

# **Flugzeuggetragene Spurengasmessungen in der Tropopausenregion**

Implikationen für den Spurengastransport in der untersten  
Stratosphäre

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
"Doktor der Naturwissenschaften"

am Fachbereich Chemie  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Peter Hoor  
geboren in Trier

Mainz, Juni 2000

Datum der Prüfung: 15.08.2000

## Zusammenfassung

Im Rahmen der EU-Projekte POLSTAR (Polar Stratospheric Aerosol Experiment) und STREAM (Stratosphere Troposphere Experiment by Airborne Measurements) wurden flugzeuggetragene Spurengasmessungen in verschiedenen geografischen Breiten durchgeführt. Zwei Messkampagnen fanden in hohen nördlichen Breiten im Januar (POLSTAR 97) und März (STREAM 97) 1997 über Kiruna (Schweden, 67°N, 20°O) statt, eine Kampagne wurde im Juli 1998 von Timmins (Kanada, 47°N, 81°W) aus durchgeführt (STREAM 98). Die Messung von CO und N<sub>2</sub>O wurde dabei vom MPI für Chemie in Mainz mittels TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) durchgeführt, CO<sub>2</sub> wurde mit einem modifizierten kommerziellen Messgerät breitbandig nachgewiesen.

Ein Ziel dieser Messungen war die Untersuchung der dynamischen Prozesse, die das Spurengasbudget der unteren Stratosphäre bestimmen. Zur Untersuchung von Transport- und Mischungsvorgängen wurden Tracer-Tracer-Korrelationen zwischen CO, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und NO<sub>y</sub> herangezogen.

Für die Messungen im Januar und März 1997 kann gezeigt werden, dass die unterste Stratosphäre hoher Breiten von diabatisch abgesunkenen Luftmassen aus der unteren Vortexregion dominiert wird. Mischung mit troposphärischen Luftmassen, die durch Transportvorgänge im Bereich der Polarfront verursacht wird, tritt bis zu potentiellen Temperaturen von 335 K auf.

Im Gegensatz dazu lässt sich im Sommer für die unterste Stratosphäre der mittleren Breiten Mischung mit troposphärischen Luftmassen bis zu potentiellen Temperaturen von mindestens 360 K nachweisen. Exemplarisch kann für einen Flug gezeigt werden, dass diese Mischungsschicht im Sommer eine Zweiteilung aufweist, die auf unterschiedliche troposphärische Quellregionen der Luftmassen hindeutet. Bis  $\Theta = 349$  K verursacht Mischung an der Polarfront die Ausbildung einer Mischungsschicht in der untersten Stratosphäre, während oberhalb von 349 K Luftmassen subtropischen troposphärischen Ursprungs zu dieser Schicht beitragen.

Die Korrelationen lassen vermuten, dass im Sommer überwiegend isentroper Transport durch die Tropopause für die Mischungsschicht verantwortlich ist, während tiefe Konvektion in den Extratropen die unterste Stratosphäre des Messgebiets im Juli 1998 kaum beeinflusst zu haben scheint. Weiterhin legen die Korrelationen nahe, dass dieser isentrope Transport im Sommer für einen schnellen und effektiven Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre sorgt. Dabei deutet ein hohes mittleres Alter der Luftmassen von zwei Jahren darauf hin, dass auch im Juli die Luft in der untersten Stratosphäre noch von photochemisch gealterten und diabatisch abgesunkenen Luftmassen des aufgelösten Wintervortex beeinflusst wird.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Dynamik der Atmosphäre</b>	<b>5</b>
1.1 Aufbau und Schichtung . . . . .	5
1.2 Globale Zirkulation . . . . .	8
1.3 Die potentielle Vorticity . . . . .	10
1.4 Die Definition der Tropopause . . . . .	12
1.5 Stratosphären-Troposphären-Austausch . . . . .	13
<b>2 Spurengase in der Atmosphäre</b>	<b>17</b>
2.1 Quellen und Senken verschiedener Spurengase . . . . .	17
2.1.1 Distickstoffoxid und reaktive Stickstoffverbindungen . . . . .	17
2.1.2 Kohlenmonoxid und Kohlendioxid . . . . .	19
2.1.3 Ozon . . . . .	23
2.2 Der Nachweis von Mischung . . . . .	25
2.2.1 Korrelationen . . . . .	25
2.2.2 Die Bedeutung von CO als Tracer für Transport . . . . .	30
<b>3 Das Diodenlaserspektrometer TRISTAR</b>	<b>33</b>
3.1 Messprinzip . . . . .	33
3.2 Aufbau des Gerätes . . . . .	34
3.2.1 Die optische Bank . . . . .	34
3.2.2 Nachweiselektronik und Prozessablauf . . . . .	36
3.2.3 TRISTAR während der Feldmessung . . . . .	37
3.2.4 Datenaufbereitung und Qualität der Messungen . . . . .	38
3.3 N <sub>2</sub> O-Vergleichsmessung . . . . .	41
3.4 Die CO <sub>2</sub> -Messung . . . . .	43
<b>4 Die STREAM Sommerkampagne 1998</b>	<b>45</b>
4.1 Flugzeuggetragene Feldmessungen . . . . .	46
4.2 Instrumentierung . . . . .	48
4.3 Das Messgebiet 1998 . . . . .	50
4.4 Ergebnisse . . . . .	51

4.5	Luftmassencharakteristika . . . . .	60
4.5.1	Die Luftmassen der Troposphäre . . . . .	61
4.5.2	Die Luftmassen der Stratosphäre . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Experimentelle Hinweise auf Mischung</b>	<b>69</b>
5.1	Fallstudien . . . . .	69
5.1.1	Flug 8: Stratosphären-Troposphären-Austausch am Polarjet . .	69
5.1.2	Flug 1: Transport in die unterste Stratosphäre . . . . .	73
5.2	Die Mischungsschicht bei STREAM . . . . .	82
5.3	Das Alter der Luftmassen bei STREAM 1998 . . . . .	83
5.4	Zusammenfassung der Sommermessungen . . . . .	85
<b>6</b>	<b>Vergleich mit früheren Messkampagnen</b>	<b>87</b>
6.1	Die Wintermessungen 1997 . . . . .	88
6.1.1	Diabatisches Absinken im Vortex . . . . .	89
6.1.2	N <sub>2</sub> O-O <sub>3</sub> -Korrelationen . . . . .	92
6.1.3	Die Ozonabnahme in der untersten Stratosphäre . . . . .	93
6.2	Die Sommermessungen . . . . .	95
6.3	Analyse der Mischungsschicht . . . . .	97
6.3.1	Identifikation der Mischungsschicht . . . . .	98
6.3.2	Die vertikale Struktur der Mischungsschicht . . . . .	104
6.3.3	Ursachen der Mischungsschicht . . . . .	109
6.4	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	111
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>115</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schichtung und Temperaturprofil der Atmosphäre . . . . .	6
1.2	Transport in der Atmosphäre nach Holton, 1995 . . . . .	9
1.3	Rossby-Wellen an der antarktischen Polarfront . . . . .	11
1.4	PV-Verteilung auf der 320 K-Fläche (aus Appenzeller et al., 1996) . . . . .	15
2.1	Breitenabhängige Höhenprofile der CO-Gleichgewichtskonzentration . . . . .	21
2.2	Verlauf der troposphärischen CO <sub>2</sub> -Konzentration am Mauna Loa . . . . .	22
2.3	Wirkung einer Transportbarriere auf die Verteilung zweier Tracer . . . . .	26
2.4	Korrelationen der Tracer aus Abb. 2.3 . . . . .	27
2.5	Schematische Entwicklung der N <sub>2</sub> O-O <sub>3</sub> -Korrelation . . . . .	29
2.6	Ideale Mischungsgeraden von CO und O <sub>3</sub> . . . . .	31
3.1	Der optische Aufbau des Spektrometers TRISTAR . . . . .	35
3.2	Der zeitliche Ablauf der Datenaufnahme. . . . .	37
3.3	Vergleich der N <sub>2</sub> O-Messungen von GC und TDLAS. . . . .	43
4.1	Die Instrumentierung der Cessna Citation während STREAM 1998. . . . .	49
4.2	Karte des Messgebiets der Sommermessungen von STREAM 1998 . . . . .	50
4.3	Zeitreihen für den Messflug am 03.07.1998 . . . . .	52
4.4	Zeitreihen für den Messflug am 05.07.1998 . . . . .	53
4.5	Zeitreihen für den Messflug am 08.07.1998 . . . . .	54
4.6	Zeitreihen für den Messflug am 10.07.1998 . . . . .	55
4.7	Zeitreihen für den Messflug am 12.07.1998 . . . . .	56
4.8	Zeitreihen für den ersten Messflug am 15.07.1998 . . . . .	57
4.9	Zeitreihen für den zweiten Messflug am 15.07.1998 . . . . .	58
4.10	Zeitreihen für den ersten Abschnitt des Transferfluges am 19.07.1998 . . . . .	59
4.11	Mittlere Spurengasprofile für STREAM 98 . . . . .	62
4.12	Mittlere Spurengasprofile für STREAM 98 . . . . .	63
4.13	Rückwärtstrajektorien für den ersten Flug am 15.7.1998 . . . . .	66
4.14	Mittlere Spurengasprofile für STREAM 98 gegen PV . . . . .	68
5.1	Querschnitt der PV und potentiellen Temperatur für den Messflug am 15.07.1998 . . . . .	70
5.2	Zeitreihen von CO und O <sub>3</sub> für den Messflug am 15.07.1998 . . . . .	72

5.3	PV-Verteilung und Horizontalwind auf der 250 hPa Isobaren für den Messflug vom 1.7.1998 . . . . .	74
5.4	Tracerzeitreihen für den Messflug vom 1.7.1998 . . . . .	76
5.5	CO und O <sub>3</sub> als Funktion der potentiellen Temperatur am 1.7.1998 . . . . .	77
5.6	CO-O <sub>3</sub> -Korrelation für den Flug vom 1.7.1998 . . . . .	79
5.7	Korrelation von O <sub>3</sub> (a) und CO (b) mit CO <sub>2</sub> für Flug 1. . . . .	80
5.8	CO-O <sub>3</sub> -Korrelation für die unterste Stratosphäre im Juli 1998 . . . . .	83
5.9	N <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -Korrelation für Juli 1998 . . . . .	84
6.1	N <sub>2</sub> O als Funktion der potentiellen Temperatur für Januar 1997, März 1997 und Juli 1998 . . . . .	89
6.2	CO und O <sub>3</sub> als Funktion von N <sub>2</sub> O. . . . .	89
6.3	Abschätzung der OH-Konzentration aus den CO-Wintermessungen . . . . .	90
6.4	N <sub>2</sub> O-O <sub>3</sub> -Korrelationen für Januar 1997, März 1997 und Juli 1998 . . . . .	92
6.5	Isentroper Breitenschnitt von CO,O <sub>3</sub> und PV bei $\Theta = 345$ K . . . . .	95
6.6	CO-O <sub>3</sub> -Korrelationen für Januar 1997, März 1997 und Juli 1998 . . . . .	99
6.7	NO <sub>y</sub> /O <sub>3</sub> -Verhältnis als Funktion von N <sub>2</sub> O für Januar 1997, März 1997 und Juli 1998 . . . . .	101
6.8	NO <sub>y</sub> als Funktion von N <sub>2</sub> O für Januar 1997, März 1997 und Juli 1998 . . . . .	101
6.9	Die Steigung der CO-O <sub>3</sub> -Korrelation als Funktion von $\Theta$ . . . . .	105
6.10	Steigung der CO-O <sub>3</sub> -Korrelation als Funktion von $\Theta$ relativ zur Tropopause . . . . .	105
6.11	Die Steigung der CO-O <sub>3</sub> -Korrelationen aus Abb. 6.6 gegen PV. . . . .	107
6.12	Die Steigung der CO-O <sub>3</sub> -Korrelationen gegen die geometrische Höhe. . . . .	108
6.13	Die Steigung der CO-O <sub>3</sub> -Korrelationen gegen die geometrische Höhe über der Tropopause. . . . .	108
6.14	Die PV als Funktion der geometrischen Höhe . . . . .	108
6.15	Die potentielle Temperatur $\Theta$ als Funktion der geometrischen Höhe. . . . .	108
6.16	Qualitatives Bild der Faktoren, die die Zusammensetzung der Luftmassen in der Tropopausenregion bestimmen. . . . .	113

# Tabellenverzeichnis

2.1	Troposphärische Quellen von NO. . . . .	19
2.2	Quellen und Senken von CO. . . . .	20
3.1	Genauigkeit und Präzision der TRISTAR-Messungen 1998. . . . .	39
3.2	Vergleich der N <sub>2</sub> O-Messungen von TRISTAR und GHOST. . . . .	42
4.1	Genauigkeit und Präzision der Spurengasmessungen während POL-STAR 97, STREAM 97 und STREAM 98. . . . .	47
4.2	Instrumentierung der Cessna Citation von 1994-1998. . . . .	48
4.3	Datum und Zielsetzung der Flüge während STREAM 98. . . . .	51
4.4	Troposphärische Zusammensetzung der Luftmassen über Kanada. . . . .	61
6.1	Parameter der N <sub>2</sub> O-O <sub>3</sub> -Korrelation während verschiedener Messkampagnen. . . . .	94
6.2	Parameter der N <sub>2</sub> O-NO <sub>y</sub> -Korrelation während verschiedener Messkampagnen. . . . .	102

# Akronyme

---

## Institute und Organisationen

DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
ECMWF	European Center for Medium Range Weather Forecast
IMAU	Institute for Marine and Atmospheric Science, Utrecht
IPM	Fraunhofer-Institut für physikalische Messtechnik
KNMI	Königlich niederländisches meteorologisches Institut
NLR	Nationales Luft- und Raumfahrtlaboratorium der Niederlande
NOAA	National Oceanographic and Atmospheric Administration
WMO	World Meteorological Organisation

## Projekte und Kampagnen

AASE	Airborne Arctic Stratospheric Expedition
PEM	Pacific Exploratory Mission
POLSTAR	Polar Stratospheric Aerosol Experiment
SONEX	Subsonic Assessment Ozone and NO <sub>x</sub> Experiment
STRAT	Stratospheric Tracers of Atmospheric Transport
STREAM	Stratosphere Troposphere Experiment by Airborne Measurements

## Experimente und Instrumente

ADEOS	Advanced Earth Observing Satellite
CLD	Chemilumineszenzdetektor
CNC	Condensation Nucleii Counter
GC	Gaschromatograph
GHOST	Gas Chromatograph for the Observation of Stratospheric Tracers
HALOE	Halogen Occultation Experiment
ILAS	Improved Limb Atmospheric Spectrometer
TDLAS	Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy
TRISTAR	Tracer in situ TDLAS for Atmospheric Research
TTFM	Two Tone Frequency Modulation
UARS	Upper Atmospheric Research Satellite

# Einleitung

Stratosphärisches Ozon stellt eines der wichtigsten atmosphärischen Spurengase für die Biosphäre dar, da es durch die Absorption im Wellenlängenbereich von 210 nm bis 310 nm einen Großteil der schädlichen UV-Strahlung des Sonnenlichts von der Erdoberfläche abhält. Diese Absorption im UV-Bereich ist hauptverantwortlich für die Temperaturzunahme mit der Höhe in der Stratosphäre, die etwa 90% des gesamten atmosphärischen Ozons enthält. Neben der Absorption im UV-Bereich nimmt Ozon jedoch auch über Absorptionsbanden im Infraroten Einfluss auf die Strahlungsbilanz der Atmosphäre und trägt in der Troposphäre zum sogenannten Treibhauseffekt bei [Lacis et al., 1990]. Änderungen der Ozonkonzentration in Troposphäre und Stratosphäre sind somit von Bedeutung für das globale Klima [Fishman et al., 1979], [WMO, 1999]. Mit der Entdeckung des sogenannten "Ozonlochs" über der Antarktis Mitte der achtziger Jahre [Farman et al., 1985] rückte die Erforschung der Atmosphäre verstärkt in den Blickpunkt der Öffentlichkeit. Die Entdeckung der dramatischen Abnahme der antarktischen Gesamt Ozonsäulenkonzentration war überraschend und offenbarte ein Defizit im Verständnis der dynamischen und chemischen Vorgänge, die die Zusammensetzung der Atmosphäre bestimmen. Vor diesem Hintergrund wurde die Forschung intensiviert, mit dem Ziel, die Vorgänge, die letztlich den Ozonverlust verursachen, aufzuklären.

Schon 1930 postulierte Chapman [1930] einen Reaktionszyklus, um die Verteilung des stratosphärischen Ozons zu erklären. Erst die Entdeckung katalytischer Reaktionszyklen in der Stratosphäre zwischen Ozon und Stickoxiden lieferte den Schlüssel für das quantitative Verständnis der Ozonverteilung [Crutzen, 1970]. Neben den Ozonabbaureaktionen über die Stickoxide wurden weitere katalytische Zyklen identifiziert, die sich auf die Verteilung des Ozons auswirken. Insbesondere wurde 1974 die Bedeutung von Chlorradikalen, die der Atmosphäre in Form chemisch inerter halogener Kohlenwasserstoffe zugeführt werden, erkannt [Stolarski und Cicerone, 1974], [Molina und Rowland, 1974].

Diese zusätzlichen anthropogenen Quellen stratosphärischer Chlorradikale (sowie bromierter Kohlenwasserstoffe) konnten schließlich in Kombination mit den speziellen meteorologischen Gegebenheiten der polaren Stratosphäre, die die Bildung von polaren Stratosphärenwolken (PSC's) begünstigen, als Ursache für den drastischen Ozonverlust im Frühling identifiziert werden [Crutzen und Arnold, 1986], [Solomon et al.,

1986], [McElroy et al., 1986], [Molina und Molina, 1987].

Regelmäßige Sondierungen der Atmosphäre offenbarten jedoch eine Ozonabnahme nicht nur im Bereich der Polargebiete der Winterhemisphäre, sondern auch einen kontinuierlichen Ozonverlust während des gesamten Jahres in der Stratosphäre der gemäßigten Breiten [WMO, 1999]. Dabei findet in 40 km Höhe und in der unteren Stratosphäre in 15 km Höhe mit  $-7,3(\pm 4,6)\%$  der stärkste Ozonabbau statt [Randel et al, 1999]. Dieser Ozonabbau in der unteren Stratosphäre ist maßgeblich für die Verringerung der Gesamtozonsäulenkonzentration in mittleren Breiten verantwortlich [WMO, 1999].

Gleichzeitig wurde in Höhen zwischen 15 km und 21 km in den letzten Jahrzehnten eine deutliche Temperaturabnahme von 0,6-1,0 K/Dekade festgestellt, die höchstwahrscheinlich eine Folge des Ozonabbaus in dieser Region darstellt [WMO, 1999]. Niedrigere Temperaturen begünstigen jedoch insbesondere im arktischen Winter die Entstehung von polaren Stratosphärenwolken, die ihrerseits den polaren Ozonabbau beschleunigen.

Somit stellt sich die Frage, wodurch die Spurengaszusammensetzung der unteren Stratosphäre bestimmt ist und inwiefern anthropogene Emissionen hierauf Einfluss nehmen. Im Hinblick auf den Ozongehalt der unteren Stratosphäre spielen insbesondere Stickoxide, Methan und Kohlenwasserstoffe eine wichtige Rolle. Da die Verweildauer dieser Spurenstoffe hier deutlich länger als in der Troposphäre ist, muss mit einem nachhaltigeren Einfluss auf die dortige Chemie gerechnet werden. Dabei können die zusätzlichen Spurenstoffe zum einen direkt durch (katalytische) Reaktionen den Ozongehalt beeinflussen, oder zum anderen indirekt über eine Änderung der Temperatur oder der atmosphärischen Oxidationskapazität Einfluss auf die Ozonchemie nehmen. Die atmosphärische Verteilung ozonchemisch und klimarelevanter Spurengase hängt jedoch nicht nur von ihrer Quellen- und Senkenverteilung ab, sondern wird maßgeblich durch Transportprozesse beeinflusst. Hierbei spielt insbesondere der Austausch zwischen der deutlich anthropogen geprägten Troposphäre und der Stratosphäre eine zentrale Rolle. In den fünfziger Jahren wurde aus Wasserdampfmessungen geschlossen, dass die Tropen die Quellregion für Luftmassen in der Stratosphäre darstellen und eine großräumige stratosphärische Zirkulation einen Luftmassentransport aus den Tropen in höhere Breiten bewirkt [Brewer, 1949], [Dobson, 1956]. Diese "Brewer-Dobson"-Zirkulation führt in der Stratosphäre zu einem meridionalen Transport von Spurengasen innerhalb von Jahren. Die Ausbreitung radioaktiver Zerfallsprodukte nach den Kernwaffentests in den sechziger Jahren deutete jedoch auf Austauschprozesse in den Extratropen hin, die einen bidirektionalen Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre innerhalb von Stunden bis Tagen vermitteln [Danielsen, 1968]. Dieser Befund wurde später durch weitere Messungen und Modellstudien bestätigt [Danielsen und Mohnen, 1977], [Shapiro, 1980], [Kritz et al., 1991]. Dabei zeigte sich, dass diese Prozesse an der extratropischen Tropopause zu irreversibler Mischung zwischen beiden Atmosphärenanteilen führen. Weiterhin ergaben Messungen, dass ein signifikanter Anteil der Luftmassen in der unteren Stratosphäre aus der Troposphäre der Subtropen

stammt [Dessler et al., 1995], [Hintsa et al., 1998], [Herman et al., 1999]. Modellstudien sprechen für eine Saisonalität dieses Transports [Chen, 1995], [Eluszkiewicz, 1996], jedoch ließ sich dies bisher nicht eindeutig durch Messdaten belegen.

Obwohl mittlerweile einzelne Vorgänge wie Konvektion oder Mischung im Bereich von Tropopausenfaltungen gut untersucht sind, lässt sich Mischung an der extratropischen Tropopause global bislang nur schwer quantifizieren, da die zu Grunde liegenden Prozesse Größenordnungen von einigen Kilometern bis hin zu tausend Kilometern umfassen und weder räumlich noch zeitlich kontinuierlich ablaufen. Überdies existieren bisher kaum Messdaten über Austauschprozesse an der subtropischen Tropopause, so dass dieser Anteil kaum abgeschätzt werden kann. Dementsprechend schwierig lässt sich die untere Stratosphäre in Modellen beschreiben.

In dieser Arbeit wird anhand der Ergebnisse flugzeuggetragener Spurengasmessungen, die in der untersten Stratosphäre mittlerer und hoher Breiten durchgeführt wurden, der Ursprung der Luftmassen untersucht. Mittels Tracer-Tracer-Korrelationen werden Transportvorgänge sowohl vor dem Hintergrund der globalen stratosphärischen Zirkulation als auch im Hinblick auf Austauschprozesse an der extratropischen Tropopause analysiert.

Der gegenwärtige Kenntnisstand der atmosphärischen Zirkulation wird in Kapitel 1 zusammengefasst. Dabei werden Definitionen und Grundgrößen erläutert, die für das Verständnis der Dynamik von Bedeutung sind. Weiterhin werden die globalen Zirkulationsmuster beschrieben und die verschiedenen Bereiche der Atmosphäre genauer definiert. Kapitel 2 fasst die Eigenschaften der für diese Arbeit wichtigsten Spurengase zusammen und beschreibt den Korrelationsansatz. Dieser ist von grundlegender Bedeutung für den Nachweis von Mischungsprozessen und Transportvorgängen in den folgenden Kapiteln. In Kapitel 3 wird das Messgerät vorgestellt, mit dem die CO- und N<sub>2</sub>O-Daten gewonnen wurden. Dabei werden Unsicherheiten und Probleme, die während des Einsatzes auftraten, kurz erläutert und die Resultate der N<sub>2</sub>O-Messung mit den Ergebnissen eines zweiten Messverfahrens verglichen. Kapitel 4 befasst sich mit der Messkampagne im Juli 1998. Dabei werden Zielsetzung, Instrumentierung und Messgebiet vorgestellt. Weiterhin wird ein Überblick über die Ergebnisse der Kampagne vermittelt und auf die charakteristischen Unterschiede der vermessenen Luftmassen eingegangen. Kapitel 5 behandelt zwei Flüge, anhand derer Mischungsprozesse in der unteren Stratosphäre und in der Tropopausenregion des Messgebietes nachgewiesen werden können. In Kapitel 6 werden die Ergebnisse der Sommermessungen 1998 mit früheren Messkampagnen verglichen und im Hinblick auf den globalen stratosphärischen Transport und Mischungsprozesse an der Tropopause diskutiert und Schlussfolgerungen für die Herkunft der Luftmassen gezogen.



# Kapitel 1

## Dynamik der Atmosphäre

Im Hinblick auf Mischungsprozesse kommt dem Austausch von Luftmassen zwischen Stratosphäre und Troposphäre und dem Transport von Spurengasen eine besondere Bedeutung zu. Deshalb werden in diesem Kapitel die verschiedenen Regionen der Atmosphäre definiert und der Kenntnisstand der atmosphärischen Zirkulation zusammengefasst. Dabei wird die Tropopause als Grenzschicht zwischen den unteren Atmosphärenanteilen genauer erläutert und auf Mischungsprozesse, die in dieser Region stattfinden, eingegangen. In diesem Zusammenhang wird die potentielle Wirbelstärke eingeführt, die eine dynamische Kenngröße der Luftmassen darstellt und für die Beschreibung von Transport- und Mischungsvorgängen wichtig ist.

### 1.1 Aufbau und Schichtung

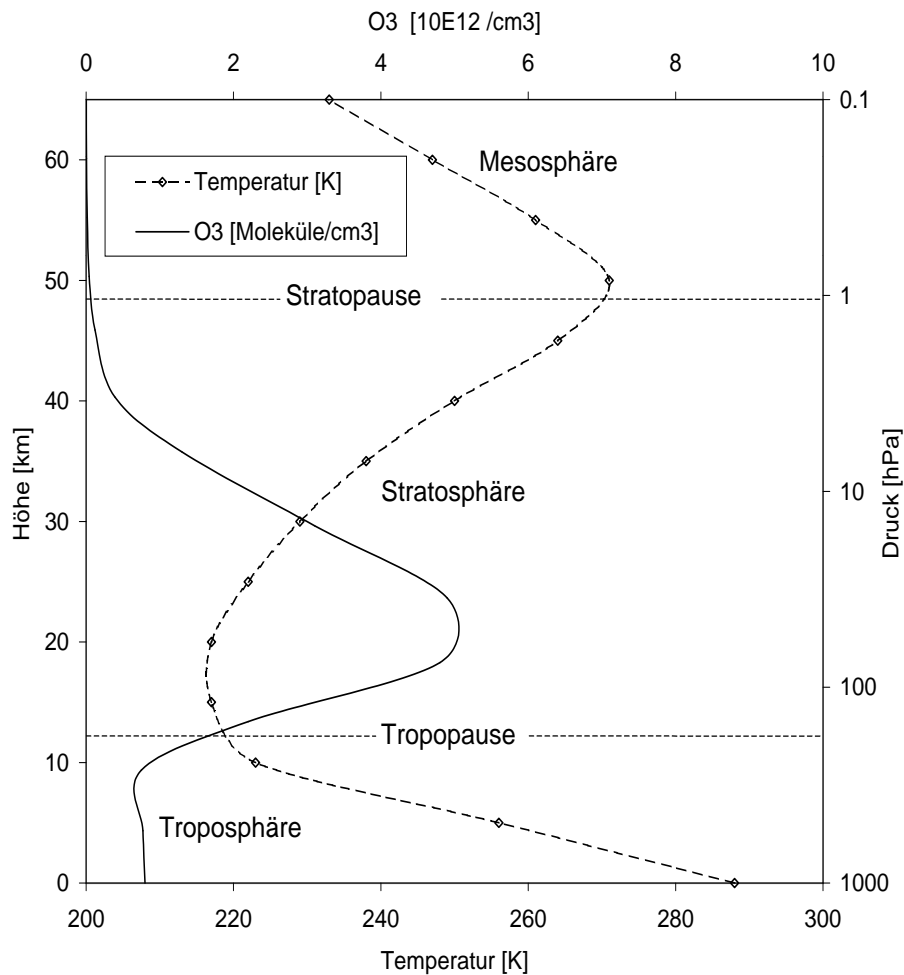
Die Erdatmosphäre lässt sich über den Verlauf der Temperatur in verschiedene Schichten einteilen (Abb. 1.1). Dabei definiert ein negativer Temperaturgradient in der untersten Atmosphärenschicht die Troposphäre. Der Verlauf der Temperatur in der Troposphäre erklärt sich aus dem Aufstieg am Boden erwärmter Luftmassen, die sich in der Höhe durch die Abnahme des Umgebungsdrucks adiabatisch ausdehnen und abkühlen. Eine Folge dieser ständigen Umwälzung ist eine gute Durchmischung der Troposphäre.

Oberhalb von etwa 12 km in den Extratropen und 17 km in den Tropen kehrt sich der Verlauf der Temperatur um, was eine generell stabilere Schichtung der Luftmassen bewirkt und kennzeichnend für die Stratosphäre ist. Die Umkehr des Temperaturgradienten ist auf die Absorption kurzweiliger UV-Strahlung durch das überwiegend in dieser Höhe vorliegende  $O_3$  zurückzuführen.

Die Lage der Tropopause unterliegt räumlichen und zeitlichen Veränderungen: In den Tropen erreicht sie eine maximale Höhe von etwa 18 km, um in Richtung auf mittlere

und hohe Breiten auf etwa 9-10 km Höhe abzufallen. Dabei führt in den Tropen der verstärkte konvektive Aufstieg stark wasserdampfhaltiger Luftmassen nicht zu dem beobachteten Maximum der Tropopausenhöhe, da dieser Mechanismus nur bis in Höhen von 14 km reicht [Highwood und Hoskins, 1998]. Vielmehr werden oberhalb dieser Schicht der Aufwärtstransport und die Ausbildung des Temperaturminimums durch die Eigenschaften der globalen stratosphärischen Zirkulation kontrolliert (vgl. Kap. 1.2).

Eine wichtige Eigenschaft der Luft besteht in ihrer schlechten Wärmeleitfähigkeit. Dies hat zur Folge, dass viele Transportvorgänge adiabatisch ablaufen. Eine Größe,



**Abbildung 1.1:** Die Einteilung der unteren und mittleren Atmosphäre über den Verlauf der Temperatur (nach Brasseur und Solomon [1986]).

die dieser Tatsache Rechnung trägt, ist die potentielle Temperatur  $\Theta$ :

$$\Theta = T \cdot \left( \frac{p_0}{p} \right)^{\left( \frac{\kappa-1}{\kappa} \right)}$$

Hierbei bezeichnen  $p$  den aktuellen Druck,  $p_0$  den Standarddruck auf Meeresniveau und  $T$  die Temperatur der Luftmasse,  $\kappa = c_p/c_V$  ist das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck bzw. konstantem Volumen.  $\Theta$  ist folglich die Temperatur, die ein Luftpaket hätte, wenn man es trockenadiabatisch auf Meeresniveau brächte [Roedel, 1994]. Die potentielle Temperatur steigt im Allgemeinen streng monoton mit der Höhe an und stellt insbesondere im Hinblick auf quasihorizontalen Transport eine geeignete alternative Höhenkoordinate dar, da Verschiebungen von Luftmassen ohne diabatische Prozesse entlang von Isentropen (= Flächen gleicher potentieller Temperatur  $\Theta$ ) ablaufen müssen<sup>1</sup>.

Diese Eigenschaft hat zusammen mit der Temperaturstruktur der Atmosphäre zur Folge, dass in der Stratosphäre grundsätzlich zwischen zwei Transportvorgängen unterschieden werden muss: Dem schnellen quasihorizontalen (isentropen) Transport und dem langsamen diabatischen Transport, der einen vertikalen Luftmassenaustausch quer zu den Isentropen erst ermöglicht.

In der Troposphäre lassen sich breitenabhängig unterschiedliche Zonen mit verschiedenen mittleren Zirkulationsmustern unterscheiden. Im Bereich der Tropen führt der konvektive Aufstieg von stark wasserdampfhaltigen Luftmassen im Bereich der inner-tropischen Konvergenzzone (ITCZ) zur Ausbildung der Hadley-Zelle: Die aufgestiegenen Luftmassen wandern polwärts bis in den Bereich von etwa 30° und sinken ab. Unter dem Einfluss der Corioliskraft bildet sich in der Höhe eine starke ostwärts gerichtete Strömung aus, der sogenannte Subtropenjet [Roedel, 1994]. Die Höhe der Tropopause polwärts des Subtropenjets liegt um einige Kilometer niedriger als auf der äquatorialen Seite [Folkins und Appenzeller, 1996] und wird als subtropischer Tropopausenbruch bezeichnet.

Weiter im Norden schließt sich zwischen 35°N und 65°N in der Troposphäre die Zone der planetaren Westwinddrift an. Sie ist gekennzeichnet durch den Wechsel von Zyklogen und Antizyklogen und weist eine ausgeprägte Dynamik auf. Charakteristisch sind in ihrem Bereich Kaltluftvorstöße weit nach Süden bzw. Warmluftintrusionen bis in hohe nördliche Breiten. Im Bereich des Aufeinandertreffens dieser Luftmassen, der sog. Polarfront, kann es in der Höhe zusammen mit der Bildung des Subpolarjets zur Entstehung von Tropopausenfaltungen kommen, die zu einem Austausch von stratosphärischer und troposphärischer Luft führen. Die Lage des nordhemisphärischen Subpolarjets und der Tropopausenfaltungen ist gekoppelt mit der Lage der Fronten und variiert dementsprechend ebenfalls zwischen 35°N und 65°N.

<sup>1</sup>Als grobe Faustregel kann man in der Stratosphäre für den Zusammenhang zwischen  $\Theta$  und geometrischer Höhe  $z$  annehmen:  $z \text{ [km]} \approx \Theta \text{ [K]}/25$  [Crutzen und Freie, 1997].

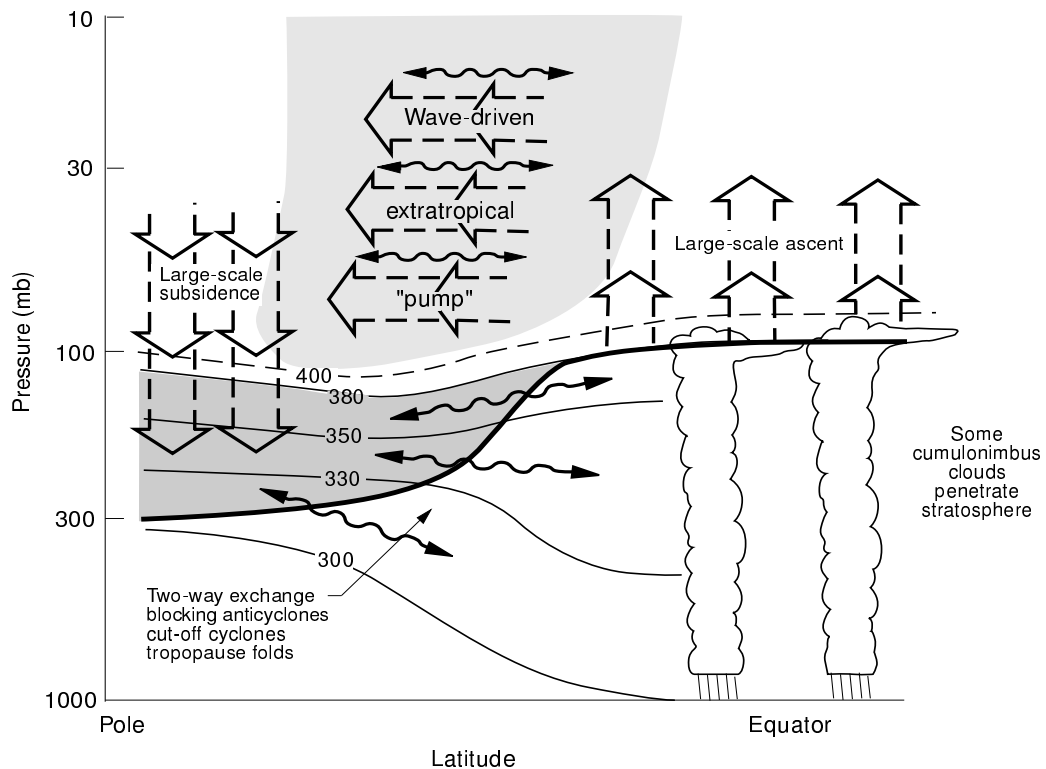
## 1.2 Globale Zirkulation

Der mittlere stratosphärische Meridionaltransport wird über die Ausbreitung von planetaren Rossby-Wellen (vgl. Kap. 1.3) sowie Schwerewellen angetrieben. Diese steigen bis in die extratropische Stratosphäre auf und transferieren durch Brechung eine westwärts gerichtete Kraft [Holton et al., 1995]. Luftmassen, die sich unter dem Einfluss dieser Kraft westwärts bewegen, erfahren eine polwärts gerichtete Ablenkung durch die Corioliskraft. Gleichzeitig führt Strahlungskühlung zu einem diabatischen Absinken in mittleren und vor allem hohen Breiten, während aus Gründen der Massenerhaltung über der tropischen Tropopause Luft nachströmt. Man spricht auch von "nichtlokaler Kontrolle" dieses Transports durch eine "extratropische Pumpe" [Holton et al., 1995] (vgl. Abb. 1.2: Breite Pfeile). Eine wichtige Konsequenz dieser nichtlokalen Kontrolle ist die Tatsache, dass der vertikale diabatische Fluss von der Stärke der "Pumpe" darüber abhängt ("downward control") [Haynes et al., 1991].

Da in der Stratosphäre zonale Winde vorherrschen, ist dieser Meridionaltransport eher als zeitliches Mittel denn als Strömung zu verstehen. Er vollzieht sich in Zeitskalen von Monaten bis Jahren und wird als Brewer-Dobson-Zirkulation bezeichnet [Brewer, 1949]. Da im Winter die Wellenaktivität auf der Nordhalbkugel stärker ausgeprägt ist als im Sommer, findet man entsprechend höhere meridionale stratosphärische Transportraten. Diese bewirken einen größeren Aufwärtstransport über der tropischen Tropopause [Boering, 1999] und eine erhöhte Absinkrate in hohen Breiten. Im Winter kommt es zu einem verstärkten diabatischen Absinken stratosphärischer Luftmassen im Bereich des zirkumpolaren Vortex. Der langfristige Nettoabwärtsfluss nach dem "downward-control"-Prinzip wird hierdurch jedoch nicht beeinflusst, sondern ausschließlich durch die Stärke der extratropischen Pumpe bestimmt [McIntyre, 1992].

Im Gegensatz zur langsamen Brewer-Dobson-Zirkulation induziert die Brechung von Rossby-Wellen in der extratropischen Stratosphäre einen im Vergleich dazu schnellen horizontalen Transport von Luftmassen [McIntyre und Palmer, 1983], [McIntyre und Palmer, 1984]. Dieser Transport findet vorzugsweise entlang von Isentropen in Zeitskalen von etwa einem Monat statt [Boering et al., 1996]. Somit kommt dem Bereich, in dem die Isentropen die Tropopause schneiden, im Hinblick auf Austauschprozesse eine besondere Bedeutung zu, da hier Transport zwischen beiden Atmosphärenteilen nicht mit einer Änderung der inneren Energie der Luftmassen verbunden sein muss. Entsprechend lässt sich die Stratosphäre nach Hoskins [1991] in zwei Bereiche unterteilen: Die "Überwelt" ("overworld"), in der die Isentropen vollständig in der Stratosphäre verlaufen und die "Mittelwelt" ("middleworld" oder "lowermost stratosphere" [Holton et al., 1995]), in der die Isentropen die Tropopause schneiden (vgl. Abb. 1.2). In der vorliegenden Arbeit werden diese Bereiche im Folgenden immer als freie Stratosphäre bzw. unterste Stratosphäre bezeichnet. Die Obergrenze der untersten Stratosphäre wird durch die  $\Theta = 380$  K-Isentrope definiert, die der maximalen potentiellen Temperatur an der tropischen Tropopause entspricht (vgl. Abb. 1.2).

Dieses Gesamtbild ist weitgehend durch Messungen bestätigt worden, jedoch gibt es



**Abbildung 1.2:** Die globale Zirkulation nach Holton et al., [1995]. Dunkel hervorgehoben ist die unterste Stratosphäre. Breite offene Pfeile deuten die Brewer-Dobson-Zirkulation an, dünne Pfeile stehen für schnellen quasihorizontalen Transport, der im Wesentlichen entlang von Isentropen verläuft.

eine Reihe von offenen Fragen hinsichtlich der Abgrenzung und des Austauschs zwischen den jeweiligen Reservoirs. Wassermessungen in der Stratosphäre oberhalb von  $\Theta = 380$  K deuten auf einen relativ schnellen horizontalen Transport in den unteren Kilometern der freien Stratosphäre [Mote et al., 1996], [Rosenlof et al., 1997] im Vergleich zu Regionen darüber hin. Dieser isentrope Transport ist bidirektional und führt dazu, dass die in den Tropen aufsteigenden Luftmassen durch isentrop eingemischte Luft aus der extratropischen freien Stratosphäre beeinflusst werden. Nach Volk et al. [1996] dominiert jedoch der Transport aus den Tropen gegenüber dem isentropen Einmischen aus mittleren Breiten in Höhen zwischen 16 km und 21 km. Dabei scheint der Transport aus der tropischen Stratosphäre in die der mittleren Breiten im Winter maximal zu sein [Vaugh, 1996]. Satellitengestützte Messungen deuten darauf hin, dass oberhalb von etwa 25 km der

Horizontaltransport zwischen Tropen und Extratropen stark unterdrückt ist. Dieser eingeschränkte Transport führt zu einer teilweisen Isolation der Tropen und resultiert in lateralen Gradienten der chemischen Zusammensetzung der Luftmassen [Michelsen et al., 1998]. Eine weitere Barriere gegen den Horizontaltransport stellen die zirkumpolaren Windsysteme dar, die sich im jeweiligen Winter in der Stratosphäre über den Polen ausbilden (polare Vortizes). Diese Isolation der Polargebiete ist ein Grund für den starken Ozonverlust über den Polargebieten der jeweiligen Winterhemisphäre, da der Ozonabbau nicht durch den Transport ozonreicher Luft aus niedrigen Breiten kompensiert werden kann. Auf Grund der Landmassenverteilung ist der Vortex über der Antarktis im klimatologischen Mittel deutlich stabiler und ortsfester als über den nördlichen Polargebieten.

Bevor Austauschprozesse zwischen der untersten Stratosphäre und ihren benachbarten Reservoirs besprochen werden, soll die Tropopause als Grenzfläche zwischen extratropischer Troposphäre und unterster Stratosphäre genauer definiert werden. Dazu wird zunächst die potentielle Wirbelstärke als dynamische Kenngröße der Luftmassen eingeführt.

### 1.3 Die potentielle Vorticity

Eine wichtige Größe zur dynamischen Charakterisierung von Luftmassen ist die potentielle Vortizität (kurz: PV). Ihre Definition geht auf Rossby und Ertel [Hoskins et al., 1985] zurück und verknüpft Drehimpuls- und Massenerhaltung in fluiddynamischen Systemen im hydrostatischen Gleichgewicht. Die allgemeine Formulierung der Vortizität  $\zeta$  (oder Wirbelstärke) lautet:

$$\zeta = \nabla \times \vec{u}$$

mit  $\vec{u}$  als Windvektor. Für die Beschreibung großräumiger atmosphärischer Luftmassenbewegungen reicht es aus, nur die z-Komponente von  $\zeta$  zu betrachten, d.h. den horizontalen Anteil von  $\vec{u}$ , so dass gilt:  $\zeta = \frac{\partial u_y}{\partial x} - \frac{\partial u_x}{\partial y}$ . Betrachtet man nun Luftmassenbewegungen auf Flächen konstanter potentieller Temperatur, so gilt für die Vortizität nach Rossby:

$$PV_{\text{Rossby}} = (\zeta_{\Theta} + f)/\Delta$$

wobei  $\zeta_{\Theta}$  die relative Vortizität auf einer Isentropen,  $f$  den Coriolisparameter ( $f = 2\Omega \sin \phi$ , mit  $\phi$  als geografischer Breite und  $\Omega$  als Winkelgeschwindigkeit der Erdrotation) und  $\Delta = -\frac{\partial p}{\partial g}$  die Schichtdicke als Masse pro Fläche bezeichnet. Für adiabatische Prozesse ohne Reibung ist  $PV_R$  eine Erhaltungsgröße und wird auch (Rossbysche) potentielle Vortizität genannt.

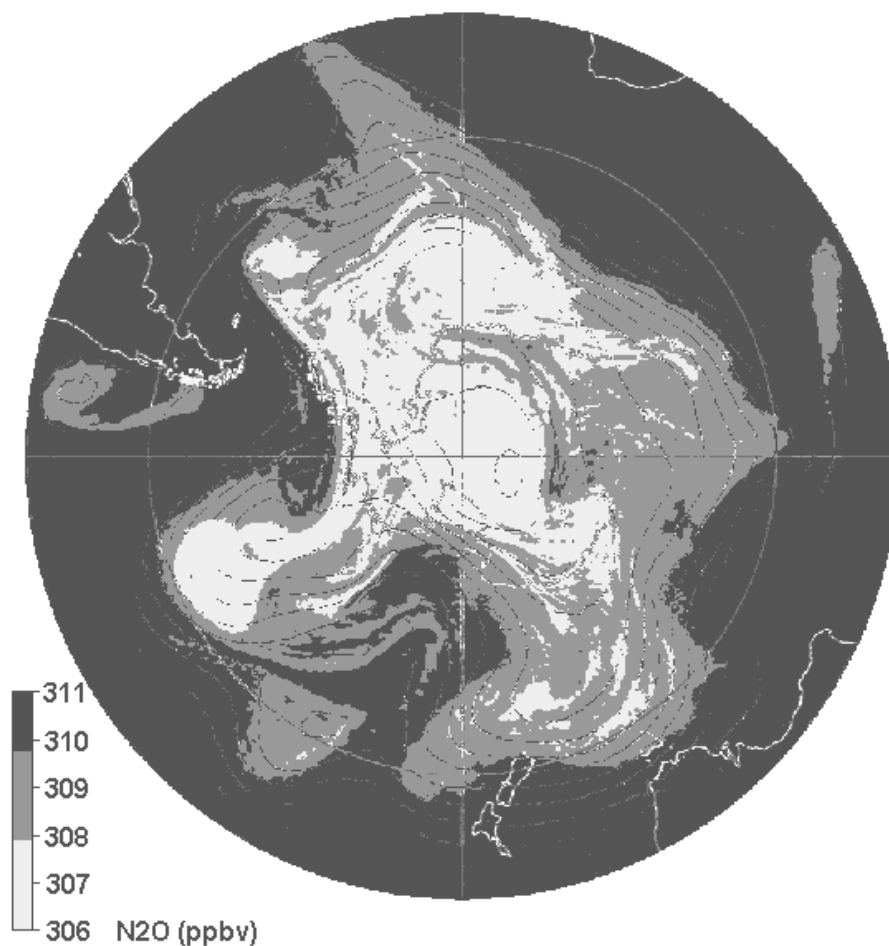
Im hydrostatischen Gleichgewicht, das bei der Herleitung von  $PV_R$  vorausgesetzt ist,

folgt die Massenerhaltung aus der Inkompessibilität. Auf die Atmosphäre übertragen gilt, dass für adiabatische Vorgänge die Masse pro Fläche  $\times \Theta$ -Intervall erhalten bleibt. Die auf Ertel zurückgehende Definition trägt dieser Tatsache Rechnung und verknüpft den Gradienten der potentiellen Temperatur mit der Wirbelstärke:

$$PV_{\text{Ertel}} = -g(\zeta + f) \cdot \frac{d\Theta}{dp}$$

In ihrer allgemeinen Form gilt sie auch ohne die Annahmen des hydrostatischen Gleichgewichts exakt.

Die Erhaltung der potentiellen Vortizität hat weitreichende Konsequenzen für die at-



**Abbildung 1.3:** Satellitenaufnahme der Antarktis im Juni. Die Schattierung entspricht verschiedenen  $\text{N}_2\text{O}$ -Werten auf der  $\Theta = 320 \text{ K}$ -Fläche. Deutlich zu erkennen sind die wellenartige Ausprägung der Polarfront und brechende Wellen, die irreversible Tracerverschiebungen bewirken (entnommen aus: Mahlman, 1997).

mosphärische Dynamik, da das Entstehen von planetaren Rossby-Wellen mit der Vortizitätserhaltung verknüpft ist. Charakteristisch für die troposphärischen mittleren Breiten ist das Auftreten von planetaren Wellen in der Zone der planetaren Westwinddrift und der damit verbundene Wechsel von Zyklonen und Antizyklonen. Auf Grund der Vortizitätserhaltung führt die meridionale Auslenkung einer zonal strömenden Luftmasse zu einer Wellenbewegung mit alternierender relativer Vortizität [Holton, 1992]. Als rückstellende Kraft wirkt dabei der Gradient des Coriolisparameters vom Äquator zu den Polen. Die Wellenlänge liegt in der Größenordnung von 1000 km. Zum einen sind diese Störungen verantwortlich für die Zyklognese in der Troposphäre der mittleren Breiten, zum anderen transferieren sie durch ihre Ausbreitung in der Höhe Impuls und Energie in höherliegende Atmosphärenschichten und stellen den "Motor" für die atmosphärische Zirkulation dar [McIntyre, 1992]. Da ihre vertikale Ausbreitung eine westliche Strömung erfordert, jedoch im nordhemisphärischen Sommer in der freien Stratosphäre östliche Winde vorherrschen, ist ihre Propagation in die Höhe jahreszeitlich unterdrückt [Holton, 1992]. Hieraus resultiert die Saisonalität der Brewer-Dobson-Zirkulation. Brechende Rossby-Wellen induzieren ebenfalls eine schnelle horizontale Mischung entlang von Isentropen. Abb. 1.3 zeigt die Polarfront über der Antarktis. Anhand der  $N_2O$ -Verteilung lässt sich deutlich eine wellenförmige Struktur identifizieren. Eine beginnende Wellenbrechung ist südlich von Südamerika zu erkennen. Weiter fortgeschritten ist das Ereignis südlich von Neuseeland, wo die undifferenzierte  $N_2O$ -Verteilung auf Mischungsprozesse hinweist.

## 1.4 Die Definition der Tropopause

Die naheliegendste Definition der Tropopause ergibt sich aus der Schichtung der Atmosphäre über den Temperaturgradienten: Nach WMO (World Meteorological Organisation) [WMO, 1986] ist die Tropopause die unterste Oberfläche der Schicht, an der der vertikale Temperaturgradient den Wert  $-2 \text{ K/km}$  für mindestens 2 km nicht mehr unterschreitet. Diese Tropopausendefinition ist für praktische Zwecke nicht immer geeignet, da zum einen der Wert  $-2 \text{ K/km}$  recht willkürlich festgelegt ist und zum anderen vor allem im Bereich zyklonaler Störungen eine in thermischer Hinsicht undifferenzierte Tropopause vorliegt [Bethan et al., 1996].

Im Gegensatz zu der eher statischen Definition über die Temperatur wird die dynamische Tropopause über die Windfelder in Kombination mit der vertikalen Stabilität definiert. Kenngröße ist die potentielle Vortizität. Der Gradient von  $\Theta$  (vgl. Definition  $PV_{\text{Ertel}}$ ) ist ein Maß für die Schichtungsstabilität der Luftmasse. Diese nimmt in der Stratosphäre zu, so dass auch die PV in der Stratosphäre ansteigt. Für die Tropopause geben einige Autoren  $1,6 \text{ PVU}$  [Hoinka et al., 1993] bis hin zu  $3,5 \text{ PVU}$  an [Hoerling et al., 1991] ( $1 \text{ PVU} = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K kg}^{-1}$ ). Die dynamische Definition erlaubt eine Bestimmung der Tropopause auch unter den oben genannten Bedingungen, wenn die

thermische Definition versagt. Dabei stellt das Verhältnis von lateraler zu vertikaler Ausdehnung der zyklonalen oder antizyklonalen PV-Anomalie in der oberen Troposphäre die Schlüsselgröße für die Differenz zwischen thermischer und dynamischer Tropopause dar. In Abhängigkeit dieses Verhältnisses werden relative Vortizität und statische Stabilität unterschiedlich beeinflusst, so dass nur die dynamische Definition beiden Termen gerecht werden kann [Wirth, 2000].

Zur Bestimmung der PV ist die Kenntnis der Windfelder und die des  $\Theta$ -Gradienten Voraussetzung. Die auf ECMWF<sup>2</sup>-Daten beruhenden meteorologischen Analysen liefern eine maximale räumliche Auflösung von  $1,125^\circ \times 1,125^\circ$  in mittleren Breiten, so dass Strukturen der Größenordnung  $< 100$  km nicht mehr aufgelöst werden können. Dies kann im Bereich kleinskaliger atmosphärischer Variationen oder steiler Gradienten zu Abweichungen der dynamisch ermittelten Tropopause von der tatsächlichen Lage der Tropopause führen.

Da die PV für adiabatische Prozesse erhalten ist, verhält sie sich ähnlich wie ein konservativer Tracer. Deshalb lassen sich zur Feststellung der Tropopause quasikonservative Tracer heranziehen, die in hochaufgelösten Messungen vorliegen.  $O_3$  stellt in synoptischen Zeitskalen eine Erhaltungsgröße dar und ist normalerweise gut korreliert zur PV [Beckmann et al., 1994].

So definieren Bethan et al. [1996] auf einer Datenbasis von 600 Ozonsondenaufstiegen in mittleren bis hohen Breiten die chemische Tropopause für einen Gradienten von 60 ppbv/km bei einem gleichzeitigen mittleren Volumenmischungsverhältnis von  $O_3 > 80$  ppbv und  $O_3 > 110$  ppbv unmittelbar über der Tropopause. Der Unterschied von 800 m beim Vergleich zwischen thermischer Tropopause und Ozonopause [Bethan et al., 1996] entspricht qualitativ den aus den Überlegungen von Wirth [2000] abgeleiteten Differenzen durch die unterschiedlichen PV-Anomalien bei Zyklonen und Antizyklonen.

## 1.5 Stratosphären-Troposphären-Austausch

Die in den bisherigen Kapiteln beschriebenen Prozesse beziehen sich weitestgehend auf die freie Stratosphäre, die von der Brewer-Dobson-Zirkulation dominiert wird. Die unterste Stratosphäre wird als Schicht zwischen freier Stratosphäre und Troposphäre von zwei Seiten beeinflusst. Sie erfährt nach dem "downward-control"-Prinzip ganzjährig einen Nettofluss aus der freien Stratosphäre durch die  $\Theta = 380$  K-Fläche. Dieser diabatische Transport, der durch die Wellenaktivität in der oberen Stratosphäre kontrolliert wird, ist daher auf der Nordhalbkugel im Winter am stärksten ausgeprägt und schwankt saisonal um 50 % [Appenzeller et al., 1996a].

