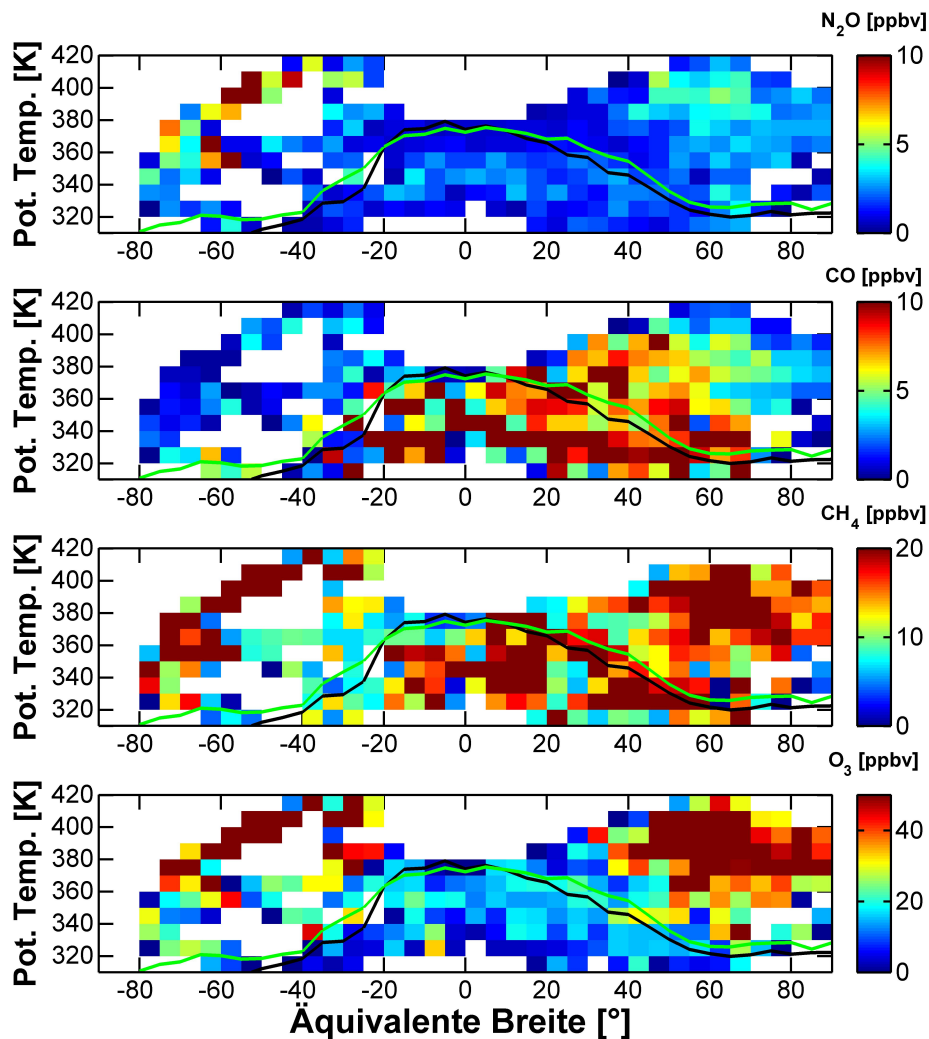


Abbildung 4.5: Standardabweichung der einzelnen in Abb. 4.3 dargestellten Spurengasverteilungen in Abhängigkeit der äquivalenten Breite und potentiellen Temperatur.

UTLS oberhalb der Tropopause und damit einen höheren Anteil an troposphärischer Luft. Gleiches gilt für das deutlich kurzlebigeres CO, welches innerhalb der ExTL auf der Nordhalbkugel deutlich höhere Mischungsverhältnisse als auf der Südhemisphäre zeigt. Aus den gleichen Gründen ist in den Daten von N_2O und CO zwischen 20 und 60°N ein schwächerer Gradient über die extratropische Tropopause auf der Nordhemisphäre als im gleichen Bereich der Südhemisphäre zu erkennen. Dies gilt ebenfalls für den stratosphärischen Spurenstoff O_3 mit umgekehrten Gradienten. In Kap. 4.3 werden Veränderungen der Spurengaszusammensetzung der nordhemisphärischen LMS und LS über den Zeitraum der Messungen von TACTS und ESMVal 2012 und die dafür verantwortlichen Prozesse detaillierter betrachtet.

Die höheren Werte von CH_4 in der Nordhemisphäre sind auf die Quellen-Verteilung von CH_4 zurückzuführen (Xiong et al., 2009), wobei die Emission von CH_4 im Sommer aufgrund des großflächigen Reisanbaus im asiatischen Raum eine der größten Quellen darstellt (Khalil et al., 1998; Huang et al., 2004). Anhand der CH_4 -Verteilung in Abb. 4.3 wird deutlich, dass die Methankonzentrationen auf der Nordhemisphäre nicht nur in der Troposphäre, sondern auch oberhalb der Tropopause höher sind als auf der Südhemisphäre. Dies kann durch den schnellen Aufwärtstransport und Eintrag von methanreicher Luft in die tropische Stratosphäre innerhalb des asiatischen Monsuns begründet sein (Park et al., 2007, 2008; Randel & Park, 2006; Randel et al., 2010). Dies ist in Übereinstimmung mit der Verteilung der weiteren troposphärischen Spurenstoffe N_2O und CO . Kapitel 4.5 analysiert den Transport von Luftmassen aus dem asiatischen Monsun in die extratropische Stratosphäre über den flachen, schnellen Zweig der BDC.

Während ESMVal-Flug 3 wurde ein Filament des antarktischen Vortex mit gealterter, chemisch prozessierter, stratosphärischer Luft vermessen. Die Spurengaskonzentrationen innerhalb des polaren Vortex unterscheiden sich signifikant gegenüber den deutlich jüngeren Luftmassen außerhalb des Vortex. Aus diesem Grund sind in Abb. 4.4 die südhemisphärischen Spurengasverteilungen mit geänderter Farbskalierung abgebildet. Luftmassen des polaren Vortex werden durch den weit fortgeschrittenen Abbau der langlebigen troposphärischen Spurenstoffe N_2O und CH_4 deutlich. Dabei wurden Luftmassen mit $R(\text{N}_2\text{O}) < 220$ ppbv, $R(\text{CH}_4) < 1300$ ppbv und $R(\text{CO}) < 15$ ppbv gemessen, welche in den Messungen außerhalb des Vortex nicht zu finden sind. Dabei liegt $R(\text{CO})$ im Bereich des stratosphärischen Gleichgewichtsmischungsverhältnisses von 14 ± 2 ppbv (Flocke et al., 1999; Herman et al., 1999). Aus den N_2O - und CH_4 -Daten lässt sich eine Ausdehnung des Vortex bis zu einer potentiellen Temperatur von ca. 340 K zwischen 60 und 80°S feststellen, welche bei $\Theta > 400$ K bis ca. 45°S reicht (in äquivalenter Breite).

Die deutlich höheren Mischungsverhältnisse der langlebigen Spurengase N_2O und CH_4 innerhalb der UTLS beider Hemisphären verdeutlichen das im Vergleich zu Luftmassen des polaren Vortex signifikant geringere stratosphärische Alter außerhalb des Vortex. Auch das kurzlebige CO liegt für den gesamten Messbereich über dem stratosphärischen Gleichgewicht von 14 ± 2 ppbv. Bis zu einer potentiellen Temperatur $\Theta > 400$ K lässt sich daraus auf einen Einfluss von Luftmassen aus der Troposphäre auf Zeitskalen von wenigen Wochen bis einigen Monaten schließen.

Die Standardabweichung der Datenpunkte für jeden Bereich der potentiellen Temperatur und äquivalenten Breite ist in Abb. 4.5 dargestellt. Eine hohe Variabilität eines Spurengases deutet eine schlechte Durchmischung der Luftmassen in einer atmosphärischen Region an. Im Gegensatz dazu zeigt eine geringe Variabilität entweder eine gute Durchmischung oder einen fortgeschrittenen chemischen Abbau der betreffenden Spezies an.

In der Troposphäre beider Hemisphären ist die Variabilität von N_2O aufgrund der guten Durchmischung und langen Lebenszeit gering. Dies ist auch für die ExTL oberhalb der Tropopause zu erkennen. In Kombination mit hohem $R(\text{N}_2\text{O}) > 320$ ppbv für den gleichen Bereich lässt sich ein geringes stratosphärisches Alter oberhalb der Tropopause ableiten. Weiterhin ist die geringe Variabilität innerhalb der ExTL ein Zeichen für einen geringen Einfluss von Luftmassen mit deutlich höherem stratosphärischem Alter aus der tieferen Stratosphäre in dieser Region. Die gleiche Feststellung lässt sich aus der Variabilität der CO -Mischungsverhältnisse treffen. Innerhalb der Troposphäre hat CO eine hohe Variabilität, welche auch an der Tropopause und in der ExTL zu erkennen ist (vgl. Kap. 3). Dies ist in Übereinstimmung mit den typischen Zeitskalen für den Eintritt der Luftmassen der

ExTL in die Stratosphäre vor weniger als 40 Tagen (Hoor et al., 2010).

Die erhöhte Standardabweichung der N_2O -Konzentrationen zwischen 40 und $80^\circ N$ mit Θ zwischen 370 und $400 K$ oberhalb der ExTL zeigt eine erhöhte Variabilität der N_2O -Mischungsverhältnisse und damit die Messung von Luftmassen mit deutlich verschiedenem stratosphärischem Alter. Dieses lässt sich für CO als troposphärischen Spurenstoff, mit einer im Vergleich zu N_2O deutlich kürzeren Lebenszeit in der Stratosphäre, nicht beobachten. Die Variabilität von CO nimmt mit zunehmendem Abstand zur Tropopause kontinuierlich ab. Die erhöhte Variabilität der N_2O -Daten oberhalb der ExTL wird also durch Luftmassen mit geringer CO-Variabilität verursacht. Letztere wird durch den fortschreitenden CO-Abbau in Stratosphäre erreicht. Die betreffenden Luftmassen müssen sich also auf Zeitskalen von Wochen bis Monaten in der Stratosphäre befunden haben. Ein höheres stratosphärisches Alter ist nicht möglich, da die CO-Konzentrationen für diese Region über dem stratosphärischen Gleichgewichtsmischungsverhältnis liegen.

Die annähernd gleichbleibende Variabilität von CH_4 für die komplette Verteilung lässt sich aus der Kombination von hoher Variabilität in der Troposphäre und langer stratosphärischer Lebenszeit, analog zur Verteilung von CO und N_2O , erklären.

4.3 Zusammensetzung der nordhemisphärischen Ex-UTLS

4.3.1 Saisonale Veränderung

Eines der Hauptergebnisse der SPURT-Messungen ist die Feststellung, dass der troposphärische Anteil an der Zusammensetzung der LMS zwischen Frühling und Sommer ansteigt und im Übergang zum Herbst seinen maximalen Wert erreicht (Hoor et al., 2005; Hegglin & Shepherd, 2007; Bönisch et al., 2009). Verursacht wird der erhöhte Eintrag von troposphärischer Luft durch den im Frühjahr und Sommer schwächer ausgeprägten Strahlstrom, welcher als Transportbarriere wirkt (Berthet et al., 2007). Im Gegensatz zum schwächer werdenden Eintrag troposphärischer Luft in die ExTL im Spätsommer, zeigen Bönisch et al. (2011), dass die Zeitskalen für den isentropen Transport von Luftmassen aus den Tropen in die Extratropen oberhalb der ExTL im Herbst am geringsten sind. Der Oberrand der ExTL befindet sich hierbei zwischen 20 und 30 K oberhalb der Tropopause ($\Delta\Theta$ zwischen 20 und 30 K). Die Studie von Bönisch et al. (2011) beruht jedoch auf Messungen in Regionen mit einer maximalen potentiellen Temperatur $\Theta \approx 380$ K. Die Verbindung der tropischen und extratropischen Stratosphäre über den flachen, schnellen Zweig der Brewer-Dobson-Zirkulation auf Isentropen mit Θ größer 380 K kann daher nicht unmittelbar mit in-situ Daten analysiert werden (Abb. 1.2). Dies ist mit den während TACTS und ESMVal gewonnen in-situ Daten möglich (vgl. Abb. 4.2) und wird in den folgenden Kapiteln eingehend betrachtet.

Durch die kontinuierlichen Messungen innerhalb der nordhemisphärischen UTLS über einen Zeitraum von ca. 4 Wochen sollten Veränderungen in den Spurengaszusammensetzungen aufgrund der zuvor genannten Saisonalität in den Transportwegen und -zeitskalen sichtbar werden. Zu diesem Zweck ist in Abb. 4.6 die Spurengaszusammensetzung der Nordhemisphäre, welche vor und nach der Afrikaumrundung von ESMVal gemessen wurde, jeweils separat dargestellt (vgl. Flugwege in Abb. 4.1). Dabei wurden Datenpunkte oberhalb der Tropopause für den früheren Zeitraum fast ausschließlich während der TACTS-Flüge 2, 3 und 4 (30.08.2012, 04.09.2012 und 05.09.2012) gemessen. Die Spurengaszusammensetzung der LS/LMS des späteren Zeitraums ergibt sich aus den Messungen von ESMVal-Flug 7 (23.09.2012) sowie Daten der TACTS-Flüge 5 und 6 (25.09.2012 und 26.09.2012). Zwischen beiden Zeiträumen liegt ein mittlerer zeitlicher Abstand von ca. 3 Wochen.

Ein höherer Anteil von tropischen Luftmassen in den Extratropen oberhalb der ExTL sollten durch höhere Werte der troposphärischen (N_2O , CO , CH_4) bzw. niedrigeren Werten des stratosphärischen (O_3) Spurenstoff sichtbar sein. Dies liegt im stärkeren Einfluss von troposphärischer Luft oberhalb der tropischen Tropopause im Vergleich zu Luftmassen der Extratropen oberhalb der ExTL begründet. Ein Vergleich der Spurengaszusammensetzung in Abb. 4.6 zeigt, dass dies vor allem in den langlebigen troposphärischen Spurengasen N_2O und CH_4 auftritt. Diese zeigen oberhalb der ExTL mit $\Delta\Theta > 30$ K (relativ zur lokalen Tropopause) höhere Mischungsverhältnisse zum Ende der Messungen. Abbildung 4.7 stellt die Differenz der in Abb. 4.6 gezeigten Spurengasverteilungen dar. Die höheren Werte für $R(\text{N}_2\text{O})$ und $R(\text{CH}_4)$ liegen zwischen 40 bis 60°N bei Θ zwischen 380 K und 400 K. Bei höheren Breiten von 60 bis 80°N verschieben sich die erhöhten Werte zu niedrigeren potentiellen Temperaturen zwischen 340 und 380 K. In Übereinstimmung damit, zeigt O_3 in den gleichen Bereichen niedrigere Werte zum späteren Zeitraum der Messungen von TACTS und ESMVal 2012. Aus diesem Ergebnis lässt sich ein jüngerer stratosphärisches

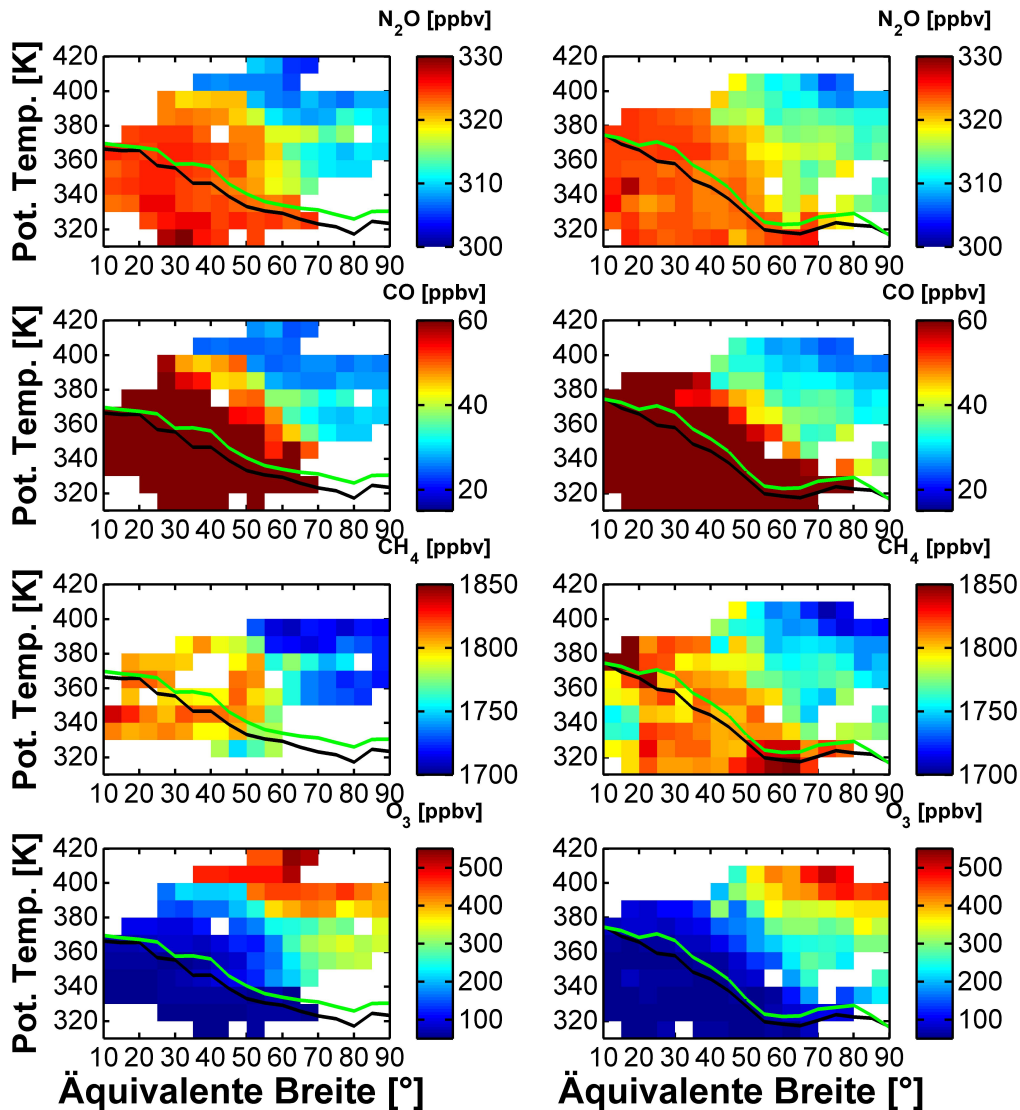


Abbildung 4.6: Nordhemisphärische Spurengasverteilungen von N_2O , CO , CH_4 und O_3 für die Messungen vom 28. August bis 12. September (links) und vom 18. September bis 26. September (rechts) 2012.

Alter gegen Ende der Kampagne oberhalb der ExTL mit $\Delta\Theta > 30\text{ K}$ im Vergleich zu Beginn der Messungen drei Wochen zuvor ableiten. Ein jüngeres stratosphärisches Alter zum Ende der Messungen bedeutet, dass sich die betrachteten Luftmassen (im Mittel) kürzer in der Stratosphäre befinden als die drei Wochen zuvor vermessenen Luftmassen im gleichen Bereich der potentiellen Temperatur und äquivalenten Breite.

Der im Vergleich zu N_2O deutlich kurzlebigerer Spurenstoff CO zeigt für den gleichen Be-

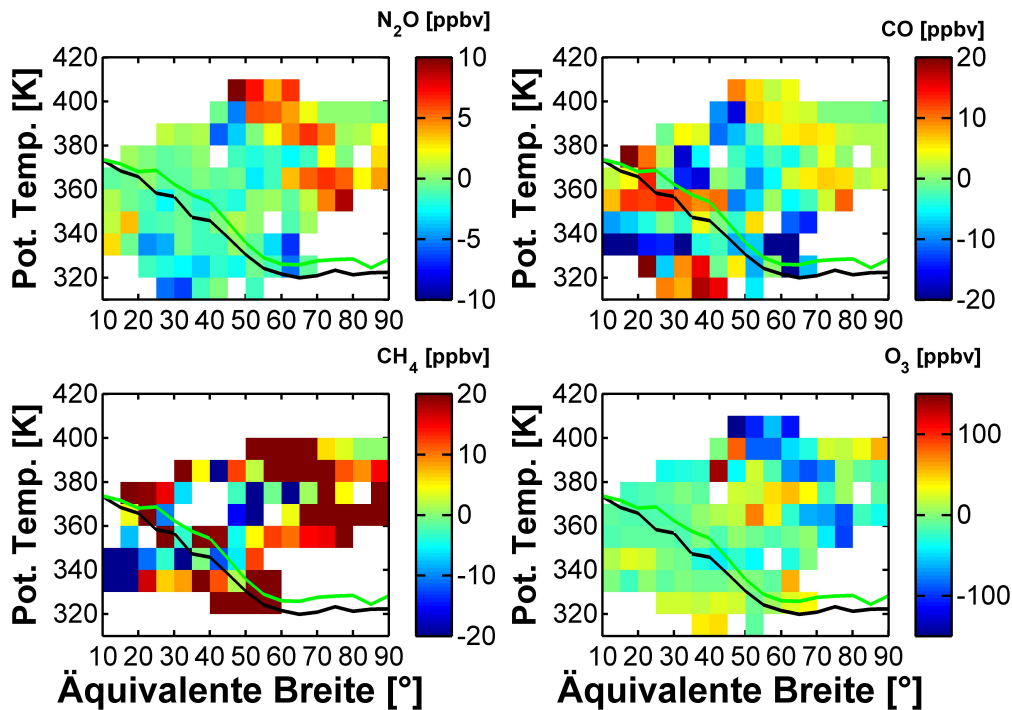


Abbildung 4.7: Differenzen der in Abb. 4.6 gezeigten Spurengasverteilungen von N_2O , CO , CH_4 und O_3 . Positive Werte bedeuten höhere Mischungsverhältnisse für die späteren Messungen im Vergleich zu den Messungen zu Beginn der Messkampagne.

reich nur einen geringen Anstieg der Mischungsverhältnisse (Abb. 4.7). Daraus lässt sich schließen, dass der troposphärische Einfluss oberhalb der ExTL in den Extratropen stärker geworden ist. Dies ist aber nicht auf den isentropen Transport von troposphärischen Luftmassen über die extratropische Tropopause auf Zeitskalen von Tagen zurückzuführen. Vielmehr müssen sich die jüngeren stratosphärischen Luftmassen schon so lange in der Stratosphäre befinden, sodass CO signifikant abgebaut werden konnte. Somit muss der Transport ausgehend vom Eintritt in die Stratosphäre bis zum Erreichen der extratropischen Stratosphäre oberhalb der ExTL auf Zeitskalen von mehreren Wochen bis zu wenigen Monaten ablaufen. Dies sind typische Zeitskalen für den Transport von Luftmassen von der tropischen Tropopause bis in die extratropische Stratosphäre über den flachen, schnellen Zweig der BDC (Bönisch et al., 2009). Zusätzlich ist dieser Transportweg, zum Zeitpunkt der Messung im Spätsommer der Nordhemisphäre, möglicherweise stark durch den schnellen Transport von troposphärischen Luftmassen in die tropische Stratosphäre innerhalb des asiatischen Monsuns beeinflusst. Dadurch gelangen verstärkt troposphärische Luftmassen in die tropische Stratosphäre (Kap. 1.5.5). Dieser Transportweg und der asiatische Monsun als Ursprungsregion für troposphärisch geprägte Luftmassen in der extratropischen Stratosphäre oberhalb der ExTL wird in einer Fallstudie in Kap. 4.5 genauer untersucht.

Luftmassen der ExTL mit $\Delta\Theta$ relativ zur Tropopause zwischen 0 und 30 K in Abb. 4.6 und 4.7 zeigen annähernd keine Veränderung in der Spurengasverteilung der langlebigen Spezies N_2O , CH_4 und O_3 . Für den gleichen Bereich ist in der Spurengasverteilung

aus den Daten der langlebigen Spurengase N_2O und O_3 eine Verjüngung der Luftmassen festgestellt werden (roter Bereich in Abb. 4.8) Basierend auf CO - Daten zeigen Luftmassen der ExTL mit $\Delta\Theta$ zwischen 0 K und 30 K im Gegensatz dazu ein älteres stratosphärisches Alter zum Ende der Messungen im späten September im Vergleich zu Anfang September (blauer Bereich).

Neben der Veränderung des stratosphärischen Alters sind in Abb. 4.8 die für dieses Ergebnis potentiell verantwortlichen Transportwege eingezeichnet. Dabei lässt sich aus der Verjüngung der Luftmassen oberhalb der ExTL bei zeitgleicher chemischer Alterung der Luftmassen der ExTL auf verstärkten Eintrag von tropischen, stratosphärischen Luftmassen auf Isentropen mit $\Theta > 380$ K schließen. Dieser Transportweg ist durch grüne Pfeile in Abb. 4.8 angezeigt. Die mutmaßliche Intensivierung des isentropen Transports der Luftmassen ist markiert (schwarzes „+“-Symbol). Eine Verjüngung der Luftmassen aufgrund von Veränderungen des tiefen Zweiges der BDC (große Pfeile in Abb. 4.8) kann ausgeschlossen werden. Würde sich dieser Transportweg intensivieren, so würde zusätzlich gealterte stratosphärische Luft in den betrachteten Bereich gelangen. Das Gegenteil wurde jedoch gemessen (Abb. 4.7). Eine Abschwächung des tiefen Zweiges kann ebenfalls nicht für die Verjüngung verantwortlich sein, da dies aufgrund der Langlebigkeit von N_2O , CH_4 und O_3 nicht sichtbar werden würde.

