

# **Dynamik und Photochemie in der Stratosphäre: Spurengasmessungen des CRISTA-Experiments**

Dissertation

vorgelegt von

Volker Küll

Bergische Universität – Gesamthochschule Wuppertal

Fachbereich 8 – Physik

Juni 2002

WUB-DIS 2002-5

# Abstract

During its two missions in November 1994 and August 1997 the Cryogenic Infrared Spectrometers and Telescopes for the Atmosphere (CRISTA) Experiment collected over 90,000 height profiles of infrared emission spectra of a variety of atmospheric trace gases. Due to their unprecedented three-dimensional spatial resolution CRISTA measurements are ideally suited for examining small scale structures in the atmosphere.

Here, mixing ratios of  $\text{HNO}_3$ , CFC11, and CFC12 are derived from the spectra and are used for dynamical and chemical studies together with fields of further trace gases measured by CRISTA.

The tracer fields measured by CRISTA are especially suited for studying the global circulation in detail. The tropical upwelling velocity is estimated from  $\text{N}_2\text{O}$  and CFC11 fields. During both missions streamers across the classical meridional transport barriers are observed in the stratosphere. As an example, the details of the flow pattern of the streamers during CRISTA-2 were simulated with the NCAR ROSE model. Both model results and measurements suggest an irreversible meridional transport. In the case of filament structures and the edge of the southern polar vortex during CRISTA-1 mixing can be derived from CFC11-CFC12 correlations.

Since CRISTA observations are not limited in local time, CRISTA is also ideally suited to measure photochemically active species. To study the behaviour of reactive nitrogen ( $\text{NO}_y$ ) species, which are covered by CRISTA with  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_2$ , and  $\text{ClONO}_2$ , measured data from both missions are assimilated with the ROSE model. The reaction channels from  $\text{NO}_2$  to  $\text{HNO}_3$  are examined quantitatively depending on location and local time. The internal chemical consistency of the CRISTA data and its compatibility with aerosol data from HALOE and SAGE-II is demonstrated.  $\text{NO}_y$  species measured during the two CRISTA missions are consistent with a further decreasing stratospheric aerosol load. On May 4, 1986 the Wuppertal Infrared Balloon Laboratory (WIRBL) was launched to measure a variety of trace gases. The stratospheric nitrogen chemistry in May 1986 as measured by WIRBL is found to be stronger influenced by aerosol than during the CRISTA-2 period.

Finally, the coupling between dynamics and chemistry is examined. The effect of chemical eddies is estimated from modelled temporal gradients of  $\text{NO}_2$  and compared with measured  $\text{NO}_2$  fields. By means of the ROSE model the local effect of using three-dimensionally instead of two-dimensionally resolved aerosol data on  $\text{N}_2\text{O}_5$  and  $\text{NO}_2$  is found to be important.

# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                                                                         |            |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                                                                                       | <b>1</b>   |
| <b>2</b> | <b>Das CRISTA-Experiment</b>                                                                            | <b>5</b>   |
| 2.1      | Übersicht über das Experiment . . . . .                                                                 | 5          |
| 2.2      | Ableitung von $\text{HNO}_3$ -, CFC11- und CFC12-Mischungsverhältnissen . . . .                         | 7          |
| <b>3</b> | <b>Dynamische Prozesse in der Stratosphäre</b>                                                          | <b>10</b>  |
| 3.1      | Großräumige Zirkulation in der Stratosphäre . . . . .                                                   | 10         |
| 3.2      | Zweidimensionale Transportanalysen mittels der CRISTA-Daten . . . . .                                   | 11         |
| 3.3      | Meridionaler Transport an den tropischen Transportbarrieren . . . . .                                   | 17         |
| 3.4      | Meridionaler Transport am Vortexrand . . . . .                                                          | 27         |
| 3.5      | Tracer-Korrelationen . . . . .                                                                          | 34         |
| <b>4</b> | <b>Die Stickstoff-Chemie in der Stratosphäre</b>                                                        | <b>40</b>  |
| 4.1      | Überblick über die stratosphärische Stickstoff-Chemie . . . . .                                         | 40         |
| 4.2      | Modellierung der $\text{NO}_y$ -Familie mit dem ROSE-Modell . . . . .                                   | 45         |
| 4.3      | Quantitative Bedeutung der Reaktionen in der $\text{NO}_x$ - $\text{NO}_y$ -Kette . . . . .             | 56         |
| 4.4      | Tageszeitliche Variationen der $\text{NO}_y$ -Spezies und der Einfluß des Hintergrundaerosols . . . . . | 67         |
| 4.5      | Einflüsse von Temperatur und Ozon auf $\text{N}_2\text{O}_5$ . . . . .                                  | 87         |
| 4.6      | Einfluß von dynamischen Strukturen auf chemisch aktive $\text{NO}_y$ -Spezies . . .                     | 90         |
| <b>5</b> | <b>Zusammenfassung</b>                                                                                  | <b>101</b> |
| <b>6</b> | <b>Danksagung</b>                                                                                       | <b>104</b> |
| <b>A</b> | <b>Anhänge</b>                                                                                          | <b>105</b> |
| A.1      | Details zum $\text{HNO}_3$ - und CFC11-Inversionsprozeß . . . . .                                       | 105        |
| A.2      | Details zur CFC12-Inversion . . . . .                                                                   | 112        |
| A.3      | Berücksichtigung horizontaler Spurengas- und Temperaturgradienten bei der Inversion . . . . .           | 114        |
| <b>B</b> | <b>Literaturverzeichnis</b>                                                                             | <b>122</b> |

# Abbildungsverzeichnis

|    |                                                                                                                     |    |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1  | Meßgeometrie von CRISTA . . . . .                                                                                   | 6  |
| 2  | Photochemische Lebensdauern verschiedener Tracer . . . . .                                                          | 12 |
| 3  | Höhen–Breiten–Querschnitte von $\text{N}_2\text{O}$ – und CFC11 (CRISTA–1 und CRISTA–2) . . . . .                   | 13 |
| 4  | Tropische Höhenprofile von $\text{N}_2\text{O}$ und CFC11 während CRISTA–2 . . . . .                                | 14 |
| 5  | Höhen–Breiten–Querschnitte von $\text{HNO}_3$ (CRISTA–1 und CRISTA–2) . . . . .                                     | 16 |
| 6  | Höhen–Breiten–Querschnitt von CFC12 (CRISTA–1) . . . . .                                                            | 17 |
| 7  | Streamer während CRISTA–1: $\text{HNO}_3$ bei 15 hPa . . . . .                                                      | 18 |
| 8  | Streamer während CRISTA–1: Wind (UKMO) bei 15 hPa . . . . .                                                         | 19 |
| 9  | Streamer während CRISTA–2: $\text{N}_2\text{O}$ und potentielle Vorticity (UKMO) bei 10 hPa am 12.8.1997 . . . . .  | 22 |
| 10 | Streamer während CRISTA–2: $\text{HNO}_3$ und Wind (UKMO) bei 10 hPa. . . . .                                       | 23 |
| 11 | Streamer während CRISTA–2: Transportbarriere im $\text{N}_2\text{O}$ –Feld bei 10 hPa . . . . .                     | 25 |
| 12 | Streamer während CRISTA–2: Modelltracer bei 10 hPa . . . . .                                                        | 26 |
| 13 | Vortexrest im $\text{N}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3$ am 6.11.94 bei 700 K . . . . .                                | 28 |
| 14 | Vortexrest im Druckfeld am 6.11.94 bei 700 K . . . . .                                                              | 29 |
| 15 | Vortexrest am 6.11.94 bei 600–700 K: CFC12 . . . . .                                                                | 31 |
| 16 | Vortexrest am 6.11.94 bei 600–700 K: Wind (UKMO) . . . . .                                                          | 32 |
| 17 | Höhen–Längen–Querschnitte von CFC12 (6.11.94) . . . . .                                                             | 33 |
| 18 | Schema zur Analyse von Mischungsvorgängen anhand von Tracer–Korrelationen . . . . .                                 | 35 |
| 19 | Korrelationsdiagramm CFC11 gegen CFC12, CRISTA–1, ges. Südhemisphäre . . . . .                                      | 36 |
| 20 | Korrelationsdiagramme CFC11 gegen CFC12, CRISTA–1, verschiedene Gebiete . . . . .                                   | 39 |
| 21 | $\text{NO}_y$ –Chemie im ROSE–Modell . . . . .                                                                      | 41 |
| 22 | Familienkonzept bei der $\text{NO}_y$ –Assimilierung . . . . .                                                      | 47 |
| 23 | Führung des ROSE–Modells durch CRISTA–Messungen . . . . .                                                           | 49 |
| 24 | Dichte der CRISTA–Meßpunkte auf dem ROSE–Gitter . . . . .                                                           | 50 |
| 25 | Fortpflanzung der Meßfehler: Systematische Fehler der $\text{NO}_y$ –Spezies in der Messung und im Modell . . . . . | 52 |
| 26 | Fortpflanzung der Meßfehler: Gesamtfehler und ausgewählte Einzelbeiträge . . . . .                                  | 53 |
| 27 | Oberflächendichte des stratosphärischen Aerosols (HALOE–Daten) während CRISTA–1 . . . . .                           | 54 |
| 28 | Reaktion der modellierten $\text{NO}_y$ –Spezies auf 20%ige Erhöhung des Hintergrund-aerosols . . . . .             | 55 |
| 29 | Reaktionsgruppen im ROSE–Modell zur $\text{NO}_2$ – $\text{HNO}_3$ –Konvertierung . . . . .                         | 58 |
| 30 | Karten zur Rate der direkten Reaktionen zwischen $\text{NO}_2$ und $\text{NO}_3$ . . . . .                          | 59 |



|    |                                                                                                                                                  |     |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 31 | Karten zur Rate der Reaktionen zwischen $\text{NO}_2$ und $\text{ClONO}_2$ und von $\text{ClONO}_2$ nach $\text{NO}_3$ . . . . .                 | 61  |
| 32 | Karten zur Rate der Reaktionen zwischen $\text{NO}_2/\text{NO}_3$ und $\text{N}_2\text{O}_5$ und der $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyse . . . . . | 63  |
| 33 | Karten zum Anteil der $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyse an der gesamten $\text{N}_2\text{O}_5$ -Chemie . .                                       | 65  |
| 34 | Karten zur Rate der direkten Gasphasenreaktionen zwischen $\text{NO}_2/\text{NO}_3$ und $\text{HNO}_3$ . . . . .                                 | 66  |
| 35 | Zeitliche Entwicklung des stratosphärischen Aerosols (SAGE-II) . . . . .                                                                         | 67  |
| 36 | CRISTA-1: Vergleich von gemessenen und modellierten $\text{HNO}_3$ -, $\text{N}_2\text{O}_5$ - und $\text{NO}_2$ -Profilen . . . . .             | 69  |
| 37 | CRISTA-2: Vergleich von gemessenen und modellierten $\text{HNO}_3$ -, $\text{N}_2\text{O}_5$ - und $\text{NO}_2$ -Profilen . . . . .             | 71  |
| 38 | Lokalzeitverteilung während der beiden CRISTA-Missionen . . . . .                                                                                | 73  |
| 39 | Nächtlicher $\text{NO}_2$ - $\text{N}_2\text{O}_5$ -Austausch . . . . .                                                                          | 75  |
| 40 | CRISTA-1: gemessene und modellierte Tagesgänge von $\text{HNO}_3$ , $\text{N}_2\text{O}_5$ , $\text{NO}_2$ und $\text{ClONO}_2$ . . . . .        | 77  |
| 41 | CRISTA-2: gemessene und modellierte Tagesgänge von $\text{HNO}_3$ , $\text{N}_2\text{O}_5$ , $\text{NO}_2$ und $\text{ClONO}_2$ . . . . .        | 81  |
| 42 | $\text{N}_2\text{O}_5$ -Profile bei Sonnenaufgang während CRISTA-1 und CRISTA-2. . . .                                                           | 84  |
| 43 | Profile von $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ im Vergleich: CRISTA-1, CRISTA-2 und WIRBL                                                       | 86  |
| 44 | Zeitliche Entwicklung des stratosphärischen Aerosols (SAGE-II-Daten) für mittlere nördliche Breiten . . . . .                                    | 87  |
| 45 | Photolysedauern aus dem ROSE-Modell für einige $\text{NO}_y$ -Spezies . . . . .                                                                  | 90  |
| 46 | $\text{N}_2\text{O}$ -Feld bei 10 hPa: CRISTA-2-Messung und ROSE-Modellierung . . .                                                              | 92  |
| 47 | $\text{N}_2\text{O}_5$ -Feld bei 10 hPa: CRISTA-2-Messung und ROSE-Modellierung . . .                                                            | 94  |
| 48 | $\text{NO}_2$ -Feld bei 10 hPa: CRISTA-2-Messung und ROSE-Modellierung . . .                                                                     | 95  |
| 49 | Relative räumliche Strukturen im CRISTA-1-Aerosolfeld am 6.11.1994 bei 22 hPa . . . . .                                                          | 99  |
| 50 | Auswirkungen zonaler Strukturen im CRISTA-1-Aerosolfeld auf das modellierte $\text{N}_2\text{O}_5$ - und $\text{NO}_2$ -Feld . . . . .           | 100 |
| 51 | SCS6-Spektren bei mittleren und niedrigen geographischen Breiten . . . .                                                                         | 105 |
| 52 | Profil mit Wolkenspektren in den Tropen (CRISTA-1, SL5) . . . . .                                                                                | 106 |
| 53 | Spektraler Untergrund bei CRISTA-1: Fehlanpassung durch Streulicht und Korrektur . . . . .                                                       | 107 |
| 54 | $\text{HNO}_3$ - und CFC11-Vergleich CRISTA-1-ATMOS . . . . .                                                                                    | 111 |
| 55 | SCS5-Spektrum mit Vorwärtsrechnung (CRISTA-1) . . . . .                                                                                          | 113 |
| 56 | CFC12-Vergleich CRISTA-1-ATMOS . . . . .                                                                                                         | 114 |
| 57 | Schemabild zur Onion-peeling-Methode . . . . .                                                                                                   | 115 |
| 58 | Gewichtsfunktionen für $\text{HNO}_3$ , CFC11, CFC12 und ein Gas mit konstantem (höhenunabh.) Mischungsverhältnis . . . . .                      | 117 |

|    |                                                                                                                               |     |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 59 | HNO <sub>3</sub> -Verteilung und Gradientenkorrektur bei 24 km . . . . .                                                      | 119 |
| 60 | Korrekturen bei Berücksichtigung von horizontalen Gradienten . . . . .                                                        | 120 |
| 61 | Korrekturen bei Berücksichtigung von horizontalen Gradienten im gesam-<br>ten Profil bzw. nur in der Tangentschicht . . . . . | 121 |

# Tabellenverzeichnis

|    |                                                                                                                                             |     |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1  | Unterteilung der Daten nach Stufe 0 bis Stufe 3 . . . . .                                                                                   | 7   |
| 2  | Ausgewertete Detektoren . . . . .                                                                                                           | 8   |
| 3  | Gemessene und modellierte Unterschiede im $\text{N}_2\text{O}_5$ -Mischungsverhältnis<br>zwischen CRISTA-1 und CRISTA-2 bei 22 hPa. . . . . | 89  |
| 4  | Systematische und statistische Fehler von $\text{HNO}_3$ (CRISTA-1, V4) . . . . .                                                           | 109 |
| 5  | Systematische und statistische Fehler von $\text{HNO}_3$ (CRISTA-2, V1) . . . . .                                                           | 109 |
| 6  | Systematische und statistische Fehler von CFC11 (CRISTA-1, V4) . . . . .                                                                    | 109 |
| 7  | Systematische und statistische Fehler von CFC11 (CRISTA-2, V1) . . . . .                                                                    | 110 |
| 8  | Systematische und statistische Fehler von CFC12 (CRISTA-1) . . . . .                                                                        | 114 |
| 9  | Geometrie und Gewichtung der Sehstrahl-Zellen . . . . .                                                                                     | 115 |
| 10 | $1/e$ -Breiten einiger Gewichtsfunktionen . . . . .                                                                                         | 118 |

# 1 Einleitung

Zum Studium der Vorgänge in der mittleren Atmosphäre tragen interessanterweise die Spurengase – also die Bestandteile, die nur einen kleinen Bruchteil des Gesamtvolumens ausmachen – die meiste Information bei.

In der unteren und mittleren Erdatmosphäre (Troposphäre, Stratosphäre und Mesosphäre) stellt molekularer Stickstoff mit rund 78% den größten Volumenanteil, ist jedoch dort aufgrund seiner Stabilität gegenüber chemischen Reaktionen und Photolyse durch solares UV sowie seiner gleichmäßigen Durchmischung von geringem Interesse. Der mit rund 21% nächsthäufige Anteil ist der molekulare Sauerstoff, der bereits in 20 km Höhe durch solares UV photolysiert werden kann und weiter zu Ozon ( $O_3$ ) reagiert [CHAPMAN, 1930]. Die UV-Absorption durch die Ozon-Photolyse in der Stratosphäre und oberen Troposphäre filtert am steil ansteigenden kurzwelligen Ende des Sonnenspektrums (zusammen mit der Photolyse von  $O_2$  in der oberen Stratosphäre bis in die Thermosphäre) den größten Anteil des solaren UV heraus. Damit ist Ozon, das selbst nur in Mischungsverhältnissen von rund 10 ppmv (stratosphärisches Maximum) vorkommt, eine Voraussetzung für irdisches Landleben, indem es vor der biologisch schädlichen UV-Strahlung der Sonne schützt [z.B. GRAEDEL und CRUTZEN, 1994]. Die lokale Aufheizung der Atmosphäre durch die Reaktion von molekularem und photochemisch erzeugtem atomarem Sauerstoff zu Ozon führt außerdem zu einem Temperaturmaximum bei rund 50 km Höhe und somit zur Ausbildung der Stratosphäre und Mesosphäre überhaupt [z.B. BRASSEUR und SOLOMON, 1986].

Nach den (chemisch inerten) Edelgasen mit einem Gesamtvolumenanteil von rund 1% folgen schließlich die sogenannten klimarelevanten Gase wie Wasserdampf ( $\approx 0,1\text{--}1\text{ vol\%}$  in der Troposphäre und rund 4 ppmv in der Stratosphäre),  $CO_2$  mit etwa 360 ppmv,  $N_2O$  mit maximal  $\approx 300$  ppbv und  $CH_4$  mit größenordnungsmäßig 1 ppmv. Mit dem dominanten Effekt des Wasserdampfes ermöglicht der natürliche Treibhauseffekt überhaupt erst troposphärische Temperaturen oberhalb des Gefrierpunktes von Wasser. Der zusätzliche Heizeffekt durch anthropogene Emissionen – insbesondere  $CO_2$ , aber auch  $CH_4$  und  $N_2O$  – wird seit längerer Zeit vielfältig diskutiert [z.B. BRASSEUR und SOLOMON, 1986; GRAEDEL und CRUTZEN, 1994]. Die meisten sonstigen Spurengase haben Mischungsverhältnisse im ppbv-Bereich und darunter.

Chemisch sehr langlebige Spurengase – wie z.B.  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  und die Edelgase – zeigen in der unteren und mittleren Atmosphäre eine gleichmäßige Durchmischung. Sind aber chemische Lebensdauer und typische Transportzeiten vergleichbar, so ist das Spurengasfeld entsprechend der Verteilung von Quellen und Senken und insbesondere des Strömungsfeldes strukturiert; das Mischungsverhältnis des Spurengases zeichnet den Transport als sogenannter *Tracer* nach. Hierfür geeignete Gase sind in der Stratosphäre z.B.  $N_2O$ ,  $CH_4$  und – wie in der vorliegenden Arbeit näher erläutert wird – gasförmige Salpetersäure ( $HNO_3$ ) und die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW)  $CFCl_3$  (CFC11) und  $CF_2Cl_2$  (CFC12).