Für den Stratosphären-Troposphären-Austausch an der extratropischen Tropopause spielen insbesondere Prozesse an Tropopausenfaltungen im Bereich der Polarfront

<sup>2</sup>ECMWF = European center for medium range weather forecast

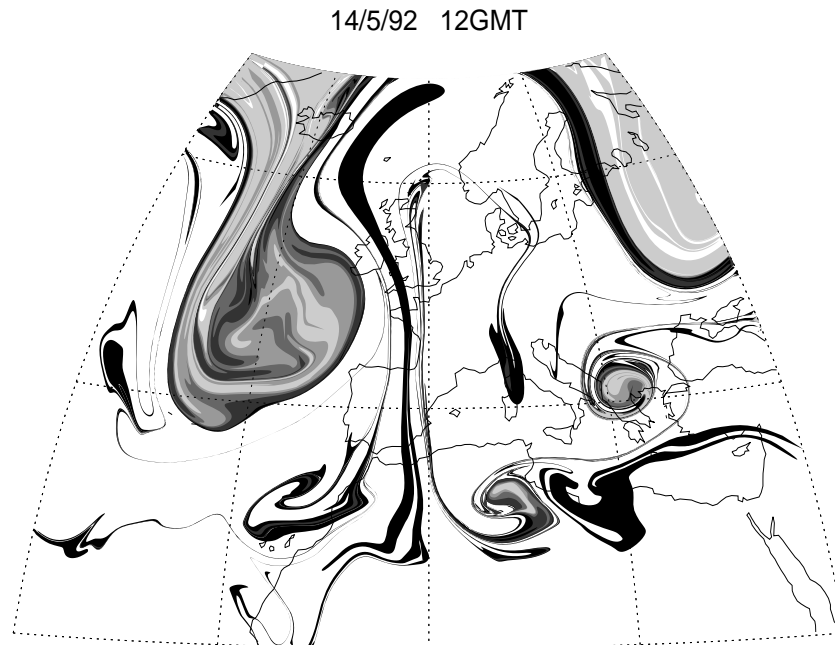
eine wichtige Rolle, wie schon früh aus  $O_3$ -Messungen geschlossen wurde [Danielsen, 1968], [Danielsen und Mohnen, 1977], [Shapiro, 1980]. Hierbei führt das Aufeinandertreffen von Luftmassen südlichen Ursprungs mit kühlerer Luft aus Norden zu einer Zone starker Baroklinität<sup>3</sup>, die durch große horizontale Temperaturgradienten und die Ausbildung eines Windmaximums gekennzeichnet ist. Entlang von Isentropen kommt es zu einem zungenartigen Eindringen stratosphärischer Luft in die Troposphäre und zu steilen isentropen PV-Gradienten. Allerdings wirkt der PV-Gradient an der Tropopause als Transportbarriere, so dass jeder Prozess, der irreversiblen Transport durch die Tropopause hindurch bewirkt, mit der Erzeugung oder Vernichtung von PV verbunden sein muss [Shapiro, 1980], [Lamarque und Hess, 1994]. Wie Lamarque und Hess [1994] zeigen konnten, sind hierfür turbulente Diffusion sowie diabatische Prozesse essentiell. Durch den Aufstieg der Luft im Warmsektor der Frontalzone kommt es zu verstärkter Wolkenbildung und zur Freisetzung von latenter Wärme durch Konvektion. An der Wolkenobergrenze bildet sich ein starker negativer Gradient der Erwärmungsrate durch Strahlungskühlung über den Wolken einerseits und die Freisetzung von latenter Wärme in den Wolken andererseits. Dies führt zu einer negativen PV-Tendenz und somit zu einem Transport aus der Stratosphäre in die Troposphäre. Im Kaltsektor reicht ein relativ schwacher positiver Gradient der Erwärmungsrate an der Tropopause aus, um einen Transport in umgekehrter Richtung zu ermöglichen. Daraus resultiert ein Dipolcharakter des Austauschs im Bereich der Faltung [Lamarque und Hess, 1994]: Auf der Ostseite der Faltung findet eine irreversible Mischung von stratosphärischer Luft in die Troposphäre statt, während ein Transport in entgegengesetzter Richtung auf der Westseite beobachtet wird [Kritz et al., 1991]. Dieser Transport ist den lokalen Vertikalwinden entgegengesetzt, was den diabatischen Charakter des Austauschs unterstreicht.

Neben der Ausbildung von Tropopausenfaltungen spielt die Ablösung von Kaltlufttropfen ("cut-off-low") von der polaren Luftmasse und ihre weitere Entwicklung eine wichtige Rolle für den Stratosphären-Troposphären-Austausch [Ebel et al., 1991], [Langford et al., 1996]. Diese können begleitet sein von subsynoptischen bis mesoskaligen isentropen positiven PV-Anomalien, die innerhalb von Stunden bis Tagen erodieren (vgl. Abb 1.4). Diese vergrößern dabei durch Spiralisierung die Kontaktfläche zwischen der stratosphärischen Intrusion und der sie umgebenden troposphärischen Luft, was zu einer irreversiblen Mischung von stratosphärischen Luftmassen in die Troposphäre führt [Appenzeller et al., 1996b] [Wirth et al., 1997].

Mischungsprozesse im Bereich des Subtropenjets sind bisher kaum untersucht worden. Einige Messungen zeigen, dass es trotz einer wesentlich schwächeren Baroklinität und einer somit flacheren Frontalzone am Subtropenjet im Vergleich zum Polarjet zu einem signifikanten Eintrag stratosphärischer Luft in die Troposphäre kommen kann [Langford, 1999], [Gouget et al., 1996]. Für einen Transport in umgekehrter Richtung liegen ebenfalls einige wenige Messergebnisse vor, die darauf hindeuten, dass isentropen

---

<sup>3</sup>In einer baroklin geschichteten Luftmasse verlaufen die Isentropen nicht parallel zu den Isobaren, andernfalls spricht man von einer barotropen Schichtung.



**Abbildung 1.4:** PV-Verteilung auf der  $\Theta = 320$  K-Fläche berechnet aus ECMWF-Daten mit Hilfe der contour-advection-Technik (aus Appenzeller et al. [1996b]).

Transport durch die subtropische Tropopause zur Einmischung troposphärischer Luftmassen in die unterste extratropische Stratosphäre geführt hat [Dessler et al., 1995], [Hintsa et al., 1998]. Ebenso wurde im Winter der Transport sogenannter "streamer" subtropischer troposphärischer Luft bis in die unterste Stratosphäre mittlerer und hoher Breiten gefunden [Vaughan und Timmis, 1998], [O'Connor et al., 1999]. Anhand von Trajektorien und der PV-Entwicklung zeigen die Autoren, dass es zu einer teilweisen Vermischung dieser Luftmassen mit denen der untersten Stratosphäre gekommen ist. Als Ursache werden brechende Rossby-Wellen in den Tropen vermutet, die eine antizyklonale Störung bewirken und einen Luftmassentransport nach Norden auslösen. Inwiefern jedoch solche Ereignisse episodisch oder kontinuierlich ablaufen, ist nicht klar.

So findet Chen [1995] einen ganzjährigen Stratosphären-Troposphären-Austausch unterhalb von  $\Theta = 330$  K, während im Sommer ein Maximum des irreversiblen Transports durch die extratropische Tropopause für Höhen zwischen  $\Theta = 340..360$  K auftritt. Während des Winters hingegen scheint der Austausch oberhalb von  $\Theta = 340$  K stark unterdrückt zu sein. Chen [1995] macht einen saisonal unterschiedlichen isen-

tropen Transport durch die Tropopause der Subtropen dafür verantwortlich. Die starke Ausprägung des Subtropenjets im Winter mit Windgeschwindigkeiten bis zu 90 m/s [Krishnamurti, 1961] sorgt für die Bildung starker isentroper PV-Gradienten, die eine starke Barriere gegen die Verschiebung von Luftpaketen darstellen. Im Sommer wird der PV-Gradient flacher, was zu einer größeren Durchlässigkeit der PV-Barriere führt und somit den isentropen Transport im Sommer gegenüber dem im Winter begünstigt. Insbesondere im Bereich der Sommermonsune über Mexiko und Asien treten hohe Meridionaltransportraten auf, die einen Transport im Bereich des Subtropenjets in die unterste Stratosphäre ermöglichen [Dunkerton, 1995]. Der Eintrag stratosphärischer Luftmassen in die Troposphäre am Subtropenjet wird ebenfalls für das Auftreten lokaler Ozonmaxima in mittleren Breiten verantwortlich gemacht [Langford, 1999], [Gouget et al., 1996].

Hinweise auf einen Transport aus der untersten Stratosphäre in die obere Troposphäre der Tropen wurden von Folkins et al. [1996], [1999] aus Spurengasmessungen abgeleitet. Oberhalb von 14 km zeichnet sich eine Änderung des tropischen Vertikalgradienten der Ozonkonzentration ab, was auf einen zusätzlichen Beitrag aus der extratropischen unteren Stratosphäre hindeutet. Dies steht in Einklang mit der Beobachtung, dass der konvektive Transport im Bereich der Hadley-Zelle nur bis in etwa 14 km Höhe reicht, während der Bereich darüber bis zur thermischen Tropopause als Übergangsschicht angesehen werden kann, die durch die Dynamik der Brewer-Dobson-Zirkulation beeinflusst wird [Highwood und Hoskins, 1998].

Tiefe Konvektion in den Extratropen wurde ebenfalls als möglicher Mechanismus für irreversiblen Transport aus der Troposphäre in die Stratosphäre identifiziert [Poulida et al., 1996], wobei der Beitrag dieses Transportwegs zum Stratosphären Troposphären Austausch nur schwer zu quantifizieren ist.

# Kapitel 2

## Spurengase in der Atmosphäre

Zur Identifikation von Mischungsprozessen und Transportwegen können Korrelationen verschiedener Spurengase herangezogen werden. Dies setzt allerdings Kenntnisse über die Quellen und Senken sowie die Lebensdauer der betreffenden Tracer voraus. Deshalb sollen in diesem Kapitel die wichtigsten chemischen Reaktionen, die die Verteilung der Spurengase bestimmen, erläutert werden.

Neben ihren Eigenschaften als Marker für Transport und Mischung haben die meisten diskutierten Spurengase auch eine klimatologische Relevanz, die ebenfalls dargestellt werden soll. Weiterhin wird der Korrelationsansatz erläutert, der die Grundlage für die Interpretation der Spurengasmessungen bildet.

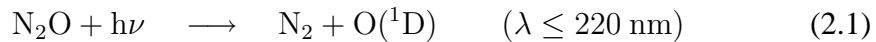
### 2.1 Quellen und Senken verschiedener Spurengase

#### 2.1.1 Distickstoffoxid und reaktive Stickstoffverbindungen

$\text{N}_2\text{O}$  oder Lachgas ist ein äußerst stabiles Molekül und entsteht hauptsächlich bei der Umsetzung von Biomasse durch Bakterien im Erdboden. In der Troposphäre existieren praktisch keine Verlustprozesse für  $\text{N}_2\text{O}$ , allerdings gibt es Hinweise auf die Aufnahme in Böden, wobei die Relevanz dieser Senke jedoch als eher gering eingeschätzt werden kann [IPCC, 1995a]. Auf Grund der resultierenden langen Lebensdauer ist  $\text{N}_2\text{O}$  daher in der Troposphäre annähernd gleichmäßig verteilt bei einer gegenwärtigen mittleren Konzentration von 311-312 ppbv. Bis 1991 wurde ein mittlerer jährlicher Anstieg von 0,25 % beobachtet, der sich in den letzten Jahren etwas abgeschwächt hat [WMO, 1999].

Die einzige bekannte Senke für  $\text{N}_2\text{O}$  ist die tropische Stratosphäre, in der zwei Verlustprozesse für  $\text{N}_2\text{O}$  ablaufen [Bates und Hays, 1967], [McElroy und McConnell, 1971].

Zu 90% ist die Photolyse am Abbau beteiligt [Minschwaner et al., 1993]:



10% des  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbaus erfolgen über die Reaktion mit hoch angeregtem molekularem Sauerstoff:



Die Reaktionen verzweigen im Verhältnis 0,4 : 0,6 (Reaktion 2.2/Reaktion 2.3) [Cantrell et al., 1994].

Gleichzeitig stellt Reaktion 2.3 die Hauptquelle für die in-situ Produktion von NO und seinen höheren Oxidationsprodukten in der unteren Stratosphäre dar. Da  $\text{O}({}^1\text{D})$  hauptsächlich in der tropischen Stratosphäre aus der Photolyse von  $\text{O}_3$  entsteht, bildet diese Region die Quellregion für stratosphärisches NO aus dem  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau. Aus den Verzweigungsverhältnissen ergibt sich eine maximale Produktionsrate von 12% [Michelsen et al., 1998]. Troposphärische Quellen für NO sind hauptsächlich Verbrennungsprozesse und NO-Produktion durch Blitze. Weiterhin stellen die Böden eine Quelle für NO dar, wobei die Quellstärke jedoch mit großen Unsicherheiten behaftet ist (vgl. Tab. 2.1).

Unter dem Einfluss von Sonnenlicht kommt es zu folgenden Reaktionen:



Da diese Reaktionen sehr schnell ablaufen, stellt sich innerhalb von Minuten ein photostationäres Gleichgewicht zwischen NO,  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$  ein. NO und  $\text{NO}_2$  werden als  $\text{NO}_x$  zusammengefasst.

Die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit OH führt zur Bildung von  $\text{HNO}_3$ , das auf Grund seiner Wasserlöslichkeit innerhalb weniger Tage aus der Troposphäre ausgewaschen wird. In der untersten Stratosphäre hat  $\text{HNO}_3$  im Sommer eine Lebensdauer von etwa einem Monat bis zu mehreren Monaten im Winter [Bregman et al., 1997]. Mit 50% - 90% [Kondo et al., 1992], [Lelieveld et al., 1997], [Fischer et al., 1997] bildet es den überwiegenden Anteil an  $\text{NO}_y$ <sup>1</sup> in der Stratosphäre.

$\text{HNO}_3$  spielt als Reservoirmolekül für stratosphärisches  $\text{NO}_x$  eine wichtige Rolle für die Chemie des Ozons, da über die Reaktion mit OH und Photodissoziation von  $\text{HNO}_3$   $\text{NO}_x$  wieder freigesetzt wird.

Obwohl die stratosphärische Lebensdauer der Hauptanteile von  $\text{NO}_y$  nur wenige Tage

<sup>1</sup>Die Summe der reaktiven Stickstoffverbindungen mit einer Wertigkeit größer als 2 wird als  $\text{NO}_y$  bezeichnet:  $\text{NO}_y = \text{NO}_x + \text{NO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{ClONO}_2 + \dots$

**Tabelle 2.1:** Troposphärische Quellen von NO in Tg N pro Jahr [Graedel und Crutzen, 1994]

Quellen	Produktion (in Tg N/Jahr)
anthropogen	
Verbrennung fossiler Brennstoffe	21
Biomassenverbrennung	2,5 - 8,5
Flugzeuge	0,6
natürlich	
Böden	10 - 20
Blitzentladungen	2 - 8
Transport aus der Stratosphäre	0,5

(NO<sub>x</sub>) bis Monate (HNO<sub>3</sub>) beträgt, geht man bei der Lebensdauer von NO<sub>y</sub> von Jahren bis Jahrzehnten aus. Die Gewinn- und Verlustprozesse bewirken hauptsächlich eine Umverteilung verschiedener NO<sub>y</sub>-Spezies ohne die Gesamtsumme zu verändern. Aus diesem Grund wurde den NO<sub>x</sub>-Emissionen des Luftverkehrs besonderes Augenmerk gewidmet. Besonders im Bereich des Nordatlantik-Flugkorridors werden große Mengen von NO<sub>x</sub> direkt in der Tropopausenregion freigesetzt [Brunner et al., 1998] und tragen zu einer Erhöhung des NO<sub>y</sub> in der untersten Stratosphäre bei. Somit ist mit einem Einfluss auf die lokale Chemie des Ozons zu rechnen (vgl. Kap. 2.1.3).

Ein Prozess, der zu einer vertikalen Umverteilung oder Entfernung von NO<sub>y</sub> aus der Stratosphäre führen kann, stellt die Denitrifizierung dar. Hierbei nehmen absinkende Wassereispartikel HNO<sub>3</sub> auf, das sie bei Überschreiten des Frostpunktes in tieferen Atmosphärenschichten wieder freisetzen [Waibel et al, 1999]. Da oberhalb von 200 hPa für diesen Vorgang dauerhaft Temperaturen unterhalb von 196,2 K herrschen müssen [Waibel, 1997], ist jedoch dieser Prozess in der Arktis - im Unterschied zur Antarktis - als Ausnahme zu sehen.

## 2.1.2 Kohlenmonoxid und Kohlendioxid

CO beeinflusst die Oxidationskapazität der Atmosphäre, da es den Hauptreaktionspartner für OH darstellt: Etwa 60% der verfügbaren OH-Moleküle reagieren mit CO [Crutzen, 1995], [Kanakidou und Crutzen, 1999]. Da OH jedoch eine herausragende Rolle für die Selbstreinigungskraft der Atmosphäre spielt, nimmt CO über OH indirekt einen starken Einfluss auf die Chemie der Atmosphäre. Außerdem spielt es in Abhängigkeit der NO<sub>x</sub>-Konzentration eine wichtige Rolle für die Zerstörung oder Produktion von O<sub>3</sub> (s. nächstes Kapitel).

Natürliche Quellen von CO sind die Oxidation von CH<sub>4</sub>, NMHC's (nicht-Methan Kohlenwasserstoffe) und die Verbrennung von Biomasse (siehe Tab. 2.2). Dazu kommt als anthropogene Quelle die Verbrennung fossiler Brennstoffe. Die Verteilung von

**Tabelle 2.2:** Quellen und Senken von CO in Tg CO pro Jahr [nach WMO, 1999].

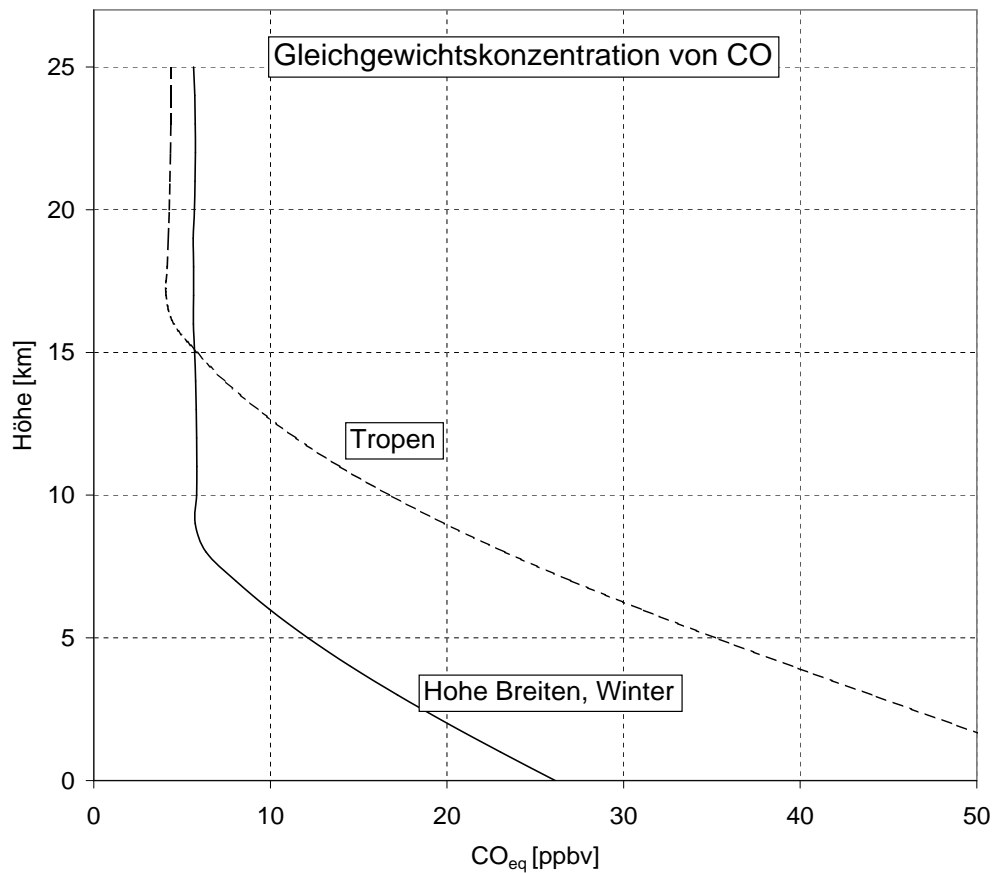
Quellen	Tg CO/Jahr		
Verbrennung fossiler Brennstoffe	300	-	500
Biomassenverbrennung	300	-	700
Methanoxidation	400	-	800
NMHC-Oxidation	200	-	600
Ozeane	20	-	200
Vegetation	20	-	200
Summe:	1240	-	3000
<b>Senken</b>			
Reaktion mit OH	1400	-	3000
Abbau in der Stratosphäre		ca. 100	
Bodenaufnahme	100	-	600
Summe:	1600	-	3700

CO weist eine saisonale und zonale Abhängigkeit auf. Die mittleren Konzentrationen schwanken in der freien Troposphäre jahreszeitlich zwischen 80 ppbv und 200 ppbv in hohen Breiten und 40 ppbv - 100 ppbv in den nördlichen Tropen, wobei die Maxima im Spätwinter erreicht werden [WMO, 1999]. In der südlichen Hemisphäre liegen die mittleren CO-Konzentrationen deutlich niedriger als in der Nordhemisphäre, da der anthropogene Anteil an den Emissionen von CO und seiner Vorläufermoleküle auf der Südhalbkugel geringer ist. Die mittlere Lebensdauer von CO in der freien Troposphäre liegt bei 2 Monaten [Wang und Prinn, 1999], während in der untersten Stratosphäre mit 3 Monaten von einer etwas größeren mittleren Lebensdauer ausgegangen werden kann [Herman et al., 1999].

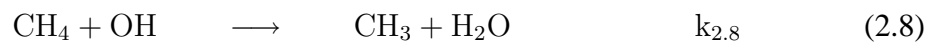
In der oberen Stratosphäre und Mesosphäre wird CO aus der photolytischen Spaltung von CO<sub>2</sub> gebildet:



Da diese Reaktion jedoch weitgehend in der Mesosphäre abläuft [Hall und Prather, 1993], spielt sie für die untere Stratosphäre keine nennenswerte Rolle. Hier stellt die Methanoxidation die einzige signifikante photochemische Quelle für CO dar, wobei der erste Schritt der Reaktionskette, die Reaktion von CH<sub>4</sub> mit OH, geschwindigkeitsbestimmend ist. Der Abbau von CO erfolgt ebenfalls über die Reaktion mit OH, jedoch mit deutlich größerer Ratenkonstante als die Methanoxidation:



**Abbildung 2.1:** Breitenabhängige Profile der abgeschätzten Gleichgewichtskonzentration von CO unter idealisierten Bedingungen (s. Text). Für die tropische Stratosphäre ergibt sich nach  $k_{2.8}$  eine etwas niedrigere CO-Gleichgewichtskonzentration, da von einer geringeren Temperatur oberhalb der Tropopause ausgegangen wurde ( $T_{\text{trop}} = 200 \text{ K}$ ,  $T_{\text{Winter}} = 210 \text{ K}$ ). Für die Troposphäre liefert die Rechnung lediglich eine CO-Untergrenze, da neben der Methanoxidation keine anderen CO-Quellen in die Abschätzung eingehen.



$$k_{2.8} = 2,45 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-1775/T)^b$$

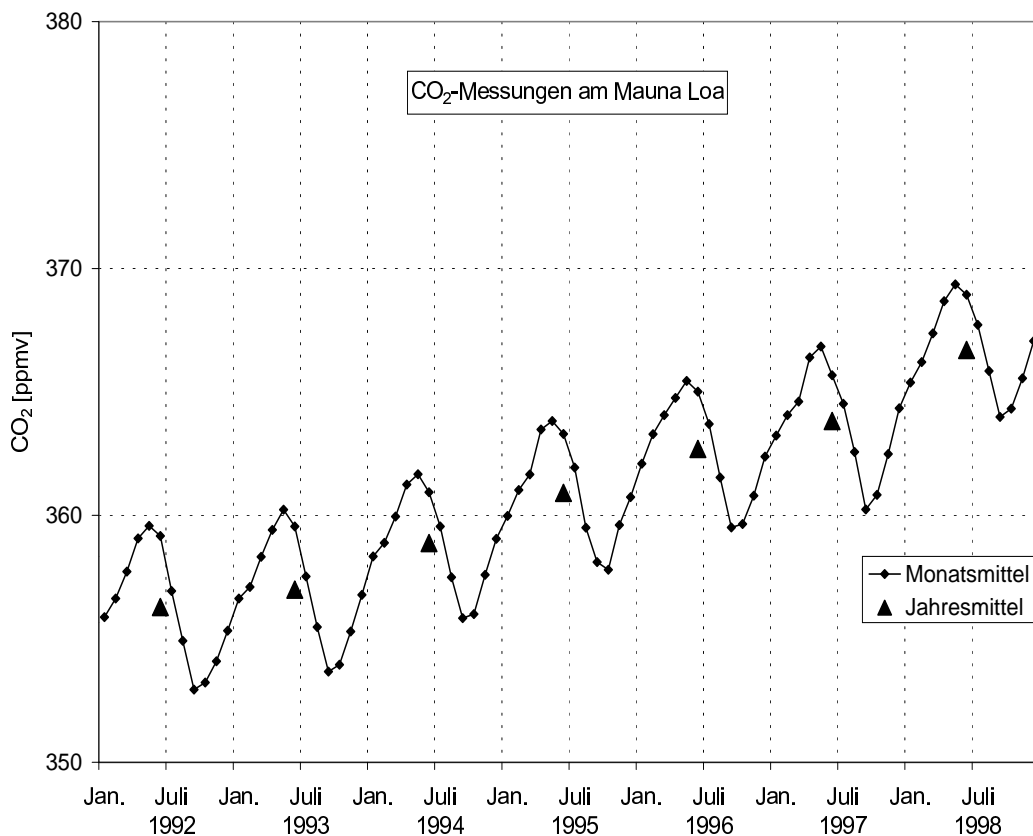
$$k_{2.9} = 1,5 \cdot 10^{-13} \cdot (1 + 0,6 \cdot p/1014)^b$$

<sup>b</sup>[DeMore et al., 1997]

Auf Grund der langen stratosphärischen Lebensdauer von  $\text{CH}_4$  von  $93 \pm 18$  Jahren [Volk et al., 1997] kann man in guter Näherung für Zeiträume von Monaten eine zeitlich konstante  $\text{CH}_4$ -Konzentration annehmen. Ohne zusätzlichen Transport aus der Troposphäre resultiert dann in der freien Stratosphäre eine im Wesentlichen temperaturabhängige Gleichgewichtskonzentration von CO zwischen 5,0 ppbv und 7,5 ppbv (vgl. Abb. 2.1):

$$[\text{CO}]_{\text{eq}} = k_{2,8}/k_{2,9} \cdot [\text{CH}_4] \quad (2.10)$$

Die Endprodukte der Oxidation von Kohlenwasserstoffen und CO sind Wasser und  $\text{CO}_2$ . Gemessen an der mittleren Gesamtkonzentration von  $\text{CO}_2$  (1993: 356 ppmv, [IPCC, 1995b]) machen diese Quellen jedoch nur einen geringen Anteil an der Produktion von  $\text{CO}_2$  aus. Kohlendioxid entsteht bei allen Verbrennungsprozessen und bei Atmungsvorgängen. Da es praktisch keine chemischen Senken in der Atmosphäre hat,



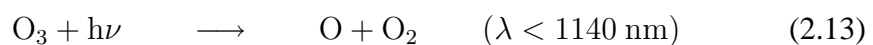
**Abbildung 2.2:** Verlauf der troposphärischen  $\text{CO}_2$ -Konzentration am Mauna Loa [Keeling und Whorf, 1999].

ist seine Aufenthaltszeit nur durch Löslichkeit im Meerwasser, Aufnahme durch lebende Biomasse oder Transport in die oberste Atmosphäre begrenzt [Schimel et al., 1994], wo es photolysiert wird. Es unterliegt einem jährlichen Anstieg von 1,4-1,5 ppmv, so dass von einer gegenwärtig mittleren troposphärischen Konzentration von 366 ppmv ausgegangen werden kann. Das Volumenmischungsverhältnis in der Troposphäre zeigt starke saisonale und örtliche Schwankungen mit maximalen Konzentrationen gegen Ende des Winters und Minimalkonzentrationen zu Beginn des Herbstes (Abb 2.2). Dabei kann die jahreszeitliche Amplitude in hohen nördlichen Breiten bis zu 18 ppmv betragen [Conway et al., 1994].

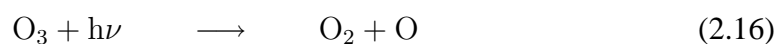
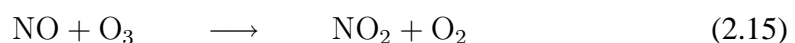
Der Anstieg des  $\text{CO}_2$  hat vor allem Bedeutung für den Strahlungshaushalt der Atmosphäre, da höhere Konzentrationen von  $\text{CO}_2$  (wie auch von  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ , FCKW's und troposphärischem  $\text{O}_3$ ) zu einer troposphärischen Erwärmung führen. Damit einher geht eine Abkühlung der Stratosphäre, da es in höheren Atmosphärenschichten zu einer verstärkten Abstrahlung kommt. Modelle deuten darauf hin, dass der Konzentrationsanstieg dieser langlebigen und infrarotaktiven Tracer seit der Industrialisierung eine Abkühlung von -0,45 K im Höhenbereich von 50-100 hPa verursacht hat. Wie Messungen jedoch zeigen, hat sich dieser Trend in den letzten Jahrzehnten mit 0,6-1,0 K/Dekade vervielfacht, was vermutlich auf die Ozonabnahme in der unteren Stratosphäre zurückzuführen ist [WMO, 1999]. Eine Temperaturabnahme begünstigt jedoch die Entstehung von PSC's (Polar Stratospheric Clouds), die wiederum den Ozonabbau verstärken.

### 2.1.3 Ozon

Die Hauptquellregion von  $\text{O}_3$  ist die Stratosphäre. Einen ersten Ansatz, um die Ozonverteilung in der Stratosphäre zu erklären, machte Chapman 1930 [Chapman, 1930]:



Die Reaktion 2.14 alleine läuft allerdings zu langsam ab, um die beobachtete Verteilung des Ozons in der Stratosphäre zu erklären. Der katalytische Abbau über  $\text{NO}_x$ , das in der Stratosphäre durch Reaktion 2.3 vorhanden ist, wurde 1970 erkannt [Crutzen, 1970]:



Neben dem  $\text{NO}_x$ -Zyklus führen in ähnlicher Weise Reaktionen mit  $\text{HO}_x$  ( $= \text{HO} + \text{HO}_2$ ),  $\text{ClO}_x$  ( $= \text{Cl} + \text{ClO}$ ) und  $\text{BrO}_x$  ( $= \text{Br} + \text{BrO}$ ) zu einem Ozonabbau, wobei auch diese Zyklen katalytisch ablaufen.

Besondere Bedeutung für das stratosphärische Budget von Chlor und den  $\text{ClO}_x$ -Zyklus haben hierbei Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW's, z.B.  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ), die extrem inert sind und nicht aus der Troposphäre entfernt werden [Warneck, 1988]. Gelangen sie in die Stratosphäre, werden sie unter Freisetzung von Cl-Radikalen photolytisch gespalten, die wiederum an der katalytischen  $\text{O}_3$ -Zerstörung teilnehmen [Molina und Rowland, 1974], [Stolarski und Cicerone, 1974].

Brom gelangt hauptsächlich in Form bromierter Kohlenwasserstoffe (Halone) in die Stratosphäre, wobei es für die Ozonzerstörung noch effektiver als Chlor wirkt (bezogen auf einzelne Moleküle), da es sich schwerer in die reaktionsträge Säureform umwandelt.

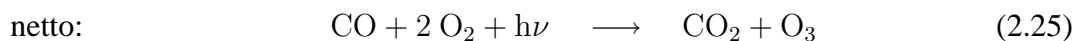
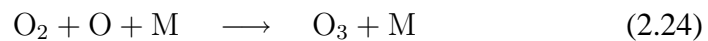
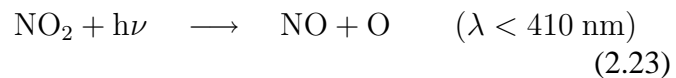
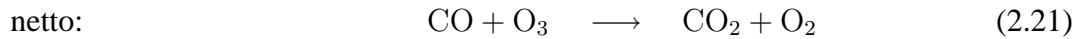
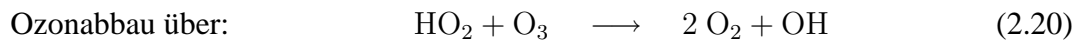
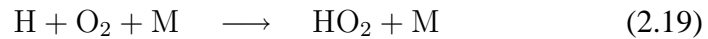
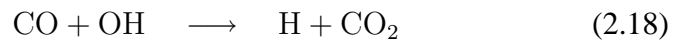
Die Reaktion der ozonzerstörenden Radikale untereinander führt zu Verbindungen, die nicht unmittelbar mit Ozon reagieren (z.B.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{ClONO}_2$ ). Jedoch fungieren diese als Reservoirspezies, da sie photolytisch zerlegt werden können oder ozonchemisch relevante Radikale über heterogene Reaktionen auf Partikeloberflächen freisetzen.

Dieser Umstand trägt im Beisein polarer Stratosphärenwolken (PSC's) zur Entstehung der polaren Ozonminima im Frühling bei: Während des Winters fallen die Temperaturen innerhalb des Vortex soweit, dass sich PSC's bilden. Auf deren Oberfläche reagiert Chlornitrat mit  $\text{HCl}$  zu  $\text{HNO}_3$ , das im Eis gebunden bleibt und zu gasförmigen  $\text{Cl}_2$ , das freigesetzt wird. Sobald im Frühling die zunehmende Sonneneinstrahlung zur photolytischen Spaltung von  $\text{Cl}_2$  in Radikale führt, setzt der  $\text{ClO}_x$ -Zyklus ein. Da  $\text{NO}_x$  im Eis gebunden bleibt, kommt es nicht zur "Neutralisation" der Radikale und der Ozonabbau kann sich fortsetzen, solange die Temperaturen niedrig genug bleiben, um die Existenz von PSC's zu gewährleisten [Crutzen und Arnold, 1986], [Solomon et al., 1986], [McElroy et al., 1986].

Insgesamt wurde in den letzten Jahren auch außerhalb der Polargebiete breitenabhängig ein negativer Trend der Gesamtozonsäule von bis zu -4,4 % pro Dekade festgestellt, wobei im gesamten Höhenbereich der Stratosphäre eine Abnahme zu verzeichnen ist [WMO, 1999]. Im Bereich der mittleren nördlichen Breiten ( $40^\circ\text{N}$ - $53^\circ\text{N}$ ) finden sich Maxima des Ozonverlusts in der unteren Stratosphäre in Höhen zwischen 15 km und 20 km (-7,3% bzw. -5,1% pro Dekade) und in 40 km Höhe (-7,4% pro Dekade) [Randel et al, 1999]. Obwohl im Frühling speziell in der extratropischen untersten Stratosphäre zwischen  $\Theta = 330..380$  K ein Maximum der  $\text{O}_3$ -Konzentration auftritt [Wang et al., 1998], zeigt sich der stärkste relative  $\text{O}_3$ -Verlust unterhalb von 20 km zur gleichen Jahreszeit. Oberhalb von 20 km bleibt die mittlere gemessene Abbaurate während eines Jahres annähernd konstant [Randel et al, 1999].

In der Troposphäre können hohe Konzentrationen von  $\text{NO}_x$  in Anwesenheit von  $\text{CH}_4$ , NMHC's oder  $\text{CO}$  sowohl zum Ozonabbau als auch zur Ozonbildung ("Ozonsmog")

beitragen:

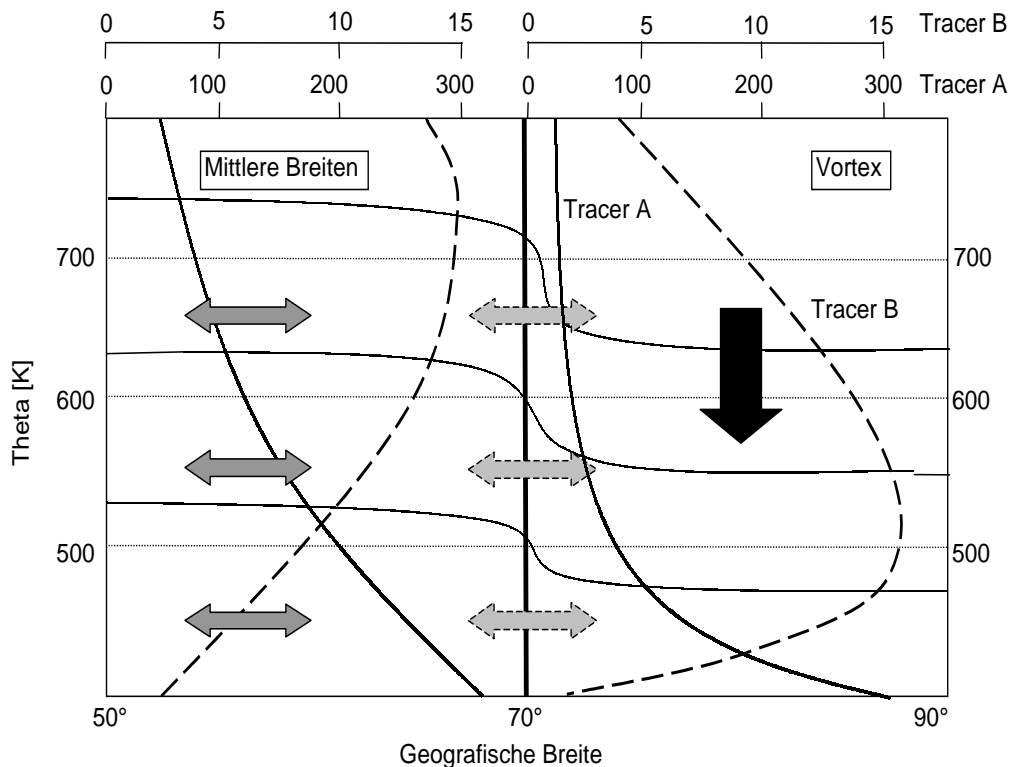


Welcher der Reaktionszyklen abläuft, hängt auf Grund der um den Faktor 4000 größeren Ratenkonstante von Reaktion 2.22 im Vergleich zu 2.20 vom Verhältnis der Konzentrationen von NO und O<sub>3</sub> ab: Falls [NO]/[O<sub>3</sub>] > 1 : 4000 ist, überwiegt der ozonproduzierende Zweig, sonst der ozonzerstörende. Somit bilden Gebiete mit stark verschmutzter Luft und hoher Strahlungsintensität troposphärische Quellen für O<sub>3</sub>.

## 2.2 Der Nachweis von Mischung

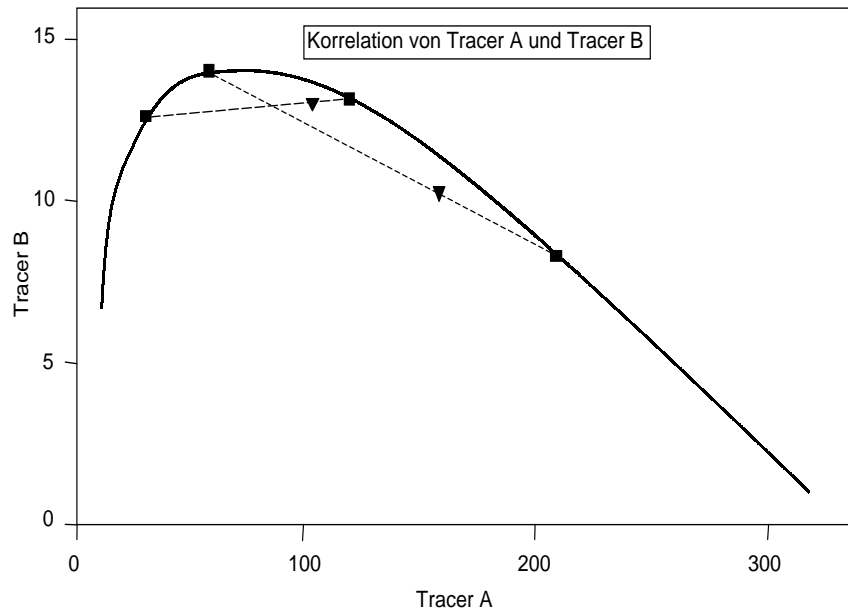
### 2.2.1 Korrelationen

Die atmosphärische Verteilung von Spurengasen hängt zum einen von der Verteilung der oben dargestellten Quellen und Senken ab, zum anderen ist sie durch die Zeitkonstanten der atmosphärischen Transportvorgänge und der photochemischen Lebensdauer bestimmt. In der Stratosphäre kann der Transport von Luftmassen als hochgradig anisotrop angesehen werden in folgendem Sinne: Die Transportgeschwindigkeit unterliegt hier einer starken Richtungsabhängigkeit. Unter dem Einfluss der langsamen Brewer-Dobson-Zirkulation im Zeitraum von Jahren bilden sich in der Stratosphäre meridionale Gradienten der Spurengasmischungsverhältnisse aus. Demgegenüber steht der Horizontaltransport durch brechende Rossby-Wellen (vgl. Abb. 1.3), der einen vergleichsweise schnellen Transport in der Größenordnung von Wochen bis Monaten induziert [Boering et al., 1994]. Aus dieser Anisotropie des stratosphärischen Transports resultiert eine Homogenisierung der Mischungsverhältnisse langlebiger Tracer auf den Flächen des schnellen Horizontaltransports, was ein Abflachen der meridionalen Gradienten zur Folge hat.



**Abbildung 2.3:** Qualitatives Bild einer Transportbarriere am Vortexrand. Graue Doppelpfeile zeigen den horizontalen Transport an, der im Winter im Bereich der Transportbarriere (bei etwa 70°N) unterbrochen ist (gestrichelte Doppelpfeile). Diabatisches Absinken im Vortex (schwarzer Pfeil) führt zu einer Verschiebung der Tracerisoplethen (dünne durchgezogene Linien) relativ zur potentiellen Temperatur. Diese Verschiebung ist ebenfalls in den  $\Theta$ -Profilen zweier Tracer A ( $\text{N}_2\text{O}$ -ähnlich, durchgezogene Linie) und B ( $\text{NO}_y$ -ähnlich, gestrichelte Linie) zu erkennen.

Falls die chemische Lebensdauer eines Tracers sehr viel größer als der Zeitraum für diesen schnellen Horizontaltransport ist, wird sein Mischungsverhältnis lediglich durch die Balance zwischen quasihorizontalem und vertikalem Transport bestimmt. Das Spurengas befindet sich im "Steigungsgleichgewicht" ("slope-equilibrium"). Da in der untersten Stratosphäre der Extratropen mit einer diabatischen Abkühlung von 1 K/20 Tagen [Holton et al., 1995] gerechnet werden kann, ergibt sich bei längeren Transportzeiten eine leichte Neigung der Tracerisoplethen gegen die Isentropen. Somit stellen die Isentropen nur näherungsweise Tracerisoplethen dar, falls Langlebigkeit im obigen Sinne und keine Einschränkung des quasihorizontalen Transports vorliegt. Für unterschiedliche Spurengase im Steigungsgleichgewicht resultieren jedoch sehr



**Abbildung 2.4:** Korrelation der Tracer aus Abb. 2.3 (durchgezogene Linie). Die gestrichelten Geraden zeigen anomale Mischungsgeraden, die sich durch quasihorizontale (isentropische) Mischung nach dem Auflösen der Transportbarriere ergeben. Bei vollständiger Mischung zweier diskreter Luftmassen ergeben sich aus den Mischungsgeraden einzelne Punkte (Dreiecke).

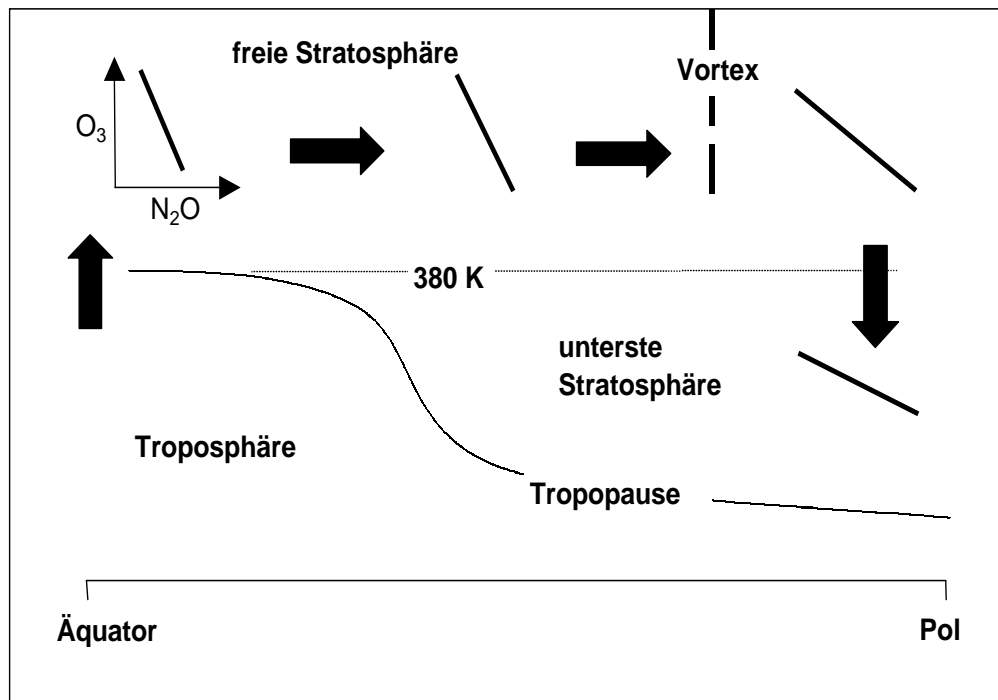
ähnliche Isoplethen [Mahlman et al., 1986], da ihre horizontale Verteilung ausschließlich durch Transportvorgänge und nicht durch lokale chemische Quellen und Senken bestimmt wird. Misst man an zwei Orten gleiche Konzentrationen eines Tracers, so müssen sich auch gleiche Mischungsverhältnisse eines zweiten Tracers finden, falls dieser den Voraussetzungen des Steigungsgleichgewichts unterliegt. Aus diesem Grund stellen sich kompakte (nicht notwendigerweise lineare) Korrelationen zwischen solchen Spurengasen ein, die den Voraussetzungen des Steigungsgleichgewichts gehorchen [Plumb und Ko, 1992].

Falls die chemische Lebensdauer zweier Tracer zusätzlich lang gegenüber der vertikalen Transportzeit ist, stellt sich ein konstanter Gradient zwischen diesen ein: Die Korrelation ist linear ("Gradientengleichgewicht"). Die beobachtete Steigung der Korrelation ist unabhängig vom Ort der Messung, solange die Voraussetzungen des Steigungsgleichgewichts erfüllt sind. Die Messung von unterschiedlichen Steigungen zweier langlebiger Tracer impliziert somit eine Verletzung dieser Voraussetzungen: Falls in einer Region die lokale Lebensdauer eines Tracers ähnlich der Zeit für den Vertikaltransport wird, resultiert hieraus in dieser Höhenregion eine gekrümmte

Korrelation. Unter den Voraussetzungen des Steigungsgleichgewichts bleibt diese gekrümmte Korrelation kompakt und lässt sich entlang der Tracerisoplethen nachweisen.

Ist der schnelle quasi-horizontale Transport durch Transportbarrieren eingeschränkt (wie z.B. am polaren Vortex), hat dies zwei Effekte: Zum einen wird das Verhältnis zwischen langsamen Vertikal- zu schnellem Horizontaltransport verändert, d.h. der Transport ist nicht mehr anisotrop. Zum anderen ist unter Umständen die Voraussetzung einer langen photochemischen Lebensdauer relativ zur horizontalen Mischung nicht mehr erfüllt. Wie sich dies auf die Korrelationen auswirkt, sei am Beispiel von  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{NO}_y$  und  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{O}_3$  demonstriert:  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_y$  erfüllen mit ihrer lokalen Lebensdauer von Jahrzehnten bis zu 120 Jahren [Nevison et al., 1997], [Volk et al., 1997] in der untersten Stratosphäre die Voraussetzung des Steigungs- und Gradientengleichgewichts, so dass sich bei uneingeschränktem horizontalem Transport kompakte, lineare Korrelationen einstellen. In Höhen über 30 km (entspricht  $\text{N}_2\text{O} \leq 150$  ppbv) findet verstärkt ein Abbau von  $\text{NO}_y$  über die Reaktion von atomarem Stickstoff mit  $\text{NO}$  statt [Michelsen et al., 1998], was eine kürzere  $\text{NO}_y$ -Lebensdauer zur Folge hat. Die resultierende  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{NO}_y$ -Korrelation ist dementsprechend im Bereich bis  $\text{N}_2\text{O} \approx 150$  ppbv linear mit negativer Steigung, erreicht ein Maximum und fällt mit weiter abnehmendem  $\text{N}_2\text{O}$  auf Grund der kürzeren Lebensdauer von  $\text{NO}_y$  ab. Bei uneingeschränktem Horizontaltransport manifestiert sich diese Korrelation unabhängig von der geografischen Breite des Messorts (vgl. Abb. 2.3 und Abb. 2.4).

Während des Winters stellt der Polarwirbel eine Transportbarriere dar, so dass zwischen Vortexinnerem und -äußerem kaum horizontaler Austausch mehr stattfindet. Diabatisches Absinken führt dazu, dass gegen Ende des Winters die Isentropen, die den Vortexrand queren, nicht mehr mit dem Verlauf der Tracerisoplethen wie vor Beginn des Winters übereinstimmen: Die Tracerisoplethen sind im Inneren des Vortex zu geringeren Höhen verschoben (vgl. Abb. 2.3). Solange keine Mischung zwischen Vortexäußerem und Vortexinnerem auftritt und keine Denitrifizierung eine Umverteilung von  $\text{NO}_y$  bewirkt, bleiben die kompakten Korrelation sowohl innerhalb als auch außerhalb des Vortex erhalten. Löst sich die Barriere jedoch im Frühling auf, führt der schnelle Horizontaltransport zur Mischung dieser isentrop unterschiedlichen Reservoirs. In Abhängigkeit von  $\Theta$  resultieren hieraus Mischungsgeraden mit unterschiedlicher Steigung, die als "anomale Mischungsgeraden" [Vaugh et al., 1997] bezeichnet werden, da ihre Steigungen von der des linearen Abschnitts der normalen Korrelation abweichen (vgl. Abb. 2.4). Voraussetzung für die Bildung anomaler Mischungsgeraden ist, dass zwei Reservoirs unterschiedlicher Luftmassen vorliegen, d.h. dass keine kontinuierliche Mischung zwischen diesen beiden Reservoirs zu einem Abflachen des isentropen Gradienten des Mischungsverhältnisses geführt hat und somit kein Steigungsgleichgewicht nach Plumb und Ko [1992] vorliegt [Vaugh et al., 1997]. Aus Abb. 2.4 lässt sich ebenso ableiten, dass sich eine signifikant unterschiedliche Steigung zwischen langlebigen Tracern nur dann ergibt, wenn die normale Korrelation gekrümmt ist und die beteiligten Punkte der Korrelation weit



**Abbildung 2.5:** Die  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{O}_3$ -Korrelation in Abhängigkeit der geografischen Breite und der Zeit. Die tropische Stratosphäre stellt die Quellregion für  $\text{O}_3$  dar. Während des Transports zu höheren Breiten innerhalb einiger Monate findet ein  $\text{O}_3$ -Abbau statt, der relativ zu  $\text{N}_2\text{O}$  in einer flacheren Steigung der Korrelation resultiert. Insbesondere führt die Transportbarriere des Vortex zu einem größeren  $\text{O}_3$ -Verlust innerhalb des Vortex, da der Zustrom ozonreicher Luft aus niedrigen Breiten blockiert wird.

genug auseinander liegen, d.h. die beteiligten Reservoirs deutliche Unterschiede in ihrer chemischen Zusammensetzung aufweisen.

Anhand von  $\text{NO}_y$ - $\text{N}_2\text{O}$ -Korrelationen wurden Transportprozesse und die Dynamik der polaren Vortizes untersucht sowie Denitrifizierungsprozesse identifiziert [Michelsen et al., 1998], [Waibel et al, 1999], da die Sedimentation von  $\text{NO}_y$  ebenfalls eine Störung des  $\text{NO}_y$ -Mischungsverhältnisses relativ zu  $\text{N}_2\text{O}$  darstellt.

Aus unterschiedlichen Steigungen der  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{NO}_y$ -Korrelation schließen Michelsen et al. [1998] ebenfalls auf eine Transportbarriere in den Tropen oberhalb von 25 km, während darunter Mischung mit extratropischer stratosphärischer Luft zu einer "Verdünnung" des  $\text{NO}_y$  relativ zu  $\text{N}_2\text{O}$  führt, was in einer flacheren Steigung resultiert.

Darüberhinaus kann eine Einschränkung des quasihorizontalen Transports dazu führen, dass die nun größere Zeitskala für horizontale Mischung ähnlich der photochemischen Lebensdauer von Tracern wird. Hieraus resultiert eine Verletzung

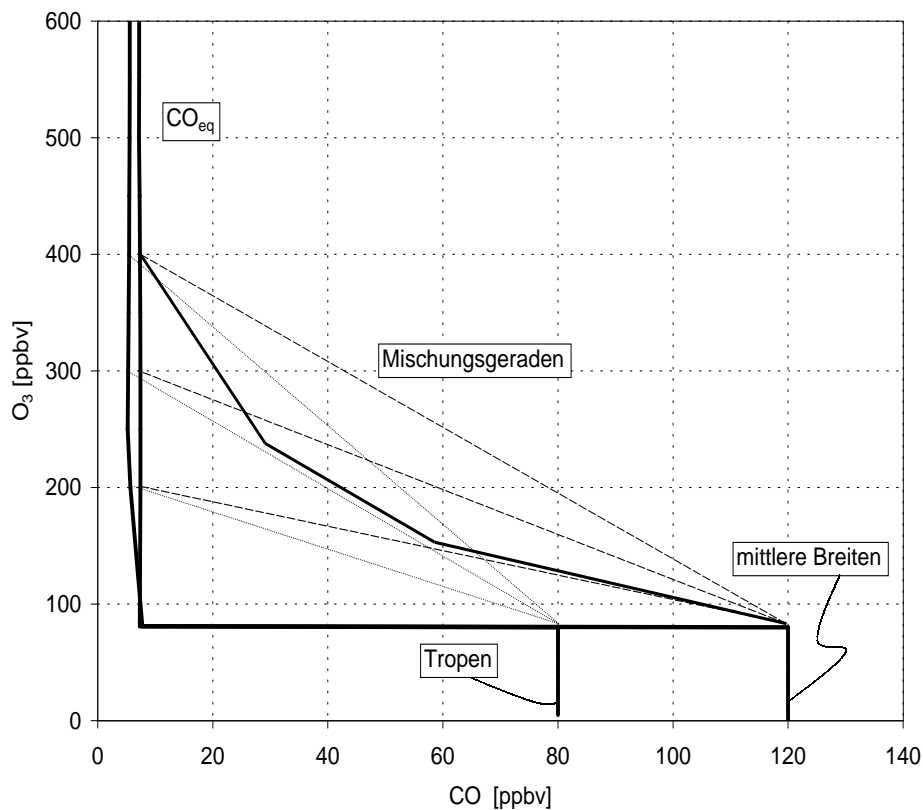
der Voraussetzungen des Steigungsgleichgewichts, die sich auf die Korrelation mit langlebigen Tracern auswirkt. Dies ist beispielsweise für  $O_3$  mit einer Lebensdauer von einigen Monaten in der unteren Stratosphäre [Solomon et al., 1985] der Fall (vg. Abb. 2.5): Im Winter blockiert die Transportbarriere am Vortexrand den Nachschub  $O_3$ -reicher Luft aus niedrigen Breiten in die polare Stratosphäre. Der sukzessive Abbau von  $O_3$  im Vortexinneren führt zu einer Verringerung der Konzentration relativ zu einem inerten Tracer wie  $N_2O$  oder  $CH_4$ , was in einer Änderung der Steigung der Korrelation resultiert [Hall und Prather, 1995], [Müller et al., 1997a], [Bregman et al., 2000]. Falls diabatisches Absinken innerhalb des Polarwirbels während des Winters bis in die unterste Stratosphäre reicht, sollte sich die Korrelation im Frühling in den Luftmassen unterhalb des Vortex nachweisen lassen.

Die Korrelation von  $N_2O$  mit  $CO_2$  bietet darüberhinaus die Möglichkeit, das mittlere Alter von Luftmassen zu ermitteln. Bischof et al. [1985] fanden mit zunehmender Höhe eine Abnahme des  $CO_2$  in der Stratosphäre. Da  $CO_2$  keine stratosphärischen photochemischen Senken besitzt, lässt sich diese  $CO_2$ -Abnahme zum troposphärischen Anstieg in Beziehung setzen. Durch die Korrelation mit  $N_2O$  als Tracer für Transport kann so über die  $CO_2$ -Konzentration auf ein mittleres Alter der Luftmassen geschlossen werden [Bischof et al., 1985], [Schmidt and Khedim, 1991], [Boering et al., 1994], [Boering et al., 1996]. Überdies lassen sich über die Ausbreitung des saisonalen  $CO_2$ -Zyklus' Rückschlüsse auf Transportgeschwindigkeiten ziehen [Strahan et al., 1998].