Das höhere stratosphärische Alter innerhalb der ExTL (blauer Bereich in Abb. 4.7) lässt sich durch eine Abschwächung des quasi-horizontalen Eintrages über die extratropische Tropopause (blauen Pfeile in Abb. 4.8) aufgrund der Intensivierung des Strahlstroms im Spätsommer erklären. Im Folgenden wird die Intensivierung des isentropen Transports aus der tropischen in die extratropische Stratosphäre mit $\Theta > 380$ K über den Zeitraum des Messungen von TACTS und ESMVal 2012, basierend auf der Korrelation der langlebigen Spurengase N_2O und O_3 , analysiert.

4.3.2 Die N_2O - O_3 -Korrelation

Die Korrelation von Spurengasen erlaubt, in Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften dieser Gase, die Untersuchung von Transportprozessen in der Atmosphäre (Kap. 1.6.4). An dieser Stelle wird die Beziehung der beiden in der UTLS langlebigen Spurengase N_2O und O_3 verwendet. Transportzeiten und Ursprungsregionen der gemessenen Verjüngung der Luftmassen über den Zeitraum der Messungen von TACTS und ESMVal oberhalb der ExTL mit $\Delta\Theta > 30\text{ K}$ werden untersucht (Abb. 4.8). Beide Spezies sind aufgrund ihrer, im Vergleich zu den vertikalen Transportzeitskalen, langen Lebenszeiten in der UTLS linear korreliert. Dies ist in Abb. 1.5 skizziert. Dabei existieren aufgrund der verschiedenen vertikalen Transportzeitskalen in der tropischen bzw. extratropischen UTLS zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung, welche in Abb. 1.5 als tropische bzw. extratropische Referenzkorrelation bezeichnet werden. Die Existenz beider Bereiche ist nur möglich, da der Rand der „tropical pipe“ eine Transportbarriere für den horizontalen Austausch zwischen tropischer und extratropischer Stratosphäre darstellt (Bönisch et al., 2011). Die direkte Messung beider Korrelationen während TACTS und ESMVal 2012 war aufgrund der maximalen Flughöhe von ca. 15 km und der Lage der tropischen Tropopause in ähnlicher Höhe nicht möglich. Die Auswertung von Satellitendaten von Hegglin & Shepherd (2007) zeigt jedoch die Existenz beider Bereiche.

Sollte die in Kap. 4.3 gezeigte Verjüngung extratropischer Luftmassen oberhalb der ExTL durch verstärkten Transport aus der tropischen Stratosphäre verursacht worden sein, so muss dies auch auf der N_2O - CO -Korrelation der TACTS- und ESMVal-Messungen sichtbar sein. Luftmassen tropischen Ursprungs sollten dann höhere O_3 -Konzentrationen auf N_2O -Isoplethen zeigen. In Abb. 4.9 (links) werden alle nordhemisphärischen Datenpunkte mit $R(O_3) > 350$ ppbv von TACTS und ESMVal 2012, welche ein relativ hohes $R(O_3)$ auf N_2O -Isoplethen zeigen, blau markiert und solche mit relativ niedrigem $R(O_3)$ rot dargestellt. Durch die Filterung mit $R(O_3) > 350$ ppbv sollen nur Datenpunkte oberhalb der ExTL betrachtet werden. Die Häufigkeitsverteilung der Messzeitpunkte in Abb. 4.9 (rechts) zeigt, dass die blauen, mutmaßlich eher tropisch geprägten Datenpunkte, vor allem gegen Ende

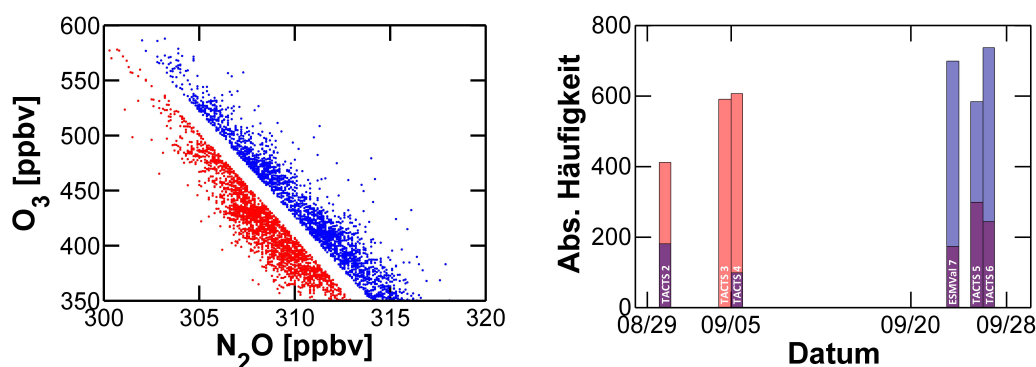


Abbildung 4.9: Links: Unterteilung der N_2O - O_3 -Korrelation für $R(O_3) > 350$ ppbv in Bereiche mit relativ höheren (blau) bzw. niedrigen (rot) O_3 -Mischungsverhältnissen auf N_2O -Isoplethen. Rechts: Häufigkeitsverteilung der Messzeitpunkte der auf der N_2O - O_3 -Korrelation blau und rot markierten Datenpunkte.

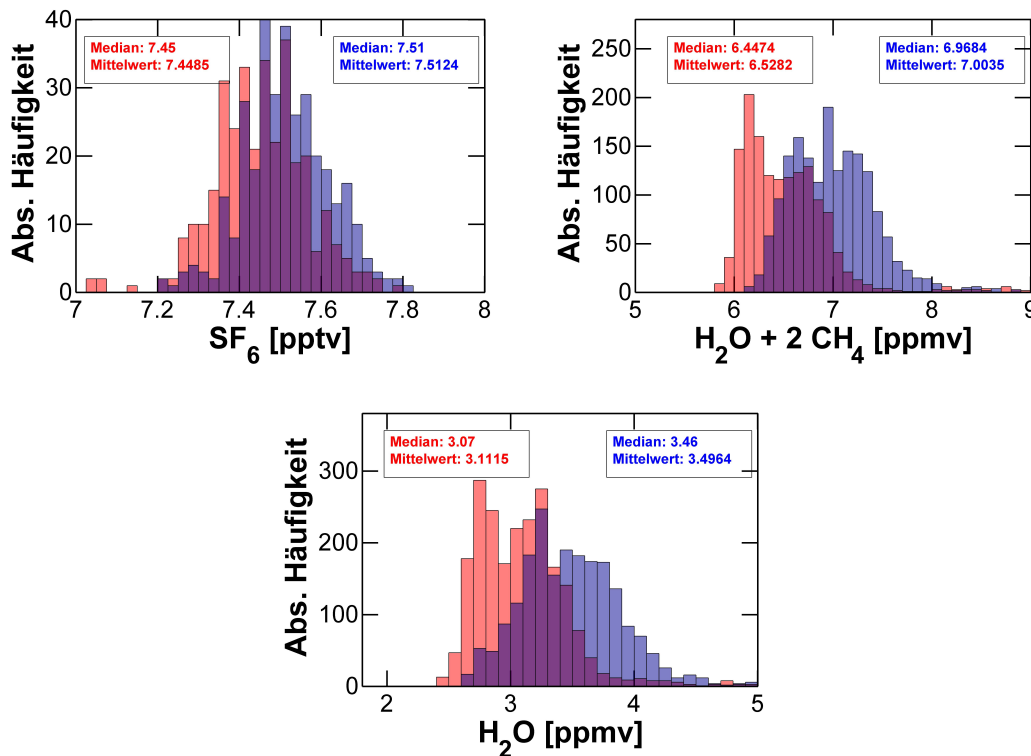


Abbildung 4.10: Häufigkeitsverteilungen von SF₆, H₂O und Gesamtwasser (2 · CH₄ + H₂O) der auf der N₂O-O₃-Korrelation in Abb. 4.9 blau und rot markierten Datenpunkte.

der Kampagne gemessen werden. Rote Datenpunkte hingegen überwiegend während der ersten Messflüge zu Beginn von TACTS und ESMVal 2012. Dies zeigt, dass es über den Zeitraum der Messkampagne zu einem Anstieg der mittleren O₃-Mischungsverhältnisse auf N₂O-Isoplethen gekommen ist. Dies stellt ein Indiz für den verstärkten Eintrag aus der tropischen Stratosphäre dar (vgl. Abb. 1.5).

Die Häufigkeitsverteilung weiterer Größen wie Wasserdampf, Gesamtwasser (2 · CH₄ + H₂O) und SF₆ an diesen Datenpunkten (Abb. 4.10) liefert weitere Indizien für den verstärkten Einfluss jüngerer stratosphärischer Luftmassen zum Ende der Kampagne in der extratropischen Stratosphäre. SF₆ hat eine Lebenszeit von ca. 3200 Jahren, wobei die Quellen in der Troposphäre und Senken in der Mesosphäre liegen. Aus dem jährlichen Anstieg von 0,2 pptv in der Troposphäre lässt sich aus R(SF₆) das stratosphärische Alter ermitteln (Bönisch et al., 2009). Aus dem im Mittel 0,06 pptv niedrigeren Mischungsverhältnis von SF₆ für die blauen Datenpunkte ergibt sich ein ca. 4 Monate jüngerer stratosphärisches Alter (im Vergleich zu den roten Datenpunkten).

Wasserdampf hat auf Isentropen zur betrachteten Jahreszeit für $\Theta > 380$ K in den Tropen die höchsten Werte (Mote et al., 1996; Randel & Jensen, 2013). Luftmassen, welche aus der tropischen in die extratropische Stratosphäre transportiert werden, sollten daher ein höheres Wasserdampfmischungsverhältnis haben. Die Betrachtung der Häufigkeitsverteilungen von H₂O sowie des Gesamtwassers (2 · CH₄ + H₂O) zeigen, dass die blauen Datenpunkte im Mittel höhere Wasserdampfkonzentrationen haben. Durch die Berücksichtigung

der Produktion von H_2O über die Methanoxidation stellt das Gesamtwasser innerhalb der Stratosphäre eine Erhaltungsgröße dar (Kap. 1.6.3). Die höheren Werte beider Verteilungen sind ein weiteres Indiz für verstärkten tropischen Einfluss von Luftmassen in der extratropischen Stratosphäre oberhalb der ExTL. Zwar liegen die mittleren Erhöhungen von SF_6 und H_2O noch im Bereich des jeweiligen Messfehlers. Allerdings wird an dieser Stelle über viele Datenpunkte gemittelt und mehrere unabhängig voneinander gemessene Spezies betrachtet. Dieses zeigen unabhängig voneinander die gleichen Ergebnisse. Im folgenden Kapitel soll eine quantitative Abschätzung für die Veränderung des Anteils von Luftmassen aus der tropischen Stratosphäre an der Spurengaszusammensetzung der extratropischen Stratosphäre oberhalb der ExTL mit $\Delta\Theta > 30\text{ K}$ gegeben werden.

4.3.3 Anteil tropischer Luftmassen in der extratropischen Stratosphäre mit $\Delta\Theta > 30\text{ K}$

In Kap. 4.3.1 wurde die Veränderung der Spurengaszusammensetzung über den Zeitraum der Messungen von TACTS und ESMVal 2012 untersucht. Als Ergebnis wird gezeigt, dass oberhalb der ExTL mit $\Delta\Theta > 30\text{ K}$ eine Verjüngung der Luftmassen stattgefunden hat. Diese ist auf die Intensivierung des isentropen Transports von Luftmassen aus den Tropen oberhalb der Tropopause mit $\Theta > 380\text{ K}$ zurückzuführen (Kap. 4.3.1 und 4.3.2). In Abb. 4.8 ist diese Region rot eingefärbt dargestellt. Neben dem quasi-horizontalen Transport aus den Tropen (grüne Pfeile in Abb. 4.8) wird die Spurengaszusammensetzung oberhalb der ExTL durch das langsame, diabatische Absinken des tiefen Zweiges der BDC (graue, große Pfeile in Abb. 4.8) bestimmt (Kap. 1.5). Da keine weiteren Transportwege zur betrachteten Jahreszeit einen signifikanten Einfluss auf diesen Bereich haben, lassen sich aus der Messung der Spurengase (Abb. 4.6 und 4.7) die relativen Anteile beider Transportwege berechnen, sofern die Spurengaszusammensetzungen beider Quellregionen bekannt sind. Diese sind in Abb. 4.11 als Quellregion „A“ und „B“ bezeichnet.

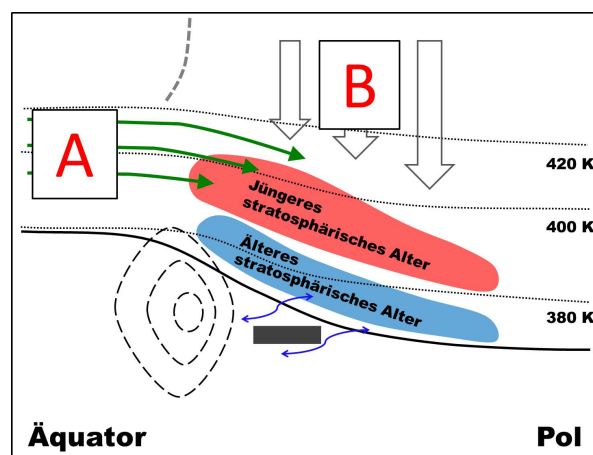


Abbildung 4.11: Gleiche Darstellung wie in Abb. 4.8. Die Quellregionen der Luftmassen in den Extratropen mit $\Delta\Theta > 30\text{ K}$ ist mit einem „A“ und „B“ markiert. Reservoir „A“ liegt in den Tropen bei Θ zwischen 380 und 410 K. Als Lage von Reservoir „B“ wird die extratropische Stratosphäre mit $410\text{ K} < \Theta < 430\text{ K}$ angenommen.

Die Anteile α und β der Reservoirs A und B lassen sich nach folgender Formel berechnen:

$$\alpha = \frac{R_{\text{Messung}} - R_B}{R_A - R_B} \quad (4.1)$$

$$\beta = 1 - \alpha$$

wobei R_{Messung} das gemessene Mischungsverhältnis und R_A bzw. R_B die Mischungsverhältnisse der entsprechenden Spurengase in Reservoir „A“ bzw. „B“ sind. Eine Herleitung der Formel befindet sich in Anhang B.4.

Beispiel:

Spurengasmischungsverhältnis in Reservoir „A“ sei $R_A = 325$ ppbv und in Reservoir „B“ sei $R_B = 300$ ppbv. In der ExTL mit $\Delta\Theta > 30$ K wurde ein Mischungsverhältnis von $R_{\text{Messung}} = 308$ ppbv gemessen. Daraus folgt:

$$\alpha = \frac{308 - 300}{325 - 300} = 0,32 = 32\% \quad (4.2)$$

$$\beta = 1 - 0,32 = 0,68 = 68\%$$

Für diesen Fall würde sich die vermessene Luftmasse zu 32 % aus Luft, welche über den flachen Zweig der BDC aus den Tropen in die Extratropen transportiert wurde, und zu 68 % aus diabatisch absteigenden Luftmassen über den tiefen Zweig der BDC zusammensetzen.

Aus dieser Betrachtung lässt sich für die in Abb. 4.6 gezeigten Spurengasverteilungen oberhalb der ExTL die Anteile beider Transportwege bestimmen. Dies wird an dieser Stelle für N_2O , CO und O_3 durchgeführt. Den Berechnungen liegen folgende Annahmen zu Grunde:

- Eine chemische Prozessierung der betrachteten Spezies wird vernachlässigt. Dies ist für die langlebigen Spurenstoffe N_2O und O_3 gerechtfertigt. Die Lebenszeit von CO in der Stratosphäre von 2-3 Monaten liegt im Bereich typischer Zeitskalen für den

	A	B
Θ [K]	380 - 410	410 - 430
N_2O [ppbv]	$321,5 \pm 1,5$	295 ± 5
CO [ppbv]	50 ± 10	1 ± 2
O_3 [ppbv]	200 ± 50	700 ± 100

Tabelle 4.3: Abschätzung der Mischungsverhältnisse von N_2O , CO und O_3 der in Abb. 4.11 markierten Spurengasreservoirs. Werte für Reservoir „A“ sind dem TTL-Übersichtspaper von Fueglistaller et al. (2009) entnommen. N_2O - und O_3 -Mischungsverhältnisse von Reservoir „B“ ergeben sich aus der Verlängerung der gemessenen extratropischen N_2O - O_3 -Korrelation zu höheren (stratosphärischeren) O_3 -Mischungsverhältnissen (Abb. 4.20). Das CO-Mischungsverhältnis von Reservoir „B“ ergibt sich aus dem stratosphärischen Gleichgewichtsmischungsverhältnis (Kap. 1.6.2).

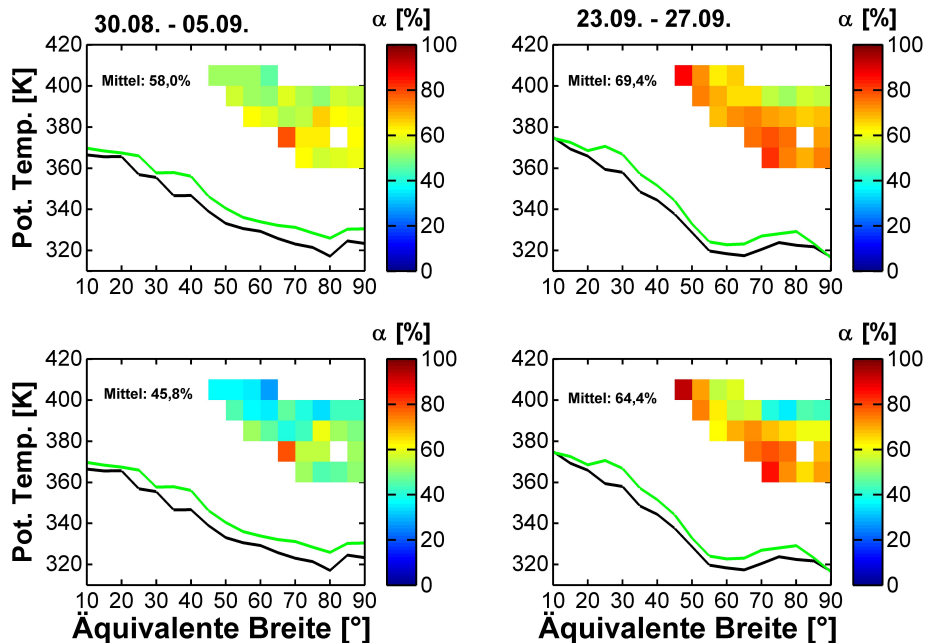


Abbildung 4.12: Anteil tropischer Luftmassen α an der Spurengaszusammensetzung der extratropischen Stratosphäre oberhalb der ExTL. Die Werte berechnen sich nach Gl. 4.1 aus den gemessenen Mischungsverhältnissen von N_2O zu Beginn (linke Spalte) und am Ende (rechte Spalte) der Messkampagne von TACTS und ESMVal 2012 (vgl. Abb. 4.6) nach der im Text beschriebenen Methode. Für die Mischungsverhältnisse der Reservoirs „A“ bzw. „B“ wurden folgende Werte verwendet: Oben: $R_A = 323$ ppbv und $R_B = 290$ ppbv. Unten: $R_A = 320$ ppbv und $R_B = 300$ ppbv.

Transport von Luftmassen aus den Tropen in die Extratropen über den flachen Zweig der BDC. Daher kann der chemische Abbau von CO möglicherweise die Ergebnisse beeinflussen.

- Es wird angenommen, dass die Spurengaszusammensetzungen der betrachteten Reservoirs zeitlich konstant sind.
- Der Einfluss weiterer Transportwege wird nicht berücksichtigt. Dies ist für die Extratropen oberhalb der ExTL gerechtfertigt (Kap. 1.5). Um in den in Abb. 4.6 dargestellten Spurengasverteilungen Bereiche der ExTL herauszufiltern, werden im folgenden nur Intervalle betrachtet, welche in Abb. 4.7 ein gleichbleibendes oder höheres CO - Mischungsverhältnis zeigen. Damit werden Luftmassen der ExTL in den hier gezeigten Berechnungen nicht berücksichtigt, da diese über den Zeitraum der Messkampagne sinkende CO - Mischungsverhältnisse zeigen (vgl. 4.3). Ein steigendes CO - Mischungsverhältnis ist im Gegensatz dazu ein Indiz für den verstärkten Eintrag troposphärisch geprägter Luft auf Zeitskalen von wenigen Wochen.

Die größte Unsicherheit in den Berechnungen resultiert aus der Tatsache, dass sich die Ursprungsregionen „A“ und „B“ über einen Bereich mit vertikaler Ausdehnung erstrecken. Die Ursprungsregion von Reservoir „A“ liegt bei potentiellen Temperaturen zwischen 380

Spezies	R_A	R_B	mittlerer Anteil α aus Tropen		$\Delta\alpha$
			30. 08. - 05. 09.	23. 09. - 27. 09.	
N ₂ O	323 ppbv	290 ppbv	58,0 %	69,4 %	11,3 %
N ₂ O	320 ppbv	300 ppbv	45,8 %	64,4 %	18,7 %
CO	60 ppbv	14 ppbv	28,6 %	36,1 %	7,3 %
CO	40 ppbv	16 ppbv	46,4 %	61,0 %	14,6 %
O ₃	150 ppbv	800 ppbv	61,2 %	68,2 %	7,0 %
O ₃	250 ppbv	600 ppbv	56,6 %	69,5 %	13,0 %

Tabelle 4.4: Anteil α von tropischen Luftmassen an der Spurengaszusammensetzung der extratropischen Stratosphäre oberhalb der ExTL unter der jeweiligen Annahme der Mischungsverhältnisse R_A und R_B . Die Veränderung des Anteils $\Delta\alpha$ über den Zeitraum der Messungen von TACTS und ESMVal 2012 ist in der letzten Spalte aufgelistet. Die Werte von α ergeben sich aus den jeweiligen Spezies und den Mittelwerten der in den Abb. 4.12, B.3 und B.4 dargestellten Verteilungen nach Gl. 4.1. Weitere Erläuterungen befinden sich im Text.

und 410 K oberhalb der tropischen Tropopause. Von dort werden die Luftmassen quasi-isentrop in die Extratropen in Bereiche mit gleicher potentieller Temperatur transportiert. Der Ursprung von Reservoir „B“ liegt bei potentiellen Temperatur zwischen 410 und 430 K. Diese entspricht für die betrachtete Messregion der Extratropen (Θ zwischen 370 und 410 K) bei einem diabatischen Absinken der betreffenden Luftmassen mit ca. 0,5 K pro Tag einer Zeitskala des Transports aus den Tropen von wenigen Wochen. Innerhalb dieser Bereiche „A“ und „B“ sind die Mischungsverhältnisse der betrachteten Spezies nicht konstant, sondern haben je nach Höhe unterschiedliche Werte.

Mit den Messungen von TACTS und ESMVal können die Mischungsverhältnisse von Reservoir „A“ und „B“ nicht vermessen werden. Aus diesem Grund müssen die Mischungsverhältnisse auf andere Weise bestimmt werden. Die Werte für Reservoir „A“ sind der Veröffentlichung von Fueglistaler et al. (2009) entnommen, welche einen Überblick über die TTL betreffende Messungen und Modellstudien gibt. Für Reservoir „B“ können die Mischungsverhältnisse für N₂O und O₃ aufgrund der kompakten, linearen Korrelation von N₂O und O₃ (Abb. 4.9) aus der Interpolation der N₂O-O₃-Korrelation zu höheren O₃- bzw. niedrigeren N₂O-Werten abgeschätzt werden. Als Mischungsverhältnis von CO wird das stratosphärische Gleichgewichtsmischungsverhältnis von 14 ± 2 ppbv angenommen (Kap. 1.6). Dieser Bereich gibt die Unsicherheit des stratosphärischen Gleichgewichtsmischungsverhältnisses von CO wieder. Eine Übersicht der Mischungsverhältnisse von N₂O, CO und O₃ innerhalb der Quellregionen „A“ und „B“ der extratropischen Luftmassen oberhalb der ExTL befindet sich in Tab. 4.3.

Die nach Gl. 4.1 berechneten Werte des tropischen Anteils α an der Spurengaszusammensetzung oberhalb der ExTL in den Extratropen basierend auf den gemessenen Mischungsverhältnissen von N₂O ist in Abb. 4.12 gezeigt. Eine analoge Darstellung basierend auf den gemessenen Mischungsverhältnissen von CO und O₃ in Abb. 4.6 befindet sich in Anhang B.4 in Abb. B.3 und B.4. Hierbei sind die sich aus der Variabilität der Mischungsverhältnisse in

Reservoir „A“ und „B“ ergebenden geringsten und höchsten Werte dargestellt. In Tab. 4.4 sind die mittleren Werte α zusammengefasst, welche sich aus den Berechnungen mit Hilfe der verschiedenen Spezies ergeben.

Die Ergebnisse aus den Verteilungen der langlebigen Spurenstoffe N_2O und O_3 zeigen vor allem für den späteren Zeitraum der Messkampagne eine gute Übereinstimmung mit Werten zwischen 65 und 71 %. Für den früheren Zeitraum liegen die aus N_2O -Messungen berechneten Werte etwas niedriger (46 - 58 %) als die O_3 -basierten Ergebnisse (57 - 61 %). Die Berechnungen aus den Verteilungen von CO zeigen geringere Werte. Hier steigt der tropische Anteil von 28 - 47 % auf Werte von 36 - 61%. Dies zeigt, dass der in den Berechnungen vernachlässigte chemische Abbau von CO in der Stratosphäre nicht gerechtfertigt ist und dadurch der tropische Anteil α unterschätzt wird. Alle Spezies zeigen eine Erhöhung des tropischen Anteils α über den Zeitraum der Messungen von TACTS und ESMVal 2012.