Chemisch kurzlebige Spurengase sind aufgrund ihrer hohen Reaktivität für die Atmosphärenchemie und den globalen Spurengashaushalt von Bedeutung. Dies trifft z.B. im Hinblick auf Ozon für die in der vorliegenden Arbeit behandelte chemische Familie des reaktiven Stickstoffs ( $\text{NO}_y$ ) zu.

Speziell zur globalen Aufklärung kleinräumiger Strukturen wurde an der Bergischen Universität–Gesamthochschule Wuppertal das Satellitenexperiment CRISTA (Cryogene Infrarot Spektrometer und Teleskope für die Atmosphäre) entwickelt und während zweier Space–Shuttle–Missionen erfolgreich eingesetzt. Kapitel 2.1 gibt einen kurzen Überblick über das CRISTA–Instrument. CRISTA mißt die Infrarotemissionen einer Vielzahl atmosphärischer Spurengase:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CF}_4$ , CFC11, CFC12,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HO}_2\text{NO}_2$ ,  $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{O}(^3\text{P})$  und Aerosole. Diese Vielfalt sowohl chemisch inerter Tracer als auch chemisch aktiver Spurengase eröffnet die Möglichkeit zu Dynamik– wie auch chemischen Studien.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Mischungsverhältnissfelder von  $\text{HNO}_3$ , CFC11 und CFC12 aus von CRISTA gemessenen Infrarotspektren abgeleitet (Kapitel 2.2). Details zur Ableitung dieser Spurengase sowie Fehlerabschätzungen und Vergleiche mit anderen Experimenten sind im Anhang zusammengestellt.

CFC11 und CFC12 stellen zusammen mit CRISTA–Messungen von  $\text{N}_2\text{O}$  einen Datensatz chemisch inerter Tracer dar, der in besonderer Weise für Studien der Stratosphärendynamik geeignet ist. Auf der anderen Seite ist  $\text{HNO}_3$  in der unteren und mittleren Stratosphäre die dominante Spezies der Stickstofffamilie. Zusammen mit  $\text{NO}_2$ –,  $\text{N}_2\text{O}_5$ – und  $\text{ClONO}_2$ –Verteilungen, die ebenfalls von CRISTA gemessen wurden, steht hiermit ein Datensatz der wichtigsten chemisch aktiven Stickstoffverbindungen in der Stratosphäre zu Verfügung, um sowohl die Gasphasenchemie als auch die Heterogenchemie zu analysieren. Unter heterogenen Reaktionen versteht man Reaktionen zwischen Gasen und flüssigen bzw. festen Partikeln (Aerosolen). Die Relativverteilung von Aerosolen läßt sich ebenfalls aus CRISTA–Messungen ableiten.

Mit CRISTA wurde eine bisher unerreichte dreidimensionale räumliche Auflösung der Temperatur– und Spurengasmessungen erzielt. So wurden während beider CRISTA–Missionen sogenannte Streamerstrukturen mit horizontalen Querschnitten bis herab zu wenigen hundert Kilometern nachgewiesen, die tropische Luft in mittlere Breiten transportieren und eine wichtige Rolle für die meridionale Zirkulation spielen [OFFERMANN et al., 1999].

Die meridionale Zirkulation in der Stratosphäre ist in den Tropen aufwärts und in den Polargebieten abwärts gerichtet. Der horizontale Austausch ist durch sogenannte Transportbarrieren am Rande der Subtropen und am Rande der Polarwirbel (polare Vortices) unterdrückt. Kapitel 3.1 gibt einen kurzen Überblick über die meridionale Zirkulation in der Stratosphäre. Die tropischen Transportbarrieren und ihr jahreszeitabhängiges Auftreten werden in Kapitel 3.2 untersucht. Anhand von CRISTA–Daten läßt sich auch die Geschwindigkeit des tropischen Aufwärtstransports abschätzen. Der schnelle Transport von

den Tropen in mittlere Breiten durch Streamer wird in Kapitel 3.3 analysiert. Für einen effektiven Transport ist hier die Irreversibilität wichtig, d.h. die tropische Luft darf nicht wieder in die Tropen zurückströmen. Dies wird anhand von CRISTA-2-Daten und einer Modellsimulation nachgewiesen. Transporte nahe des polaren Vortex sind Gegenstand von Kapitel 3.4. Hier wird der Transport aus dem südpolaren Vortex während CRISTA-1 an einem vom Hauptvortex abgespaltenen Wirbel und sogenannten polaren Filamenten verfolgt. In Kapitel 3.5 schließlich werden anhand von Tracer-Korrelationen Mischungsvorgänge am Beispiel der Südhemisphäre während CRISTA-1 untersucht. Hierbei spielen Austauschprozesse zwischen dem polaren Vortex und mittleren Breiten eine Rolle. Solche Austauschprozesse sind für den globalen Spurengashaushalt – z.B. die Ozonbilanz – von großem Interesse.

Welche Bedeutung der Chemie und auch ihrer Kopplung mit der Dynamik in der Stratosphäre zukommt, hat insbesondere das sogenannte Ozonloch über dem Südpolargebiet gezeigt. Seit etwa 1978 fallen die stratosphärischen Ozon-Mischungsverhältnisse und die gesamte Ozonsäulendichte über der Antarktis nach Ende der Polarnacht jeweils stark ab [FARMAN et al., 1985]. Die Möglichkeit des Ozonabbaues in katalytischen Zyklen durch  $\text{NO}_x$  [NICOLET, 1965; CRUTZEN, 1970; JOHNSTON, 1971] und  $\text{Cl}_x$  [MOLINA und ROWLAND, 1974] war zwar schon früh bekannt, aber erst die Kombination von dynamischen Effekten mit der dadurch ermöglichten (Heterogen-)Chemie lieferte die Grundlage zum Verständnis des Ozonlochs [CRUTZEN und ARNOLD, 1986]. Einen Überblick über die katalytischen Zyklen zum Ozonabbau bietet z.B. LARY (1997).

Der mögliche Ozonabbau bei mittleren geographischen Breiten durch  $\text{NO}_x$ , z.B. von hochfliegenden Flugzeugen, wird seit Entdeckung des  $\text{NO}_x$ -Zyklus diskutiert [z.B. JOHNSTON, 1971; VALKS und VELDER, 1999].

Bei detaillierten Analysen des Ozonabbaus müssen die relativen Anteile der einzelnen Mitglieder an der gesamten Stickstofffamilie – die sogenannte  $\text{NO}_y$ -Partitionierung – berücksichtigt werden. Diese  $\text{NO}_y$ -Partitionierung ist u.a. stark abhängig von der Aerosolbelastung der Stratosphäre [z.B. DANILIN et al., 1999; SEN et al., 1998; MORRIS et al., 1997; KINNISON et al., 1994; RINSLAND et al., 1994; KOIKE et al., 1994; WEBSTER et al., 1994; FAHEY et al., 1993]. Dies wurde besonders nach dem Ausbruch des Mt Pinatubo im Juni 1991 deutlich, der den stärksten Ausstoß an vulkanischem Aerosol im 20. Jahrhundert verursachte [McCORMICK et al., 1995]. Diese Aspekte machen die  $\text{NO}_y$ -Familie in der Stratosphäre zu einer interessanten Stoffgruppe. Kapitel 4.1 gibt eine Übersicht über die stratosphärische Stickstoffchemie.

Auch für chemische Analysen bietet CRISTA eine Reihe von Vorteilen: Der CRISTA-Datensatz enthält eine Reihe wichtiger chemisch aktiver Spurengase – insbesondere die oben angesprochenen Stickstoffverbindungen  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{ClONO}_2$ .

Zur Untersuchung der Photochemie und der Heterogenchemie bieten sich neben der direkten Verwendung der Meßdaten Analysen und Vergleiche mit chemischen Modellen an. Zum Studium chemisch aktiver Spurengase eignen sich gut sogenannte Chemische

Transportmodelle (CTM) [z.B. KHATTATOV et al., 1999], die ihre Dynamik aus bereits analysierten Windfeldern beziehen. Durch Führung des Modells durch Meßdaten (Meßdatenassimilation) können dabei aussagekräftige Analysen nahe an den spezifischen atmosphärischen Verhältnissen durchgeführt werden. Weiterhin liefert die Meßdatenassimilation mittels CTM eine physikalisch und chemisch motivierte Interpolationsmöglichkeit der Meßdaten vom räumlichen und zeitlichen Instrumentengitter auf ein reguläres und synoptisches Gitter (z.B. KHATTATOV et al., 1999; RIESE et al., 1999a).

In der vorliegenden Arbeit wird das Research on Ozone in the Stratosphere and its Evolution (ROSE)–Modell vom National Center for Atmospheric Research (NCAR) in Boulder (Colorado) verwendet. Das ROSE–Modell wurde ursprünglich als vollständiges (d.h. auch die Dynamik erzeugendes) sogenanntes General Circulation Modell (GCM) entwickelt [z.B. ROSE und BRASSEUR, 1989; GRANIER und BRASSEUR, 1991; SMITH, 1995] und wird hier als CTM [z.B. RIESE et al., 1999a, 2000] betrieben. Eine Beschreibung der Assimilation der  $\text{NO}_y$ –Daten von CRISTA findet sich in Kapitel 4.2. Dort wird auch die Führung des Modells durch die Meßdaten im Detail untersucht sowie die Fortpflanzung von Meßfehlern in die Modellergebnisse abgeschätzt.

Die Chemie der Stickstofffamilie ist sowohl durch Gasphasen– als auch durch Heterogenreaktionen bestimmt. Ein Assimilierungssystem gestattet es unter den realistischen Bedingungen der Messung, die Bedeutung der einzelnen Reaktionspfade innerhalb der Stickstoffchemie zu quantifizieren. Dies ist in Kapitel 4.3 im Detail dargestellt.

Aufgrund der chemischen Kopplung des  $\text{N}_2\text{O}_5$  an das Hintergrundaerosol kann die chemische Konsistenz der CRISTA– $\text{NO}_y$ –Daten mit externen Datensätzen des Hintergrund-aerosols geprüft werden, wie in Kapitel 4.4 dargelegt wird. Aufgrund des großen zeitlichen Abstands zum Ausbruch des Mt Pinatubo stellt der CRISTA–Datensatz von  $\text{N}_2\text{O}_5$  (insbesondere CRISTA–2) die zur Zeit einzige verfügbare globale Messung bei niedriger Aerosolbelastung dar.

Die chemisch reaktiven Stickstoffverbindungen wie  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  zeigen aufgrund von Photolysereaktionen auch starke tageszeitliche Variationen. Der tägliche Austausch zwischen  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  sowie die chemische Konsistenz dieser CRISTA–Messungen kann direkt an den Meßdaten demonstriert werden.

Zur Erfassung tageszeitlicher Variationen ist CRISTA in zweifacher Hinsicht besonders geeignet: Zum einen kann CRISTA aufgrund der Messung von Infrarotemissionen im Gegensatz zu Okkultations– oder UV–Experimenten zu allen Lokalzeiten messen. Zum anderen werden durch den gleichzeitigen Einsatz von drei Teleskopen die durch die Orbitgeometrie vorgegebenen Lokalzeitfenster stark erweitert, so daß größere zusammenhängende Abschnitte der Tagesgänge reaktiver Gase (z.B. am Terminator) analysiert werden können. Unter Berücksichtigung der Photochemie wird in Kapitel 4.4 darüberhinaus der Einfluß des Aerosols auf die Stickstoffchemie während der beiden CRISTA–Missionen und während eines ebenfalls von der Bergischen Universität–Gesamthochschule Wuppertal durchgeführten Ballonexperiments von 1986 verglichen. In Kapitel 4.5 werden die

dabei möglichen Einflüsse von Temperatur- und Ozonvariationen abgeschätzt.

Wie oben bereits angedeutet, spielt besonders auch die Kopplung zwischen Chemie und Dynamik eine wichtige Rolle. Dies gilt nicht nur für Ozon, sondern auch für die Stickstoffchemie, wie in Kapitel 4.6 gezeigt wird. So kann zum Beispiel in dynamischen Strukturen wie Streamern die Stickstoffchemie durch den sogenannten chemischen Eddyeffekt beeinflusst werden. Dies ist für den globalen Haushalt von Stickstoffverbindungen wichtig.

Ebenso kann aber auch die Heterogenchemie der Stickstofffamilie durch dynamisch erzeugte Strukturen im Aerosolfeld lokal stark moduliert werden. Hierbei ist von entscheidender Bedeutung, daß aus CRISTA-Messungen erstmals global räumlich hochaufgelöste Relativverteilungen des stratosphärischen Aerosols gewonnen werden können. Die hieraus ableitbaren Variationen in den Verteilungen reaktiver Stickstoffverbindungen sind insbesondere für lokale Analysen wichtig.

## 2 Das CRISTA-Experiment

### 2.1 Übersicht über das Experiment

Je nach Zielsetzung bietet jeder Träger eines Meßsystems gewisse Vorteile: So sind bodengebundene Messungen gut zur Aufnahme langer Zeitreihen geeignet. In-situ-Methoden mit ballon- bzw. raketengestützten Meßgeräten liefern eine gute vertikale Auflösung, während bei hoher horizontaler Auflösung Beobachtungen vom Flugzeug aus führend sind. Hierbei liefern diese Verfahren immer einen entweder räumlich oder zeitlich eng begrenzten Datensatz. Längerfristige und auch globale Beobachtungen können Satelliten-gestützte Fernerkundungsexperimente liefern. Um zusätzlich eine gute räumliche Auflösung zu erreichen, sind spezielle Techniken erforderlich. Hierbei hat die Beobachtung von Infrarotemissionen im thermisch angeregten Spektralbereich eine Reihe von Vorteilen wie Tageszeitunabhängigkeit und Vernachlässigbarkeit von Mehrfachstreuung.

An der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal wurde zur globalen Messung einer Reihe von Spurengasen sowie von Temperatur und Druck das Satellitenexperiment CRISTA entwickelt. CRISTA wurde in den Trägersatelliten ASTRO-SPAS [WATTENBACH und MORITZ, 1997] eingebaut und mit dem Space Shuttle für zwei Flüge mit je rund acht Tagen Meßdauer auf einer 300 km hohen Umlaufbahn ausgesetzt. Nach der Freiflugphase wurde CRISTA wieder eingefangen und zusammen mit den auf Bandgeräten aufgezeichneten Meßdaten nach Wuppertal zurückgebracht. Die wissenschaftliche Zielsetzung von CRISTA umfaßt die globale dreidimensionale Vermessung der Spurengasverteilungen und der Temperatur in der mittleren Atmosphäre mit einer bis dahin unerreicht hohen räumlichen Auflösung zur Ableitung kleinskaliger Dynamik, Photochemie und Energiebilanz [OFFERMANN, 1993; OFFERMANN et al., 1999].

CRISTA erfaßt mittels Horizontsondierung die Infrarotemissionen atmosphärischer Spurengase mit drei Teleskopen, deren Sehstrahlen horizontal jeweils um Winkel von  $18^\circ$



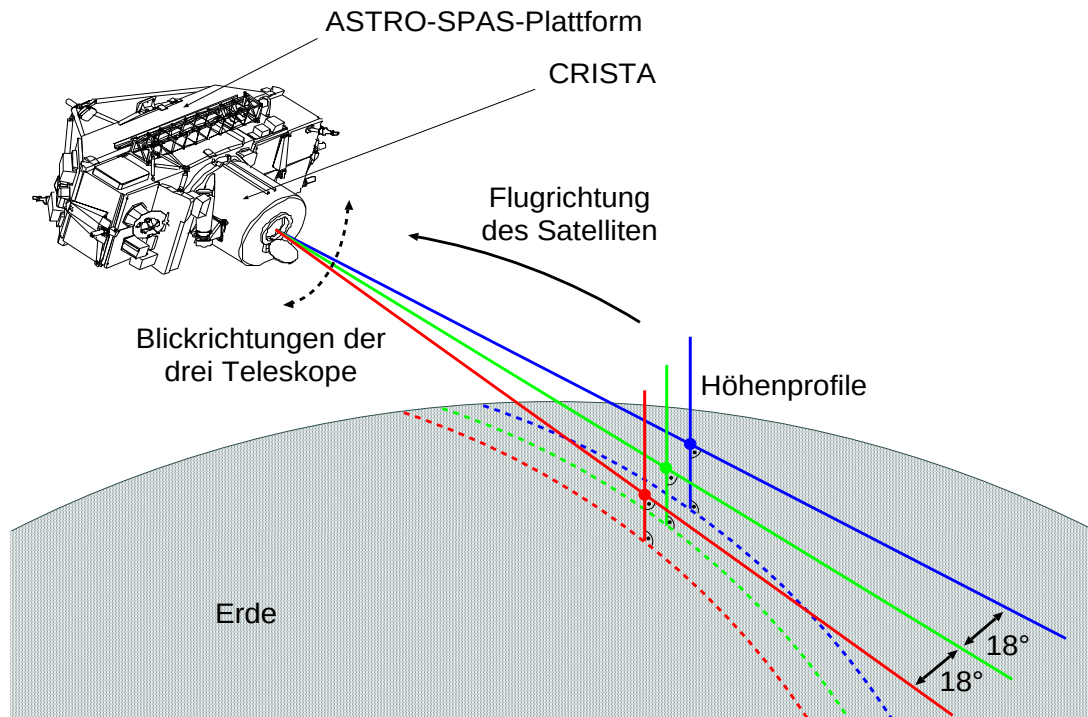


Abbildung 1: Meßgeometrie von CRISTA

versetzt sind (Abb. 1). Den Teleskopen sind vier Gitterspektrometer vom Typ Ebert-Fastie mit einem spektralen Auflösungsvermögen von rund 500 nachgeschaltet: Jeweils ein Spektrometer pro Teleskop mißt im Wellenlängenbereich 4–14  $\mu\text{m}$ , und ein weiteres am zentralen Teleskop im Bereich 14–71  $\mu\text{m}$ . Die Optik ist im Detail bei BARTHOL (1994) beschrieben.

CRISTA erfaßt die Atmosphäre als global messendes Satellitenexperiment mit einer räumlichen Auflösung von bis zu  $200 \times 650$  km horizontal und 2 km vertikal. Diese hohe räumliche Auflösung erreicht man quer zur Flugbahn durch den gleichzeitigen Einsatz der drei Teleskope. Durch die Kühlung der gesamten Optik einschließlich der Infrarotdetektoren mit fast 800 l flüssigem Helium auf bis herab zu 2,5 K werden Eigenemissionen von CRISTA unterdrückt. Hierdurch werden schnelle Messungen mittels empfindlicher Infrarotdetektoren möglich, wodurch auch in Flugrichtung eine hohe räumliche Auflösung erzielt wird. Eine Beschreibung des Kühlkonzepts von CRISTA findet sich bei TRANT (1993). Durch Schwenken der Blickrichtung werden – von oben beginnend – die Höhenprofile abgetastet, wobei pro Sekunde in jedem Spektrometer ein Spektrum gemessen wird.

Das optische Nutzsignal wird mit Choppern zerhackt und auf der Elektronikseite mittels der Lock-In-Technik weiterverarbeitet und digitalisiert. Je nach Meßmodus wird in 30–60 s je ein komplettes Höhenprofil mit allen 26 Detektoren (bzw. 29 Detektoren bei

CRISTA-2) gleichzeitig aufgenommen. Während einer CRISTA-Mission fallen dabei rund 13 GB Spektraldaten an.

Die CRISTA-1-Mission fand im Rahmen des Space Shuttle Fluges STS-66 statt und lieferte rund 50.000 Höhenprofile für den Zeitraum vom 4.11. bis 12.11.1994. Die Bahn mit 57° Inklination erlaubte eine Breitenüberdeckung von 67°N bis 57°S. Der zweite CRISTA-Flug (Space Shuttle Flug STS-85) ergab etwa die gleiche Datenmenge für die Zeit vom 8.8. bis 16.8.1997. Hier wurde die ASTRO-SPAS-Plattform auf der nördlichen Bahnhälfte jeweils nach Norden und auf der südlichen nach Süden geschwenkt, so daß ein Breitenbereich von 74°N bis 74°S abgedeckt werden konnte.