### 2.2.2 Die Bedeutung von CO als Tracer für Transport

Korrelationen verschiedener Spurengase mit CO bieten eine effektive Möglichkeit, den Einfluss troposphärischer Luftmassen in der untersten Stratosphäre einfach nachzuweisen, da erhöhtes CO nur durch troposphärischen Einfluss erklärt werden kann. Anhand von  $CO$ - $O_3$ -Korrelationen wurden Transportprozesse im Bereich von Tropopausenfaltungen [Danielsen et al., 1987], [Hipskind et al., 1987] sowie Konvektion in den Extratropen [Poulida et al., 1996], [Dickerson et al., 1987], [Ström et al., 1999] untersucht. CO erfüllt die Voraussetzung der Langlebigkeit nicht, die zur Bildung eines globalen Steigungsgleichgewichts nach Plumb und Ko [1992] notwendig ist: Die chemische Lebensdauer von CO in der Tropopausenregion liegt mit einigen Wochen bis Monaten in einer ähnlichen Größenordnung wie die Zeiten für quasihorizontale Mischung. Andererseits können Abweichungen vom nahezu konstanten stratosphärischen Hintergrundwert, der aus der Balance von CO-Bildung durch Methanoxidation und CO-Abbau über OH resultiert (vgl. Abb. 2.1), nur aus zusätzlichen troposphärischen Quellen stammen und somit Transportprozessen zugeordnet werden. Überdies deutet erhöhtes CO entsprechend seiner Lebensdauer in der Größenordnung von Wochen bis Monaten auf relativ frischen troposphärischen Einfluss hin.

Auf Grund der chemischen Quellenfreiheit von CO in der Stratosphäre für synoptische Zeitskalen und dem daraus resultierenden quasikonstanten Gleichgewichtswert eignet es sich hervorragend, um Mischungsprozesse zu identifizieren. Speziell aus der Korrelation mit O<sub>3</sub>, das in der ungestörten Atmosphäre eine "entgegengesetzte" Quellen- und Senkenverteilung aufweist, lassen sich Rückschlüsse auf Mischungsprozesse ziehen. Wegen des CO-Gleichgewichtswerts resultiert die Korrelation von O<sub>3</sub> mit CO im Idealfall in einer "L"-Form, deren Schenkel die Troposphäre und die Stratosphäre repräsentieren (vgl. Abb. 2.6). Der stratosphärische Ast weist konstante CO- und variierende O<sub>3</sub>-Werte auf, während an der Tropopause variable hohe CO-Konzentrationen bei - im Vergleich zur Stratosphäre - relativ einheitlichen O<sub>3</sub>-Konzentrationen von 50 ppbv bis 100 ppbv auftreten. Voraussetzung dafür ist, dass keine Transportprozesse durch die Tropopause vorliegen. Mischung zwischen diesen beiden Ästen führt



**Abbildung 2.6:** Ideale Mischungsgerechten für die Korrelation von CO und O<sub>3</sub> für den Fall getrennter troposphärischer und stratosphärischer Reservoirs. Stratosphärische CO-Werte werden durch die Gleichgewichtskonzentration aus Abb. 2.1 repräsentiert, für die Troposphäre wurde CO = 80 ppbv (Tropen) und CO = 120 ppbv (mittlere Breiten) angenommen.

zu Mischungsgeraden ähnlich den anomalen Geraden nach Waugh et al. [1997]. Im Unterschied zu den dort angenommenen langlebigen Tracern lässt sich jedoch prinzipiell eine ganze Schar von Mischungsgeraden finden, deren Steigung im Wesentlichen durch die Variabilität des CO im troposphärischen Reservoir und den Gradienten von O<sub>3</sub> in der Stratosphäre gegeben ist (vgl. Abb. 2.6). In Abhängigkeit von der Tropopausenhöhe können isentrop sehr unterschiedliche O<sub>3</sub>-Konzentrationen in der untersten Stratosphäre vorliegen.

Kompakte Korrelationen kann man dennoch unter bestimmten Voraussetzungen erwarten: Falls erstens die Mischung annähernd kontinuierlich abläuft, bildet sich eine Übergangsregion aus, die aus der Kombination verschiedener Mischungsgeraden resultiert (Abb. 2.6: Hervorgehobene "stückweise " Mischungsgerade). Zweitens kann sich für CO-O<sub>3</sub> eine lineare kompakte Korrelation einstellen, wenn die beteiligten Reservoirs genau definiert sind und die Mischung schneller erfolgt als die lokale Lebensdauer, da z.B. der CO-Abbau innerhalb von Wochen eine Deformation der Mischungsgeraden bewirken würde.

Neben der Anwendung von Korrelationen zum Nachweis von Mischung lassen sich auch chemische Prozesse identifizieren. So deuten positive Korrelationen von CO und Ozon auf photochemisch produziertes Ozon in verschmutzter Luft hin und bieten die Möglichkeit, deren Transport zu verfolgen [Parrish et al. 1993]. Für Reinluftgebiete über Kanada leiten Mauzerall et al. [1996] aus Messungen von O<sub>3</sub>, CO, NO<sub>x</sub> und NO<sub>y</sub> und deren Emissionsverhältnissen ein Budget für troposphärisches O<sub>3</sub> im Sommer ab. Danach stellt der Transport aus der Stratosphäre in die Troposphäre mit 27% die zweitgrößte Quelle dar. Der Transport von photochemisch produziertem O<sub>3</sub> aus verschmutzter Luft sowie aus Biomassenverbrennung wird auf 9% bzw. 2% geschätzt. Demnach stammt der überwiegende Anteil mit 62% aus der in situ Produktion in der Hintergrundtroposphäre [Mauzerall et al., 1996].

# Kapitel 3

## Das Diodenlaserspektrometer TRISTAR

Flugzeuggetragene Messungen stellen hohe Anforderungen an Design und Konzeption der Messinstrumente. Zum einen müssen mechanische Vorgaben hinsichtlich Gewicht und Stabilität erfüllt werden, zum anderen ist bei typischen Geschwindigkeiten von 150 m/s eine hohe Zeitauflösung von 1 Hz mit hoher Genauigkeit wünschenswert. Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) bietet unter obigen Vorgaben die ideale Methode zum empfindlichen Spurengasnachweis von Flugzeugen aus. In diesem Kapitel wird das Instrument TRISTAR (Tracer in situ TDLAS for atmospheric research) zur Messung von CO und N<sub>2</sub>O vorgestellt, das während der Flugmeskampagnen der letzten drei Jahre zum Einsatz kam. Zunächst wird das allgemeine Messprinzip erläutert, dann das Spektrometer vorgestellt und schließlich soll die spezielle Konfiguration während der Sommerkampagne 1998 kurz dargestellt werden. Abschließend ist ein Vergleich simultaner N<sub>2</sub>O-Messungen mittels TDLAS und Gaschromatographie während der Sommermessungen 1998 angeführt [Hoor et al., 1999].

### 3.1 Messprinzip

Der Spurengasnachweis bei TRISTAR erfolgt im Infraroten. Durch Laser der entsprechenden Wellenlänge werden rotationsaufgespaltene Vibrationsübergänge angeregt, die sich im Spektrum als charakteristische Absorptionslinien für jedes infrarotaktive Molekül zeigen. Die Absorption erfolgt nach Lambert-Beer zu:

$$I(\nu) = I_0(\nu)\exp(-n\sigma(\nu)x)$$

Hierbei bezeichnet  $n$  die Teilchenzahldichte,  $\sigma(\nu)$  den frequenzabhängigen Absorptionsquerschnitt und  $x$  den Lichtweg. Für kleine Absorptionen nimmt die Stärke des

Absorptionssignals linear mit der Teilchenzahldichte zu und ist somit proportional zur atmosphärischen Konzentration.

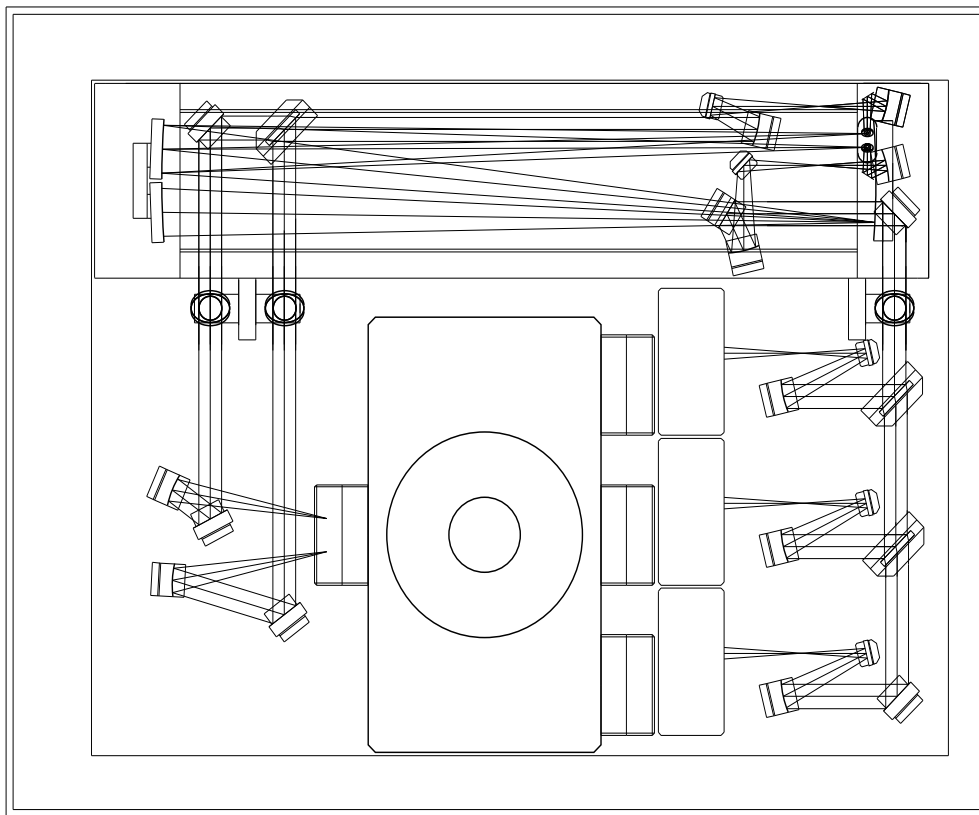
Um Querempfindlichkeiten durch Überlagerung von druckverbreiterten Linien anderer Substanzen zu reduzieren, wird der Druck in der Messzelle auf etwa 40 mbar reduziert. Zur Steigerung der Sensitivität, die direkt vom Lichtweg im Messgas abhängt, kommen Mehrfachreflexionszellen zum Einsatz. Als schmalbandige Lichtquellen werden zur Abtastung der Absorptionslinie Bleisalzdiodenlaser verwendet, da sie über relativ große Wellenzahlbereiche (ca.  $100 \text{ cm}^{-1}$ ) durchstimmbare sind. Der Arbeitspunkt des Lasers bei der gewünschten Frequenz ist durch den Stromfluss durch die Diode und deren Temperatur festgelegt. Das Abtasten der Absorptionslinie erfolgt klassisch über die Modulation des Betriebsstromes mit einer Frequenz von einigen 10 Hz. Typische Laserleistungen liegen im Bereich von einigen hundert Mikrowatt.

Ein Nachteil der Verwendung von Laserdioden liegt darin, dass sie ein starkes 1/f-Rauschen aufweisen [Fischer und Tacke, 1991]. Deshalb wird eine höhere Nachweisempfindlichkeit durch die Verwendung von Modulationsspektroskopie erreicht. Bei TRISTAR erfolgt die Signalgewinnung - ähnlich wie bei früheren Entwicklungen [Wienhold, 1992] - mittels TTFM ("Two Tone Frequency Modulation"). Hierbei wird der Laserstrom durch Frequenzmischung zweier Frequenzen  $\omega_m$  und  $\Omega$   $\omega_{1,2} = \omega_m \pm \Omega/2$  moduliert. Üblicherweise liegt  $\omega_m$  in der Größenordnung der Linienbreite der Absorption, während  $\Omega$  deutlich kleiner als die Linienbreite der Absorptionslinie ist. Beim Abtasten der Linie resultiert ein Signal bei  $\Omega$ , das phasensensitiv durch einen Lock-In-Verstärker nachgewiesen wird. Dadurch wird das Signal aus dem Bereich des 1/f-Rauschens herausgeschoben und eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses und eine wirksame Untergrundunterdrückung erreicht.

## 3.2 Aufbau des Gerätes

### 3.2.1 Die optische Bank

Die Optikeinheit sowie der Kryostat sind Entwicklungen des Fraunhofer Instituts für physikalische Messtechnik (IPM) in Freiburg in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut Mainz. Kernstücke der optischen Bank bilden die Messzelle nach White [White, 1976] und der Flüssigstickstoffkryostat, mit dem die drei Laserstationen sowie die Detektorstation verbunden sind. Im Gegensatz zu früheren Geräten, bei denen jede Diode in einem eigenen kleineren Dewar untergebracht war, ermöglicht diese Konstruktion einen größeren Stickstoffvorrat und damit eine Betriebszeit unter Messbedingungen von bis zu 12 h. Die einzelnen Laser sind auf Kühlfingern montiert, die über die Verdampfung des flüssigen Stickstoffs an einem Wärmetauscher kalt gehalten werden. Durch einen Heizwiderstand am Kühlfinger wird die gewünschte Arbeitstemperatur jedes Lasers eingestellt, die typischerweise bei 80-120 K liegt.



**Abbildung 3.1:** Die optische Bank von TRISTAR in Aufsicht: Auf der rechten Seite des Kryostaten erkennt man die drei Laserstationen, links sind die beiden Detektoren montiert [Wienhold et al., 1998].

Die Kühlleistung kann über den Durchfluss des verdampften Stickstoffs mittels feiner Düsen vorjustiert werden. Über PT-1000 Widerstände wird die Temperatur an jedem Kühlfinger kontinuierlich gemessen und die Heizleistung entsprechend korrigiert. Mit diesem Aufbau lässt sich die Temperatur bis auf 0,003 K genau regeln [Wienhold et al., 1998]. Die Temperatur der Detektoren wird nicht aktiv geregelt und bleibt konstant bei Flüssigstickstofftemperatur.

Jeder Laserstrahl wird nach Durchlaufen einer Teleskopoptik und eines Zwischenfokus', der zur Justage dient, über einen 26°-OAP ("off-axis-paraboloid") in einen 14 mm breiten Parallelstrahl überführt (vgl. Abb. 3.1). Mittels CaF<sub>2</sub>-Strahlteilern werden die Strahlengänge vereinigt und über einen weiteren Zwischenfokus in die White-Zelle geführt. Diese hat eine Basislänge von 0,5 m und ermöglicht bei einer Maximalzahl von 128 Durchgängen eine Weglänge von 64 m. Nach Verlassen der Zelle über einen weiteren Zwischenfokus wird der Strahl in Referenz- und Messzweig geteilt, die bei-

de auf separate Detektoren fokussiert werden. Im Referenzkanal befindet sich eine Glasküvette, die eine Mischung der zu messenden Gase enthält. Anhand der daraus resultierenden starken Absorptionslinien wird jede Sekunde die Linienposition festgestellt und bei eventuellen Driften der Arbeitspunkt des Lasers automatisch nachgeführt, indem der Diodenstrom variiert wird ("line-locking").

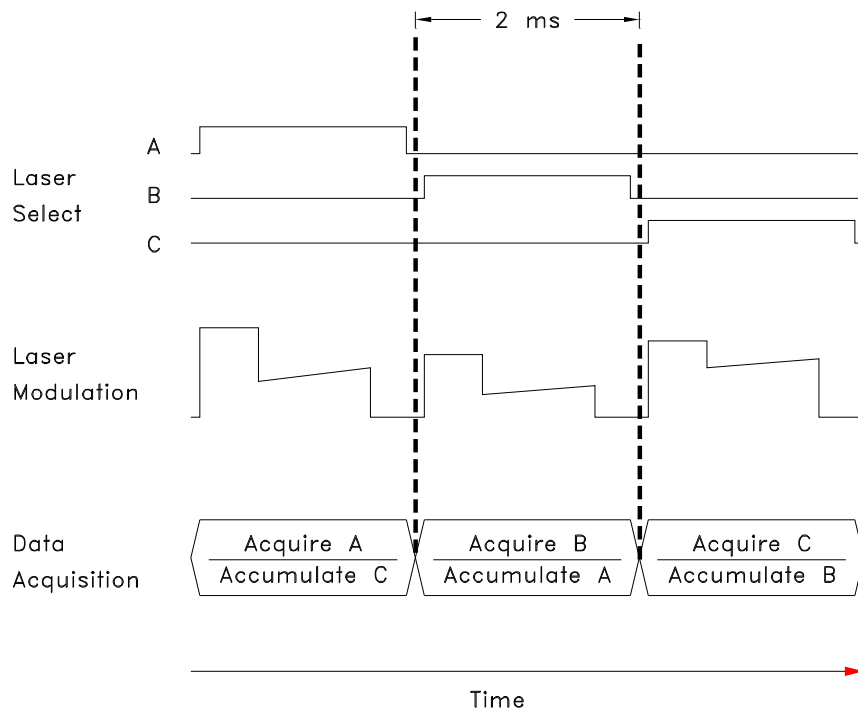
Die resultierenden Detektorsignale für Referenz- und Messkanal werden in einen nieder- und einen hochfrequenten Anteil aufgespalten und getrennt weiterverarbeitet. Dabei dient der niederfrequente Anteil des Messkanals zur Leistungsbestimmung. Der hochfrequente Anteil bei  $\Omega$  liefert das Signal zur Konzentrationsmessung.

### 3.2.2 Nachweiselektronik und Prozessablauf

Die Signal- und Nachweiselektronik von TRISTAR besteht aus Lasersteuerung und Hochfrequenzteil sowie PC mit Prozessorboard zur Echtzeitverarbeitung der Spektren und der Prozesssteuerung. Ein modifiziertes Lasersteuergerät von Profile regelt Temperaturen und Laserströme. Die Hochfrequenzeinheit besteht aus einem Sende- und zwei Empfangsmodulen: Je eines für Referenz- und Signalkanal. Die Signalauswertung in Echtzeit sowie der gesamte Messablauf werden über ein digitales Prozessorboard (AT&T, DSP 32C) gesteuert.

Eine Besonderheit stellt das Zeitmultiplexen der Laser bei TRISTAR dar [Wienhold et al., 1998]: Die einzelnen Strahlen werden nicht durch ein mechanisches Bauteil ein- und ausgeblendet, sondern für jede Einzelmessung gepulst. Zum Abtasten der Linie wird dabei ausgenutzt, dass sich im Laserkristall das Gleichgewicht zwischen Temperatur und Strom und damit die gewünschte Frequenz erst nach einer endlichen Zeit einstellt. Diese Frequenzänderung führt bei entsprechender Wahl des Arbeitspunktes zum Überstreichen der Absorption. Die optimale Linienform wird über das Pulsprofil eingestellt.

Nach der Aufnahme eines Spektrums wird der nächste Laser eingeschaltet, während im Hintergrund die Verarbeitung des vorigen Spektrums abläuft (siehe Abb. 3.2). Auf diese Weise werden sukzessive alle drei Laser für jeweils 2 ms nacheinander geschaltet und die aufgenommenen Spektren kanalweise gemittelt. Nach einer Sekunde, was etwa hundert gemittelten Einzelmessungen pro Kanal entspricht, wird die Konzentration aus dem gemittelten Spektrum bestimmt. Die Konzentration ergibt sich aus dem Vergleich des gemessenen Außenluftspektrums mit dem des Kalibrationsgases, das etwa alle 10-15 min zugegeben wird. Der resultierende Konzentrationswert sowie eine Reihe von Diagnostikdaten wie Laserstrom, gemessene Leistung am Detektor und Fehler des Konzentrationsfits werden gespeichert.



**Abbildung 3.2:** Zeitliche Abfolge der Lasersteuerung: In der ersten Zeile werden die Laser selektiert, die zweite zeigt das jeweilige Rampenprofil, die dritte veranschaulicht die Abfolge der Datenverarbeitung. Während Spektrum A aufgenommen wird, läuft im Hintergrund die Verarbeitung von Spektrum C und so fort [Wienhold et al., 1998].

### 3.2.3 TRISTAR während der Feldmessung

Der gesamte Aufbau befindet sich in zwei Trägereinheiten: Eine enthält die Optik, Pumpe und Kalibrationsgase, die zweite Computer, Lasersteuerung und Gasflusssteuerung. Zusätzlich wurde ein CO<sub>2</sub>-Messgerät integriert [Hoor, 1996], dessen Daten ebenfalls auf dem Rechner von TRISTAR mitgeschrieben werden. Das gesamte System ist für den Betrieb bei 28 V Gleichspannung ausgelegt, um überschüssiges Gewicht durch die Verwendung von Spannungskonvertern zu vermeiden.

Der Gasfluss im System wird durch eine Drehschieberpumpe hinter der Messzelle aufrechterhalten. Die Außenluft wird durch PTFE-Schläuche vom Einlass zur Zelle geleitet. Über ein Regelventil vor der Zelle, das über einen Drucksensor an der Messzelle angesteuert wird, wird der erforderliche Zellendruck von 40 mbar erzeugt. Die Zugabe des Kalibrationsgases erfolgt in Einlassnähe im Überschuss, um das gesamte Gaslaufsystem mitzukalibrieren. Bei 40 mbar betrug die Gasaustauschzeit in der Zelle etwa 0,8 s. Bei Flughöhen von über 10 km kam es zu Instabilitäten der Druckregelung, die nur durch eine Reduzierung des Zellendrucks kompensiert werden konnten. Als Fol-

ge stieg die Austauschzeit während dieser Flugphasen auf 1,3 s an, so dass für diese Flugabschnitte keine echte Zeitauflösung von 1 Hz vorliegt. Die Kalibrationsgase, bei denen es sich um komprimierte Luft handelt, wurden vor und nach der Messkampagne im Labor mittels Gaschromatographie gegen Primärstandards von NOAA<sup>1</sup> vermessen. Während der Sommerkampagne 1998 sollte der Nachweis von N<sub>2</sub>O, CO und CH<sub>4</sub> durchgeführt werden. Zur Messung wurden folgende Absorptionslinien verwendet:

$$\text{N}_2\text{O} : 2208,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{CO} : 2176,7 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{CH}_4 : 1258,5 \text{ cm}^{-1}$$

Die Linien wurden mittels Küvetten, die hohe Konzentrationen möglicher Störgase enthielten, und über die HITRAN-Datenbasis auf Querempfindlichkeiten insbesondere zu Wasser, CO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> untersucht. Als problematisch erwies sich der CH<sub>4</sub>-Nachweis, da sich nur eine einzige Liniengruppe finden ließ, die für die Methanmessung geeignet war. Während der Messflüge waren die CH<sub>4</sub>-Daten jedoch von Störungen überlagert, die in der Größenordnung der natürlichen Variationen lagen. Diese ließen sich nicht durch die nachfolgende Datenreduktion beseitigen, so dass sämtliche CH<sub>4</sub>-Daten verworfen werden mussten.

### 3.2.4 Datenaufbereitung und Qualität der Messungen

Ein Maß für die Genauigkeit der Messungen stellt die Reproduzierbarkeit der Kalibrationen dar. Die Kalibrationsspektren werden zur Rauschunterdrückung über 5 s integriert und im Gegensatz zur Außenluftmessung ebenfalls gespeichert. Die relativen Abweichungen der aufeinanderfolgenden Kalibrationsspektren werden mit den relativen Abweichungen der Diagnostikparameter während der Kalibrationen verglichen und auf eventuelle Korrelationen hin untersucht, wie z.B. Driften in der gemessenen Laserleistung. In den meisten Fällen hat sich gezeigt, dass die Driften der Kalibrationen nicht mit einzelnen Diagnostikparametern verknüpft werden können. Deshalb werden die Messdaten zwischen den einzelnen Kalibrationen entsprechend der relativen Abweichungen der Kalibrationen linear korrigiert. Als Maß für die Genauigkeit wird die Standardabweichung dieser relativen Abweichungen berechnet. Die Daten, die während der Startphase aufgezeichnet wurden, zeigten auch nach dieser Anpassung Unstetigkeiten und Driften, die als Artefakt angesehen werden müssen, so dass diese Daten verworfen wurden.

Das Rauschband der Messungen wurde aus der Autokorrelation bei Zeitversatz 0 s bestimmt. Gleichzeitig lässt sich mit dieser Methode die Zeitauflösung des Instruments überprüfen. Bei einer Messrate von 1 Hz dürfen die Daten für einen Zeitversatz von

<sup>1</sup>NOAA = National Oceanographic and Atmospheric Administration

$\Delta t \geq 1$  s nicht korreliert sein.

Eine weitere Fehlerquelle stellt die Ungenauigkeit der Bestimmung der Kalibrationsgase dar. Im Falle von  $N_2O$  sind die Laborstandards mit einer Genauigkeit von 1% gegen NOAA-Standards eingemessen worden. Zwischen Vor- und Nachvermessung ergaben sich Differenzen von 0,3 ppbv bzw. 1,0 ppbv, so dass von einer maximalen Unsicherheit in der Bestimmung der Arbeitsstandards von 1,1% ausgegangen werden kann.

Bei CO liegen die Unsicherheiten der Arbeitsstandards deutlich höher. Ein Problem stellt die große Differenz der CO-Konzentrationen zwischen den Arbeitsstandards und den Laborstandards dar. Da die verwendeten Arbeitsstandards aus komprimierter getrockneter Umgebungsluft bestehen, liegen deren CO-Konzentrationen um einen Faktor 2 bis 3 über den CO-Werten der Laborstandards, so dass die Labormesswerte über einen großen Wertebereich extrapoliert werden müssen. Die Ergebnisse der Nachvermessung von CO liegen mit 5,5% bis 6% und in einem Falle mit 10% deutlich unter denen der Vorvermessung. Diese Abnahme ist eher auf die Unsicherheit der Messungen zurückzuführen, als auf einen realen CO-Abbau, da generell mit einer Zunahme der CO-Konzentration mit der Zeit gerechnet werden kann. Aus der Poissonstatistik ergibt sich eine Unsicherheit des Mittelwertes der Vor- und Nachvermessung von 4,1%-5,5% (je nach Arbeitsstandard).

Tabelle 3.1 zeigt die ermittelten Reproduzierbarkeiten der Kalibrationen, das Rauschband und die totale Unsicherheit der Messungen für die einzelnen Flüge. Das Rauschband wurde zur besseren Vergleichbarkeit mit der Reproduzierbarkeit für die 5 s-Mittelwerte der Daten berechnet. Die Reproduzierbarkeit enthält implizit das 5 s-Rauschen, da sie auf der Auswertung der Kalibrationsspektren beruht, die über 5 s integriert werden. Die totale Unsicherheit enthält zusätzlich die Unsicherheit in der Bestimmung der Kalibrationsgase.

**Tabelle 3.1:** Reproduzierbarkeit der Kalibrationen, Rauschband der 5 Sekunden-Mittelwerte ( $1-\sigma$ ) und die totale Unsicherheit der Messungen.

Flug und Datum	Reproduzierbarkeit der Kalibrationen (%)		Rauschband (ppbv)		totale Unsicherheit (%)	
	$N_2O$	CO	$N_2O$	CO	$N_2O$	CO
Flug 1, 01.07.1998	2,1	3,4	3,5	3,1	2,4	6,5
Flug 2, 03.07.1998	3,5	2,3	4,2	2,6	3,7	6,0
Flug 3, 05.07.1998	6,5	7,1	4,0	2,5	6,6	9,0
Flug 4, 08.07.1998	4,5	2,9	3,2	2,1	4,6	6,2
Flug 5, 10.07.1998	3,1	2,2	3,2	1,6	3,3	5,9
Flug 6, 12.07.1998	6,1	4,0	3,2	1,9	6,2	6,8
Flug 7, 15.07.1998	2,8	2,5	3,4	2,3	3,0	6,0
Flug 8, 15.07.1998	3,1	4,7	2,8	1,8	3,3	7,2

### Die Laser

Die CO-Messungen weisen im Mittel sowohl eine bessere Reproduzierbarkeit als auch ein geringeres Rauschband als die N<sub>2</sub>O-Messungen auf (Tab. 3.1). Der Grund hierfür dürfte in der um einen Faktor fünf höheren Laserleistung des CO-Lasers und damit in einer höheren Signalstärke am Detektor liegen.

Im Vergleich zu den Messungen 1997 wurde während der Kampagne 1998 am Detektor eine um 85%-90% geringere Signalstärke aller drei Messkanäle festgestellt. Dies führte zu einem insgesamt schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Besonders der N<sub>2</sub>O-Nachweis, der mit einer um einen Faktor fünf bis sechs schwächeren Laserleistung durchgeführt wird als die CO-Messung, war davon betroffen. Mehrmalige Justage der Optik führte nicht zu einer signifikanten Leistungssteigerung. Für die CO-Messungen liegt das Rauschen unter dem von 1997, was auf die Verwendung eines leistungsstärkeren Lasers und einer anderen Absorptionslinie zurückgeführt werden kann.

Obwohl versucht wurde, die Laser nach Möglichkeit nur in einer Mode zu betreiben, lässt sich dieser Idealfall nicht immer erreichen, da geeignete Absorptionslinien oftmals nicht bei den entsprechenden Laserfrequenzen zu finden sind. Multimodebetrieb führt jedoch zu einem größeren Rauschen und bei Driften des Arbeitspunktes zu Änderungen der Leistung und somit auch der Signalstärke in der interessierenden Mode. Zwischen den jeweiligen Flügen wurde das Modenverhalten der Laser im Bereich der Absorptionslinie untersucht und der Arbeitspunkt optimiert. Jedoch kann auf Grund der starken Driften des Arbeitspunktes nach dem Start nicht ausgeschlossen werden, dass sich dadurch das Modenverhalten der Laser ungünstig auf die eingestellte Absorptionslinie ausgewirkt hat. Insbesondere bei der N<sub>2</sub>O-Messung lagen die Absorptionen in einem relativ schmalen Modenbereich, so dass im Extremfall zwischen zwei Absorptionslinien gewechselt werden musste. Die CO-Absorption lag im Bereich einer breiten Mode, so dass Driften des Arbeitspunktes nicht zum Wechsel der Mode führten und die Linie durch manuelles Eingreifen wieder in ihr Optimum geschoben werden konnte.

### Die Nachweiseinheit

Eine nach den Feldmessungen durchgeführte Kontrolle der Detektoren zeigte signifikante Veränderungen der Diodenkennlinien im Vergleich zu früheren Messungen. Unter Umständen können diese durch das Eindringen und Ausfrieren von Wasser auf Grund festgestellter Leckagen der Vakuumisolierung des Kryostaten bedingt worden sein. Deshalb ist davon auszugehen, dass nicht das Rauschen der Laserdioden die Ursache für die breiten Rauschbänder ist, sondern die Gründe eher auf der Detektorseite zu suchen sind.

Die Reproduzierbarkeit der Kalibrationen liegt für N<sub>2</sub>O mit im Mittel 3,2% bei ähnli-

chen Werten wie 1997 (ohne Flüge 3 und 6, vgl. Tab. 3.1) und zeigt keine Korrelation zu den ermittelten Rauschbändern. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass für die Variationen der Kalibrationsspektren andere Ursachen als das Rauschen eine Rolle spielen. Einen Hinweis darauf liefern Flüge 3 und 6, die sowohl für CO als auch für N<sub>2</sub>O deutlich schlechtere Reproduzierbarkeiten ergeben als für die übrigen Flüge. Die Flüge 3 und 6 fanden in der Umgebung von Gewittern statt und waren von starken Turbulenzen begleitet. Die damit verbundenen Beschleunigungen des Flugzeugs (wie auch bei Start und Landung) wirken sich zum einen auf den optischen Aufbau aus, zum anderen können sie zu einer Änderung der Kühlleistung am Detektor führen. Da der gasförmige Stickstoff über Düsen wieder ins flüssige Hauptreservoir zurückgeführt wird, ist der Fluss abhängig vom hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule im Kryostaten, der während dieser Flugphasen nicht konstant ist. Eine Änderung der Detektortemperatur resultiert jedoch in einer veränderten Sensitivität und somit einer nichtkonstanten Signalhöhe, da die Temperaturschwankungen im Unterschied zu den Laserstationen nicht kompensiert werden.

Während der Sommerkampagne 1998 traten eine Reihe von weiteren Problemen auf, die bei früheren Kampagnen nicht beobachtet wurden. Dabei handelt es sich um Störungen im Bereich der Hochfrequenzelektronik. Als Resultat waren Abschnitte der Daten von einem um einen Faktor drei stärkeren Rauschen sowie Unstetigkeiten der Konzentrationsmessung betroffen. Diese Daten mussten verworfen werden. Als Ursachen kommen Interferenzen mit der Flugzeugelektronik sowie Störungen der Elektronikmasse in Betracht.

### 3.3 N<sub>2</sub>O-Vergleichsmessung

Während der Flüge über Kanada 1998 wurde N<sub>2</sub>O ebenfalls von der Universität Frankfurt mittels eines flugtauglichen Gaschromatographen (GHOST<sup>2</sup>) gemessen. Die Zeitauflösung des Geräts beträgt zwei Minuten, wovon 1 s auf die Außenluftprobenahme und die restlichen 119 s auf die Aufbereitung und Messung entfallen [Bujok et al., 2000]. Für die STREAM-98 Messkampagne beträgt die Präzision des GC 1,0% bei einer Genauigkeit < 2%.

Zum Vergleich der Datensätze wurden die TRISTAR-Zeitreihen mit einem gleitenden Mittel von 30 s geglättet, um das Rauschen zu unterdrücken. Die Abweichung der zeitlich überlappenden Datenpunkte beider N<sub>2</sub>O-Messungen, normiert auf deren Mittelwert, ergibt die relative Abweichung pro Datenpunkt. Die Standardabweichung des Mittelwerts dieser relativen Abweichungen ist ein Maß für die Übereinstimmung der Messungen. Wie Tabelle 3.2 zeigt, weichen beide Geräte im Mittel um weniger als 1,5% voneinander ab. Die Streubreite der Abweichungen beträgt weniger als 2,5% und spiegelt die erfolgreiche Datenreduktion bei TRISTAR wider. Der Vergleich mit

<sup>2</sup>GHOST = gas chromatograph for observation of stratospheric tracers

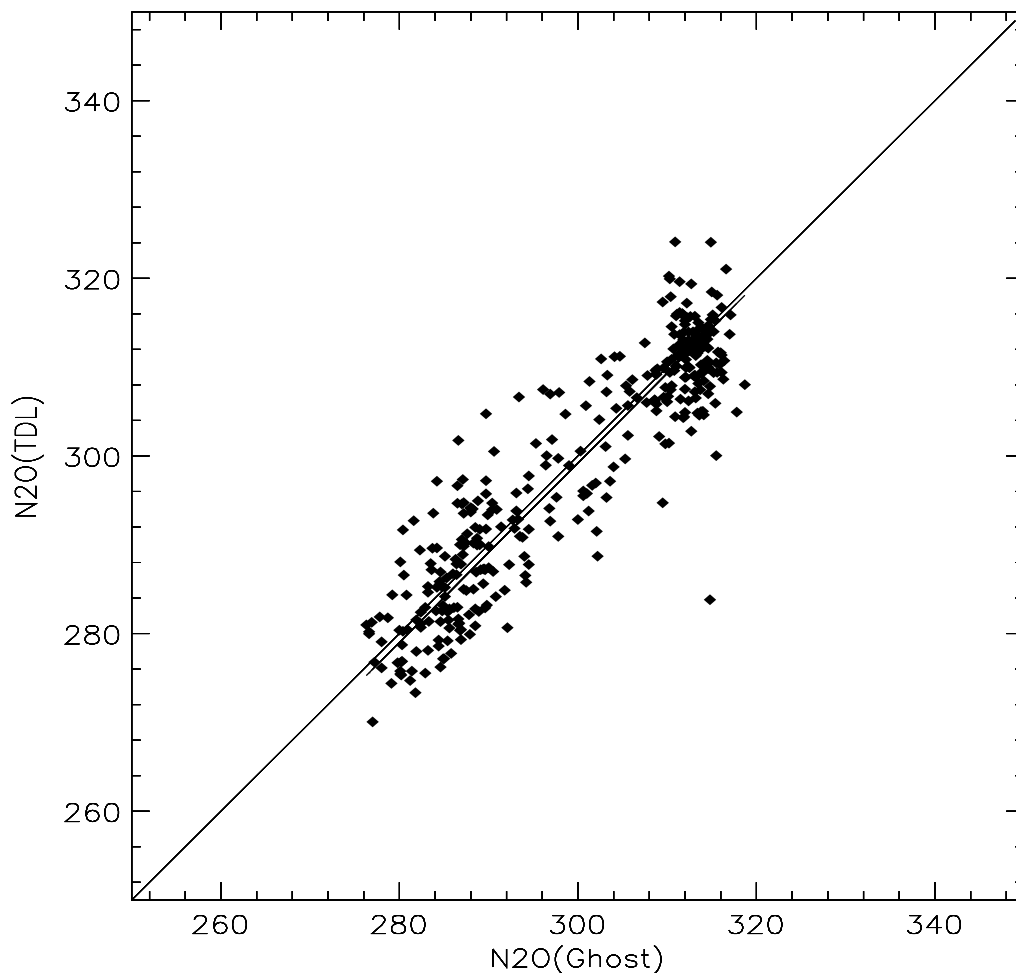
**Tabelle 3.2:** Mittelwert der Abweichungen der N<sub>2</sub>O-Messungen von TRISTAR und GHOST mit 1- $\sigma$ -Standardabweichung.

Flug und Datum	mittlere Abweichung (%)	1- $\sigma$ (%)
Flug 1, 01.07.1998	-0,61	1,72
Flug 2, 03.07.1998	1,61	2,55
Flug 3, 05.07.1998	1,29	2,49
Flug 4, 08.07.1998	-1,21	2,30
Flug 5, 10.07.1998	-0,54	2,55
Flug 6, 12.07.1998	-0,73	1,75
Flug 7, 15.07.1998	-1,21	1,66
Flug 8, 15.07.1998	-0,13	1,77

den ermittelten Fehlern für die einzelnen Geräte zeigt, dass diese relative Abweichung kleiner als die quadratische Summe der individuellen Geräteunsicherheiten ist. Die Driften, die aus der Variation der Kalibrationsspektren ermittelt wurden, werden linear zwischen den Kalibrationen berücksichtigt. Gleichzeitig jedoch dienen sie als Maß für die Unsicherheit, mit der die Ergebnisse behaftet sind. Aus diesem Grund sind die Unsicherheiten der TRISTAR-Messung als konservative Abschätzung zu verstehen. Die gute Übereinstimmung der Messungen ist auch im direkten Vergleich der Datensätze ersichtlich (Abb. 3.3). Die angefitzte Gerade berücksichtigt die Fehler beider Messmethoden und beruht auf dem Algorithmus "fitexy" [Press et al., 1995]. Aus dem ermittelten  $R^2$  geht hervor, dass 83% der Variationen der TRISTAR-Daten eine Entsprechung in den GC-Daten finden und somit reell sind. Die Geradenanpassung ergibt im Rahmen der 1- $\sigma$ -Abweichungen der Parameter eine Ursprungsgerade mit der Steigung 1,01. Die verwendete Fitroutine liefert zusätzlich einen Qualitätsparameter Q, der ein Maß für die Güte eines linearen Ansatzes darstellt. Für  $Q > 0,1$  ist ein linearer Zusammenhang glaubhaft, für kleinere Werte liegt entweder keine lineare Beziehung zwischen beiden Datensätzen vor, d.h. mindestens einer der Datensätze weist eine nichtstatistische Abweichung auf, oder der Fehler einer der Messungen wird unterschätzt [Brauers et al., 1996], [Press et al., 1995]. Für den Vergleich der Messungen ergibt sich ein Q von 0,57, woraus gefolgert werden kann, dass die Variabilität der restlichen 17% ( $1-R^2$ ) der Daten durch die Präzision der jeweiligen Messungen erklärt wird.

Trotz der Übereinstimmung beider Datensätze bleibt festzuhalten, dass die N<sub>2</sub>O-Daten von 1998 eine deutlich größere Unsicherheit aufweisen, als 1997. Ein ähnlicher Vergleich zwischen den gleichen Geräten ergab:

$N_2O(TDL) = 0,98(\pm 0,03) \cdot N_2O(GC) + 5,6(\pm 7,7)$  bei einem von  $R^2 = 0,91$  [Bujok et al., 2000]. Auf die Gründe für diese Verschlechterung wurde im vorigen Kapitel hingewiesen.



**Abbildung 3.3:** Vergleich der  $N_2O$ -Daten von GC und TRISTAR während STREAM 1998; die TRISTAR-Daten wurden mit einem 30 s gleitenden Mittel geglättet. Eingezeichnet ist die 1:1-Gerade, sowie die Regressionsgerade zu:

$$N_2O_{TDL} = 1,01(\pm 0,02) \cdot N_2O_{GC} - 3,73(\pm 6,53), R^2 = 0,833.$$

### 3.4 Die $CO_2$ -Messung

Die vorgestellten  $CO_2$ -Messungen wurden mittels eines modifizierten NDIR<sup>3</sup>-Instruments (LICOR 6262) durchgeführt. Das druck-, fluss- und temperaturstabilisierte Instrument liefert Daten mit einer Zeitaufösung von 1 Hz und wird in situ kalibriert. Der Fluss durch das Gerät wird durch eine Teflonmembranpumpe aufrecht erhalten, die einen leichten Überdruck im System gegenüber dem Kabinendruck erzeugt [Hoor,

<sup>3</sup>NDIR: Non Dispersive InfraRed

1996]. Auf den höchsten Flugniveaus reichte die Pumpenleistung jedoch nicht mehr aus, um bei konstantem Druck den Fluss aufrechtzuerhalten, so dass dieser auf bis zu 10% des Sollwertes von 1,0 slm (ein Liter pro Minute unter Standardbedingungen) zurückging. Deshalb beträgt auf den höchsten Flugabschnitten die echte Zeitauflösung lediglich 6 s. Die Messung erfolgt durch den kontinuierlichen Vergleich des Proben-gases mit einem bekannten Referenzgas. Da die Absorption nichtlinear ist, erfolgt die Kalibration durch die Zugabe zweier verschiedener Arbeitsstandards, die durch Gaschromatographie vor und nach der Kampagne gegen NOAA-Standards vermessen wurden.

Für CO<sub>2</sub> weichen Vor- und Nachvermessung der Standards für die kanadischen Flüge um maximal 0,6 ppmv voneinander ab. Für einen der Arbeitsstandards, die während des Rückfluges zum Einsatz kamen, zeigt die CO<sub>2</sub>-Vermessung eine Differenz von 2,6 ppmv, so dass die CO<sub>2</sub>-Daten, die mit diesem Standard gewonnen wurden, nicht für die weitere Diskussion verwendet werden.

Das Rauschband der Messungen ist für die Sekundenwerte kleiner als 0,1 ppmv, jedoch muss für die Präzision der Einfluss eines nichtkonstanten Flusses bei Flughöhen über 10 km in Betracht gezogen werden, der eine leichte Änderung der Druckverhältnisse in der Messzelle und somit der ermittelten Konzentrationen hervorruft. Auf die Druckmessung wirkt sich dies nicht aus, da sowohl der Differenz- als auch der Absolutdruck unmittelbar hinter den Zellen gemessen werden. Eine Druckänderung von 0,1% führt jedoch mit 0,3 ppmv zu einem deutlichen Sprung der gemessenen Konzentration. Dies wurde über einen aus dem Vergleich der Fluss- und Konzentrationsmessung empirisch ermittelten Faktor korrigiert, der eine maximale Abnahme der CO<sub>2</sub>-Werte um 0,5 ppmv bewirkte. Daraus resultiert eine Genauigkeit von 0,8 ppmv.

Eine Zusammenfassung der Genauigkeiten der Geräte zusammen mit denen anderer Experimente für die Messkampagnen von 1997-1998 findet sich in Kapitel 4.1.

# Kapitel 4

## Die STREAM Sommerkampagne 1998

Das STREAM-Projekt (Stratosphere-Troposphere Experiment by Airborne Measurements) wurde ursprünglich ins Leben gerufen, um den Einfluss von Austauschprozessen in der Tropopausenregion sowie deren Implikationen auf die Chemie des Ozons in der untersten extratropischen Stratosphäre zu untersuchen. Dabei lassen sich in dynamischer Hinsicht zwei Schwerpunkte unterscheiden: Eine Reihe von Messkampagnen hatte zum Ziel, dynamische und chemische Prozesse in Zusammenhang mit dem polaren Vortex sowie dessen Auflösung zu erforschen. Hierbei lag ein spezielles Augenmerk auf der Untersuchung des Transports und des Einflusses eventuell prozessierter Vortexluftmassen auf die unterste Stratosphäre der mittleren Breiten. Ein zweiter Schwerpunkt bildete die Erforschung von dynamischen Prozessen an der Polarfront, die zu einer irreversiblen Mischung zwischen Troposphäre und Stratosphäre führen können. In diesem Zusammenhang wurden deutliche Signaturen für einen Transport troposphärischer Luft in die unterste Stratosphäre gefunden [Bujok, 1997], [Lelieveld et al., 1997], [Fischer et al., 2000]. Ebenso konnte durch die STREAM-Messungen der Transport diabatisch abgesunkener Vortexluft bis in mittlere Breiten nachgewiesen werden [Bregman et al., 2000].

Über die Dynamik der Polarfront sowie die Zusammensetzung der untersten Stratosphäre im Sommer ist noch relativ wenig bekannt. Die einzige Sommerkampagne im Juli 1994 in mittleren Breiten ergab ungewöhnlich hohe CO-Werte in der untersten Stratosphäre über Europa, deren Quelle in borealen Feuern über Kanada vermutet wurde [Waibel, 1997], [Waibel et al., 1999]. Ebenso konnte durch die Messungen im Juli 1994 gezeigt werden, dass durch Konvektion ein Spurengastransport aus der Troposphäre in die unterste Stratosphäre verursacht wurde [Ström et al., 1999].

Vor diesem Hintergrund wurde die STREAM 98 Sommerkampagne geplant. Die bis dahin durchgeführten Messkampagnen waren mit Ausnahme der durch Feueraktivität und Konvektion hochgradig gestörten Messungen vom Sommer 1994 im Wesentlichen auf die mittleren und hohen nördlichen Breiten im Winter und Frühling beschränkt. Daraus ergaben sich die Hauptzielsetzungen der STREAM 1998 Messkampagne:

- Untersuchung von Stratosphären-Troposphären-Austausch an der Polarfront im Sommer und dessen Einfluss auf die unterste Stratosphäre der mittleren Breiten
- Konvektiver Transport von Spurengasen aus der planetaren Grenzschicht in die Tropopausenregion
- Untersuchung des Transports von Spurengasen aus Biomassenverbrennung

Bevor in diesem Kapitel das Messgebiet und der Instrumententräger während STREAM 1998 vorgestellt werden, wird zunächst auf die Messtechnik und die erreichten Genauigkeiten der Spurengasmessungen bei STREAM 1998 und früheren Kampagnen eingegangen. Anschließend werden die Ergebnisse der Messflüge vom Juli 1998 im Überblick gezeigt und eine Klassifizierung der Flüge nach der Luftmassenherkunft durchgeführt.

## 4.1 Flugzeuggetragene Feldmessungen

Mischungsprozesse in der Tropopausenregion laufen in Größenskalen von 10 km bis 1000 km und Zeiträumen von Stunden bis Wochen ab. Satellitenmessungen ermöglichen zwar einen umfassenden Überblick über die globale Verteilung von Spurenstoffen, können aber die räumliche Verteilung oft nur in niedriger räumlicher Auflösung wiedergeben. Insbesondere liefern die meisten satellitengestützten Experimente Messungen der Gesamtsäulenkonzentrationen ohne hinreichend genaue Höhenauflösung, wobei gerade im Bereich der Tropopause sehr große Messfehler auftreten. Aus Ballonaufstiegen hingegen lassen sich lediglich Höhenprofile gewinnen, ohne die laterale Ausdehnung von Strukturen erfassen zu können. Deshalb stellen flugzeuggetragene in-situ Spurengasmessungen eine ideale Methode zur Untersuchung von Mischungsprozessen in der Tropopausenregion dar, da sie hochaufgelöste Daten in allen drei Dimensionen liefern und gezielt die interessierenden Gebiete sondieren können.

Zur Untersuchung der Stratosphäre wurde eine Reihe von Messungen mit dem Höhenforschungsflugzeug ER 2 der NASA durchgeführt, für den Bereich der Tropopause hingegen existieren vergleichsweise wenige Messungen. Vor diesem Hintergrund bietet der Datensatz, der im Rahmen des STREAM-Projektes in mehreren Messkampagnen von 1993-1998 gesammelt wurde, die Möglichkeit, diese Region im zeitlichen und räumlichen Zusammenhang zu untersuchen. Tabelle 4.2 zeigt die Entwicklung der wissenschaftlichen Nutzlast bei STREAM im Laufe der Zeit.

Eine wertvolle Ergänzung liefern die Daten, die während der POLSTAR-Kampagnen (Polar Stratospheric Aerosol Experiment) 1997 und 1998 gewonnen wurden. Wie bei STREAM ab 1997 wurden auch hier CO- und N<sub>2</sub>O-Messungen mit TRISTAR durchgeführt. Die O<sub>3</sub>- und NO<sub>y</sub>-Daten stammen vom DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, [Schlager et al., 1997]).

Der Nachweis von  $\text{NO}_y$  erfolgte während der besprochenen Messkampagnen mit der gleichen Technik: Dabei wird die Außenluft unter Zugabe von CO über eine Goldoberfläche geleitet, die eine konstante Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  aufweist. Dies führt zu einer Reduktion der  $\text{NO}_y$ -Spezies zu NO, das über Chemilumineszenz nach der Reaktion mit  $\text{O}_3$  nachgewiesen wird. Während der STREAM-Messungen wurde das Gerät durch die Zugabe von  $\text{NO}_2$  kalibriert. Aus den in situ Kalibrationen und der im Labor bestimmten Konversionseffizienz für  $\text{HNO}_3$  ergibt sich die Genauigkeit. Die kritischste Größe stellt die Konversionseffizienz von  $\text{HNO}_3$  dar, da sie nur über den Vergleich mit Labormessungen bestimmt werden kann. Prinzipiell ließe sich eine in situ Kalibration für  $\text{HNO}_3$  realisieren, jedoch ist der Aufwand hierfür recht groß: Einerseits müssen Permeatoren als  $\text{HNO}_3$ -Quelle verwendet werden, andererseits stellt die starke Polarität und Neigung zur Adhäsion hohe Anforderungen an die verwendeten Materialien des Gasfluss-Systems. Hieraus erklären sich die relativ großen Unsicherheiten

**Tabelle 4.1:** Zusammenstellung der Genauigkeiten der verwendeten Daten während früherer Messkampagnen.

Kampagne	Spezies	Genauigkeit	Präzision
STREAM 97	CO	$\pm 4, 2\%^a$	$\pm 4, 5 \text{ ppbv}^b$
	$\text{N}_2\text{O}$	$\pm 4, 2\%^a$	$\pm 2, 3 \text{ ppbv}^b$
	$\text{O}_3$	$\pm 10\%^c$	$\pm 2\%^c$
	$\text{NO}_y$	$\pm 18\%$	$\pm 10\%$
POLSTAR 97	CO	$\pm 5, 4\%^{ad}$	$\pm 4, 5 \text{ ppbv}^b$
	$\text{N}_2\text{O}$	$\pm 4, 2\%^a$	$\pm 2, 3 \text{ ppbv}^b$
	$\text{O}_3$	$\pm 5, 0\%^e$	
	$\text{NO}_y$	$\pm 30\%^e$	$\pm 7\%^e$
STREAM 98	CO	$\pm 6\%$	$\pm 2, 5 \text{ ppbv}^f$
	$\text{N}_2\text{O}$	$\pm 4, 3\%$	$\pm 3, 6 \text{ ppbv}$
	$\text{CO}_2$	$\pm 0, 8 \text{ ppmv}$	$0, 5 \text{ ppmv}$
	$\text{O}_3$	$\pm 5\%^c$	$\pm 2\%^c$
	$\text{NO}_y$	$\pm 28\%^g$	$\pm 20\%^g$

<sup>a</sup>3- $\sigma$ , Reproduzierbarkeit der Kalibrationen und Unsicherheit der Standards

<sup>b</sup>3- $\sigma$ , 5-sec

<sup>c</sup>[Bregman et al., 1995]

<sup>d</sup>[Schilling et al., 1999]

<sup>e</sup>[Ziereis et al., 2000]

<sup>f</sup>5-s, 1- $\sigma$

<sup>g</sup>[Lange et al., 2000]

der Messung.

Ozon wurde bei den STREAM-Flügen über einen druckstabilisierten CLD<sup>1</sup> durch die Reaktion mit Ethylen nachgewiesen bei einer Zeitauflösung von 1 Hz. Während POLSTAR erfolgte der O<sub>3</sub>-Nachweis durch ein UV-Absorptionsphotometer.

Die zusammengefassten Genauigkeiten und Präzisionen der Spurengasmessungen während der verschiedenen Messkampagnen sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

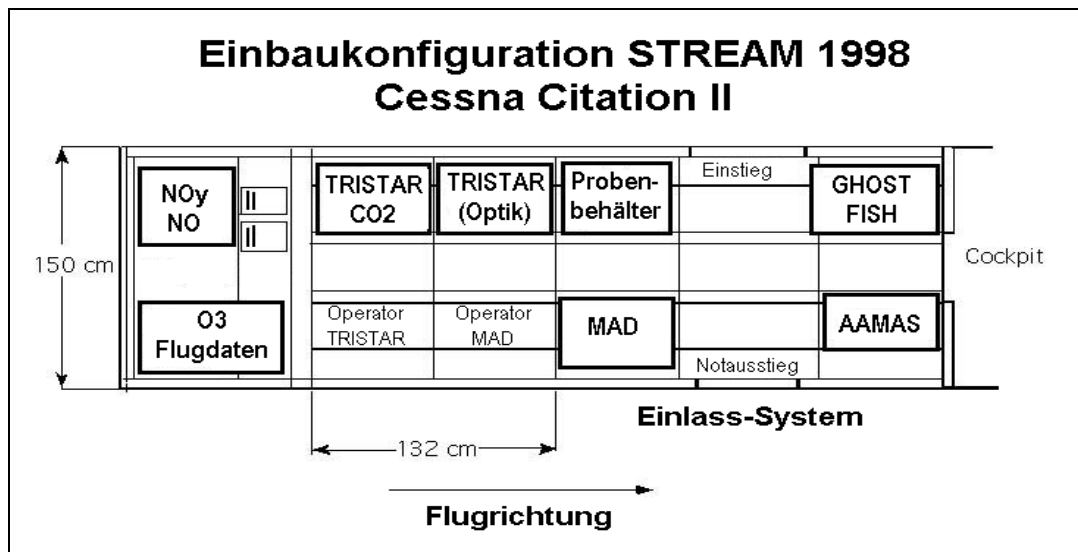
## 4.2 Instrumentierung

Als Instrumententräger diente bei allen STREAM-Kampagnen eine Cessna Citation II, die von der TU-Delft und der NLR (Nationales Luft- und Raumfahrtlaboratorium der Niederlande) betrieben wird. Das Flugzeug erreicht eine maximale Höhe von 13 km bei einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 150 m/s. Die wissenschaftliche Nutzlast setzt sich zusammen aus Experimenten zur Messung von langlebigen Tracern und Aerosolen sowie der Erfassung von Flug- und Wetterdaten (vgl. Tabelle 4.2). Die umgebaute Notausstiegstür trägt das Gaseinlass-System. Die Nutzlast ist auf mehrere Racks verteilt (vgl. Abb. 4.1) und wird während der Flüge von zwei Wissenschaftlern

<sup>1</sup>CLD: Chemilumineszenz-Detektor

**Tabelle 4.2:** Experimente des STREAM-Projektes. Die Jahreszahl gibt den Zeitpunkt des erstmaligen Einsatzes der entsprechenden Experimente wieder.