Veränderung des tropischen Anteils

Die Variabilität des Anstiegs $\Delta\alpha$ des tropischen Anteils α an der Spurengaszusammensetzung der Extratropen oberhalb der ExTL wird in diesem Abschnitt untersucht. Diese lässt sich aus den Differenzen der in den Abb. 4.12, B.3 und B.4 dargestellten Werte von α oder nach folgender Formel berechnen (Herleitung befindet sich in Anhang B.4):

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta R_{\text{Messung}}}{R_A - R_B} \quad (4.3)$$

Die Veränderung der Mischungsverhältnisse $\Delta R_{\text{Messung}}$ ist in Abb. 4.7 gezeigt. Aus diesen Werten und den Mischungsverhältnissen R_A und R_B der Reservoirs „A“ und „B“ wird im Folgenden die Veränderung des tropischen Anteils $\Delta\alpha$ berechnet. Die linke Spalte von Abb. 4.13 zeigt die Veränderung des tropischen Anteils unter Verwendung des Mittelwerts der Mischungsverhältnisse in Reservoir „A“ und „B“ (vgl. Tab. 4.3). Die rechte Spalte zeigt zwei Häufigkeitsverteilungen. Um die Variabilität der berechneten Veränderungen $\Delta\alpha$ zu verdeutlichen, ist die Häufigkeitsverteilungen mit den niedrigsten (rot) und den höchsten (blau) berechneten Werten gezeigt. Diese ergeben sich aus der maximalen bzw. minimalen Differenz der Spurengasmischungsverhältnisse von Reservoir „A“ und „B“ (vgl. Gl. 4.3 und Tab. 4.3). Die Ergebnisse zeigen für die betrachteten Spezies Mittelwerte zwischen 7 und 19 % (Tab. 4.4). Werte basierend auf N_2O sind leicht höher als die von O_3 und CO. Hierbei sind die auf CO basierenden Werte möglicherweise durch den chemischen CO-Abbau in der Stratosphäre beeinflusst, welcher in den Berechnungen nicht berücksichtigt wird. Alle Spezies zeigen übereinstimmend die stärksten Anstiege $\Delta\alpha$ in der gleichen Region, welche bei $50^\circ N$ bei $\Theta \approx 400 K$ und bei $70^\circ N$ bei $\Theta \approx 370 K$ liegt. Dies verdeutlicht, dass der isentrope Transport von Luftmassen aus den Tropen bei höheren Breiten zunehmend vom diabatischen Absinken von Luftmassen über den tiefen Zweig der BDC überlagert wird.

Diskussion der Ergebnisse

Niedrigere Werte für den tropischen Anteil α an der Spurengaszusammensetzung in den Extratropen oberhalb der ExTL der CO-basierten Werte verdeutlichen, dass die Vernachlässigung des chemischen CO-Abbaus nicht gerechtfertigt ist. Aus diesem Grund müssen

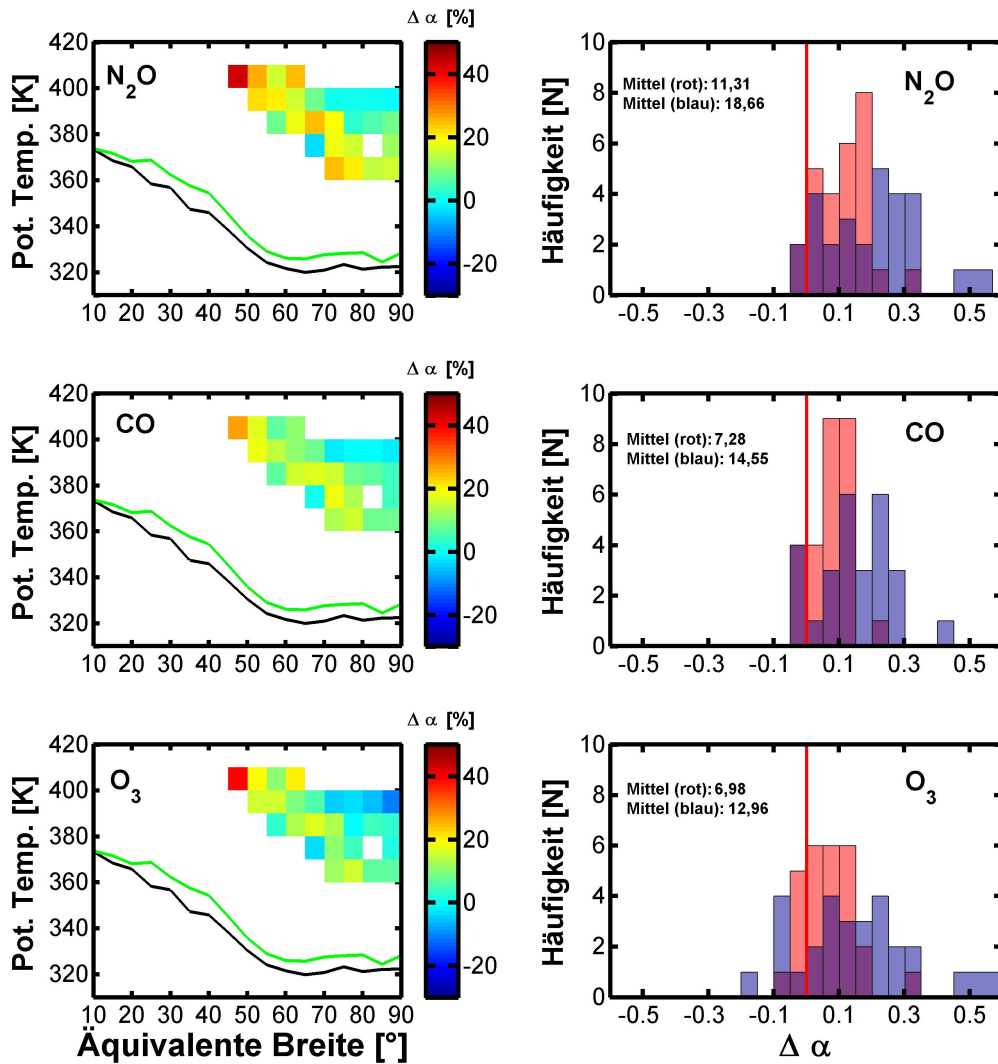


Abbildung 4.13: Veränderung des Anteils α von tropischer Luft an der gemessenen Spurengaszusammensetzung oberhalb der ExTL über den Zeitraum der Messungen von TACTS und ESM-Val (vgl. Abb. 4.6 und 4.7). Linke Spalte: Veränderung des tropischen Anteils unter der Annahme von: $R_A(N_2O) = 321,5$ ppbv, $R_A(CO) = 50$ ppbv, $R_A(O_3) = 200$ ppbv, $R_B(N_2O) = 295$ ppbv, $R_A(CO) = 15$ ppbv und $R_B(O_3) = 700$ ppbv. Schwarze Kreuze markieren Bereiche mit einem steigenden Anteil aus der tropischen unteren Stratosphäre. Rechte Spalte: Häufigkeitsverteilung aller Intervalle, für die $\Delta R(CO)$ in Abb. 4.7 ≥ -1 ppbv ist. Die rote Häufigkeitsverteilung resultiert aus den Werten von $\Delta \alpha$ mit $R_A(N_2O) = 320$ ppbv, $R_A(CO) = 40$ ppbv, $R_A(O_3) = 250$ ppbv, $R_B(N_2O) = 300$ ppbv, $R_B(CO) = 16$ ppbv und $R_B(O_3) = 600$ ppbv. Die blaue Häufigkeitsverteilung analog mit $R_A(N_2O) = 323$ ppbv, $R_A(CO) = 60$ ppbv, $R_A(O_3) = 150$ ppbv, $R_B(N_2O) = 290$ ppbv, $R_B(CO) = 14$ ppbv und $R_B(O_3) = 800$ ppbv.

die Transportzeitskalen bei wenigen Wochen liegen, sodass signifikant CO abgebaut werden kann. Dies bestätigt die Ergebnisse aus den Spurengasverteilungen in Kap. 4.3.1.

Der Anstieg des tropischen Anteils über den Zeitraum der Messungen von TACTS und ESMVal zwischen 7 und 19 % stimmt mit den höchsten Werten des tropischen Anteils α im Herbst von Hoor et al. (2005) und Bönisch et al. (2009) überein. Die berechneten Werte des tropischen Anteils α aus den Messungen von N_2O und O_3 liegen zu Beginn der Messungen zwischen 45 und 61 % und steigen auf 65 - 71 %. Hierbei sind die N_2O -basierten Werte etwas niedriger im Vergleich zu den aus den Ozondaten bestimmten Werten von α . Dies lässt sich durch die Variabilität der Mischungsverhältnisse von N_2O und O_3 in den Ursprungsregionen „A“ und „B“ begründen.

Hoor et al. (2005) bestimmen einen maximalen Wert für den tropischen Anteil α an der Spurengaszusammensetzung in den Extratropen oberhalb der ExTL von ca. 55 % im Sommer bzw. Herbst der Nordhemisphäre. Diese Werte sind etwas geringer als die in diesem Kapitel bestimmten Werte. Jedoch beruht die Analyse von Hoor et al. (2005) auf der Betrachtung von CO, welches durch die relative Kurzlebigkeit in der Stratosphäre den tropischen Anteil möglicherweise unterschätzt. Bönisch et al. (2009) bestimmen aus der Betrachtung der langlebigen Spurengase SF_6 und CO_2 einen tropischen Anteil α von ca. 80 % im Herbst der Nordhemisphäre. Dieses Ergebnis ist etwas höher als der in diesem Kapitel berechnete Wert. Jedoch beruht die Studie von Bönisch et al. (2009) auf der Analyse eines kompletten Jahreszyklus. Möglicherweise ist der maximale Anteil von α zum Zeitraum der Messungen von TACTS und ESMVal noch nicht erreicht, wodurch sich die etwas niedrigeren Werte erklären lassen. Die Studie von Haynes & Shuckburgh (2000) zeigt ebenfalls eine schwächer werdende Barriere für den isentropen Transport von Luftmassen aus den Tropen in die Extratropen für potentielle Temperaturen zwischen 380 und 410 K zwischen Sommer und Herbst. Dies wird durch die durchgeführte Analyse bestätigt, wobei erstmalig in-situ Messungen von Spurengasen in der extratropischen Stratosphäre bis zu einer potentiellen Temperatur von ca. 410 K verwendet werden konnten.

4.4 Ergebnisse der Klimatologien

Bei den in diesem Kapitel untersuchten Daten handelt es sich um die erste hochaufgelöste in-situ Vermessung der Spurengaszusammensetzung der Ex-UTLS bis zu einer potentiellen Temperatur von $\Theta \approx 410$ K mit dem neuen deutschen Forschungsflugzeug HALO. Die Analyse der Spurengasverteilungen von vor allem N_2O , CO, CH_4 und O_3 hat folgende Ergebnisse ergeben:

1. Luftmassen innerhalb der ExTL sind zum Zeitpunkt der Messung (August und September 2012) auf der Nordhemisphäre troposphärischer geprägt als auf der Südhalbkugel. Dies lässt sich auf den in der Winterhemisphäre stärker ausgeprägten Strahlstrom zurückführen, welcher eine Barriere für isentropes Einmischen von troposphärischer Luft über die extratropische Tropopause darstellt.
2. Über den Zeitraum der Messungen von TACTS und ESMVal ist eine Verringerung des troposphärischen Einflusses innerhalb der nordhemisphärischen ExTL messbar. Dies ist auf die einsetzende Intensivierung des Strahlstroms im Herbst zurückzuführen.

3. Luftmassen in den Extratropen oberhalb der ExTL sind von dieser entkoppelt und zeigen zum Ende der Messungen ein signifikant jüngeres stratosphärisches Alter. Durch die Tatsache, dass zur gleichen Zeit der troposphärische Einfluss innerhalb der ExTL geringer wird, lässt sich die gemessene Verjüngung oberhalb der ExTL aufgrund des Einmischens von tropischen Luftmassen im Bereich des Subtropenstrahlstroms ausschließen.
4. Das jüngere stratosphärische Alter wird durch den verstärkten isentropen Transport von Luftmassen aus der unteren tropischen Stratosphäre in die Extratropen oberhalb des Strahlstroms bei potentiellen Temperaturen $\Theta > 380 \text{ K}$ verursacht.
5. Aus der Veränderung der Spurengaszusammensetzung wird ein Anstieg des tropischen Anteils an der Spurengaszusammensetzung oberhalb der ExTL in den Extratropen berechnet. Dieser Anteil beträgt zu Beginn der Messungen Anfang September 2012 zwischen 45 und 60% und steigt über einen Zeitraum von ca. 3 Wochen auf 65 - 70% an.

4.5 Fallstudie - TACTS-Flug 2 vom 30.08.2012

Aus der Analyse der Gesamtheit aller während TACTS und ESMVal durchgeführten Messungen konnte eine Verjüngung der Luftmassen in der Ex-UTLS oberhalb der ExTL mit $\Delta\Theta > 30\text{K}$ nachgewiesen und auf den verstärkten Eintrag jüngerer Luft aus der tropischen Tropopausenregion zurückgeführt werden. In diesem Kapitel soll über die Untersuchung der Gesamtheit aller Messungen in Kap. 4.2 hinausgegangen werden und mit Hilfe einer Fallstudie die Prozesse und Zeitskalen des Einmischens jüngerer Luftmassen in die Stratosphäre der Extratropen oberhalb der ExTL untersucht werden. Hierzu werden die Spurengasmessungen von TACTS-Flug 2 vom 30. August 2012 mit Hilfe von ECMWF-Analysedaten und Trajektorienrechnungen analysiert.

4.5.1 Flugweg und meteorologische Situation

Am 30. August 2012 konnte ein stark ausgeprägter Trog über Westeuropa identifiziert und vermessen werden. Der Fokus lag dabei auf der Vermessung der Randbereiche des Troges oberhalb des Strahlstroms. Im Gegensatz zum Kern des Strahlstroms, der eine Barriere für isentrope Einmischen von tropischer Luft in die Extratropen darstellt, sind Regionen über dem Strahlstrom durch erhöhte Windscherung bevorzugte Bereiche für das Auftreten von Turbulenz und irreversibler Mischung (Berthet et al., 2007).

In Abb. 4.14 sind die PV und die Windgeschwindigkeit auf 150 hPa sowie zwei Vertikalschnitte entlang 45°N und $48,5^\circ\text{N}$ aus ECMWF-Analysen (12 UTC) gezeigt. Die durchgezogene weiße Linie zeigt den Flugweg, die farbige markierten Abschnitte sind Regionen in denen irreversibles Vermischen von Luftmassen unterschiedlichen stratosphärischen Alters identifiziert werden konnte (Kap. 4.5.2).

Der Flug startete auf der Trogvorderseite in Oberpfaffenhofen bei München mit anschließendem Durchfliegen des Troges in westliche Richtung. Am westlichsten Punkt Aufsteigen des Flugzeugs nach Verlassen des Troges mit anschließendem Rückflug bis ins Zentrum. Dort wurde die Flugrichtung nach Süden geändert. Am südlichsten Punkt am Trogrand fand die Messung zweier Profile statt. Anschließend Flug zurück nach Norden auf dem höchstem Fluglevel mit $P = 125\text{ hPa}$. Nach einer Flugdauer von mehr als 8 Stunden wurde in Oberpfaffenhofen gelandet. Dabei konnten während der höchsten Flugabschnitte Regionen oberhalb des Strahlstroms mit maximaler potentieller Temperatur $\Theta = 405\text{ K}$ erreicht werden.

In Abb. B.5 befindet sich zum Vergleich ein Satellitenbild der Messregion. Dieses zeigt die Lage des Troges durch einen geringen Bewölkungsgrad über Nordwesteuropa.

4.5.2 Identifizierung von Mischungseignissen

In Abb. 4.15 ist die Zeitreihe von O_3 als stratosphärischer und CO als troposphärischer Spurenstoff von TACTS-Flug 2 gezeigt. Dabei ist der in Kap. 4.5.1 beschriebene Flugweg mit mehrmaligem Kreuzen des Troges zu erkennen. O_3 -Mischungsverhältnisse von mehr als 100 ppbv zeigen stratosphärische Luftmassen an. Die in grün eingezeichnete potentielle Temperatur Θ zeigt, dass auf den letzten beiden Flugabschnitten innerhalb des Troges potentielle Temperaturen zwischen 380 K und 405 K erreichten wurden (vgl. mit Abb. 4.14). Starke Variabilität der Ozonkonzentrationen in der Stratosphäre, besonders auf dem letzten Flugabschnitt mit $\Theta > 380\text{ K}$, sind ein Indiz für eine starke Filamentierung der Luft-

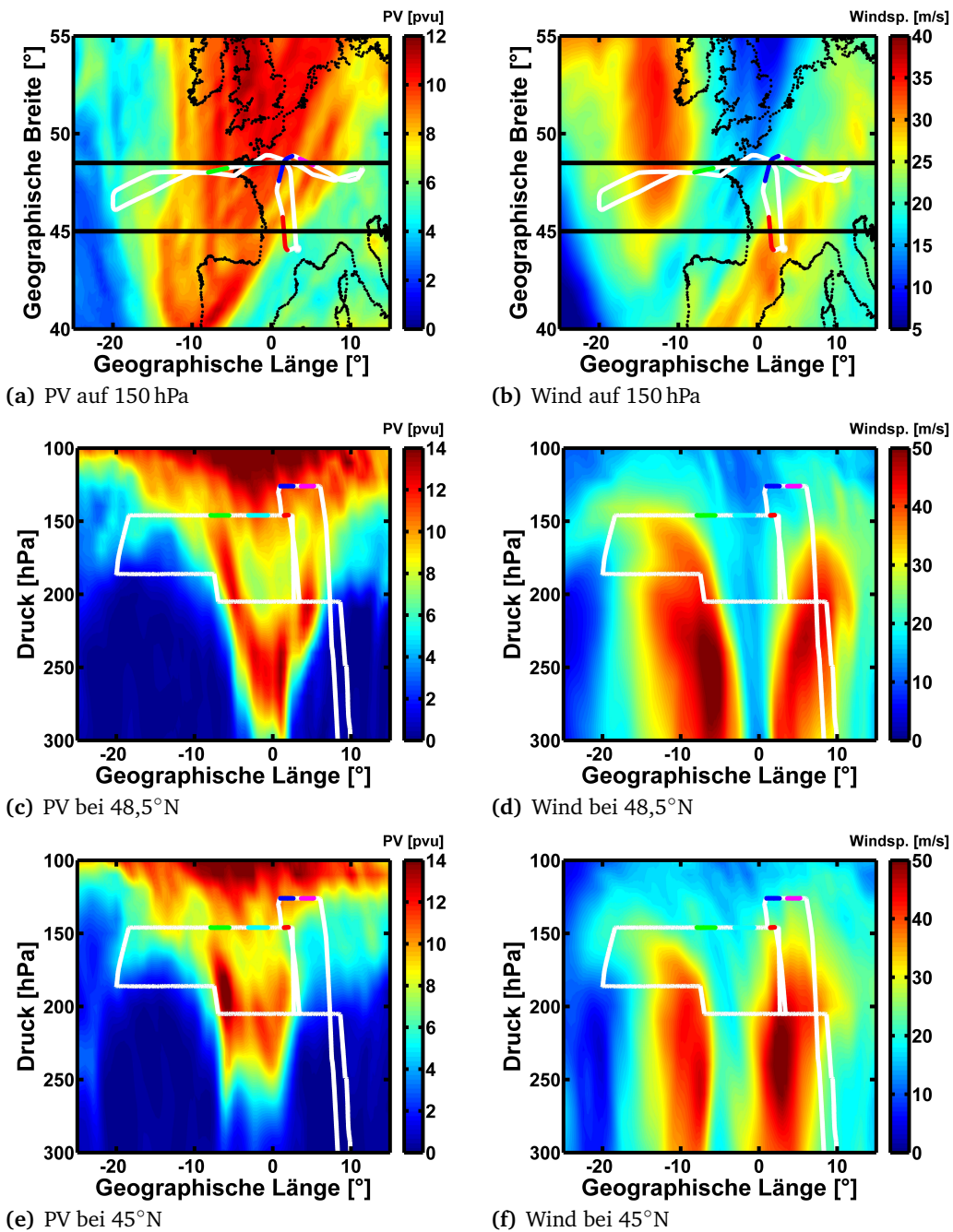


Abbildung 4.14: Potentielle Vorticity und Windgeschwindigkeit aus ECMWF-Analysedaten mit 0,5° horizontaler Auflösung vom 30. August 2012 / 12 UTC. Oben: Schwarze Linien markieren die Lage der in der Mitte und unten gezeigten Vertikalschnitte. Die weiße Linie zeigt den Flugweg von TACTS-Flug 2 am 30. August 2012. Farbige markierte Bereiche des Flugweges markieren Regionen, welche das irreversible Vermischen jüngerer mit älterer stratosphärischer Luft zeigen (vgl. Abb. 4.5.2).

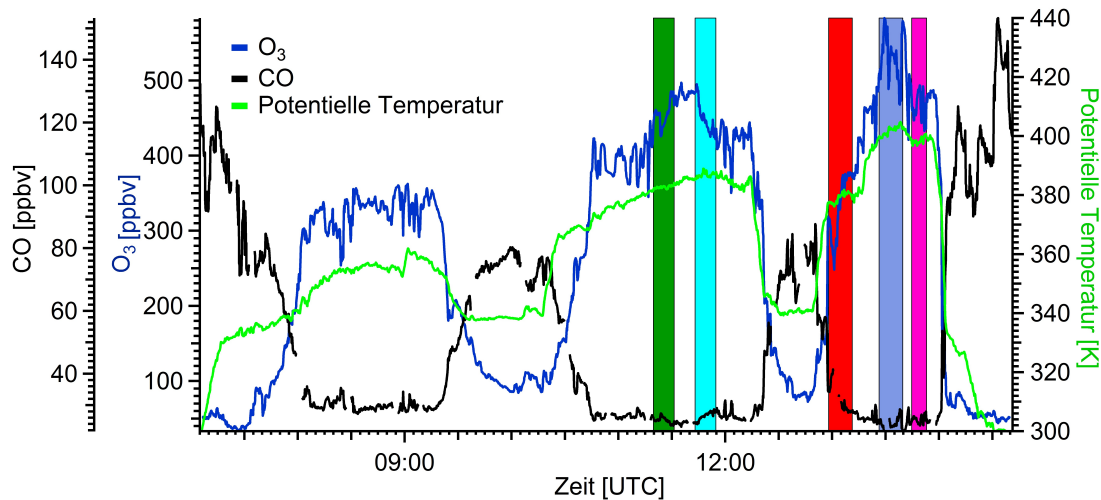


Abbildung 4.15: Zeitreihe von O_3 (blau), CO (schwarz) und potentieller Temperatur Θ (grün) von TACTS-Flug 2. Farblich markierte Flugabschnitte sind Bereiche, für die irreversible Vermischen jüngerer mit älterer stratosphärischer Luft identifiziert werden konnte. Die Farben sind analog zur Farbgebung auf dem Flugweg in Abb. 4.14 und der Mischungslinien in Abb. 4.17 gewählt.

massen innerhalb des Troges.

In Abb. 4.16 ist die CO- O_3 -Korrelation der gesamten Kampagne in schwarz und von TACTS-Flug 2 in rot gezeigt. Diese zeigen die bekannte gekrümmte Form mit dem troposphärischen Teil für $O_3 < 100$ ppbv, gealterte stratosphärische Luftmassen mit $CO < 30$ ppbv sowie gemischte Luftmassen beider Bereiche dazwischen (vgl. Kap 1.6.4). Betrachtet man nur Datenpunkte von TACTS-Flug 2, so werden einzelne Mischungslinien sichtbar. Eine vergrößerte Darstellung des stratosphärischen Teils der Korrelation in Abb. 4.17 zeigt, dass bis zu einer potentiellen Temperatur $\Theta > 400$ K abschnittsweise lineare Zusammenhänge mit relativ erhöhten CO-Mischungsverhältnissen auf O_3 -Isoplethen sichtbar werden. Diese deuten auf das irreversible Vermischen von gealterten, stratosphärischen Luftmassen mit jüngeren, CO-reicheren Luftmassen, hin. Entlang des Flugweges konnten für potentielle Temperaturen $\Theta > 380$ K fünf Bereiche solcher Mischung identifiziert werden, welche auf der Korrelation in Abb. 4.17 (b) mit unterschiedlichen Farben hervorgehoben sind.

Auf der Zeitreihe in Abb. 4.15 und den PV- bzw. Windfeldern in Abb. 4.14 sind die Regionen bzw. Zeiten der Messung der Mischungseignisse in den gleichen Farben markiert. Im Folgenden werden die einzelnen Mischungslinien als ML 1 - ML 5 bezeichnet. Abb. 4.14(a) zeigt, dass ML 1, 2, 4, 5 im Zentrum des Troges bei ca. $46^\circ N$ und ML 3 am Rand des Troges weiter südlich detektiert wurden. Dabei sind die Randbereiche des Troges bevorzugte Regionen des direkten Austausches von troposphärischen und stratosphärischen Luftmassen. Mischungslinien innerhalb des Troges deuten im Gegensatz dazu auf die Vermischung von Luftmassen aus unterschiedlichen stratosphärischen Reservoirs mit verschiedener Spurengaszusammensetzung oder stratosphärischem Alter hin. Dies ist in Übereinstimmung mit den unterschiedlichen Steigungen und CO-Mischungsverhältnissen der einzelnen Mischungslinien in Abb. 4.17 (b). Die geringere O_3 -Konzentration, höhere CO-Konzentration

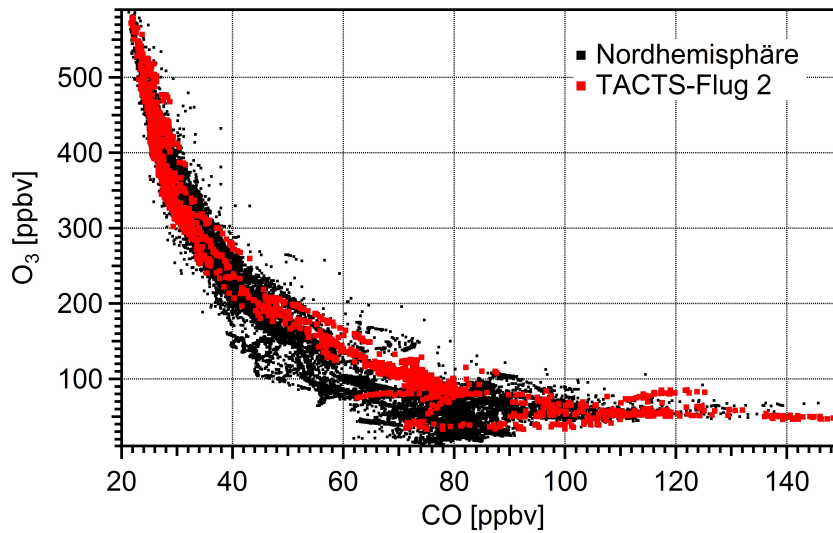


Abbildung 4.16: CO-O₃-Korrelation aller nordhemisphärischen Datenpunkte (schwarz) und von TACTS-Flug 2 (rot).