Während der beiden CRISTA-Missionen wurden zur Validierung jeweils weltweite Kampagnen mit bodengestützten sowie Ballon- und Raketenexperimenten durchgeführt, wobei mit den verschiedensten Techniken Temperatur, Spurengaskonzentrationen, Winde, Totaldichte u.a. gemessen wurden [BITTNER und OFFERMANN, 1994; LEHMACHER und OFFERMANN, 1997]. Einen umfassenden Überblick über das CRISTA-Experiment bieten OFFERMANN et al. (1999) und GROSSMANN et al. (2000).

## 2.2 Ableitung von $\text{HNO}_3$ -, CFC11- und CFC12-Mischungsverhältnissen

Die einzelnen Datenprodukte der CRISTA-Auswertung werden zur besseren Übersicht in vier Stufen unterteilt (Tab. 1).

Tabelle 1: Unterteilung der Daten nach Stufe 0 bis Stufe 3

|         |                                                                                                                                                           |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Stufe 0 | Rohdaten :<br>Detektor-, Spiegel- und Gitterinformationen als elektr. Spannungswerte<br>Lagedaten, Eichparameter und Informationen zum Instrumentenstatus |
| Stufe 1 | kalibrierte Strahlungsdichten (Spektren)<br>auf Instrumentengitter                                                                                        |
| Stufe 2 | Mischungsverhältnisse, Druck, Temperatur<br>auf Instrumentengitter                                                                                        |
| Stufe 3 | Mischungsverhältnisse, Druck, Temperatur<br>auf synoptischem Gitter                                                                                       |

Zur Überführung der CRISTA-Rohdaten (elektrische Spannungswerte) in spektrale Strahlungsdichten wurde das bei PREUSSE (1995a, 1995b) beschriebene Verfahren zur Einrechnung der Eichdaten verwendet; hierbei wurden neben den zur Überprüfung der Langzeitstabilität durchgeführten Eichläufen vor und nach dem Flug auch während des Fluges durchgeführte Eichungen miteinbezogen, wobei die geschlossene Verschlußhaube an der gemeinsamen Teleskopöffnung des CRISTA-Instruments als Schwarzkörper diente. Weitere Details zur Erzeugung der Stufe-1-Daten sind bei SPANG (1997) dargelegt. In Tab. 2

sind die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Auswertung von  $\text{HNO}_3$ , CFC11 und CFC12 benutzten Detektoren und deren Wellenlängenbereiche zusammengestellt. Die Detektoren des linken und rechten Spektrometers werden im folgenden mit SL (*Spectrometer Left*) bzw. SR (*Spectrometer Right*) bezeichnet, die des kurzwelligen zentralen Spektrometers mit SCS (*Spectrometer Center Short Wavelength*) zur Unterscheidung vom hier nicht analysierten langwelligen zentralen Spektrometer SCL (*Spectrometer Center Long Wavelength*). Im Stufe-1-Datenformat liegen die Strahlungsdichten auf einem Wellenzahlgitter (Stützstellen) zur Weiterverarbeitung vor.

Tabelle 2: Ausgewertete Detektoren

| Detektor       | ges. Wellenzahlbereich       | Stützstellenabstand   | ausgewertete Gase                  |
|----------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| SL5, SCS6, SR6 | 777...864,5 $\text{cm}^{-1}$ | 0,35 $\text{cm}^{-1}$ | $\text{HNO}_3$ , CFC11, (Aerosol)  |
| SL4, SCS5, SR5 | 849...959 $\text{cm}^{-1}$   | 0,44 $\text{cm}^{-1}$ | CFC12, ( $\text{HNO}_3$ , Aerosol) |

CRISTA mißt die Strahlungsemissionen der atmosphärischen Spurengase mittels Horizontsondierung im mittleren bis fernen Infrarot. Bei bekannten Spektraldaten (Linienstärken bzw. Absorptionsquerschnitten aus Labormessungen) kann aus den Mischungsverhältnissen sowie Druck und Temperatur unter Vernachlässigung von Streuprozessen die Strahlungsdichte, die CRISTA erreicht, mit der Strahlungstransportgleichung (Gleichung 1) berechnet werden:

$$I(\nu) = \int_0^\infty B_\nu(T(s)) k_\nu(T(s), p(s)) \rho(s) \mu(s) \tau_\nu(T(s), p(s)) ds \quad (1)$$

mit

$I(\nu)$  Strahlungsdichte am Instrument

$k_\nu$  Absorptionsquerschnitt

$T$  Temperatur

$p$  Druck

$\rho$  Gesamtdichte

$\mu$  Volumenmischungsverhältnis

$B_\nu$  Planckfunktion

$\tau_\nu$  Transmission zwischen Instrument ( $s = 0$ ) und Ort  $s$  auf dem Sehstrahl:

$$-\ln \tau(T(s), p(s)) = \int_0^s k_\nu(T(s'), p(s')) \rho(s') \mu(s') ds'$$

In Gleichung 1, die in dieser Form für Emission und Absorption eines Gases gilt, müssen bei Rechnungen mit mehreren Gasen noch deren Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Die Berechnung der Strahlungsdichte mittels Gleichung 1 wird als *Vorwärtsrechnung*

bezeichnet, wobei die bei GORDLEY et al. (1981) beschriebene Näherungsmethode, die einen wesentlichen Rechenzeitgewinn bringt, verwendet wird. Umgekehrt wird bei der Dateninversion (im sogenannten *Retrieval*) die Vorwärtsrechnung dazu verwendet, um aus der gemessenen Strahlungsdichte in einem iterativen Verfahren auf Temperatur, Druck und Mischungsverhältnisse zu schließen. Dabei wird zuerst aus einer Emission des  $\text{CO}_2$ , das mit bekanntem Mischungsverhältnis wegen der großen chemischen Lebensdauer bis in die Mesosphäre homogen verteilt ist, Temperatur und – unter Annahme hydrostatischen Gleichgewichts – der Druck abgeleitet. Aus den Emissionen der anderen Spurengase lassen sich nun deren Mischungsverhältnisse bestimmen. In der aktuell auszuwertenden Höhenstufe werden nach dem sogenannten Onion-peeling-Verfahren jeweils die Strahlungsbeiträge der auf dem Sehstrahl darüberliegenden Schichten berücksichtigt [RIESE, 1999b]. Die für das Retrieval notwendigen Linienstärken und Absorptionsquerschnitte wurden der HITRAN-96-Datenbasis [ROTHMAN et al., 1998] entnommen.

Details zum Retrievalprozeß und speziell zur Ableitung von  $\text{HNO}_3$ -, CFC11- und CFC12-Mischungsverhältnissen werden im Anhang diskutiert. Während  $\text{HNO}_3$ - und CFC11-Mischungsverhältnisse Teil des CRISTA-Standarddatensatzes sind, der an die wissenschaftliche Gemeinschaft verteilt wird und öffentlich verfügbar ist, wurden CFC12-Mischungsverhältnisse im Rahmen einer besonderen Retrievalstudie abgeleitet. Abschätzungen der systematischen und statistischen Fehler sowie Vergleiche mit anderen Experimenten sind ebenfalls im Anhang zusammengestellt.

## 3 Dynamische Prozesse in der Stratosphäre

### 3.1 Großräumige Zirkulation in der Stratosphäre

Das grobe stratosphärische Zirkulationsmuster wurde zuerst von BREWER (1949) und DOBSON (1956) anhand der Wasserdampf- und Ozonverteilung abgeleitet: So läßt sich die trockene Stratosphäre durch Ausfrieren von Wasserdampf aus der in den Tropen aufsteigenden troposphärischen Luft an der in diesen Breiten besonders kalten Tropopause erklären. Das Auftreten maximaler Ozonkonzentrationen bei hohen Breiten trotz maximaler Ozonproduktion (aufgrund von  $O_2$ -Photolyse) bei niedrigen Breiten ist erklärbar durch den meridionalen Transport zu höheren Breiten und dortiges Absinken der Luftmassen.

In jüngerer Zeit konnte sogar gezeigt werden, daß dem Wasserdampfgehalt der aufsteigenden tropischen Luftsäule die zeitliche Vorgeschichte der Tropopausentemperaturen als Modulation im Mischungsverhältnis aufgeprägt ist [MOTÉ et al., 1996], was unter der anschaulichen Bezeichnung *Tape Recorder Effect* bekannt wurde. Aus der Laufzeit des Modulationsmusters wurde ein mittlerer Vertikalwind von 0,2–0,4 mm/s im Tropopausenbereich abgeleitet [MOTÉ et al., 1996].

Als Motor für die oben beschriebene Brewer–Dobson–Zirkulation galt lange Zeit das breitenabhängige Strahlungsheizen durch die Sonne: Maximale Erwärmung der Luft in den Tropen erzeugt den dortigen Aufwärtstransport bis in die Stratosphäre hinein – ein Bild, daß einer „Druckpumpe“ entspricht. Inzwischen setzt sich jedoch die Vorstellung durch, daß die globale Zirkulation eher von mittleren Breiten aus angetrieben wird: Im Winter ist der Hintergrundwind bis in die Mesosphäre hinauf im wesentlichen ostwärts gerichtet, so daß planetare Wellen bis in die obere Stratosphäre aufsteigen können, wo sie durch Brechen Impuls an den Hintergrundwind abgeben. Dabei wird der Hintergrundwind abgebremst und z.B. auf der Nordhemisphäre eine westwärtsgerichtete Kraft ausgeübt, die eine nordwärtsgerichtete Corioliskraft ergibt. Dies entspricht dem Bild einer „Saugpumpe“, die Luft von den Tropen her zu höheren Breiten ansaugt. Entsprechende Modellrechnungen hierzu finden sich z.B. bei HAYNES et al. (1991) und HOLTON et al. (1995).

Während planetarer Wellenaktivität (Winter) verläuft der horizontale Transport von den Subtropen zu höheren Breiten im wesentlichen adiabatisch, d.h. auf sogenannten isentropen Flächen. Hierzu wird die potentielle Temperatur  $\theta$  definiert, die der Temperatur entspricht, die ein Luftpaket mit der Temperatur  $T$  nach adiabatischem Transport von der Höhe  $z$  zum Boden (Druckniveau  $p_0$ ) hätte:

$$\theta(z) = \left( \frac{p_0}{p(z)} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} T(z) \quad \text{mit} \quad \gamma = c_p/c_v = 1,4 \quad (2)$$

Flächen konstanter potentieller Temperatur sind auch Flächen konstanter Entropie. Schnelle Transporte ohne „extrinsische“ (diabatische) Heizung/Kühlung (z.B. durch

Strahlungsabsorption, chemische Reaktionen oder Reibung) verlaufen auf isentropen Flächen. Die potentielle Temperatur wird daher für Transportstudien häufig als Höenskala verwendet.

Dem Luftaustausch zwischen den Tropen und den Polargebieten stehen in der Stratosphäre zwei Hindernisse im Weg: Die sogenannten tropischen Transportbarrieren bei jeweils etwa 10–20° geographischer Breite und die Ränder der polaren Vortices bei jeweils rund 60–70° Breite.

Zwischen den tropischen Transportbarrieren und den Rändern der polaren Vortices befindet sich jeweils die nord- bzw. südhemisphärische sogenannte *Surfzone*, die insbesondere im Winter durch brechende planetare Wellen gut durchmischt ist [MCINTYRE und PALMER, 1984]. Durch die starke Unterdrückung von horizontalen Transporten über die genannten Barrieren hinweg können sich an diesen Grenzen starke horizontale Gradienten z.B. in den Mischungsverhältnissen von Tracern ausbilden.

Nach dem sogenannten *Tropical Pipe Model* [PLUMB, 1996] ist in der Stratosphäre lediglich ein Transport durch die subtropischen Transportbarrieren aus den Tropen heraus zu höheren Breiten erlaubt, während die umgekehrte Richtung verboten ist. Eine Erweiterung dieser Modellvorstellung zum sogenannten *Leaky Tropical Pipe Model* [NEU und PLUMB, 1999] läßt in gewissem Umfang auch Transporte von höheren Breiten in die Tropen hinein zu.

Analog hierzu bilden die polaren Vortices relativ abgeschlossene Luftmassen, wobei hier der Transport aus dem Vortex heraus zu niedrigeren Breiten hin nach JUCKES und MCINTYRE (1987) weniger unterdrückt ist als umgekehrt. Die hier angesprochenen meridionalen Transporte werden im folgenden anhand von CRISTA-Daten genauer beleuchtet.

### 3.2 Zweidimensionale Transportanalysen mittels der CRISTA-Daten

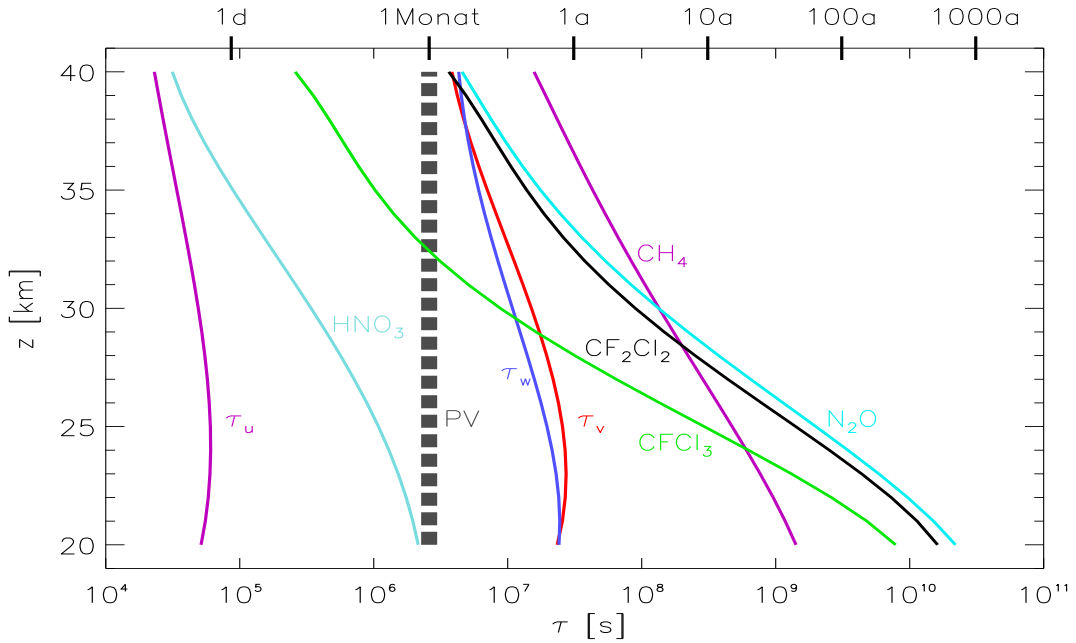
Für einen guten Tracer, d.h. eine Größe, an deren Verteilung sich Transportvorgänge verfolgen lassen, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Die Zeitskala, auf der die Größe eine Erhaltungsgröße sein soll (z.B. chemische Lebensdauer), muß etwa vergleichbar oder größer als die Zeitkonstante des interessierenden dynamischen Vorgangs sein. (Bei zu kleiner Lebensdauer läßt sich der Transport nicht ausreichend weit verfolgen, bei sehr großer Lebensdauer folgt langfristig eine Gleichverteilung wie z.B. bei CO<sub>2</sub> in der mittleren Atmosphäre.)
- Starke räumliche Gradienten sind von Vorteil, damit auch geringfügig ausgelenkte Luftpakete bereits von der Umgebung unterscheidbar sind.

„Klassische“ Tracer sind z.B. N<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub> [JONES und PYLE, 1984] und die *potentielle Vorticity*  $Q$ .

$$Q = -g(\zeta + f)\frac{\partial\theta}{\partial p} \quad \text{mit} \quad \zeta = (\vec{\nabla} \times \vec{v}_h) \cdot \vec{k} \quad (3)$$

Hierbei ist  $g$  die Fallbeschleunigung,  $\vec{v}_h$  die horizontale Windgeschwindigkeit,  $\vec{k}$  der vertikale Einheitsvektor und  $f$  der Coriolisparameter ( $f = 2\Omega \sin \phi$ ; wobei  $\Omega$  die Winkelgeschwindigkeit der Erddrehung und  $\phi$  die geographische Breite bezeichnet). Für adiabatische Vorgänge stellt die potentielle Vorticity eine dem Drehimpuls ähnliche Erhaltungsgröße dar und kann wie ein materieller Tracer behandelt werden [z.B. HAYNES und McINTYRE (1990)]. Abbildung 2 zeigt die Lebensdauern der wichtigsten Tracer und der in diesem Kapitel behandelten Spurengase sowie typische Zeitskalen für horizontale und vertikale Transporte.



**Abbildung 2:** Photochemische Lebensdauern verschiedener Tracer und typische Zeitskalen für horizontale ( $\tau_u$  zonal,  $\tau_v$  meridional) und vertikale Transporte ( $\tau_w$ ) in der Stratosphäre [BRASSEUR und SOLOMON, 1986]. Die Zeitskala von einem Monat, auf der die potentielle Vorticity eine Erhaltungsgröße ist, stellt nur eine grobe obere Schranke dar [z.B. DESSLER, 2000].

Geht man von typischen meridionalen Transportzeiten von einigen Monaten aus, so sind  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_4$  praktisch in der gesamten Stratosphäre als Tracer geeignet, aber auch CFC11 und CFC12 sind gute Tracer, sofern sie in genügend hohen (nachweisbaren) Mischungsverhältnissen vorliegen, was bei CRISTA bis herauf auf ca. 25 km bzw. 30 km der Fall ist. Die mittlere photochemische Lebensdauer von  $\text{HNO}_3$  liegt in der Stratosphäre zwischen der Zeitskala, auf der die potentielle Vorticity eine Erhaltungsgröße ist, und der typischen zonalen Transportzeitkonstanten. Trotz der relativ kurzen Lebensdauer ist  $\text{HNO}_3$  in der mittleren und unteren Stratosphäre noch bedingt als dynamischer Tracer

geeignet. Voraussetzung hierbei ist neben ausreichend hohem Mischungsverhältnis, daß der Einfluß der Chemie nicht zu stark wird, wie es oberhalb etwa 30 km Höhe durch die  $\text{HNO}_3$ -Photolyse und bei polaren Breiten durch die Heterogenchemie an sogenannten polaren Stratosphärenwolken (s. Kapitel 4.1) der Fall ist.