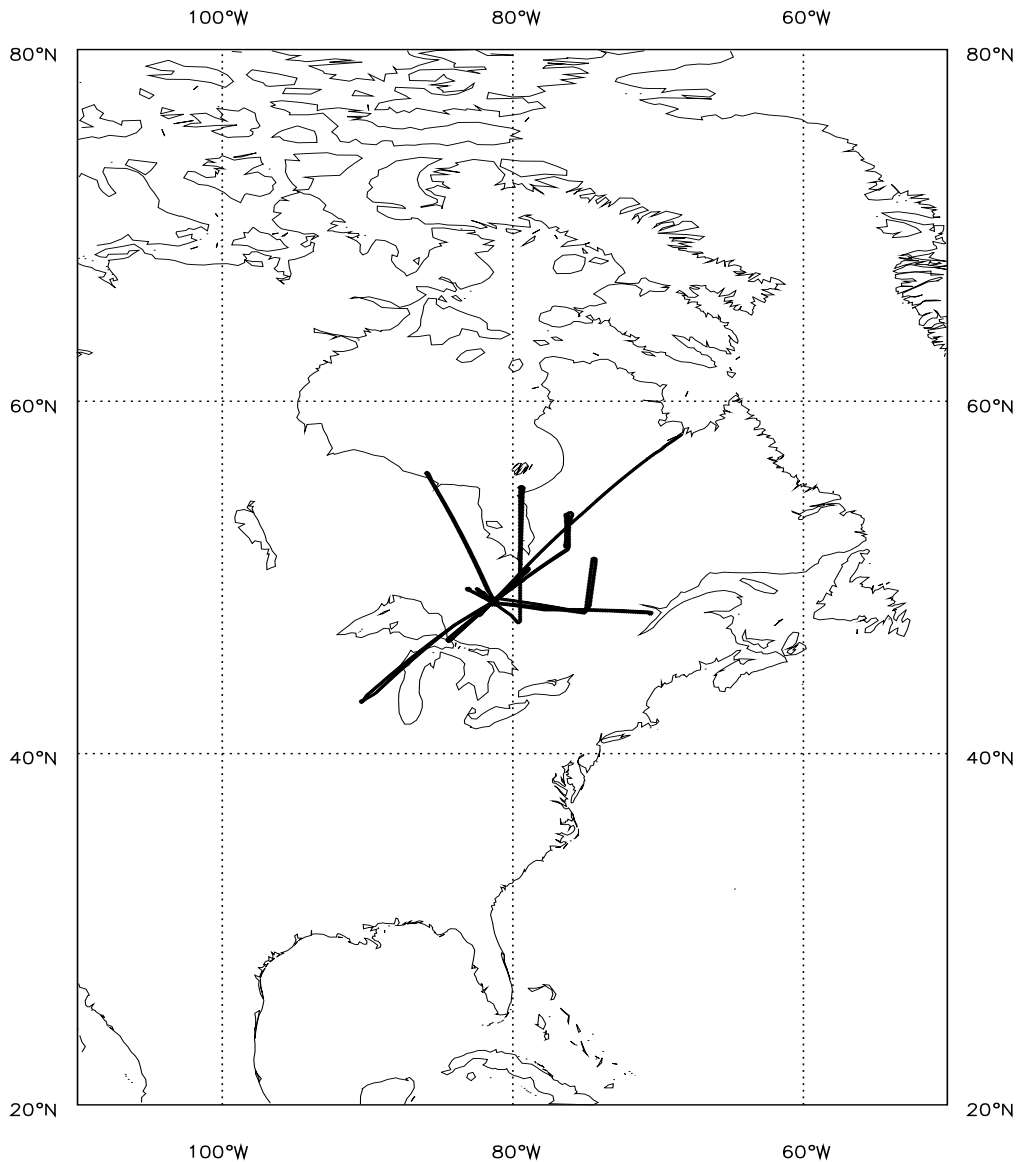
Jahr	Spurenstoff	Instrument	Institut
1994	HNO <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	IMR-MS	MPI für Kernphysik, Heidelberg
	N <sub>2</sub> O, CO, CH <sub>4</sub>	TDLAS	MPI für Chemie, Mainz
	O <sub>3</sub>	CLD	IMAU, Utrecht
	NO <sub>y</sub>	Gold-Konverter + CLD	MPI für Chemie, Mainz
	Aerosole und Partikel NMHC	CN-Zähler Probenkanister, GC-Messungen	Universität Stockholm IMAU, Utrecht
1996	CO <sub>2</sub>	NDIR	MPI für Chemie, Mainz
	H <sub>2</sub> O	Lyman- $\alpha$ -Fluoreszenz	FZ Jülich
	F-11, F-12, N <sub>2</sub> O	In-situ-GC	Universität Frankfurt
1998	NO	CLD	MPI für Chemie, Mainz
	J <sub>NO<sub>2</sub></sub>	Filter Radiometer	IMAU, Utrecht



**Abbildung 4.1:** Die Instrumentierung der Cessna Citation während STREAM 1998.

überwacht. Meteorologische Vorhersagen und Analysen sowie die Berechnung von Trajektorien beruhen auf Daten des ECMWF (European Center for Medium Range Weather Forecast, Reading, Großbritannien) und wurden vom königlich niederländischen meteorologischen Institut (KNMI) in De Bilt bereitgestellt.

### 4.3 Das Messgebiet 1998



**Abbildung 4.2:** Messgebiet der Sommerkampagne 1998: Dargestellt sind alle Flüge über Nordamerika sowie der erste Abschnitt des Transferflugs zurück nach Europa.

Die Flüge fanden im Juli 1998 über Kanada und Amsterdam statt, wobei der Schwerpunkt der Messungen in Kanada lag. Als Operationsbasis wurde Timmins (48°N, 81°W, Kanada) ausgewählt, da zum einen im Bereich der großen Seen konvektiver Transport über urbanen Ballungszentren, zum anderen eine starke Feueraktivität in Kanada in dieser Zeit des Jahres zu erwarten war. Überdies liegt das Messgebiet im

**Tabelle 4.3:** Die einzelnen Flüge während STREAM 1998 und ihre Zielsetzung sowie die Luftmassenherkunft (W: Troposphärischer Warmsektor).

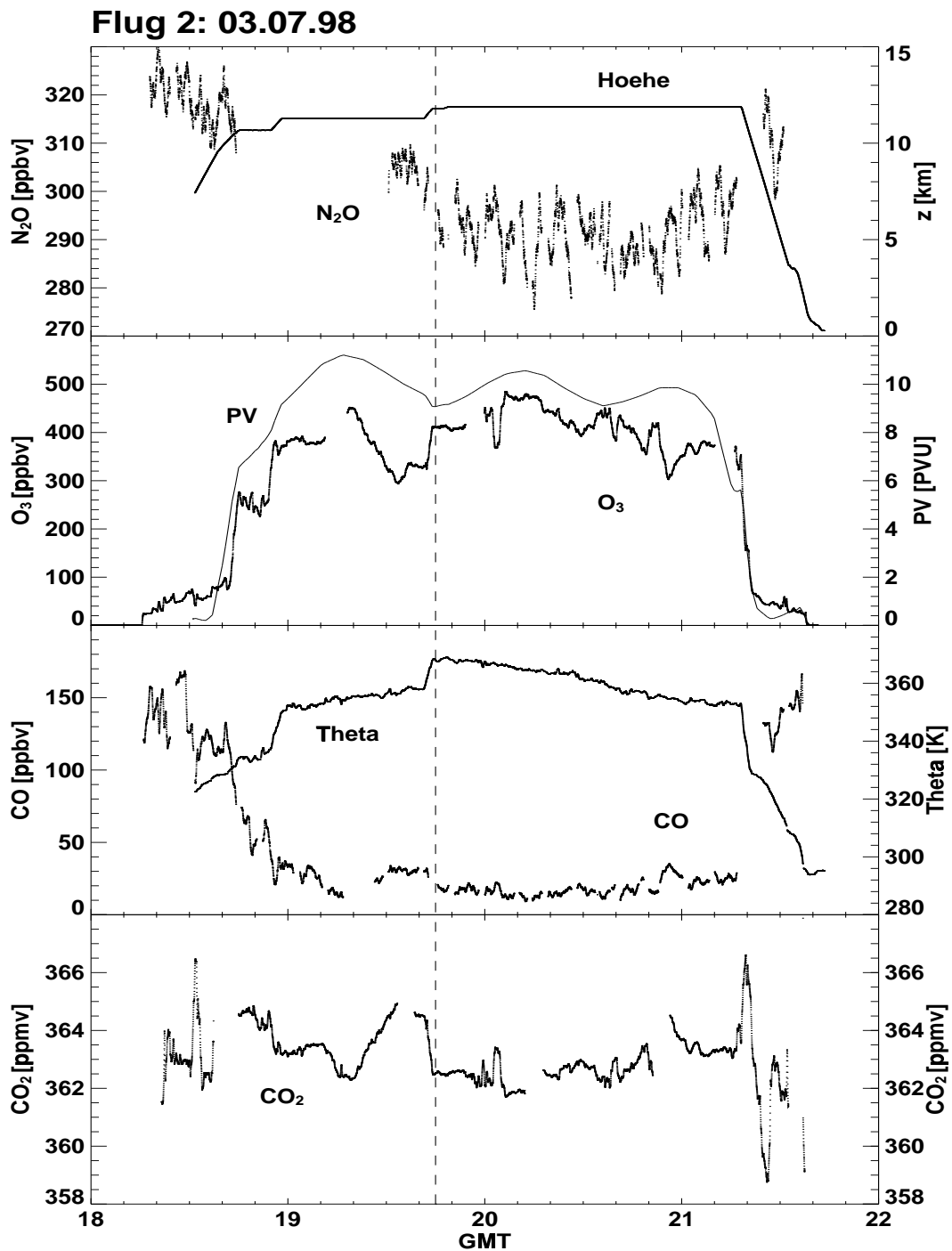
Datum	Zielsetzung	Luftmassen
27./28.06.98	Überführungsflüge in fünf Etappen	überwiegend obere Troposphäre
Flug 1, 01.07.98	Mischung hinter Kaltfront	überwiegend Stratosphäre
Flug 2, 03.07.98	Ungestörte Stratosphäre	überwiegend Stratosphäre
Flug 3, 05.07.98	Konvektion in Verbindung mit Gewittern in der oberen Troposphäre	Obere Troposphäre(W), Frontdurchgang
Flug 4, 08.07.98	Konvektion vor einer Kaltfront und Vermessung des Höhentrogs	Stratosphäre
Flug 5, 10.07.98	Flugverkehrsemissionen	überwiegend Stratosphäre
Flug 6, 12.07.98	Konvektion	Obere Troposphäre(W)
Flug 7, 15.07.98	Subtropische Luftmassen	Obere Troposphäre(W)
Flug 8, 15.07.98	Tropopausenfaltung	Obere Troposphäre, Frontdurchgang
19./20.07.98	Überführungsflüge in fünf Etappen	Flug A überwiegend Stratosphäre
24.07.98	Long range transport	

Einflussbereich der Polarfront, so dass Stratosphären-Troposphären-Austausch am Polarjet untersucht werden konnte.

Abb. 4.2 zeigt die Flugrouten der acht durchgeführten innerkanadischen Flüge sowie des ersten Teils des Transferfluges zurück nach Europa. Aus flugtechnischen Gründen fand der überwiegende Teil der Überführungsflüge in Höhen unterhalb von 10 km statt. Überdies sind die Datensätze auf Grund der langen Flugzeit von insgesamt 15 Stunden nicht komplett. Diese Flüge werden in der folgenden Diskussion nicht berücksichtigt. Gemäß der Hauptzielsetzungen und der aktuellen Wetterlage wurde die Flugplanung vorgenommen. Eine Auflistung der Flüge findet sich in Tabelle 4.3.

## 4.4 Ergebnisse

Abb. 4.3-4.10 zeigen die Ergebnisse der Flüge zwischen 03.07.1998 und 19.07.1998. Der Flug am 01.07.1998 wird in Kapitel 5 ausführlicher behandelt und ist aus diesem Grund hier nicht dargestellt. Zusätzlich zu den Flügen 1-8 wird der erste Abschnitt des Transferfluges zurück nach Europa berücksichtigt, da er mit voller Nutzlast bis tief in



**Abbildung 4.3:** Zeitreihen für den Messflug 2 am 03.07.1998. Neben den Zeitreihen von  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ , CO und  $\text{CO}_2$  sind Flughöhe, PV sowie potentielle Temperatur  $\Theta$  dargestellt. Die unterbrochene senkrechte Linie markiert den Wendepunkt des Fluges.

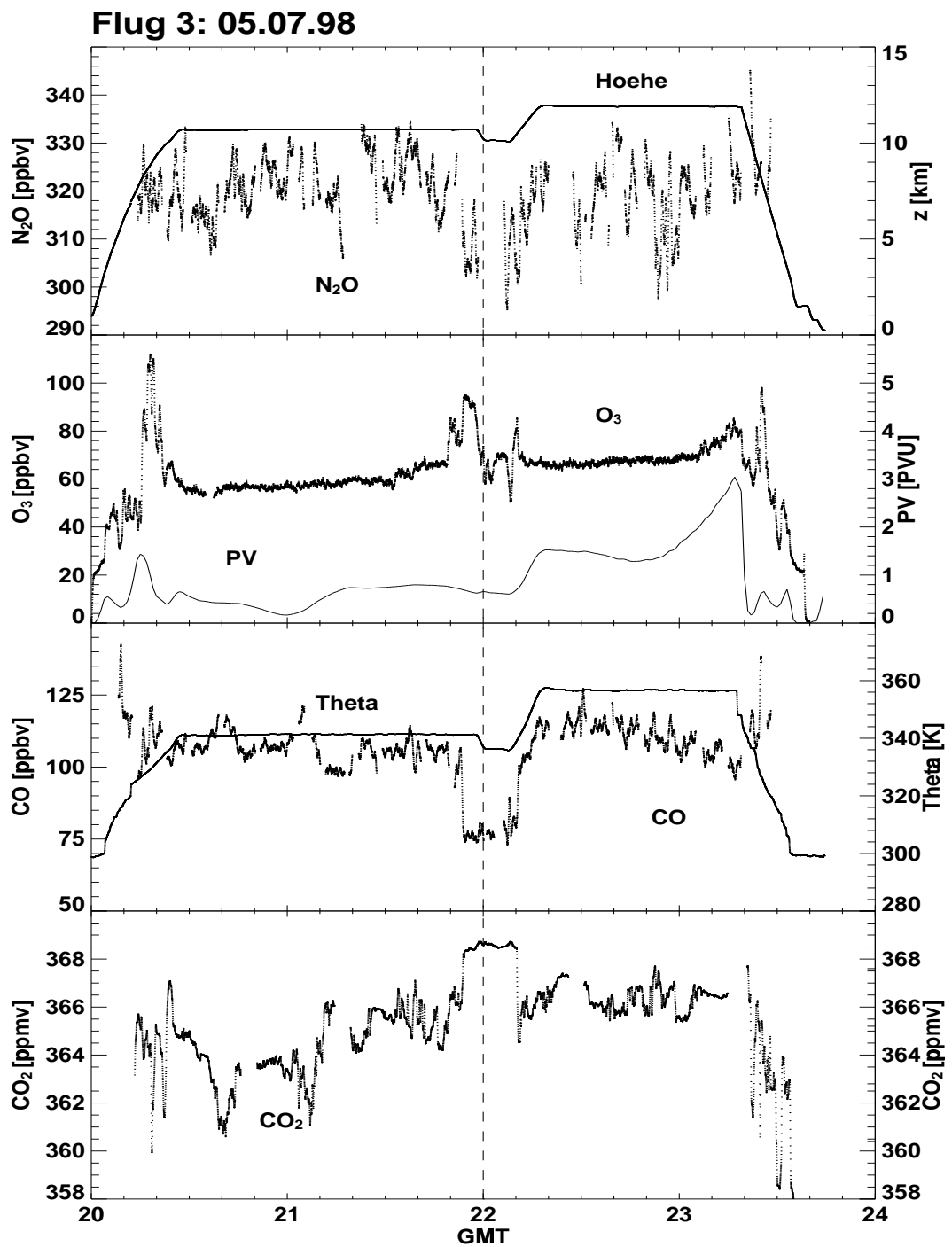


Abbildung 4.4: Wie Abb. 4.3, jedoch für den 05.07.1998.

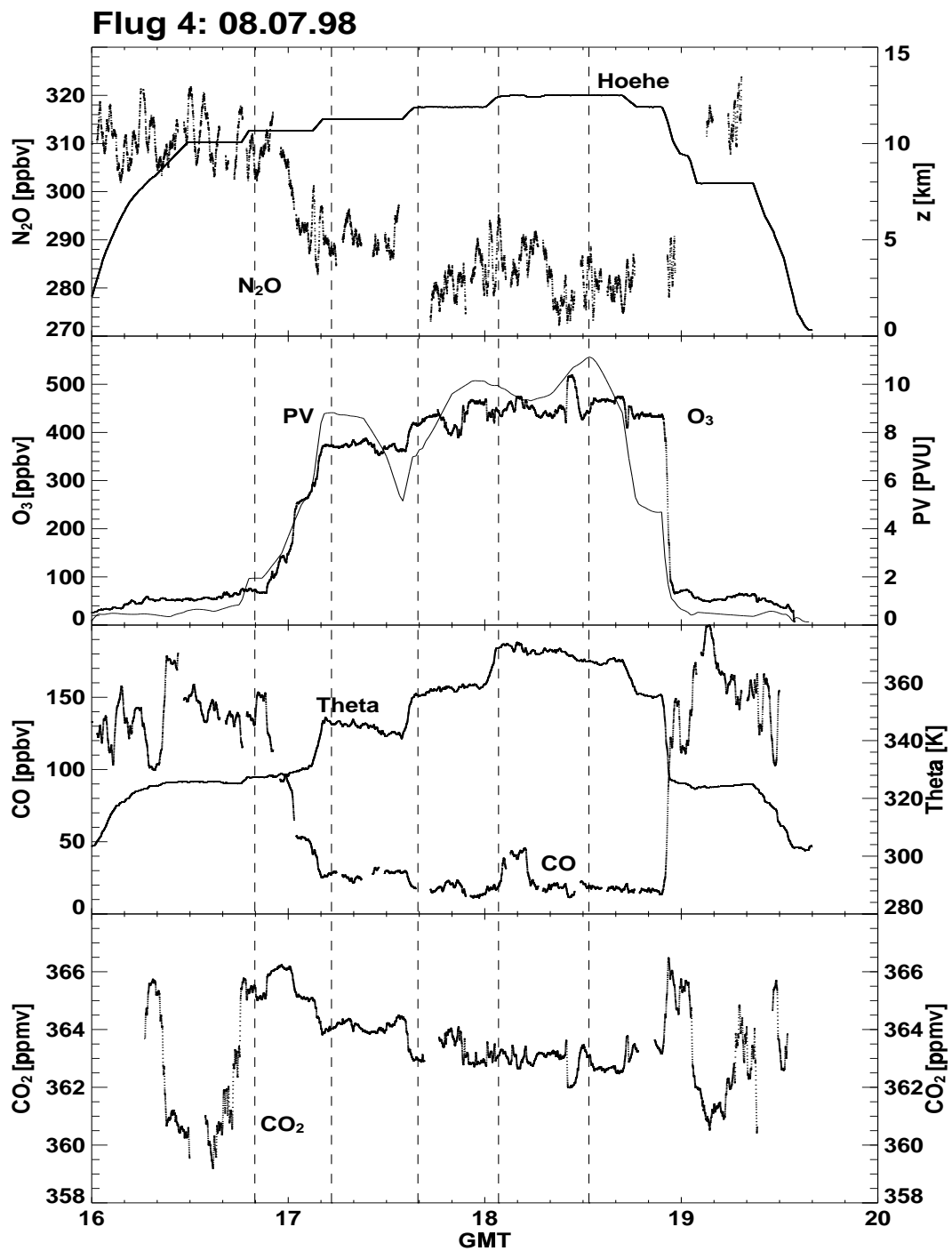


Abbildung 4.5: Wie Abb. 4.3, jedoch für den 08.07.1998.

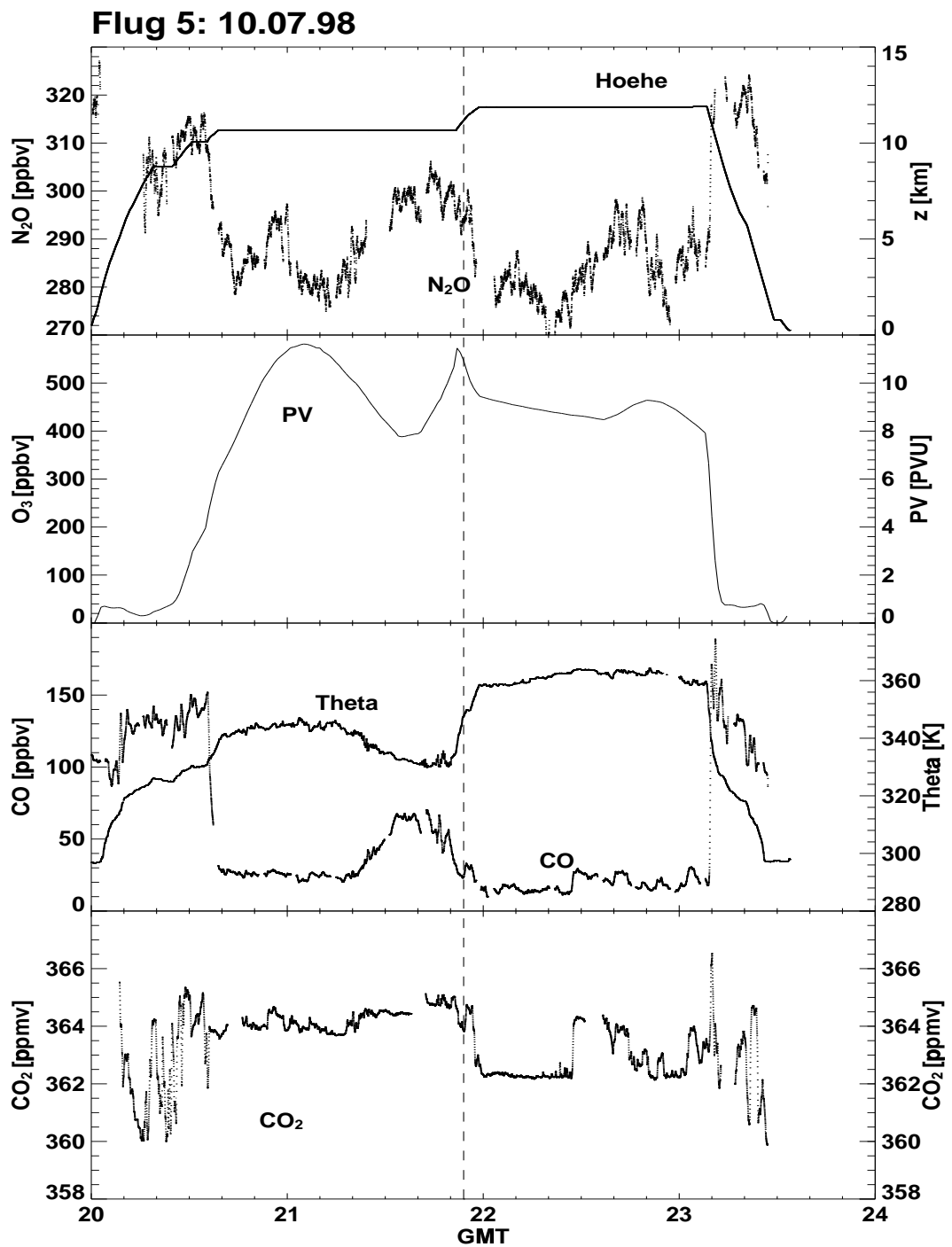


Abbildung 4.6: Wie Abb. 4.3, jedoch für den 10.07.1998.

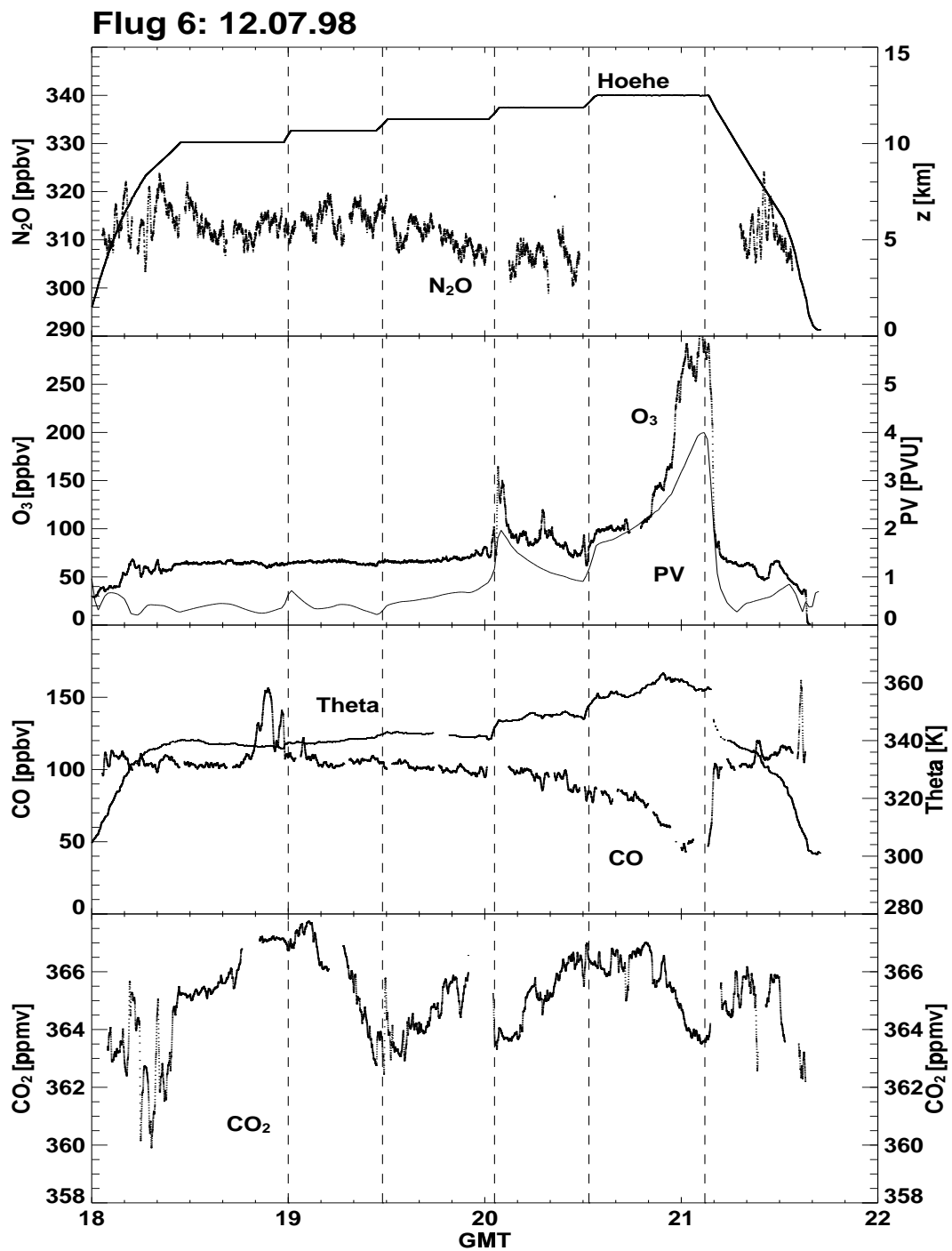
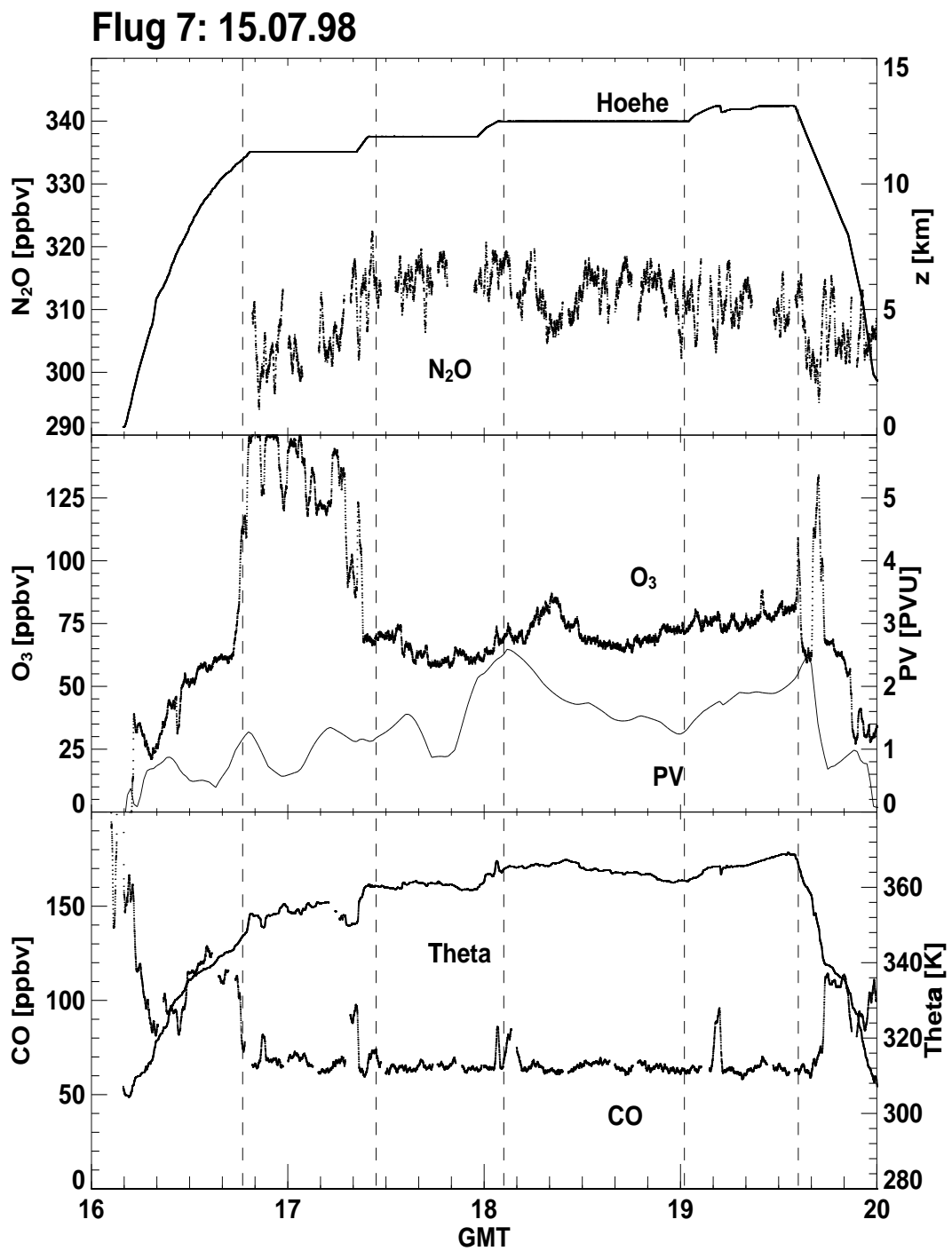
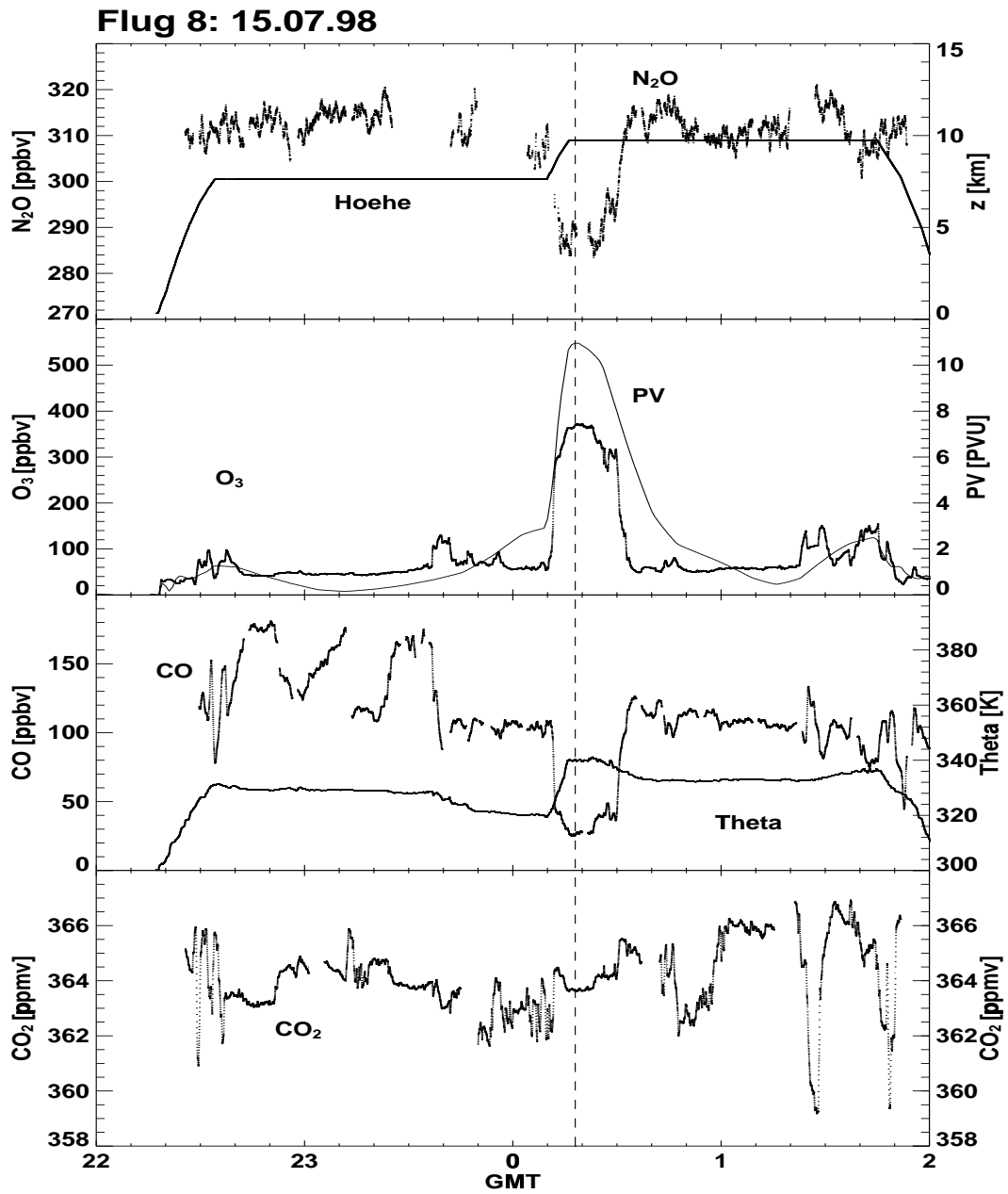


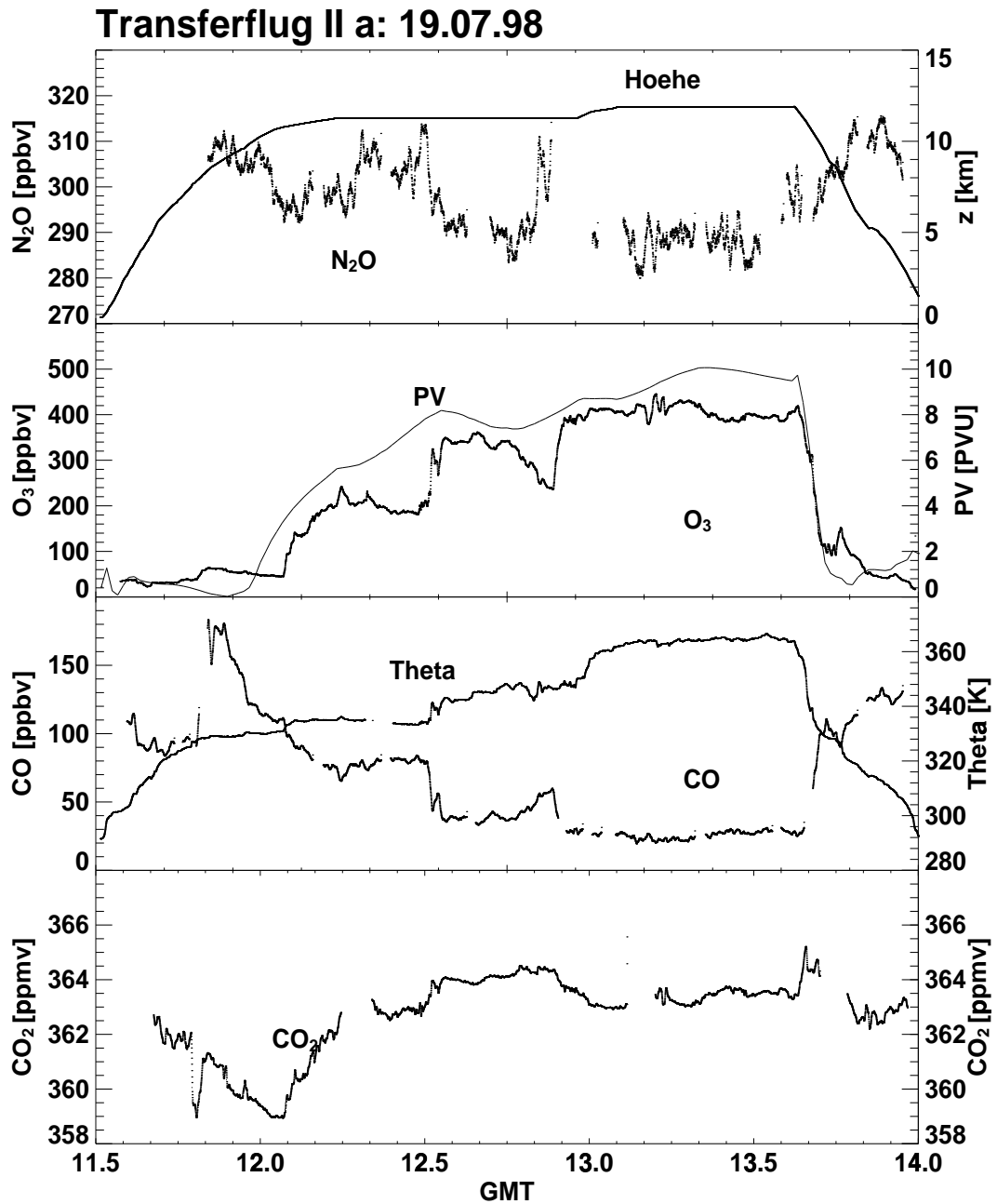
Abbildung 4.7: Wie Abb. 4.3, jedoch für den 12.07.1998.



**Abbildung 4.8:** Wie Abb. 4.3, jedoch für den ersten Messflug am 15.07.1998, 16:00 GMT.



**Abbildung 4.9:** Wie Abb. 4.3, für den zweiten Messflug am 15.07.1998, 22:00 GMT.



**Abbildung 4.10:** Wie Abb. 4.3, für den ersten Abschnitt des Transferfluges zurück nach Europa am 19.07.1998.

die unterste Stratosphäre führte und so die Datenbasis der kanadischen Flüge ergänzt. Neben den Zeitreihen der Spurengasmessungen, die mit einem gleitenden Mittel von 30 s geglättet wurden, sind in den Abbildungen 4.3-4.10 der Verlauf der analysierten PV sowie Flughöhe und potentielle Temperatur  $\Theta$  aus der Basisdatenerfassung der Flugdaten gezeigt. Zur räumlichen Orientierung wurden in Abb. 4.3-4.9 neben der Flughöhe zusätzlich die Wendepunkte der Flugroute markiert, da bei allen Flügen Hin- und Rückflug entlang der gleichen geografischen Länge und Breite stattfanden.

Bis auf drei Ausnahmen sind diese Datensätze komplett: Für Flug 5 (10.07.98) liegen keine  $O_3$ -Messungen vor, bei Flug 7 (15.07.1998) kam es instrumentenbedingt zu einem  $CO_2$ -Datenverlust und bei Flug 1 (01.07.1998) fiel kurz nach dem Start die Flugdatenerfassung aus, so dass bei der Untersuchung dieses Fluges anstelle der hochaufgelösten in situ Temperatur- und Druckmessungen auf die Analyse der ECMWF-Daten zurückgegriffen werden musste. Wenn nicht explizit erwähnt, gehen die Flüge 5 und 7 wegen der fehlenden  $CO_2$ - und  $O_3$ -Daten nicht in die Gesamtbetrachtungen der folgenden Kapitel ein, um die Vergleichbarkeit der verschiedenen Spurengasmessungen zu gewährleisten. Aus dem gleichen Grund wird der Flug vom 19.07.1998 nicht bei den Betrachtungen der Profile und Mittelwerte in diesem Kapitel berücksichtigt, da die  $CO_2$ -Messung einen Absolutfehler von 2,6 ppmv aufweist (vgl. Kap. 3.4). Für die Analysen in Kapitel 6, die auf der Korrelation von CO und  $O_3$  beruhen, wird jedoch auf die Daten dieses Fluges zurückgegriffen, um die Datengrundlage zu erhöhen.

Ebenfalls nicht berücksichtigt in allen folgenden Diskussionen wird ein etwa 10-minütiger Abschnitt von Flug 4, der durch eine lokale Überhöhung des stratosphärischen CO gekennzeichnet ist (vgl. Abb. 4.5, 18:10 GMT). Zwar geben die Diagnostikdaten keinen Hinweis auf eine Störung der CO-Messung während dieses Zeitraums, jedoch ist die Überhöhung mit keinem der übrigen gemessenen Tracer eindeutig korreliert, so dass nicht sicher entschieden werden kann, ob es sich um ein Artefakt oder um reale Messwerte handelt.

## 4.5 Luftmassencharakteristika

Eine grobe Einteilung der während der Messflüge sondierten Luftmassen lässt sich anhand der meteorologischen Gegebenheiten am Tag der jeweiligen Messung vornehmen. Die Flüge vom 01./03./08.07.1998 wurden zum überwiegenden Teil in der unteren Stratosphäre durchgeführt (vgl. Tab. 4.3). Diese Flüge fanden bei einer niedrigen Tropopausenhöhe statt, die allgemein mit dem Vordringen der Polarfront nach Süden in Verbindung gebracht werden kann. Dementsprechend lässt sich eine Tracersignatur erwarten, die für Luftmassen nördlichen Ursprungs kennzeichnend ist. Im Gegensatz dazu wurden die Messungen am 05./12./15.07.1998 zu überwiegendem Teil bei hochliegender Tropopause im Warmsektor südlich der Polarfront durchgeführt. Diese hatten die Messung von konvektiv umverteilten Luftmassen (Flug 3, 05.07.1998, Abb. 4.4

und Flug 6, 12.07.1998, Abb. 4.7) oder die genauere Untersuchung der Tropopause zum Ziel. Im Hinblick auf Konvektion ist ebenfalls Flug 4 (08.07.1998) interessant, da Auf- und Abstieg im troposphärischen Warmsektor von starker Konvektion begleitet waren (Abb. 4.5).

Flug 7 am 15.07.1998 stellt im Vergleich zu den übrigen Flügen eine Besonderheit dar und wird wegen seiner Bedeutung für den Nachweis subtropischer Luftmassen separat behandelt.

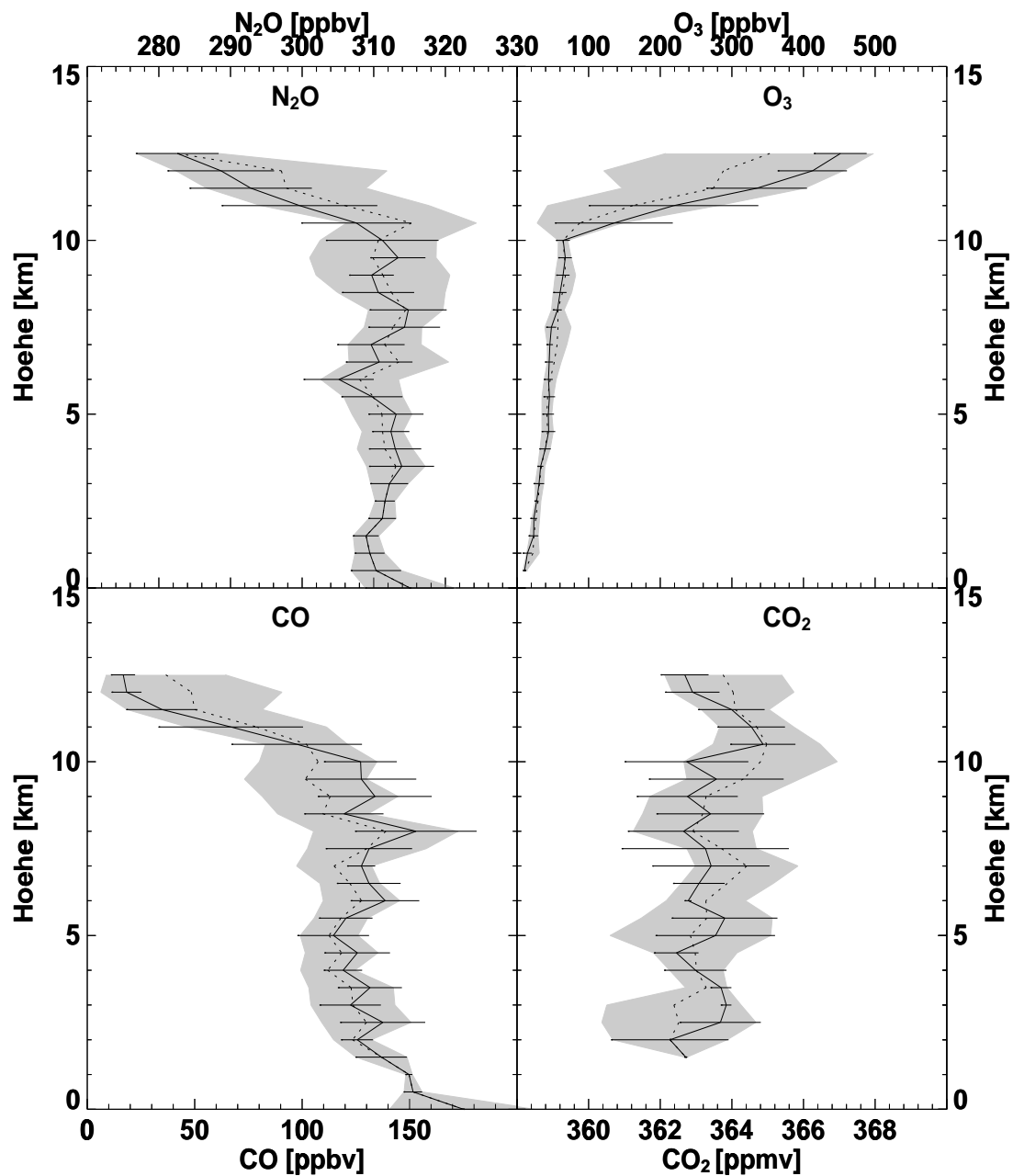
### 4.5.1 Die Luftmassen der Troposphäre

Tabelle 4.4 gibt die mittlere Zusammensetzung der Luftmassen in der freien Troposphäre des Messgebiets wieder. Hierbei wurde zum einen eine Einteilung nach Grenzschicht und freier Troposphäre vorgenommen und zum anderen die Flüge gemäß ihrer Lage relativ zur Polarfront zusammengefasst. Die troposphärische  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration deckt sich im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem zu erwartenden troposphärischen Mittelwert von 313,1 ppbv bis 314,0 ppbv [WMO, 1999]. Der troposphärische  $\text{CO}$ -Mittelwert von 122 ppbv entspricht den Julidaten von Herman et al. [1999] über Alaska. Hingegen wurde bei ABLE 3B in der freien Troposphäre im Sommer über Kanada ein  $\text{CO}$ -Mittelwert von 110 ppbv gemessen [Wofsy et al., 1994]. Für unverschmutzte Hintergrundluftmassen werden 99 ppbv angegeben.

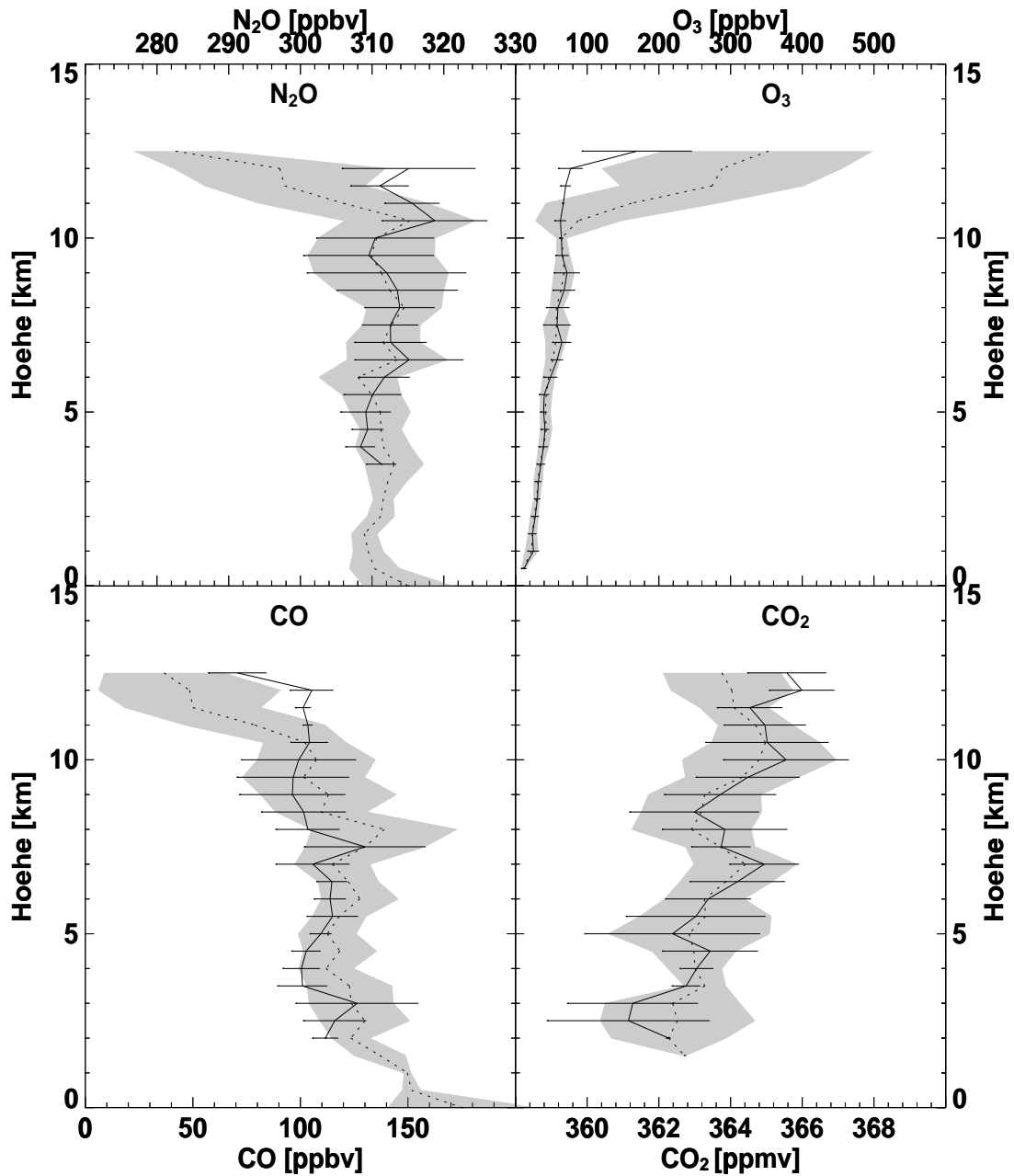
Bei STREAM 1998 deutet der geringere  $\text{CO}$ -Median gegenüber dem Mittelwert (Tab. 4.4) auf den Einfluss verschmutzter Luftmassen hin, jedoch ist  $\text{CO}_2$  im entsprechenden Fall nicht signifikant erhöht und zeigt auch keinen Unterschied zwischen Mittelwert und Median. Daraus kann gefolgert werden, dass die  $\text{CO}$ -Überhöhungen nicht durch diskrete Rauchfahnen z.B. aus Biomassenverbrennung hervorgerufen wurden. Die pla-

**Tabelle 4.4:** Die mittlere troposphärische Zusammensetzung der Luftmassen während STREAM 1998. Um Einflüsse der planetaren Grenzschicht und der Stratosphäre auszuschließen, wurden nur Daten im Höhenbereich zwischen 3 km und 8 km berücksichtigt. Die Werte in Klammern geben die  $1-\sigma$ -Variabilität an.

Troposphäre, Höhe = 3..10 km, $[\text{O}_3] < 80$ ppbv						
Flüge	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{CO}_{\text{avg}}$	$\text{CO}_{\text{med}}$	$\text{CO}_{2\text{avg}}$	$\text{CO}_{2\text{med}}$	$\text{O}_3$
1,2,3,4,6,8	312,5 (5,0)	122,1 (23,8)	113,9	364,0 (1,8)	364,1	55,3 (11,2)
1,2,4	311,8 (5,7)	132,3 (22,6)	129,2	362,9 (1,8)	362,9	53,5 (12,2)
3,6,8	312,8 (4,7)	116,5 (22,6)	109,5	364,5 (1,6)	364,5	56,3 (10,6)
Grenzschicht, Höhe < 3 km						
1,2,3,4,6,8	310,5 (1,9)	135,3 (20,1)	140,6	362,6 (0,7)	362,6	24,8 (9,5)
1,2,4	310,5 (1,9)	141,9 (14,4)	143,8	361,8 (1,5)	361,1	21,9 (8,3)
3,6,8	–	119,8 (23,4)	110,2	362,7 (0,4)	362,6	31,7 (9,0)



**Abbildung 4.11:** Mittlere Profile von N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, CO und CO<sub>2</sub> gegen die geometrische Höhe. Die Daten wurden mit einem gleitenden Mittel von 11 s geglättet und in Intervallen von 0.5 km zusammengefasst. Dargestellt sind das Hintergrundprofil aus den Daten der Flüge 1,2,3,4,6,8 und die Standardabweichung des Mittelwertes im jeweiligen Höhenintervall (gestrichelte Linie und graue Schattierung) sowie das mittlere Profil der Flüge, die in die Stratosphäre führten (Flüge 1,2,4: durchgezogene Linie und Balken.).



**Abbildung 4.12:** Wie Abb. 4.11, jedoch für die Flüge im Warmsektor bei hochliegender Tropopause (Flüge 3,6,8).

netare Grenzschicht ist gekennzeichnet durch erhöhtes CO und verringertes CO<sub>2</sub>. Dies kann als charakteristisch für den Sommer angesehen werden, da CO<sub>2</sub> auf Grund der starken biogenen Aufnahme durch die Vegetation aus der Grenzschicht entfernt wird, während CO starke Quellen am Boden hat.

Eine Unterscheidung der Luftmassen hinsichtlich ihrer Lage zur Polarfront enthüllt weitere Unterschiede der Luftmassen (Abb. 4.11 und Abb. 4.12). Deutlich erkennbar an den Änderungen der Gradienten in CO, O<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O ist eine im Mittel um zwei Kilometer niedrigere Tropopause im Bereich der nördlichen Luftmassen gegenüber denen südlich der Polarfront.

Die troposphärischen Mittelwerte von CO und CO<sub>2</sub> sowie der Vertikalgradient von CO<sub>2</sub> unterscheiden sich ebenfalls auffällig für beide Luftmassentypen (vgl. Tab. 4.4). Südlich der Polarfront findet man im Allgemeinen geringere CO-Werte als im Kaltsektor, die umgekehrte Tendenz gilt für CO<sub>2</sub>. Überdies kann man einen deutlichen CO<sub>2</sub>-Anstieg mit zunehmender Höhe (Abb. 4.12) im Warmsektor beobachten, während die Luftmassen nördlichen Ursprungs im Höhenintervall von 3 km bis 10 km annähernd konstante CO<sub>2</sub>-Werte zwischen 362 ppmv und 363 ppmv aufweisen (Abb. 4.11). Dabei liegen die CO<sub>2</sub>-Mittelwerte im Warmsektor oberhalb von 5 km um bis zu 2,5 ppmv über denen, die in polaren Luftmassen knapp unter der Tropopause (8-10 km) gefunden werden. Wie die CO-Werte in den entsprechenden Regionen zeigen, sind die CO<sub>2</sub>-Überhöhungen nicht auf den Transport verschmutzter Luft zurückzuführen: CO liegt mit 100 ppbv und geringer Variabilität im Intervall von 10-12 km deutlich unter den gefundenen 120 ppbv zwischen 8 km und 10 km Höhe im Bereich der nördlichen Luftmasse.

Die unterschiedliche Zusammensetzung spiegelt den meridionalen und saisonalen Verlauf beider Spurengase sowie eine Trennung beider Luftmassentypen nördlich und südlich der Polarfront wider. In hohen nördlichen Breiten finden sich in der Troposphäre im Mittel höhere CO-Konzentrationen als in Richtung Äquator [Novelli et al., 1992]. Dieser Zusammenhang bleibt trotz des CO-Jahresgangs über das ganze Jahr bestehen. Demgegenüber führt der ausgeprägte CO<sub>2</sub>-Zyklus in hohen Breiten dazu, dass im Sommer (Juli/August/September) im Vergleich zu niedrigen Breiten trotz höherer Jahresmittelwerte niedrigere Monatsmittelwerte auftreten [Conway et al., 1994], [Keeling und Whorf, 1999].