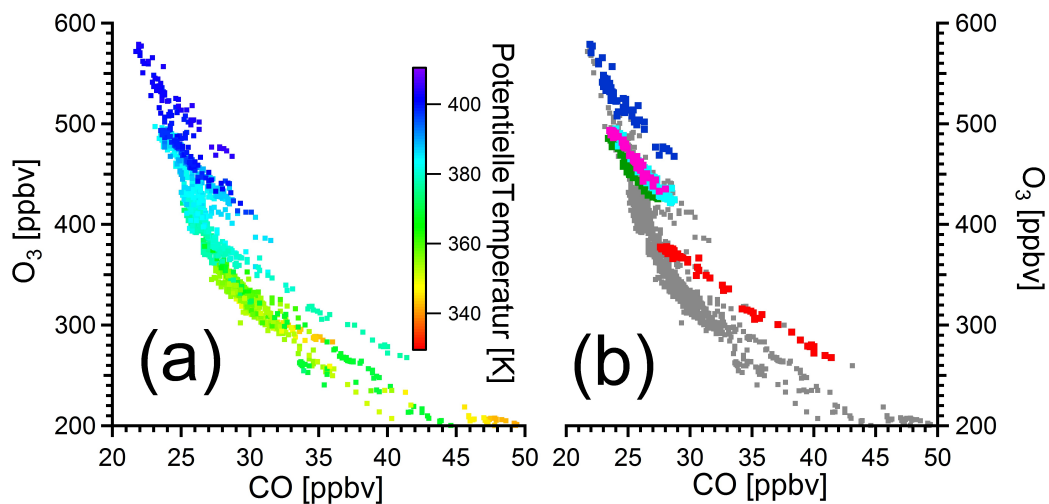


Abbildung 4.17: Stratosphärischer Teil der CO-O₃-Korrelation von TACTS-Flug 2. (a): Eingefärbt mit potentieller Temperatur. (b): Grau: Gesamtkorrelation von TACTS-Flug 2. Farbig: Einzelne Mischungslinien in unterschiedlichen Farben.

Mischungslinie	Linie 1	Linie 2	Linie 3	Linie 4	Linie 5
Θ_{min} [K]	381,5	385,3	377,0	399,0	396,5
Θ_{max} [K]	384,5	389,0	382,0	405,0	401,0
CO_{min} [ppbv]	23,4	23,9	23,7	21,9	23,5
CO_{max} [ppbv]	27,4	28,7	41,4	28,7	28,0
O_3_{min} [ppbv]	425,59	421,75	248,27	467,82	433,01
O_3_{max} [ppbv]	485,56	495,11	377,92	583,16	493,54
Datenpunkte	71	71	60	65	51
Flugdistanz [km]	142	142	120	130	102
R^2	0,96	0,96	0,99	0,89	0,96

Tabelle 4.5: Minimum und Maximum der potentielle Temperatur Θ und der CO- bzw. O_3 -Mischungsverhältnisse entlang einer Mischungslinie. Zusätzlich ist die Anzahl der Datenpunkte, ungefähr zurückgelegte Flugdistanz während der Messung der betreffenden Mischungslinie und R^2 aus einem linearem Fit für jede Mischungslinie angegeben.

und flachere Steigung von ML 3 im Vergleich zu den anderen Mischungslinien deutet einen höheren troposphärischen Einfluss für ML 3 an (vgl. Tab. 4.5). Zusätzlich wurde ML 3 bei einer potentiellen Temperatur $\Theta \approx 380$ K detektiert. Dies entspricht dem Oberrand der „Middleworld“, deren Isentropen die Tropopause schneiden. Dadurch wird der isentrope Transport von tropischen, troposphärischen Luftmassen in die extratropische Stratosphäre möglich (Abb. 1.2).

Die weiteren Mischungseignisse wurden im Gegensatz dazu bei potentiellen Temperaturen $\Theta > 380$ K detektiert. Isentropen in diesem Bereich liegen vollständig in der Stratosphäre. Daher kann der isentrope Eintrag von troposphärischer Luft in die extratropische Stratosphäre nicht für die Mischungseignisse von ML 1, 2, 4, 5 verantwortlich sein. Dies wird im folgenden Kapitel durch die Analyse der Spurengaskorrelationen von N_2O , CO und O_3 genauer betrachtet.

4.5.3 Mischungslinien und Spurengaskorrelationen

Die Ozon-CO-Korrelation in Abb. 4.17 zeigt abschnittsweise linear korrelierende Datenpunkte mit relativ erhöhtem CO-Mischungsverhältnis. Diese zeigen irreversibles, un abgeschlossenes Vermischen verschiedener Luftmassen mit unterschiedlichen Spurengaszusammensetzungen an (Kap. 1.6.4). Neben der Identifizierung von irreversibler Mischung durch Mischungslinien erlauben diese, eine Abschätzung für das Mischungsverhältnis von einem Spurenstoff an der Tropopause zu erhalten, sofern das Mischungsverhältnis des anderen Spurengases an der Tropopause bekannt ist (Kap. 1.6.4). Voraussetzung dafür ist, dass keine Quellen und Senken auf den betrachteten Zeitskalen für die entsprechenden Spurengase wirken. Weiterhin darf keine Vermischung mit weiteren Luftmassen, welche eine signifikant unterschiedliche Spurengaszusammensetzung haben, auftreten.

In Abb. 4.18 ist ein linearer Fit mit dazugehörigem Konfidenzbereich der einzelnen

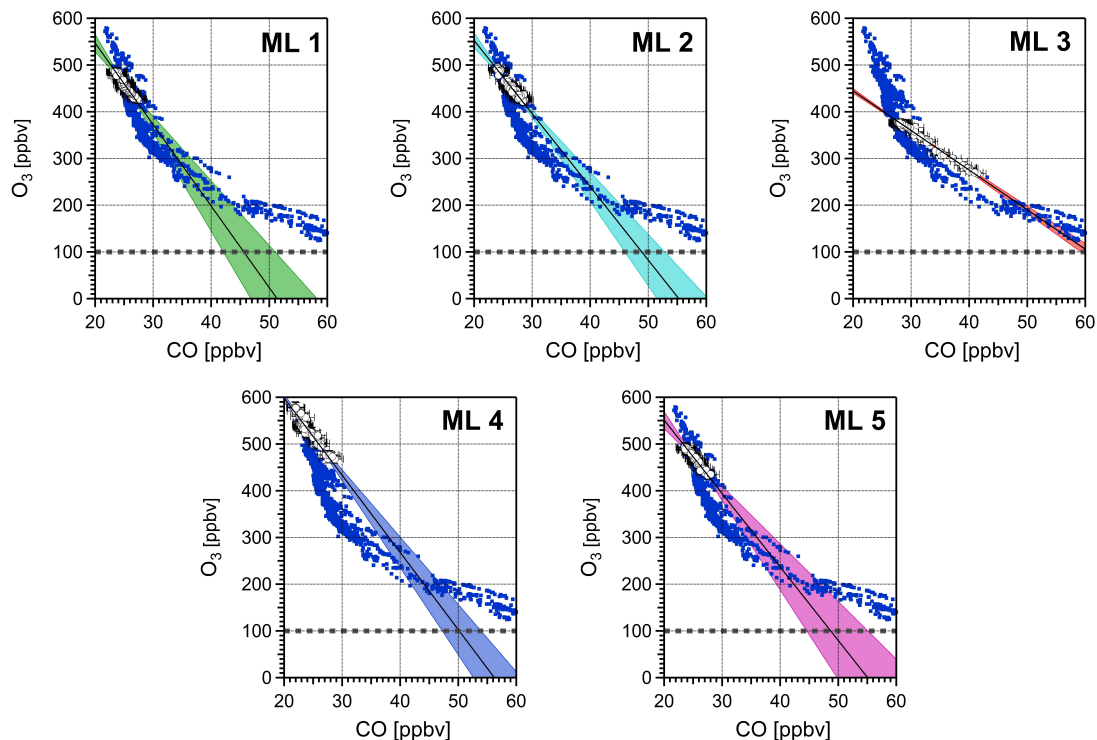


Abbildung 4.18: Blau: Gesamte CO-O₃-Korrelation für TACTS-Flug 2. Weiße Punkte: Datenpunkte der verschiedenen Mischungslinien mit Fehlerbalken. Schwarze Linie: Linearer Fit für die einzelnen Mischungslinien nach der Methode von Press et al. (1992). Der farbige Bereich zeigt den aus den Fehlern für Offset und Steigung bestimmten Konfidenzbereich. Grau gestrichelt ist $R(O_3) = 100$ ppbv als Abschätzung für das O₃-Mischungsverhältnis an der Tropopause eingezeichnet.

Mischungslinien auf der O₃-CO-Korrelation nach der Methode von Press et al. (1992) gezeigt. Diese berücksichtigt bei der Bestimmung der linearen Regressionsgeraden und dem dazugehörigen Unsicherheitsbereich den Messfehler sowohl in x-, als auch y-Richtung. Die Verlängerungen der Mischungslinien (entlang der linearen Regression) führen zu niedrigeren Ozonwerten aus der gemessenen Korrelation heraus und schneiden diese erst wieder bei $R(O_3) \approx 200$ ppbv. Daraus lässt sich schließen, dass eine der gemischten Luftmassen aus Regionen mit $R(O_3) \approx 200$ ppbv oder atmosphärischen Bereichen, welche nicht vermessen oder erreicht wurden, kommt. Verlängerungen bis zu einem typischen Ozonwert von 100 ppbv an der Tropopause zeigen für ML 1,2,4,5 CO-Werte zwischen 42 und 55 ppbv (Tab. 4.6). Dies bedeutet, dass die Luftmassen zum Zeitpunkt als sie in die Stratosphäre transportiert wurden, ein Mischungsverhältnis von $R(CO)$ zwischen 42-55 ppbv gehabt haben müssen. Diese Werte sind sehr gering für typische CO-Mischungsverhältnisse an der Tropopause und werden zumeist erst oberhalb der Tropopause durch den chemischen Abbau von CO in der Stratosphäre erreicht. Dies wird durch die Betrachtung der N₂O-O₃-, sowie CO-N₂O-Korrelation bestätigt. N₂O hat im Gegensatz zu O₃ einen sehr gut definierten Wert an der Tropopause, jedoch einen deutlich schwächeren Gradienten in der Stratosphäre (Kap. 3.2 und 3.3). Dadurch lassen

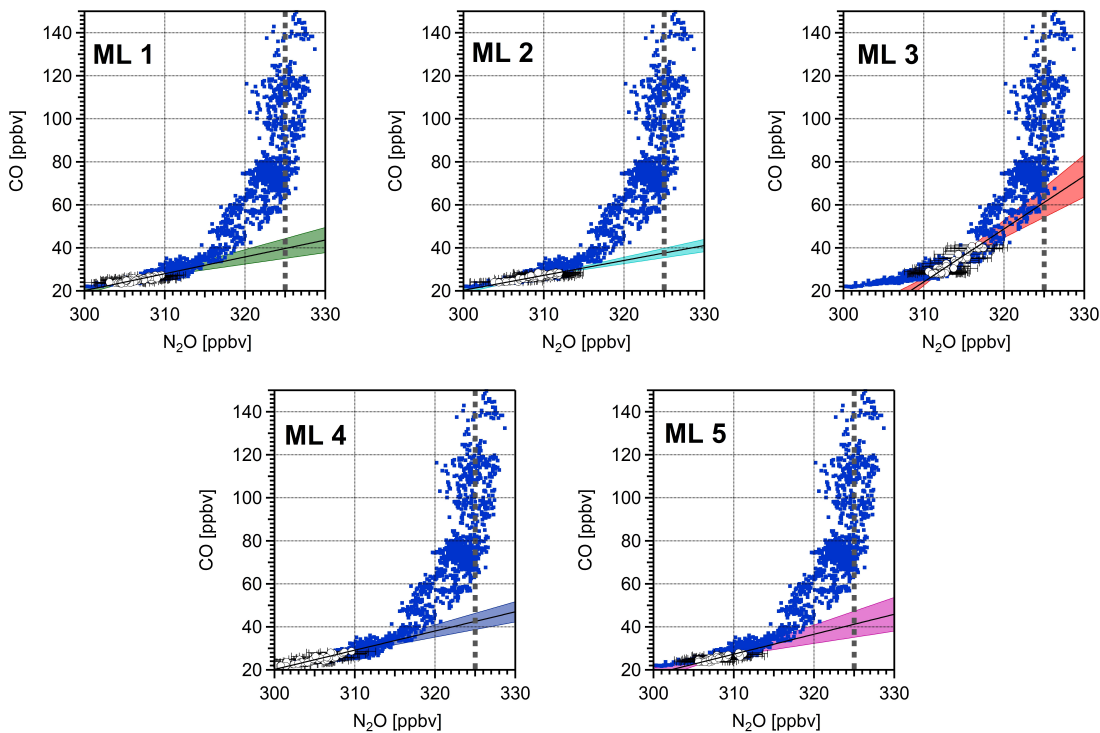


Abbildung 4.19: Blau: Gesamte N_2O -CO-Korrelation für TACTS-Flug 2. Weiße Punkte: Datenpunkte der verschiedenen Mischungslinien mit Fehlerbalken. Schwarze Linie: Linearer Fit für die einzelnen Mischungslinien nach der Methode von Press et al. (1992). Der farbige Bereich zeigt den aus den Fehlern für Offset und Steigung bestimmten Konfidenzbereich. Grau gestrichelt ist $R(N_2O) = 325$ ppbv als Abschätzung für das N_2O -Mischungsverhältnis an der Tropopause eingezeichnet.

sich die aus der CO - O_3 -Korrelation identifizierten Mischungslinien auf der N_2O - O_3 - sowie CO - N_2O -Korrelation nicht von der Gesamtkorrelation trennen. Dennoch lässt sich die gleiche Betrachtung wie für die CO - O_3 -Korrelation für diese beiden Korrelationen für ein gut definiertes N_2O -Mischungsverhältnis an der Tropopause zum Zeitpunkt der Messungen von ca. 325 ppbv durchführen. Dadurch erhält man für die ML 1,2,4,5 einen CO -Wert an der Tropopause zwischen 35 und 47 ppbv. An der Tropopause liegt $R(O_3)$ zwischen 130 und 320 ppbv. Dies ist in Übereinstimmung mit CO -Mischungsverhältnissen an der Tropopause zwischen 42 und 55 ppbv aus der CO - O_3 -Korrelation in Abb. 4.18. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Mischungslinien nicht aufgrund des Vermischens von troposphärischen mit stratosphärischen Luftmassen entstanden sein können. Vielmehr müssen auch die jüngeren vermischten Luftmassen, mit relativ erhöhten CO -Mischungsverhältnissen, bereits eine stratosphärische Historie haben. Da allerdings eine relative Erhöhung der CO -Werte noch messbar ist, können diese sich nicht länger als wenige Monate in der Stratosphäre aufgehalten haben. Hätten die betrachteten Luftmassen eine längere stratosphärische Aufenthaltszeit, so wären die CO -Mischungsverhältnisse durch den chemischen Abbau soweit abgesunken, sodass keine Erhöhung von CO vorhanden wäre.

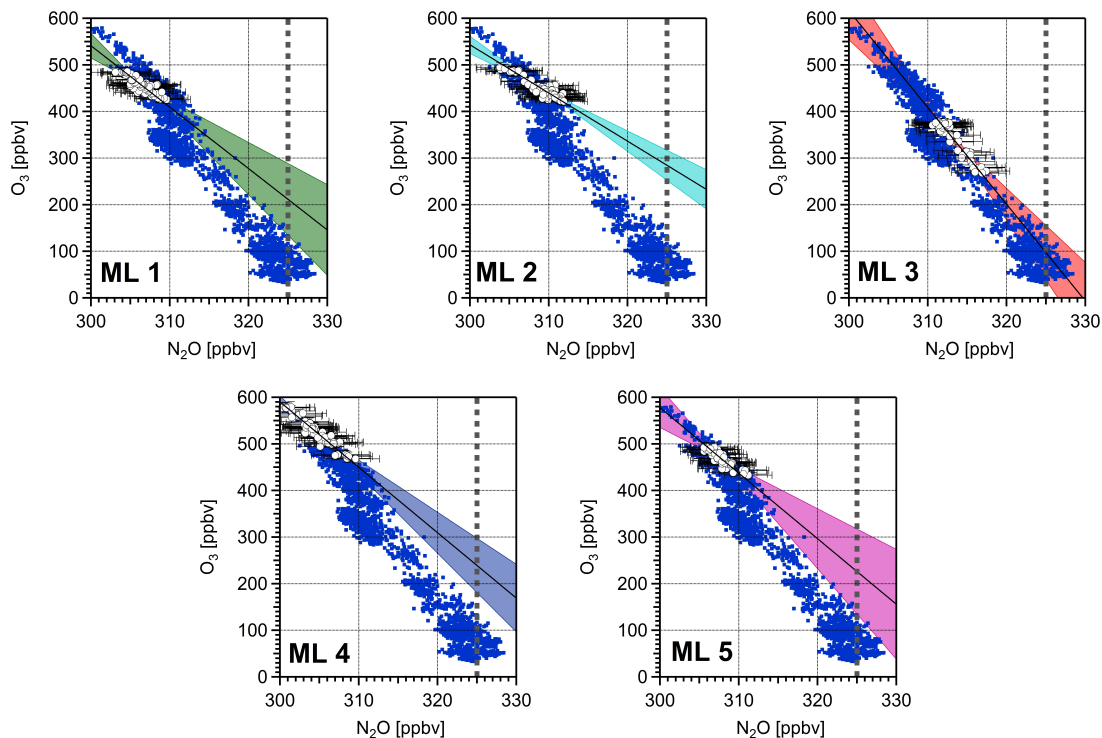


Abbildung 4.20: Blau: Gesamte N_2O - O_3 -Korrelation für TACTS-Flug 2. Weiße Punkte: Datenpunkte der verschiedenen Mischungslinien mit Fehlerbalken. Schwarze Linie: Linearer Fit für die einzelnen Mischungslinien nach der Methode von Press et al. (1992). Der farbige Bereich zeigt den aus den Fehlern für Offset und Steigung bestimmten Konfidenzbereich. Grau gestrichelt ist $R(N_2O) = 325$ ppbv als Abschätzung für das N_2O -Mischungsverhältnis an der Tropopause eingezeichnet.

Neben den Mischungsverhältnissen an der Tropopause aus den Korrelationen in Abb. 4.18, 4.19 und 4.20 ist in Tab. 4.6 die Steigung der einzelnen Mischungslinien auf der N_2O - O_3 -Korrelation angegeben. Diese ist für ML 1,2,4,5 signifikant niedriger als die Steigung von ML 3, welche im Rahmen des Fehlers die gleiche Steigung wie die der Gesamtkorrelation aufweist (vgl. Abb. 4.20). Eine signifikant geringere Steigung auf der N_2O - O_3 -Korrelation der Extratropen lässt auf isentropes Einmischen von stratosphärischen Luftmassen aus der tropischen unteren Stratosphäre schließen. Dies wird in Abb. 1.5 skizziert und in Kap. 4.3.2 anhand der Gesamtkorrelation diskutiert.

Daran wird deutlich, dass die in diesem Kapitel identifizierten Mischungsereignisse von ML 1,2,4,5 einzelne Prozesse sind, welche für die in Kap. 4.2 festgestellte Verjüngung der Luftmassen oberhalb der ExTL mit $\Delta\theta > 30$ K verantwortlich sind. Insbesondere konnten die Ergebnisse aus der Analyse der N_2O - O_3 -Korrelation in Kap. 4.3.2 bestätigt werden, wonach die Verjüngung der Luftmassen oberhalb der ExTL auf den verstärkten Eintrag von Luftmassen aus der tropischen Stratosphäre zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zu den ML 1,2,4,5, ist ML 3 vermutlich durch das Einmischen troposphärischer Luftmassen auf kurzen Zeitskalen (möglicherweise Stunden bis Tage) entstanden.

Mischungslinie	Linie 1	Linie 2	Linie 3	Linie 4	Linie 5
R(O ₃) = 100 ppbv					
CO _{min} [ppbv]	42,0	45,9	59,3	47,2	44,5
CO _{max} [ppbv]	50,9	52,7	62,2	54,0	55,1
R(N ₂ O) = 325 ppbv					
CO _{min} [ppbv]	35,1	35,4	54,1	38,8	35,2
CO _{max} [ppbv]	44,2	39,8	68,0	46,2	47,3
R(N ₂ O) = 325 ppbv					
O _{3 min} [ppbv]	136,3	252,6	39,9	179,3	134,4
O _{3 max} [ppbv]	287,5	316,8	156,2	296,5	317,1
Steigung	-13,2 ± 4,1	-10,3 ± 2,0	-20,8 ± 4,8	-14,0 ± 2,9	-14,0 ± 5,3

Tabelle 4.6: Übersicht der „Endmember“ der einzelnen Mischungslinien für typische Tropopausenwerte von R(O₃) = 100 ppbv bzw. R(N₂O) = 325 ppbv aus den jeweiligen Korrelationen in Abb. 4.18, 4.19 und 4.20. Zusätzlich ist die Steigung der Mischungslinien auf der N₂O-O₃-Korrelation angegeben. Alle Werte basieren auf der Anwendung der in Press et al. (1992) beschriebenen Fitroutine.

Diese Behauptung ergibt sich aus den folgenden Gründen:

- Aus der CO-O₃-Korrelation ergibt sich für ein R(O₃) = 100 ppbv an der Tropopause ein R(CO) ≈ 60 ppbv. Dies liegt im gleichen Bereich wie das aus der N₂O-CO-Korrelation bestimmte R(CO) an der Tropopause zwischen 54 und 68 ppbv.
- Aus der N₂O-O₃-Korrelation erhält man für ein R(N₂O) von 325 ppbv an der Tropopause ein R(O₃) zwischen 39 und 156 ppbv. Dieser Bereich umfasst ebenfalls typische Werte für O₃ an der Tropopause (Kap. 1.2). Allerdings ist hier der Unsicherheitsbereich sehr groß.
- Vermischen von troposphärischen mit stratosphärischen Luftmassen verändert die Steigung der N₂O-O₃-Korrelation nicht (Kap. 1.6.4). Da die Steigung von ML3 auf der N₂O-O₃-Korrelation sich im Rahmen des Fehlers nicht von der Steigung der Gesamtkorrelation unterscheidet, lässt sich daraus auf die Vermischung von troposphärischer mit stratosphärischer Luft schließen.

4.5.4 Kritische Betrachtung der Mischungslinien

Die Änderung von CO (zwischen 4 und 7 ppbv) und O₃ (> 60 ppbv) entlang ML 1,2,4,5 sind deutlich größer als der Messfehler beider Spezies (Tab. 2.4). Die CO-Erhöhungen der Mischungslinien sind daher nicht auf Messunsicherheiten zurückzuführen. Zusätzlich ist das Auftreten der Mischungslinien durch eine ungewöhnlich hohe Drift (die Drift selbst ist in der Bestimmung des Messfehlers mitberücksichtigt) der Instrumente unwahrscheinlich,

da O_3 und CO mit unterschiedlichen Instrumenten gemessen wurde. Ein Zeitversatz beider Instrumente konnte durch Verschieben der Zeitreihen von CO und O_3 gegeneinander ausgeschlossen werden. Zusätzlich konnten die Ergebnisse durch die Korrelation beider Spurengase mit N_2O bestätigt werden.

4.5.5 Kurzzusammenfassung der Fallstudie

In Kap. 4.3 konnte gezeigt werden, dass über den Zeitraum der TACTS- und ESMVal-Kampagne eine Verjüngung der stratosphärischen Luftmassen oberhalb der ExTL stattgefunden hat. Basierend auf der N_2O - O_3 -Korrelation aller nordhemisphärischen Datenpunkte in Kap. 4.3.2 kann eine im Mittel ca. 4 Monate jüngere Spurengaszusammensetzung in den Extratropen oberhalb der ExTL festgestellt werden. Diese entsteht aufgrund des verstärkten isentropen Eintrages von Luftmassen aus der tropischen, unteren Stratosphäre. Mit der hier durchgeführten Fallstudie lassen sich einzelne Mischungsereignisse identifizieren, die zur beobachteten Verjüngung der Luftmassen oberhalb der ExTL führen. Der Eintrag der jüngeren Luftmassen ist auch in den CO-Spurengasmischungsverhältnissen sichtbar. Dadurch lässt sich für den Transport aus der Troposphäre in die tropische Stratosphäre und den Weitertransport in die Extratropen über den flachen Zweig BDC eine Gesamttransportzeit von einigen Wochen bis zu wenigen Monaten abschätzen. Im Folgenden soll der Frage nach dem Ursprung der jüngeren stratosphärischen Luftmassen, welche für das Entstehen der Mischungslinien in diesem Kapitel verantwortlich sind, nachgegangen werden.