Von den räumlichen Gradienten von  $\text{N}_2\text{O}$  und CFC11 vermittelt Abb. 3 eine Vorstellung:

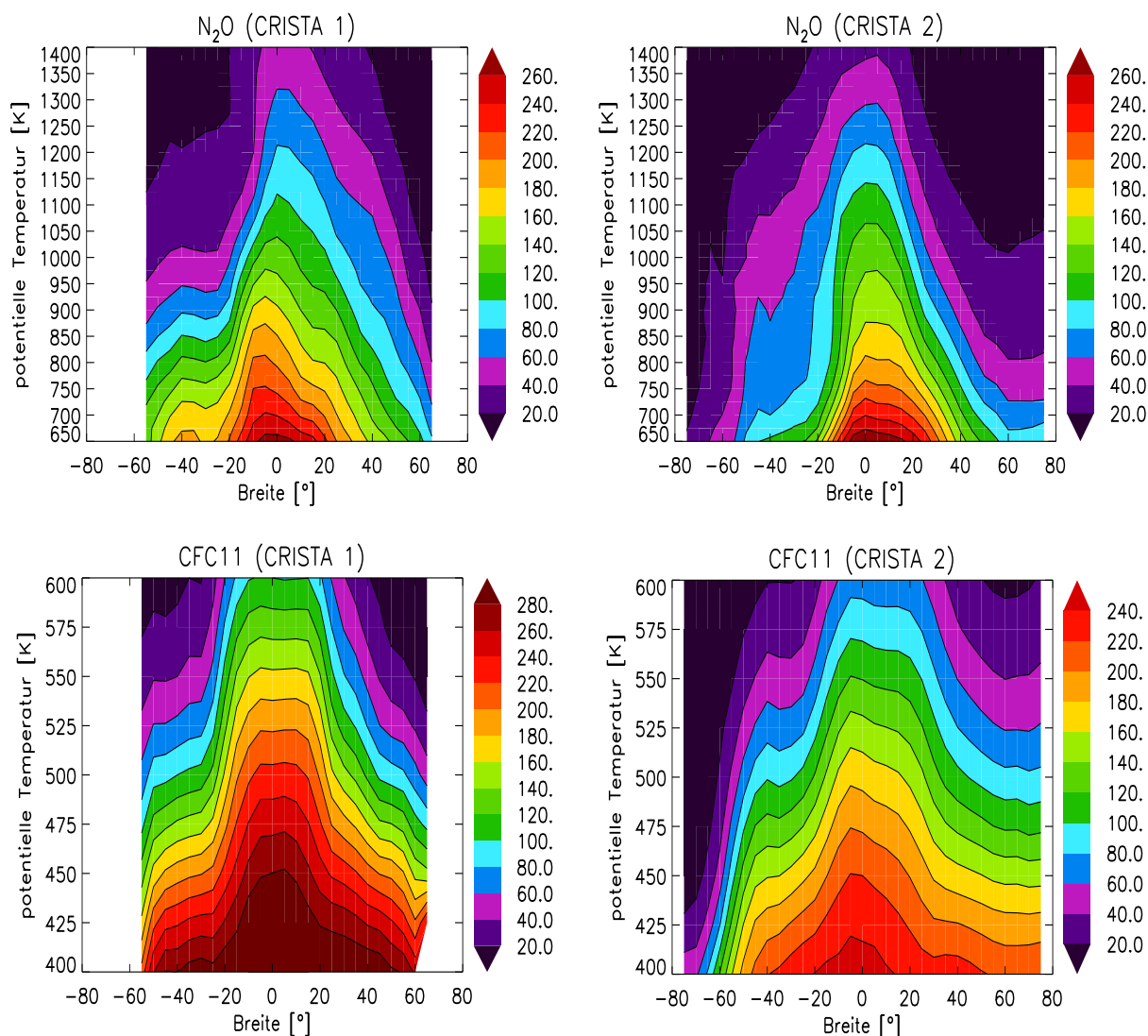


Abbildung 3: Höhen-Breiten-Querschnitte von  $\text{N}_2\text{O}$ - und CFC11 (CRISTA-1 und CRISTA-2). Der Höhenbereich von CFC11 schließt bei 600–650 K (ca. 24–26 km) etwa an den des  $\text{N}_2\text{O}$  an. Eine potentielle Temperatur von 400 K (ca. 15 km Höhe) entspricht etwa der unteren Grenze der CFC11-Daten und 1400 K (ca. 48 km) grob der Stratopausenhöhe.

Sowohl  $\text{N}_2\text{O}$  als auch CFC11 werden am Boden freigesetzt und gelangen von unten in die Stratosphäre. Die Photolyse stellt die einzige stratosphärische Senke dar und erzeugt den vertikalen Mischungsverhältnis-Gradienten. Im Bereich der Tropen ist hierbei



gut der großräumige Aufwärtstransport zu erkennen. Die Unterschiede in der  $\text{N}_2\text{O}$ - und CFC11-Verteilung zwischen den beiden CRISTA-Missionen gehen auf die unterschiedlichen Jahreszeiten zurück (CRISTA-1: nördl. Spätherbst, CRISTA-2: Nordsommer). In Abb. 4 sind für tropische Breiten zonale Mittelwerte von  $\text{N}_2\text{O}$  und CFC11 gezeigt.

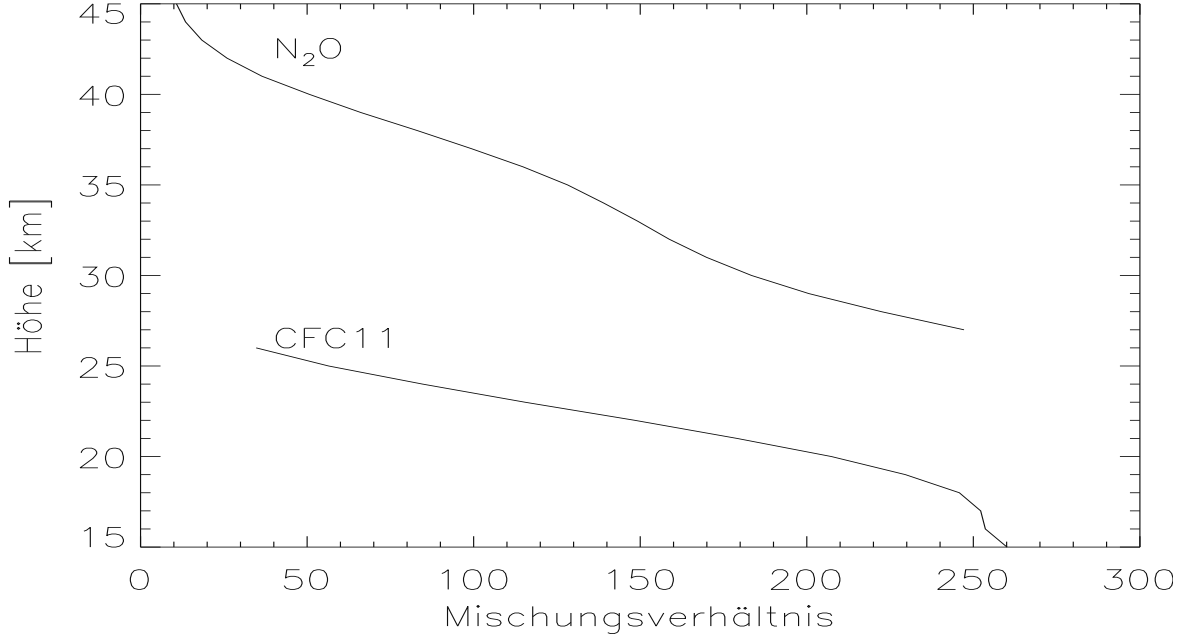


Abbildung 4: Tropische Höhenprofile von  $\text{N}_2\text{O}$  und CFC11 während CRISTA-2 (zonale Mittel für  $0-10^\circ\text{N}$  vom 12.8.1997).  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnisse sind in ppbv und CFC11-Mischungsverhältnisse in pptv angegeben.

Aus dem Mischungsverhältnis-Gradienten läßt sich hier der mittlere Vertikalwind abschätzen. Die zeitliche Bilanz eines Spurengases X (Mischungsverhältnis  $\mu_X$ , Gesamteilchendichte  $n$ ) läßt sich durch die Kontinuitätsgleichung (Gleichung 4) aus der Produktion  $P_X$  und dem Verlust  $L_X$  durch die Chemie und den Transport durch das Geschwindigkeitsfeld  $\vec{v}$  bestimmen:

$$\frac{\partial(\mu_X n)}{\partial t} = P_X - L_X - \vec{\nabla} \cdot (\mu_X n \vec{v}) \quad (4)$$

Im zeitlichen Gleichgewicht ( $\mu_X = \text{const.}$ ) folgt im eindimensionalen Bild, d.h. unter Vernachlässigung horizontaler Transporte ( $\vec{v} = (u, v, w)$  mit  $u, v = 0$ ), für Tracer mit einer stratosphärischen Senke ( $P = 0$ ):

$$w \frac{\partial(\mu_X n)}{\partial z} \approx -L_X \quad (5)$$

Drückt man den chemischen Verlust durch die photochemische Lebensdauer  $\tau_X$  mit  $\tau_X = \mu_X n / L_X$  aus, so erhält man nach Integration

$$w \approx \frac{1}{\mu_X(z_1)n(z_1) - \mu_X(z_2)n(z_2)} \int_{z_1}^{z_2} \frac{\mu_X(z)n(z)}{\tau_X(z)} dz \quad (6)$$

Unter Verwendung tropischer stratosphärischer Lebensdauern für  $\text{N}_2\text{O}$  und CFC11 [MINSCHWANER et al., 1993] erhält man für die bei CRISTA-2 gemessenen Profile dieser Gase mittlere Vertikalwinde von 0,05–0,25 mm/s im Höhenbereich von 20–35 km. Dies paßt von der Größenordnung her zu den Abschätzungen anhand des Tape Recorder Effects (0,2–0,4 mm/s; MOTE et al., 1996), liegt jedoch eher an der unteren Grenze. Hier macht sich die Näherung durch die Vernachlässigung horizontaler Transporte bemerkbar: Bei troposphärischen Quellen und stratosphärischen Senken (wie bei  $\text{N}_2\text{O}$  und CFC11) nimmt das Mischungsverhältnis in der Stratosphäre mit zunehmender Höhe und Breite ab. Horizontale Transporte und Mischungsprozesse zwischen den Tropen und mittleren Breiten führen hier zu einer Absenkung tropischer Mischungsverhältnisse. Dies führt dazu, daß Gleichung 6 nur eine untere Grenze für den Vertikalwind ergibt und zeigt somit auch die (quantitative) Bedeutung der horizontalen Transporte zwischen Tropen und mittleren Breiten.

Die Tatsache, daß die Isoplethen (Isolinien des Mischungsverhältnisses) der in Abb. 3 gezeigten Tracer nicht parallel zu den Isentropen verlaufen, zeigt, daß der großräumige horizontale Transport aus den Tropen heraus im zonalen Mittel auf langen Zeitskalen und somit diabatisch verläuft. Auf lokal begrenzte schnelle horizontale Transportmöglichkeiten wird weiter unten eingegangen. Während CRISTA-2 hat sich auf der Südhemisphäre (Winter) bei etwa  $10^\circ\text{S}$  eine starke Transportbarriere ausgebildet (s. Abb. 3). Durch die starke Aktivität brechender planetarer Wellen ist die Surfzone (bis rund  $50^\circ\text{S}$ ) im zonalen Mittel gut durchmischt, was am flacheren Verlauf der Isoplethen (verglichen mit  $10^\circ\text{S}$ ) zu erkennen ist. Diese gute Durchmischung der Luft am subtropischen Rand der Surfzone mit Luft höherer Breiten und der unterdrückte Austausch durch die Transportbarriere erzeugt die sichtbaren starken meridionalen Gradienten im Mischungsverhältnis. Der weitere starke Abfall der Isoplethen bei etwa  $50\text{--}60^\circ\text{S}$  geht auf den Rand des südpolaren Vortex zurück. Auf der Nordhemisphäre (Sommer) fehlt die subtropische Transportbarriere im Höhenbereich des  $\text{N}_2\text{O}$  praktisch ganz. Außerdem ist die Stratosphäre bei mittleren Breiten oberhalb von etwa 500 K potentieller Temperatur meridional schlechter durchmischt. Dies führt insgesamt zu einer gleichmäßigen meridionalen Neigung der Isoplethen gegenüber den Isentropen. Mit den CRISTA-Daten kann somit die im Zusammenhang mit dem Tropical Pipe Model geäußerte Vermutung, daß die subtropischen Transportbarrieren jahreszeitlich abhängig auftreten [PLUMB, 1996], bestätigt werden.

Eine in diesem Zusammenhang interessante Situation zeigen die CRISTA-1-Daten: Hier ist eine subtropische Transportbarriere sowohl im Süden (spätes Frühjahr) als auch im Norden (Spätherbst) zu erkennen. Die südliche Transportbarriere ist hierbei vermutlich ein Relikt des vergangenen Südwinters; die nördliche Transportbarriere des bevorstehenden Winters ist hingegen noch im Aufbau begriffen.

Abbildung 5 zeigt Höhen-Breiten-Querschnitte von  $\text{HNO}_3$  während der beiden CRISTA-Missionen. Da  $\text{HNO}_3$  im wesentlichen stratosphärische Quellen besitzt, ist das Gebiet des tropischen Aufwärtstransports im Gegensatz zu  $\text{N}_2\text{O}$  und CFC11 durch niedrige Mi-

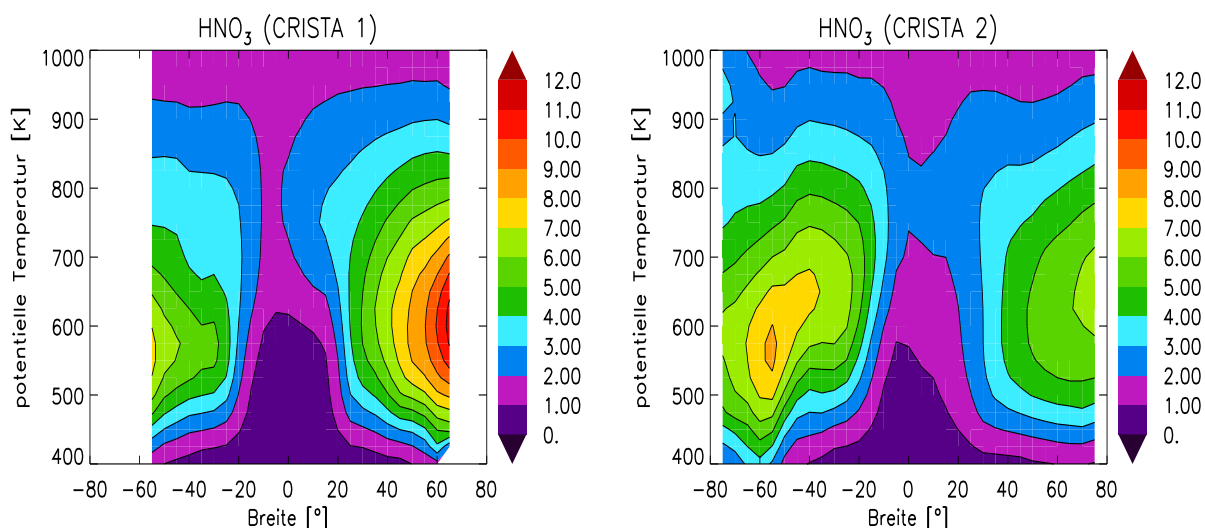


Abbildung 5: Höhen–Breiten–Querschnitte von  $\text{HNO}_3$  (CRISTA–1 und CRISTA–2). (Eine potentielle Temperatur von 400 K entspricht ca. 15 km und 1000 K ca. 36 km Höhe.)

schungsverhältnisse gekennzeichnet. In der mittleren und oberen Stratosphäre oberhalb etwa 800 K potentieller Temperatur (ca. 30 km Höhe) führt dann die zunehmende Photolyse wieder zu einem Abfall der Mischungsverhältnisse. Mit dem horizontalen Transport aus den Tropen zu höheren Breiten wächst das  $\text{HNO}_3$ –Mischungsverhältnis aufgrund der zunehmenden Verweilzeit der Luftmasse in der Stratosphäre an. Im polaren Vortex kann – wie bei CRISTA–2 südlich ca.  $60^\circ\text{S}$  sichtbar –  $\text{HNO}_3$  durch Denitrifizierung und durch Mischen mit aus größeren Höhen absinkenden Luftmassen wieder abnehmen. Die starke hemisphärische Asymmetrie bei  $\text{HNO}_3$  ist durch die jahreszeitliche Abhängigkeit der  $\text{NO}_y$ –Chemie begründet (vgl. Kapitel 4.1). Wie auch bei  $\text{N}_2\text{O}$  und CFC11 ist bei  $\text{HNO}_3$  konsistenterweise die Zone maximalen tropischen Aufwärtstransports jeweils um ca.  $10^\circ$  zur Frühjahrs–/Sommerhemisphäre hin gegenüber dem Äquator verschoben.

Bei CRISTA–2 ist im zonal gemittelten  $\text{HNO}_3$ –Feld ebenso wie bei  $\text{N}_2\text{O}$  und CFC11 die südliche Transportbarriere gut ausgebildet, während die Mischungsverhältnisse auf der Nordhemisphäre einen schwächeren meridionalen Gradienten von den Tropen zu höheren Breiten hin zeigen. Die Transportbarriere ist im  $\text{HNO}_3$  allerdings nur bis herauf zu ca. 800 K potentieller Temperatur zu erkennen, da die photochemische Lebensdauer darüber zu kurz wird.

Bei CRISTA–1 ist die Transportbarriere im Süden gut zu erkennen. Im Norden oberhalb etwa 650 K potentieller Temperatur schwächt sie sich deutlich ab. Dies ist konsistent mit den in Abb. 3 gezeigten  $\text{N}_2\text{O}$ – und CFC11–Verteilungen. Da das Niveau der potentiellen Temperatur von 650 K gleichzeitig ungefähr den auswertbaren Höhenbereich für  $\text{N}_2\text{O}$  nach unten und für CFC11 nach oben hin begrenzt, bietet  $\text{HNO}_3$  den Vorteil, diesen Über-

gangsbereich im dynamischen Verhalten der Stratosphäre lückenlos abzudecken. Dieser Übergangsbereich ist (etwas weniger deutlich) auch in der CFC12-Verteilung erkennbar (Abb. 6).

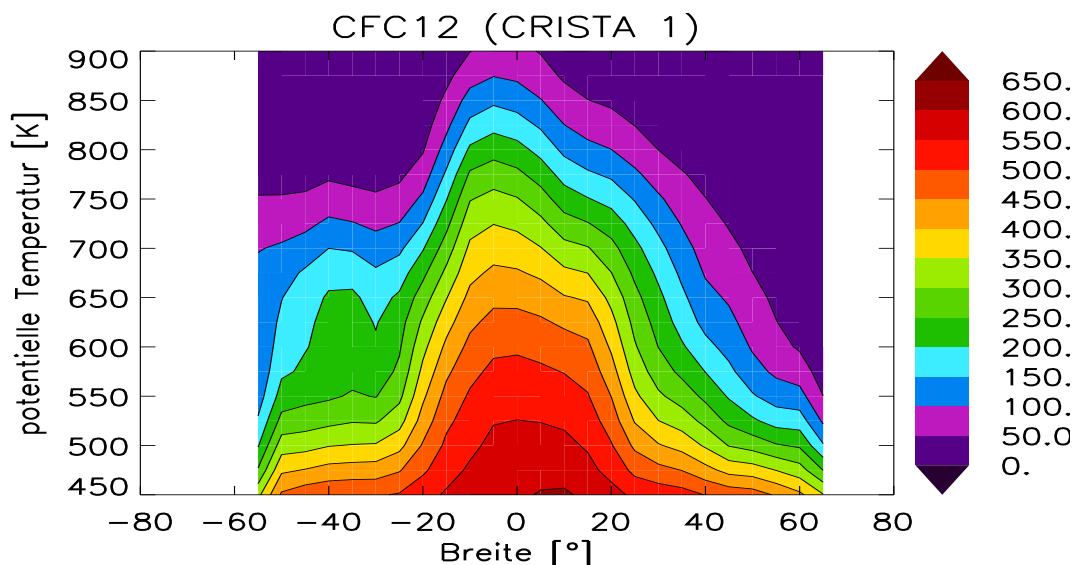


Abbildung 6: Höhen-Breiten-Querschnitt von CFC12 (CRISTA-1). (Eine potentielle Temperatur von 450 K entspricht ca. 18 km und 900 K ca. 33 km Höhe.)

CFC12 verhält sich mit seinen ausschließlich troposphärischen Quellen ähnlich wie CFC11. Aufgrund seiner höheren photochemischen Lebensdauer läßt es sich jedoch bis in größere Höhen verfolgen. Oberhalb etwa 700 K zeigt sich auch hier ein Rückgang des meridionalen Gradienten des Mischungsverhältnisses bei ca. 20°N. Diese in der Höhe nicht vollständig ausgebildete Transportbarriere paßt zu der oben angesprochenen Umstellung der Stratosphäre auf Winterbedingungen während CRISTA-1. Zum Studium dieser Prozesse sind die Spurengase  $\text{HNO}_3$  und CFC12 als dynamische Tracer eine nützliche Ergänzung zu CFC11 in der unteren und  $\text{N}_2\text{O}$  in der mittleren und oberen Stratosphäre.