Daraus erklärt sich auch der unterschiedliche Vertikalgradient von CO<sub>2</sub> in beiden Luftmassen. In der planetaren Grenzschicht sind die Luftmassen durch die biogene CO<sub>2</sub>-Aufnahme in mittleren bis hohen Breiten beeinflusst. Überdies muss berücksichtigt werden, dass alle Auf- und Abstiege des Flugzeugs unterhalb von 8 km über Timmins stattfanden und somit in geringeren Höhen überproportional viele Daten durch die lokalen Gegebenheiten, d.h. durch die CO<sub>2</sub>-Werte mittlerer und hoher Breiten beeinflusst sind.

Vergleicht man die Gradienten von O<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> für die Luftmassen des Kaltsektors, so erkennt man oberhalb von 10 km, wo ein signifikanter Anstieg des O<sub>3</sub>-Gradienten die Tropopause markiert, eine Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Werte. Dies entspricht der Beob-

achtung, dass der stratosphärische CO<sub>2</sub>-Zyklus gegenüber dem troposphärischen um vier bis fünf Monate phasenverschoben ist [Nakazawa et al., 1991] und weist auf eine deutliche Trennung zwischen Stratosphäre und Troposphäre hin.

### **Konvektion während STREAM 98**

Wie aus Tabelle 4.3 hervorgeht, waren drei Flüge explizit der Untersuchung von Konvektion und einem eventuell damit verbundenen Spurengastransport in die unterste Stratosphäre gewidmet (vgl. Tab. 4.3). Die Höhenprofile von CO<sub>2</sub> zeigen, dass niedrige CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der planetaren Grenzschicht kennzeichnend für die Luftmassen des Messgebiets sind (vgl. Abb. 4.11 und Abb. 4.12). Allgemein findet sich über unbelasteten Regionen mittlerer bis hoher Breiten im Sommer eine troposphärische CO<sub>2</sub>-Zunahme mit der Höhe [Anderson et al., 1996], [Höller et al., 1999], die auf die dort saisonal unterschiedlich stark ausgeprägte biogene CO<sub>2</sub>-Aufnahme zurückgeführt werden kann. An der Tropopause tritt im Sommer ein lokales Maximum in CO<sub>2</sub> auf, um in der unteren Stratosphäre wieder abzunehmen, so dass eine invertierte 'C'-Form des CO<sub>2</sub>-Profils resultiert (vgl. auch Abb. 4.14). Tiefe Konvektion sollte sich demnach in den Zeitreihen über eine Verringerung des CO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses in der Tropopausenregion identifizieren lassen [Höller et al., 1999]. So deuten CO<sub>2</sub>-Minima in der oberen Troposphäre wie z.B. bei Flug 4 (08.07.1998, Abb. 4.5, 16:20-16:50 GMT, 19:00-19:20 GMT) und Flug 3 (05.07.1998, Abb. 4.4, 20:40 und 21:05 GMT) auf konvektiv umverteilte Luftmassen hin. Für Flug 4 zeigen dabei hohe CO-Werte bis 180 ppbv einen deutlichen Grad an Verschmutzung an, während bei Flug 3 CO-Konzentrationen von 120 ppbv in Verbindung mit den CO<sub>2</sub>-Minima auf die vertikale Umverteilung relativ unbelasteter Luftmassen hindeuten.

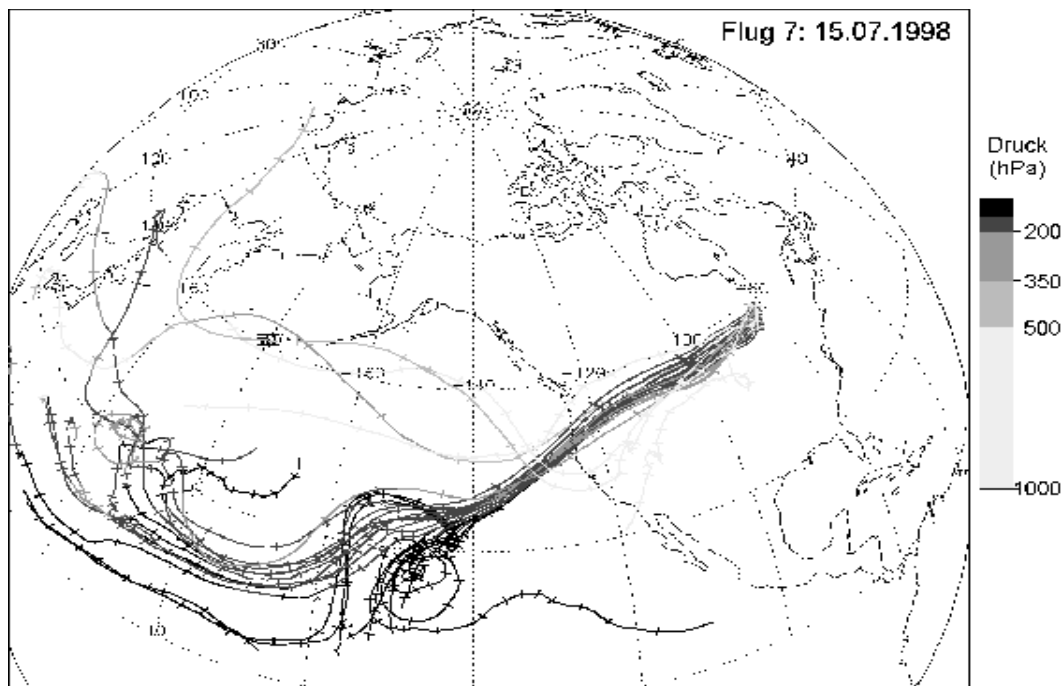
Für die beiden Flüge, die die Untersuchung von Konvektion zum Ziel hatten (Flug 3 und 6), scheint ein Transport von Luft aus der planetaren Grenzschicht ins Messgebiet nur in geringem Umfang stattgefunden zu haben. Bei Flug 3 lassen sich lediglich auf dem unteren Flugniveau Bereiche mit niedrigem CO<sub>2</sub> finden (05.07.1998, Abb. 4.4, 20:30-21:30 GMT). Das höhere Flugniveau, wie auch der gesamte Flug 6 (Abb. 4.7) zeigen jedoch hohe CO<sub>2</sub>-Werte bei CO<sub>2</sub> ≈ 130 ppbv, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die vermessenen Luftmassen nicht aus der planetaren Grenzschicht stammen.

Auf Grund der Vertikalgradienten von CO<sub>2</sub>, CO und O<sub>3</sub> sollte sich tiefe Konvektion bis in die unterste Stratosphäre und nachfolgende Mischung anhand von Korrelationen einfach identifizieren lassen. Jedoch zeigen weder die Zeitreihen noch die Korrelationen eine Signatur, die auf diesen Transportweg schließen lassen würde. Somit kann davon ausgegangen werden, dass für die vorliegenden Flüge tiefe Konvektion nur eine unbedeutende Rolle für das Spurengasbudget der unteren Stratosphäre des Messgebiets gespielt hat.

### Subtropische Luftmassen

Ein eindrucksvolles Beispiel für den Transport subtropischer troposphärischer Luftmassen ins Messgebiet liefert Flug 7 (15.07.1998, Abb. 4.8).  $O_3$ -Werte von unter 80 ppbv in Verbindung mit  $N_2O$ -Konzentrationen von über 305 ppbv zeigen für den größten Teil des Fluges den troposphärischen Charakter der Luftmassen an. Vergleicht man jedoch die Zeitreihe der CO-Messung mit denen der übrigen Flüge, so fällt auf, dass bei Flug 7 ein fast konstantes CO-Mischungsverhältnis von lediglich 70 ppbv gemessen wurde. Für den freien troposphärischen Mittelwert aller übrigen Flüge südlich der Polarfront erhält man mit 116,5 ppbv ein deutlich höheres Ergebnis. Stratosphärische Luft als Ursache der geringen CO-Werte kann auf Grund der  $N_2O$ - und  $O_3$ -Messungen ausgeschlossen werden.

Rückwärtstrajektorien für diesen Flug zeigen, dass innerhalb weniger Tage ein Transport subtropischer Luftmassen ins Messgebiet stattgefunden hat (Abb. 4.13). Der überwiegende Teil dieser Luft stammt dabei aus Regionen oberhalb von 200 hPa oder höher, jedoch nicht aus der Stratosphäre, wie der  $O_3$ -Gehalt von 50-80 ppbv für den Zeitabschnitt von 17:30-19:30 GMT zeigt (vgl. Abb. 4.8). Somit lassen sich diese Mischungsverhältnisse subtropischen troposphärischen Luftmassen zuordnen.



**Abbildung 4.13:** Rückwärtstrajektorien für den ersten Messflug am 15.07.1998. Die Schattierungen entsprechen verschiedenen Höhen und zeigen, dass der überwiegende Anteil der Luftmassen innerhalb kurzer Zeit aus der subtropischen Troposphäre ins Messgebiet transportiert wurde.

Bestätigt wird dies durch einen weiteren Flug: Bei der sorgfältigen Analyse von Flug 3 findet sich ein Abschnitt mit einer sehr ähnlichen Tracersignatur (05.07.1998, Abb. 4.4, 21:50-22:10 GMT). Im Unterschied zu Flug 7 existieren für diesen knapp 20-minütigen Flugabschnitt CO<sub>2</sub>-Messungen, die in diesem Bereich mit über 368,5 ppmv die höchsten während der gesamten Messkampagne gefundenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen aufweisen. In Zusammenhang mit den CO-Werten von 75 ppbv während dieses Flugabschnittes und den Rückwärtstrajektorien, die in die Region von 10°-30°N führen, kann davon ausgegangen werden, dass die erhöhten CO<sub>2</sub>-Werte weder durch verschmutzte Luftmassen hervorgerufen wurden, noch aus der planetaren Grenzschicht stammen. Vielmehr entspricht die CO<sub>2</sub>-Signatur derjenigen, die sich für Juni/Juli 1998 in der freien subtropischen Troposphäre erwarten lässt (s. Abb. 2.2).

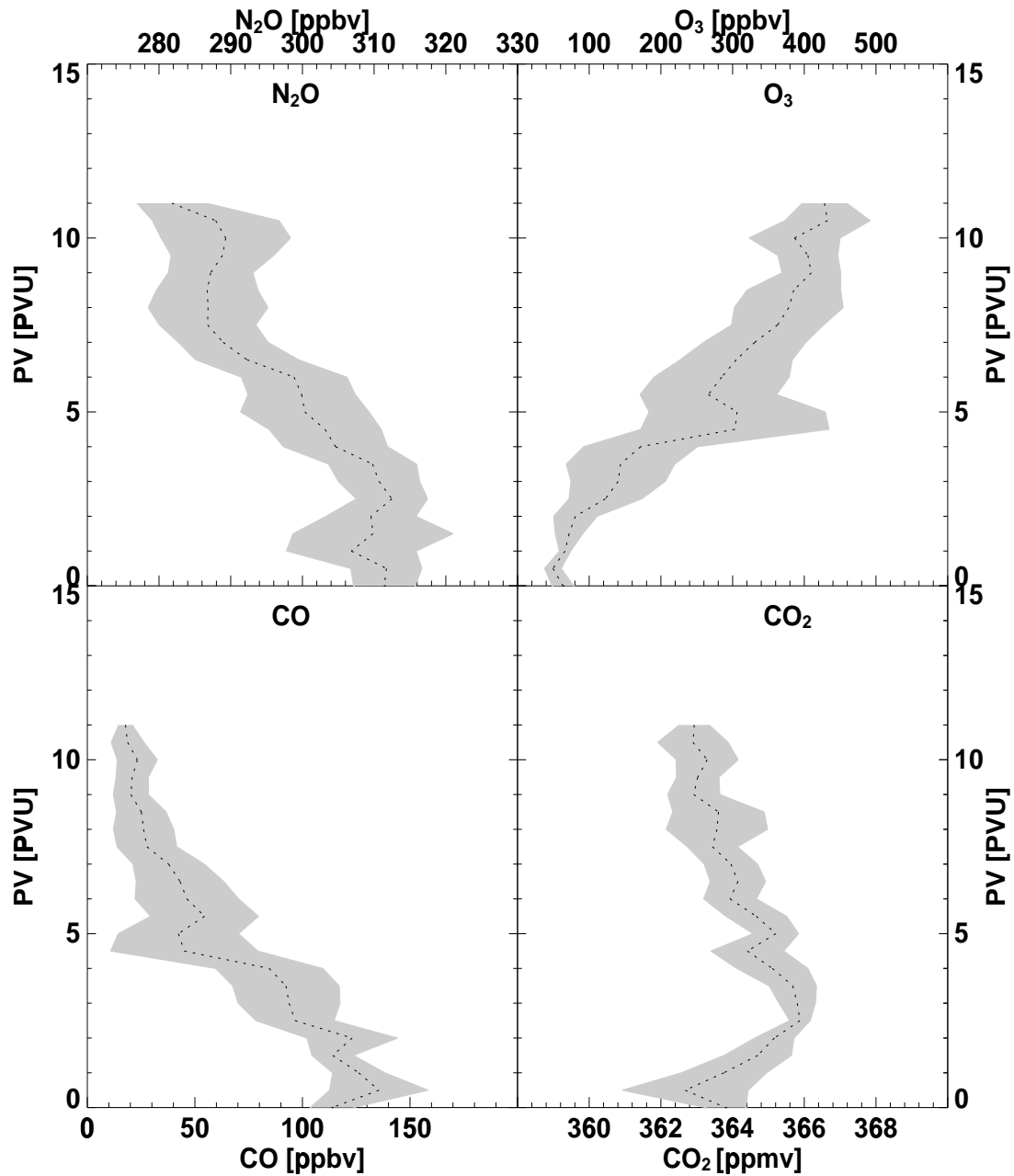
Somit kann aus dem Vergleich der Tracersignaturen und den Trajektorien von Flug 3 und Flug 7 geschlossen werden, dass während des ersten Fluges am 15.07.1998 und am 05.07.1998 im oben genannten Zeitabschnitt subtropische Luftmassen in der oberen Troposphäre des Messgebiets angetroffen wurden.

#### 4.5.2 Die Luftmassen der Stratosphäre

Abb. 4.14 zeigt die Tracerprofile gegen die analysierte PV als Höhenkoordinate. Als Datenbasis dienen die Flüge im Kaltsektor am 01./03./08.07.1998 (Flüge 1,2,4), da nur in diesem Bereich tief in die Stratosphäre eingedrungen werden konnte. Die mittleren Profile von CO und O<sub>3</sub> deuten auf eine dynamische Tropopausenobergrenze von 4 PVU hin, da O<sub>3</sub> mit Werten von maximal 160 ppbv zwar schon stratosphärischen Charakter hat, jedoch CO mit 90 ppbv auf einen nicht zu vernachlässigenden troposphärischen Einfluss hindeutet. Oberhalb von 4 PVU zeigen die steileren Gradienten den Eintritt in die Stratosphäre an. Deutlich erkennbar ist das invertierte 'C'-Profil von CO<sub>2</sub>, das an der Tropopause mit 366 ppmv seinen Maximalwert erreicht und mit zunehmender PV abfällt.

Der CO-Mittelwert liegt oberhalb von etwa 7,5 PVU zwischen 20 und 30 ppbv, wobei eine genauere Analyse der Zeitreihen zeigt, dass auch geringere Werte bis 10 ppbv gemessen wurden (vgl. Abb. 4.3 und 4.5). Ähnlich niedrige CO-Werte in der untersten Stratosphäre wurden im Mai 1997 bei 60°N gefunden [Toon et al, 1999] und im Spätherbst über dem Atlantik gemessen [Singh et al., 1999].

Die folgenden Kapitel befassen sich überwiegend mit den Ergebnissen der stratosphärischen Flüge.



**Abbildung 4.14:** Mittlere Profile von N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, CO und CO<sub>2</sub> gegen PV. Die Daten wurden mit einem gleitenden Mittel von 11 s geglättet und in Intervallen von 0.5 PVU zusammengefasst. Dargestellt sind die Profile aus den Mittelwerten der Flüge 1,2,4.

# Kapitel 5

## Experimentelle Hinweise auf Mischung

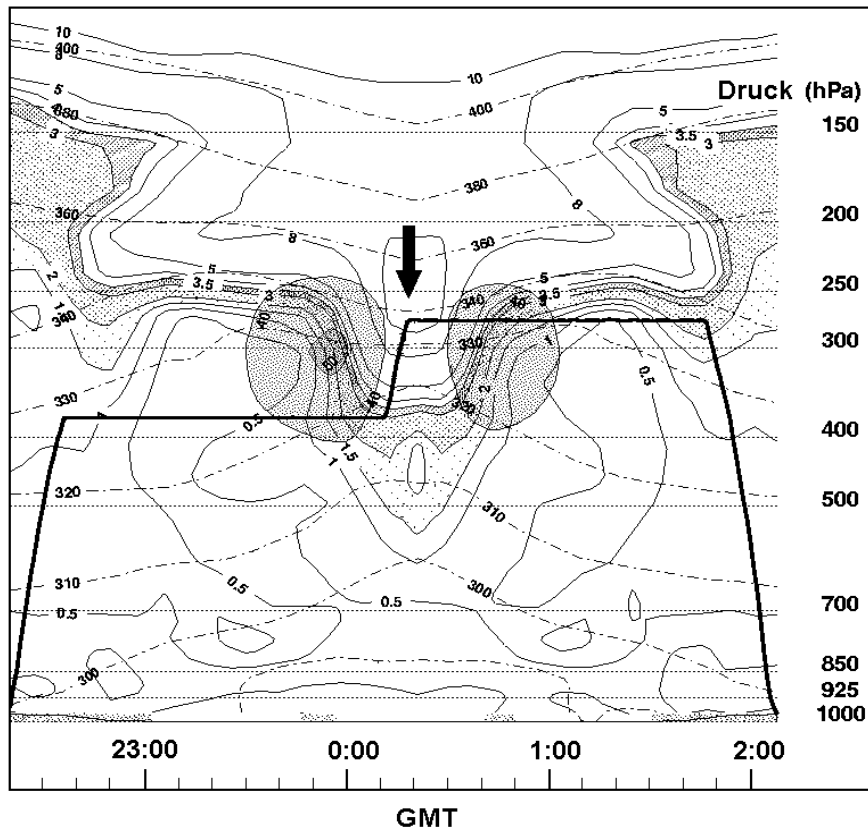
In diesem Kapitel werden zunächst anhand zweier ausgewählter Flüge Mischungsprozesse diskutiert, bei denen während STREAM 1998 Hinweise auf irreversible Mischung von Luftmassen beobachtet wurden. Dabei stellt Flug 8 ein Beispiel für den Eintrag stratosphärischer Luftmassen in die Troposphäre dar, während Flug 1 Hinweise auf Mischung in umgekehrter Richtung in die unterste Stratosphäre liefert. Anschließend wird der Frage nachgegangen, inwiefern die unterste Stratosphäre im Messgebiet generell durch troposphärische Luftmassen beeinflusst wird. In diesem Zusammenhang spielt das mittlere Alter der Luft in der untersten Stratosphäre eine wichtige Rolle.

### 5.1 Fallstudien

#### 5.1.1 Flug 8: Stratosphären-Troposphären-Austausch am Polarjet

Am 15.07.1998 liegt nördlich von Timmins eine Frontalzone, die durch den Ausläufer eines Höhentiefs im Norden und einer Hochdruckluftmasse weiter südlich gekennzeichnet ist. Im Bereich der Front bildet sich nördlich von Timmins in der oberen Troposphäre eine Tropopausenfaltung aus, die im Warmsektor von einem Jet mit Windgeschwindigkeiten von bis zu 50 m/s begleitet ist. Ziel des Fluges war die Beobachtung von Mischungsprozessen in der Umgebung der Faltung direkt an der Tropopause. In Abb 5.1 markiert der dunkel schraffierte Bereich die dynamische Tropopause mit PV-Werten zwischen 2 PVU und 3,5 PVU. Starke Horizontalgradienten der Temperatur im Bereich der Frontalzone spiegeln sich im Verlauf der Isentropen in Abb. 5.1 wider.

**PV und potentielle Temperatur für  
Flug 8 am 15.07.1998**



**Abbildung 5.1:** Querschnitt der PV und  $\Theta$  entlang der Flugroute am 15.07.1998, der Pfeil markiert den Wendepunkt der Flugroute. Die dynamische Tropopause zwischen 2 PVU und 3,5 PVU ist grau schattiert. Die Lage der Windmaxima mit Horizontalwindkomponenten größer als 40 m/s ist ebenfalls dunkel hervorgehoben.

Die damit verbundenen Windmaxima (dunkel hervorgehoben) liegen im Bereich des steilen PV-Gradienten in der oberen Troposphäre und wurden auf beiden Flughöhen durchquert. Wie aus der PV-Verteilung in Abb. 5.1 hervorgeht, verlief der erste Teil des Fluges in der Troposphäre. Nach dem Aufstieg im Bereich der stratosphärischen Intrusion erfolgte der Rückflug entlang der Tropopause.

### Zeitreihenanalyse

Die meteorologische Analyse des Fluges wird in den Tracermessungen sehr gut bestätigt. Über weite Strecken des Fluges werden  $O_3$ -Werte zwischen 40 ppbv und 70 ppbv gemessen, die zusammen mit hohen CO-Konzentrationen bis weit über 100 ppbv troposphärische Luft markieren. Die stratosphärischen Luftmassen der

Faltung sind deutlich in den extremen Gradienten von CO und O<sub>3</sub> sichtbar und folgen annähernd dem Verlauf der PV (vgl. Abb. 4.9). Die fast übergangslose Änderung in den Konzentrationen von O<sub>3</sub> und CO deutet auf eine scharfe Trennung zweier sehr verschiedener Luftmasstypen hin, die trotz enger räumlicher Nachbarschaft keine Tendenz zur Mischung zeigen.

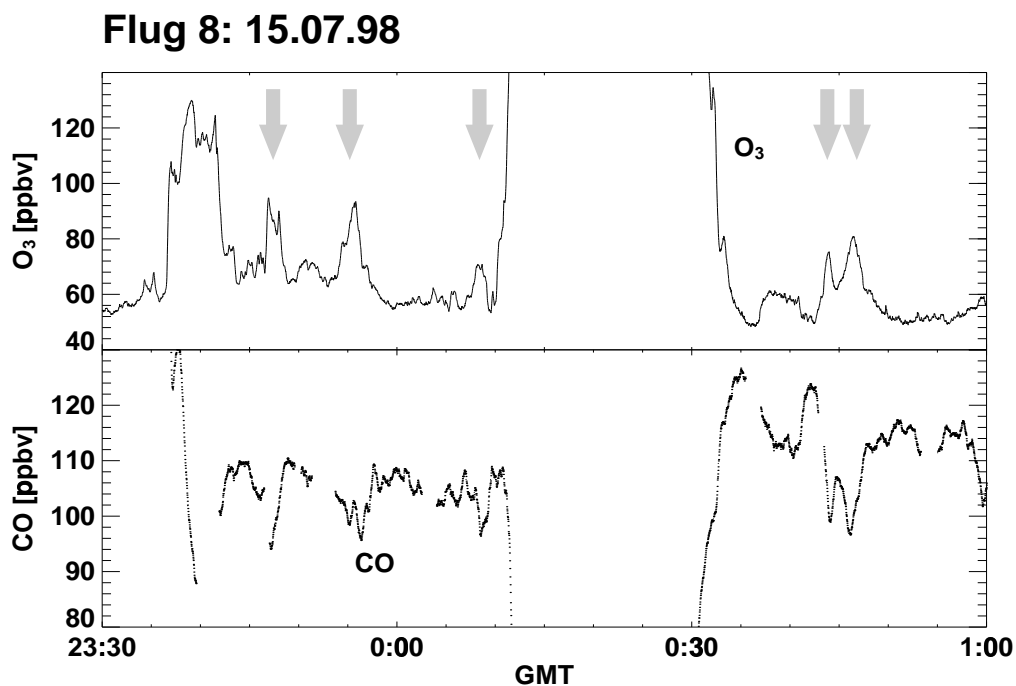
Auffällig ist eine Abnahme der potentiellen Temperatur auf dem unteren Flugniveau bei konstanter Höhe: Ungefähr eine halbe Stunde vor Erreichen der Faltung sinkt  $\Theta$  gegenüber dem vorausgehenden troposphärischen Flugabschnitt deutlich ab (Abb. 4.9). Auf dem darüberliegenden Teil des Fluges, der nach Verlassen der Faltung entlang gleicher geografischer Breite und Länge durchgeführt wurde, bleibt  $\Theta$  annähernd konstant. Da der Wendepunkt im Bereich der Faltung liegt (vgl. Abb. 4.9 und Abb. 5.1), lässt sich aus dem Verlauf von  $\Theta$  auf einen größeren Gradienten  $\frac{d\Theta}{dp}$  und somit auf eine größere statische Stabilität schon vor Erreichen der Faltung schließen. Die analysierte PV als Produkt von statischer Stabilität und relativer Wirbelstärke zeigt entsprechend schon vor bzw. nach der Durchquerung der maximalen O<sub>3</sub>-Gradienten einen allmählichen Anstieg bzw. Abfall. Diese Erhöhung der Stabilität steht in Einklang mit der Studie von Lamarque und Hess [1994], die eine positive Tendenz der PV an der Tropopause auf der Westseite des Höhentrogs beobachten. Die positive PV-Tendenz resultiert in einem Absinken der Tropopause, was zu einem irreversiblen Eintrag troposphärischer Luft in die Stratosphäre führt. Da jedoch der zeitliche Verlauf der PV-Tendenz für diesen Prozess entscheidend ist, lässt sich aus den vorliegenden Daten nicht zwingend auf Mischung schließen. Weiterhin können stratosphärische Luftmassen auch unter Beibehaltung ihrer PV im Bereich der stratosphärischen Intrusion in die Troposphäre transportiert werden. Dies hat nicht unbedingt irreversible Mischung zur Folge, da diese Luftmassen wieder in das stratosphärische Reservoir zurücktransportiert werden können. Unter bestimmten Umständen, die mit einer starken Windscherung an der Tropopause zusammenhängen, kann sich jedoch diese "Hoch-PV-Luft" vom stratosphärischen Reservoir abschnüren und in der Troposphäre erodieren [Lamarque und Hess, 1994], was ebenfalls zu einem irreversiblen Massenfluss von der Stratosphäre in die Troposphäre führt.

### Mischung an der Tropopause

Stratosphären-Troposphären-Austausch im Bereich von Tropopausenfaltungen mit nachfolgender irreversibler Mischung wurde in einer Reihe von Experimenten und Modellstudien nachgewiesen [Danielsen, 1968], [Danielsen und Mohnen, 1977], [Shapiro, 1980], [Lamarque und Hess, 1994].

Hier sei auf einen anderen Aspekt der Ergebnisse von Flug 8 hingewiesen: Wie Abb. 5.2 zeigt, existieren unmittelbar vor Erreichen und nach Verlassen der stratosphärischen Luftmasse Strukturen, in denen CO und O<sub>3</sub> auf kleinsten Skalen antikorreliert

sind und somit eher stratosphärischen Charakter besitzen (Abb. 5.2, graue Pfeile). Diese kleinskaligen Tracerfluktuationen befinden sich in einer nach den Spurengasverhältnissen troposphärischen Umgebung. Wie aus Modellstudien hervorgeht, kommt es in Verbindung mit der meridionalen Bewegung von Luftmassen im Bereich von Zyklonen und Antizyklonen zur Bildung von "streamern" [Appenzeller et al., 1996b]. Diese können sich unter Spiralisierung vom stratosphärischen Hauptreservoir abschnüren. Die Spiralisierung ist irreversibel und führt zu einer Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen stratosphärischen und troposphärischen Luftmassen [Appenzeller et al., 1996b] [Wirth et al., 1997]. In ihrer zeitlichen Entwicklung werden diese Filamente immer stärker gestreckt, wobei ihre laterale Ausdehnung abnimmt und sie innerhalb weniger Tage erodieren, was zu einem irreversiblen Transport von stratosphärischer Luft in die Troposphäre führt. Beim horizontalen Durchqueren einer solchen Spirale sollte man demnach räumlich eng benachbart kleinskalige stratosphärische Signaturen in troposphärischer Umgebung finden. Genau dies kann man im vorliegenden Fall vor Erreichen des stratosphärischen Reservoirs bzw. nach dessen Verlassen beobachten. Abbildung 1.4 (entnommen aus Appenzeller et al., 1996b) liefert ein anschauliches Bild dieser Vorgänge. Anhand der PV-Verteilung auf der  $\Theta = 320$  K-Fläche erkennt



**Abbildung 5.2:** Zeitreihen von CO und O<sub>3</sub> für Flug 8 am 15.07.1998. Vor und nach dem Erreichen der Tropopausenfalte sind in CO und O<sub>3</sub> kleinskalige Variationen zu erkennen, die auf Einmischen stratosphärischer Luft in die troposphärische Umgebung hindeuten (graue Pfeile).

man die stark mäandrierende Polarfront. Die schattierten Gebiete lassen sich Regionen mit niedriger Tropopause zuordnen, die ursprünglich Luftmassen nördlich der Polarfront angehörten. Die Wirbel über dem Mittelmeer stellen die Reste eines langezogenen Filaments dar, das den Kontakt zur polaren Luftmasse über Osteuropa verloren hat. Diese Reste werden um das Hochdruckgebiet über Mitteleuropa (erkennbar an der hohen Tropopause, d.h. der fehlenden Schattierung) antizyklonal wieder weit nach Norden geführt und dabei immer stärker gestreckt. Diese Strukturen stellen kein Artefakt der Modellierung dar, sondern lassen sich durch Wasserdampfmessungen und hochaufgelöste Tracermessungen verifizieren. Aus der Modellierung der zeitlichen Entwicklung solcher Filamente kann somit ein eventueller Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre quantifiziert werden.

## 5.1.2 Flug 1: Transport in die unterste Stratosphäre

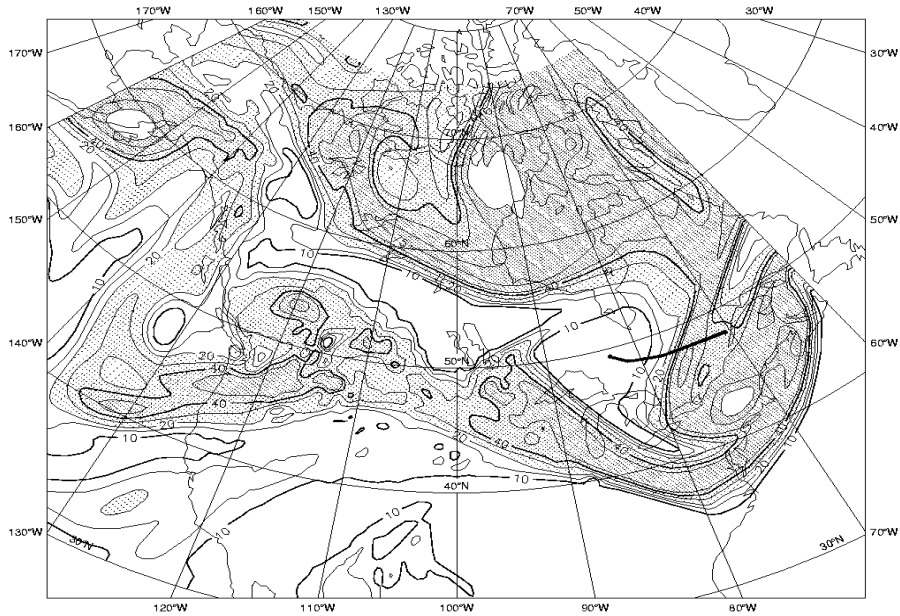
### Die meteorologische Situation

Flug 1 am 01.07.1998 fand zwischen 16:30 GMT und 20:00 GMT statt. Abb. 5.3 zeigt die meteorologische Situation beruhend auf Analysen von ECMWF-Daten zum Zeitpunkt des Fluges. Südöstlich von Timmins liegt das Zentrum eines sich abschwächenden Höhentrogs, der sich in westliche Richtung bewegt. Hohe PV-Werte auf der 250 hPa Isobarenfläche (Abb. 5.3a) kennzeichnen eine niedrige Tropopausenhöhe im Zentrum des Tiefs, die in Richtung Westen auf etwa 12 km über Timmins ansteigt. Auf der Rückseite des Höhentrogs wird Luft aus Norden herangeführt, während auf der Vorderseite von Süden her Luftmassen aus Breiten zwischen 30° und 50° N einströmen und es an der Südostseite des Tiefs zur Bildung eines Windmaximums kommt (Abb. 5.3b). Dieses kann somit als Zusammenfluss eines nördlichen subpolaren Stromes sowie des subtropischen Jets gesehen werden.

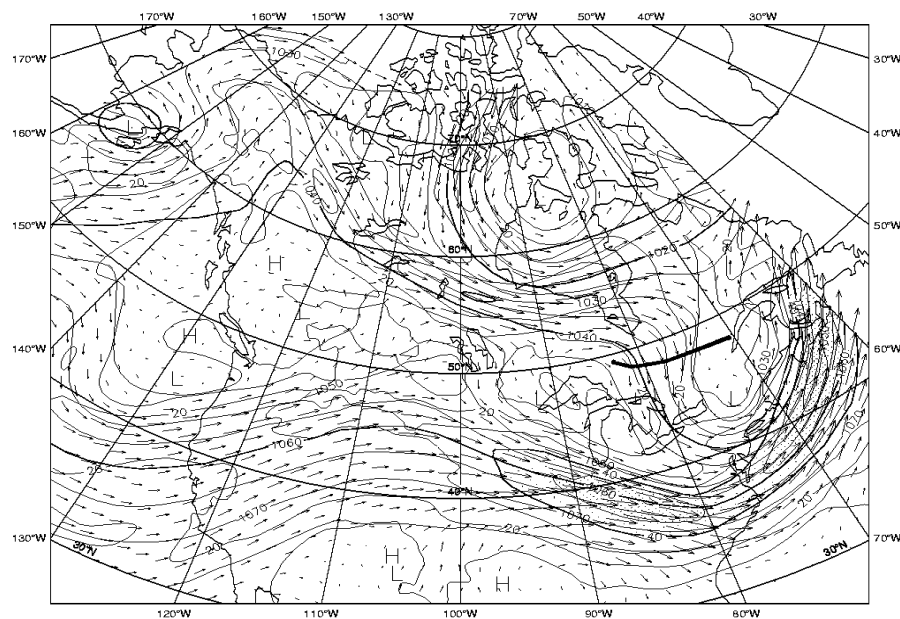
Während der stärksten Ausprägung des Tiefdruckgebiets wenige Stunden vorher hatte sich eine zyklonale Zirkulation ausgebildet: Ein Teil der Luftmassen wurde von der Vorderseite des Tiefs um das Tiefdruckzentrum herum transportiert und in die Region der von Norden einströmenden Luftmassen verfrachtet. Der Flug hatte zum Ziel, das Tief an seiner engsten Stelle zu durchqueren und möglichst sowohl Luftmassen nördlichen Ursprungs auf der Westseite als auch von Süden einströmende Luft auf der Ostseite zu vermessen. Zwischen diesen beiden Gebieten sollte die Zone, in der mit einem Aufeinandertreffen der verschiedenen Luftmassen zu rechnen war, untersucht werden.

Rückwärtstrajektorien zeigen für den Flugabschnitt zwischen 17:30 GMT und 19:30 GMT vorherrschende Luftmassen aus hohen nördlichen Breiten, die auf konstantem Druckniveau in das Fluggebiet transportiert wurden. Jedoch sind die Trajektorien auf der östlichsten Seite der Flugroute nahe des Umkehrpunktes auf Grund des indifferenten Horizontalwindes (vgl. Abb. 5.3b) mit einer großen Unsicherheit behaf-

a) **PV-Verteilung am 01.07.1998 18:00 GMT  
auf der 250 hPa Isobarenfläche**



b) **Horizontale Windkomponente und Geopotential  
in  $100 \text{ m}^2/\text{s}^2$  auf der 250 hPa Isobarenfläche**



**Abbildung 5.3:** PV-Verteilung (a) und Geopotential mit horizontaler Windkomponente (b) auf der 250 hPa Druckfläche (etwa 10 km) am 1.7.1998 um 18:00 GMT sowie die Flugroute von Flug 1. In Abbildung a) bezeichnen schattierte Flächen Gebiete mit einer PV zwischen 2,0 PVU und 7,5 PVU.

tet und für diesen Flugabschnitt nur bedingt zur Charakterisierung der Luftmassenherkunft geeignet.

### Die Zeitreihen

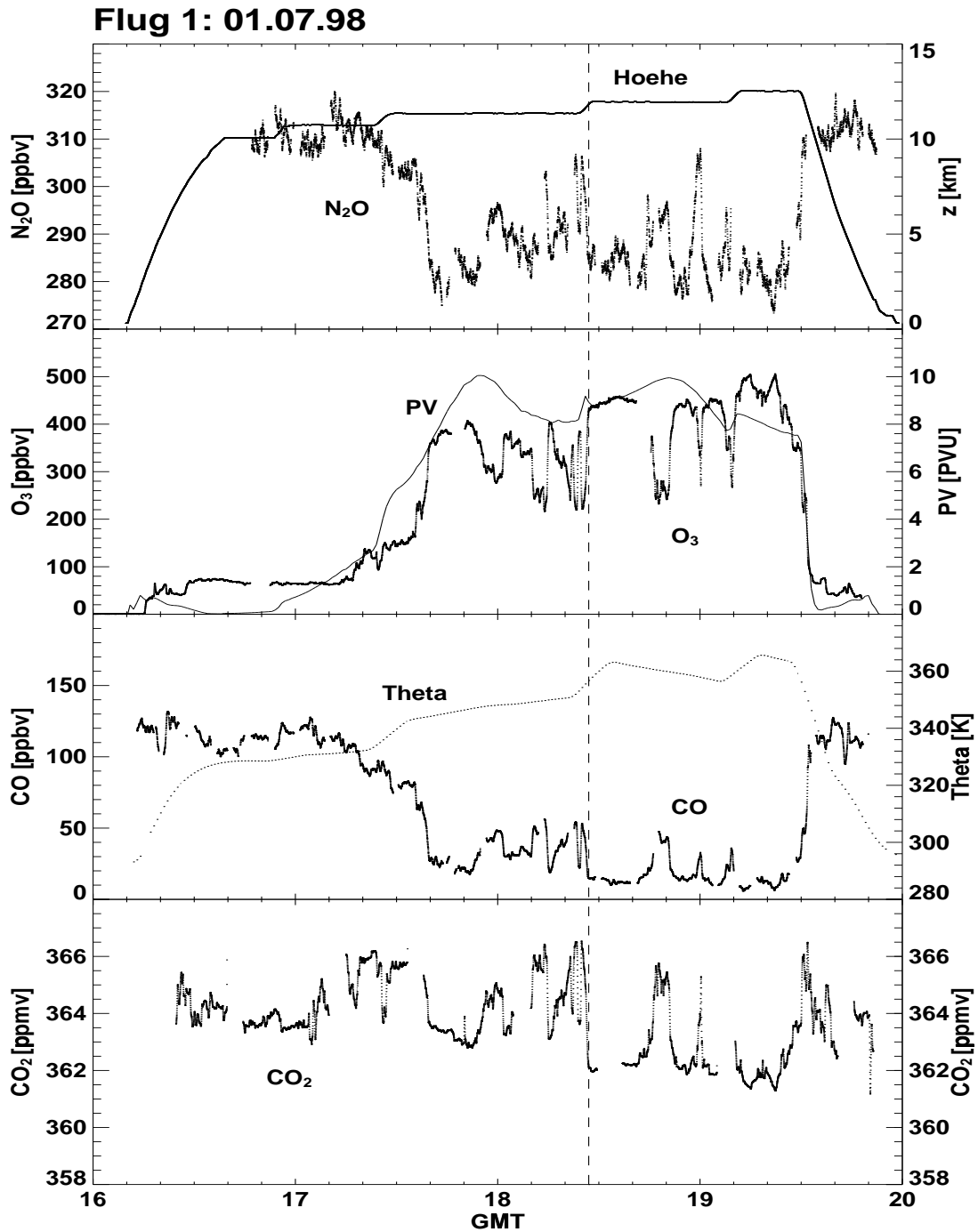
In Abb. 5.4 sind die Zeitreihen von  $O_3$ , CO,  $CO_2$  und  $N_2O$  sowie Flughöhe, potentielle Temperatur und Vortizität dargestellt. Während des ersten Flugabschnittes bis 17:15 GMT verläuft der Flug in der Troposphäre. Gegen 17:15 GMT zeigen steigende Ozonwerte und fallende  $N_2O$ - und CO-Werte das Erreichen der Tropopausenregion an. Obwohl gegen 17:25 GMT ein Flughöhenwechsel stattfindet, ändern sich die Mischungsverhältnisse der Spurengase nur allmählich, was auf einen Übergangsbereich mit einer gewissen vertikalen Ausdehnung hindeutet. Der endgültige Eintritt in die Stratosphäre vollzieht sich gegen 17:38 GMT und ist gekennzeichnet durch steile Gradienten in  $O_3$ , CO und  $N_2O$ .  $O_3$ -Mischungsverhältnisse von über 200 ppbv bei gleichzeitigem CO von weniger als 50 ppbv und eine PV von über 7 PVU zeigen einen insgesamt stratosphärischen Charakter der Luftmassen an, die zwischen 17:40 GMT und 19:30 GMT vermessen wurden. Auffällig sind allerdings die großen Variationen der gezeigten Tracer während dieses Flugabschnittes auf konstanten Flughöhen.

Dabei kennzeichnen innerhalb dieses Flugabschnittes CO-Werte von weniger als 25 ppbv und  $O_3 > 400$  ppbv eindeutig Luftmassen stratosphärischer Herkunft. CO besitzt in der Stratosphäre neben der langsamen Methanoxidation keine in-situ-Quellen, weshalb diese niedrigen CO-Mischungsverhältnisse Luftmassen zuzuordnen sind, die seit längerer Zeit keinen Kontakt zu troposphärischen Luftmassen gehabt haben können. Diese Annahme wird gestützt durch  $N_2O$ -Werte von weniger als 290 ppbv, die ebenfalls stratosphärischer Natur sind.

Unterbrochen sind diese stratosphärischen Luftmassen durch Bereiche, die durch eine Erhöhung troposphärischer Tracer charakterisiert sind.  $N_2O$  erreicht Maximalkonzentrationen von 300 - 305 ppbv, CO und  $CO_2$  steigen auf 50 ppbv bzw. über 365 ppmv an. Dementsprechend fallen in diesen Abschnitten die  $O_3$ -Konzentrationen um bis zu 200 ppbv ab. In den  $CO_2$ -Zeitreihen zeichnen sich ebenfalls deutliche Variationen ab, die mit CO korreliert und mit  $O_3$  antikorreliert zu sein scheinen. Legt man eine Geschwindigkeit des Flugzeugs von 150 m/s zu Grunde, so beträgt die horizontale Ausdehnung der Strukturen etwa 15 km bis 60 km.

Die PV folgt der gemessenen Tracervariation nur sehr grob, da sie auf der Analyse von ECMWF-Daten mit einer Auflösung von  $1,125^\circ \times 1,125^\circ$  beruht und daher die Feinstruktur, die in den gemessenen Spurengasen auftritt, nur unzureichend wiedergeben kann. Dennoch lässt sich insgesamt auf den höheren Flugabschnitten nach Erreichen des Wendepunktes keine Erhöhung der PV feststellen.

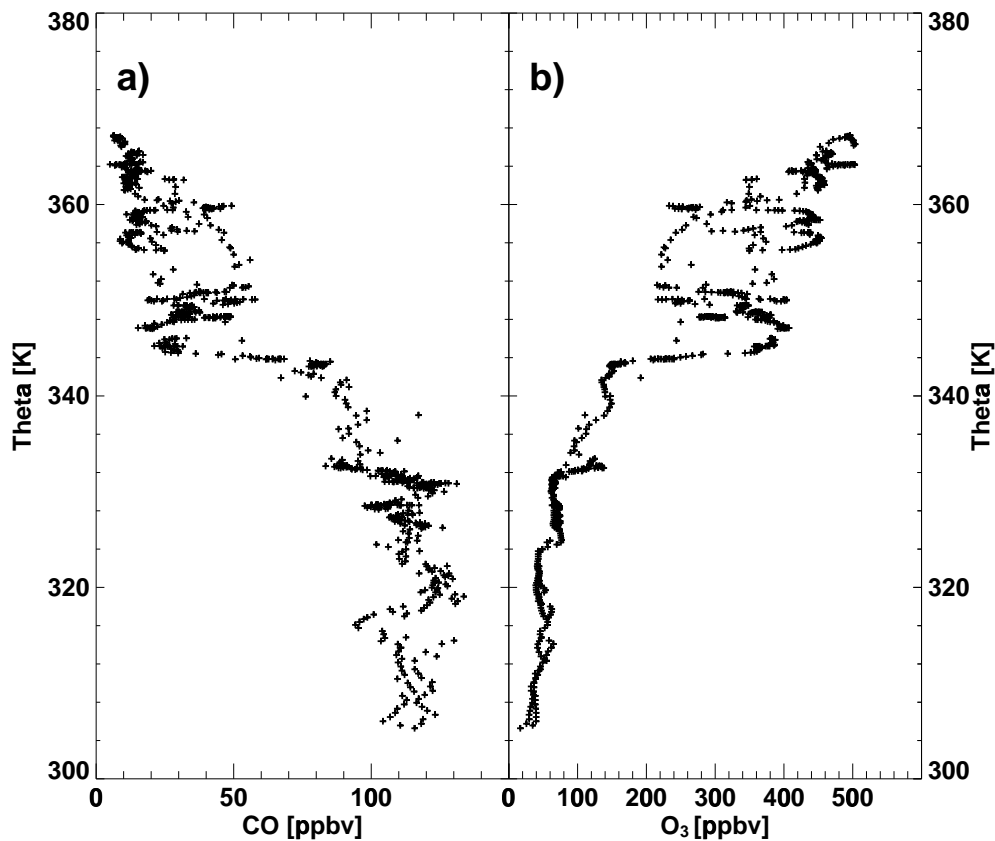
Aus den CO- und  $O_3$ -Messungen für den Flugabschnitt zwischen 17:40 GMT und 19:30 GMT lässt sich schließen, dass frische Konvektion im Messgebiet die beobachteten Strukturen nicht verursacht haben kann. Insbesondere CO müsste dann wesent-



**Abbildung 5.4:** Zeitreihen verschiedener Spurengase während Flug 1 am 01.07.1998. Dargestellt sind von oben nach unten  $N_2O$ ,  $O_3$ , CO und  $CO_2$  sowie die Flughöhe, PV und potentielle Temperatur  $\Theta$ . Der Wendepunkt des Fluges kurz vor 18:30 GMT wird durch die dünne vertikale Linie gekennzeichnet. Zwischen 17:40 GMT und 19:30 GMT befand sich das Flugzeug in der Stratosphäre. Auffällig sind die starken Variationen der Tracer in diesem Flugabschnitt, die auf Luftmassen verschiedenen Ursprungs hindeuten.

lich höher sein als die beobachteten 50 ppbv im Bereich der Filamente. Dennoch kann Konvektion, die lange genug zurückliegt, um nachfolgende irreversible Mischung zu ermöglichen, die Strukturen hervorgerufen haben. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, dass die Luftmassen, die erhöhte CO- und O<sub>3</sub>-Werte aufweisen, aus südlicheren Regionen stammen und isentrop an der subtropischen Tropopause in die unterste Stratosphäre transportiert wurden. Da sich die subtropische Tropopause im Allgemeinen bei höheren potentiellen Temperaturen befindet, weisen stratosphärische Luftmassen mit vergleichbarem  $\Theta$  eine größere Tropopausennähe und somit auch einen stärkeren troposphärischen Einfluss als in höheren nördlichen Breiten auf.

### Die vertikale Struktur



**Abbildung 5.5:** Profil von CO (a) und O<sub>3</sub> (b) gegen  $\Theta$  während Flug 1. Deutlich ist der Bereich der starken Filamentierung im Höhenintervall zwischen 345 K und 362 K ( $\approx$  11 – 13 km, vgl. auch Abb. 5.4) zu erkennen, der sich bis zu Ozonwerten von 400 ppbv erstreckt.

Die vertikale Ausdehnung der Filamentierungsschicht wird in Abbildung 5.5 sichtbar.

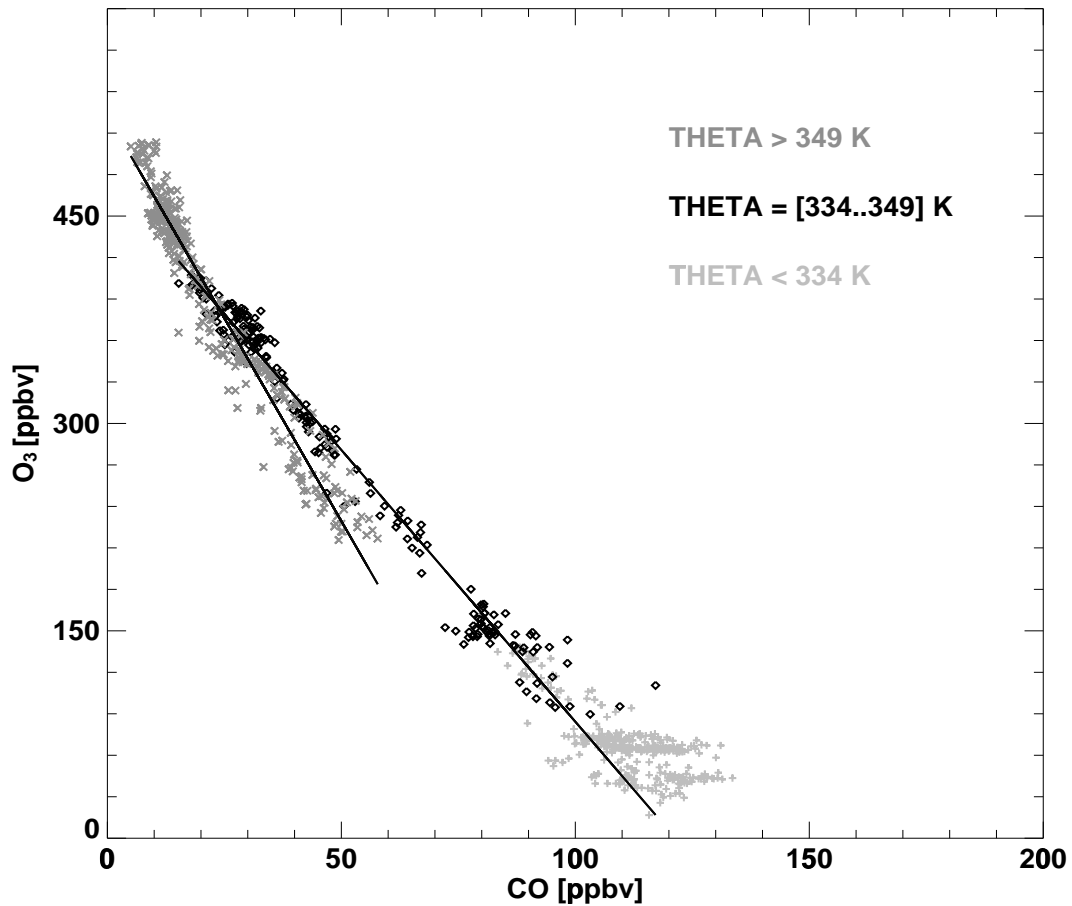
Im  $\Theta$ -Bereich zwischen 345 K und 362 K erkennt man sowohl im  $O_3$  als auch im CO große Variationen. Der Vergleich mit den Zeitreihen in Abb 5.4 zeigt, dass der Aufstieg auf das zweithöchste Flugniveau im Bereich eines Filaments stattfand und somit dessen vertikale Ausdehnung in Bezug auf  $\Theta$  mit 15 K angegeben werden kann. Oberhalb von 362 K nehmen die isentropen Variationen in beiden Tracern deutlich ab, wobei CO mit Werten zwischen 10 ppbv und 20 ppbv ungewöhnlich niedrig ist. Die Vertikalprofile zeigen ebenso, dass die unterschiedlichen Luftmassen auf Flächen gleicher potentieller Temperatur liegen, da im Bereich zwischen 345 K und 362 K sowohl relativ alte Luftmassen mit niedrigem CO und hohem  $O_3$  als auch Filamente mit hohem CO und verringertem  $O_3$  zu erkennen sind. Die Beobachtung, dass die Filamente bis zu einer Höhe von 362 K auftreten, ist insofern interessant, als dass dies die höchste äquivalente potentielle Temperatur<sup>1</sup> ist, die ein Luftpaket in den Tropen erreichen kann [Highwood und Hoskins, 1998]. Ebenso wurde über den USA Konvektion bis in die unterste Stratosphäre ( $\Theta_{eq} = 360$  K) beobachtet [Poulida et al., 1996].

Weiterhin erkennt man den Übergangsbereich zwischen Troposphäre und Stratosphäre. Unterhalb von  $\Theta \approx 330$  K sind große Variationen in CO bei mittleren Konzentrationen von 110 ppbv charakteristisch für troposphärische Luft. Bei  $\Theta \approx 345$  K zeigt eine Änderung der Vertikalgradienten von CO und  $O_3$  den Eintritt in die unterste Stratosphäre an. Im Höhenintervall zwischen beiden Schichten weist eine stetige Zunahme des Ozons von 80 ppbv auf 150 ppbv zwar auf stratosphärische Luftmassen hin, jedoch sprechen der schwächere Vertikalgradient sowie CO-Werte von über 85 ppbv für einen nicht zu vernachlässigenden troposphärischen Einfluss. Diese Schicht mit einer Ausdehnung von knapp 15 K kann somit als Übergangsschicht zwischen Troposphäre und unterster Stratosphäre angesehen werden.

### Implikationen für die Herkunft der Luftmassen

Da direktes Einmischen troposphärischer Luft ins Messgebiet während Flug 1 ausgeschlossen werden kann, müssen die Variationen in den Zeitreihen durch ältere Mischungsvorgänge hervorgerufen worden sein, die sich in Tracer-Tracer Korrelationen identifizieren lassen sollten. Abb. 5.6 zeigt CO gegen  $O_3$  für Flug 1. Trotz der großen Variabilität in den Zeitreihen beider Spurengase findet sich insgesamt eine kompakte und annähernd lineare Antikorrelation über den gesamten stratosphärischen Messbereich oberhalb von  $O_3 = 100$  ppbv. Die genauere Analyse zeigt jedoch, dass sich in der Stratosphäre unter- und oberhalb von  $\Theta = 349$  K zwei Äste mit signifikant unterschiedlichen Steigungen ergeben. Ein Vergleich mit den Zeitreihen (Abb. 5.4) zeigt, dass die  $\Theta = 349$  K-Isentrope, die die beiden stratosphärischen Luftmassen trennt, während des Aufstieges auf das zweithöchste Flugniveau durchquert wurde. Da dieser Aufstieg gleichzeitig auch den Umkehrpunkt des Fluges markiert, folgt

<sup>1</sup>Die äquivalente potentielle Temperatur berücksichtigt den Gehalt an latenter Wärme, die ein Luftpaket auf Grund seiner Feuchte besitzt



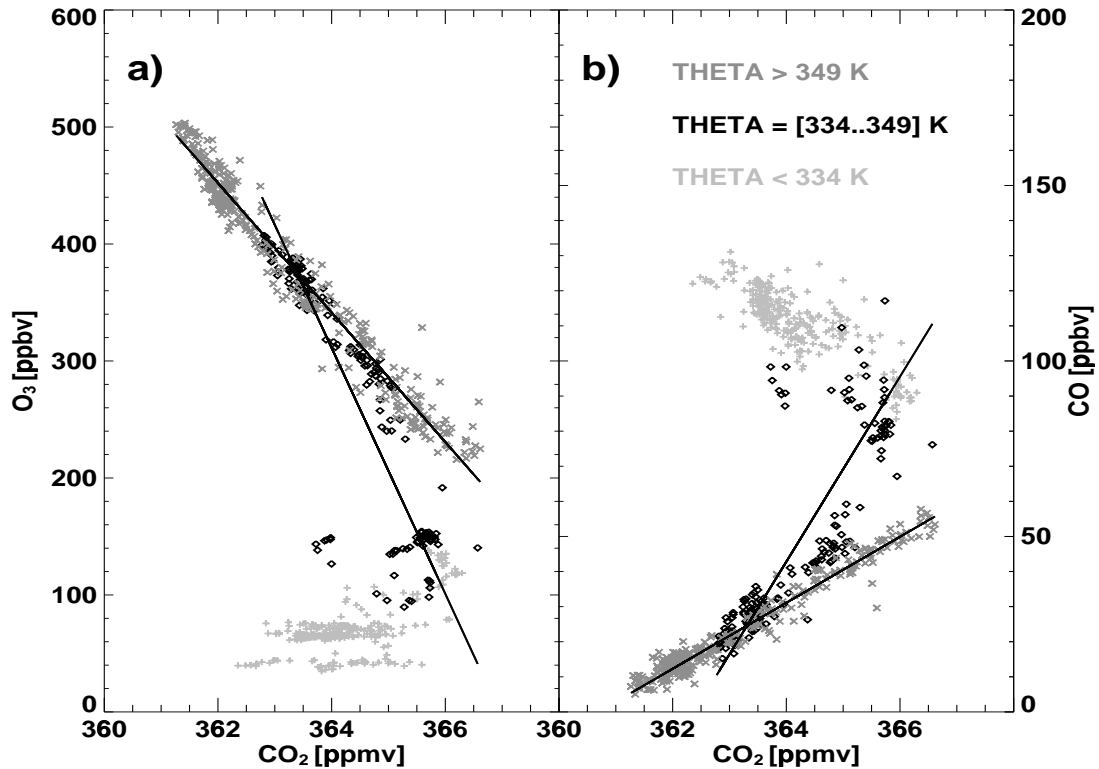
**Abbildung 5.6:** Korrelation von CO und O<sub>3</sub> für Flug 1. Verschieden schattierte Symbole markieren unterschiedliche  $\Theta$ -Intervalle. Die 349 K-Isentrope liegt im Bereich des Aufstiegs auf das zweithöchste Flugniveau (vgl. auch Abb. 5.4). Für die Steigungen der Geraden ergibt sich:

$$\Theta < 349 \text{ K} : \text{O}_3 = -3,94(\pm 0,06) \cdot \text{CO} + 477,12(\pm 24,24), R^2 = 0,98$$

$$\Theta > 349 \text{ K} : \text{O}_3 = -6,06(\pm 0,12) \cdot \text{CO} + 526,59(\pm 14,77), R^2 = 0,95$$

daraus, dass bei gleicher geografischer Lage völlig verschiedene Luftmassen auf unterschiedlichen Flughöhen vermessen wurden. Dies verdeutlichen die unterschiedlichen Tracersignaturen etwa 20 min vor und nach dem Erreichen des Wendepunktes. Somit stehen die Filamente bei Flughöhe 11,3 km nicht unbedingt in Beziehung zu denen des darüberliegenden Flugniveaus.