4.5.6 Rückwärtstrajektorien

Zur weiteren Untersuchung der Ursprungsregion werden Rückwärtstrajektorien mit dem Lagrangeschen Stratosphärenmodell CLaMS (Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere) berechnet (McKenna et al., 2002; Konopka & Pan, 2012; Riese et al., 2012). Hierbei werden für jeden Datenpunkt entlang des Flugweges 50-Tage-Rückwärtstrajektorien bestimmt. Diese basieren auf Winddaten aus ERA-Interim Re-Analysen vom ECMWF (European Center for Medium-Range Weather Forecasts) mit einer horizontalen Auflösung von 1° . Das Trajektorienmodell von CLaMS bietet die Möglichkeit die zeitliche Veränderung der potentiellen Temperatur Θ als Vertikalgeschwindigkeit zu nutzen (Ploeger et al., 2010). Dies bedeutet, dass die Vertikalbewegung der Rückwärtstrajektorien aus der diabatischen Heizrate berechnet wird.

Um diabatische Hebung von Luftmassen zu untersuchen, wird zunächst Θ entlang der Rückwärtstrajektorien analysiert. Abbildung 4.21 zeigt die Zeitreihe der gemessenen potentiellen Temperatur zwischen 10 und 13 UTC von TACTS-Flug 2 mit der potentiellen Vorticity als Farbskala. Schwarze Punkte kennzeichnen die maximale potentielle Temperatur entlang der 50-Tage-Rückwärtstrajektorien. Diese ist zumeist deutlich höher als die

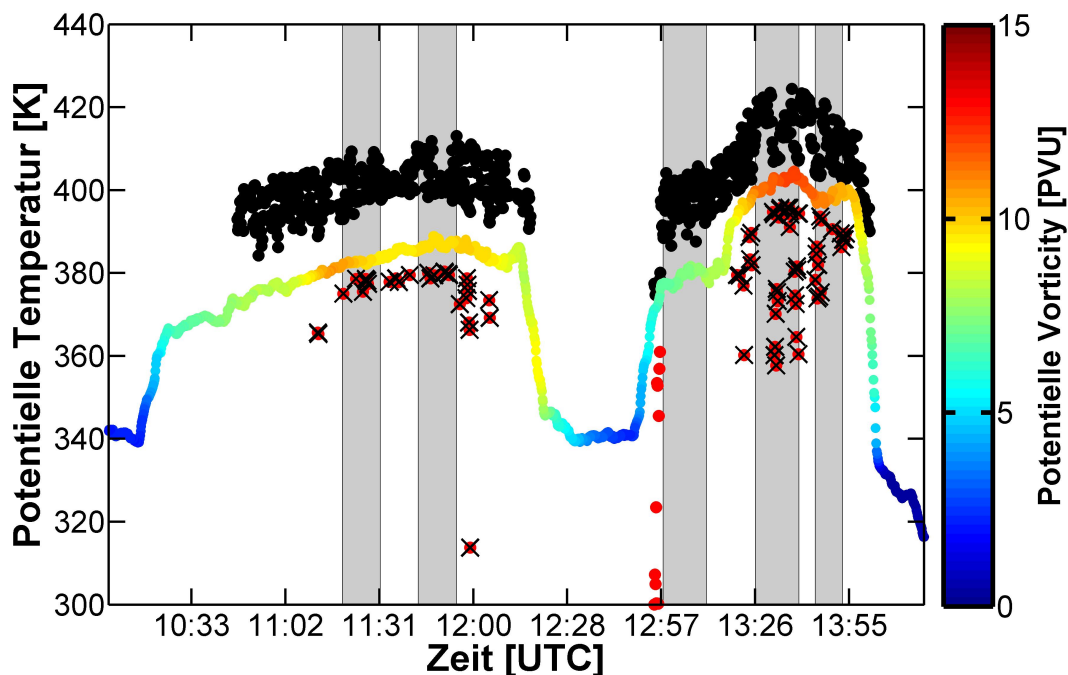


Abbildung 4.21: In Farbe: Zeitreihe der gemessenen potentiellen Temperatur eingefärbt mit PV aus ERA-Interim Reanalysen mit horizontaler Auflösung von 1° . Schwarze Punkte zeigen die maximale potentielle Temperatur der 50-Tage-Rückwärtstrajektorien von CLaMS für alle Datenpunkte, die bei einer potentiellen Temperatur $\Theta > 370$ K und potentielle Vorticity > 4 pvu gemessen wurden. Rote Punkte kennzeichnen Rückwärtstrajektorien, deren minimale potentielle Temperatur mind. 5 K niedriger ist als zum Zeitpunkt der Messung. Rote Punkte, welche mit einem schwarzen Kreuz markiert sind, wurden bei PV-Werten größer 7,5 pvu gemessen. Die grau hinterlegten Bereiche markieren Zeitpunkte, zu denen Mischungslinien detektiert wurden.

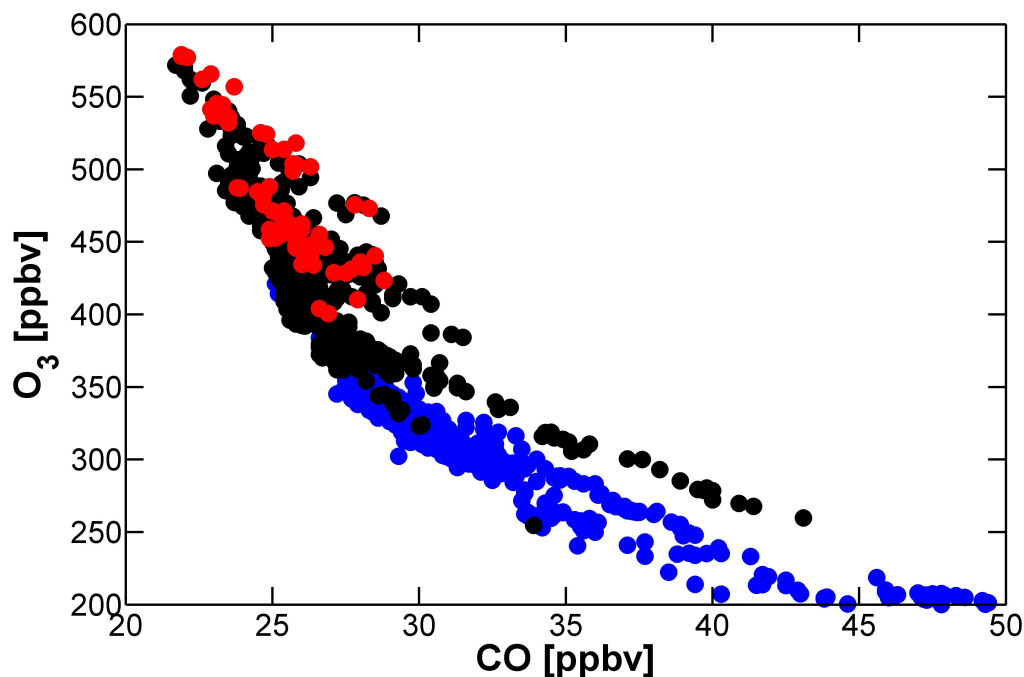


Abbildung 4.22: Blau: Alle Datenpunkte der CO-O₃-Korrelation für TACTS-Flug 2. Schwarz: Datenpunkte die bei $\Theta > 370$ K und PV > 4 pvu gemessen wurden. Rot: Die gleichen Datenpunkte wie die schwarzen, mit dem zusätzlichen Kriterium, dass die Rückwärtstrajektorien einen Anstieg von mind. 5 K relativ zur potentiellen Temperatur zum Zeitpunkt der Messung anzeigen und bei PV $> 7,5$ pvu gemessen wurden. Die roten Punkte in dieser Abbildung sind in Abb. 4.21 mit einem schwarzen Kreuz markiert.

potentielle Temperatur zum Zeitpunkt der Messung. Dadurch wird das diabatische, großskalige Absinken von Luftmassen innerhalb der BDC in der extratropischen Stratosphäre deutlich. Rote Datenpunkte markieren Trajektorien, deren potentielle Temperatur zum Messzeitpunkt mind. 5 K höher ist als am Startpunkt der Trajektorie. Das heißt, dass solche Trajektorien eine Erhöhung ihrer potentiellen Temperatur und damit Aufsteigen anzeigen. Grau markiert sind Zeitpunkte, zu denen in Kap. 4.5.2 Mischung identifiziert wurde. Es ist zu erkennen, dass vor allem Trajektorien im Bereich der ersten und letzten beiden Mischungslinien einen Anstieg der potentiellen Temperatur anzeigen. Zwischen 13:30 und 14:00 UTC liegt die potentielle Temperatur bis zu 40 K niedriger als zum Messzeitpunkt. Für die um 13:00 UTC identifizierte ML3 zeigen die Trajektorien keinen signifikanten Anstieg von Θ . Einige Trajektorien kurz vor dem Messzeitpunkt von ML3 deuten einen deutlichen Anstieg von Θ an, allerdings nicht zum genauen Zeitpunkt der Messung. Dies ist ein Indiz, dass in der Messregion von ML3 ein Einmischen von troposphärischer Luft stattgefunden hat, welches im Rahmen der Fehler der Trajektorien zeitlich nicht korrekt erfasst wurde. Luftmassen, deren Rückwärtstrajektorien einen Anstieg von Θ zeigen, haben zum Zeitpunkt der Messung relativ hohe Werte der PV (PV > 9 pvu). Dies stimmt mit den in Abb. 4.14 gezeigten Querschnitten der potentiellen Vorticity aus ECMWF-Analysen überein, welche die Mischungsereignisse im Bereich relativ hoher PV innerhalb eines stark

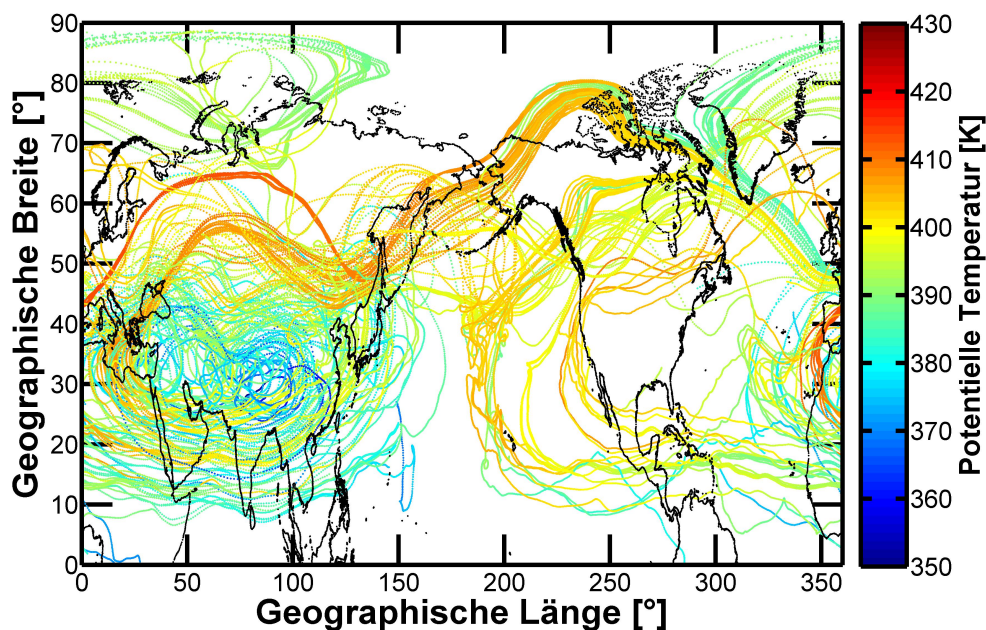


Abbildung 4.23: 50-Tage-Rückwärtstrajektorien für alle Datenpunkte, die bei $\Theta > 370$ K und $PV > 7.5$ pvu gemessen wurden und deren minimale potentielle Temperatur entlang der Trajektorie mind. 5 K geringer als zum Messzeitpunkt ist. Die potentielle Temperatur entlang der Trajektorien ist in Farbe dargestellt.

filamentierten Trogas anzeigen. Für Datenpunkte, welche bei PV - Werten kleiner 8 pvu gemessen wurden, sind keine Trajektorien mit ansteigender potentieller Temperatur zu finden.

In der CO-O₃-Korrelation von TACTS-Flug 2 (Abb. 4.22) sind alle Datenpunkte rot dargestellt, welche bei $\Theta > 370$ K und PV - Werten > 4 pvu gemessen wurden und deren Rückwärtstrajektorien einen Anstieg der potentiellen Temperatur anzeigen. Entlang der Zeitreihe in Abb. 4.21 sind diese mit einem schwarzen Kreuz markiert. Der Vergleich mit Abb. 4.17 zeigt, dass die roten Datenpunkte im Bereich der identifizierten Mischungsergebnisse liegen.

In Abb. 4.23 ist der Verlauf der Trajektorien für die in Abb. 4.21 gezeigten roten Datenpunkte zu sehen, welche mit einem schwarzen Kreuz markiert sind. Die Startpunkte fast aller Trajektorien liegen im Bereich der zu dieser Jahreszeit aktiven asiatischen Monsunzirkulation. Dabei ist entlang der Trajektorien innerhalb der Monsunzirkulation ein Anstieg der potentiellen Temperatur zu erkennen. Der Verlauf weiterer meteorologischer Größen wie PV, Druck, Temperatur und Höhe entlang der Trajektorien ist in Abb. 4.24 gezeigt. Dabei steigen die Luftmassen innerhalb der Monsunzirkulation innerhalb weniger Wochen aus einer Höhe von ca. 13 km bis auf 18 km diabatisch auf. Diabatische Prozesse werden durch den Anstieg der potentiellen Temperatur und potentiellen Vorticity deutlich. In einer Höhe von ca. 18 km verlassen die Trajektorien die Monsunzirkulation und verlaufen anschließend in der extratropischen Stratosphäre. Dort zeigen sie das für die extratropische Stratosphäre typische diabatische Absinken mit einer Rate von ca. 0,5 K/Tag.

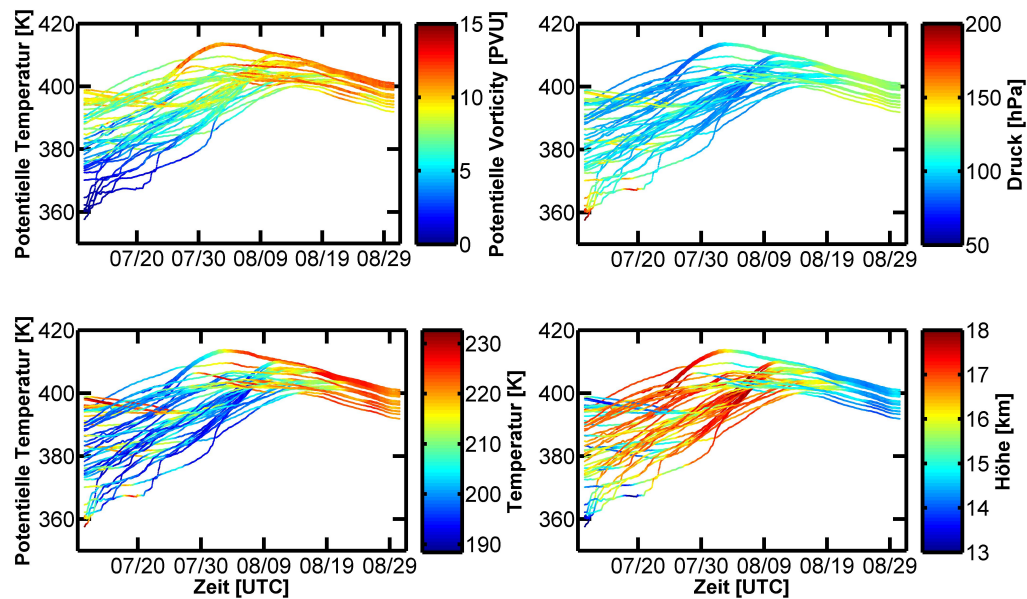


Abbildung 4.24: Zeitlicher Verlauf von potentieller Temperatur, potentieller Vorticity, Temperatur und äquivalenter Breite für die in Abb. 4.23 dargestellten Trajektorien mit der potentiellen Temperatur Θ als Vertikalkoordinate.

Diskussion der Trajektorienergebnisse

Die Berechnungen von 50-Tage-Rückwärtstrajektorien sind aufgrund der nötigen Interpolation der horizontalen Windfelder sowie Unsicherheiten bei der Berechnung der vertikalen Windgeschwindigkeit aus der diabatischen Heizrate fehlerbehaftet. Dabei steigen die Unsicherheiten mit längerem Zurückrechnen der Trajektorien. Letztendlich kann man ohne Messungen nicht entscheiden, ob die Ergebnisse der Trajektorien noch sinnvoll sind oder nicht. Daher sollte man die Ergebnisse der hier gezeigten Trajektorien auch kritisch hinterfragen, wobei einige Aspekte für die Belastbarkeit der Ergebnisse sprechen:

- Trajektorien, die einen signifikanten Anstieg in der potentiellen Temperatur zeigen, stimmen grundsätzlich mit den Datenpunkten, die die Mischungslinien bilden, überein. Zusätzlich sind solche Trajektorien für Messpunkte, die keinen erhöhten Anteil troposphärischer Luft zeigen, nicht vorhanden. Eine Übereinstimmung für jeden einzelnen Datenpunkt ist zwar nicht gegeben, ist aber aufgrund der Unsicherheiten in den Trajektorienrechnungen auch nicht zu erwarten.
- Die Rückwärtstrajektorien in Abb. 4.23 verlaufen nicht einzeln in die Monsunregion. Vielmehr sind es Trajektorienbündel, die eine geringe Streuung aufweisen und geschlossen aus der Monsunregion in die Messregion transportiert werden. Ein zufälliges Ausmischen aus der Monsunzirkulation ist nicht zu erkennen.

- Der Großteil aller Trajektorien zeigt diabatisches Absinken in der extratropischen Stratosphäre. Dies gibt die bekannten Muster der globalen Zirkulation in sinnvoller Weise wieder.

Aus der sehr guten Übereinstimmung der in-situ Messdaten mit Trajektorienrechnungen lässt sich das identifizierte Einmischen von jüngeren stratosphärischen Luftmassen in die Extratropen bei $\Theta > 380$ K auf den Transport von Luftmassen aus dem asiatischen Monsun zurückführen.

4.6 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Durch die große Reichweite und maximale Flughöhe von mehr als 15 km von HALO konnte während TACTS und ESMVal 2012 erstmalig die Ex-UTLS beider Hemisphären bis zu einer potentiellen Temperatur von $\Theta \approx 410$ K mit in-situ Instrumenten vermessen werden. Obwohl die Datendichte der südhemisphärischen Messungen geringer als die der Nordhemisphäre ist, ist ein Vergleich der Spurengaszusammensetzung der UTLS beider Hemisphären möglich. Hierbei ist ein geringerer troposphärischer Einfluss auf die Spurengaszusammensetzung der südhemisphärischen unteren Stratosphäre zu erkennen.

Neben dem Vergleich beider Hemisphären wird auch die Verbindung des stratosphärischen Teils der TTL mit der extratropischen Stratosphäre der Nordhemisphäre untersucht. Diese Regionen sind über den Transport von Luftmassen über die Brewer-Dobson-Zirkulation gekoppelt. Aus der Kombination verschiedener Spurengase (vor allem N_2O , CO , CH_4 und O_3) mit unterschiedlichen stratosphärischen Lebenszeiten kann eine signifikante Veränderung der Spurengaszusammensetzung der extratropischen Stratosphäre festgestellt werden. Luftmassen der ExTL zeigen zum Ende der Messungen geringere CO -Mischungsverhältnisse als zu Beginn der Kampagne drei Wochen zuvor. Dadurch wird eine Abschwächung des troposphärischen Einflusses auf die Luftmassen der ExTL deutlich. Dies lässt sich durch die Intensivierung des Strahlstroms im Herbst begründen, wodurch eine stärkere Transportbarriere für den Transport von troposphärischer Luft über die extratropische Tropopause folgt (Berthet et al., 2007). Weiterhin kann erstmalig durch in-situ Daten ein verstärkter Eintrag von Luftmassen aus der tropischen in die extratropische Stratosphäre oberhalb des Strahlstroms bis zu einer potentiellen Temperatur $\Theta \approx 410$ K im Herbst gezeigt werden. Dieser quasi-horizontale Transport sorgt für eine deutlich Verjüngung der Luftmassen oberhalb der ExTL über den Zeitraum der Messkampagne von TACTS und ESMVal 2012. Die Zeitskalen für den Transport der Luftmassen aus der Troposphäre über die tropische in die extratropische Stratosphäre können (durch die Betrachtung der CO -Verteilung) auf einige Wochen abgeschätzt werden. Durch die Betrachtung von SF_6 als langlebigen Spurenstoff wird dieses Ergebnis bestätigt. Beide Ergebnisse (jüngere Luft oberhalb der ExTL, ältere in der ExTL) stimmen dabei mit den Ergebnissen der SPURT-Messungen überein (Hoor et al., 2004; Bönisch et al., 2009; Hegglin et al., 2009). Aus der Veränderung der Spurengaszusammensetzung über den Zeitraum der Messungen im August und September 2012 lässt ein Anstieg des tropischen Anteils an der Spurengaszusammensetzung in den Extratropen oberhalb der ExTL berechnen. Dieser steigt von 45 - 60 % auf 65 - 70 %. Diese Werte bestätigen die Ergebnisse von Hoor et al. (2005) und Bönisch et al. (2009), welche den höchsten Anteil tropischer Luftmassen für diese Region im Herbst zwischen 55% und 80% berechnen.

Im Rahmen einer Fallstudie wird das Einmischen von jüngerer Luft oberhalb des Strahlstroms bei potentiellen Temperaturen zwischen 380 K und 405 K innerhalb eines stark filamentierten Troges in der extratropischen Stratosphäre identifiziert. Die Berechnung von Rückwärtstrajektorien zeigt, dass diese Mischungsereignisse durch den isentropen Transport von Luftmassen aus der Antizyklone des asiatischen Monsuns in die extratropische Stratosphäre entstanden sind. Hierbei werden Luftmassen innerhalb des Monsuns diabatisch bis in eine Höhe von ca. 18 km in die untere tropische Stratosphäre gehoben. Von dort werden diese über den flachen Zweig der Brewer-Dobson-Zirkulation auf Zeitskalen von wenigen Wochen in die Messregion transportiert.

Die Untersuchung des Einflusses des asiatischen Monsuns auf die Spurengaszusammensetzung der extratropischen Stratosphäre ist Gegenstand aktueller Forschung (Ploeger et al., 2013; Vogel et al., 2014). Hier wird dieser bis zu einer potentiellen Temperatur $\Theta = 405$ K durch die Analyse von in-situ Daten gezeigt. Wie groß der Einfluss des Monsuns auf die Gesamtzusammensetzung ist, kann an dieser Stelle nicht bestimmt werden. Die Vermutung liegt nahe, dass die Monsunzirkulation aufgrund des schnellen Transports von troposphärischer Luft in die Stratosphäre bis zu einer Höhe von ca. 20 km signifikant zur Verjüngung der Luftmassen in der extratropischen Stratosphäre oberhalb der ExTL im Herbst beiträgt.

Kapitel 5

Kurzzusammenfassung und Zukunftsperspektive

In dieser Arbeit werden Austausch- und Transportprozesse in der UTLS-Region auf unterschiedlichen zeitlichen und räumlichen Skalen untersucht. Zu diesem Zweck wurde das neue UMAQS - Instrument zur Messung der troposphärischen Spurengase N_2O und CO aufgebaut und erstmalig während der AIRTOSS-ICE Kampagne 2013 eingesetzt. Die präzisen und schnellen Messungen von N_2O erlauben die Vermessung des schwachen N_2O - Gradienten an der Tropopause und ermöglichen dadurch eine präzise Bestimmung der chemischen Tropopause. Auf diese Weise lassen sich stratosphärische und troposphärische Luftmassen und Transportprozesse im Bereich der Tropopause auf bisher nicht erreichten räumlichen und zeitlichen Skalen analysieren.

Mit den während AIRTOSS-ICE 2013 gewonnenen Daten, bestehend aus Spurengas- und mikrophysikalischen Messungen, kann erstmalig die in-situ Identifizierung von Eispartikeln in stratosphärischer Luft im Bereich der extratropischen Tropopause gezeigt werden. Diese befinden sich in eisübersättigten Luftmassen, wodurch ein schnelles Verdampfen der Partikel innerhalb von wenigen Minuten unwahrscheinlich ist. Auf diese Weise können Eispartikel in der untersten Stratosphäre chemische Prozesse und das Strahlungsbudget der Tropopausenregion modifizieren. Kommt es zum Verdampfen dieser Partikel in der Stratosphäre, so gelangt zusätzlicher Wasserdampf in die Stratosphäre. Die Analyse der thermischen und dynamischen Tropopause zeigt, dass der Nachweis dieser Partikel in stratosphärischer Luft aus Modell- und Radiosondendaten nicht möglich gewesen wäre. Der für das Einmischen dieser Luftmassen in die Stratosphäre verantwortliche Prozess kann im Rahmen dieser Arbeit nicht mit Sicherheit benannt werden. Jedoch zeigt die Analyse von Rückwärtstrajektorien, dass die betreffenden Luftmassen in den letzten Stunden vor der Messung adiabatisch in den Bereich der extratropischen Tropopause gehoben werden. Während dieses Transports findet ein kontinuierlicher Anstieg der relativen Feuchte über Eis statt, wodurch die Entstehung von Eispartikeln möglich wird. Im Bereich der Tropopause deuten die Rückwärtstrajektorien einen Anstieg der PV an. Dieser Anstieg kann in der freien Atmosphäre durch diabatische oder turbulente Prozesse verursacht werden. Kleinskalige, turbulente Prozesse, ausgelöst durch Kondensation oder Strahlung am Oberrand von Eiswolken im Bereich der extratropischen Tropopause (Fusina et al., 2007; Fusina & Spichtinger, 2010), stellen hier eine plausible Erklärung

dar. Konvektion als Ursache für den Transport der Eispartikel in die Stratosphäre kann hingegen ausgeschlossen werden.