### 3.3 Meridionaler Transport an den tropischen Transportbarrieren

Mit dem räumlich hochaufgelösten Datensatz des CRISTA-Experiments ist es möglich, die in Kapitel 3.1 und 3.2 angesprochene Zirkulation dreidimensional im Detail zu verfolgen. Dabei tritt eine reichhaltige horizontale Strukturierung der Spurengasfelder zutage.

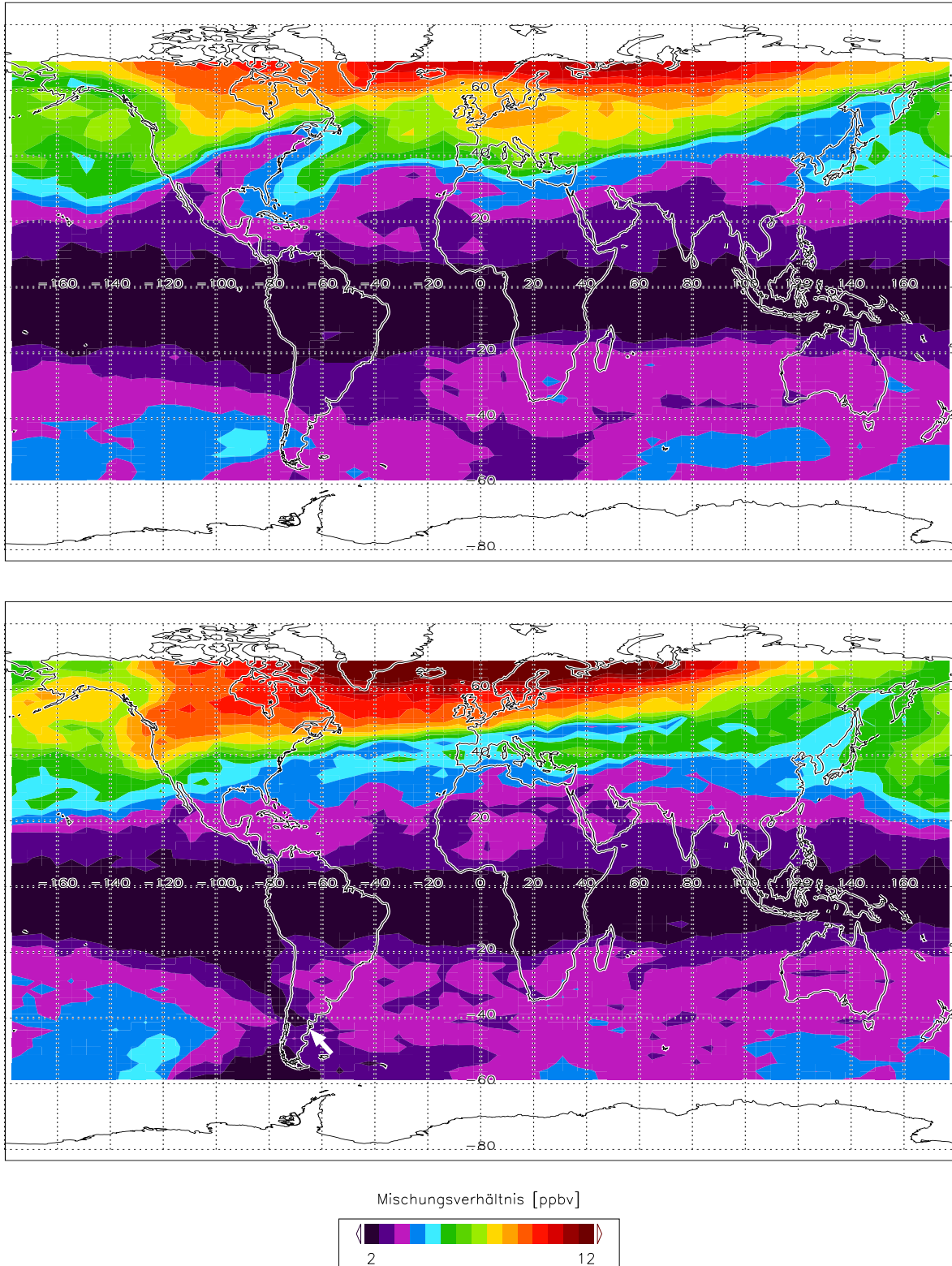


Abbildung 7: Streamer während CRISTA-1:  $\text{HNO}_3$  auf dem 15 hPa-Druckniveau (ca. 28,5 km Höhe). Die obere Karte zeigt die Situation am 5.11.1994, die untere Karte am 11.11.1994. Die  $\text{HNO}_3$ -Verteilungen wurden durch Filtern der auf dem Instrumentengitter vorliegenden Meßdaten erzeugt.

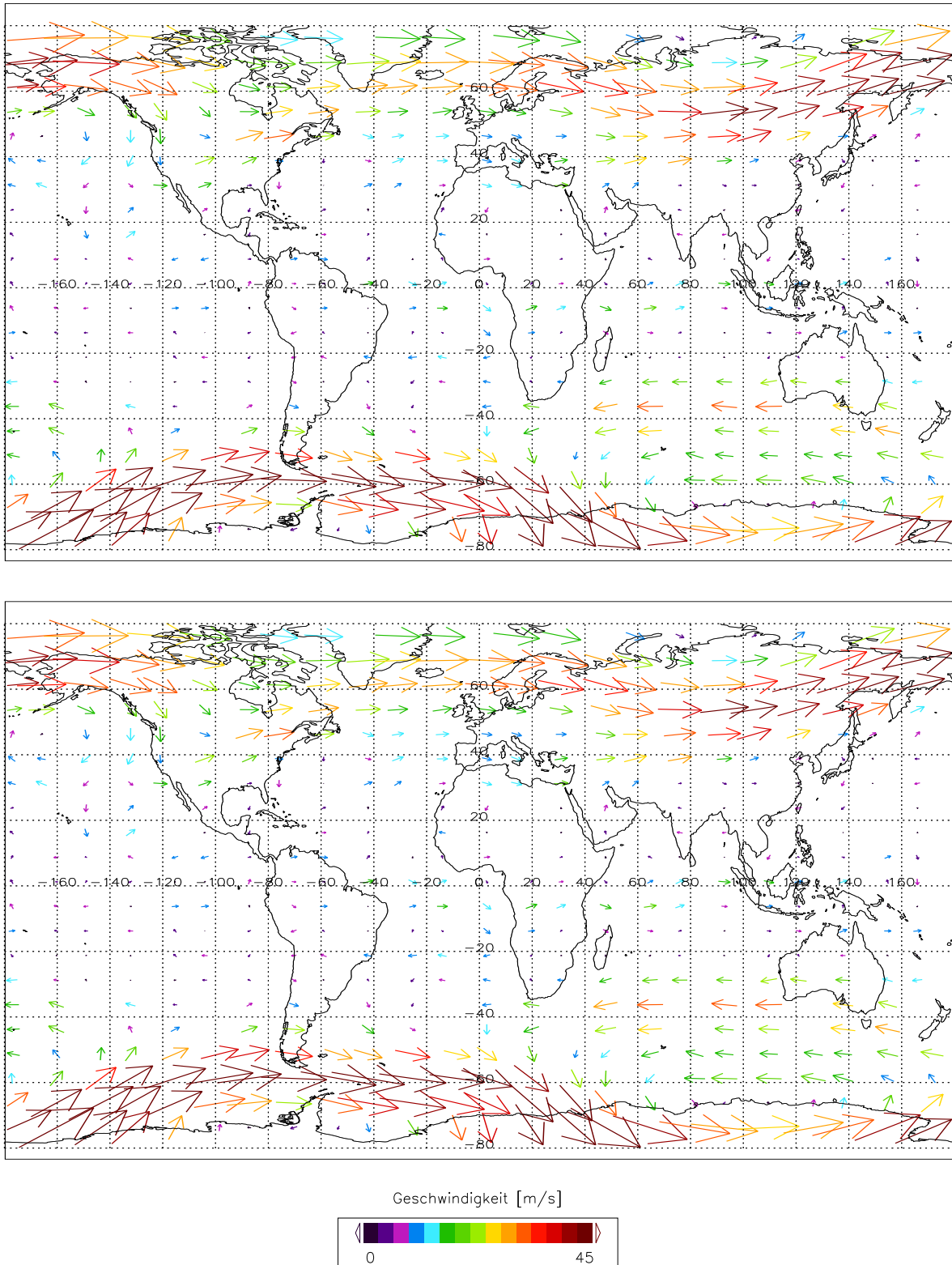


Abbildung 8: Streamer während CRISTA-1: Wind (UKMO-Daten) auf dem 15 hPa-Druckniveau (ca. 28,5 km Höhe). Die obere Karte zeigt die Situation am 5.11.1994, die untere Karte am 11.11.1994.

Abbildung 7 zeigt die Entwicklung des  $\text{HNO}_3$ -Feldes vom 5.11.1994 zum 11.11.1994 bei 15 hPa. Deutlich zu erkennen sind drei Streamer, die tropische Luft zu höheren Breiten befördern [OFFERMANN et al., 1999]:

- von  $20^\circ\text{N}$ ,  $120^\circ\text{W}$  nach  $50^\circ\text{N}$ ,  $40^\circ\text{W}$  (atlantischer Streamer, violett, blau, dunkelgrün)
- von  $20^\circ\text{N}$ ,  $70^\circ\text{O}$  über die Datumsgrenze nach  $60^\circ\text{N}$ ,  $130^\circ\text{W}$  (asiatischer Streamer, violett, blau, dunkelgrün)
- von  $30^\circ\text{S}$ ,  $60^\circ\text{W}$  nach  $60^\circ\text{S}$ ,  $20^\circ\text{O}$  (südamerikanischer Streamer, dunkelviolett)

Zur Veranschaulichung der Dynamik eignen sich gut die Windfelder des United Kingdom Meteorological Office (UKMO) [SWINBANK und O'NEILL, 1994], die in Abb. 8 ebenfalls für den 5.11.94 und 11.11.1994 bei 15 hPa dargestellt sind. Die Windfelder zeigen auf der Nordhemisphäre ein Wellenmuster mit einem deutlichen Anteil einer planetaren Welle 2 am 5.11.94 und einem dominanten Anteil einer planetaren Welle 1 am 11.11.1994. Das durch planetare Wellen deformierte Windfeld kann mit den subtropischen Transportbarrieren wechselwirken, Luftmassen aus den Tropen herausziehen und zu höheren Breiten transportieren [RIESE et al., 1999a]. Anhand der gemessenen  $\text{HNO}_3$ -Felder (Abb. 7) läßt sich hierbei gut die zeitliche Entwicklung der Streamer verfolgen: Am 5.11.1994 wird die Luftmasse des atlantischen Streamers offenbar durch die weit nach Süden reichende Ausbuchtung des Windfeldes (Abb. 8) über dem Westen Nordamerikas nach Nordosten transportiert. Der so entstandene Streamer gerät dann im Laufe der Zeit in ein am 11.11.1994 praktisch rein zonales Westwindgebiet, in dem er stark gestreckt wird. Über Osteuropa und dem Westen Asiens erreicht er dabei meridionale Ausdehnungen bis herab zum räumlichen Auflösungsvermögen von CRISTA, so daß ein Nachweis zu diesem Zeitpunkt mit einem anderen Satellitenexperiment unmöglich gewesen wäre. Die „Extraktionsphase“ des asiatischen Streamers liegt offenbar weiter zurück, da hier schon zu Beginn der CRISTA-Messungen Süd- bzw. Südwestwindgebiete bei weitem nicht mehr bis an die subtropische Transportbarriere reichen. Ähnliches gilt für den südamerikanischen Streamer, dessen Anteil bei mittleren Breiten ebenfalls nur noch „weitertransportiert“ wird. Am 11.11.1994 allerdings buchtet sich der südpolare Vortex mit seinen starken Winden am Vortexrand westlich von Südamerika noch einmal so stark nach Norden aus, daß Nordwestwinde bis nahe an die subtropische Transportbarriere heranreichen. Als Ergebnis zeigt sich im  $\text{HNO}_3$ -Feld eine weitere Extraktion tropischer Luft im bereits bestehenden Streamer (schwarz-violett, s. Pfeil in Abb. 7 unten).

Alle drei Streamer erstrecken sich über einen relativ großen Höhenbereich. Im Rahmen der auswertbaren Höhenbereiche der von CRISTA gemessenen Tracer (nachweisbare Mischungsverhältnisse und ausreichende photochemische Lebensdauer) erhält man als vertikale Grenzen aus den  $\text{HNO}_3$ -,  $\text{N}_2\text{O}$ - und CFC11-Feldern übereinstimmend 22–40 km

für den atlantischen Streamer, 25–43 km für den asiatischen Streamer und 24–30 km für den südamerikanischen Streamer. Die vertikale Ausdehnung (bis zu drei Skalenhöhen) und ihr horizontaler Querschnitt von bis zu 1000 km zusammen mit den hohen Windgeschwindigkeiten (bis ca. 30 m/s) machen solche Streamer zu wirksamen Mechanismen des meridionalen Transports. Quantitative Analysen zu effektiven Meridionaltransporten anhand von Eddy-Flüssen während CRISTA-1 finden sich bei RIESE et al. (1999a). Während CRISTA-2 finden sich planetare Wellen hauptsächlich auf der Südhemisphäre, was der Erwartung entspricht, daß planetare Wellen besonders im Winter anzutreffen sind (vgl. Kapitel 3.1). Wie in Abb. 9 gezeigt, fallen bei etwa 30 km Höhe (ca. 10 hPa) auf der Südhalbkugel zwei Streamerstrukturen auf. Speziell während der CRISTA-2-Periode waren auf der Südhemisphäre planetare Wellen sehr stark angeregt [RIESE et al., 2002]: insbesondere die planetare Welle 1, die einer Auslenkung des polaren Vortex vom geographischen Südpol entspricht und die planetare Welle 2, die einer elliptischen Deformation des polaren Vortex entspricht.



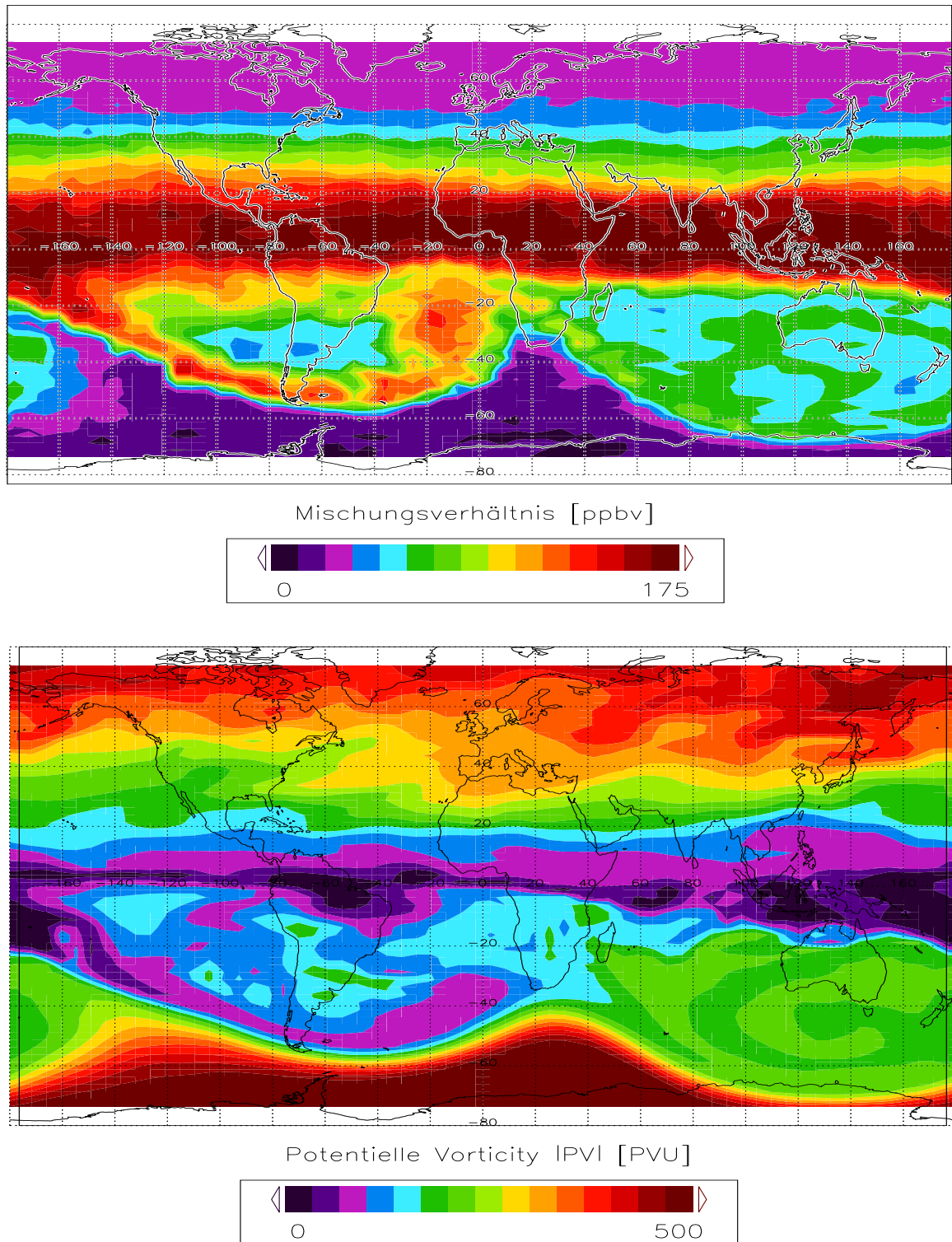
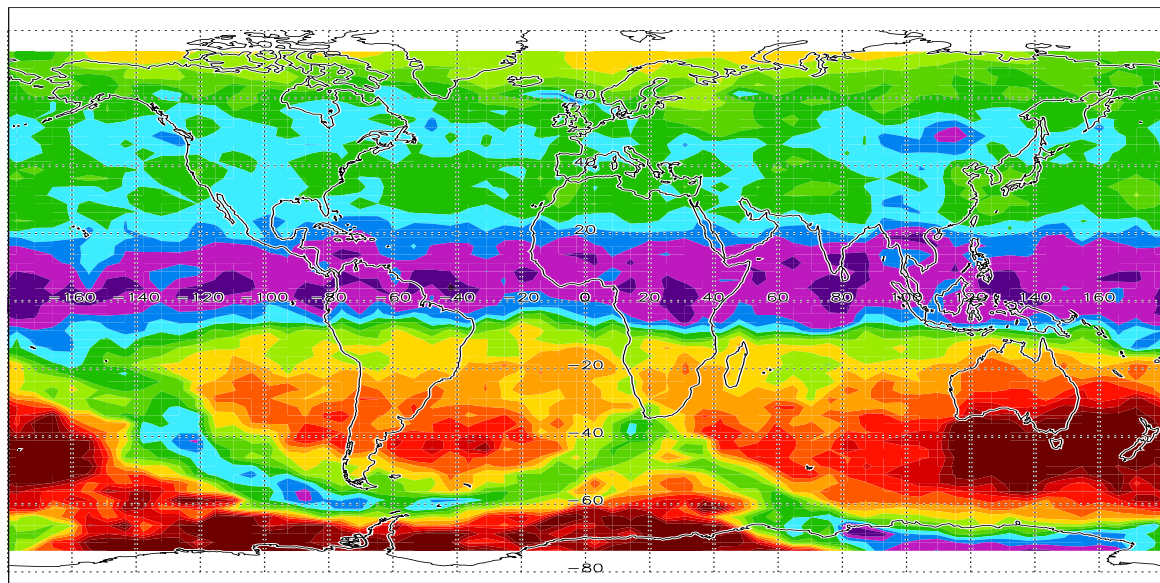
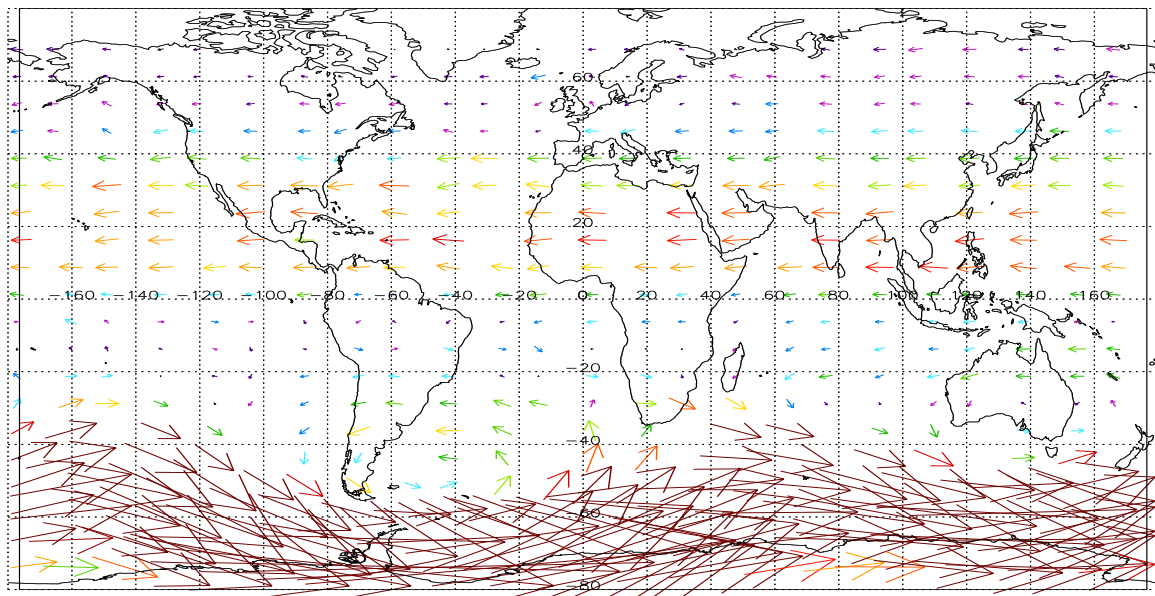