CO-CO<sub>2</sub>- sowie O<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-Korrelationen bestätigen die Existenz von zwei unterschiedlichen stratosphärischen Luftmassen. Wie in Abb. 5.7a) und b) zu sehen, zeichnen sich ebenfalls ober- und unterhalb von  $\Theta = 349 \text{ K}$  deutlich zwei stratosphärische Äste



**Abbildung 5.7:** Korrelation von O<sub>3</sub> (a) und CO (b) mit CO<sub>2</sub> für Flug 1. Die Unterscheidung der Datenpunkte entspricht der aus Abb. 5.6. Für a) ergibt sich:

$$\Theta < 349 \text{ K} : \text{O}_3 = -105,12(\pm 3,74) \cdot \text{CO}_2 + 38575,5(\pm 1363,1), R^2 = 0,77$$

$$\Theta > 349 \text{ K} : \text{O}_3 = -55,37(\pm 0,56) \cdot \text{CO}_2 + 20495,5(\pm 203,23), R^2 = 0,96$$

Für b):

$$\Theta < 349 \text{ K} : \text{CO} = 26,37(\pm 1,13) \cdot \text{CO}_2 - 9555,13(\pm 414,0), R^2 = 0,67$$

$$\Theta > 349 \text{ K} : \text{CO} = 9,40(\pm 0,11) \cdot \text{CO}_2 - 3391,72(\pm 38,75), R^2 = 0,96$$

ab. Die Steigungen beider Geraden unterscheiden sich signifikant, wobei jedoch die Geraden für  $\Theta < 349 \text{ K}$  auf Grund einer größeren relativen CO<sub>2</sub>-Variabilität an der Tropopause ein deutlich geringeres R<sup>2</sup> als die der CO-O<sub>3</sub>-Korrelation aufweisen.

Die Korrelationen mit CO<sub>2</sub> bestätigen weiterhin die Annahme, dass die Filamente nicht durch frische Konvektion aus der Troposphäre hervorgerufen wurden: Wegen der entgegengesetzten Vertikalgradienten in Troposphäre und Stratosphäre mit Maximalkonzentrationen an der Tropopause (vgl. Abb. 4.14 und Abb. 4.11) sollte Konvektion zu einer lokalen Erniedrigung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der untersten Stratosphäre und einer Störung der kompakten Korrelation führen. Lediglich während des ersten Flugabschnittes gibt es Hinweise auf solche konvektiv beeinflussten Luftmassen in der Tropopausenregion. Die Luftmassen bei CO<sub>2</sub> = 364 ppmv und  $\Theta > 334 \text{ K}$  in

Abb. 5.7a) und b) zeigen eine lokale Verringerung im  $\text{CO}_2$ . Dieses muss aus der Troposphäre stammen, da stratosphärische  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnisse von 364 ppmv erst bei  $\text{O}_3$ - und CO-Werten von 350 ppbv bzw. 40 ppbv gefunden werden. Somit kann frische Konvektion nicht die Tracervariationen in der Stratosphäre verursacht haben.

Die verschiedenen Steigungen der  $\text{O}_3$ -CO-Korrelation lassen sich durch Mischung von Luftmassen mit unterschiedlicher Herkunft verstehen. Zwischen langlebigen Tracern stellen sich sogenannte anomale Mischungsgeraden ein, wenn unterschiedliche Massenanteile verschiedener Luftmassen irreversibel vermischt werden [Waugh et al., 1997]. Voraussetzung dafür sind gekrümmte normale Tracer-Tracer Korrelationen, die bei Korrelationen langlebiger Tracer mit CO wegen dessen Quellenfreiheit und Lebensdauer von einigen Wochen in der untersten Stratosphäre gegeben ist [Fischer et al., 2000].

Die Tatsache, dass zwei kompakte und annähernd lineare Äste der CO- $\text{O}_3$ -Korrelation gefunden werden, lässt darauf schließen, dass im vorliegenden Fall Transport aus der Troposphäre und nachfolgende Mischung der dominierende Mechanismus für den beobachteten Zusammenhang ist. CO-Abbau ohne zusätzlichen Transport aus der Troposphäre würde relativ zu langlebigen Tracern wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  oder  $\text{O}_3$  in einer Krümmung der Korrelation zu geringeren CO-Werten resultieren.

Extrapoliert man die Steigungen der Korrelationen von CO und  $\text{CO}_2$  mit  $\text{O}_3$  oder  $\text{N}_2\text{O}$  (nicht dargestellt) auf deren troposphärische Werte, so erhält man die Konzentrationen, die die beiden Tracer bei Eintritt in die Stratosphäre gehabt haben. Die Korrelation von CO und  $\text{CO}_2$  mit  $\text{O}_3$  liefert für die Mischungsgeraden oberhalb von  $\Theta = 349 \text{ K}$  aus Abb. 5.6 und Abb. 5.7a) troposphärische Werte von  $75,4(\pm 2, 84) \text{ ppbv}$  bzw.  $368,3(\pm 0, 3) \text{ ppmv}$ , wobei von einer  $\text{O}_3$ -Tropopausenkonzentration von 80 ppbv ausgegangen wurde. Die extrapolierten CO- und  $\text{CO}_2$ -Werte entsprechen im Rahmen der Fehler den CO- bzw.  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen, die bei Flug 7 am 15.07.1998 und Flug 3 am 05.07.1998 in der oberen Troposphäre im Bereich der subtropischen Luftmassen gefunden wurden. Diese wurde zweifelsfrei innerhalb von wenigen Tagen aus Breiten zwischen  $10^\circ \text{ N}$  und  $30^\circ \text{ N}$  ins Messgebiet transportiert (vgl. Kap. 4.5, Abb. 4.8 und Abb. 4.13). Für die Korrelationen mit  $\text{N}_2\text{O}$  ergeben sich  $367,9(\pm 5, 1) \text{ ppmv}$  bzw.  $65,3(\pm 44, 8) \text{ ppbv}$ , jedoch ist auf Grund der instrumentenbedingten Streuung der  $\text{N}_2\text{O}$ -Daten der ermittelte Fehler zu groß, um hieraus weitergehende Schlussfolgerungen zu ziehen.

Der extrapolierte  $\text{CO}_2$ -Gehalt wird durch Modellstudien und troposphärische Messungen bestätigt: Legt man für Mai/Juni 1998 eine am Mauna Loa ( $19^\circ \text{ N}$ ,  $156^\circ \text{ W}$ ) gemessene troposphärische  $\text{CO}_2$ -Konzentration von 369 ppmv zu Grunde [Keeling und Whorf, 1999], so kann für Juni/Juli 1998 mit dieser  $\text{CO}_2$ -Konzentration an der subtropischen Tropopause gerechnet werden. Dies entspricht im Rahmen der Fehler der aus den Mischungsgeraden ermittelten Tropopausenkonzentration für  $\Theta > 349 \text{ K}$ . Überdies haben  $\text{CO}_2$ -Messungen in der untersten extratropischen Stratosphäre gezeigt, dass das Maximum des  $\text{CO}_2$ -Zyklus' in dieser Region im September vier Monate

nach dem troposphärischen Maximum und zudem gedämpft auftritt [Nakazawa et al., 1991], [Strahan et al., 1998]. Hieraus kann ebenfalls gefolgert werden, dass im Sommer tropopausennahe Luftmassen mit südlicherem Ursprung eine Überhöhung im  $\text{CO}_2$  gegenüber den lokalen Werten in der untersten extratropischen Stratosphäre aufweisen, wie aus den Korrelationen für Flug 1 hervorgeht.

Die Vermutung, dass subtropische Luftmassen oberhalb von 349 K die Zusammensetzung der Luftmassen während Flug 1 bestimmen, wird gestützt durch die analysierte PV entlang des Fluges. Die Zeitreihen in Abb. 5.4 zeigen, dass die höchsten PV-Werte auf dem ersten stratosphärischen Flugniveau unterhalb von  $\Theta = 349$  K erreicht wurden. Im weiteren Verlauf wurden jenseits der  $\Theta = 349$  K-Grenze tendenziell niedrigere PV-Werte gefunden, obwohl eine größere Flughöhe sowie höhere potentielle Temperaturen und  $\text{O}_3$ -Werte in einer ungestörten Luftmasse auch höhere PV-Werte erwarten lassen würden. Geringere PV lässt sich durch eine ehemals größere Tropopausennähe oder durch einen niedrigeren Coriolisparameter, d.h. eine niedrigere geografische Breite der Luftmassen erklären, die isentrop ins Messgebiet transportiert wurde.

Somit sprechen im vorliegenden Fall die Tracer-Messungen sowie die analysierte PV für einen starken Einfluss subtropischer Luftmassen im Bereich  $\Theta > 349$  K im Messgebiet, während darunter bis zur lokalen Tropopause die Mischungsgeraden einen Einfluss der extratropischen Troposphäre zeigen.

## 5.2 Die Mischungsschicht bei STREAM

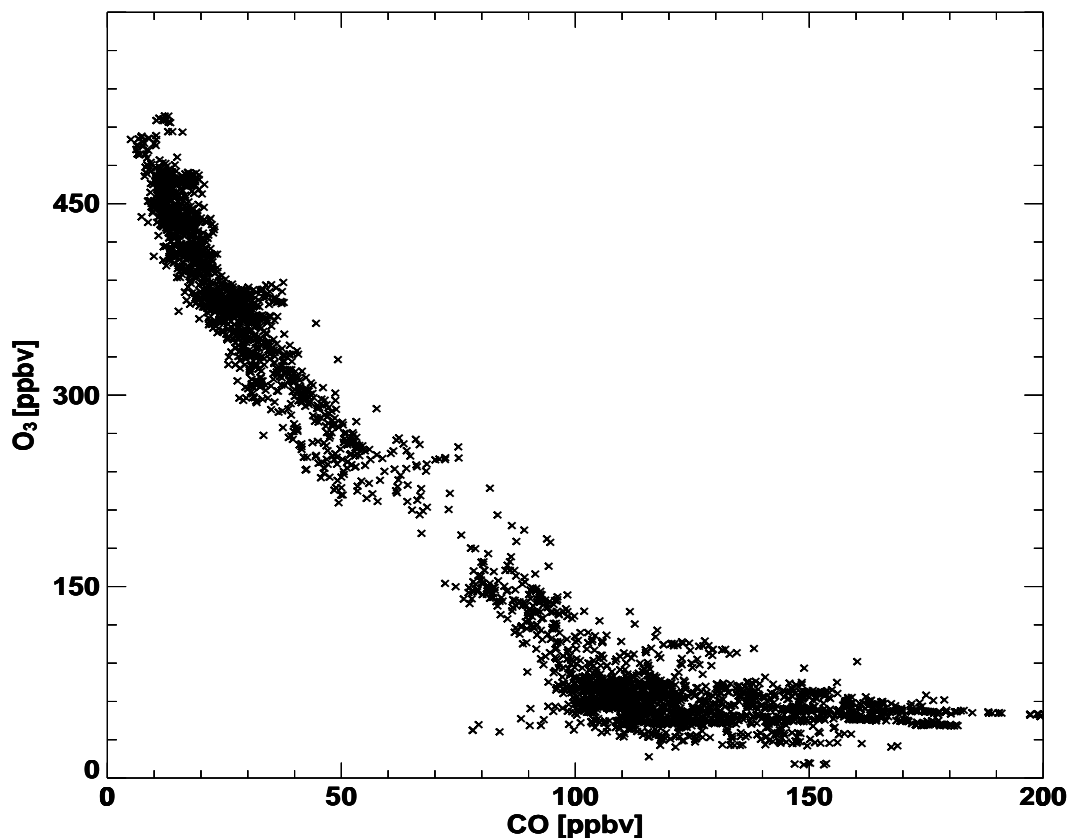
Wie aus den  $\text{CO}$ - $\text{O}_3$ -Korrelationen bei Flug 1 gezeigt, ergibt sich eine annähernd lineare Antikorrelation zwischen beiden Tracern, die als Hinweis auf Mischung und somit Troposphären-Stratosphären-Austausch gewertet werden muss. Um zu untersuchen, ob die bei Flug 1 gefundenen Zusammenhänge nur als Einzelfall zu betrachten sind oder die unterste extratropische Stratosphäre im Sommer generell durch Mischung beeinflusst ist, wurden Gesamtkorrelationen für alle Flüge, die tief in die unterste Stratosphäre reichten, untersucht. Abb. 5.8 zeigt die  $\text{CO}$ - $\text{O}_3$ -Korrelation für den gesamten kanadischen Teil der Sommerkampagne. Ähnlich wie für Flug 1 ergibt sich eine kompakte, abschnittsweise lineare Korrelation. Somit erscheint es wahrscheinlich, dass der lineare Abschnitt der Korrelation im  $\text{O}_3$ -Intervall zwischen 100 ppbv und 350 ppbv auf Mischung mit troposphärischen Luftmassen zurückzuführen ist.

Der Bereich jenseits von  $\text{O}_3 = 400$  ppbv weist eine größere Steigung auf, als das Höhenintervall zwischen lokaler Tropopause und  $\text{O}_3 = 400$  ppbv. Dies kann auf zwei Ursachen zurückzuführen sein: Entweder ist die  $\text{CO}$ -Konzentration in diesem Bereich der Korrelation näher an ihrem Gleichgewichtswert und ändert sich mit zunehmender  $\text{O}_3$ -Konzentration in der Höhe kaum mehr, d.h. Mischung mit troposphärischer Luft findet nicht mehr statt. Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass die Luftmassen ge-

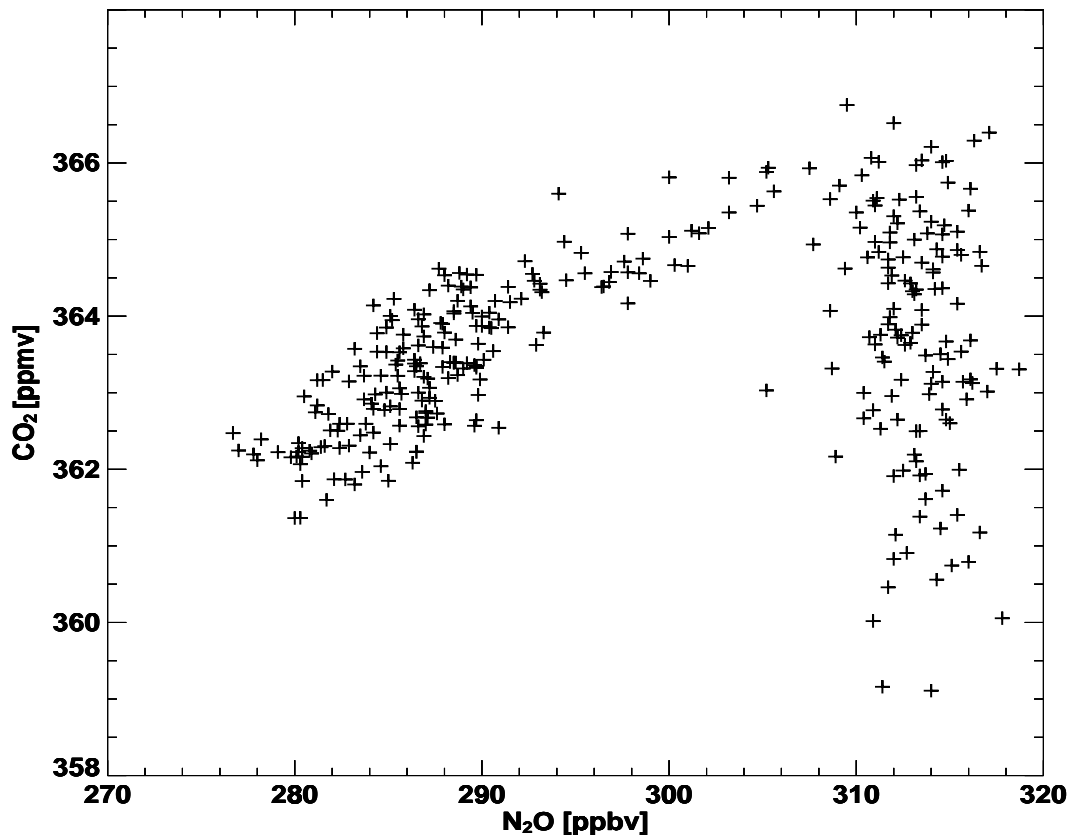
nerell durch Einmischung subtropischer Luftmassen mit niedrigeren troposphärischen CO-Werten beeinflusst sind und somit zu einer anderen Mischungsgeraden führen. Eine eingehende Behandlung der Mischungsschicht erfolgt in Kapitel 6, wobei auf saisonale Unterschiede und mögliche Ursachen genauer eingegangen wird.

### 5.3 Das Alter der Luftmassen bei STREAM 1998

Wie die Zeitreihen und Korrelationen bei Flug 1 exemplarisch zeigen, wurden bei allen Flügen der STREAM 98-Messkampagne, die in die Stratosphäre reichten, überraschend niedrige CO-Werte im Bereich von 10-20 ppbv gemessen (vgl. auch Abb. 5.8). Diese lassen sich nur erklären, wenn man annimmt, dass die entsprechenden



**Abbildung 5.8:** Korrelation von  $O_3$  und CO für alle innerkanadischen Flüge, die die unterste Stratosphäre erreichten. Berücksichtigt wurde hier zusätzlich der erste Abschnitt des Rückfluges nach Europa.



**Abbildung 5.9:** Korrelation von  $N_2O$  und  $CO_2$  aus allen kanadischen Flügen, die die unterste Stratosphäre erreichten. Wegen der höheren Präzision wurden die  $N_2O$ -Daten der GC-Messung der Universität Frankfurt/Main verwendet [Engel, 2000].

Luftmassen in Bezug auf die Lebensdauer von CO relativ lange in der untersten Stratosphäre von troposphärischer CO-reicher Luft isoliert waren. Gleichzeitig impliziert dies jedoch ein hohes mittleres Alter der CO-armen Luftmassen.

Abbildung 5.9 zeigt die  $N_2O$ - $CO_2$ -Korrelation aus allen stratosphärischen Kanadaflügen. Deutlich erkennt man ein Maximum der  $CO_2$ -Konzentration an der Tropopause, die bei  $N_2O$ -Werten von 305 ppbv bis 310 ppbv anzusiedeln ist. In der Stratosphäre beobachtet man ein Abfallen der  $CO_2$ -Konzentration auf unter 362 ppmv bei  $N_2O \leq 280$  ppbv. Die niedrigen  $N_2O$ -Werte für sich genommen deuten auf Grund der langen Lebensdauer von  $N_2O$  schon auf ein entsprechend hohes Alter der Luftmassen hin. In Verbindung mit  $CO_2$ -Daten lässt sich eine detailliertere Altersbestimmung vornehmen. Vergleicht man die niedrigsten  $CO_2$ -Werte mit der mittleren troposphärischen Konzentration der Vorjahre (Abb. 2.2), so ergibt sich für die Luftmassen der untersten Stratosphäre ein mittleres maximales Alter von etwa

2 Jahren ( $N_2O < 285$  ppbv).

Dieses Alter wurde ebenso aus  $SF_6$ -Messungen der Universität Frankfurt/Main abgeleitet [Engel, 2000]. Untermuert wird dieses Ergebnis auch durch Modellrechnungen von Fleming et al. [1999], die ebenfalls mit Hilfe von  $SF_6$ -Daten für den Höhenbereich von 12 km bis 15 km in den nördlichen mittleren Breiten zu ähnlichen Ergebnissen kommen.

Wie die kompakte stratosphärische CO-CO<sub>2</sub>-Korrelation von Flug 1 exemplarisch zeigt (vgl. Abb. 5.7 b), korrespondieren geringe CO-Konzentrationen mit niedrigen CO<sub>2</sub>-Werten und somit mit einem hohen mittleren Luftmassenalter. Diese Beziehung zwischen CO und CO<sub>2</sub> findet sich insgesamt bei allen stratosphärischen Flügen. Da die Lebensdauer von CO in der untersten Stratosphäre einige Monate beträgt, können sich in Luftmassen mit einem Alter in der Größenordnung von Jahren solche niedrigen CO-Werte einstellen, falls Mischung mit troposphärischen Luftmassen unterbleibt.

## 5.4 Zusammenfassung der Sommermessungen

Wie die besprochenen Flüge zeigen, wurden während der STREAM 98-Sommerkampagne Indizien für irreversible Mischung von der untersten Stratosphäre in die Troposphäre gefunden. Ebenso konnte troposphärischer Einfluss in der untersten Stratosphäre nachgewiesen werden. Wie Abb. 5.8 zeigt, bleibt die CO-O<sub>3</sub>-Korrelation während der gesamten Kampagne im Bereich zwischen der lokalen Tropopause und O<sub>3</sub> = 350 ppbv linear und kompakt, was als Mischungsgerade zwischen troposphärischer und stratosphärischer Luft nach Waugh et al. [1997] interpretiert werden kann. Von großer Bedeutung ist dabei die Linearität der Korrelation, die nur aufrecht erhalten werden kann, wenn die CO-Abnahme über die Reaktion mit OH, die innerhalb von Wochen abläuft, durch einen hinreichend großen Transport CO-reicher Luft aus der Troposphäre kompensiert wird. Als potentielle Quellen kommen Mischungsprozesse an der Polarfront [Lamarque und Hess, 1994], isentroper Transport an der subtropischen Tropopause [Chen, 1995], [Hintsä et al., 1998] sowie konvektiver Transport in den Extratropen [Poulida et al., 1996] in Betracht. Letzteres scheint für die Messungen im Sommer 1998 unwahrscheinlich, da zwei Flüge, die im Bereich von Konvektionsgebieten stattfanden, ebenso wie die Korrelationen von N<sub>2</sub>O oder O<sub>3</sub> mit CO<sub>2</sub> keine Hinweise auf tiefe Konvektion bis in die Stratosphäre liefern. Für Flug 1 ergibt die Datenanalyse eine Zweiteilung der Mischungsschicht, deren unterer Bereich durch Mischung an der lokalen Tropopause bestimmt ist, während oberhalb von  $\Theta = 349$  K subtropischer Einfluss bis zum höchsten Flugniveau und  $\Theta \approx 360$  K vorzuliegen scheint. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen von Dessler et al. [1995], Folkins und Appenzeller [1996] sowie Hintsä et al. [1998] überein, die isentropen Transport an der subtropischen Tropopause in die unterste Stratosphäre beobachtet haben.

Die Tatsache, dass eine lineare CO-O<sub>3</sub>-Korrelation, die als Mischungsgerade interpretiert werden kann, für die Gesamtheit aller stratosphärischen STREAM-Flüge auftritt, lässt den Schluss zu, dass im nordhemisphärischen Sommer ein kontinuierlicher Eintrag troposphärischer Luftmassen in die unterste Stratosphäre stattfindet.

Andererseits sprechen die gefundenen niedrigen CO-Werte sowie die CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O-Korrelation für ein hohes mittleres Alter der Luftmassen im Messgebiet, was die Frage nach ihrer Herkunft aufwirft. Falls die Luftmassen durch einen Abwärtstransport aus der freien Stratosphäre jenseits von  $\Theta = 380$  K dominiert sind, sollte die Luft der untersten extratropischen Stratosphäre jünger sein. Der Bereich zwischen  $\Theta = 380$  K und 450 K wird durch einen vergleichsweise schnellen Horizontaltransport der an der tropischen Tropopause eingemischten troposphärischen Luftmassen durch brechende Rossby-Wellen dominiert [McIntyre und Palmer, 1984], [Rosenlof et al., 1997] und kann somit nicht die gefundene CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O-Korrelation erklären.

Somit bleibt als Quellregion für ältere Luftmassen lediglich der polare Wintervortex, in dem es bis zu dessen Auflösung im Frühling zu einem diabatischen Absinken der Luftmassen aus großen Höhen kommt. Inwieweit diese Luftmassen die unterste Stratosphäre beeinflussen und somit die Messungen im Sommer 1998 erklären können, soll im nächsten Kapitel untersucht werden.

# Kapitel 6

## Vergleich mit früheren Messkampagnen

In diesem Kapitel wird die Mischungsschicht, die aus der CO-O<sub>3</sub>-Korrelation der Sommermessungen 1998 abgeleitet wurde, näher untersucht. Dass es zu einer Übergangsschicht unmittelbar über der extratropischen Tropopause kommen muss, ist schon auf Grund der meteorologischen Gegebenheiten, z.B. an der Polarfront, klar, da hier bidirektionaler Transport durch die Tropopause möglich ist. Da jedoch während STREAM 98 Mischung bis zu potentiellen Temperaturen von mindestens 360 K auftritt, liegt die Vermutung nahe, dass neben Mischungsprozessen an der Polarfront noch andere Transportvorgänge für die Entstehung der Mischungsschicht verantwortlich sind. Aus der Linearität der CO-O<sub>3</sub>-Korrelation wurde gefolgert, dass diese Mischung in Bezug auf die Lebensdauer von CO noch nicht lange zurückliegen kann und somit auf frischen troposphärischen Einfluss hindeutet. Andererseits haben die CO- und CO<sub>2</sub>-Messungen über Kanada gezeigt, dass trotz Mischung mit Luftmassen troposphärischen Ursprungs die Luft der untersten Stratosphäre ein mittleres Alter von zwei Jahren aufweist. Als Ursprungsregion für diese Luftmassen können nur die freie Stratosphäre jenseits von  $\Theta = 380$  K oder gealterte Luft des polaren Wintervortex, die in mittlere Breiten transportiert wurde, in Frage kommen.

Zur Untersuchung der Herkunft der Luftmassen, der Ausprägung der Mischungsschicht und einer eventuellen saisonalen Abhängigkeit werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der Sommermessungen mit denen früherer Messkampagnen verglichen. Dazu werden zunächst Wintermessungen während der POLSTAR- und STREAM-Kampagnen 1997, die im Januar bzw. März von Kiruna (Schweden, 67°N, 20°O) durchgeführt wurden, im Hinblick auf die Existenz einer Mischungsschicht betrachtet. Diese Ergebnisse werden in Beziehung zu den aktuellen Ergebnissen von 1998 gesetzt und unter Berücksichtigung möglicher Ursachen und Mechanismen für den beobachteten Transport im jahreszeitlichen Kontext diskutiert. Abschließend werden die Limitierungen der Ergebnisse aufgezeigt.

## 6.1 Die Wintermessungen 1997

Im Winter 1997 wurden zwei Messkampagnen von Kiruna ( $67^\circ\text{N}$ ,  $20^\circ\text{O}$ , Schweden) im Rahmen des POLSTAR- und des STREAM-Projektes durchgeführt. Die Messungen fanden im Januar und März statt und bieten so die Möglichkeit, die Messergebnisse im zeitlichen und räumlichen Zusammenhang zu diskutieren.

Die meisten Flüge während POLSTAR fanden in der Tropopausenregion statt und hatten zum Ziel, die Evolution von Partikeln und Aerosolen unter Kaltbedingungen zu untersuchen. Ein weiteres Ziel bestand in der Untersuchung von Leewellen. Anhand von CO-Messungen und Winddaten konnten gebirgswelleninduzierte Spurengasflüsse zwischen Stratosphäre und Troposphäre nachgewiesen werden [Schilling et al., 1999], die zu einem irreversiblen Austausch von Luftmassen führten.

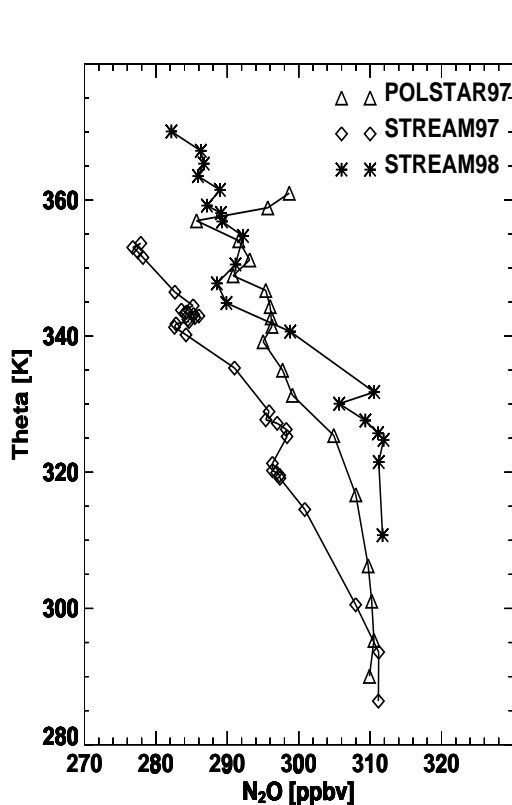
Ein Flug war explizit der großräumigen Verteilung von Spurengasen gewidmet und führte in der untersten Stratosphäre bis zu potentiellen Temperaturen von  $\Theta = 370\text{ K}$  bei einer mittleren Tropopausenhöhe von  $\Theta \approx 310\text{ K}$ . Darüberhinaus lagen bei zwei weiteren Flügen größere Abschnitte in der untersten Stratosphäre, so dass eine ausreichend große Datenmenge vorhanden ist, um die beiden Kampagnen zu vergleichen. Die  $\text{O}_3$ - und  $\text{NO}_y$ -Daten, die im Folgenden hinzugezogen werden, wurden vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) gemessen [Schlager et al., 1997].

Während der STREAM 1997-Kampagne sollte der Einfluss von Austauschprozessen an der Polarfront sowie eventuelle Einflüsse polarer Ozonchemie auf die Spurengaszusammensetzung in der untersten Stratosphäre hoher Breiten erforscht werden. Die Nutzlast während der STREAM 1997-Messkampagne entsprach weitgehend der, die im Sommer 1998 zum Einsatz kam (vgl. Kap. 4.1). Allerdings sind die  $\text{CO}_2$ -Daten, die während STREAM 1997 gemessen wurden, nicht verwertbar, da die Messreihen mit einer Drift behaftet sind, die auf ein Mikroleck im Bereich der Einlassleitung hindeutet.

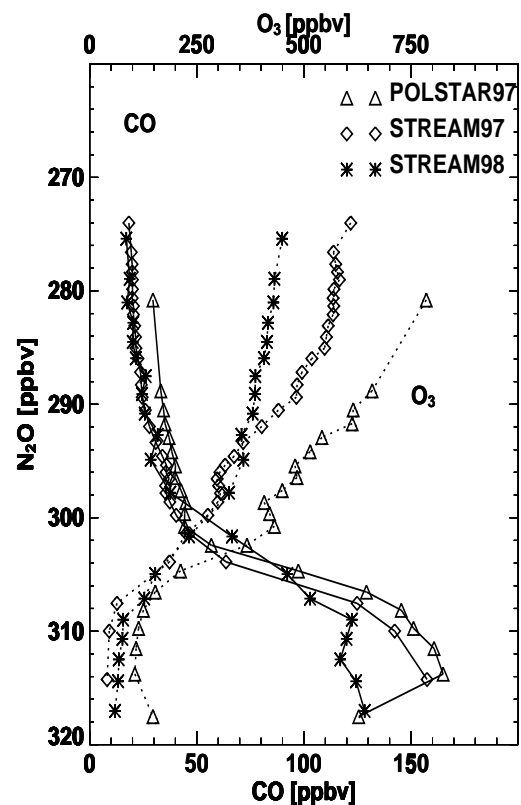
Alle durchgeführten Flüge fanden in der untersten Stratosphäre statt mit maximal erreichten PV-Werten von 9 PVU. Die Höhe der 2 PVU-Fläche als Definition der Tropopause lag während aller Flüge zwischen 7 km und 10 km, entsprechend betrug die potentiellen Temperaturen an der Tropopause 285 K - 305 K. Lediglich während eines Fluges, der im Bereich einer Tropopausenfaltung stattfand, lag die Tropopause im Warmsektor bei einer Höhe von 11 km bzw.  $\Theta = 325\text{ K}$ . Der Überführungsflug von Kiruna nach Amsterdam wurde mit voller Nutzlast auf einer fast konstanten potentiellen Temperatur von  $\Theta = 345\text{ K}$  durchgeführt und liefert somit einen isentropen Querschnitt der Tracer- und meteorologischen Messungen zwischen  $68^\circ\text{N}$  und  $52^\circ\text{N}$ . Soweit nicht explizit erwähnt, bleibt dieser Flug aus den Untersuchungen, die den gesamten Datensatz der Kampagne betreffen, ausgeschlossen.

### 6.1.1 Diabatisches Absinken im Vortex

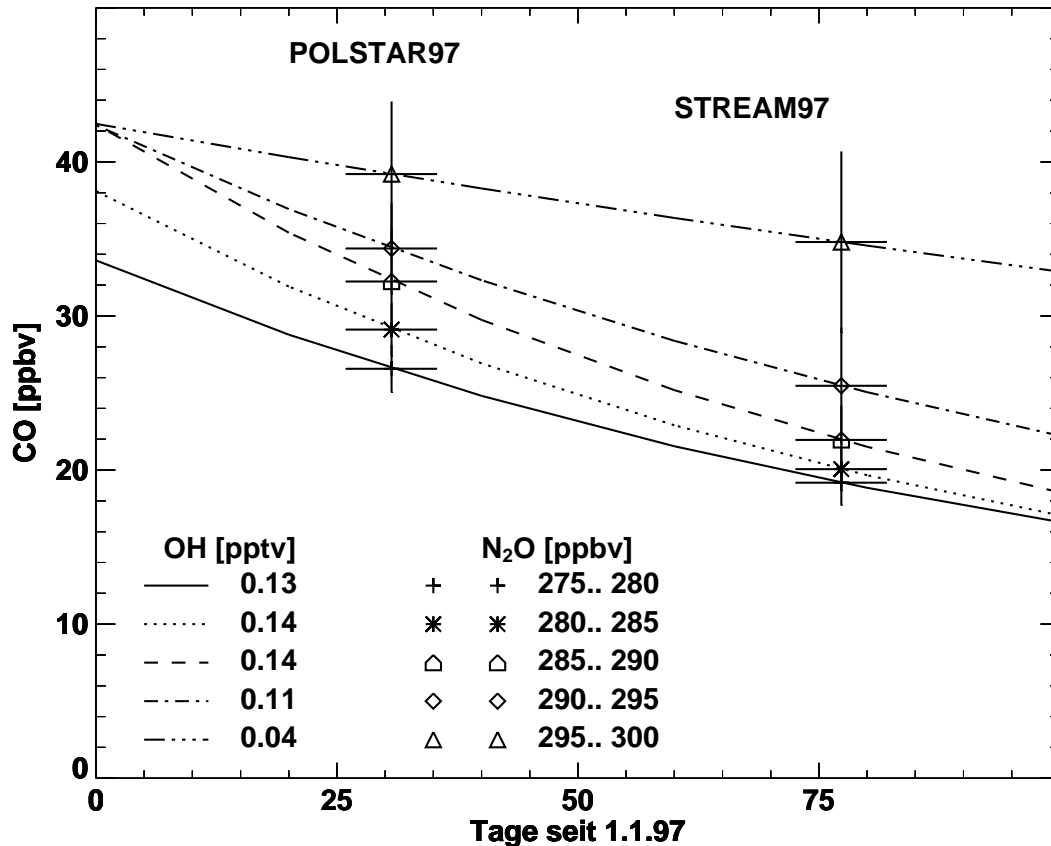
Wie Abb. 6.1 zeigt, lässt sich für den Winter 1997 oberhalb von  $\Theta = 315$  K auf Flächen gleicher potentieller Temperatur eine Abnahme der  $N_2O$ -Konzentration feststellen. Für  $N_2O < 300$  ppbv liegen die Messungen im März im gesamten untersuchten Höhenbereich unter denen von Januar. Im gleichen Zeitraum kann man eine Abnahme der CO- und  $O_3$ -Konzentration relativ zu  $N_2O$  beobachten, wobei sich für  $N_2O < 300$  ppbv eine wesentlich flachere Steigung der  $N_2O$ - $O_3$ -Korrelation ergibt (vgl. Abb. 6.2). Die isentrope  $N_2O$ -Abnahme deutet darauf hin, dass im März gegenüber Januar ein verstärktes Absinken von Luft aus größeren Höhen bis in die unterste Stratosphäre des Messgebiets zu erkennen ist. Es ergibt sich bei  $\Theta = 365$  K ein mittleres  $N_2O$ -Mischungsverhältnis von über 285 ppbv, während sich etwa 45 Tage später gleiche  $N_2O$ -Werte bei um 15-20 K niedrigeren potentiellen Temperaturen einstellen. Knud-



**Abbildung 6.1:**  $N_2O$ -Profile gegen  $\Theta$  für POLSTAR 1997, STREAM 1997 und STREAM 1998. Jeder Datenpunkt repräsentiert den Mittelwert aus 50 11-s-Mittelwerten der Einzelmessungen.



**Abbildung 6.2:** Profile von CO (durchgezogene Linien) und  $O_3$  gegen  $N_2O$  als Pseudohöhenkoordinate. Die Datenbasis entspricht der aus Abb. 6.1.



**Abbildung 6.3:** CO als Funktion der Zeit seit 1.1.1997. Die Messpunkte repräsentieren Kampagnenmittelwerte für verschiedene N<sub>2</sub>O-Intervalle während POLSTAR 97 und STREAM 97. Der exponentielle Fit für jedes N<sub>2</sub>O-Intervall ergibt aus den gemessenen CO-Werten die mittlere OH-Konzentration, die notwendig wäre, um die gefundene CO-Abnahme zu erklären.

sen et al. [1998] berechnen aus ECMWF-Daten für den gleichen Zeitraum des Winters 1997 unterhalb von  $\Theta = 400$  K eine Absinkrate von 20 K/45 Tage.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch Collins et al., die zwischen Januar und März 1992 Messungen in der untersten arktischen Stratosphäre durchgeführt haben. Die aus Abb. 6.1 abgeleitete Absinkrate von 20 K/45 Tage für N<sub>2</sub>O < 300 ppbv stimmt gut mit der während AASE II gemessenen Rate von 10 K/Monat überein [Collins et al. 1993]. Eine einfache Abschätzung der OH-Konzentration mit Hilfe der CO-Messungen zeigt, dass ein chemisches Altern der Luftmassen ohne die Mischung mit noch älteren Luftmassen die beobachtete CO-Abnahme nicht erklären kann. Mittelt man die CO-Konzentrationen für gleiche N<sub>2</sub>O-Intervalle, um Transporteffekte zu eliminieren, kann die OH-Konzentration abgeschätzt werden, die notwendig ist, um den CO-Abbau von Januar bis März zu verursachen. Aus Reaktionen 2.8 und 2.9 (vgl. Kap. 2) ergibt sich

der zeitliche Verlauf der CO-Konzentration bei Unterbleiben von Mischung zu:

$$[\text{CO}](t) = [\text{CO}_{\text{eq}}] + ([\text{CO}_0] - [\text{CO}_{\text{eq}}]) \cdot \exp(-k_{2.9} \cdot [\text{OH}] \cdot t) \quad (6.1)$$

Nimmt man für die unterste Stratosphäre eine mittlere zeitlich konstante  $\text{CH}_4$ -Konzentration von 1500 ppbv, eine Temperatur von 210 K und einen Druck von 200 hPa an, so lässt sich über eine exponentielle Kurvenanpassung eine mittlere OH-Konzentration abschätzen.

Die OH-Abschätzung ergibt  $[\text{OH}] = 5,5 \dots 7,8 \cdot 10^5$  Moleküle/cm<sup>3</sup> für den Bereich mit  $\text{N}_2\text{O} < 295$  ppbv, was bei 200 mbar 0,11 pptv bis 0,14 pptv entspricht (Abb. 6.3). Es sei betont, dass dies der 24 h-Mittelwert der OH-Konzentration wäre, den die Luftmassen über einen Zeitraum von 50 Tagen aufweisen müssten, um die beobachtete CO-Abnahme durch in-situ Abbau zu erklären.

Messungen der ER-2 im Mai in Höhen von 15 km bei 58°N ergaben OH-Tageshöchstwerte bis 0,4 pptv [Wennberg et al., 1994] mit fallender Tendenz zu geringeren Höhen. Während SONEX<sup>1</sup> wurden im Oktober/November in der oberen Troposphäre bei 50°N OH-Konzentrationen von typischerweise weniger als 0,2 pptv gefunden [Brune et al., 1999], [Jaeglé et al., 1999]. Berücksichtigt man die starke Abhängigkeit der OH-Konzentration vom Zenitwinkel und die Tatsache, dass oben genannte Messungen nicht den 24-h-Mittelwert repräsentieren, so erscheint die aus den Wintermessungen 1997 abgeschätzte mittlere OH-Konzentration gegenüber den gemessenen OH-Werten als unrealistisch hoch. Dies wird auch durch Modellstudien bestätigt, die für den Zeitraum von Mitte Januar bis Mitte Februar 1995 mittlere OH-Konzentrationen von  $3,0(\pm 2) \cdot 10^5$  Moleküle/cm<sup>3</sup> in der untersten arktischen Stratosphäre ergeben [Lelieveld et al., 1999].

Daher erscheint es unwahrscheinlich, dass die CO-Abnahme von Januar bis März 1997 im Messgebiet rein chemischer Natur ist, so dass ein dynamischer Einfluss älterer Luftmassen, wie im Bereich des Vortex, angenommen werden muss. Aus Abb. 6.3 lässt sich eine ungefähre Obergrenze des troposphärischen Einflusses ableiten: Für  $\text{N}_2\text{O} < 295$  ppbv wird ein relativ einheitlicher CO-Abbau von 30% beobachtet, während bei größerer Tropopausennähe (d.h. höheren  $\text{N}_2\text{O}$ -Werten) die CO-Abnahme geringer wird. Im Intervall von 295 ppbv bis 300 ppbv  $\text{N}_2\text{O}$  beträgt der mittlere CO-Verlust nur noch 5 ppbv (entspricht etwa 12,5%). Dies lässt darauf schließen, dass entweder die abgesunkene Vortexluft im März diese Höhen noch nicht beeinflusst hat oder eine CO-Quelle bei  $\text{N}_2\text{O} > 295$  ppbv den CO-Abbau teilweise kompensiert. Zusätzliches CO kann jedoch nur aus der Troposphäre stammen und zeigt, dass bis  $\text{N}_2\text{O} > 295$  ppbv troposphärischer Einfluss vorliegt.

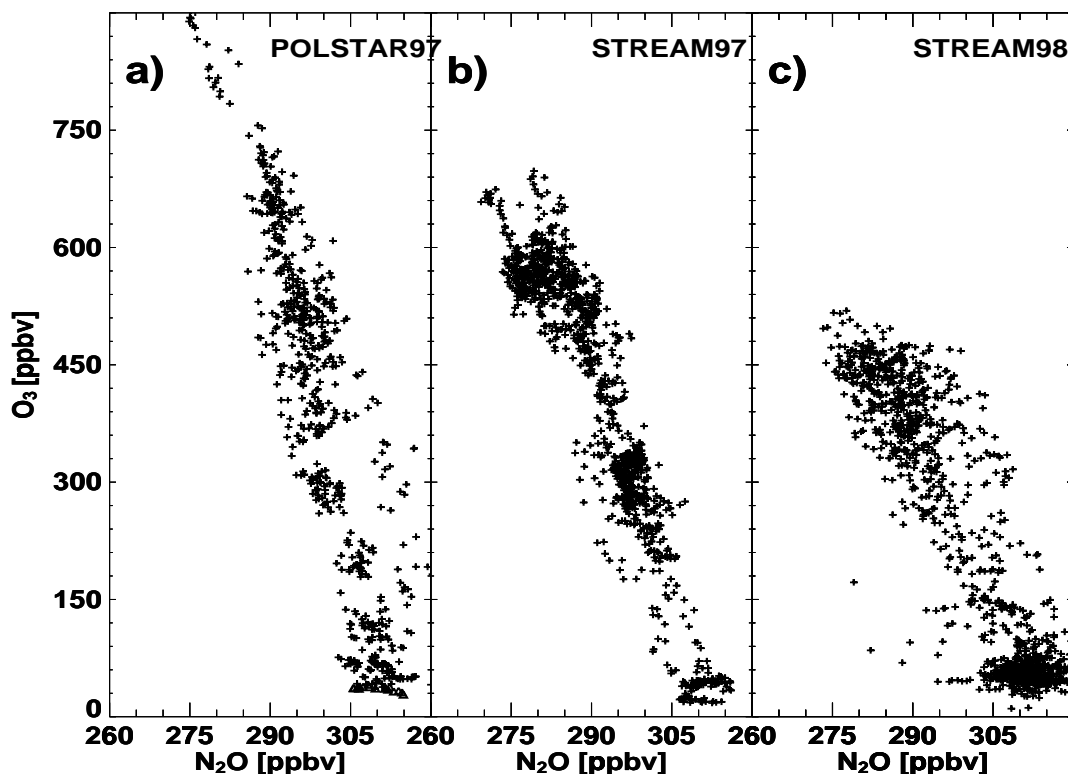
Die im März 1997 gemessenen niedrigeren  $\text{O}_3$ -Werte legen die Vermutung nahe, dass die Luftmassen während STREAM 97 für  $\text{N}_2\text{O} < 295$  ppbv durch prozessierte Vortexluft beeinflusst sind oder dass ein  $\text{O}_3$ -Abbau in der polaren untersten Stratosphäre stattgefunden haben könnte. Die gleichzeitige CO-Abnahme lässt Einmischung tropo-

<sup>1</sup>Subsonic assessment ozone and  $\text{NO}_x$  experiment

sphärischer Luft als Grund für diesen Ozonverlust unwahrscheinlich erscheinen. Zur Klärung dieser Frage sollen  $N_2O$ - $O_3$ -Korrelationen herangezogen werden.

### 6.1.2 $N_2O$ - $O_3$ -Korrelationen

Eine Möglichkeit, die Luftmassen der unteren Stratosphäre zu charakterisieren, stellen  $N_2O$ - $O_3$ -Korrelationen dar. Auf Grund ihrer Quell- und Senkenregionen bildet sich eine Antikorrelation zwischen beiden Tracern aus. Deren Steigung stellt wegen der im Vergleich zu  $N_2O$  kurzen Lebensdauer von  $O_3$  in der Größenordnung von mehreren Wochen in der tropischen Stratosphäre [Ko et al., 1989] bis hin zu einem Jahr in der extratropischen untersten Stratosphäre [Solomon et al., 1985] ein Diagnostikum für den großräumigen Transport sowie  $O_3$ -Abbau dar [Plumb und Ko, 1992], [Proffitt et al., 1993]. In den Tropen, die als  $O_3$ -Quellregion fungieren, bildet sich eine steile negative Steigung aus, die in der unteren Stratosphäre in Richtung mittlerer und hoher



**Abbildung 6.4:**  $N_2O$ - $O_3$ -Korrelationen für a) POLSTAR 97, b) STREAM 97 und c) STREAM 98. Die Abbildungen beinhalten alle Flüge, die die unterste Stratosphäre erreichten mit Ausnahme der Transferflüge.

Breiten in Abhängigkeit von der Transportzeit und damit der  $O_3$ -Abbaurrate abflacht. Insbesondere innerhalb des Vortex, der den Zustrom ozonreicher Luft aus niedrigen Breiten blockiert, führt der  $O_3$ -Abbau zu einem Abflachen der Steigung relativ zum photochemisch inerten  $N_2O$  (vgl. Kap. 2, Abb. 2.5).

Dieses Abflachen der Steigung lässt sich für den Winter 1997 von Januar bis März beobachten (vgl. Abb. 6.4a,b; auf den Zusammenhang mit Abb. 6.4c wird in Kap. 6.2 eingegangen). Eine Analyse der Steigungen der  $N_2O$ - $O_3$ -Korrelation und deren Vergleich mit Literaturwerten gibt näheren Aufschluss über die Herkunft der Luftmassen (vgl. Tab. 6.1). Die für POLSTAR ermittelte Steigung von -23,7 entspricht in guter Übereinstimmung derjenigen, die für ungestörte Luftmassen außerhalb des Vortex (23,06) bzw. in der untersten Stratosphäre der hohen nördlichen Breiten zu Beginn des Winters gefunden wurden (-20,01; vgl. Tab. 6.1). Die Korrelation während STREAM 97 wird ebenfalls durch Messungen im März 1992 während AASE II in ähnlichen Breiten bestätigt. Dort wurde von Januar bis März 1992 ein Abflachen der Steigung von -20,1 auf -15,76 beobachtet, wie es sich auch beim Vergleich der vorliegenden Daten von -23,7 auf -15,4 für den Winter 1997 zeigt (vgl. Tab. 6.1). Dabei wird als plausibelste Erklärung für die Änderung der Steigung diabatisches Absinken von prozessierten Luftmassen aus dem Vortex bis in die Höhen des Messgebietes angegeben [Collins et al. 1993]. Bemerkenswerterweise finden Singh et al. [1997] den gleichen Wert (-15,3) im März 1994 in mittleren Breiten und folgern, dass entweder polare prozessierte Luftmassen bis in mittlere Breiten gelangt sind oder Transport aus der oberen subtropischen Troposphäre die beobachtete Steigung hervorgerufen hat. Letzteres kann für STREAM 97 auf Grund der CO-Daten ausgeschlossen werden (vgl. vorangegangenen Abschnitt).

### 6.1.3 Die Ozonabnahme in der untersten Stratosphäre

Die  $O_3$ -Abnahme in der untersten Stratosphäre von Januar bis März 1997 kann nicht durch einen troposphärischen Einfluss erklärt werden, da sich dies nicht mit der gleichzeitigen stratosphärischen CO-Abnahme vereinbaren lässt. Der isentrope Breitenchnitt während des Überflugs am 25.03.97 zeigt mit abnehmender Breite fallende PV- und steigende CO-Werte (vgl. Abb. 6.5), so dass isentroper Transport  $O_3$ -armer Luft ins Messgebiet den simultanen CO- und  $O_3$ -Verlust ebenfalls nicht verursacht haben kann. Somit deutet die gemessene CO- und  $O_3$ -Abnahme darauf hin, dass diabatisch abgesunkene prozessierte Luftmassen aus dem Bereich des Polarwirbels bis ins Messgebiet transportiert wurden.

Dieses Gesamtbild wird auch durch die Meteorologie und satellitengestützte Messungen bestätigt. Im Winter 1996/1997 hat sich der polare Vortex erst relativ spät zum Jahreswechsel formiert [Coy et al. 1997], [Pawson und Naujokat, 1999], so dass in den Höhen, die während POLSTAR im Januar vermessen wurden, noch keine Ein-

**Tabelle 6.1:** Zusammenstellung der Fitparameter von O<sub>3</sub> als Funktion von N<sub>2</sub>O aus verschiedenen Messkampagnen in der nördlichen Hemisphäre (EV = Extravortex).

Mission	Zeitraum	Region		Steigung	Offset
AASE II <sup>a</sup> , DC-8	01/92	60°N	9-12 km	-20,10	6355
AASE II, DC-8	02/92	60°N	9-12 km	-20,01	6320
AASE II, DC-8	03/92	60°N	9-12 km	-15,76	5030
AASE I <sup>b</sup> , ER-2	01-02/89	60°N (EV)	Θ > 420 K	-22,42	7019
AASE II <sup>c</sup> , ER-2	12/91-03/92	60°N (EV)	Θ > 420 K	-23,06	7172
PEM-West(B) <sup>d</sup> , DC-8	03/94	37°N-57°N	9-12 km	-15,30	4839
POLSTAR, Falcon	01/97	65°N-80°N	9-13 km	-23,69	7521
STREAM, Cessna	03/97	65°N-80°N	9-13 km	-15,41	4899
STREAM, Cessna	07/98	45°N-55°N	9-13 km	-10,61	3428

<sup>a</sup>[Collins et al. 1993]

<sup>b</sup>[Proffitt et al., 1990]

<sup>c</sup>[Proffitt et al., 1993]

<sup>d</sup>[Singh et al., 1997]

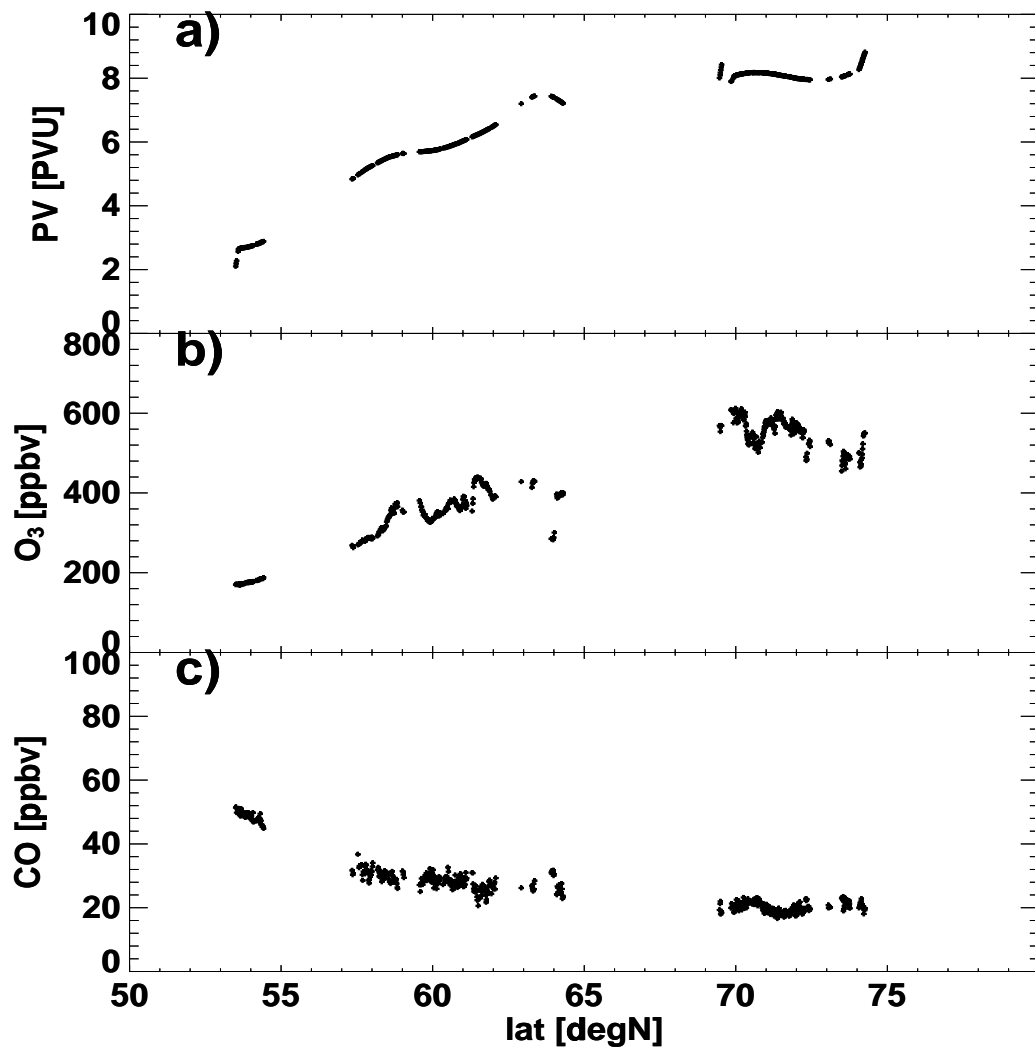
flüsse des Polarwirbels durch diabatisch abgesunkene Luftmassen auftreten konnten. Die POLSTAR-Daten repräsentieren ungestörte Hintergrundwerte der untersten Stratosphäre hoher Breiten.