Um diese Prozesse genauer zu analysieren, können hochaufgelöste Modellrechnungen durchgeführt werden. Hierfür wäre beispielsweise die Initialisierung von EULAG (Eulerian or Lagrangian Framework) - Simulationen mit in-situ gemessenen Daten eine Möglichkeit, den beobachteten kleinskaligen Austausch am Oberrand von Zirren besser zu verstehen.

Zukünftige Feldmessungen mit UMAQS können durch die hohe zeitliche und räumliche Auflösung in Verbindung mit präzisen Daten neue Erkenntnisse von STE - Prozessen in der UTLS - Region liefern. Der Einsatz von UMAQS bei zwei weiteren Feldmesskampagnen (GW-LCYCLE 2013 und DEEPWAVE 2014) verdeutlicht das Potential der Spurengasmessungen mit UMAQS. Erste Analysen der Daten zeigen das durch Schwerewellen verursachte irreversible Vermischen von Luftmassen innerhalb der Stratosphäre. Dieser Prozess sorgt für einen Abwärtstransport von chemisch gealterten Luftmassen innerhalb der Stratosphäre. Gleichzeitig werden jüngere stratosphärische Luftmassen in größere Höhen transportiert. Neue Erkenntnisse über die Effektivität dieses Prozesses und der Einfluss auf die Spurengaszusammensetzung der Stratosphäre sollen mit den Spurengasmessungen von UMAQS gewonnen werden. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist die Quantifizierung des Abwärtstransports und der Eintrag von ozonreicher, stratosphärischer Luft in die Troposphäre im Bereich von Tropopausenfalten. Messungen des stratosphärischen Anteils von Luftmassen in Tropopausenfalten sind in der Literatur kaum zu finden. Hierfür stellen die präzisen Messungen des Mischungsverhältnisses von N_2O eine ideale Größe dar. Dies wird in den Daten eines Messfluges während DEEPWAVE 2014 in Kap. 3.9.2 angedeutet. Auch an dieser Stelle können hochaufgelöste Modellrechnungen zum besseren Verständnis der beobachteten Prozesse beitragen. Als mögliches Werkzeug käme das neuentwickelte Modellsystem MECO(n) („MESSy-fied ECHAM- and COSMO models nested n-times“) in Frage (Kerkweg & Jöckel, 2012). Dieses ermöglicht die hochaufgelöste Simulation mit konsistenter Chemie und die Initialisierung von künstlichen Tracern. An dieser Stelle wäre vor allem ein Vergleich der Verteilung eines künstlichen stratosphärischen Tracers im Modell mit in-situ N_2O - Daten spannend.

Neben der prozessorientierten Analyse von STE-Prozessen an der extratropischen Tropopause, werden in Kap. 4 großräumige Transportprozesse innerhalb der Stratosphäre untersucht. Zu diesem Zweck werden die ersten mit dem neuen deutschen Forschungsflugzeug HALO durchgeführten in-situ Spurengasmessungen während TACTS und ESMVal 2012 in der Ex-UTLS verwendet. Durch die hohe Reichweite und Flughöhe von HALO konnte die großräumige Spurengasverteilung der extratropischen Stratosphäre bis zu einer potentiellen Temperatur von $\Theta = 410\text{ K}$ vermessen werden. Dies macht erstmalig die Untersuchung des Transports von Luftmassen aus der tropischen in die extratropische Stratosphäre über den flachen Zweig der Brewer-Dobson-Zirkulation mit hochaufgelösten in-situ Spurengasmessungen innerhalb der „Overworld“ möglich. In Kap. 4.3.1 wird gezeigt, dass über den Zeitraum der Messungen zwischen Anfang und Ende September 2012 eine Erhöhung des troposphärischen Einflusses oberhalb der nordhemisphärischen ExTL stattgefunden hat. Dieser wird aus der Analyse der N_2O - O_3 -Korrelation auf die Intensivierung des Transports von Luftmassen aus den Tropen oberhalb der Tropopause zurückgeführt. Aus der Veränderung der Spurengaszusammensetzung von N_2O , CO und O_3 über den Zeitraum der Messungen von TACTS und ESMVal 2012 wird in Kap. 4.3.3

ein Anstieg des Anteils tropischer Luft an der Spurengaszusammensetzung oberhalb der ExTL von 45 - 60 % auf 65 - 70 % berechnet.

Für den gleichen Zeitraum zeigen sinkende CO-Mischungsverhältnisse innerhalb der ExTL einen geringer werdenden troposphärischen Einfluss. Dies lässt sich durch die Intensivierung des Subtropenstrahlstroms und der dadurch stärker werdenden Transportbarriere für den Eintrag von troposphärischen Luftmassen über die extratropische Tropopause erklären (Berthet et al., 2007). Der sinkende troposphärische Einfluss innerhalb der ExTL zeigt zusätzlich, dass der zeitgleich steigende troposphärische Einfluss oberhalb der ExTL mit $\Delta\Theta > 30\text{ K}$ nicht durch Mischungsprozesse im Bereich des Subtropenstrahlstroms verursacht wurde. Vielmehr müssen an dieser Stelle Transportprozesse oberhalb des Subtropenstrahlstroms in der stratosphärischen „Overworld“ eine wichtige Rolle spielen.

Dies wird in einer Fallstudie eines Messfluges vom 30. August 2012 in Kap. 4.5 genauer untersucht. Durch die Analyse der CO-O₃-Korrelation wird der irreversible Eintrag von troposphärisch geprägten Luftmassen in die extratropische Stratosphäre bei potentiellen Temperaturen $\Theta > 380\text{ K}$ identifiziert. Die zusätzliche Betrachtung der N₂O-O₃- sowie N₂O-CO-Korrelation verdeutlicht, dass die eingemischten, jüngeren stratosphärischen Luftmassen aus der TTL oberhalb der tropischen Tropopause in die extratropische Stratosphäre transportiert werden. Die Berechnungen von Rückwärtstrajektorien mit dem Lagrangeschen Stratosphärenmodell CLaMS bestätigen diese Ergebnisse.

Weiterhin zeigt der Verlauf der Rückwärtstrajektorien, in Übereinstimmung mit den Spurengasmessungen, den Transport von Luftmassen aus dem asiatischen Monsun in die extratropische Stratosphäre auf Isentropen mit $\Theta > 380\text{ K}$. Dieses Ergebnis steht in direktem Zusammenhang mit aktueller Literatur (Randel et al., 2010; Ploeger et al., 2013; Vogel et al., 2014), welche den Einfluss der im nordhemisphärischen Sommer stark ausgeprägten Antizyklone des asiatischen Monsuns auf die globale Stratosphäre untersucht. Durch den schnellen Vertikaltransport von Luftmassen innerhalb der Monsunzirkulation bis in die untere Stratosphäre kann diese signifikant die Spurengaszusammensetzung der UTLS beeinflussen. Der Nachweis des Einflusses von Luftmassen aus dem asiatischen Monsun in den Extratropen oberhalb von $\Theta = 380\text{ K}$ kann in dieser Arbeit erstmals mit Hilfe von in-situ Spurengasmessungen gezeigt werden.

Durch den kurzen Zeitraum der Messungen von TACTS und ESMVal 2012 von ca. 4 Wochen im Spätsommer der Nordhemisphäre können Saisonalitäten nur bedingt analysiert werden. Zu diesem Zweck sind Messungen über einen längeren Zeitraum oder bestenfalls über ein komplettes Jahr wünschenswert. Dadurch könnten genauere Aussagen über die Intensivierung bzw. Abschwächung der verschiedenen Transportwege innerhalb der Stratosphäre getroffen werden. Die geplanten Spurengasmessungen mit HALO während POLSTRACC (Polar Stratosphere in a Changing Climate) im Winter 2015/2016 liefern hier einen ersten Beitrag zur Vermessung eines vollständigen Jahreszyklus. Dieser soll mit den späteren Messkampagnen von WISE (Wave Driven Isentropic Transport) 2017 und des SALSA-Projekts (Seasonality of Air mass transport and origin in the Lowermost Stratosphere using the HALO Aircraft) vervollständigt werden.

Die Berechnung von Rückwärtstrajektorien in dieser Arbeit beschränkt sich auf die in Kap. 4.5 durchgeführte Fallstudie. Ein möglicher Anknüpfungspunkt wäre die Ausweitung der

gezeigten Analyse auf weitere Messflüge von TACTS und ESMVal 2012. Möglicherweise könnte daraus eine quantitative Abschätzung des Einflusses des asiatischen Monsuns auf die Spurengaszusammensetzung der globalen Ex-UTLS für potentielle Temperaturen $\Theta > 380$ K gegeben werden.

Anhang A

Akronyme und Abkürzungen

Institutionen und Arbeitsgruppen

DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DWD	Deutscher Wetterdienst
EUMETSAT	European Organization for the Exploitation of Meteorological Satellites
ESLR	Earth System Research Laboratory
GFD	Gesellschaft für Flugzieldarstellung
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
MPIC	Max-Planck-Institut für Chemie
NCEP	National Center for Environmental Prediction
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
WMO	World Meteorological Organization

Atmosphäre

BDC	Brewer-Dobson-Zirkulation
ExTL	Extratropische Tropopausenschicht
Ex-UTLS	Obere Troposphäre und unter Stratosphäre der Extratropen
ISSR	Eisübersättigte Region
LMS	Unterste Stratosphäre
LS	Untere Stratosphäre
STE	Stratosphären-Troposphären-Austausch
STJ	Subtropenstrahlstrom
TIL	Tropopauseninversionsschicht
TTL	Tropische Tropopausenschicht
UTLS	Obere Troposphäre und unter Stratosphäre

Instrumente und Messtechnik

AENEAS	Atmospheric Nitrogen Oxides Measuring System
AIMS	Atmospheric Chemical Ionization Mass Spectrometer
AIRTOSS	Aircraft Towed Sensor Shuttle
BAHAMAS	Basic Halo Measurement and Sensor System
CIP	Cloud Imaging Probe
DC	Gleichspannung
CI-ITMS	Chemical Ionization Mass Spectrometer
DOAS	Differential Optical Absorption Spectroscopy
EUMETSAT	European Organisation for the Exploitation of Meteorological Satellites
FAIRO	Fast Accurate Airborne Ozone Instrument
FISH	Fast in Situ Stratospheric Hygrometer
FSSP	Forward Scattering Spectrometer Probe
GLORIA	Gimballed Limb Observer for Radiance Imaging of the Atmosphere
GhOST-MS	Gaschromatograph for Observation of Stratospheric Tracers - Mass Spectrometer
HAI	Hygrometer for Atmospheric Investigations
HALO	High Altitude and Long Range Research Aircraft
HITRAN	High-resolution Transmission Molecular Absorption Database
HypHoP	Peroxidmonitor des MPIC / Mainz
MLS	Microwave Limb Sounder
MODIS	Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer
PID	Proportional-Integral-Differential
QCL	Quantenkaskadenlaser
SB	Spektralbereich
TDLAS	Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy
TDLWINTTEL	Software zur Steuerung von UMAQS
TRIHOP	Kombination aus TRISTAR und HyPHoP
TRISTAR	Tracer In Situ TDLAS for Atmospheric Research
UMAQS	University of Mainz Airborne QCL-based Spectrometer

Modellierung

CLaMS	Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere
CTM	Chemisches Transportmodell
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts
EULAG	Eulerian or Lagrangian Framework
LAGRANTO	Lagrangian Analysis Tool
MECO(n)	MESSy-fied ECHAM- and COSMO models nested n-times

Projekte

AIRTOSS - ICE	Aircraft Towed Sensor Shuttle - Inhomogeneous Cirrus Experiment (2013)
CARIBIC	Civil Aircraft for Regular Investigation of the Atmosphere Based on an Instrumented Container
DEEPWAVE	Deep Propagating Gravity Wave Experiment (2014)
ESMVal	Earth System Model Validation (2012)
GW-LCYCLE	Gravity Wave Life Cycle Experiment (2013)
POLSTRACC	Polar Stratosphere in a Changing Climate (2015/2016)
SALSA	Seasonality of Air mass transport and origin in the Lowermost Stratosphere using the HALO Aircraft
SPURT	Spurenstofftransport in der Tropopausenregion (2001-2003)
STREAM	Stratosphere - Troposphere Experiments by Aircraft Measurements (1997/1998)
TACTS	Transport and Composition in the Upper Troposphere / Lower Stratosphere (2012)
WISE	Wave Driven Isentropic Transport (vermutlich 2017)

Einheiten

°C	Grad Celsius
h	Stunde
HE	Höheneinheit, 1 HE = 44,45 mm
hPa	Hektopascal (1 hPa = 100 Pa = 100 Nm ⁻² = 100 kg m ⁻¹ s ⁻²)
Hz	Hertz
l	Liter (1 Liter = 0,001 m ³ = 1 dm ³ = 1000 cm ³)
K	Kelvin
m	Meter
ppbv	parts per billion by volume (1e-9)
ppmv	parts per million by volume (1e-6)
pptv	party per trillion by volume (1e-12)
pvu	potential vorticity unit, 1 pvu = 10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹ K kg ⁻¹
slpm	Standardliter pro Minute
UTC	Coordinated Universal Time

Variablen

$h\nu$	Solare Lichtquanten
--------	---------------------

PV	Potentielle Vorticity
R(XY)	Volumenmischungsverhältnis des Spurengases XY
P	Druck
l	optische Weglänge
I	Transmittierte Strahlung
I_0	Eingehende Strahlung
S	Spektrale Linienstärke
K	Gerätekonstanten
N	Teilchendichte
α	Anteil aus der tropischen, unteren Stratosphäre
β	Anteil über den tiefen Zweig der BDC
$\Delta\alpha$	Veränderung des Anteils α über den Zeitraum der Messungen
\vec{F}	Nicht-konservative Kräfte
\vec{u}	Vektor der horizontalen Windgeschwindigkeit
Θ	Potentielle Temperatur in K
$\Delta\Theta$	Potentielle Temperatur in K relativ zur Tropopause
$\dot{\Theta}$	Diabatische Heizrate
τ	Lebenszeit
ϕ	Geographische Breite
ϕ_e	Äquivalente Breite
ρ	Luftdichte
σ	Standardabweichung
σ_A^2	Allan-Varianz
$\vec{\eta}$	Relative Vorticity
$\vec{\xi}$	Absolute Vorticity
$\vec{\Omega}$	Vektor der Erdrotation

chemische Elemente

CFC ₁₂	Dichlordifluormethan
CH ₃	Methylradikal
CH ₃ O	Methoxyradikal
CH ₃ O ₂	Methylperoxyradikal
CH ₄	Methan
Cl	Chlor
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
H ₂ O	Wasser
HCHO	Formaldehyd
M	Stoßpartner (in chemischer Reaktion)
NO	Stickstoffmonoxid

NO ₂	Stickstoffdioxid
N ₂ O	Distickstoffmonoxid, Lachgas
O ₂	Sauerstoff
O(¹ D)	angeregtes Sauerstoffatom
O ₃	Ozon
OH	Hydroxyl-Radikal
SF ₆	Schwefelhexafluorid
SO ₂	Schwefeldioxid
VSLs	Very Short-Lived Substances

Anhang B

Ergänzungen

B.1 Entstehung von Mischungslinien

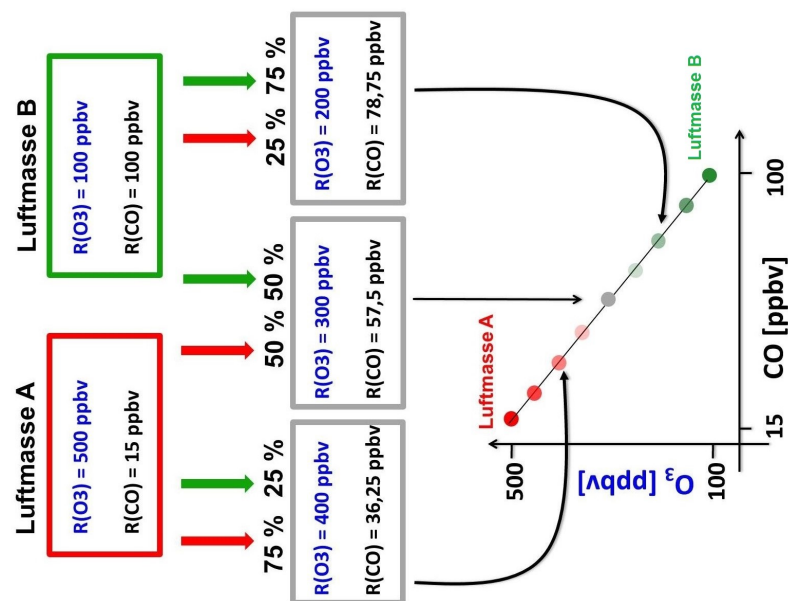


Abbildung B.1: Skizze der Entstehung einer Mischungslinie auf dem Korrelationsgraphen zweier Spurengase durch das Vermischen von Luftmassen mit unterschiedlicher Spurengaszusammensetzung. Das Beispiel zeigt die idealisierte Vermischung einer troposphärischen und stratosphärischen Luftmasse am Beispiel der Mischungsverhältnisse von O_3 und CO. $R(CO)$ und $R(O_3)$ soll hierbei in der Troposphäre bei 100 ppbv liegen (Luftmasse B), in der Stratosphäre sei $R(CO) = 15$ ppbv und $R(O_3) = 500$ ppbv (Luftmasse A). Vermischen sich beide Luftmassen mit jeweils unterschiedlichen Anteilen, so ergeben sich die Spurengasmischungsverhältnisse der grauen Kästen. Trägt man diese im Korrelationsgraphen auf, so verbinden die Spurengaszusammensetzungen der vermischten Luftmassen die Punkte, welche die ungemischten Luftmassen A und B repräsentieren. Unter der Annahme, dass die Mischung deutlich schneller abläuft als chemische Quellen und Senken wirken, und keine weiteren Luftmassen vermischt werden, bilden sich auf diese Weise Mischungslinien. Diese werden auf dem Korrelationsgraphen deutlich, sofern die Hintergrundkorrelation eine generell gekrümmte Form annimmt.

B.2 CO-Korrekturfunktion (von UMAQS)

Die CO-Korrekturfunktion stellt eine Kombination aus linearer Driftkorrektur aus den während der Messflüge durchgeführten Kalibrationen (siehe Kap. 2.3.3) und den Erkenntnissen aus den durchgeführten Verdünnungsreihen dar (siehe Kap. 2.4.1):

- Zunächst werden die Mittelwerte CO_{mean}^n aller n-Kalibrationen eines Messfluges bestimmt:

$$CO_{mean}^n = mean[CO(t_{Kalstart} + \Delta T_1) : CO(t_{Kalende} - \Delta T_2)] \quad (B.1)$$

- Danach wird für alle CO-Datenpunkte zwischen zwei Kalibrationen ein $\Delta CO(t)$ bestimmt:

$$\Delta CO(t) = CO_{mean}^n - CO_{Soll} + \frac{CO_{mean}^{n+1} - CO_{mean}^n}{\Delta T} * (t - T^n) \quad (B.2)$$

CO_{Soll} ist dabei der zuvor im Labor bestimmte CO-Wert der Kalibrationsgasflasche und ΔT die Zeitdifferenz zwischen der n-ten und (n+1)-ten Kalibration zu Zeiten T^n und T^{n+1} . Der erste Teil der Summe stellt dabei die Abweichung der n-ten Kalibration vom Sollwert dar und der zweite Teil die Drift zwischen n-ter und (n+1)-ter Kalibration.

- Diese $\Delta CO(t)$ wird nun pauschal von allen Datenpunkten zwischen den beiden Kalibrationen abgezogen.

$$CO_{corr}(t) = CO(t) - \Delta CO(t) \quad (B.3)$$

- Nun muss die Erkenntnis aus den Verdünnungsreihen mit eingebaut werden:

$$CO_{final}(t) = CO_{corr}(t) + 0.058 * (CO_{Soll} - CO_{corr}(t)) \quad (B.4)$$

Damit sind die Daten $CO(t)$ unter der Annahme einer linearen Drift zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kalibrationen sowie den Erkenntnissen aus den Verdünnungsreihen korrigiert.

B.3 AIRTOSS - ICE 2013

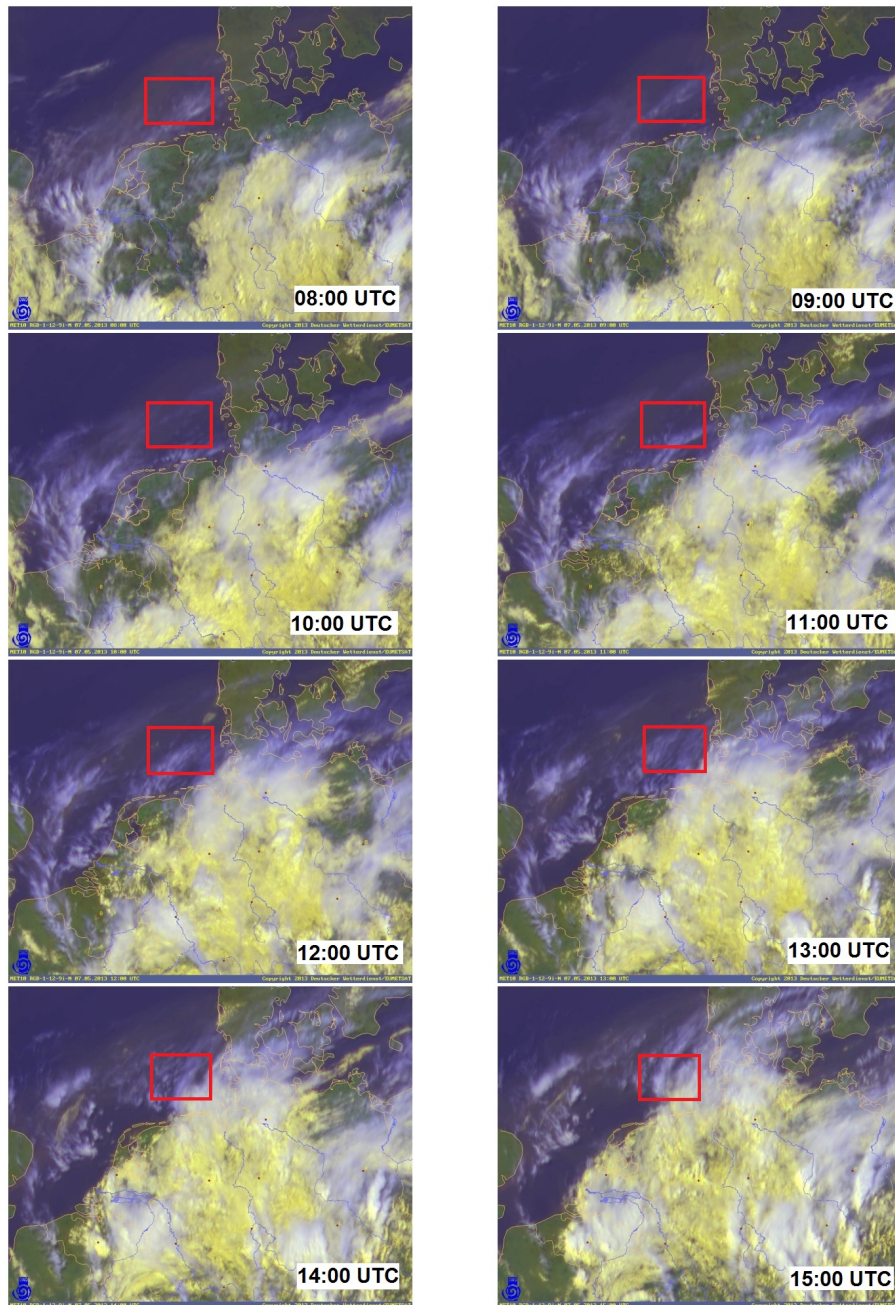


Abbildung B.2: Zeitliche Entwicklung der Bewölkung über Norddeutschland über den Zeitraum der Messung von AIRTOSS - Flug 2 am 8. Mai 2013 (Kap. 3). Weiße Farben zeigen hohe Wolken, gelbe Farben tiefe Bewölkung. Die Messregion von AIRTOSS - ICE ist durch einen roten Kasten markiert. (Satellitenbilder wurden bereitgestellt vom Deutschen Wetterdienst / EUMETSAT)

B.4 TACTS und ESMVal 2012

Anteil der Luftmassen aus den Tropen

Herleitung von Gleichung 4.1 zur Berechnung des Anteils α tropischer Luftmassen nach der in Kap. 4.3.3 beschriebenen Methode:

$$\begin{aligned} R_{\text{Messung}} &= \alpha * R_A + (1 - \alpha) * R_B \\ &= \alpha * (R_A - R_B) + R_B \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Daraus folgt:

$$\alpha = \frac{R_{\text{Messung}} - R_B}{R_A - R_B} \quad (\text{B.6})$$

Für die Veränderung des tropischen Anteils $\Delta\alpha$ folgt:

$$\begin{aligned} \Delta\alpha &= \alpha_2 - \alpha_1 \\ &= \frac{R_{\text{Messung 2}} - R_{\text{Messung 1}}}{R_A - R_B} \\ &= \frac{\Delta R_{\text{Messung}}}{R_A - R_B} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

R_A und R_B sind die in Abb. 4.11 skizzierten Mischungsverhältnisse des betrachteten Spurenstoffs. $R_{\text{Messung 1}}$ und $R_{\text{Messung 2}}$ sind die in Abb. 4.6 gemessenen Mischungsverhältnisse dieser Spezies zu Beginn und am Ende der Messungen von TACTS und ESMVal 2012.