Abbildung 9: Streamer während CRISTA-2:  $N_2O$  und potentielle Vorticity (UKMO) bei 10 hPa am 12.8.1997. Zur besseren Ausnutzung der Farbskala ist die potentielle Vorticity (auf der Südhemisphäre i.a. negativ) als Absolutbetrag dargestellt ( $1 \text{ PVU} = 10^{-6} \text{ K m}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Die  $N_2O$ -Verteilung wurde durch Filtern der auf dem Instrumentengitter vorliegenden Meßdaten erzeugt. Details s. Text.



Mischungsverhältnis [ppbv]



Windgeschwindigkeit [m/s]

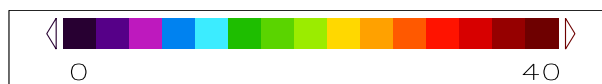


Abbildung 10: Streamer während CRISTA-2:  $\text{HNO}_3$  und Wind (UKMO) bei 10 hPa (12.8.1997).

Abbildung 9 zeigt  $\text{N}_2\text{O}$  und die potentielle Vorticity als klassische Tracer während CRISTA-2 auf einem Druckniveau von 10 hPa. Die hier sichtbaren Streamerstrukturen sind über einen Höhenbereich von 22 km (ca. 40 hPa) bis 38 km (ca. 4 hPa) nachweisbar, was sich anhand der entsprechenden  $\text{N}_2\text{O}$ - und CFC11-Felder überprüfen läßt. Tropische Luft strömt vom mittleren Pazifik zu mittleren südlichen Breiten über Südamerika hinweg bis zum Südatlantik. Hier spaltet sich die Luftmasse in zwei Teile: Der eine Teil strömt westwärts nahe der Tropen in einem Antizyklon nach Amerika zurück, der andere Teil wird weiter südostwärts in einen zweiten Antizyklon mit Zentrum südlich von Australien entlang der Vortexkante transportiert. Als Folge dieser antizyklonalen Strömung wird im Gegenzug auch Luft aus hohen Breiten zu niedrigeren Breiten hin transportiert: Von ca.  $50^\circ\text{S}$ ,  $130^\circ\text{W}$  an wird  $\text{N}_2\text{O}$ -arme Luft (violett, dunkelblau) nordwestwärts über die Datumsgrenze hinweg transportiert und ist innerhalb der Wirbelstruktur noch bis vor den Südosten Afrikas zu erkennen (hellblau). Die oben gezeigte Streamerstruktur ist besonders gut ausgeprägt um das 10 hPa-Druckniveau herum. Diese Höhe entspricht etwa der oberen Grenze in Hinblick auf die Verwendbarkeit von  $\text{HNO}_3$  als dynamischer Tracer, da dessen photochemische Lebensdauer bei größeren Höhen unter einen Tag fällt. Trotzdem sind wegen der hohen Windgeschwindigkeiten in der Nähe des Vortexrandes noch deutliche Strukturen im  $\text{HNO}_3$ -Feld zu erkennen (Abb. 10).

Eine interessante Frage stellt sich im Hinblick auf die Dynamik im Gebiet über dem Südatlantik vor Afrika: Fließt hier die tropische Streamerluft (oder ein wesentlicher Anteil davon) in die Tropen zurück, so daß es nur einen schwachen effektiven Transport zu höheren Breiten durch den Streamer gibt, oder ist die Transportbarriere dicht? Von den CRISTA-Messungen gibt hier das  $\text{N}_2\text{O}$ -Feld die deutlichste Antwort (s. Abb. 11).

In der oberen Hälfte sind die Tropen mit ihrer  $\text{N}_2\text{O}$ -reichen Luft zu erkennen, von Süden her nähert sich die ebenfalls  $\text{N}_2\text{O}$ -reiche Streamerluftmasse (rot, orange; Pfeile). Diese dringen zwar bis nahe an die Transportbarriere vor, durchstoßen sie jedoch offenbar nicht, da das  $\text{N}_2\text{O}$ -Feld hier noch einen schmalen Streifen mit Luft mittlerer Breiten zeigt (blau, violett, schwarz; s. gestrichelte Linie).

Das Feld der potentiellen Vorticity aus dem UKMO-Datensatz gibt die von CRISTA gemessenen Tracerfelder gut wieder (Abb. 9), was sich auch in den Winden des UKMO-Datensatzes (aus dem die potentielle Vorticity abgeleitet wurde) widerspiegelt. Dies legt nahe, die in den UKMO-Daten enthaltene Dynamik für eine Modellstudie zu verwenden. Hierzu (und für eine Reihe chemischer Untersuchungen, auf die später eingegangen werden wird) wird das ROSE-Modell mit den Wind- und Temperaturfeldern des UKMO-Datensatzes betrieben. Neben der kompletten GCM-Version existiert auch eine Version als Chemical Transport Model (CTM), in dem die bei GCMs intern erzeugte Dynamik durch extern bereitzustellende Temperatur- und Windfelder ersetzt wird [z.B. RIESE et al., 1999a]. Hierdurch können bestimmte reale Episoden nachgestellt und analysiert werden. Hingegen können GCMs nur eine klimatologische Situation simulieren, z.B. die typische Dynamik eines Monats aber nicht in einem bestimmten realen Jahr, da ja keine



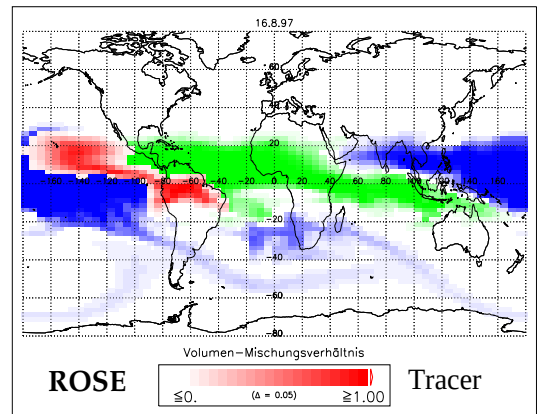
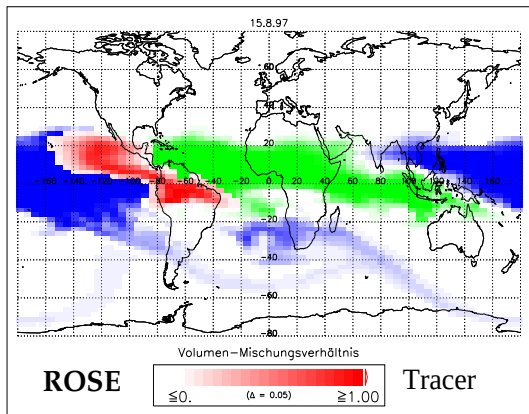
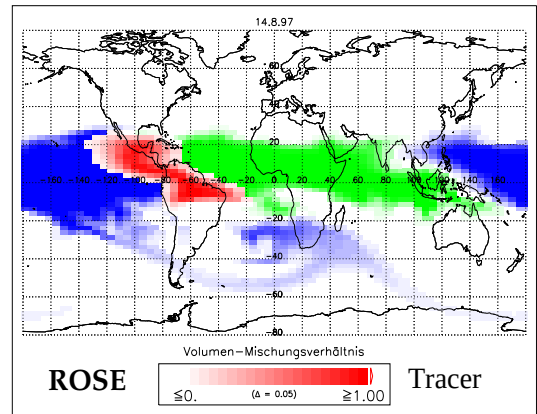
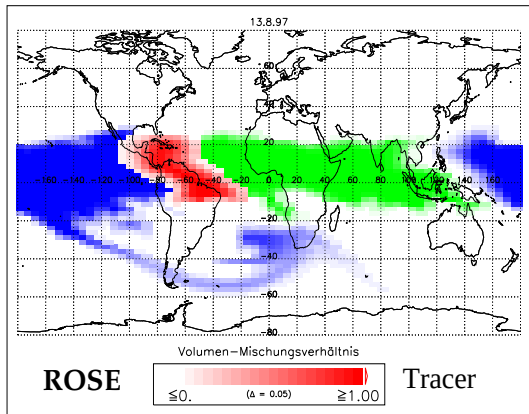
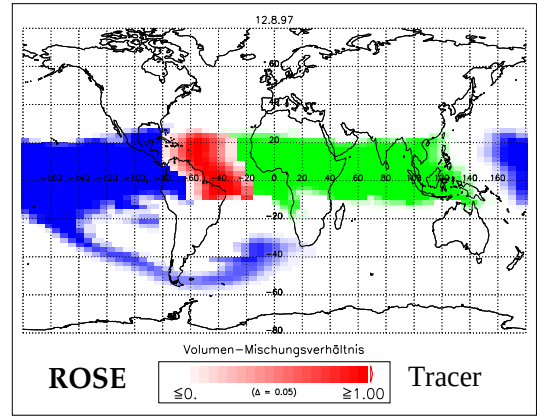
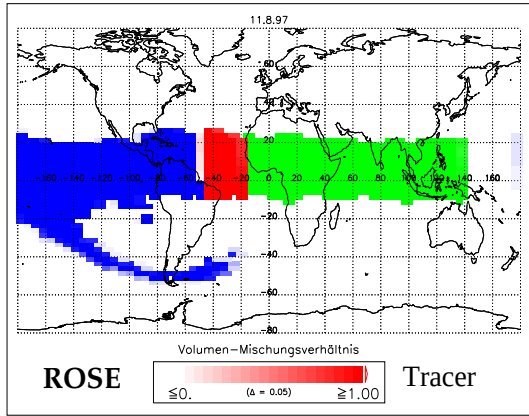


Abbildung 12: Streamer während CRISTA-2: Modelltracer auf dem 10 hPa-Niveau (11.8.–16.8.1997). Details s. Text.

5,625° in der geographischen Länge und 2,5° in der geographischen Breite. Gitterpunkte, die beide Tracer enthalten, sind rot gefärbt. Zur Kontrolle ist eine solche Überlappung der beiden Tracer in den Tropen bei 40°W bis 20°W am 11.8.97 in der Initialisierung erzeugt worden. In Abb. 12 ist das Mischungsverhältnis der Tracer jeweils durch die Intensität des Farbtons dargestellt. An den auf den Modellstart (11.8.97) folgenden Tagen wird

in den Tropen die Luft mit dem Ostwind transportiert, während sich der amerikanische Streamer Südafrika nähert. Wie auch in den CRISTA-2-Messungen sichtbar, wickelt sich ein Teil davon in dem Antizyklon über Südamerika auf, ein anderer Teil wird wieder zu höheren südlichen Breiten abgelenkt. Über dem Südwesten Afrikas bildet sich gleichzeitig der Ansatz einer Zunge tropischer Luft aus. Im Gegensatz zum bereits erwähnten Streamer kommt es hier aber nicht zum Transport tropischer Luft zu mittleren Breiten. Diese Luftmasse über dem Südwesten Afrikas erreicht während der CRISTA-2-Periode keine höheren Breiten als 20°S und vermischt sich nicht mit der Luft des ersten Streamers – es wird keine Überlappung (rot) sichtbar. Somit gehört die komplette in den CRISTA-2-Daten sichtbare Streamerstruktur zu dem über dem Pazifik startenden Streamer, der von der Initialisierung am 11.8.97 ausgehend am 15.8.97 den Globus einmal umrundet hat. Ebenso ist ein Zurückströmen der Streamerluft (über dem Atlantik) in die Tropen in der Modellsimulation nicht zu beobachten. Die durch die UKMO-Windfelder vorgegebene Modelldynamik gibt somit die Tracer-Beobachtungen von CRISTA-2 (Abb. 11) in konsistenter Weise wieder.

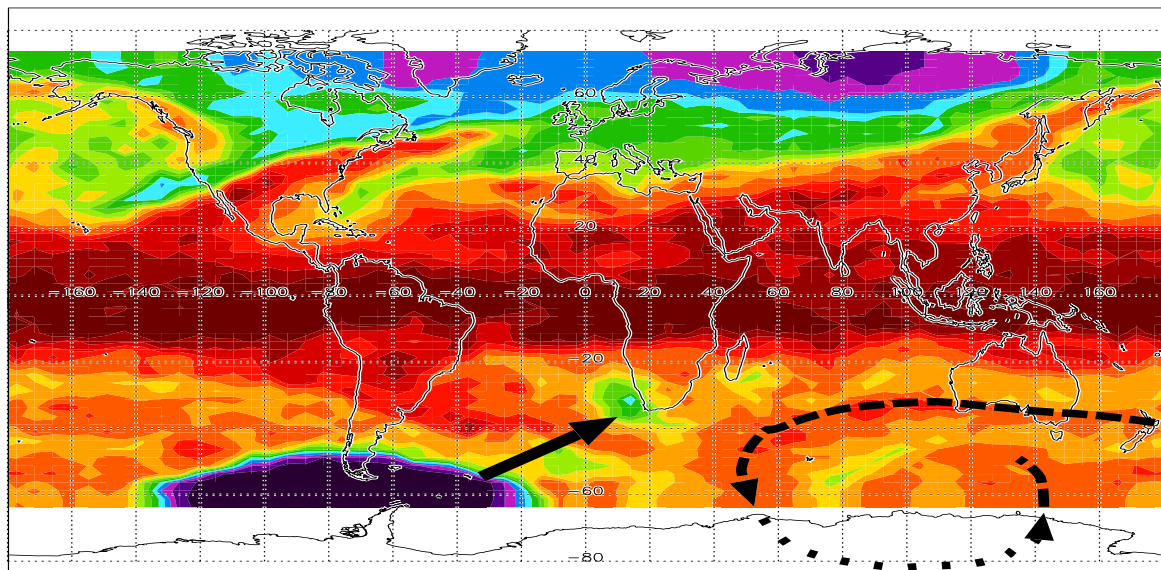
### 3.4 Meridionaler Transport am Vortexrand

Im Hinblick auf meridionale Transporte stellen bei den Transportbarrieren Lücken und durchlässige Abschnitte die interessanten Punkte dar, die anhand von CRISTA-Daten aufgrund ihrer hohen räumlichen Auflösung besonders gut analysiert werden können. Im vorherigen Kapitel wurden hier die Streamer behandelt, die tropische Luft durch die subtropische Transportbarriere hindurch schnell und effektiv in mittlere geographische Breiten transportieren können.

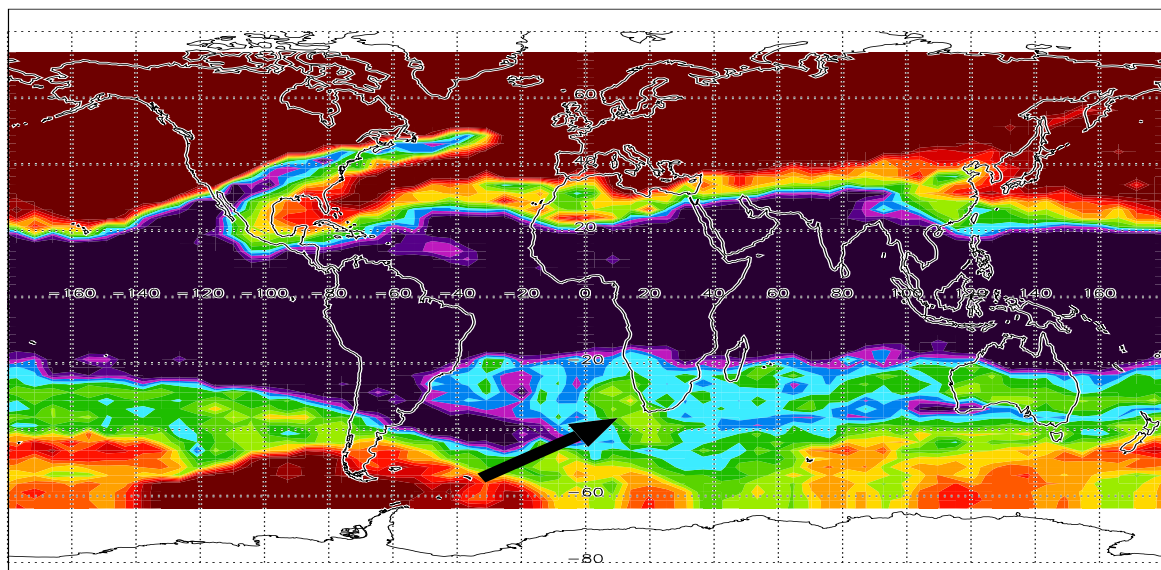
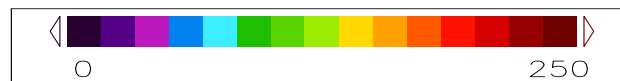
Eine weitere „Transportbarriere“ stellt der Rand des polaren Vortex dar (vgl. Kapitel 3.1). Während CRISTA-1 zeigte sich auf der Südhemisphäre eine Situation, bei der sich filamentartige Strukturen auch am Vortexrand ausbildeten. Abbildung 13 zeigt hierzu das  $\text{HNO}_3$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -Feld.

Wie von RIESE et al. (2001) anhand von  $\text{N}_2\text{O}$ -Daten und UKMO-Windfeldern untersucht, kommt das in Abb. 13 markierte Streamerfragment folgendermaßen zustande: Vom Südatlantik stammende tropische Luft gerät vor Beginn der CRISTA-1-Periode nacheinander unter West- und Ostwindeinfluß. Im Gegenzug bilden sich jeweils benachbart Filamentstrukturen von Luftmassen aus hohen Breiten (niedrigere  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnisse). Wie von KONOPKA et al. (2002) in einer Analyse des Horizontaltransports auf dem potentiellen Temperaturniveau von 700 K untersucht, gehen diese Filamente polarer Luft auf das Abspalten einer polaren Luftmasse vom südpolaren Vortex Ende Oktober 1994 zurück.