Im weiteren Verlauf des Winters blieb der Polarwirbel bis in den April hinein stabil [Coy et al. 1997], wobei es zu einer nennenswerten Chloraktivierung kam [Donovan et al. 1997]. HALOE<sup>2</sup>-Daten zeigen die stärksten Abnahmen der O<sub>3</sub>-Säule erst gegen Mitte/Ende März 1997 innerhalb des Vortex im Höhenbereich oberhalb von Θ = 400 K [Müller et al., 1997b]. ILAS<sup>3</sup>-Daten [Sasano et al., 2000] hingegen zeigen im Höhenintervall bis Θ = 375 K, das nur knapp oberhalb der maximal erreichten potentiellen Temperatur der STREAM 97-Messungen liegt, eine signifikante O<sub>3</sub>-Abnahme von Februar bis Ende März 1997. Aus den Auswertungen von über 380 Ozonsondenaufstiegen in verschiedenen Regionen der Arktis leiten Knudsen et al. [1998] für Θ = 375 K einen O<sub>3</sub>-Abbau von 33% ab.

Die vorliegenden Ergebnisse der POLSTAR- und STREAM-Messungen deuten auf eine O<sub>3</sub>-Abnahme von 20% bis 30% in der untersten Stratosphäre des Messgebiets hin. Wie die CO-Messungen zeigen, ist diese O<sub>3</sub>-Abnahme zumindest teilweise durch diabatisches Absinken von Luftmassen aus dem Vortexgebiet bedingt. Dafür sprechen auch die Ergebnisse von Knudsen et al. [1998], die für Θ = 350 K keinen signifikanten O<sub>3</sub>-Abbau finden. Ein in situ O<sub>3</sub>-Abbau in der untersten Stratosphäre des Messgebiets

<sup>2</sup>HALOE = Halogen Occultation Experiment, Experiment an Bord des Satelliten UARS (Upper Atmospheric Research Satellite)

<sup>3</sup>ILAS = Improved Limb Atmospheric Spectrometer, Experiment an Bord des Satelliten ADEOS (Advanced Earth Observing Satellite)



**Abbildung 6.5:** Isentroper Breitenschnitt von a) PV b)  $O_3$  c) CO bei  $\Theta = 345 \pm 2,5$  K. Als Datengrundlage dienen der Überführungsflug am 25.03.1997 und der Flug vom 21.03.1997.

von Januar bis März kann aus den vorliegenden Daten ebenfalls nicht abgeleitet werden.

## 6.2 Die Sommermessungen

Während der Sommermessungen 1998 ergibt sich in mittleren Breiten für  $N_2O < 300$  ppbv eine ähnliche  $N_2O$ -Verteilung relativ zur potentiellen Temperatur wie

im März 1997 während STREAM (Abb. 6.1). Die im Mittel größere Höhe der Tropopause im Juli 1998 spiegelt sich im nahezu konstanten  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnis bis  $\Theta \approx 340$  K wider. Hingegen zeigt sich im  $\text{O}_3$  eine signifikante Abnahme gegenüber STREAM 97 für  $\text{N}_2\text{O} < 295$  ppbv (Abb. 6.2). Eine Analyse der Steigungen der  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{O}_3$ -Korrelation ergibt für die unterste Stratosphäre im Juli 1998 mit -10,6 einen noch geringeren Wert als für die Winterkampagnen 1997 (-15,41 im März 1997; Tab. 6.1 und Abb. 6.4).

Mischung mit troposphärischer Luft kann zu einer Verringerung der  $\text{O}_3$ -Werte und zu einem Abflachen der  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{O}_3$ -Steigung führen. Dagegen sprechen jedoch die  $\text{CO}$ -Messungen, die relativ zu  $\text{N}_2\text{O}$  sogar geringfügig niedrigere Werte für Juli 1998 als im März 1997 ergeben und somit einen starken troposphärischen Einfluss unwahrscheinlich erscheinen lassen. Dies wird gestützt durch das hohe mittlere Alter der Luftmassen der untersten Stratosphäre bei STREAM 1998 (vgl. Kapitel 5.4). Ein ermitteltes Alter von zwei Jahren deutet ebenfalls darauf hin, dass der Anteil troposphärischer Luft nur gering sein kann.

Damit kommen nur zwei Ursprungsregionen für die Luftmassen der untersten extratropischen Sommerstratosphäre in Frage: Entweder entstammt ein Teil der Luft der freien Stratosphäre oberhalb von  $\Theta = 380$  K oder die Luftmassen sind die Reste des aufgelösten Wintervortex, die diabatisch abgesunken sind und im Verlauf des Frühlings und Frühsommers isentrop bis in die unterste Stratosphäre der mittleren Breiten transportiert wurden.

Gegen einen Ursprung der Luft aus der freien Stratosphäre spricht die Tatsache, dass die Schicht zwischen 380 K und 450 K ("tropical controlled transition region" [Rosenlof et al., 1997]) einen hohen Anteil relativ junger Luftmassen aus dem Bereich der tropischen Tropopause enthält. Dies steht im Widerspruch zu dem beobachteten Alter der Luftmassen bei STREAM 98. Die gemessenen 361,5 ppmv für  $\text{N}_2\text{O} = 280$  ppbv (vgl. Abb. 5.9) werden als stratosphärischer  $\text{CO}_2$ -Startwert oberhalb der tropischen Tropopause frühestens im Oktober 1997 [Fleming et al., 1999], also 9 Monate vor den STREAM 98-Messungen, gefunden (vgl. auch Abb. 2.2).

Ebenso kann man bei einem Transport von junger tropischer stratosphärischer Luft davon ausgehen, dass im Sommer eine größere Steigung der  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{O}_3$ -Korrelation gemessen werden müsste als im Winter [Bregman et al., 2000]. Dies würde einem schnellen Transport aus der Produktionsregion des  $\text{O}_3$  entsprechen und somit eine steilere Korrelation verursachen. Wie Abb. 6.4c jedoch zeigt, ist genau das Gegenteil der Fall.

Ein nennenswerter Beitrag relativ junger Luftmassen aus der tropisch kontrollierten Übergangsschicht ist ebenfalls nicht mit dem beobachteten  $\text{N}_2\text{O}$ - $\Theta$ -Profil zu vereinbaren (Abb. 6.1), da die geringen  $\text{N}_2\text{O}$ -Werte von 275 ppbv bei  $\Theta = 375$  K ebenfalls ein gewisses Alter der Luftmassen voraussetzen. Überdies ist während des Sommers mit einer geringeren Wellenaktivität und damit auch niedrigeren Vertikaltransportraten im Bereich der Extratropen von der freien Stratosphäre in die unterste Stratosphäre zu rechnen [Appenzeller et al., 1996a].

Einschränkend muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass obige Schlussfolgerun-

gen nur dann zutreffen, wenn die unmittelbar über der tropischen Tropopause liegenden Luftmassen aus der tropischen Troposphäre stammen und somit sehr jung sind. Diese Voraussetzung ist jedoch nicht unbedingt erfüllt. Modellstudien der tropischen Tropopause basierend auf ECMWF-Daten deuten darauf hin, dass die Hadley-Zirkulation einen Aufwärtstransport nur bis in Höhen von etwa 150 mbar ( $\approx 14$  km) ermöglicht [Highwood und Hoskins, 1998], wohingegen sich die thermische Tropopause in 17 km Höhe befindet. Der vertikale Fluss in 17 km Höhe entspricht nur 6% des Flusses im Bereich der Hadley-Zirkulation und wird eher durch die Brewer-Dobson-Zirkulation als durch troposphärische Prozesse angetrieben [Highwood und Hoskins, 1998]. Highwood und Hoskins nehmen an, dass der Übergangsbereich zwischen der Obergrenze der Hadley-Zelle und der tropischen Tropopause signifikante Mischung mit Luft aus höheren Breiten erfährt. Dies steht im Einklang mit Messungen von Folkins et al., der aus einem Anstieg des  $O_3$ -Gradienten in der oberen (herkömmlich definierten) tropischen Troposphäre auf einen Eintrag extratropischer stratosphärischer Luftmassen schließt [Folkins et al., 1999]. In ähnlicher Weise beobachten Tuck et al. eine ständigen Vorrat an stratosphärischer Luft in der oberen tropischen Troposphäre [Tuck et al., 1997]. Dies impliziert jedoch ein höheres Alter der Luftmassen oberhalb von  $\Theta = 380$  K - und somit auch in der tropisch kontrollierten Übergangszone - durch den Einfluss der extratropischen stratosphärischen Luftmassen.

Aus Messungen von CFC-12, CFC-11 und Halon-1211 im Juni 1997 konnte für die unterste Stratosphäre in hohen Breiten nachgewiesen werden, dass oberhalb von  $\Theta = 360$  K 80%-90% der Luft aus Höhen oberhalb von  $\Theta = 380$  K stammen müssen [Ray et al., 1999]. Dabei wird ausdrücklich auf diabatisch abgesunkene Vortexreste hingewiesen, die bis in die unterste Stratosphäre gelangt sind. Bregman et al. [2000] kommen für die STREAM 1996-Kampagne, die über Irland im späten Mai stattfand, zu einem ähnlichen Ergebnis. Aus Betrachtungen der  $N_2O$ - $O_3$ -Korrelation, die eine noch geringere Steigung als im März 1997 aufweist, wird auf eine polare Herkunft der Luftmassen der untersten Stratosphäre geschlossen. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis konnte für das mittlere Alter dieser Luft aus  $CO_2$ - $N_2O$ -Korrelationen für STREAM 96 ein Wert von zwei Jahren ermittelt werden [Hoor, 1996].

Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Luftmassen der untersten Stratosphäre im Juli 1998 von gealterten Luftmassen nördlichen Ursprungs dominiert werden.

### 6.3 Analyse der Mischungsschicht

Die Analyse der  $CO$ - $O_3$ -Korrelationen in Kapitel 5 hat eindeutige Hinweise auf die Existenz einer Mischungsschicht in der untersten Stratosphäre des Messgebiets ergeben. Diese erstreckt sich bei STREAM 98 bis zu  $O_3$ -Werten von mindestens 400 ppbv, wobei die Steigung der Korrelation bei den höchsten  $O_3$ -Werten leicht anzuwachsen scheint (vgl. auch Abb. 5.8). Dies kann entweder als ein Indiz für ein geringeres

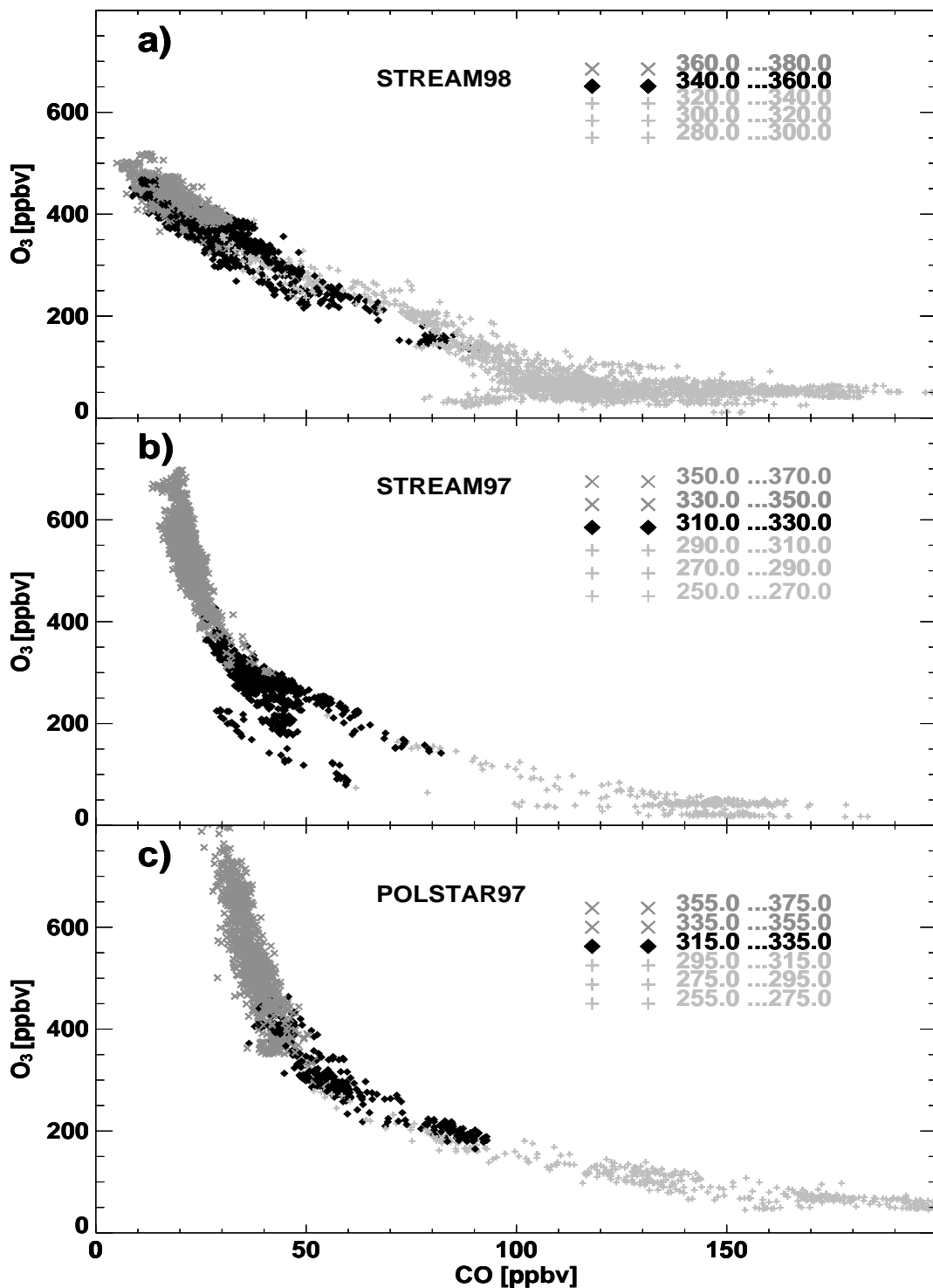
Ausmaß der Mischung oder als Hinweis auf eine andere Quellregion der dort eingemischten Luftmassen interpretiert werden (vgl. Abb. 5.8). Zudem lassen sich über die zeitliche und räumliche Entwicklung der Mischungsschicht Rückschlüsse auf den Mechanismus, der für die Entstehung der Schicht verantwortlich ist, ziehen. Mischung an der extratropischen Tropopause im Bereich der Polarfront kann das ganze Jahr hindurch einen troposphärischen Eintrag in die unterste Stratosphäre verursachen [Lamarque und Hess, 1994] [Beekmann et al., 1997]. Dieser bleibt jedoch - bedingt durch den Schnittpunkt der Isentropen mit der Tropopause im Bereich der Frontalzone - nur auf einen relativ engen  $\Theta$ -Bereich oberhalb der Tropopause beschränkt. Isentroper Transport in die unterste Stratosphäre am Subtropenjet könnte jedoch auch bei höheren potentiellen Temperaturen auftreten. Ungeklärt sind aber die zeitliche Abhängigkeit als auch die meridionale Reichweite eines solchen isentropen Transports. Modelle sprechen für eine zeitliche Abhängigkeit der Mischung oberhalb von  $\Theta = 340$  K [Chen, 1995], [Eluszkiewicz, 1996], [Wang et al., 1998] mit größeren Austauschraten im Sommer als im Winter. Chen macht dafür einen stärkeren Fluss durch die Tropopause der Subtropen, hervorgerufen durch die schwächere Wellenaktivität der Extratropen, verantwortlich. Andererseits beobachten Vaughan et al. auch im Winter Streamer subtropischen Ursprungs, die bis in hohe nördliche Breiten vorstoßen und sich zum Teil irreversibel mit den dortigen Luftmassen vermischen [Vaughan und Timmis, 1998], [O'Connor et al., 1999].

Diese Transportmechanismen sollten zu charakteristischen Veränderungen der Tracermischungsverhältnisse führen und somit auch in den vorliegenden Daten nachweisbar sein. Dazu werden zunächst die CO-O<sub>3</sub>-Korrelationen der verschiedenen Kampagnen analysiert und in Beziehung zur potentiellen Temperatur gestellt.

### 6.3.1 Identifikation der Mischungsschicht

Die Analyse der CO-O<sub>3</sub>-Korrelationen bestätigt die Ergebnisse aus Abschnitt 6.1. für die beiden Winterkampagnen (Abb. 6.6b,c). Wie schon relativ zu N<sub>2</sub>O (Abb. 6.2) erkennt man eine Verringerung der CO-Konzentration von Januar bis März 1997 über den gesamten stratosphärischen Messbereich (Abb. 6.6b,c). Relativ zu O<sub>3</sub> > 300 ppbv ist für beide Winterkampagnen nur noch eine geringe Abnahme der CO-Konzentration zu verzeichnen. Die geringe Streuung der CO-Werte relativ zu O<sub>3</sub> in Verbindung mit der großen Steigung der Korrelation oberhalb von O<sub>3</sub>-Werten von 300 ppbv spricht dafür, dass CO in diesem Breiten- und Höhenbereich durch photochemisch gealterte Luftmassen bestimmt ist. Damit bestätigt auch die CO-O<sub>3</sub>-Korrelation die These, dass die im März 1997 vermessenen Luftmassen der untersten Stratosphäre durch diabatisches Absinken von Luft aus der (Sub-)Vortexregion dominiert werden, wie es die N<sub>2</sub>O-Profile gegenüber  $\Theta$  zeigen (Abb. 6.1).

Darüberhinaus lassen sich für die beiden Winterkampagnen 1997 deutlich drei unterschiedliche Bereiche der Korrelation unterscheiden: Der schon erwähnte strato-



**Abbildung 6.6:** CO-O<sub>3</sub>-Korrelationen für a) STREAM 98, b) STREAM 97 und c) POLSTAR 97. Die Abbildungen beinhalten alle Flüge, die die unterste Stratosphäre erreichten mit Ausnahme der Transferflüge. Anhand der CO-O<sub>3</sub>-Korrelation lässt sich eine Mischungsschicht identifizieren, deren Obergrenze durch schwarze Symbole gekennzeichnet ist; dunkelgrau: stratosphärische Luftmassen; hellgrau: Troposphäre bis untere Mischungsschicht.

sphärische Zweig für  $O_3 > 300$  ppbv, der relativ alte und troposphärisch unbeeinflusste Luftmassen kennzeichnet; demgegenüber steht der troposphärische Zweig für  $O_3 < 100$  ppbv mit großen CO-Variationen und einer fast waagerechten Steigung. Zwischen diesen beiden atmosphärischen Abschnitten zeigt sich ein intermediärer Bereich, dessen Steigung zwischen der des stratosphärischen und troposphärischen Astes liegt. Dieser Teil der Korrelation lässt sich als Mischungsschicht zwischen unterster Stratosphäre und Troposphäre interpretieren: Bei völliger Isolation von Troposphäre und Stratosphäre würde die CO- $O_3$ -Korrelation eine "L"-Form aufweisen (vgl. Kap. 2.2.2). Für die Wintermessungen kann die leichte Krümmung der intermediären Steigung zwei Ursachen haben: Entweder hat eine chemische CO-Abnahme zu einer Verringerung der CO-Konzentration gegenüber der durch Mischung definierten Geraden geführt oder aber die beobachtete Korrelation ist das Produkt von Mischung mit verschiedenen troposphärischen Reservoirs und damit als Kombination verschiedener Mischungsgeraden zu verstehen.

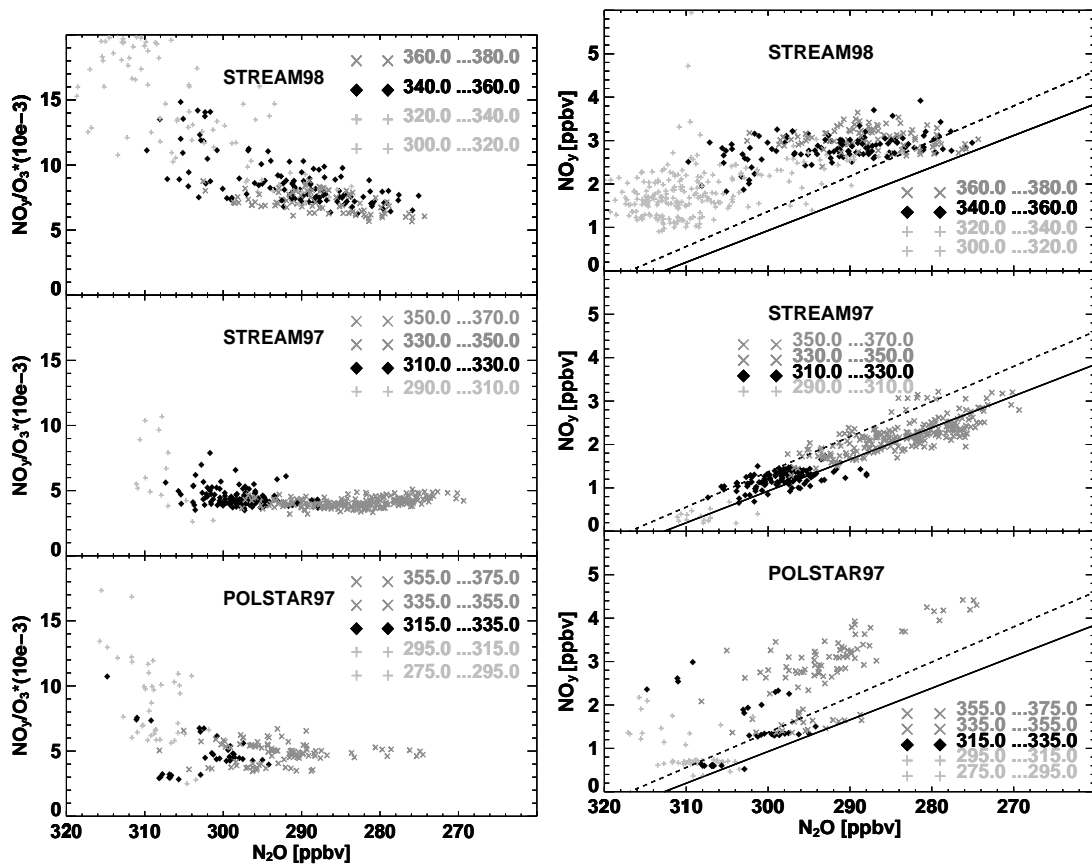
Die Korrelation der Sommermessungen (Abb. 6.6a) weicht deutlich von der der Wintermessungen ab. Die Mischungsschicht erstreckt sich mindestens bis  $O_3 = 400$  ppbv, wobei oberhalb dieses Wertes ein leichtes Abknicken der Korrelation zu sehen ist. Die Steigung des stratosphärischen Astes der Wintermessungen wird im Sommer nicht erreicht, obwohl die niedrigsten CO-Volumenmischungsverhältnisse im Bereich der Gleichgewichtskonzentration die Obergrenze der Mischung markieren (vgl. auch Abb. 5.8).

Die Linearität der Sommerkorrelation deutet auf zwei wichtige Punkte hin: Erstens muss die beobachtete Mischung innerhalb kurzer Zeitskalen erfolgt sein, da ansonsten die beobachtete Linearität durch den Abbau von CO nicht mehr gewährleistet wäre. Zweitens setzt eine solch kompakte lineare Mischungsgerade eine Mischung zwischen zwei wohldefinierten Reservoirs voraus, da sich ansonsten verschiedene Korrelationsäste - ähnlich wie bei Flug 1 (01.07.1998, Abb. 5.6)- zeigen würden.

Eine Analyse der Übergangsschicht hinsichtlich der potentiellen Temperatur zeigt, dass diese im Januar und März bis zu  $\Theta = 335$  K bzw.  $\Theta = 330$  K reicht (vgl. schwarze Symbole in Abb. 6.6). Im Sommer hingegen lässt sich eine Obergrenze nur schwer festlegen, jedoch erstreckt sie sich mindestens bis  $\Theta = 360$  K (vgl. auch Abb. 5.8). Darauf weist auch das Vertikalprofil von Flug 1 hin, da hier unterschiedliche Luftmassen auf Isentropen bis  $\Theta = 360$  K angetroffen wurden (Abb. 5.5). Dieses Nebeneinander von Luftmassen verschiedenen Ursprungs muss jedoch nicht zu irreversibler Mischung führen, da auch auf Isentropen ein unterschiedlicher PV-Gehalt als Barriere gegenüber Mischungsprozessen wirkt.

Ähnliche Signaturen für Mischung hinsichtlich der potentiellen Temperatur sollten sich auch bei Korrelationen von langlebigeren Tracern wie  $NO_y$ ,  $O_3$  und  $N_2O$  feststellen lassen.

Da stratosphärisches  $NO_y$  aus  $N_2O$  gebildet wird (vgl. Kap. 2) und die Lebensdauer in der Größenordnung von Jahren liegt, stellen sich bei Ausbleiben von Mischung aus der Troposphäre (und solange keine Denitrifizierungsprozesse auftreten) kompakte und



**Abbildung 6.7:**  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{NO}_y/\text{O}_3$ -Korrelationen für a) STREAM 98, b) STREAM 97 und c) POLSTAR 97, Symbole wie in Abb. 6.6.

**Abbildung 6.8:**  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{NO}_y$ -Korrelationen für a) STREAM 98, b) STREAM 97 und c) POLSTAR 97, Symbole wie in Abb. 6.6. Die beiden Geraden entsprechen dem während AASE II gefundenen Zusammenhang für die freie ungestörte Stratosphäre mittlerer bis hoher Breiten [Keim et al., 1997] (durchgezogene Linie) bzw. der im März in der untersten Stratosphäre gefundenen Beziehung [Singh et al., 1997].

universell gültige Korrelationen zwischen beiden Tracern ein [Plumb und Ko, 1992]. Für den Zusammenhang zwischen  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_y$  liegen eine ganze Reihe von Messungen in verschiedenen Jahreszeiten und Regionen vor (vgl. Tab. 6.2), aus denen sich in Abhängigkeit von geografischer Lage und Höhe relativ zur Tropopause charakteristische  $\text{NO}_y/\text{O}_3$ -Verhältnisse ableiten lassen. In mittleren bis hohen Breiten liegt das  $\text{NO}_y/\text{O}_3$ -Verhältnis bei etwa 0,004 bis 0,006 [Weinheimer et al., 1993], um äquatorwärts auf geringere Werte von etwa 0,003 abzufallen [Murphy et al., 1993], [Fahey et

al., 1996]. Für die Troposphäre lassen sich nur schwer typische Werte dieses Verhältnisses angeben, da der Quotient bei niedrigen  $O_3$ -Werten empfindlich auf Änderungen der Ozonkonzentration reagiert und ein mittleres  $NO_y$ -Mischungsverhältnis ebenfalls nur schwer anzugeben ist. Während SONEX wurde im Herbst in der oberen Troposphäre der mittleren Breiten ein  $NO_y$ -Hintergrundwert von 325 pptv gemessen [Liu et al., 1999]. Mit 330 pptv bis 380 pptv während PEM WEST(B) kommen Kawakami et al. [1997] zu ähnlichen Ergebnissen für die obere Troposphäre der Subtropen, wobei allerdings die Werte einer großen Schwankungsbreite unterliegen [Kawakami et al., 1997]. Das mittlere  $NO_y/O_3$ -Verhältnis variiert je nach Luftmasstyp zwischen 0,008 und 0,009. Murphy et al. [1993] messen in der oberen Troposphäre in hohen Breiten im Winter  $NO_y/O_3$ -Verhältnisse zwischen 0,005 und 0,008 mit einer  $1-\sigma$ -Variation von 0,004, die durch eine große Variabilität der  $NO_y$ -Werte verursacht wird. Jedoch kann diese erhöhte Variabilität des Verhältnisses in Kombination mit anderen Tracern troposphärischen Luftmassen zugeordnet werden.

Abb. 6.7 und Abb. 6.8 zeigen die Korrelationen von  $NO_y$  bzw.  $NO_y/O_3$  gegen  $N_2O$  für die drei behandelten Messkampagnen. Wie in Abb. 6.6 lassen sich auch hier signifikante Unterschiede zwischen Winter und Sommer feststellen. Das  $NO_y/O_3$ -Verhältnis der Winterkampagnen entspricht in der untersten Stratosphäre mit 0,004 bis 0,006 den Werten von Murphy et al. [1993] und Weinheimer et al. [1993]. Eine erhöhte Variabilität sowie ein Anstieg des mittleren Verhältnisses in Richtung Tropopause für  $N_2O < 300$  ppbv deuten auf einen verstärkten troposphärischen Einfluss hin. Jedoch lassen sich im Falle von POLSTAR 97 anhand der erhöhten Variabilität des  $NO_y/O_3$ -Verhältnisses keine Grenzen hinsichtlich  $\Theta$  festlegen, die denen der  $CO-O_3$ -Korrelation entsprechen. Dies zeigt auch die  $NO_y-N_2O$ -Korrelation für Januar 1997 (Abb. 6.8c). Der offensichtliche Überschuss an  $NO_y$ , der zudem nicht mit einer si-

**Tabelle 6.2:** Korrelation von  $N_2O$  und  $NO_y$  für verschiedene Messkampagnen. Die Gleichung ist gegeben durch:  $NO_y[\text{ppbv}] = m \cdot (N_2O[\text{ppbv}] - \text{Offset})$

Mission	Zeitraum	Region		Steigung	Offset
AASE II <sup>a</sup> , DC-8	01-03/92	60°N	9-12 km	-0,078	319,0
AASE II, DC-8	02/92	60°N	9-12 km	-0,066	321,0
AASE II <sup>b</sup> , ER-2	09/91-03/92	< 60°N	$\Theta > 400$ K	-0,064	323,4
PEM-West(B) <sup>c</sup> , DC-8	02-03/94	37°N-57°N	9-12 km	-0,081	316,9
STRAT,ER-2	10/95	< 60°N	$\Theta > 400$ K	-0,068	318,4
STRAT,ER-2	01/96	< 60°N	$\Theta > 400$ K	-0,073	312,7
STREAM, Cessna	03/97	65°N-80°N	9-13 km	-0,057	323,8
STREAM, Cessna	07/98	45°N-55°N	9-13 km	-0,059	335,0

<sup>a</sup>[Weinheimer et al., 1993]

<sup>b</sup>[Keim et al., 1997]

<sup>c</sup>[Singh et al., 1997]

multanen CO-Erhöpfung verbunden ist, wurde wahrscheinlich durch zusätzliches  $\text{NO}_x$  aus Flugzeugemissionen im nordatlantischen Flugkorridor in die unterste Stratosphäre eingetragen und anschließend ins Messgebiet transportiert [Ziereis et al., 2000]. Somit ist die Variabilität des  $\text{NO}_y/\text{O}_3$ -Verhältnisses bei POLSTAR 97 nicht ausschließlich auf Austauschprozesse in der Tropopausenregion zurückzuführen.

Hingegen bestätigen Abb. 6.7b) und Abb. 6.8b) die Existenz einer durch Stratosphären-Troposphären-Austausch bestimmten Übergangsschicht im März 1997. Das in der CO- $\text{O}_3$ -Korrelationen gefundene  $\Theta$ -Intervall mit intermediärer Steigung korrespondiert sehr gut mit dem Bereich der erhöhten Variabilität im  $\text{NO}_y/\text{O}_3$ -Verhältnis. Ebenso unterstützt die  $\text{NO}_y$ - $\text{N}_2\text{O}$ -Korrelation die Existenz einer troposphärisch beeinflussten Mischungsschicht in der untersten Stratosphäre. Für  $\text{N}_2\text{O} < 290$  ppbv nähern sich die Werte der Relation, die in der freien Stratosphäre bei STRAT gefunden wurde [Keim et al., 1997], während  $\text{NO}_y$  für  $\text{N}_2\text{O} > 290$  ppbv gegenüber der freien stratosphärischen Korrelation erhöht ist, was auf Mischung an der Tropopause zurückgeführt werden kann [Fischer et al., 2000]. Dies äußert sich ebenso im Achsenabschnitt der Korrelation (vgl. Tab. 6.2), der über dem der freien Stratosphäre liegt. In Verbindung mit den CO-Daten deutet er auf zusätzliches  $\text{NO}_y$  hin, das aus der Troposphäre stammt.

Für die Sommermessungen bestätigen die  $\text{NO}_y/\text{O}_3$ -Verhältnisse einen troposphärischen Einfluss bis zu einer potentiellen Temperatur von  $\Theta \approx 360$  K. Bei höheren potentiellen Temperaturen findet sich mit 0,007 ein erhöhtes  $\text{NO}_y/\text{O}_3$ -Verhältnis, das sich aus dem hohen mittleren Alter der Luftmassen erklärt. Auf Grund der längeren Lebensdauer von  $\text{NO}_y$  gegenüber  $\text{O}_3$  reichert sich  $\text{NO}_y$  in der untersten Stratosphäre an, so dass dieses relativ zu  $\text{O}_3$  zunimmt. Ein ansteigendes mittleres Verhältnis beider Tracer und eine große Variabilität bei den aus der CO- $\text{O}_3$ -Korrelation abgeleiteten potentiellen Temperaturen zeigen deutlich eine stärkere Mischung mit troposphärischen Luftmassen an. Dafür spricht auch die  $\text{NO}_y$ - $\text{N}_2\text{O}$ -Korrelation, die gegenüber den Wintermessungen erhöhte  $\text{NO}_y$ -Werte aufweist. Für die niedrigsten  $\text{N}_2\text{O}$ -Werte wird annähernd der erwartete Hintergrundwert erreicht (Abb. 6.8a), jedoch zeigt ein konstant hohes  $\text{NO}_y$  bis  $\text{N}_2\text{O} \approx 300$  ppbv im Bereich des durch die CO- $\text{O}_3$ -Korrelation identifizierten Intervalles Mischung mit troposphärischer Luft an.

Somit ergibt sich folgendes Gesamtbild: Während der Wintermessungen kann anhand der CO- $\text{O}_3$ -Korrelation ein Einfluss troposphärischer Luftmassen bis zu potentiellen Temperaturen von  $\Theta = 335$  K im Januar identifiziert werden. Im März während STREAM 1997 zeigen sowohl die CO- $\text{O}_3$ -Korrelation als auch Korrelationen langlebiger Tracer übereinstimmend Mischung mit troposphärischer Luft bis  $\Theta = 330$  K an. Niedrigere CO- und  $\text{O}_3$ -Werte relativ zu  $\text{N}_2\text{O}$  sowie flachere  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{O}_3$ -Korrelationen zeigen, dass die Luftmassen chemisch gealtert und aus großen Höhen abgestiegen sind. Der  $\text{O}_3$ -Verlust, der gegenüber Januar auftritt und nicht durch Einmischen troposphärischer Luftmassen erklärt werden kann, lässt vermuten, dass es sich dabei um prozessierte Luftmassen aus der unteren Vortexregion handelt, die diabatisch bis ins Messgebiet abgesunken sind. Im Sommer finden sich relativ zu  $\text{N}_2\text{O}$  noch geringere CO-Werte als im März, die auf ein noch höheres mittleres Alter der Luftmassen als im

Winter hindeuten.  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2\text{O}$ -Korrelationen und  $\text{SF}_6$ -Messungen stehen im Einklang mit dieser Beobachtung und zeigen ein mittleres Alter der Luftmassen im Bereich  $\text{N}_2\text{O} < 280$  ppbv von zwei Jahren. Gleichzeitig sprechen die  $\text{CO}$ - $\text{O}_3$ -Korrelationen in Kombination mit erhöhten  $\text{NO}_y$ -Werten bzw. einem erhöhten und variablen  $\text{NO}_y/\text{O}_3$ -Verhältnis für einen troposphärischen Einfluss bis zu potentiellen Temperaturen von mindestens 360 K.

### 6.3.2 Die vertikale Struktur der Mischungsschicht

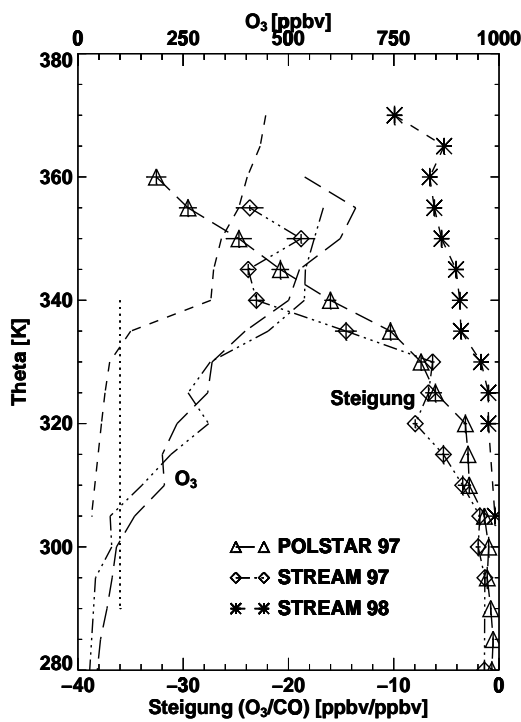
Die  $\text{CO}$ - $\text{O}_3$ -Korrelationen in Abb. 6.6 zeigen hinsichtlich der potentiellen Temperatur deutliche Unterschiede in der Ausdehnung der Mischungsschicht. Um weitere Aufschlüsse über den Charakter der Mischungszone zu erhalten, wurden die Steigungen der  $\text{CO}$ - $\text{O}_3$ -Korrelationen in Bezug auf  $\Theta$ , PV und die geometrische Höhe ausgewertet. Profile der absoluten Mischungsverhältnisse und deren Streuung eignen sich nur bedingt, um Mischungsprozesse nachzuweisen. Hierdurch lässt sich lediglich eine Aussage darüber treffen, inwiefern unterschiedliche Luftmassen auf einer Isentrope vorliegen, jedoch nicht, ob Mischung stattgefunden hat. Insbesondere bei isentropen Mischung durch die Tropopause hindurch muss es zur Erzeugung bzw. Vernichtung von PV kommen, um irreversible Mischung zu ermöglichen. So zeigt das Vertikalprofil von Flug 1 (Abb. 5.5) deutlich verschiedene Luftmassen auf gleichen  $\Theta$ -Flächen und somit eine erhöhte Variabilität von Tracern wie  $\text{CO}$  und  $\text{O}_3$ . Wie jedoch aus der Korrelation beider Spurengase hervorgeht, hat Mischung nicht nur im Bereich der erhöhten isentropen Variabilität, sondern über den gesamten Höhenbereich oberhalb der Tropopause stattgefunden. Dabei liefert die Steigung der Mischungsgeraden die entscheidende Information.

Es sei jedoch betont, dass die Absolutwerte der Steigungen für die verschiedenen Kampagnen nur bedingt miteinander zu vergleichen sind. Dies folgt direkt aus den vergleichbaren Zeitskalen für quasihorizontalen Transport und der photochemischen Lebensdauer von  $\text{CO}$  in der untersten Stratosphäre. Daraus resultiert, dass sich zwischen  $\text{CO}$  und  $\text{O}_3$  kein universelles Steigungsgleichgewicht nach Plumb und Ko [1992] einstellt. Weiterhin führt der saisonale Zyklus von  $\text{CO}$  zu einem nichtkonstanten Mischungsverhältnis an der Tropopause, so dass die Mischungsgeraden, die sich zu verschiedenen Jahreszeiten bei irreversiblen Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre ergeben, unterschiedliche Steigungen aufweisen müssen (vgl. Abb. 2.6). Dennoch lassen sich aus dem Verlauf der Steigungen in Bezug auf  $\Theta$ , geometrische Höhe oder PV Rückschlüsse auf Mischung und eventuell Hinweise auf die zu Grunde liegenden Prozesse ziehen.

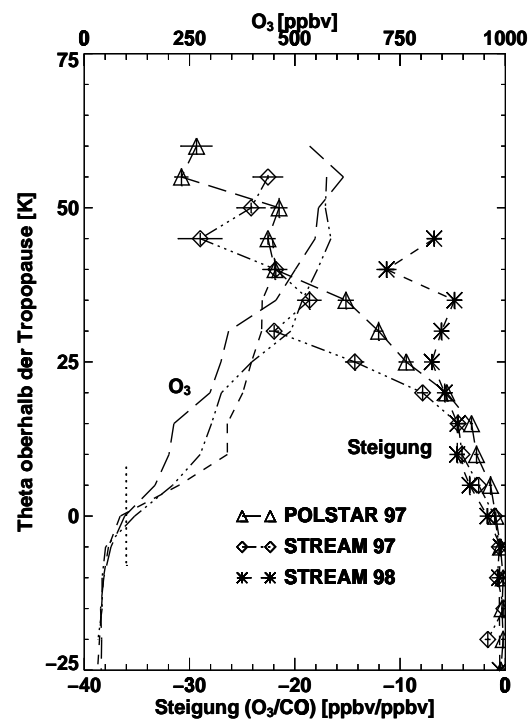
### Die isentrope Struktur

Abb. 6.9 zeigt die aus Abb. 6.6 für diskrete Intervalle ( $\Delta\Theta = 5$  K) der potentiellen Temperatur gewonnenen Steigungen der CO-O<sub>3</sub>-Korrelationen. Dabei bestätigt die sprunghafte Änderung der Steigung für die Wintermessungen oberhalb der Tropopause ( $\Theta \approx 305$  K) die im vorigen Abschnitt ermittelte Obergrenze der Austauschschicht bei  $\Theta = 330..335$  K. Für die Julimessungen 1998 zeigen sich zwei deutliche Unterschiede: Zum einen scheint der Übergang zwischen der Troposphäre - mit einer sehr geringen negativen Steigung bis  $\Theta = 325$  K - und der Mischungsschicht deutlicher ausgeprägt, zum anderen zeichnet sich der Einfluss von Mischung bis zu den höchsten Isentropen ( $\Theta > 360$  K) ab.

Um den Einfluss der unterschiedlichen Tropopausenhöhe während der einzelnen Flüge auszugleichen, wurde die gleiche Analyse mit einer auf die lokale Tropopause normierten potentiellen Temperatur durchgeführt (Abb. 6.10). Dabei wurde die Tropopause als



**Abbildung 6.9:** Die Steigung der CO-O<sub>3</sub>-Korrelationen aus Abb. 6.6 als Profil gegen  $\Theta$  (Symbole). Zur Markierung der Tropopause sind die O<sub>3</sub>-Profile der verschiedenen Kampagnen eingezeichnet. Die Gerade markiert die O<sub>3</sub>-Konzentration von 100 ppbv.



**Abbildung 6.10:** Wie Abb. 6.9, jedoch für  $\Theta$  normiert auf die mittlere Tropopausenhöhe der einzelnen Flüge.

Schicht mit  $100 \text{ ppbv} < \text{O}_3 < 120 \text{ ppbv}$  angenommen. Diese Analyse bestätigt die Befunde aus Abb. 6.9 und zeigt weitere Details: Innerhalb von 20 K über der lokalen Tropopause nimmt die negative Steigung von Januar über März bis Juli zu. Diese Beobachtung entspricht dem oben erwähnten Fall, dass die mittlere troposphärische CO-Konzentration vom Winter zum Sommer abfällt und somit die Randbedingungen der troposphärischen Reservoirs in verschiedenen Jahreszeiten zu unterschiedlichen Steigungen der Mischungsgeraden führen. Gleichzeitig nimmt  $\text{O}_3$  oberhalb der Tropopause im Sommer am stärksten zu. 10 K oberhalb der Tropopause flacht der  $\text{O}_3$ -Gradient jedoch deutlich ab, so dass in den größten erreichten Höhen im Sommer relativ zur Tropopause geringere  $\text{O}_3$ -Werte gemessen werden.

Oberhalb von 25 K über der Tropopause deutet die flach bleibende Steigung für Juli weiterhin Mischung an, während im Winter die steil anwachsenden Beträge der Steigungen im Vergleich zur jeweils darunterliegenden Schicht für eingeschränkte Mischung mit troposphärischer Luft stehen (Abb. 6.10). Die tendenziell flacheren Steigungen auf gleichen Isentropen im Januar gegenüber März bestätigen die Vermutung, dass die unterste Stratosphäre im März von älteren Luftmassen aus höheren Regionen beeinflusst wird.

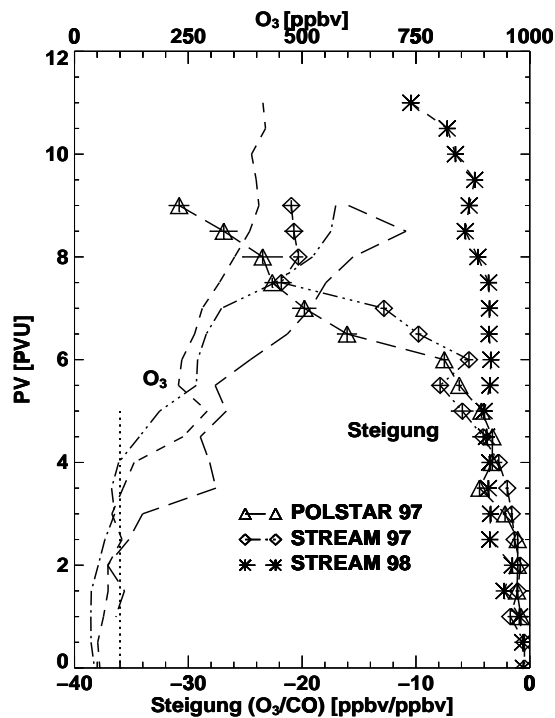
Im Sommer hingegen kann die Mischungsschicht bis zu höheren Absolutwerten der potentiellen Temperatur nachgewiesen werden (Abb. 6.9). Überdies scheint sie bezüglich  $\Theta$  relativ zur lokalen Tropopause eine größere Mächtigkeit zu besitzen.

### Die PV-Verteilung

Ein Vergleich der Steigungsprofile gegenüber der PV zeigt, dass im Winter die Mischungsschicht bis zu PV-Werten von 6,5 PVU reicht, während im Sommer eine nahezu konstante Steigung bis zu PV-Werten von 9 PVU gefunden wird. Dieser Befund ist überraschend, da eine PV-Differenz von 6 PVU überwunden werden muss, um die beobachtete flache Steigung zu erzeugen. Da die PV eine adiabatische Erhaltungsgröße darstellt, kann aus der Tatsache, dass im Sommer Mischung bis zu weit höheren PV-Werten als im Winter erfolgt, geschlossen werden, dass im Sommer verstärkt diabatische Prozesse für einen effektiveren Transport über die Tropopause mit anschließender Mischung sorgen.

Prinzipiell lässt sich die beobachtete Mischung bei hoher PV auch durch Mischung zwischen stratosphärischen Reservoirs erklären: Wie schon erwähnt, impliziert die Linearität der CO- $\text{O}_3$ -Sommerkorrelation eine schnelle Mischung zwischen zwei Reservoirs. Stratosphärischen Luftmassen kann jedoch generell ein höheres Alter und damit eine geringere CO-Konzentration als troposphärischer Luft zugeschrieben werden. Daraus wiederum folgt eine steilere Mischungsgerade, da die CO-Werte beider beteiligten stratosphärischen Reservoirs deutlich niedriger als für troposphärische Luft sind.

Für die höchsten PV-Werte in Abb. 6.11 kann die beobachtete Zunahme des Betrags



**Abbildung 6.11:** Die Steigung der CO-O<sub>3</sub>-Korrelationen aus Abb. 6.6 als Profil gegen PV. Symbole wie in Abb. 6.9.

der Steigung ebenso in Zusammenhang mit den niedrigen stratosphärischen CO-Werten nahe des zu erwartenden Gleichgewichts gesehen werden. Dies deutet jedoch eher das Erreichen der Untergrenze der freien Stratosphäre an, als Mischung zwischen unterschiedlichen stratosphärischen Luftmassen.

### Die geometrische Höhe der Mischungsschicht

Im Hinblick auf die vertikale Ausdehnung der Mischungsschicht lassen sich ebenfalls Unterschiede ausmachen. Während im Winter die Mischungsschicht bis in ca. 11 km Höhe reicht, zeigt sich im Sommer, dass Mischung bis zu den höchsten erreichten Flugniveaus von 13 km beobachtet wurde (vgl. Abb. 6.12). Ein Vergleich mit der Mächtigkeit relativ zur lokalen Tropopause (definiert über die O<sub>3</sub> = 100...120 ppbv-Fläche) lässt jedoch keinen signifikanten Unterschied zwischen Sommer und Winter erkennen (Abb. 6.13). Das Ausbleiben einer großen negativen Steigung, die man wegen der geringen CO-Werte knapp über dem Gleichgewichtswert vermuten könnte, zeigt, dass während der Sommermessungen die Mischungsschicht nicht verlassen

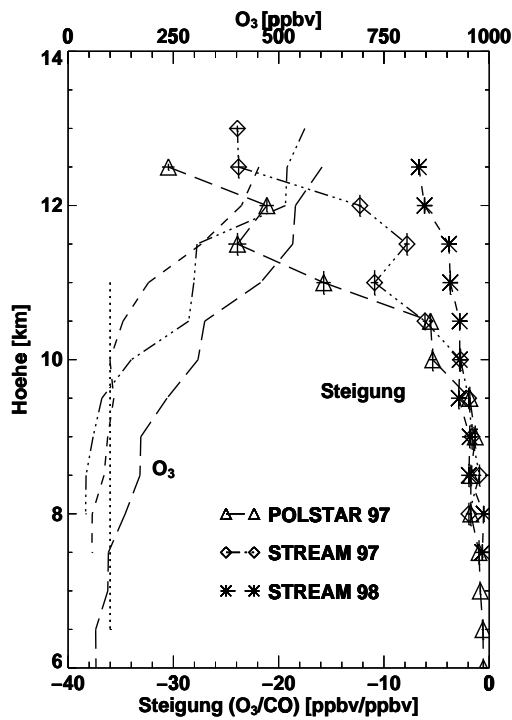


Abbildung 6.12: Die Steigung der CO-O<sub>3</sub>-Korrelationen aus Abb. 6.6 als Profil gegen die geometrische Höhe.

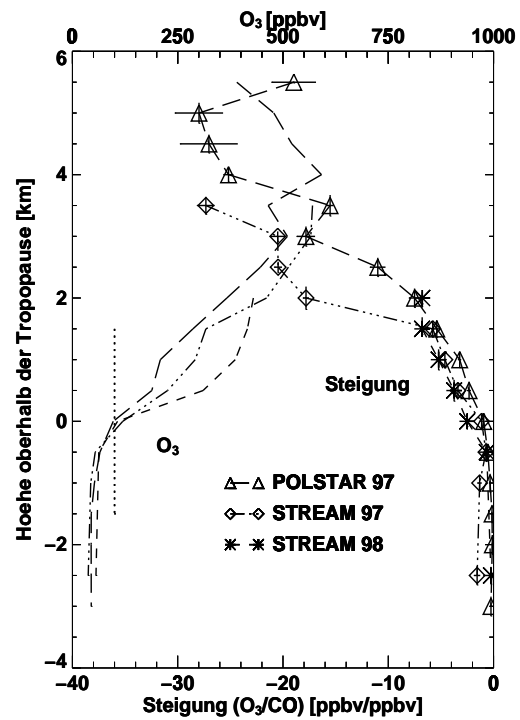


Abbildung 6.13: Die Steigung der CO-O<sub>3</sub>-Korrelationen aus Abb. 6.6 als Profil gegen die geometrische Höhe über der Tropopause.

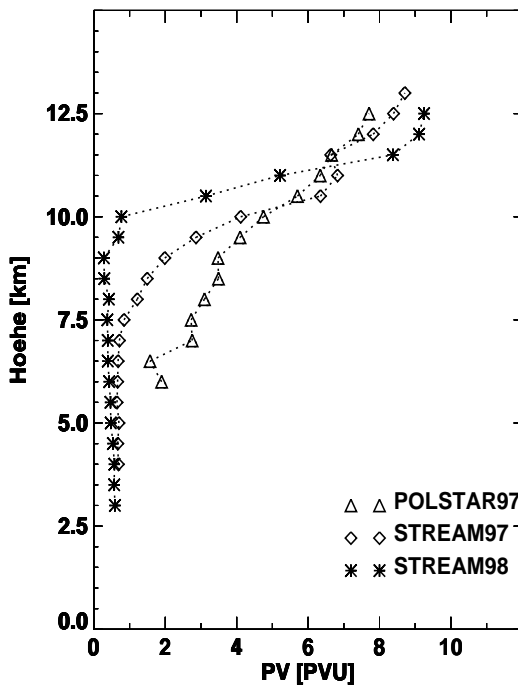


Abbildung 6.14: Die PV als Funktion der geometrischen Höhe.

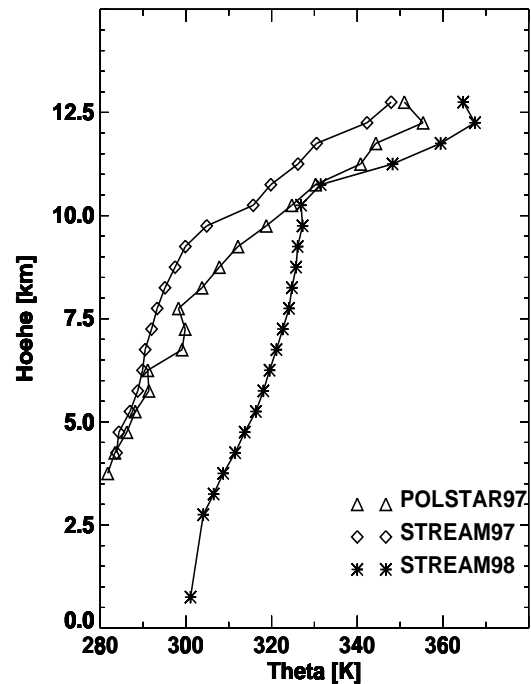


Abbildung 6.15: Die potentielle Temperatur  $\Theta$  als Funktion der geometrischen Höhe.

wurde.

Andererseits sollten ausgeprägtere Gradienten der PV und der potentiellen Temperatur an der Tropopause im Sommer stärkere Barriere gegen Mischung als im Winter darstellen (vgl. Abb. 6.14 und Abb. 6.15). Wie jedoch aus den vorangegangenen Betrachtungen hervorgeht, ist im Sommer Mischung über einen größeren PV- und  $\Theta$ -Bereich als im Winter zu beobachten, wobei die geometrische Ausdehnung der Mischungsschicht bis in mindestens 12,5 km Höhe reicht. Der Verlauf der  $O_3/CO$ -Steigung deutet jedoch in beiden Jahreszeiten auf eine ähnliche Mächtigkeit der Mischungsschicht von 2-2,5 km hin.

### 6.3.3 Ursachen der Mischungsschicht

Wie die vorangegangenen Abschnitte gezeigt haben, weisen die  $CO-O_3$ -Korrelationen auf signifikante Unterschiede der Mischungsschicht im Jahresverlauf hin. Daher liegt es nahe, saisonale Variationen der zu Grunde liegenden Transportmechanismen für diese Abhängigkeit anzunehmen. Es ist jedoch schwierig, die Mischungsschicht als solche diskreten Prozessen wie Tropopausenfaltungen, Konvektion oder isentropem Troposphären-Stratosphären-Transport zuzuordnen. Vielmehr ist sie als Summe möglicher Transport- und Mischungsvorgänge zu verstehen. Dennoch lassen sich aus den beobachteten Unterschieden gewisse Rückschlüsse auf mögliche Ursachen ziehen.

Die im Sommer sehr viel stärker ausgeprägteren Gradienten von  $\Theta$  und PV an der Tropopause (vgl. Abb. 6.14 und Abb. 6.15), sowie höhere PV-Werte in der untersten Stratosphäre zeigen, dass die beiden Atmosphärenteile deutlicher gegeneinander abgegrenzt sind. Überdies deutet der steilere Gradient von  $\Theta$  im Sommer auf ein höheres Maß an statischer Stabilität in der untersten Stratosphäre hin.