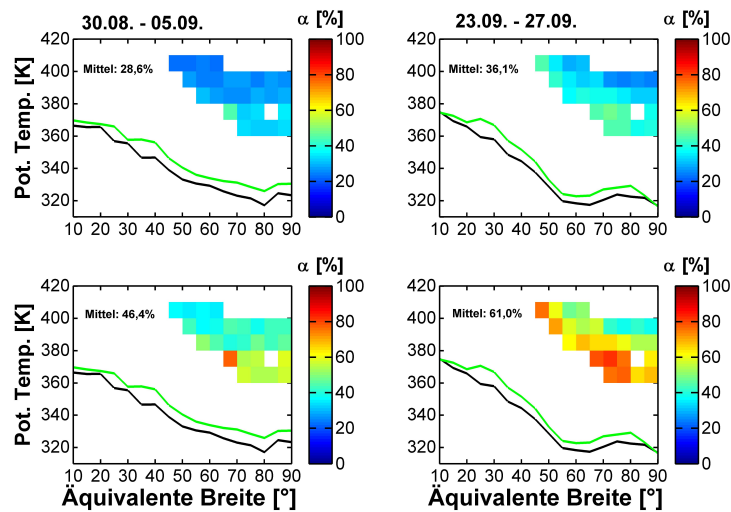


Abbildung B.3: Anteil tropischer Luftmassen α an der Spurengaszusammensetzung der extratropischen Stratosphäre oberhalb der ExTL. Die Werte berechnen sich nach Gl. 4.1 aus den gemessenen Mischungsverhältnissen von CO zu Beginn (linke Spalte) und am Ende (rechte Spalte) der Messkampagne von TACTS und ESMVal 2012 (vgl. Abb. 4.6) nach der in Kap. 4.3.3 beschriebenen Methode. Für die Mischungsverhältnisse der Reservoirs „A“ bzw. „B“ wurden folgende Werte verwendet: Oben: $R_A = 60$ ppbv und $R_B = 14$ ppbv. Unten: $R_A = 40$ ppbv und $R_B = 16$ ppbv.

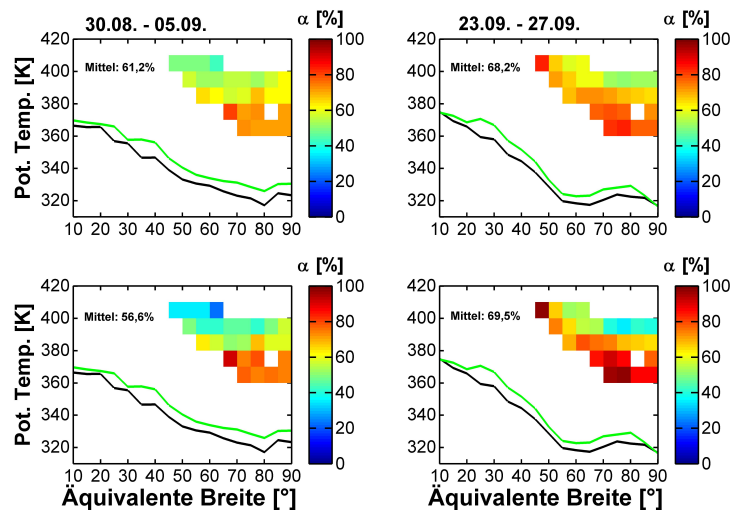


Abbildung B.4: Anteil tropischer Luftmassen α an der Spurengaszusammensetzung der extratropischen Stratosphäre oberhalb der ExTL. Die Werte berechnen sich nach Gl. 4.1 aus den gemessenen Mischungsverhältnissen von O₃ zu Beginn (linke Spalte) und am Ende (rechte Spalte) der Messkampagne von TACTS und ESMVal 2012 (vgl. Abb. 4.6) nach der in Kap. 4.3.3 beschriebenen Methode. Für die Mischungsverhältnisse der Reservoirs „A“ bzw. „B“ wurden folgende Werte verwendet: Oben: $R_A = 150$ ppbv und $R_B = 800$ ppbv. Unten: $R_A = 250$ ppbv und $R_B = 600$ ppbv.

Satelittenbild von Westeuropa am 30. August 2012

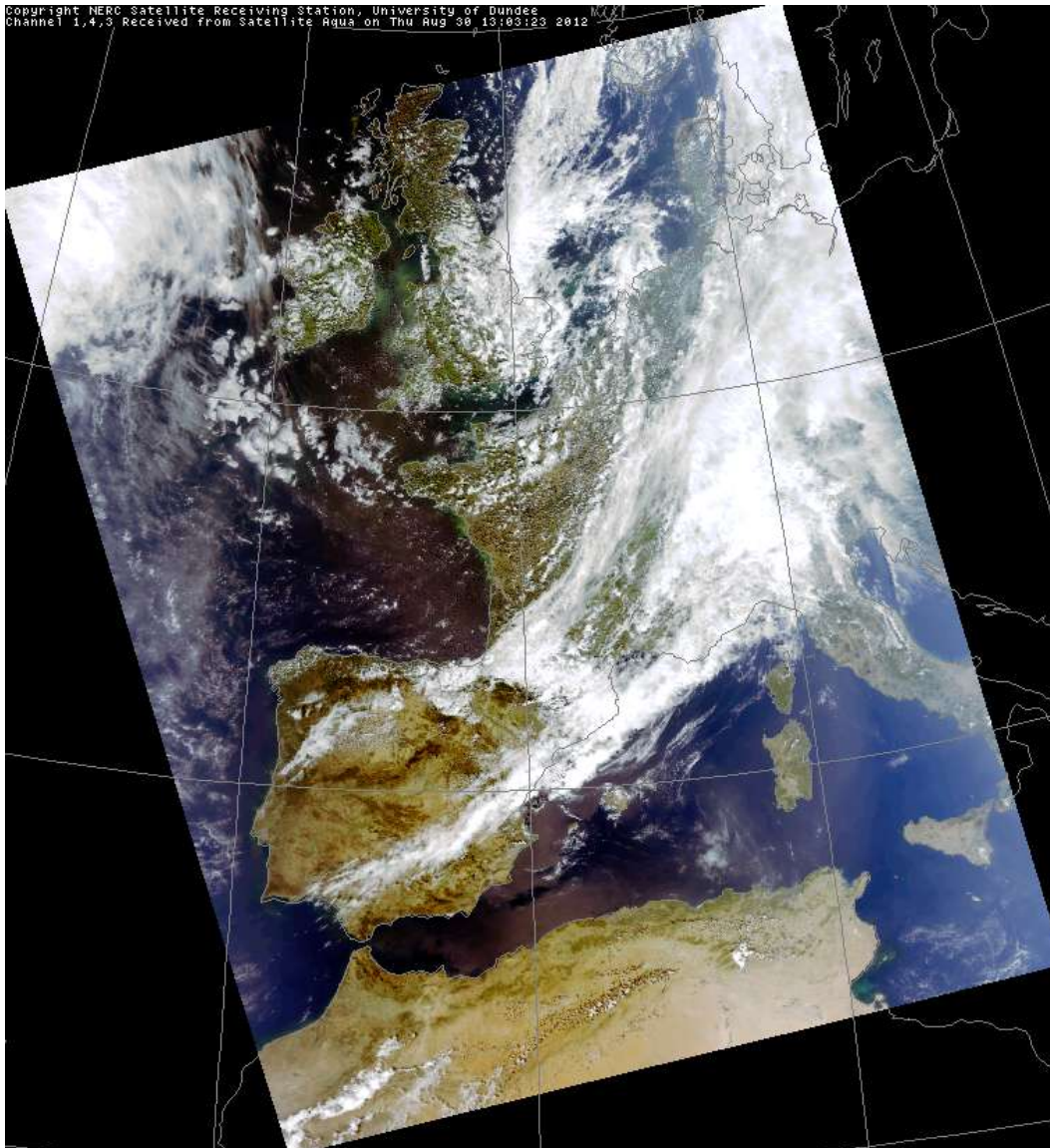


Abbildung B.5: Bewölkung am 30. August 2012, 13:00 UTC über Europa aus MODIS-Satelitenbildern. Quelle: <http://www.sat.dundee.ac.uk/abin/browse/modis/2012/8/30/1303>, 12.12.2012.

Tabellen und Abbildungen

Abbildungsverzeichnis

1.1	Skizze zur Veranschaulichung der äquivalenten Breite	4
1.2	Schematische Darstellung der UTLS-Region	7
1.4	Meridionale Spurengasverteilungen von N ₂ O und O ₃ aus Satellitendaten . .	15
1.5	Skizze der tropischen und extratropischen N ₂ O-O ₃ -Korrelation	16
1.6	Skizze der CO-O ₃ -Korrelation	17
2.1	Bild und technische Zeichnung von UMAQS	21
2.2	Skizze von Doppler-, Lorentz- und Voigt-Profil	23
2.3	Skizze: Aufbau eines Infrarot-Spektrometers	24
2.4	Skizze: Optik von UMAQS	24
2.5	Foto: Innenansicht von UMAQS	25
2.6	Möglicher Spektralbereich von UMAQS	26
2.7	Möglicher Spektralbereich zur Messung von N ₂ O und CO	27
2.8	Skizze: Komponenten von UMAQS	30
2.9	Photo: Innenansicht des Thermoracks 401	31
2.10	Photo: Vakuumpumpe und Druckluftflasche von UMAQS	33
2.11	Gasfluss, Austauschzeit und Zeitauflösung von UMAQS	34
2.12	Messung von CO - Gradient und CO - Kalibration	35
2.13	Zeitreihe der unkorrigierten CO-Mischungsverhältnisse eines vollständigen Messfluges	36
2.14	CO - Verdünnungsreihen	38
2.15	Beispiel der Wasserdampfkorrektur von UMAQS	40
2.16	Allan-Varianz-Plot für Labormessung von N ₂ O und CO	41
2.17	Das TRIHOP-Rack in HALO während TACTS / ESMVal 2012	45
2.18	Schematische Darstellung des optischen Aufbaus von TRISTAR	46
3.1	Photo des Learjet 35A (D-CGFD) mit Schleppkörper	50
3.2	Flugwege von AIRTOSS-ICE 2013	50
3.3	Vertikalprofile von N ₂ O und CO während AIRTOSS-ICE 2013 aufgetragen gegen Θ	52
3.4	Vertikalprofile von N ₂ O und CO während AIRTOSS-ICE 2013 aufgetragen gegen die Höhe über N.N.	53
3.5	Häufigkeitsverteilung von N ₂ O während AIRTOSS-ICE 2013	55
3.6	Zeitreihen von AIRTOSS-ICE Flug 4 am 7. Mai 2013	56

3.7	N ₂ O-CO-Korrelation von AIRTOSS-ICE Flug 4 am 7. Mai 2013 und Größenverteilung der stratosphärischen Eispartikel	57
3.8	Vergleich der Vertikalprofile von N ₂ O und Temperatur von AIRTOSS-ICE Flug 4 am 7. Mai 2013 mit ECMWF-Analysedaten	58
3.9	Radiosondenaufstiege von Ekofisk, Schleswig und Norderney	60
3.10	Meteorologische Situation während AIRTOSS-ICE Flug 4 am 7. Mai 2013 (ECMWF-Analysen)	61
3.11	Verlauf der Rückwärtstrajektorien von AIRTOSS-ICE Flug 4 am 7. Mai 2013	62
3.12	Vertikalschnitt der PV und relativen Feuchte entlang der TST-Rückwärtstrajektorien	63
3.13	DEEPWAVE: CO-N ₂ O-Korrelation eines Doppelfluges am 12. Juli 2014.	67
3.14	DEEPWAVE: Ausschnitt aus den Zeitreihen von N ₂ O und CO des Doppelfluges vom 12. Juli 2014	68
3.15	DEEPWAVE 2014 (1): Vergleich von PV und Θ aus ECMWF-Analysen mit N ₂ O-Messungen	69
3.16	DEEPWAVE 2014 (2): Vergleich von PV und Θ aus ECMWF-Analysen mit N ₂ O-Messungen	70
4.1	Flugwege von TACTS und ESMVal 2012	75
4.2	Anzahl der Datenpunkte von TACTS und ESMVal im „äquivalente Breitenpotentielle Temperatur-Koordinatensystem	77
4.3	Vergleich aller Messungen von N ₂ O, CO, CH ₄ und O ₃ von Nord- und Südhemisphäre	78
4.4	Südhemisphärische Spurengasverteilungen skaliert auf Mischungsverhältnisse des polaren Vortex	79
4.5	Standardabweichung der Mischungsverhältnisse innerhalb jeweiligen Bereichs der potentiellen Temperatur und äquivalenten Breite	80
4.6	Nordhemisphärische Spurengasverteilungen von N ₂ O, CO, CH ₄ und O ₃	84
4.7	Differenzen der in Abb. 4.6 gezeigten Spurengasverteilungen von N ₂ O, CO, CH ₄ und O ₃	85
4.8	Skizze der gemessenen Veränderung der Spurengaszusammensetzung über den Zeitraum der Messungen von TACTS und ESMVal	86
4.9	N ₂ O-O ₃ -Korrelation von TACTS und ESMVal für R(O ₃) > 350 ppbv	88
4.10	Häufigkeitsverteilungen von SF ₆ , H ₂ O und Gesamtwasser	89
4.11	Skizze der gemessenen Veränderung der Spurengaszusammensetzung über den Zeitraum der Messungen von TACTS und ESMVal zwischen 28. August und 27. September 2012	90
4.12	Anteil tropischer Luftmassen α an der Spurengaszusammensetzung der extratropischen Stratosphäre oberhalb der ExTL.	92
4.13	Veränderung des Anteils von tropischer Luft an der gemessenen Spurengaszusammensetzung oberhalb der ExTL über den Zeitraum der Messungen von TACTS und ESMVal	95
4.14	Potentielle Vorticity und Windgeschwindigkeit aus ECMWF-Analysedaten vom 30. August 2012 / 12 UTC	99
4.15	Zeitreihe von O ₃ , CO und potentieller Temperatur Θ (grün) von TACTS-Flug 2100	
4.16	CO-O ₃ -Korrelation aller nordhemisphärischen Datenpunkte und von TACTS-Flug 2	101

4.17	Stratosphärischer Teil der CO-O ₃ -Korrelation von TACTS-Flug 2	101
4.18	Endmemberbestimmung der einzelnen Mischungslinien auf der CO-O ₃ -Korrelation für TACTS-Flug 2	103
4.19	Endmemberbestimmung der einzelnen Mischungslinien auf der N ₂ O-CO-Korrelation für TACTS-Flug 2	104
4.20	Endmemberbestimmung der einzelnen Mischungslinien auf der N ₂ O-O ₃ -Korrelation für TACTS-Flug 2	105
4.21	Zeitreihen der gemessenen sowie die minimale und maximale potentielle Temperatur entlang von 50-Tage-Rückwärtstrajektorien aus CLaMS	108
4.22	Lage der Rückwärtstrajektorien mit ansteigenden Θ - Werten auf der Ozon-CO-Korrelation für TACTS-Flug 2	109
4.23	Verlauf der 50-Tage-Rückwärtstrajektorien von TACTS - Flug 2	110
4.24	Zeitlicher Verlauf von potentieller Temperatur, PV, Temperatur und äquivalenter Breite entlang der 50-Tage-Rückwärtstrajektorien von TACTS - Flug 2	111
B.1	Skizze der Entstehung einer Mischungslinie auf Korrelationsgraphen	125
B.2	Satelitenbilder der zeitlichen Entwicklung der Bewölkung über Norddeutschland am 8. Mai 2013	127
B.3	Anteil tropischer Luftmassen α an der Spurengaszusammensetzung der extratropischen Stratosphäre oberhalb der ExTL (CO).	129
B.4	Anteil tropischer Luftmassen α an der Spurengaszusammensetzung der extratropischen Stratosphäre oberhalb der ExTL (O ₃).	129
B.5	MODIS-Satelitenbild von TACTS 2	130

Tabellenverzeichnis

2.1	Gewichte, Maße und Leistungsaufnahme der einzelnen Komponenten von UMAQS	29
2.2	Allan-Varianz als Fehler des Mittelwertes für verschiedene Integrationszeiten von UMAQS	42
2.3	Genauigkeit und Präzision der CO- und N ₂ O - Daten von UMAQS während AIRTOSS-ICE 2013	44
2.4	Genauigkeit und Präzision der CO-, CH ₄ - und N ₂ O - Daten von TRISTAR während der TACTS und ESMVal Kampagne 2012.	48
4.1	In-situ Instrumentierung von HALO während TACTS und ESMVal	76
4.2	Messunsicherheiten der in Kap. 4 analysierten Spurengase.	76
4.3	Abschätzung der Mischungsverhältnisse von N ₂ O, CO und O ₃ der in Abb. 4.11 markierten Spurengasreservoirs	91
4.4	Anteil α von tropischen Luftmassen an der Spurengaszusammensetzung der extratropischen Stratosphäre oberhalb der ExTL und die Veränderung des Anteils über den Zeitraum der Messungen von TACTS und ESMVal 2012	93
4.5	Minimale und maximale Werte der potentiellen Temperatur Θ und der CO- bzw. O ₃ - Mischungsverhältnisse entlang der Mischungslinien	102

4.6 Übersicht der „Endmember“ der einzelnen Mischungslinien für typische Tropopausenwerte von O ₃ und N ₂ O	106
---	-----

Literaturverzeichnis

- Appenzeller, C., J. R. Holton, und K. H. Rosenlof (1996). Seasonal variation of mass transport across the tropopause. *J. Geophys. Res. Atmos.* 101(D10), 15071–15078, doi:10.1029/96JD00821.
- Assonov, S., C. Brenninkmeijer, T. Schuck, und T. Umezawa (2013). N₂O as a tracer of mixing stratospheric and tropospheric air based on CARIBIC data with applications for CO₂. *Atmos. Environ.* 79, 769–779, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.07.035.
- Berthet, G., J. G. Esler, und P. H. Haynes (2007). A Lagrangian perspective of the tropopause and the ventilation of the lowermost stratosphere. *J. Geophys. Res.* 112(D18), D18102, doi:10.1029/2006JD008295.
- Bethan, S., G. Vaughan, und S. J. Reid (1996). A comparison of ozone and thermal tropopause heights and the impact of tropopause definition on quantifying the ozone content of the troposphere. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 122(532), 929–944, doi:10.1002/qj.49712253207.
- Birner, T. (2006). Fine-scale structure of the extratropical tropopause region. *J. Geophys. Res.* 111(D4), D04104, doi:10.1029/2005JD006301.
- Birner, T. (2010). Residual Circulation and Tropopause Structure. *J. Atmos. Sci.* 67(8), 2582–2600, doi:10.1175/2010JAS3287.1.
- Birner, T., A. Dörnbrack, und U. Schumann (2002). How sharp is the tropopause at mid-latitudes? *Geophys. Res. Lett.* 29(14), 44–45, doi:10.1029/2002GL015142.
- Bönisch, H., A. Engel, T. Birner, P. Hoor, D. W. Tarasick, und E. Ray (2011). On the structural changes in the Brewer-Dobson circulation after 2000. *Atmos. Chem. Phys.* 11(8), 3937–3948, doi:10.5194/acp-11-3937-2011.
- Bönisch, H., A. Engel, J. Curtius, T. Birner, und P. Hoor (2009). Quantifying transport into the lowermost stratosphere using simultaneous in-situ measurements of SF₆ and CO₂. *Atmos. Chem. Phys.* 9(16), 5905–5919, doi:10.5194/acp-9-5905-2009.
- Borrmann, S., S. Solomon, J. E. Dye, und B. Luo (1996). The potential of cirrus clouds for heterogeneous chlorine activation. *Geophys. Res. Lett.* 23(16), 2133–2136, doi:10.1029/96GL01957.
- Bozem, H. (2010). *Photochemie der Troposphäre in niedrigen und mittleren Breiten: Die Rolle von Konvektion*. Ph. D. thesis, Universität Mainz.

- Brenninkmeijer, C. A. M., P. Crutzen, F. Boumard, T. Dauer, B. Dix, R. Ebinghaus, D. Filippi, H. Fischer, H. Franke, U. Friess, J. Heintzenberg, F. Helleis, M. Hermann, H. H. Kock, C. Koepfel, J. Lelieveld, M. Leuenberger, B. G. Martinsson, S. Miemczyk, H. P. Moret, H. N. Nguyen, P. Nyfeler, D. Oram, D. O'Sullivan, S. Penkett, U. Platt, M. Püschel, M. Ramonet, B. Randa, M. Reichelt, T. S. Rhee, J. Rohwer, K. Rosenfeld, D. Scharffe, H. Schlager, U. Schumann, F. Slemr, D. Sprung, P. Stock, R. Thaler, F. Valentino, P. van Velthoven, A. Waibel, A. Wandel, K. Waschitschek, A. Wiedensohler, I. Xueref-Remy, A. Zahn, U. Zech, and H. Ziereis (2007). Civil Aircraft for the regular investigation of the atmosphere based on an instrumented container: The new CARIBIC system. *Atmos. Chem. Phys.* 7(18), 4953–4976, doi:10.5194/acp-7-4953-2007.
- Brewer, A. W. (1949). Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 75(326), 351–363, doi:10.1002/qj.49707532603.
- Brown, A. T., C. M. Volk, M. R. Schoeberl, C. D. Boone, and P. F. Bernath (2013). Stratospheric lifetimes of CFC-12, CCl₄, CH₄, CH₃Cl and N₂O from measurements made by the Atmospheric Chemistry Experiment-Fourier Transform Spectrometer (ACE-FTS). *Atmos. Chem. Phys.* 13(14), 6921–6950, doi:10.5194/acp-13-6921-2013.
- Buchholz, B., N. Böse, and V. Ebert (2014). Absolute validation of a diode laser hygrometer via intercomparison with the German national primary water vapor standard. *Appl. Phys. B* 116(4), 883–899, doi:10.1007/s00340-014-5775-4.
- Butchart, N., A. A. Scaife, M. Bourqui, J. de Grandpré, S. H. E. Hare, J. Kettleborough, U. Langematz, E. Manzini, F. Sassi, K. Shibata, D. Shindell, and M. Sigmond (2006). Simulations of anthropogenic change in the strength of the Brewer-Dobson circulation. *Clim. Dyn.* 27(7-8), 727–741, doi:10.1007/s00382-006-0162-4.
- Chen, P. und W. A. Robinson (1992). Propagation of Planetary Waves between the Troposphere and Stratosphere. *J. Atmos. Sci.* 49(24), 2533–2545, doi:10.1175/1520-0469(1992)049<2533:POPWBT>2.0.CO;2.
- de Reus, M., S. Borrmann, A. Bansemir, A. J. Heymsfield, R. Weigel, C. Schiller, V. Mitev, W. Frey, D. Kunkel, A. Kürten, J. Curtius, N. M. Sitnikov, A. Ulanovsky, and F. Ravegnani (2009). Evidence for ice particles in the tropical stratosphere from in-situ measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 9(18), 6775–6792, doi:10.5194/acp-9-6775-2009.
- Dethof, A., A. O'Neill, J. M. Slingo, and H. G. J. Smit (1999). A mechanism for moistening the lower stratosphere involving the Asian summer monsoon. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 125(556), 1079–1106, doi:10.1002/qj.1999.49712555602.
- Dobson, G. M. B. (1956). Origin and Distribution of the Polyatomic Molecules in the Atmosphere. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 236(1205), 187–193.
- Dunkerton, T. J. (1995). Evidence of meridional motion in the summer lower stratosphere adjacent to monsoon regions. *J. Geophys. Res. Atmos.* 100(D8), 16675–16688, doi:10.1029/95JD01263.