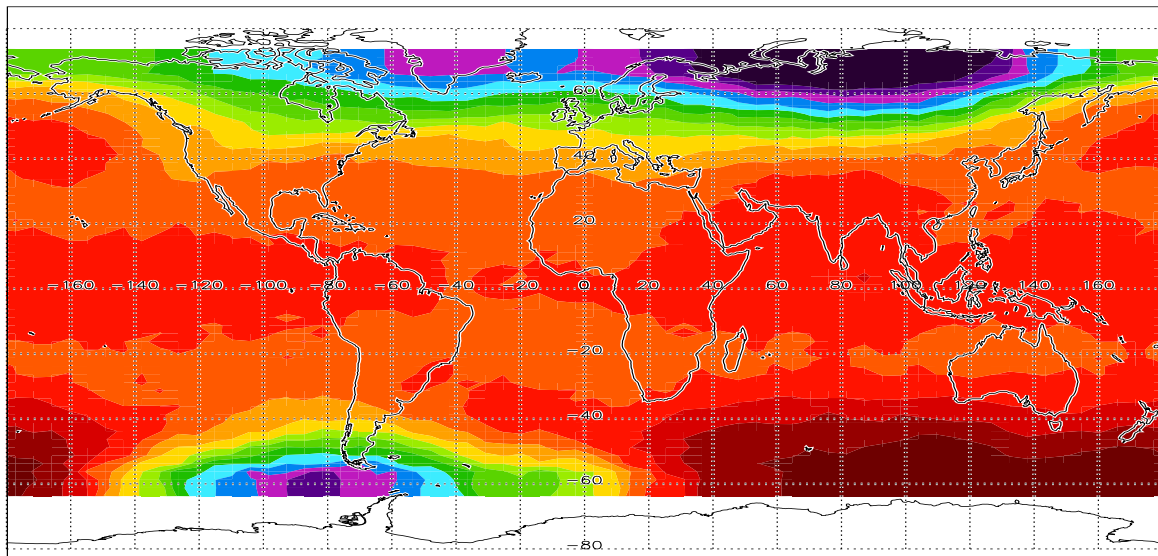
Mischungsverhältnis [ppbv]



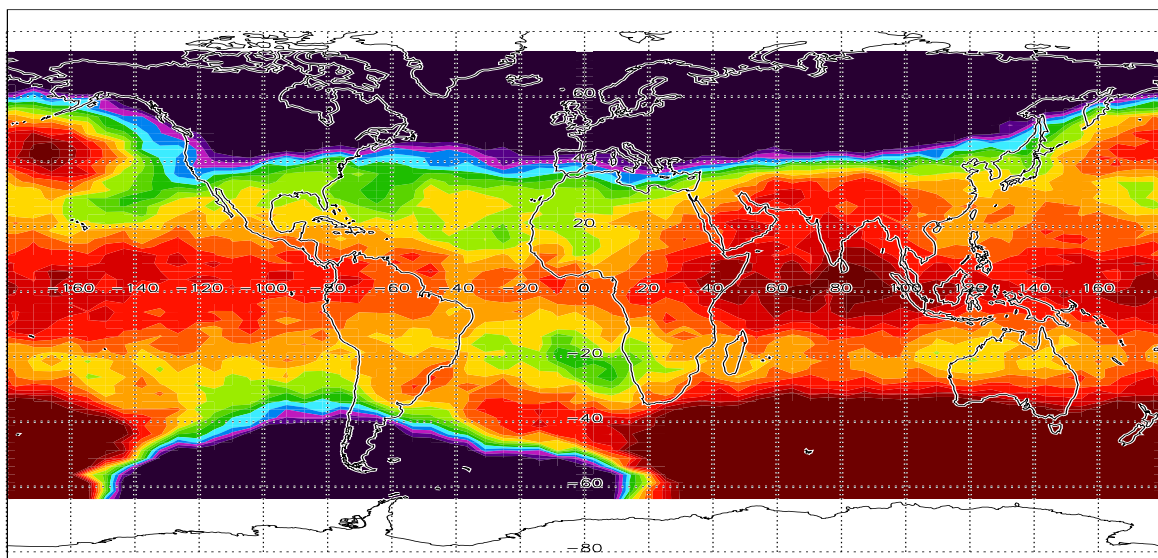
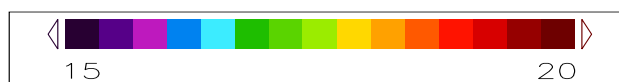
Mischungsverhältnis [ppbv]



Abbildung 13:  $\text{N}_2\text{O}$  (oben) und  $\text{HNO}_3$  (unten) am 6.11.94 bei einer potentiellen Temperatur von 700 K. Die tropische Luftmasse (s. Text) ist gestrichelt nachgezogen. Der Vortexrest ist durch Pfeile markiert.



Druck [hPa]



Druck [hPa]



Abbildung 14: Vortexrest im Druckfeld am 6.11.94 bei 700 K. Die untere Karte zeigt die gleichen Daten wie die obere, jedoch mit feiner aufgelöster Druckskala.



Eine interessante Frage ist nun, wie sich diese relativ verwickelt angeordneten, aber offenbar noch deutlich voneinander getrennten Luftmassen niedriger und höherer Breiten miteinander mischen können. Ein möglicher Mechanismus hierzu wird im folgenden behandelt. Das Filament polarer Luft endet (horizontal) nach Westen hin in einem Gebiet mit stark erniedrigtem  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnis südwestlich von Südafrika. Diese Struktur findet sich auch im  $\text{HNO}_3$ -Feld (s. Abb. 13) mit entsprechend umgekehrten Gradienten im Mischungsverhältnis. Solche vom polaren Vortex abgespaltenen Vortexreste können im Frühjahr im Zuge des Zusammenbruchs des polaren Vortex auftreten und zum Teil sehr langlebig sein. In einer Fallstudie von HESS et al. (1991) konnte ein solcher Vortexrest über zwei Monate nach Aufbrechen des polaren Vortex verfolgt werden. Der in den CRISTA-1-Daten sichtbare Vortexrest (Abb. 13) existiert zu diesem Zeitpunkt rund zwei Wochen. Dabei überrascht, daß diese Struktur nicht nur in den Spurengasfeldern auftritt, sondern auch im Druckfeld sichtbar ist (Abb. 14) und somit offenbar noch kein entgültiger Druckausgleich mit der Umgebung stattgefunden hat. Der gegenüber der Umgebung erniedrigte Druck ist dabei ein Anzeichen für einen noch andauernden lokalen Abwärtstransport.

Der linke Teil von Abb. 14 liefert einen Überblick über das globale Druckfeld. Deutlich ist die Druckerniedrigung in den polaren Vortices zu erkennen, die direkt mit den dort vorherrschenden Abwärtstransporten zusammenhängt. Zusätzlich dazu wird auf der rechten Karte mit feiner aufgelöster Druckskala auch der Vortexrest als Gebiet mit erniedrigtem Druck sichtbar. Die interessante Frage ist nun, wo dieser lokale Abwärtstransport hinführt. Im  $\text{HNO}_3$ -Feld ist das Gebiet des Vortexrestes nach unten hin wegen des Mischungsverhältnismaximums und der damit verbundenen schwachen vertikalen Gradienten bei 600 K schwierig zu verfolgen. In den  $\text{N}_2\text{O}$ -Daten ist fast die untere Grenze des auswertbaren Höhenbereichs erreicht und die CFC11-Emissionen sind bei 700 K potentieller Temperatur schon zu schwach. Es bietet sich CFC12 an, das weiter heraufreicht als CFC11, um den Vortexrest und die damit verbundenen Transporte lückenlos von 700 K abwärts verfolgen zu können.

Hierzu zeigen Abb. 15 und 16 CRISTA-1-Messungen von CFC12 und die dazugehörigen Windfelder (UKMO-Daten) bei potentiellen Temperaturen von 700 K, 650 K und 600 K. Deutlich ist im CFC12-Feld bei 700 K die Streamerstruktur mit tropischer Luft zu erkennen, die offenbar mit dem in Kapitel 3.3 erwähnten südamerikanischen Streamer verbunden ist. Hierfür spricht das fortgesetzt erhöhte CFC12-Mischungsverhältnis bei 700 K und 650 K. Im Bereich der polaren Filamentstrukturen (erniedrigtes CFC12-Mischungsverhältnis) herrscht Ostwind. Bei 700 K ist besonders das nördliche polare Filament gut ausgeprägt. Es erstreckt sich von ca.  $90^\circ\text{W}$  westwärts über rund drei Viertel des Erdumfangs bis westlich von Südafrika, wo es mit dem oben erwähnten Vortexrest verbunden ist. Im Gebiet des Vortexrestes sind die Windgeschwindigkeiten insgesamt klein ( $< \text{ca. } 10 \text{ m/s}$ ). Die Winde nördlich und südlich des Vortexrestes sind mit der Rechtsrotation eines Tiefdruckgebiets auf der Südhemisphäre konsistent. Während sich

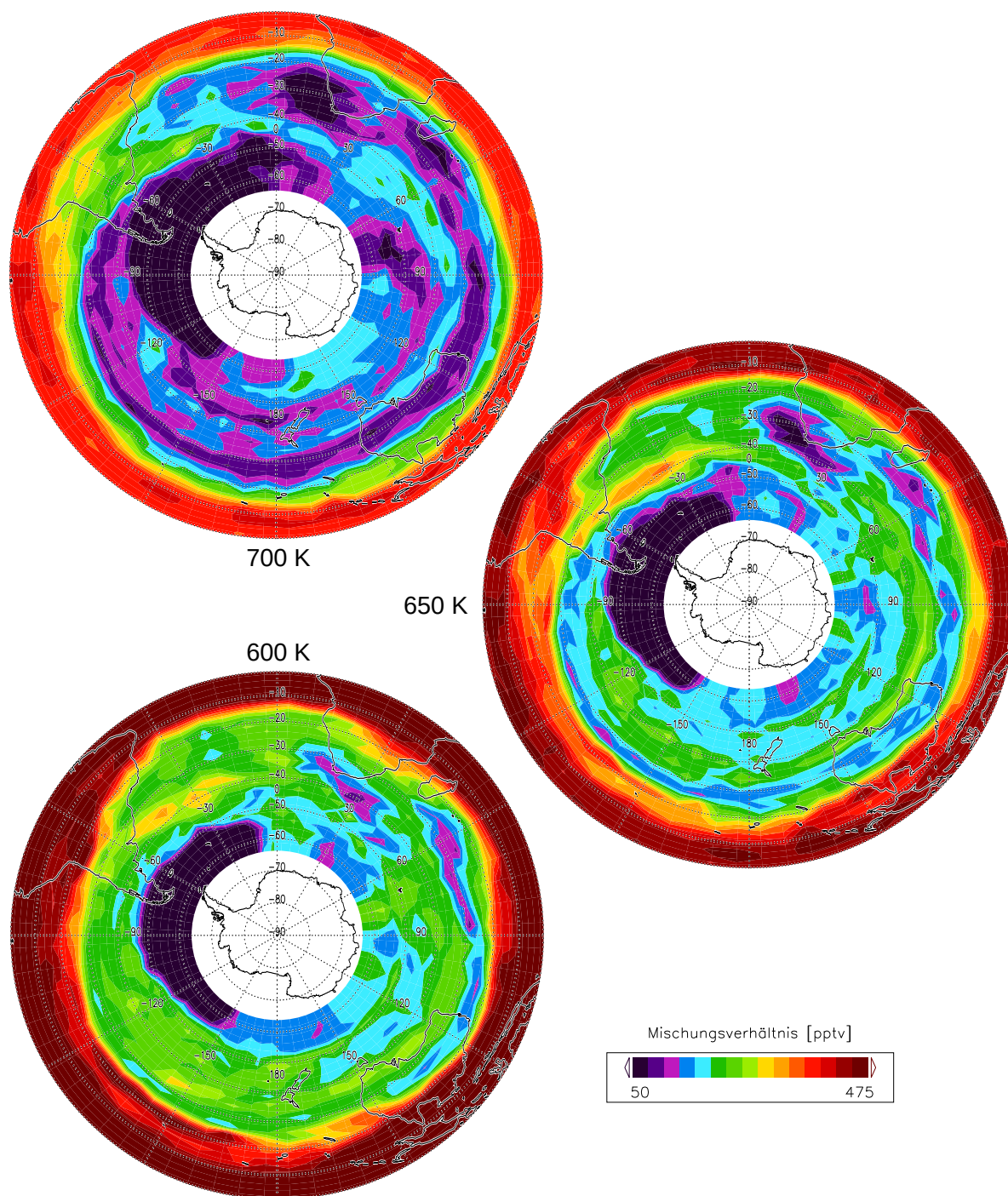


Abbildung 15: Vortexrest am 6.11.94 bei 700 K, 650 K und 600 K (CFC12-Feld).

bei 650 K noch ein ähnliches Bild zeigt, ist die Filamentstruktur bei 600 K bereits stark verwischt. Lediglich der Vortexrest und einige teilweise unzusammenhängende Überreste der Filamente sind noch zu erkennen. Auch das Windfeld hat sich verändert: Im Gebiet des Vortexrestes herrschen nun statt einer Rechtsrotation homogene Verhältnisse bis leichte Linksrotation vor. Etwa in dieser Höhe löst sich auch das Tiefdruckgebiet

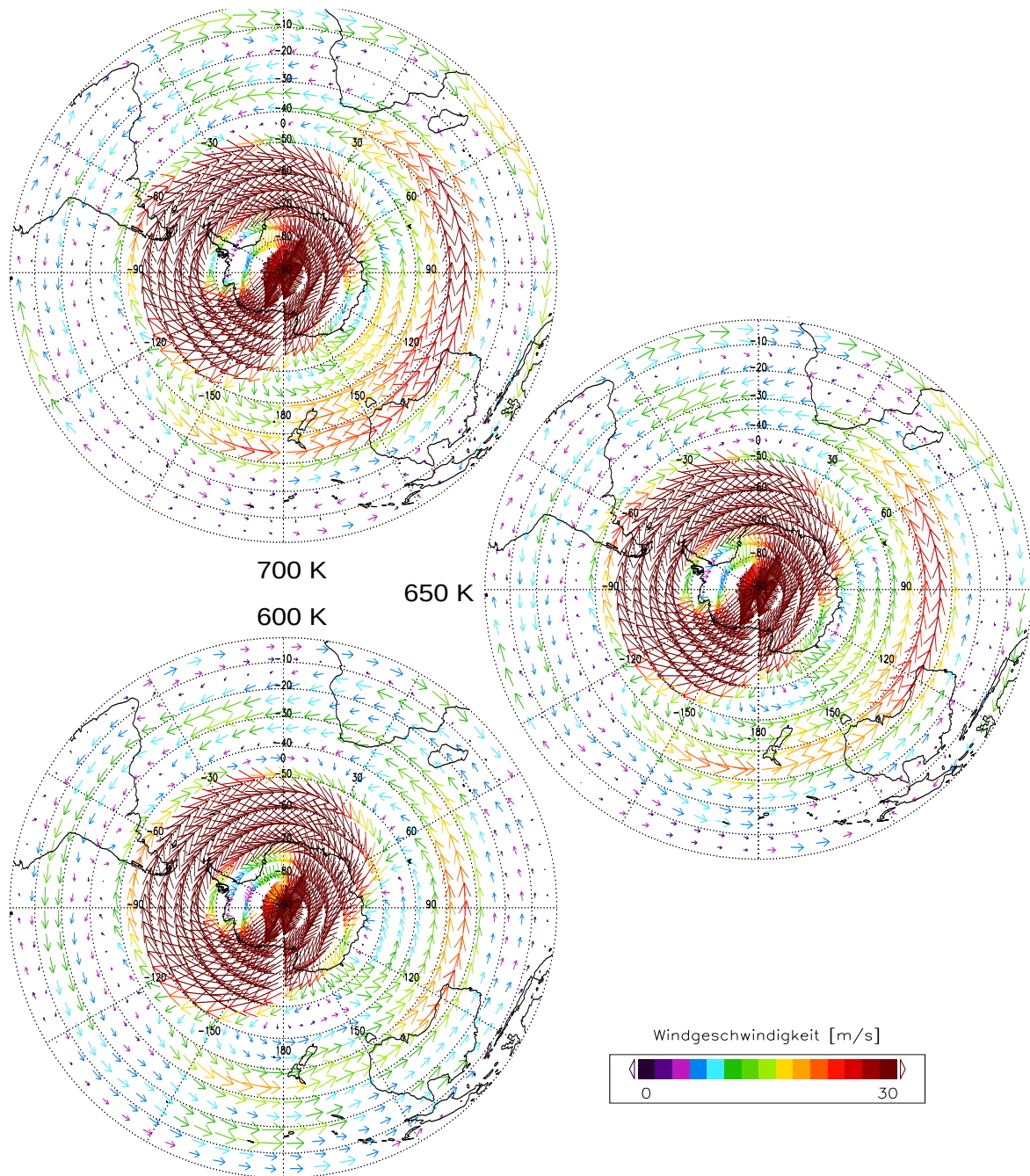


Abbildung 16: Vortexrest am 6.11.94 bei 700 K, 650 K und 600 K (Windfeld, UKMO-Daten).

aus Abb. 14 auf, was kompatibel mit dem Verschwinden der entsprechenden Rotationskomponente des Windfeldes ist. Abbildung 17 zeigt Höhen-Längen-Querschnitte für die Breitenbänder 25–30°S und 40–45°S.