Andererseits impliziert der nahezu konstante Gradient der  $CO-O_3$ -Korrelation bis zu PV-Werten von 9 PVU im Sommer eine effektive und schnelle Mischung zwischen zwei wohldefinierten Reservoirs. Der starke Anstieg der  $CO-O_3$ -Gradienten im Winter oberhalb von 6 PVU zeigt, dass die Ursache für diese Mischung entweder im Winter unterdrückt ist oder nicht bis in hohe nördliche Breiten reicht.

Die Modellstudien von Chen [1995] und Eluszkiewicz [1996] machen einen verstärkten isentropen Austausch an der subtropischen Tropopause für die im Sommer ausgeprägtere Mischung oberhalb von  $\Theta = 340$  K verantwortlich. Die Ergebnisse der hier gezeigten Messungen bestätigen diese Ergebnisse. Die isentrope Ausdehnung der Mischungsschicht liegt im Winter mit einer Obergrenze von  $\Theta \approx 335$  K innerhalb der von Chen [1995] bestimmten Grenzen. Das im Sommer beobachtete  $\Theta$ -Profil des  $CO-O_3$ -Gradienten zeigt - ebenfalls in Übereinstimmung mit Chen [1995] - Mischung mindestens bis zu  $\Theta = 360$  K an. Der steilere  $CO-O_3$ -Gradient oberhalb von  $\Theta = 360$  K deutet in Verbindung mit den niedrigen CO-Werten jedoch auf das Erreichen der Obergrenze der Mischungsschicht hin.

Die bisher vorliegenden Messungen bestätigen einzelne Ereignisse von isentroper Mi-

schung an der subtropischen Tropopause [Dessler et al., 1995], [Hints et al., 1998], [Folkins und Appenzeller, 1996]. Aus der vorliegenden Sommer-CO-O<sub>3</sub>-Korrelation, die einen Zeitraum von zwei Wochen umfasst, kann jedoch geschlossen werden, dass ein Transport oberhalb von  $\Theta = 335$  K im Sommer kontinuierlich ablaufen muss. Die kompakte Korrelation der beiden Spurengase sowie deren Linearität lassen sich ansonsten nicht erklären.

Auf Grund dieser beiden Eigenschaften ist es ebenfalls unwahrscheinlich, dass tiefe Konvektion in den Extratropen einen nennenswerten Beitrag zur festgestellten Mischungsschicht im Sommer beigetragen hat. Die große Variabilität der CO-Konzentrationen [Thompson et al., 1994] in der unteren Troposphäre würde bei konvektivem Transport in die unterste Stratosphäre dort zu weniger kompakten Korrelationen führen. Somit bleiben als mögliche Ursachen für die Ausbildung der Mischungsschicht bis  $\Theta \approx 365$  K lediglich Mischung an der Polarfront oder isentroper Transport an der subtropischen Tropopause.

Mischung im Bereich der Polarfront ist eng mit dem Auftreten von Tropopausenfaltungen und mit der Tropopausenhöhe nördlich der Polarfront verknüpft. Der Massenfluss aus der Troposphäre in die Stratosphäre ist dabei verbunden mit einer lokalen positiven PV-Tendenz an der Tropopause auf Grund eines positiven Gradienten der diabatischen Erwärmungsrate [Lamarque und Hess, 1994]. Die Ergebnisse von Lamarque und Hess [1994] zeigen dementsprechend, dass der Austausch nur auf einen sehr engen Bereich ober- und unterhalb der Tropopause beschränkt bleibt.

Überdies unterliegt die zeitliche Verteilung von Tropopausenfaltungen im Jahresverlauf keinen ausgeprägten saisonalen Extrema [Beekmann et al., 1997], was einen ganzjährigen Stratosphären-Troposphären-Austausch an der Polarfront impliziert. Eine ganzjährig vorhandene Mischungsschicht, wie sie aus den hier gezeigten Messdaten abgeleitet werden kann, unterstützt diese auf einer statistischen Analyse beruhende Annahme.

Das Auftreten einer Mischungsschicht bei höheren  $\Theta$ -Werten im Sommer ist verträglich mit einer im klimatologischen Mittel höheren potentiellen Temperatur an der nordhemisphärischen Tropopause. Da jedoch Mischung bis  $\Theta \approx 365$  K beobachtet wird, was deutlich über der durchschnittlichen potentiellen Tropopausentemperatur an der Polarfront liegt, muss ein zusätzlicher Austausch über die Tropopause zur Mischung beitragen. Die Beobachtung leicht geringfügig steilerer Steigungen der CO-O<sub>3</sub>-Korrelation innerhalb der Austauschschicht im Sommer zwischen  $\Theta = 350$  K und  $\Theta = 365$  K lässt entweder geänderte Zeitkonstanten des Transports oder verschiedene beteiligte Reservoirs vermuten. Dafür spricht ebenfalls eine leichte Erhöhung der Steigung in Bezug auf die PV.

Isentroper Transport durch die subtropische Tropopause im Bereich des Subtropenjets kann eine mögliche Erklärung für die beobachtete Signatur der Tracer sein. Im allgemeinen liegt die potentielle Temperatur an der Tropopause im Bereich des Subtropenjets höher als im Bereich der weiter nördlich verlaufenden Polarfront. Somit sollte isentroper Transport zu einer Mischung bei höheren potentiellen Temperaturen

führen. Die Analyse von Flug 1 hat Hinweise auf den Einfluss subtropischer Luftmassen gegeben, wenn auch kein abschließender Beweis geliefert werden kann.

## 6.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die während der Winter- und Sommermessungen gesammelten Datensätze ergeben zusammengefasst ein konsistentes Bild für die dynamischen Prozesse, die die Zusammensetzung der Luftmassen in der untersten Stratosphäre der Nordhemisphäre bestimmen. Dabei muss zwischen zwei Haupttransportvorgängen unterschieden werden: Der großräumigen stratosphärischen Zirkulation nach Brewer-Dobson sowie lokalen Prozessen, die über einen Austausch durch die Tropopause und nachfolgender irreversibler Mischung zur Luftmassenzusammensetzung der extratropischen untersten Stratosphäre beitragen.

Wie der Vergleich der Korrelationen langlebiger Tracer wie  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_y$  und  $\text{CO}_2$  gezeigt hat, wird die unterste Stratosphäre in hohen Breiten maßgeblich durch diabatisch abgesunkene Luftmassen aus der (Sub-)Vortexregion beeinflusst. Dies steht im Einklang mit Schlussfolgerungen, die aus satellitengestützten  $\text{O}_3$ -Säulenmessungen gezogen wurden [Wang et al., 1998]. Die Wintermessungen 1997 haben gezeigt, dass diese abgesunkenen Luftmassen die unterste Stratosphäre bis Luftschichten mit  $\text{N}_2\text{O} = 295$  ppbv beeinflussen. Damit verbunden lässt sich eine Abnahme von  $\text{O}_3$  relativ zu  $\text{N}_2\text{O}$  beobachten, wenngleich die isentropen  $\text{O}_3$ -Konzentrationen von Januar bis März nahezu konstant bleiben. Im Unterschied zu DC-8-Messungen während AA-SE II [Collins et al. 1993], [Weinheimer et al., 1993] kann jedoch für STREAM 97 die beobachtete  $\text{O}_3$ -Abnahme direkt mit einem  $\text{O}_3$ -Verlust im Bereich des arktischen Vortex und nachfolgendem diabatischen Absinken in Zusammenhang gebracht werden. Die simultan beobachtete CO-Abnahme von Januar bis März sowie der isentrope Breitenschnitt während des Transferflugs zeigen, dass ein quasihorizontaler Transport  $\text{O}_3$ -armer und CO-reicher Luft ins Messgebiet die Ozonabnahme nicht verursacht haben kann.

Die Daten vom Juli 1998 legen nahe, dass photochemisch gealterte Luftmassen auch im Sommer noch die unterste Stratosphäre der mittleren Breiten deutlich beeinflussen. Dafür sprechen ein hohes mittleres Alter der Luftmassen, eine flachere Steigung der  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{O}_3$ -Korrelation in Verbindung mit niedrigeren CO-Werten als im Winter sowie höhere PV-Werte, die ebenfalls nördlichen Luftmassen zuzuordnen sind. Mischung mit jungen Luftmassen die aus der tropisch kontrollierten freien Stratosphäre jenseits der  $\Theta = 380$  K Isentrope stammen, erscheint unwahrscheinlich, da dies nicht das mittlere Luftmassenalter von zwei Jahren erklären kann.

Die zeitlich abfallende Tendenz der CO-Werte von Januar bis März 1997 wird für Mai 1997 durch Messungen über Alaska bestätigt, wo während eines Instrumentenvergleichs von zwei unabhängigen Geräten im Höhenintervall zwischen 12 km und 15 km

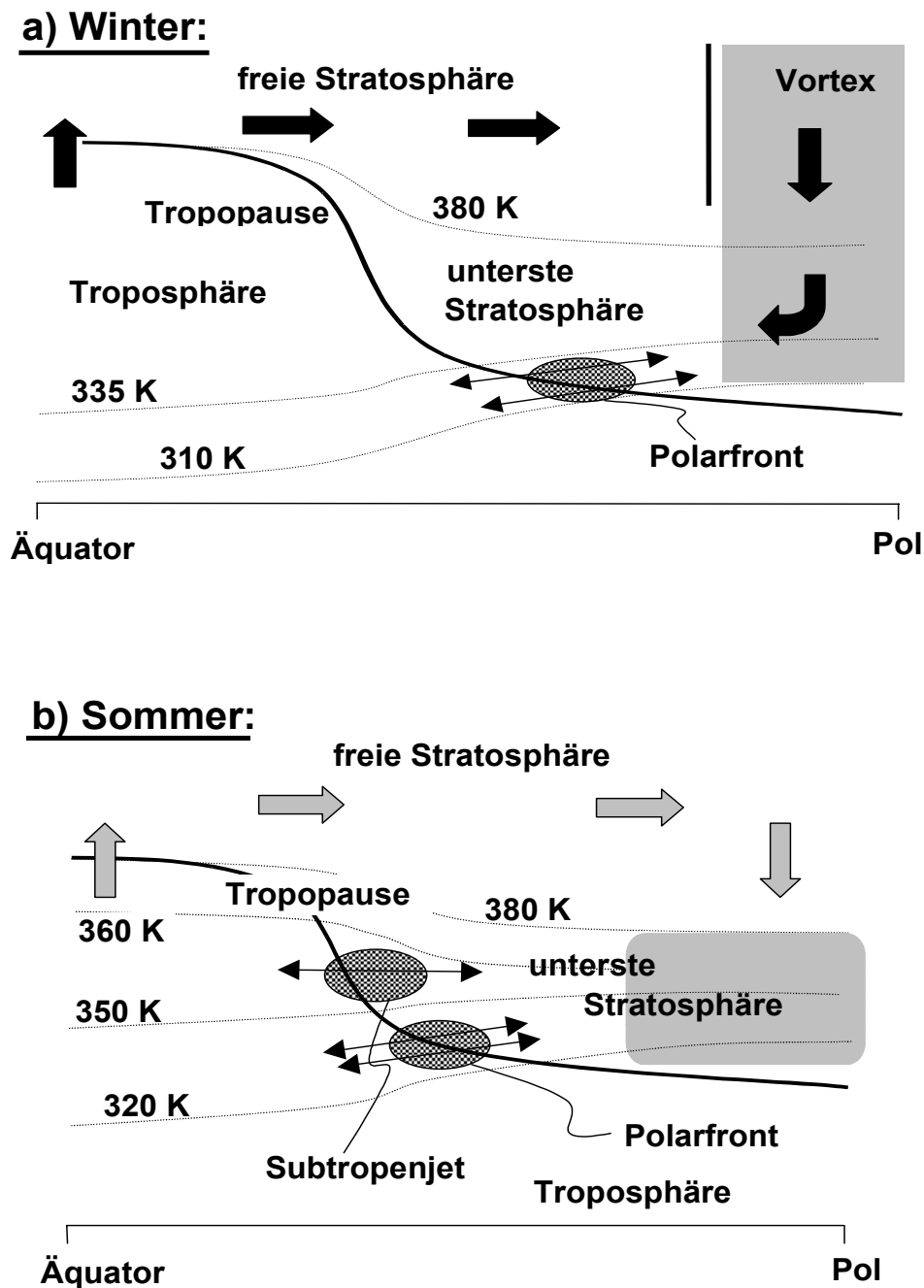
(entsprechend  $\text{N}_2\text{O}$ -Werten zwischen 270 ppbv und 290 ppbv) CO-Konzentrationen von 15 ppbv bis 25 ppbv gefunden wurden [Toon et al, 1999]. Demnach erscheinen auch die im Juli 1998 während STREAM gemessenen CO-Minimalwerte von 10-15 ppbv plausibel, falls nennenswerte Mischung mit troposphärischer Luft oberhalb von  $\Theta \approx 365 \text{ K}$  (bzw.  $\text{N}_2\text{O} < 280 \text{ ppbv}$ ) unterbleibt. Während SONEX im Oktober/November 1997 wurden in der untersten Stratosphäre der mittleren Breiten CO-Minima von 20 ppbv gemessen [Singh et al., 1999]. Noch geringere CO-Konzentrationen wurden im Herbst 1994 zwischen  $30^\circ\text{N}$  und  $50^\circ\text{N}$  bei einem Instrumentenvergleich beobachtet. Die CO-Werte im  $\text{N}_2\text{O}$ -Intervall von 270-280 ppbv lagen dabei zwischen 8 ppbv und 16 ppbv [Chang et al, 1996].

Aus dieser zeitlichen Entwicklung der CO-Werte lässt sich schließen, dass die unterste Stratosphäre der mittleren Breiten auch im Sommer bis in den Herbst hinein von photochemisch gealterten Luftmassen bestimmt wird. Die flache Steigung der  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{O}_3$ -Korrelation, die deutlich geringer als die des Sommers ist, spricht in Verbindung mit diesen niedrigen CO-Werten dafür, dass die Luftmassen nicht aus der tropisch kontrollierten Übergangsschicht oberhalb von  $\Theta = 380 \text{ K}$  stammen, sondern durch abgesunkene Luftmassen des aufgelösten Vortex beeinflusst sind. Hierauf deutet auch das aus  $\text{SF}_6$ - und  $\text{CO}_2$ -Messungen abgeleitete mittlere Alter der Luftmassen der untersten Stratosphäre von zwei Jahren hin.

In dieses stratosphärische Reservoir gealterter Luft mischt sich troposphärische Luft (vgl. Abb. 6.16). Dabei scheint im Winter Mischung bis zu potentiellen Temperaturen von  $\Theta = 335 \text{ K}$  aufzutreten, die mit Austauschprozessen an der Polarfront zusammenhängt, während im Sommer ein troposphärischer Einfluss mindestens bis  $\Theta \approx 360 \text{ K}$  nachgewiesen werden kann. Die Linearität der CO- $\text{O}_3$ -Korrelation im Sommer impliziert einen schnellen und kontinuierlichen Transport zwischen zwei Reservoiren. Diese Beobachtung bestätigt die Modellergebnisse von Chen [1995] und Eluszkiewicz [1996], die im Sommer einen verstärkten Austausch bei  $\Theta = 350 \text{ K}$  finden und diesen in Beziehung zur Monsunzirkulation und einem Transport am subtropischen Tropopausenbruch setzen.

Im Juli ist die Monsunzirkulation am stärksten ausgeprägt [Eluszkiewicz, 1996], was bei einem Einfluss auf die unterste Stratosphäre auch die Zweiteilung der CO- $\text{O}_3$ -Korrelation erklären könnte, die bei Flug 1 gefunden wurde. Oberhalb von  $\Theta = 350 \text{ K}$  ergeben sich deutliche Indizien für subtropische Luftmassen im Messgebiet, während der Bereich zwischen  $\Theta = 350 \text{ K}$  und der lokalen Tropopause durch Mischung an der Polarfront dominiert wird. Diese Schlussfolgerung lässt sich jedoch nicht zwingend auf den gesamten Datensatz der Julimessungen ausdehnen. Zwar zeigt die Gradientenanalyse der CO- $\text{O}_3$ -Korrelation eine Zweiteilung der Mischungsschicht im Sommer bei  $\Theta = 350 \text{ K}$  bzw.  $\text{PV} = 8 \text{ PVU}$ , jedoch kann die steilere  $\text{O}_3/\text{CO}$ -Steigung bei diesen Werten ebenfalls durch das Erreichen von CO-Konzentrationen nahe des CO-Gleichgewichtswerts erklärt werden.

Zur vollständigen Aufklärung der Luftmassenherkunft wären weitere Messungen über einen großen Breitenbereich zu verschiedenen Jahreszeiten hilfreich, da die hier vorge-



**Abbildung 6.16:** Qualitatives Bild der Zirkulation im Winter (a) und im Sommer (b). Der Vortex als Transportbarriere unterdrückt den stratosphärischen Zustrom aus mittleren Breiten (schwarze Pfeile), was zum diabatischen Absinken gealterter Luftmassen im Vortexinneren führt (schraffiert). Mischung an der Polarfront (Doppelpfeile) führt zur Ausbildung einer Mischungsschicht bis zu  $\Theta \approx 335$  K (a). Im Sommer besteht die Transportbarriere nicht mehr (b), jedoch ist die stratosphärische Zirkulation schwächer (graue Pfeile). Die unterste Stratosphäre in mittleren bis hohen Breiten ist stark durch die abgesunkenen Luftmassen des Wintervortex beeinflusst. Die Mischungsschicht entsteht durch das Zusammenwirken von Polarfront und Subtropenjet und reicht bis  $\Theta \approx 360$  K.

stellten Daten im Winter in hohen Breiten und im Sommer in mittleren Breiten gewonnen wurden. Es fehlen Messdaten aus arktischen Regionen im Sommer bzw. mittleren Breiten im Winter, wobei eine größere Maximalhöhe des Instrumententrägers wünschenswert wäre. Damit ließe sich die Obergrenze der Mischungsschicht im Sommer sowie die Zusammensetzung der Luftmassen auch über dem antizyklonalen Teil der Polarfront mit hochliegender Tropopause bestimmen.

# Literaturverzeichnis

- Anderson B.E., G.L. Gregory, J.E. Collins Jr., G.W. Sachse, T.J. Conway und G.P. Whiting, Airborne observations of spatial and temporal variability of tropospheric carbon dioxide, *J. Geophys. Res.*, 101, 1985-1997, 1996.
- Appenzeller C., J.R. Holton und K.H. Rosenlof, Seasonal variation of mass transport across the tropopause, *J. Geophys. Res.*, 101, 15071-15078, 1996a.
- Appenzeller C., H.C. Davies und W.A. Norton, Fragmentations of stratospheric intrusions, *J. Geophys. Res.*, 101, 1435-1456, 1996b.
- Bates D.R. und P.B. Hays, Atmospheric nitrous oxide, *Planetary Space Sci.*, 15, 189-197, 1967.
- Beekmann M., G. Ancellet und G. Mégie, Climatology of tropospheric ozone in Southern Europe and its relation to potential vorticity, *J. Geophys. Res.*, 99, 12841-12853, 1994.
- Beekmann M., G. Ancellet, S. Blonsky, D. De Muer, A. Ebel, H. Elbern, J. Hendricks, J. Kowol, C. Mancier, R. Sladkovic, H.G.J. Smit, P. Speth, T. Trickl und Ph. van Haver, Regional and global tropopause fold occurrence and related ozone flux across the tropopause, *J. Atmos. Chem.*, 28, 45-59, 1997.
- Bethan S., G. Vaughan und S.J. Reid, A comparison of ozone and thermal tropopause heights and the impact of troposphere definition on quantifying the ozone content of the troposphere, *Quart. J. R. Met. Soc.*, 122, 929-944, 1996.
- Bischof W., R. Borchers, P. Fabian und B.C. Krüger, Increased concentration and vertical distribution of carbon dioxide in the stratosphere, *Nature*, 316, 708-710, 1985.
- Boering K.A., B.C. Daube Jr., S.C. Wofsy, M. Loewenstein, J.R. Podolske und E.R. Keim, Tracer-tracer relationships and lower stratospheric dynamics: CO<sub>2</sub>

and N<sub>2</sub>O correlations during SPADE, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2567-2570, 1994.

Boering K.A., S.C. Wofsy, B.C. Daube, H.R. Schneider, M. Loewenstein, J.R. Podolske und T.J. Conway, Stratospheric mean ages and transport rates from observations of carbon dioxide and nitrous oxide, *Science*, 274, 1340-1343, 1996.

Boering K.A., persönliche Mitteilung, 1999.

Brasseur G. und S. Solomon, *Aeronomy of the middle atmosphere*, second edition, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo, 1986.

Brauers T., U. Aschmutat, U. Brandenburger, H.-P. Dorn, M. Hausmann, M. Heßling, A. Hofzumahaus, F. Holland, C. Plass-Dülmer und D.H. Ehhalt, Intercomparison of tropospheric OH radical measurements by multiple folded long-path laser absorption and laser induced fluorescence, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2545-2548, 1996.

Bregman A., P.F.J. van Velthoven, F.G. Wienhold, H. Fischer, T. Zenker, A. Waibel, A. Frenzel, F. Arnold, G.W. Harris, M.J.A. Bolder und J. Lelieveld, Aircraft measurements of O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O in the winter Arctic lower stratosphere during the Stratosphere-Troposphere Experiment by Aircraft Measurements (STREAM I), *J. Geophys. Res.*, 100, 11245-11260, 1995.

Bregman A., F. Arnold, V. Bürger, H. Fischer, J. Lelieveld, B.A. Scheeren, J. Schneider, P.C. Siegmund, J. Ström, A. Waibel und W.M.F. Wauben, In situ trace gas and particle measurements in the summer lower stratosphere during STREAM II: Implications for O<sub>3</sub> production, *J. Atmos. Chem.*, 26, 275-310, 1997.

Bregman A., J. Lelieveld, M.M.P. van den Broek, P.C. Siegmund, H. Fischer und O. Bujok, The N<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub> relationship in the lowermost stratosphere: A diagnostic for mixing processes as represented by a three-dimensional chemistry-transport model, erscheint in *J. Geophys. Res.*, 2000.

Brewer A.W., Evidence for a world circulation provided by measurements of the helium and water vapor distribution in the stratosphere, *Quart. J. R. Met. Soc.*, 75, 351-363, 1949.

Brune W.H., D. Tan, I.F. Faloona, L. Jaegle, D.J. Jacob, B.G. Heikes, J. Snow, Y. Kondo, R. Shetter, G.W. Sachse, B. Anderson, G.L. Gregory, S. Vay, H.B. Singh, D.D. Davis, J.H. Crawford und D.R. Blake, OH and HO<sub>2</sub> chemistry in the

- North Atlantic free troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 3077-3080, 1999.
- Brunner D., J. Staehelin und D. Jeker, Large-scale nitrogen oxide plumes in the tropopause region and implications for ozone, *Science*, 282, 1305-1309, 1998.
- Bujok O., In-situ-Messung langlebiger Spurengase in der untersten Stratosphäre: Entwicklung und Anwendung einer flugzeuggestützten gaschromatographischen Nachweismethode, Berichte des Forschungszentrums Jülich, 3517, Dissertation Universität Bonn, 1997.
- Bujok O., V. Tan, E. Klein, R. Nopper, A. Engel, R. Bauer, M.-T. Gerhards, A. Afchine, C. Schiller, D.S. McKenna, U. Schmidt, F.G. Wienhold und H. Fischer, GHOST - a novel airborne gas chromatograph for in situ measurements of long-lived tracers in the lower stratosphere, submitted to *J. Atm. Chem.*, 2000.
- Cantrell C.A., R.E. Shetter und J.G. Calvert, Branching ratios for the  $O(^1D) + N_2O$  reaction, *J. Geophys. Res.*, 99, 3739-3743, 1994.
- Chang A.Y., R.J. Salawitch, H.A. Michelsen, M.R. Gunson, M.C. Abrams, R. Zander, C.P. Rinsland, M. Loewenstein, J.R. Podolske, M.H. Proffitt, J.J. Margitan, D.W. Fahey, R.-S. Gao, K.K. Kelly, J.W. Elkins, C.R. Webster, R.D. May, K.R. Chan, M.M. Abbas, A. Goldman, F.W. Iron, G.L. Manney, M.J. Newchurch und G.P. Stiller, A comparison of measurements from ATMOS and instruments aboard the ER-2 aircraft: Tracers of atmospheric transport, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2389-2392, 1996.
- Chapman S., A theory of upper atmospheric ozone, *Mem. R. Soc.*, 3, 103-125, 1930.
- Chen P., Isentropic cross-tropopause mass exchange in the extratropics, *J. Geophys. Res.*, 100, 16661-16673, 1995.
- Collins J.E., Jr, G.W. Sachse, B.E. Anderson, A.J. Weinheimer, J.G. Walega und B.A. Ridley, AASE-II in-situ tracer correlations of methane, nitrous oxide, and ozone as observed aboard the DC-8, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 2543-2546, 1993.
- Conway T.J., P. Tans, K.W. Thoning, D.R. Kitzis, K.A. Masarie und N. Zhang, Evidence for interannual variability of the carbon cycle from the National Oceanic and Atmospheric Administration/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Global Air Sampling Network, *J. Geophys. Res.*, 99, 22831-22855, 1994.
- Coy L., E.R. Nash und P.A. Newman, Meteorology of the polar vortex: Spring 1997, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 2693-2696, 1997.

- Crutzen P.J., The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *Quart. J. R. Met. Soc.*, 96, 320-325, 1970.
- Crutzen P.J. und F. Arnold, Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: a major cause for the springtime ozone hole, *Nature*, 324, 651-655, 1986.
- Crutzen P.J., Ozone in the troposphere, in: *Composition, chemistry and climate of the atmosphere*, edited by H.B. Singh, pp 349-393, van Nostrand Reinhold, New York, 1995.
- Crutzen P.J. und P.C. Freie, Converting potential temperature to altitude in the stratosphere, *Eos, transactions, American Geophysical Union*, Vol. 78, No. 38, 411, 1997.
- Danielsen E.F., Stratospheric-tropospheric exchange based upon radioactivity, ozone, and potential vorticity, *J. Atm. Sci.*, 25, 502-518, 1968.
- Danielsen E.F. und V.A. Mohnen, Project Dustorm report: Ozone transport, in situ measurements, and meteorological analysis of tropopause folding, *J. Geophys. Res.*, 82, 5867-5877, 1977.
- Danielsen E.F., R.S. Hipskind und S.E. Gaines, Three-dimensional analysis of potential vorticity associated with tropopause folds and observed variations of ozone and carbon monoxide, *J. Geophys. Res.*, 92, 2103-2111, 1987.
- DeMore W.B., S.P. Sander, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, D.M. Golden, C.E. Kolb, R.F. Hampson, M.J. Kurylo und M.J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Evaluation 12, JPL publication 97-4, 1997.
- Desslerer A.E., E.J. Hints, E.M. Weinstock, J.G. Anderson und K.R. Chan, Mechanisms controlling water vapor in the lower stratosphere: 'A tale of two stratospheres', *J. Geophys. Res.*, 100, 23167-23172, 1995.
- Dickerson R.R., G.J. Huffman, W.T. Luke, L.J. Nunnermacker, K.E. Pickering, A.C.D. Leslie, C.G. Lindsey, W.G.N. Slinn, T.J. Kelly, P.H. Daum, A.C. Delany, J.P. Greenberg, P.R. Zimmerman, J.F. Boatman, J.D. Ray und D.H. Stedman, Thunderstorms: An important mechanism in the transport of air pollutants, *Science*, 235, 460-465, 1987.
- Dobson G.M.B., Origin and distribution of polyatomic molecules in the atmosphere,

- Proc. R. Soc. London, Ser. A, 236, 187-193, 1956.
- Donovan D.P., H. Fast, Y. Makino, J.C. Bird, A.I. Carswell, J. Davies, T.J. Duck, J.W. Kaminski, C.T. McElroy, R.L. Mittermeier, S.R. Pal, V. Savastiouk, D. Velkov und J.A. Whiteway, Ozone, column ClO, and PSC measurements made at the NDSC Eureka observatory (80°N, 86°W) during the spring of 1997, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 2709-2712, 1997.
- Dunkerton T.J., Evidence of meridional motion in the summer lower stratosphere adjacent to monsoon regions, *J. Geophys. Res.*, 100, 16675-16688, 1995.
- Ebel A., H. Hass, H.J. Jakobs, M. Laube, M. Memmesheimer und A. Oberreuter, Simulation of ozone intrusion caused by a tropopause fold and cut-off low, *Atm. Env.*, 25A, 2131-2144, 1991.
- Eluszkiewicz J., A three-dimensional view of the stratosphere-to-troposphere exchange in the GFDL SKYHI model, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2489-2492, 1996.
- Engel A., persönliche Mitteilung, 2000.
- Fahey D.W., S.G. Donnelly, E.R. Keim, R.S. Gao, R.C. Wamsley, L.A. Del Negro, E.L. Woodbridge, M.H. Proffitt, K.H. Rosenlof, M.K.W. Ko, D.K. Weisenstein, C.J. Scott, C. Nevison, S. Solomon und K.R. Chan, In situ observations of NO<sub>y</sub>, O<sub>3</sub>, and the NO<sub>y</sub>/O<sub>3</sub> ratio in the lower stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 1653-1656, 1996.
- Farman J.C., B.G. Gardiner, und J.D. Shanklin, Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction, *Nature*, 315, 207-210, 1985.
- Fischer H. und M. Tacke, High-frequency intensity noise of lead-salt diode lasers, *J. Opt. Soc. Am.*, B 8, 1824-1830, 1991.
- Fischer H., A.E. Waibel, M. Welling, F.G. Wienhold, T. Zenker, P.J. Crutzen, F. Arnold, V. Bürger, J. Schneider, A. Bregman, J. Lelieveld und P.C. Siegmund, Observations of high concentrations of total reactive nitrogen (NO<sub>y</sub>) and nitric acid (HNO<sub>3</sub>) in the lower Arctic stratosphere during the Stratosphere-Troposphere Experiment by Aircraft Measurements (STREAM) II campaign in February 1995, *J. Geophys. Res.*, 102, 23559-23571, 1997.
- Fischer H., F.G. Wienhold, P. Hoor, O. Bujok, C. Schiller, P. Siegmund, M. Ambaum, H.A. Scheeren und J. Lelieveld, Tracer correlations in the northern high latitude lowermost stratosphere: Influence of cross-tropopause mass exchange,

Geophys. Res. Lett., 27, 97-100, 2000.

Fishman J., V. Ramanathan, P.J. Crutzen und S.C. Liu, Tropospheric ozone and climate, *Nature*, 282, 818-820, 1979.

Fleming E.L., C.H. Jackman, R.S. Stolarski und D.B. Considine, Simulation of stratospheric tracers using an improved empirically based two-dimensional model transport formulation, *J. Geophys. Res.*, 104, 23911-23934, 1999.

Folkins I. und C. Appenzeller, Ozone and potential vorticity at the subtropical tropopause break, *J. Geophys. Res.*, 101, 18787-18792, 1996.

Folkins I., M. Loewenstein, J. Podolske, S.J. Oltmans und M. Proffitt, A barrier to vertical mixing at 14 km in the tropics: Evidence from ozonesondes and aircraft measurements, *J. Geophys. Res.*, 104, 22095-22102, 1999.

Gouget H., J.-P. Cammas, A. Marenco, R. Rosset und I. Jonquières, Ozone peaks associated with a subtropical tropopause fold and with the trade wind inversion: A case study from the airborne campaign TROPOZ II over the Caribbean in winter, *J. Geophys. Res.*, 101, 25979-25993, 1996.

Graedel T.E., P.J. Crutzen, *Chemie der Atmosphäre S.48*, Spektrum Verlag, Heidelberg, 1994.

Hall T.M. und M.J. Prather, Simulations of the trend and annual cycle in stratospheric CO<sub>2</sub>, *J. Geophys. Res.*, 98, 10573-10581, 1993.

Hall T.M. und M.J. Prather, Seasonal evolutions of N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, and CO<sub>2</sub>: Three-dimensional simulations of stratospheric correlations, *J. Geophys. Res.*, 100, 16699-16720, 1995.

Haynes P.H., C.J. Marks, M.E. McIntyre, T.G. Shepherd und K.P. Shine, On the 'downward control' of extratropical diabatic circulations by eddy-induced mean zonal forces, *J. Atm. Sci.*, 48, 651-678, 1991.

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, Measurements of CO in the upper troposphere and lower stratosphere, *Chemosphere, Global Change Science*, 1, 173-183, 1999.

Highwood E.J. und B.J. Hoskins, The tropical tropopause, *Quart. J. R. Met. Soc.*, 124, 1579-1604, 1998.

- Hints E.J., K.A. Boering, E.M. Weinstock, J.G. Anderson, B.L. Gary, L. Pfister, B.C. Daube, S.C. Wofsy, M. Loewenstein, J.R. Podolske, J.J. Margitan und T.P. Bui, Troposphere-to-stratosphere transport in the lowermost stratosphere from measurements of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub>, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 2655-2658, 1998.
- Hipskind R.S., G. Gregory, G. Sachse, G. Hill und E. Danielsen, Correlations between ozone and carbon monoxide in the lower stratosphere, folded tropopause, and maritime troposphere, *J. Geophys. Res.*, 92, 2121-2130, 1987.
- Hoerling M.P., T.D. Schaack und A.J. Lenzen, Global objective tropopause analysis, *Mon. Weather. Rev.*, 119, 1816-1831, 1991.
- Hoinka K.P., M.E. Reinhardt und W. Metz, North Atlantic Air Traffic within the Lower Stratosphere: Cruising Times and Corresponding Emissions, *J. Geophys. Res.*, 98, 23113-23131, 1993.
- Höller H., U. Finke, H. Huntrieser, M. Hagen und C. Feigl, Lightning-produced NO<sub>x</sub> (LINOX): Experimental design and case studies, *J. Geophys. Res.*, 104, 13911-13922, 1999.
- Holton J.R., *An introduction to dynamic meteorology*, third edition, Academic Press, San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokio, Toronto, 1992.
- Holton J.R., P.H. Haynes, M.E. McIntyre, A.R. Douglass, R.B. Rood und L. Pfister, Stratosphere-troposphere exchange, *Rev. Geophys.*, 33, 403-439, 1995.
- Hoor P., Messungen von CO<sub>2</sub> und NO<sub>y</sub> an Bord einer Cessna Citation II, Diplomarbeit, Fachbereich Physik, Universität Mainz, 1996.
- Hoor P., H. Fischer, S. Wong, A. Engel und T. Wetter, Intercomparison of airborne N<sub>2</sub>O measurements using tunable diode laser absorption spectroscopy and in situ gas chromatography, in *Application of Tunable Diode and other infrared sources for atmospheric studies and industrial processing monitoring II*, *Proc. SPIE*, 3758, 109-115, 1999.
- Hoskins B.J., M.E. McIntyre, und A.W. Robertson, On the use and significance of isentropic potential vorticity maps, *Quart. J. R. Met. Soc.*, 111, 877-946, 1985.
- Hoskins B.J., Towards a PV- $\Theta$  view of the general circulation, *Tellus* 43 AB, 27-35, 1991.

- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): Climate Change 1994, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): Climate Change 1994, S. 89 ff., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995a.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): Climate Change 1994, S. 40 ff., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995b.
- Jaeglé L., D.J. Jacob, W.H. Brune, I.C. Faloona, D. Tan, Y. Kondo, G.W. Sachse, B. Anderson, G.L. Gregory, S. Vay, H.B. Singh, D.R. Blake und R. Shetter, Ozone production in the upper troposphere and the influence of aircraft during SONEX: Approach of NO<sub>x</sub>-saturated conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 3081-3084, 1999.
- Kanakidou M. und P.J. Crutzen, The photochemical source of carbon monoxide: importance, uncertainties and feedback, *Chemosphere, Global Change Science* 1, 91-109, 1999.
- Kawakami S., Y. Kondo, M. Koike, H. Nakajima, G.L. Gregory, G.W. Sachse, R.E. Newell, E.V. Browell, D.R. Blake, J.M. Rodriguez und J.T. Merrill, Impact of lightning and convection on reactive nitrogen in the tropical free troposphere, *J. Geophys. Res.*, 102, 28367-28384, 1997.
- Keeling C.D. und T.P. Whorf, Atmospheric CO<sub>2</sub> records from sites in the SIO air sampling network. In *Trends: A compendium of data on global change*. Carbon dioxide information analysis center (CDIAC), Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of energy, Oak Ridge, Tenn., USA, CDIAC-Datenbank, <http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/co2/sio-mlo.htm>, 1999.
- Keim E.R., M. Loewenstein, J.R. Podolske, D.W. Fahey, R.S. Gao, E.L. Woodbridge, R.C. Wamsley, S.G. Donnelly, L.A. Del Negro, C.D. Nevison, S. Solomon, K.H. Rosenlof, C.J. Scott, M.K.W. Ko, D. Weisenstein und K.R. Chan, Measurements of the NO<sub>y</sub>-N<sub>2</sub>O correlation in the lower stratosphere: Latitudinal and seasonal changes and model comparisons, *J. Geophys. Res.*, 102, 13193-13212, 1997.
- Knudsen B.M., N. Larsen, I.S. Mikkelsen, J.-J. Morcrette, G.O. Braathen, E. Kyrö, H. Fast, H. Gernandt, H. Kanzawa, H. Nakane, V. Dorokhov, V. Yushkov, G. Hansen, M. Gil und R.J. Shearman, Ozone depletion in and below the Arctic vortex for 1997, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 627-630, 1998.

- Ko M.K.W., N.-D. Sze und D.W. Weisenstein, The roles of dynamical and chemical processes in determining the stratospheric concentration of ozone in one-dimensional and two-dimensional models, *J. Geophys. Res.*, 94, 9889-9896, 1989.
- Kondo Y., P. Amedieu, M. Koike, Y. Iwasaka, P.A. Newman, U. Schmidt, W.A. Matthews, M. Hayashi und W.R. Sheldon, Reactive nitrogen, ozone and nitrate aerosols observed in the Arctic stratosphere in January 1990, *J. Geophys. Res.*, 97, 13025-13038, 1992.
- Krishnamurti T.N., The subtropical jet stream of winter, *J. Meteorol.*, 18, 172-191, 1961.
- Kritz M.A., S.W. Rosner, E.F. Danielsen und H.B. Selkirk, Air mass origins and troposphere-to-stratosphere exchange associated with mid-latitude cyclogenesis and tropopause folding inferred from  $^7\text{Be}$  measurements, *J. Geophys. Res.*, 96, 17405-17414, 1991.
- Lacis A.A., D.J. Wuebbles und J.A. Logan, Radiative forcing of climate by changes in the vertical distribution of ozone, *J. Geophys. Res.*, 95, 9971-9981, 1990.
- Lamarque J.F. und P.G. Hess, Cross-tropopause mass exchange and potential vorticity budget in a simulated tropopause folding, *J. Atm. Sci.*, 51, 2246-2269, 1994.
- Langford A.O., C.D. Masters, M.H. Proffitt, E.-Y. Hsie und A.F. Tuck, Ozone measurements in a tropopause fold associated with a cut-off low system, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2501-2504, 1996.
- Langford A.O., Stratosphere-troposphere exchange at the subtropical jet: contribution to the tropospheric ozone budget at midlatitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2449-2452, 1999.
- Lange L., P. Hoor, G. Helas, H. Fischer, D. Brunner, B. Scheeren, J. Williams, S. Wong, K.-H. Wohlfrom, F. Arnold, M.O. Andreae und J. Lelieveld, Chemical characteristics of airmasses found over Canada: NO and  $\text{NO}_y$  in the midlatitude upper troposphere, in Vorbereitung.
- Lelieveld J., B. Bregman, F. Arnold, V. Bürger, P.J. Crutzen, H. Fischer, A. Waibel, P. Siegmund, und P.F.J. Velthoven, Chemical perturbation of the lowermost stratosphere through exchange with the troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 603-606, 1997.

- Lelieveld J., A. Bregman, H.A. Scheeren, J. Ström, K.S. Carslaw, H. Fischer, P.C. Siegmund und F. Arnold, Chlorine activation and ozone destruction in the northern lowermost stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 104, 8201-8213, 1999.
- Liu S.C., H. Yu, B. Ridley, Y. Wang, D.D. Davis, Y. Kondo, M. Koike, B.E. Anderson, S.A. Vay, G.W. Sachse, G.L. Gregory, H. Fuelburg, A. Thompson und H. Singh, Sources of reactive nitrogen in the upper troposphere during SONEX, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2441-2444, 1999.
- Mahlman J.D., H. Levy II und W.J. Moxim, Three-dimensional simulations of stratospheric N<sub>2</sub>O: predictions for other trace constituents, *J. Geophys. Res.*, 91, 2687-2707, 1986.
- Mahlman J.D., Dynamics of transport processes in the upper troposphere, *Science*, 276, 1079-1083, 1997.
- Mauzerall D.L., D.J. Jacob, S.-M. Fan, J.D. Bradshaw, G.L. Gregory, G.W. Sachse und D.R. Blake, Origin of tropospheric ozone at remote high northern latitudes in summer, *J. Geophys. Res.*, 101, 4175-4188, 1996.
- McElroy M.B. und C. McConnell, Nitrous oxide: A natural source of stratospheric NO, *J. Atmos. Sci.*, 28, 1095-1098, 1971.
- McElroy M.B., R.J. Salawitch, S.C. Wofsy und J.A. Logan, Reductions of Antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine, *Nature*, 321, 759-762, 1986.
- McIntyre M.E und T.N. Palmer, Breaking planetary waves in the stratosphere, *Nature*, 305, 593-600, 1983.
- McIntyre M.E und T.N. Palmer, The 'surf zone' in the stratosphere, *J. Atm. Terr. Phys.*, 46, 825-849, 1984.
- McIntyre M.E., Atmospheric dynamics: Some fundamentals, with observational implications, in: *Proc. Internat. School Phys. 'Enrico Fermi', CXV Course*, ed. J.C. Gille und G. Visconti, Amsterdam, Oxford, New York, Toronto, 1992.
- Michelsen H.A., G.L. Manney, M.R. Gunson und R. Zander, Correlations of stratospheric abundances of NO<sub>y</sub>, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, and CH<sub>4</sub> derived from ATMOS measurements, *J. Geophys. Res.*, 103, 28347-28359, 1998.

- Minschwaner K., R.J. Salawitch und M.B. McElroy, Absorption of solar radiation by O<sub>2</sub>: Implications for O<sub>3</sub> and lifetimes of N<sub>2</sub>O, CFCl<sub>3</sub> and CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *J. Geophys. Res.*, 98, 10543-10562, 1993.
- Molina M.J. und F.S. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature*, 249, 810-812, 1974.
- Molina L.T. und M.J. Molina, Production of Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from the self reaction of the ClO radical, *J. Phys. Chem.*, 91, 433-436, 1987.
- 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 III und J.W. Waters, An atmospheric tape recorder: The imprint of tropical tropopause temperatures on stratospheric water vapor, *J. Geophys. Res.*, 101, 3989-4006, 1996.
- Müller R., P.J. Crutzen, J.-U. Groöf, C. Brühl, J.M. Russell III, H. Gernandt, D.S. McKenna und A.F. Tuck, Severe chemical ozone loss in the Arctic during the winter of 1995-96, *Nature*, 389, 709-712, 1997a.
- Müller R., J.-U. Groöf, D.S. McKenna, P.J. Crutzen, C. Brühl, J.M. Russell III und A.F. Tuck, HALOE observations of the vertical structure of chemical ozone depletion in the Arctic vortex during winter and early spring 1996-1997, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 2717-2720, 1997b.
- Murphy D.M., D.W. Fahey, M.H. Proffitt, S.C. Liu, K.R. Chan, C.S. Eubank, S.R. Kawa und K.K. Kelly, Reactive nitrogen and its correlation with ozone in the lower stratosphere and upper troposphere, *J. Geophys. Res.*, 98, 8751-8773, 1993.
- Nakazawa T., K. Miyashita, S. Aoki, M. Tanaka, Temporal and spatial variations of upper tropospheric and lower stratospheric carbon dioxide, *Tellus*, 43B, 106-117, 1991.
- Nevison C.D., S. Solomon, R.R. Garcia, D.W. Fahey, E.R. Keim, M. Loewenstein, J.R. Podolske, R.S. Gao, R.C. Wamsley, S.G. Donnelly und L.A. Del Negro, Influence of Antarctic denitrification on two-dimensional model NO<sub>y</sub>/N<sub>2</sub>O correlations in the lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 102, 13183-13192, 1997.
- Novelli P.C., L.P. Steele und P.P. Tans, Mixing ratios of carbon monoxide in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 97, 20731-20750, 1992.

- O'Connor F.M., G. Vaughan und H. De Backer, Observations of subtropical air in the European mid-latitude lower stratosphere, *Quart. J. R. Met. Soc.*, 125, 2965-2986, 1999.
- Parrish D.D., J.S. Holloway, M. Trainer, P.C. Murphy, G.L. Forbes und F.C. Fehsenfeld, Export of north american ozone pollution to the north atlantic ocean, *Science*, 259, 1436-1439, 1993.
- Pawson S, und B. Naujokat, The cold winters of the middle 1990s in the northern lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 104, 14209-14222, 1999.
- Plumb R.A. und M.K.W. Ko, Interrelationships between mixing ratios of long-lived stratospheric constituents, *J. Geophys. Res.*, 97, 10145-10156, 1992.
- Poulida O., R.R. Dickerson und A. Heymsfield, Stratosphere troposphere exchange in a midlatitude mesoscale convective complex 1. Observations, *J. Geophys. Res.*, 101, 6823-6836, 1996.
- Press W.H., S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling und B.P. Flannery, *Numerical Recipes in C: The art of scientific computing*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- Proffitt M.H., J.J. Margitan, K.K. Kelly, M. Loewenstein, J.R. Podolske und K.R. Chan, Ozone loss in the Arctic polar vortex inferred from high-altitude aircraft measurements, *Nature*, 347, 31-36, 1990.
- Proffitt M.H., K. Aikin, J.J. Margitan, M. Loewenstein, J.R. Podolske, A. Weaver, K.R. Chan, H. Fast und J.W. Elkins, Ozone loss inside the northern polar vortex during the 1991-1992 winter, *Science*, 261, 1150-1154, 1993.
- Randel W.J., R.S. Stolarski, D.M. Cunnold, J.A. Logan, M.J. Newchurch und J.M. Zawodny, Trends in the vertical distribution of ozone, *Science*, 285, 1689-1692, 1999.
- Ray E.A., F.L. Moore, J.W. Elkins, G.S. Dutton, D.W. Fahey, H. Vömel, S.J. Oltmans und K.H. Rosenlof, Transport into the northern hemisphere lowermost stratosphere revealed by in situ tracer measurements, *J. Geophys. Res.*, 104, 26565-26580, 1999.
- Roedel W., *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, 2.Auflage, Springer-Verlag Berlin, 1994.

- Rosenlof K.H., A.F. Tuck, K.K. Kelly, J.M. Russell III und P. McCormick, Hemispheric asymmetries in water vapor and inferences about transport in the lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 102, 13213-13234, 1997.
- Sasano Y., Y. Terao, H.L. Tanaka, T. Yasunari, H. Kanzawa, H. Nakajima, T. Yokota, H. Nakane, S. Hayashida, und N. Saitoh, ILAS observations of chemical ozone loss in the Arctic vortex during early spring 1997, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 213-216, 2000.
- Schilling T., F.-J. Lübken, F. Wienhold, P. Hoor und H. Fischer, TDLAS trace gas measurements within mountain waves over northern Scandinavia during the POLSTAR campaign in early 1997, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 303-306, 1999.
- Schimel D., I.G. Enting, M. Heimann, T.M.L. Wimley, D. Raynaud, D. Alves und U. Siegenthaler, CO<sub>2</sub> and the Carbon Cycle, in: Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 35-71, 1994.
- Schlager H., C. Feigl, R. Marquardt, H. Ziereis, persönliche Mitteilung, 1997.
- Schmidt U. und A. Khedim, In situ measurements of carbon dioxide in the winter arctic vortex and at midlatitudes: An indicator of the age of stratospheric air, *Geophys. Res. Lett.*, 18, 763-766, 1991.
- Shapiro M.A., Turbulent mixing within tropopause folds as a mechanism for the exchange of chemical constituents between the stratosphere and troposphere, *J. Atm. Sci.*, 37, 994-1002, 1980.
- Singh H.B., Y. Chen, G.L. Gregory, G.W. Sachse, R. Talbot, D.R. Blake, Y. Kondo, J.D. Bradshaw, B. Heikes und D. Thornton, Trace chemical measurements from the northern midlatitude lowermost stratosphere in early spring: Distributions, correlations, and fate, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 127-130, 1997.
- Singh H.B., A.M. Thompson und H. Schlager, SONEX airborne mission and coordinated POLINAT-2 activity: Overview and accomplishments, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 3053-3056, 1999.
- Solomon S., R.R. Garcia und F. Stordal, Transport processes and ozone perturbations, *J. Geophys. Res.*, 90, 12981-12989, 1985.
- Solomon S., R.R. Garcia, F.S. Rowland und D.J. Wuebbles, On the depletion of antarctic ozone, *Nature*, 321, 755-759, 1986.

- Stolarski R.S. und R.J. Cicerone, Stratospheric chlorine: A possible sink of ozone, *Canad. J. Chem.*, 52, 1610-1615, 1974.
- Strahan S.E., A.R. Douglass, J.E. Nielsen und K.A. Boering, The CO<sub>2</sub> seasonal cycle as a tracer of transport, *J. Geophys. Res.*, 103, 13729-13741, 1998.
- Ström J., H. Fischer, J. Lelieveld und F. Schröder, In situ measurements of microphysical properties and trace gases in two cumulonimbus anvils over western Europe, *J. Geophys. Res.*, 104, 12221-12226, 1999.
- Thompson A.M., K.E. Pickering, R.R. Dickerson, W.G. Ellis Jr., D.J. Jacob, J.R. Scalla, W.-K. Tao, D.P. McNamara und J. Simpson, Convective transport over the central United States and its role in regional CO and ozone budgets, *J. Geophys. Res.*, 99, 18703-18711, 1994.
- Toon G.C., J.-F. Blavier, B. Sen, J.J. Margitan, C.R. Webster, R.D. May, D. Fahey, R. Gao, L. Del Negro, M. Proffitt, J. Elkins, P.A. Romashkin, D.F. Hurst, S. Oltmans, E. Atlas, S. Schauffler, F. Flocke, T.P. Bui, R.M. Stimpfle, G.P. Bonne, P.B. Voss und R.C. Cohen, Comparison of MkIV balloon and ER-2 aircraft measurements of atmospheric trace gases, *J. Geophys. Res.*, 104, 26779-26790, 1999.
- Tuck A.F., D. Baumgardner, K.R. Chan, J.E. Dye, J.W. Elkins, S.J. Hovde, K.K. Kelly, M. Loewenstein, J.J. Margitan, R.D. May, J.R. Podolske, M.H. Proffitt, K.H. Rosenlof, W.L. Smith, C.R. Webster und J.C. Wilson, The Brewer-Dobson circulation in the light of high altitude in situ aircraft observations, *Quart. J. R. Met. Soc.*, 123, 1-69, 1997.
- Vaughan G. und C. Timmis, Transport of near-tropopause air into the lower midlatitude stratosphere, *Quart. J. R. Met. Soc.*, 124, 1559-1578, 1998.
- Volk C.M., J.W. Elkins, D.W. Fahey, R.J. Salawitch, G.S. Dutton, J.M. Gilligan, M.H. Proffitt, M. Loewenstein, J.R. Podolske, K. Minschwaner, J.J. Margitan und K.R. Chan, Quantifying transport between the tropical and mid-latitude lower stratosphere, *Science*, 272, 1763-1768, 1996.
- Volk C.M., J.W. Elkins, D.W. Fahey, G.S. Dutton, J.M. Gilligan, M. Loewenstein, J.R. Podolske, K.R. Chan, und M.R. Gunson, Evaluation of source gas lifetimes from stratospheric observations, *J. Geophys. Res.*, 102, 25543-25564, 1997.
- Waibel A., Anomalien ozonchemisch relevanter Spurengase, Feldmessungen und Modellierung, Dissertation, Universität Heidelberg, Shaker Verlag, ISBN

3-8265-2863-8, 1997.

- Waibel A.E., T. Peter, K.S. Carslaw, H. Oelhaf, G. Wetzela, P.J. Crutzen, U. Pöschl, A. Tsias, E. Reimer und H. Fischer, Arctic ozone loss due to denitrification, *Science*, 283, 2064-2069, 1999.
- Wang P.-H., D.M. Cunnold, J.M. Zawodny, R.B. Pierce, J.R. Olson, G.S. Kent und K.M. Skeens, Seasonal ozone variations in the isentropic layer between 330 and 380 K as observed by SAGE II: Implications of extratropical cross-tropopause transport, *J. Geophys. Res.*, 103, 28647-28659, 1998.
- Wang C. und R.G. Prinn, Impact of emissions, chemistry and climate on atmospheric carbon monoxide: 100-yr predictions from a global chemistry-climate model, *Chemosphere, global change science*, 1, 73-81, 1999.
- Warneck P., *Chemistry of the natural atmosphere*, Academic Press, San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1988.
- Waugh D.W., Seasonal variation of isentropic transport out of the tropical stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 101, 4007-4023, 1996.
- Waugh D.W., R.A. Plumb, J.W. Elkins, D.W. Fahey, K.A. Boering, G.S. Dutton, C.M. Volk, E. Keim, R.-S. Gao, B.C. Daube, S.C. Wofsy, M. Loewenstein, J.R. Podolske, K.R. Chan, M.H. Proffitt, K.K. Kelly, P.A. Newman und L.R. Lait, Mixing of polar vortex air into middle latitudes as revealed by tracer-tracer scatterplots, *J. Geophys. Res.*, 102, 13119-13134, 1997.
- Weinheimer A.J., J.G. Walega, B.A. Ridley, G.W. Sachse, B.E. Anderson und J.E. Collins Jr., Stratospheric NO<sub>y</sub> measurements on the NASA DC-8 during AASE II, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 2563-2566, 1993.
- Wennberg P.O., R.C. Cohen, R.M. Stimpfle, J.P. Koplów, J.G. Anderson, R.J. Salawitch, D.W. Fahey, E.L. Woodbridge, E.R. Keim, R.S. Gao, C.R. Webster, R.D. May, D.W. Toohey, L.M. Avallone, M.H. Proffitt, M. Loewenstein, J.R. Podolske, K.R. Chan und S.C. Wofsy, Removal of stratospheric O<sub>3</sub> by radicals: In situ measurements of OH, HO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, ClO and BRO, *Science*, 266, 398-404, 1994.
- White J.U., Very long optical paths in air, *J. Opt. Soc. Am.*, 66, 411, 1976.
- Wienhold F.G., Entwicklung eines TTFM-Diodenlaserspektrometers (Two Tone Frequency Modulation) zum Spurengasnachweis mit hoher zeitlicher Auflösung,

Diplomarbeit, Fachbereich Physik, Universität Mainz, 1992.

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, TRISTAR - a tracer in situ TDLAS for atmospheric research, *Appl. Phys. B* 67, 411-417, 1998.

Wirth V., C. Appenzeller und M. Juckes, Signatures of induced vertical air motion accompanying quasi-horizontal roll-up of stratospheric intrusions, *Mon. Wea. Rev.*, 125, 2504-2519, 1997.

Wirth V., Thermal versus dynamical tropopause in upper tropospheric balanced flow anomalies, *Quart. J. R. Met. Soc.*, 126, 299-317, 2000.

WMO (World Meteorological Organization), atmospheric ozone 1985, global ozone research and monitoring project, report no. 16, Geneva, Switzerland, 1986.

WMO (World Meteorological Organization), scientific assesment of ozone depletion: 1998, global ozone research and monitoring project, report no. 44, Geneva, Switzerland, 1999.

Wofsy S.C., S.-M. Fan, D.R. Blake, J.D. Bradshaw, S.T. Sandholm, H.B. Singh, G.W. Sachse und R.C. Harriss, Factors influencing atmospheric composition over subantarctic North America during summer, *J. Geophys. Res.*, 99, 1887-1897, 1994.

Ziereis H., H. Schlager, C. Feigl, H. Fischer, P. Hoor und V. Wagner, Aircraft measurements of  $\text{NO}_y$ ,  $\text{O}_3$  and tracer correlations in the Arctic sub vortex region during POLSTAR, zur Veröffentlichung in *J. Geophys. Res.*, 2000.