- Dye, J. E. und D. Baumgardner (1984). Evaluation of the Forward Scattering Spectrometer Probe. Part I: Electronic and Optical Studies. *J. Atmos. Ocean. Technol.* 1(4), 329–344, doi:10.1175/1520-0426(1984)001<0329:EOTFSS>2.0.CO;2.
- Erler, A. R. und V. Wirth (2011). The Static Stability of the Tropopause Region in Adiabatic Baroclinic Life Cycle Experiments. *J. Atmos. Sci.* 68(6), 1178–1193, doi:10.1175/2010JAS3694.1.
- Ertel, H. (1942). Ein neuer hydrodynamischer Wirbelsatz. *Meteorol. Z.* 59, 277–281.
- Fahey, D. W., E. R. Keim, K. A. Boering, C. A. Brock, J. C. Wilson, H. H. Jonsson, S. Anthony, T. F. Hanisco, P. O. Wennberg, R. C. Miake-Lye, R. J. Salawitch, N. Louisnard, E. L. Woodbridge, R. S. Gao, S. G. Donnelly, R. C. Wamsley, L. A. Del Negro, S. Solomon, B. C. Daube, S. C. Wofsy, C. R. Webster, R. D. May, K. K. Kelly, M. Loewenstein, J. R. Podolske, und K. R. Chan (1995). Emission Measurements of the Concorde Supersonic Aircraft in the Lower Stratosphere. *Science (80-)*. 270(5233), 70–74, doi:10.1126/science.270.5233.70.
- Faist, J., F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, und A. Y. Cho (1994). Quantum Cascade Laser. *Science (80-)*. 264(5158), 553–556.
- Fischer, H., F. G. Wienhold, P. Hoor, O. Bujok, C. Schiller, P. Siegmund, M. Ambaum, H. a. Scheeren, und J. Lelieveld (2000). Tracer correlations in the northern high latitude lowermost stratosphere: Influence of cross-tropopause mass exchange. *Geophys. Res. Lett.* 27(1), 97–100, doi:10.1029/1999GL010879.
- 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, und T. P. Bui (1999). 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. Atmos.* 104(D21), 26625–26642, doi:10.1029/1999JD900504.
- Forster, P. M. und K. Tourpali (2001). Effect of tropopause height changes on the calculation of ozone trends and their radiative forcing. *J. Geophys. Res. Atmos.* 106(D11), 12241–12251, doi:10.1029/2000JD900813.
- Frey, W., S. Borrmann, D. Kunkel, R. Weigel, M. de Reus, H. Schlager, A. Roiger, C. Voigt, P. Hoor, J. Curtius, M. Krämer, C. Schiller, C. Volk, C. D. Homan, F. Fierli, G. Di Donfrancesco, A. Ulanovsky, F. Ravagnani, N. M. Sitnikov, S. Viciani, F. D’Amato, G. N. Shur, G. V. Belyaev, K. S. Law, und F. Cairo (2011). In situ measurements of tropical cloud properties in the West African Monsoon: upper tropospheric ice clouds, Mesoscale Convective System outflow, and subvisual cirrus. *Atmos. Chem. Phys.* 11(12), 5569–5590, doi:10.5194/acp-11-5569-2011.
- Frey, W., H. Eichler, M. de Reus, R. Maser, M. Wendisch, und S. Borrmann (2009). A new airborne tandem platform for collocated measurements of microphysical cloud and radiation properties. *Atmos. Meas. Tech.* 2(1), 147–158, doi:10.5194/amt-2-147-2009.
- Fueglistaler, S., A. E. Dessler, T. J. Dunkerton, I. Folkins, Q. Fu, und P. W. Mote (2009). Tropical tropopause layer. *Rev. Geophys.* 47(1), RG1004, doi:10.1029/2008RG000267.

- Fusina, F. und P. Spichtinger (2010). Cirrus clouds triggered by radiation, a multiscale phenomenon. *Atmos. Chem. Phys.* 10(11), 5179–5190, doi:10.5194/acp-10-5179-2010.
- Fusina, F., P. Spichtinger, und U. Lohmann (2007). Impact of ice supersaturated regions and thin cirrus on radiation in the midlatitudes. *J. Geophys. Res. Atmos.* 112(D24), D24S14, doi:10.1029/2007JD008449.
- Gottelman, A., P. Hoor, L. L. Pan, W. J. Randel, M. I. Hegglin, und T. Birner (2011). The extratropical upper troposphere and lower stratosphere. *Rev. Geophys.* 49(3), RG3003, doi:10.1029/2011RG000355.
- Grise, K. M., D. W. J. Thompson, und T. Birner (2009). A Global Survey of Static Stability in the Stratosphere and Upper Troposphere. *J. Clim.* 23(9), 2275–2292, doi:10.1175/2009JCLI3369.1.
- Hall, T. M. und R. A. Plumb (1994). Age as a diagnostic of stratospheric transport. *J. Geophys. Res. Atmos.* 99(D1), 1059–1070, doi:10.1029/93JD03192.
- Haynes, P. und E. Shuckburgh (2000). Effective diffusivity as a diagnostic of atmospheric transport: 2. Troposphere and lower stratosphere. *J. Geophys. Res. Atmos.* 105(D18), 22795–22810, doi:10.1029/2000JD900092.
- Heard, D. (2006). *Analytical Techniques for Atmospheric Measurement*. Wiley-Blackwell.
- Hegglin, M. I., C. D. Boone, G. L. Manney, und K. a. Walker (2009). A global view of the extratropical tropopause transition layer from Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer O₃, H₂O, and CO. *J. Geophys. Res.* 114, D00B11, doi:10.1029/2008JD009984.
- Hegglin, M. I., D. Brunner, T. Peter, P. Hoor, H. Fischer, J. Staehelin, M. Krebsbach, C. Schiller, U. Parchatka, und U. Weers (2006). Measurements of NO, NO_y, N₂O, and O₃ during SPURT: implications for transport and chemistry in the lowermost stratosphere. *Atmos. Chem. Phys.* 6(5), 1331–1350, doi:10.5194/acp-6-1331-2006.
- Hegglin, M. I. und T. G. Shepherd (2007). O₃-N₂O correlations from the Atmospheric Chemistry Experiment: Revisiting a diagnostic of transport and chemistry in the stratosphere. *J. Geophys. Res.* 112(D19), D19301, doi:10.1029/2006JD008281.
- Hegglin, M. I. und T. G. Shepherd (2009). Large climate-induced changes in ultraviolet index and stratosphere-to-troposphere ozone flux. *Nat. Geosci* 2(10), 687–691.
- Herman, R. L., C. R. Webster, R. D. May, D. C. Scott, H. Hu, E. J. Moyer, P. O. Wennberg, T. F. Hanisco, E. J. Lanzendorf, R. J. Salawitch, Y. L. Yung, J. J. Margitan, und T. P. Bui (1999). Measurements of CO in the upper troposphere and lower stratosphere. *Chemosph. - Glob. Chang. Sci.* 1(1-3), 173–183, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1465-9972(99)00008-2.
- Highwood, E. J. und B. J. Hoskins (1998). The tropical tropopause. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 124(549), 1579–1604, doi:10.1002/qj.49712454911.

- Holton, J. R., P. H. Haynes, M. E. McIntyre, A. R. Douglass, R. B. Rood, und L. Pfister (1995). Stratosphere-troposphere exchange. *Rev. Geophys.* 33(4), 403–439, doi:10.1029/95RG02097.
- Hoor, P., H. Fischer, L. Lange, J. Lelieveld, und D. Brunner (2002). Seasonal variations of a mixing layer in the lowermost stratosphere as identified by the CO-O₃ correlation from in situ measurements. *J. Geophys. Res. Atmos.* 107(D5), ACL 1–1–ACL 1–11, doi:10.1029/2000JD000289.
- Hoor, P., H. Fischer, und J. Lelieveld (2005). Tropical and extratropical tropospheric air in the lowermost stratosphere over Europe: A CO-based budget. *Geophys. Res. Lett.* 32(7), L07802, doi:10.1029/2004GL022018.
- Hoor, P., C. Gurk, D. Brunner, M. I. Hegglin, H. Wernli, und H. Fischer (2004). Seasonality and extent of extratropical TST derived from in-situ CO measurements during SPURT. *Atmos. Chem. Phys.* 4(5), 1427–1442, doi:10.5194/acp-4-1427-2004.
- Hoor, P., H. Wernli, M. I. Hegglin, und H. Bönisch (2010). Transport timescales and tracer properties in the extratropical UTLS. *Atmos. Chem. Phys.* 10(16), 7929–7944, doi:10.5194/acp-10-7929-2010.
- Hoskins, B. J. (1991). Towards a PV- θ view of the general circulation. *Tellus A* 43(4), 27–35, doi:10.1034/j.1600-0870.1991.t01-3-00005.x.
- Hoskins, B. J., M. E. McIntyre, und A. W. Robertson (1985). On the use and significance of isentropic potential vorticity maps. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 111(470), 877–946, doi:10.1002/qj.49711147002.
- Huang, Y., W. Zhang, X. Zheng, J. Li, und Y. Yu (2004). Modeling methane emission from rice paddies with various agricultural practices. *J. Geophys. Res. Atmos.* 109(D8), D08113, doi:10.1029/2003JD004401.
- Jurkat, T., C. Voigt, S. Kaufmann, A. Zahn, M. Sprenger, P. Hoor, H. Bozem, S. Müller, A. Dörnbrack, H. Schlager, H. Bönisch, und A. Engel (2014). A quantitative analysis of stratospheric HCl, HNO₃, and O₃ in the tropopause region near the subtropical jet. *Geophys. Res. Lett.* 41(9), 3315–3321, doi:10.1002/2013GL059159.
- Kerkweg, A. und P. Jöckel (2012). The 1-way on-line coupled atmospheric chemistry model system MECO(n) - Part 1: Description of the limited-area atmospheric chemistry model COSMO/MESSy. *Geosci. Model Dev.* 5, 87–110, doi:10.5194/gmd-5-87-2012.
- Khalil, M. A. K., R. A. Rasmussen, M. J. Shearer, R. W. Dalluge, L. X. Ren, und C.-L. Duan (1998). Measurements of methane emissions from rice fields in China. *J. Geophys. Res. Atmos.* 103(D19), 25181–25210, doi:10.1029/97JD02611.
- Kida, H. (1983). General circulation of air parcels and transport characteristics derived from a hemispheric GCM-II: Very long-term motions of air parcels in the troposphere and stratosphere. *J. Meteorol. Soc. Japan* 61(4), 510–523.
- Konopka, P., J.-U. Groöß, G. Günther, F. Ploeger, R. Pommrich, R. Müller, und N. Livesey (2010). Annual cycle of ozone at and above the tropical tropopause: observations versus

- simulations with the Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere (CLaMS). *Atmos. Chem. Phys.* 10(1), 121–132, doi:10.5194/acp-10-121-2010.
- Konopka, P. und L. L. Pan (2012). On the mixing-driven formation of the Extratropical Transition Layer (ExTL). *J. Geophys. Res. Atmos.* 117(D18), D18301, doi:10.1029/2012JD017876.
- Kormann, R., H. Fischer, C. Gurk, F. Helleis, T. Klüpfel, K. Kowalski, R. Königstedt, U. Parchatka, und V. Wagner (2002). Application of a multi-laser tunable diode laser absorption spectrometer for atmospheric trace gas measurements at sub-ppbv levels. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 58(11), 2489–2498, doi:10.1016/s1386-1425(02)00066-5.
- Kunz, A., P. Konopka, R. Müller, und L. L. Pan (2011). Dynamical tropopause based on isentropic potential vorticity gradients. *J. Geophys. Res.* 116(D1), D01110, doi:10.1029/2010JD014343.
- Kunz, A., P. Konopka, R. Müller, L. L. Pan, C. Schiller, und F. Rohrer (2009). High static stability in the mixing layer above the extratropical tropopause. *J. Geophys. Res. Atmos.* 114(D16), D16305, doi:10.1029/2009JD011840.
- Logan, J. a. (1999). An analysis of ozonesonde data for the troposphere: Recommendations for testing 3-D models and development of a gridded climatology for tropospheric ozone. *J. Geophys. Res.* 104(D13), 16115, doi:10.1029/1998JD100096.
- Manney, G. L., W. H. Daffer, J. M. Zawodny, P. F. Bernath, K. W. Hoppel, K. A. Walker, B. W. Knosp, C. Boone, E. E. Remsberg, M. L. Santee, V. L. Harvey, S. Pawson, D. R. Jackson, L. Deaver, C. T. McElroy, C. A. McLinden, J. R. Drummond, H. C. Pumphrey, A. Lambert, M. J. Schwartz, L. Froidevaux, S. McLeod, L. L. Takacs, M. J. Suarez, C. R. Trepte, D. C. Cuddy, N. J. Livesey, R. S. Harwood, und J. W. Waters (2007). Solar occultation satellite data and derived meteorological products: Sampling issues and comparisons with Aura Microwave Limb Sounder. *J. Geophys. Res. Atmos.* 112(D24), D24S50, doi:10.1029/2007JD008709.
- McClatchey, R. A., W. Benedict, S. Clough, D. Burch, R. Calfee, K. Fox, L.S. Rothman, und J. Garing (1973). AFCRL Atmospheric Absorption Line Parameters Compilation. *Environ. Res. Pap.* (434), 1–86, doi:10.1364/AO.20.000791.
- McIntyre, M. E. und T. N. Palmer (1983). Breaking planetary waves in the stratosphere. *Nature* 305(5935), 593–600.
- McKenna, D. S., J.-U. Groöf, G. Günther, P. Konopka, R. Müller, G. Carver, und Y. Sasano (2002). A new Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere (CLaMS) 2. Formulation of chemistry scheme and initialization. *J. Geophys. Res. Atmos.* 107(D15), ACH 4–1–ACH 4–14, doi:10.1029/2000JD000113.
- McManus, J. B. (2010). Application of quantum cascade lasers to high-precision atmospheric trace gas measurements. *Opt. Eng.* 49(11), 111124, doi:10.1117/1.3498782.
- McManus, J. B., M. S. Zahniser, und D. D. Nelson (2011). Dual quantum cascade laser trace gas instrument with astigmatic Herriott cell at high pass number. *Appl. Opt.* 50(4), A74–A85, doi:10.1364/AO.50.000A74.

- Mote, P. W., K. H. Rosenlof, M. E. McIntyre, E. S. Carr, J. C. Gille, J. R. Holton, J. S. Kinnersley, H. C. Pumphrey, J. M. Russell, and J. W. Waters (1996). An atmospheric tape recorder: The imprint of tropical tropopause temperatures on stratospheric water vapor. *J. Geophys. Res. Atmos.* 101(D2), 3989–4006, doi:10.1029/95JD03422.
- Pan, L. L. (2004). Definitions and sharpness of the extratropical tropopause: A trace gas perspective. *J. Geophys. Res.* 109(D23), D23103, doi:10.1029/2004JD004982.
- Pan, L. L., P. Konopka, and E. V. Browell (2006). Observations and model simulations of mixing near the extratropical tropopause. *J. Geophys. Res.* 111(D5), D05106, doi:10.1029/2005JD006480.
- Park, M., W. J. Randel, L. K. Emmons, P. F. Bernath, K. a. Walker, and C. D. Boone (2008). Chemical isolation in the Asian monsoon anticyclone observed in Atmospheric Chemistry Experiment (ACE-FTS) data. *Atmos. Chem. Phys.* 8(3), 757–764, doi:10.5194/acp-8-757-2008.
- Park, M., W. J. Randel, A. Gettelman, S. T. Massie, and J. H. Jiang (2007). Transport above the Asian summer monsoon anticyclone inferred from Aura Microwave Limb Sounder tracers. *J. Geophys. Res.* 112(D16), D16309, doi:10.1029/2006JD008294.
- Ploeger, F., G. Günther, P. Konopka, S. Fueglistaler, R. Müller, C. Hoppe, A. Kunz, R. Spang, J.-U. Grooß, and M. Riese (2013). Horizontal water vapor transport in the lower stratosphere from subtropics to high latitudes during boreal summer. *J. Geophys. Res. Atmos.* 118(14), 8111–8127, doi:10.1002/jgrd.50636.
- Ploeger, F., P. Konopka, G. Günther, J.-U. Grooß, and R. Müller (2010). Impact of the vertical velocity scheme on modeling transport in the tropical tropopause layer. *J. Geophys. Res.* 115(D3), D03301, doi:10.1029/2009JD012023.
- Plumb, R. A. (1996). A "tropical pipe" model of stratospheric transport. *J. Geophys. Res. Atmos.* 101(D2), 3957–3972, doi:10.1029/95JD03002.
- Plumb, R. A. (2007). Tracer interrelationships in the stratosphere. *Rev. Geophys.* 45(4), RG4005, doi:10.1029/2005RG000179.
- Plumb, R. A. und M. K. W. Ko (1992). Interrelationships between mixing ratios of long-lived stratospheric constituents. *J. Geophys. Res. Atmos.* 97(D9), 10145–10156, doi:10.1029/92JD00450.
- Prather, M. J., X. Zhu, Q. Tang, J. Hsu, and J. L. Neu (2011). An atmospheric chemist in search of the tropopause. *J. Geophys. Res. Atmos.* 116(D4), D04306, doi:10.1029/2010JD014939.
- Press, W., S. Teukolsky, W. Vetterling, B. Flannery, and V. Yudin (1992). *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing* (2nd ed.). Cambridge Univ. Press Cambridge, New York.
- Randel, W. J. und E. J. Jensen (2013). Physical processes in the tropical tropopause layer and their roles in a changing climate. *Nat. Geosci* 6(3), 169–176.

- Randel, W. J. und M. Park (2006). Deep convective influence on the Asian summer monsoon anticyclone and associated tracer variability observed with Atmospheric Infrared Sounder (AIRS). *J. Geophys. Res. Atmos.* 111(D12), D12314, doi:10.1029/2005JD006490.
- Randel, W. J., M. Park, L. Emmons, D. Kinnison, P. Bernath, K. A. Walker, C. Boone, und H. Pumphrey (2010). Asian monsoon transport of pollution to the stratosphere. *Science* 328(5978), 611–3, doi:10.1126/science.1182274.
- Randel, W. J., D. J. Seidel, und L. L. Pan (2007). Observational characteristics of double tropopauses. *J. Geophys. Res. Atmos.* 112(D7), D07309, doi:10.1029/2006JD007904.
- Riese, M., H. Oelhaf, P. Preusse, J. Blank, M. Ern, F. Friedl-Vallon, H. Fischer, T. Guggenmoser, M. Höpfner, P. Hoor, M. Kaufmann, J. Orphal, F. Plöger, R. Spang, O. Suminska-Ebersoldt, J. Ungermann, B. Vogel, und W. Woiwode (2014). Gimballed Limb Observer for Radiance Imaging of the Atmosphere (GLORIA) scientific objectives. *Atmos. Meas. Tech.* 7(7), 1915–1928, doi:10.5194/amt-7-1915-2014.
- Riese, M., F. Ploeger, A. Rap, B. Vogel, P. Konopka, M. Dameris, und P. Forster (2012). Impact of uncertainties in atmospheric mixing on simulated UTLS composition and related radiative effects. *J. Geophys. Res.* 117(D16), D16305, doi:10.1029/2012JD017751.
- Roelofs, G.-J. und J. Lelieveld (1997). Model study of the influence of cross-tropopause O₃ transports on tropospheric O₃ levels. *Tellus B* 49(1), 38–55, doi:10.1034/j.1600-0889.49.issue1.3.x.
- Rosenlof, K. H., A. F. Tuck, K. K. Kelly, J. M. Russell, und M. P. McCormick (1997). Hemispheric asymmetries in water vapor and inferences about transport in the lower stratosphere. *J. Geophys. Res. Atmos.* 102(D11), 13213–13234, doi:10.1029/97JD00873.
- Rothman, L. S., I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. Chris Benner, P. F. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, K. Chance, E. A. Cohen, L. H. Coudert, V. M. Devi, B. J. Drouin, A. Fayt, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, J. J. Harrison, J.-M. Hartmann, C. Hill, J. T. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R. J. Le Roy, G. Li, D. A. Long, O. M. Lyulin, C. J. Mackie, S. T. Massie, S. Mikhailenko, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, E. R. Polovtseva, C. Richard, M. A. H. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, G. C. Toon, V. Tyuterev, und G. Wagner (2013). The HITRAN2012 molecular spectroscopic database. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 130(0), 4–50, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.07.002.
- Santer, B. D., M. F. Wehner, T. M. L. Wigley, R. Sausen, G. A. Meehl, K. E. Taylor, C. Ammann, J. Arblaster, W. M. Washington, J. S. Boyle, und W. Brüggemann (2003). Contributions of Anthropogenic and Natural Forcing to Recent Tropopause Height Changes. *Science* (80-.). 301(5632), 479–483.
- Schiller, C. L., H. Bozem, C. Gurk, U. Parchatka, R. Königstedt, G. W. Harris, J. Lelieveld, und H. Fischer (2008). Applications of quantum cascade lasers for sensitive trace gas measurements of CO, CH₄, N₂O and HCHO. *Appl. Phys. B* 92(3), 419–430, doi:10.1007/s00340-008-3125-0.

- Seinfeld, J. H. und S. N. Pandis (1998). Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change.
- Solomon, S., S. Borrmann, R. R. Garcia, R. Portmann, L. Thomason, L. R. Poole, D. Winker, und M. P. McCormick (1997). Heterogeneous chlorine chemistry in the tropopause region. *J. Geophys. Res. Atmos.* 102(D17), 21411–21429, doi:10.1029/97JD01525.
- Solomon, S., K. H. Rosenlof, R. W. Portmann, J. S. Daniel, S. M. Davis, T. J. Sanford, und G.-K. Plattner (2010). Contributions of stratospheric water vapor to decadal changes in the rate of global warming. *Science* 327(5970), 1219–23, doi:10.1126/science.1182488.
- Spang, R., G. Günther, M. Riese, L. Hoffmann, R. Müller, und S. Griessbach (2014). Satellite observations of cirrus clouds in the Northern Hemisphere lowermost stratosphere. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 14(8), 12323–12375, doi:10.5194/acpd-14-12323-2014.
- SPARC (2013). SPARC Report on the Lifetimes of Stratospheric Ozone-Depleting Substances, Their Replacements, and Related Species. *SPARC Rep. 6, WCRP-15/2013*, edited by M. Ko et al.
- Speidel, M., R. Nau, F. Arnold, H. Schlager, und A. Stohl (2007). Sulfur dioxide measurements in the lower, middle and upper troposphere: Deployment of an aircraft-based chemical ionization mass spectrometer with permanent in-flight calibration. *Atmos. Environ.* 41(11), 2427–2437, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.07.047.
- Vogel, B., G. Günther, R. Müller, J.-U. Grooß, P. Hoor, M. Krämer, S. Müller, A. Zahn, und M. Riese (2014). Fast transport from Southeast Asia boundary layer sources to northern Europe: rapid uplift in typhoons and eastward eddy shedding of the Asian monsoon anticyclone. *Atmos. Chem. Phys.* 14(23), 12745–12762, doi:10.5194/acp-14-12745-2014.
- Waugh, D. und T. Hall (2002). Age of stratospheric air: Theory, observations, and models. *Rev. Geophys.* 40(4), 1010, doi:10.1029/2000RG000101.
- Wendisch, M. und J. L. Brenguier (Eds.) (2013). *Airborne Measurements for Environmental Research: Methods and Instruments*, pp. 655 pp. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, doi:10.1002/9783527653218.
- Werle, P. (2010). Accuracy and precision of laser spectrometers for trace gas sensing in the presence of optical fringes and atmospheric turbulence. *Appl. Phys. B* 102(2), 313–329, doi:10.1007/s00340-010-4165-9.
- Werle, P., R. Mücke, und F. Slemr (1993). The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS). *Appl. Phys. B* 57(2), 131–139, doi:10.1007/BF00425997.
- Wernli, B. H. und H. C. Davies (1997). A lagrangian-based analysis of extratropical cyclones. I: The method and some applications. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 123(538), 467–489, doi:10.1002/qj.49712353811.

- Wienhold, F. G., H. Fischer, P. Hoor, V. Wagner, R. Königstedt, G. W. Harris, J. Anders, R. Grisar, M. Knothe, W. J. Riedel, F.-J. Lübken, und T. Schilling (1998). TRISTAR - a tracer in situ TDLAS for atmospheric research. *Appl. Phys. B* 67(4), 411–417, doi:10.1007/s003400050524.
- Wirth, V. (2000). Thermal versus dynamical tropopause in upper-tropospheric balanced flow anomalies. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 126(562), 299–317, doi:10.1002/qj.49712656215.
- WMO (1957). Meteorology - A three-dimensional science. *WMO Bull.* (6), 134–138.
- Xiong, X., S. Houweling, J. Wei, E. Maddy, F. Sun, und C. Barnet (2009). Methane plume over south Asia during the monsoon season: satellite observation and model simulation. *Atmos. Chem. Phys.* 9(3), 783–794, doi:10.5194/acp-9-783-2009.
- Zahn, A., C. A. M. Brenninkmeijer, M. Maiss, D. H. Scharffe, P. J. Crutzen, M. Hermann, J. Heintzenberg, A. Wiedensohler, H. Güsten, G. Heinrich, H. Fischer, J. W. M. Cuijpers, und P. F. J. van Velthoven (2000). Identification of extratropical two-way troposphere-stratosphere mixing based on CARIBIC measurements of O₃, CO, and ultrafine particles. *J. Geophys. Res. Atmos.* 105(D1), 1527–1535, doi:10.1029/1999JD900759.
- Zahn, A., J. Weppner, H. Widmann, K. Schlote-Holubek, B. Burger, T. Kühner, und H. Franke (2012). A fast and precise chemiluminescence ozone detector for eddy flux and airborne application. *Atmos. Meas. Tech.* 5(2), 363–375, doi:10.5194/amt-5-363-2012.
- Ziereis, H., A. Minikin, H. Schlager, J. F. Gayet, F. Auriol, P. Stock, J. Baehr, A. Petzold, U. Schumann, A. Weinheimer, B. Ridley, und J. Ström (2004). Uptake of reactive nitrogen on cirrus cloud particles during INCA. *Geophys. Res. Lett.* 31(5), L05115, doi:10.1029/2003GL018794.
- Ziereis, H., H. Schlager, P. Schulte, P. F. J. van Velthoven, und F. Slemr (2000). Distributions of NO, NO_x, and NO_y in the upper troposphere and lower stratosphere between 28° and 61°N during POLINAT 2. *J. Geophys. Res. Atmos.* 105(D3), 3653–3664, doi:10.1029/1999JD900870.
- Zöger, M., A. Afchine, N. Eicke, M.-T. Gerhards, E. Klein, D. S. McKenna, U. Mörschel, U. Schmidt, V. Tan, F. Tuitjer, T. Woyke, und C. Schiller (1999). Fast in situ stratospheric hygrometers: A new family of balloon-borne and airborne Lyman α photo-fragment fluorescence hygrometers. *J. Geophys. Res. Atmos.* 104(D1), 1807–1816, doi:10.1029/1998JD100025.

Danksagung

Diese Arbeit ist mit der Unterstützung zahlreicher Menschen entstanden, denen ich an dieser Stelle danken möchte!

Aus datenschutzrechtlichen Gründen muss auf die namentliche Nennung dieser Personen hier verzichtet werden.

Allen Personen, die sich angesprochen fühlen, sage ich daher auf diesem Weg nochmals:
Vielen Dank!