Im Breitenband 25–30°S (Abb. 17 oben) wird, bei 180°W beginnend, zuerst die Luftmasse

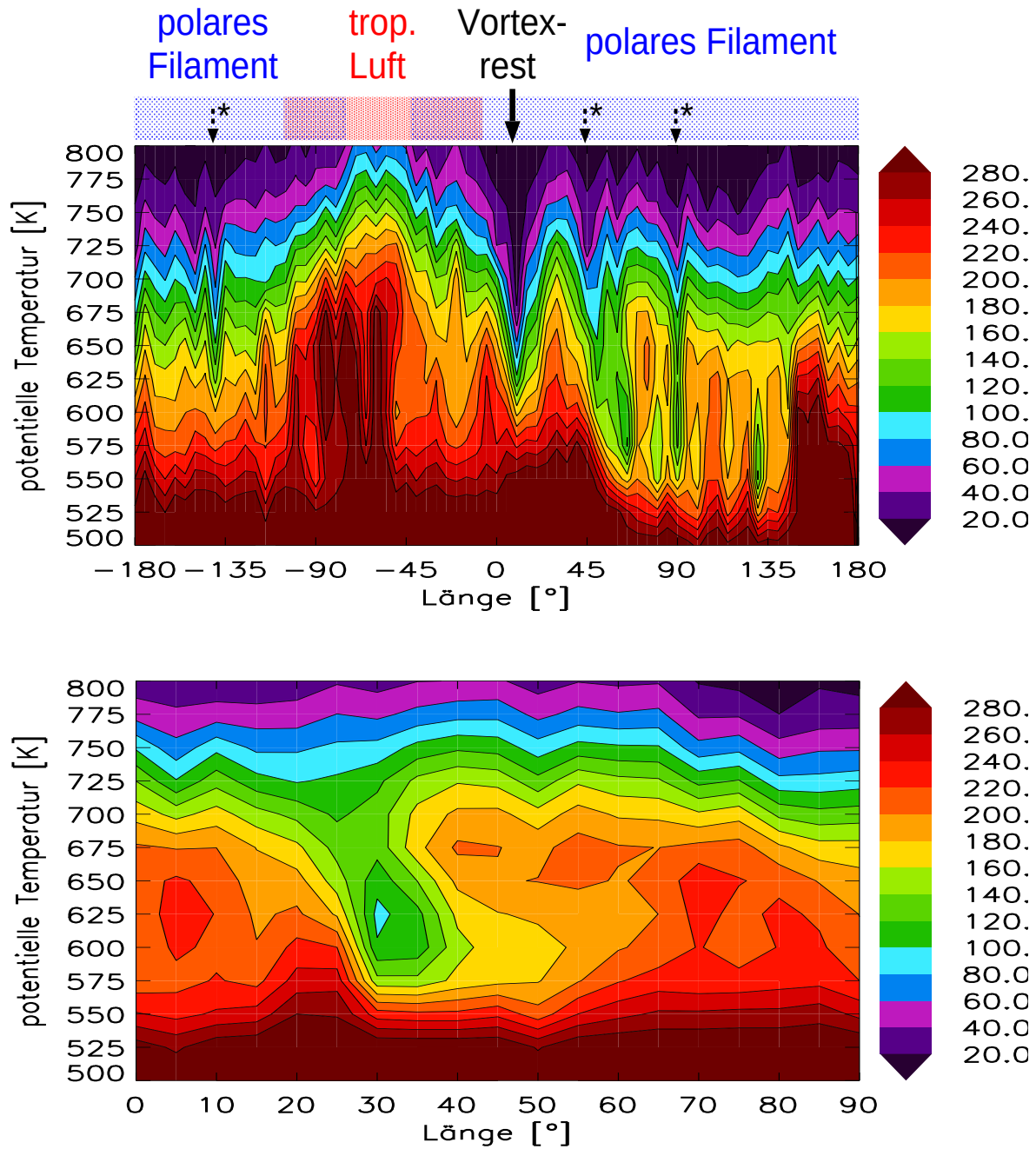


Abbildung 17: CFC12 (CRISTA-1): Höhen-Längen-Querschnitte am 6.11.94 für 25–30°S (oben) und 40–45°S (unten). Details s. Text.

des polaren Filaments angetroffen (blauer Farbbalken), dessen Absenkung des CFC12-Mischungsverhältnisses gegenüber der tropischen Luft des südamerikanischen Streamers (roter Farbbalken) deutlich zu erkennen ist. Beginnend mit dem Vortexrest bei 0–30°W folgt wieder das polare Filament. Der Vortexrest bei 0–30°W ist hierbei die markanteste lokale Absenkung der Isoplethen entlang des gesamten Erdumfangs. Es gibt zwar noch einige weitere solcher lokalen Absenkungen des CFC12-Mischungsverhältnisses (s. Pfeile

mit Stern), der oben erwähnte Vortexrest ist jedoch die einzige Struktur dieser Art, die sich auch deutlich als Tiefdruckgebiet – d.h. als Gebiet mit Abwärtstransport – (s. Abb. 14) wiederfindet.

Im unteren Teil von Abb. 17 wird der Vortexrest am südlichen Rand angeschnitten, um die Abgrenzung zur umgebenden Luft zu untersuchen. Die Isoplethen deuten hier auf einen horizontalen Ausfluß der (polaren) Luftmasse des Vortexrestes bei etwa 600 K potentieller Temperatur in die Umgebung hin. Aufgrund der vertikalen Windscherung in der Umgebung des Vortexrestes (mit fallender Höhe abnehmender Ostwind, vgl. Abb. 16) erscheint der horizontale Ausfluß aus dem Vortexrest als nach Osten gerichteter Schweif. Der starke horizontale Gradient des CFC12-Mischungsverhältnisses am westlichen Rand des Vortexrestes und der schwache horizontale Gradient am östlichen Rand deuten auf eine scharfe Abgrenzung der Luftmasse des Vortexrestes nach Westen und ein Mischen mit der Umgebungsluft nach Osten hin.

Neben der Unterstützung durch den Rotationssinn des umgebenden Windfeldes wird als Grund für die Stabilität von Vortexresten von HESS (1991) der stark unterdrückte Austausch mit der Umgebung angeführt. Trotz des geringen horizontalen Austauschs können allerdings starke Vertikaltransporte auftreten. Nach HESS (1991) führt daher eine Kippung der Vortexstruktur dazu, daß die Vertikaltransporte zu einem Austausch zwischen dem Inneren und Äußeren des Vortexrestes führen und dieser durch Mischen mit der Umgebung als Struktur verschwindet. Eine gewisse Kippung gegen die Senkrechte ist bei dem hier untersuchten Vortexrest bereits zu erkennen (Abb. 17 unten) und in der Tat zeigt das von CRISTA-1 gemessene CFC12-Feld gegen Ende der Mission am 11.11.1994 eine Aufspaltung des Vortexrestes in zwei kleinere Teile, was ein Anzeichen einer bevorstehenden Auflösung sein kann.

Einen Beleg für Mischungsvorgänge zwischen polarer Luft und Luft niedrigerer Breiten liefern auch Korrelationen zwischen verschiedenen Spurengasen, wie im folgenden Kapitel gezeigt werden wird.

### 3.5 Tracer-Korrelationen

Die Mischungsverhältnisse von Spurengasen (und andere atmosphärische Größen wie die potentielle Vorticity), deren Verhalten durch Transportvorgänge dominiert wird und chemisch nur wenig beeinflußt ist, zeigen im allgemeinen ähnliche räumliche Strukturen, da alle diese Verteilungen als dominantem Faktor denselben Transporten (Windfeld) unterliegen. Allerdings können solche Tracer für Transportanalysen unterschiedlich gut geeignet sein, was im Einzelfall von der Stärke räumlicher Gradienten und dem Grad der chemischen Inaktivität – d.h. der photochemischen Lebensdauer – abhängt (vgl. Kapitel 3.2). Trägt man die Mischungsverhältnisse von Tracern in einem Korrelationsdiagramm gegeneinander auf, so erhält man daher mehr oder weniger scharfe Verteilungen um eine Korrelationskurve herum.



Bei ausreichend langer photochemischer Lebensdauer (einige Monate und mehr) ergibt sich eine sogenannte kompakte Korrelation – die Verteilung beider Tracer ist dann breiten- und höhenunabhängig völlig durch Transporte vorgegeben. Das Korrelationsdiagramm zeigt dann eine einzige schmale Punktwolke. Kompakte Korrelationen lassen sich bei einmal bestimmter Korrelationsfunktion auch dazu benutzen, um (in einem anderen Datensatz) nicht gemessene Spurengase aus gemessenen zu bestimmen [z.B. DESSLER, 2000]. Eine weitere Anwendung von Tracer-Korrelationen ist die Analyse von Mischungsvorgängen verschiedener Luftmassen (s. Abb. 18).

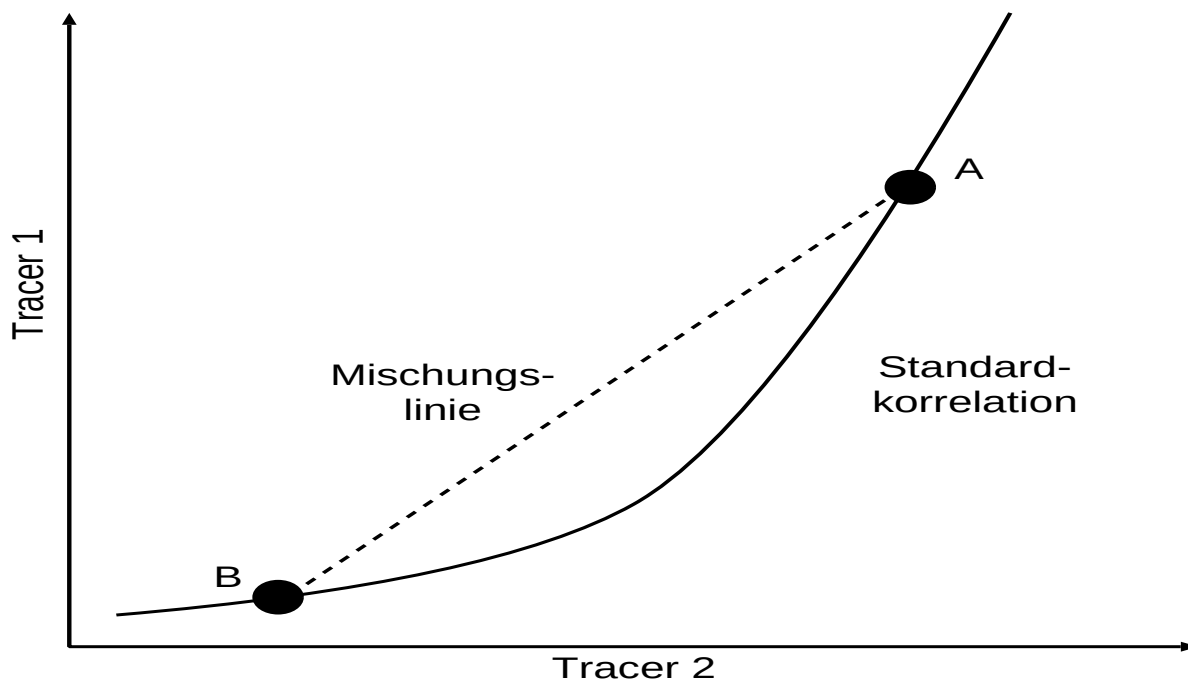


Abbildung 18: Schema zur Analyse von Mischungsvorgängen anhand von Tracer-Korrelationen [nach WAUGH et al. (1997)]. Details siehe Text.

Mischen zwei Luftmassen A und B mit bestimmten Mischungsverhältnissen der beiden Tracer 1 und 2, so ergibt sich bei vollständiger Durchmischung ein Punkt auf der sogenannten Mischungslinie A–B, dessen Lage durch die Anteile beider Luftmassen gegeben ist. Bei nur teilweiser Durchmischung wird die Mischungslinie durch eine Reihe von Punkten (Mischungsverhältnis-Paare) besetzt. Diese Mischungslinie wird allerdings nur bei gekrümmtem Verlauf der „Standardkorrelation“ sichtbar – d.h. unterscheidbar von der Standardkorrelation [WAUGH et al., 1997].

Bei den CRISTA-Daten lassen sich solche Analysen gut mit CFC11 und CFC12 durchführen. Beide haben in der mittleren und unteren Stratosphäre aufgrund ihrer chemischen Trägheit ausreichend große Lebensdauern von mehr als einem Jahr unterhalb 27 km (ca. 700 K). Motiviert durch die Filamentstrukturen und die damit verbundenen meridionalen Transporte und das Mischen von tropischen und polaren Luftmassen

am Beispiel der Südhemisphäre während CRISTA-1, wird obige Methode hier auf diese Situation angewendet. Abbildung 19 zeigt das Korrelationsdiagramm für CFC11 und CFC12 für die gesamte Südhemisphäre bei potentiellen Temperaturen von 500–700 K.

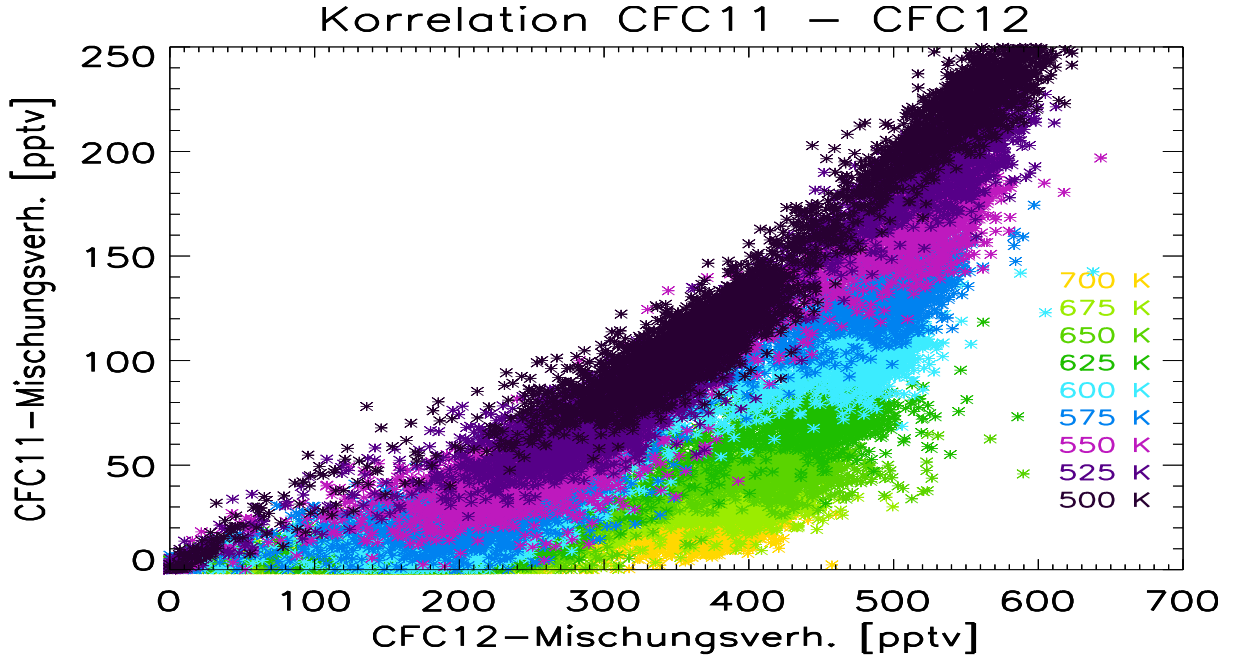


Abbildung 19: Korrelationsdiagramm CFC11 gegen CFC12, gesamte Südhemisphäre (6.11.1994) für potentielle Temperaturen von 500–700 K

Obwohl sowohl CFC11 als auch CFC12 im dargestellten Höhenbereich langlebig genug sind, ergibt sich auf den ersten Blick keine kompakte Korrelation. Zur besseren Strukturierung sind die einzelnen Punkte farblich nach ihrer potentiellen Temperatur unterschieden. Hierdurch sind bereits grob zwei Punktwolken zu unterscheiden: eine im linken oberen und eine weitere im rechten unteren Teil der Gesamtwolke. Die Aufklärung der CFC11–CFC12–Korrelation und der Zusammenhang mit Mischungsprozessen auf der Südhemisphäre während CRISTA-1 wird im folgenden behandelt. Hierzu werden jeweils einzelne Datensätze bestimmter Gebiete untersucht. Abbildung 20a–h zeigt die dazugehörigen Korrelationsdiagramme.

Das Korrelationsdiagramm für die Tropen (Abb. 20a), die die Quellregion für CFC11 und CFC12 in der Stratosphäre darstellen, zeigt eine einheitliche Luftmasse mit einer klaren Höhenstrukturierung. Außerdem zeigt sich schön die Krümmung der Punktwolke, die es erleichtern sollte, Mischungsprozesse zu erkennen. Analysiert man das komplette Breitenband (10°N–10°S, 180°O–180°W) statt des in Abb. 20a dargestellten Ausschnitts (10°N–10°S, 60–90°W), so ergibt sich ein ähnliches Bild; lediglich die Streuung der Punktwolke nimmt etwas zu (max. um rund 50%). Dieser Vergleich läßt darauf schließen, daß bei potentiellen Temperaturen von 500–700 K die Luftmasse im Inneren der Tropen relativ homogen ist.

Abbildung 20b zeigt einen Ausschnitt der mittleren Breiten: Wie zu erwarten, unterscheidet sich diese Luftmasse von der CFC11–CFC12–Korrelation her von der tropischen Luft. Die mittleren Breiten stellen als sogenannte *Surfzone* die klassische Mischungsregion dar [MCINTYRE und PALMER, 1984]. Daß die Punktwolke hier im Vergleich zu den Tropen eine viel schwächer ausgeprägte Krümmung zeigt, kann ein Hinweis auf solche Mischungsvorgänge sein, z.B. durch die Aktivität planetarer Wellen im (gerade erst) vergangenen Südwinter. Trotzdem ist die Punktwolke relativ kompakt. Ein typischer Korrelationspunkt dieser Luftmasse bei etwa 500 K potentieller Temperatur (330 pptv CFC12, 90 pptv CFC11) ist durch ein Kreuz markiert.

Die Meßwerte im Gebiet des südamerikanischen Streamers (Abb. 20c) gehören nur scheinbar zu zwei Luftmassen: Der untere Zweig der Punktwolke, der etwa im Punkt (380 pptv CFC12, 30 pptv CFC11) endet, entspricht erwartungsgemäß tropischer Luft (vgl. Abb. 20a), während der obere Zweig Luft mittlerer südlicher Breiten (vgl. Abb. 20b) darstellt. Dies liegt daran, daß das quaderförmig aus der Atmosphäre ausgeschnittene Gebiet bis herab zu etwa 600 K potentieller Temperatur tropische Streamerluft enthält und unterhalb der Streamerunterkante in die Luftmasse mittlerer Breiten hineinreicht (s. Kreuz in Abb. 20b und 20c).

Das ausgewählte Segment des südpolaren Vortex bis hin zu mittleren Breiten hingegen zeigt bereits ein Mischen verschiedener Luftmassen (s. Abb. 20d): Die Luft innerhalb des polaren Vortex ist sowohl durch niedrige CFC11– als auch CFC12–Mischungsverhältnisse gekennzeichnet und konzentriert sich daher um den Ursprung (mit „1“ bezeichnet). Die Punktwolke 2 gehört zu Luft außerhalb des Vortex und zeigt eine deutliche Krümmung. Die Punktwolke 3 stellt offenbar eine Mischungslinie dar und gehört zur Luft um den Vortexrand herum; zur Verdeutlichung ist diese Luftmasse in Abb. 20e noch einmal isoliert dargestellt. Das eine Ende der Mischungslinie befindet sich dabei in der Luftmasse außerhalb des Vortex auf einem potentiellen Temperaturniveau von 500 K (s. Kreuz in Abb. 20d und 20e), während das andere Ende nahe dem Ursprung des Korrelationsdiagramms liegt; dort befinden sich Datenpunkte sowohl der Vortexluft als auch der Extravortexluft. Womit mischt nun die Luft mittlerer Breiten von 500 K potentieller Temperatur? Ein vertikales Mischen mit Extravortexluft (von etwa 650–700 K) scheidet aus, da die Punkte auf der Mischungslinie keine Punkte dieser potentiellen Temperaturen enthalten; vielmehr finden sich dort nur Punkte zu 500–600 K. Dies spricht für ein horizontales Mischen der Extravortexluft mit der Vortexluft. Mischungsvorgänge am Vortexrand sind interessant für den Ozonhaushalt im Vortex, da innerhalb des Vortex Ozon bei entsprechenden Bedingungen chemisch abgebaut wird (Ozonloch), nahe am (aber außerhalb) des polaren Vortex aber meist die höchsten Ozon–Mischungsverhältnisse angetroffen werden [z.B. DESSLER, 2000].

Die Datenpunkte des polaren Filaments (Abb. 20f) reichen wie die Mischungslinie in Abb. 20e bis nahe an den Ursprung des Korrelationsdiagramms heran. Daß nahe dem Ursprung dabei auch niedrige potentielle Temperaturen vertreten sind, spricht für eine



Verwandschaft mit der Vortexluft. Dies ist kompatibel mit der Vorstellung, daß im polaren Filament Luft vom Vortexrand mittransportiert wird bzw. dort ähnliche Mischungsvorgänge abgelaufen sind (vgl. Abb. 20e). Die starke Verbreiterung der Punktwolke im unteren Teil kann dabei ein Hinweis auf nicht aufgelöste Mischungslinien sein. Anhand aus Modellanalysen abgeleiteter Lyapunov-Exponenten schließen auch KONOPKA et al. (2002) auf einen Mischungsprozess zwischen dem Inneren des polaren Filaments und der Umgebung während seiner Entstehungsphase.

Der in Kapitel 3.4 behandelte Vortexrest (Abb. 20g) schließlich zeigt ebenfalls eine Aufspaltung der Punktwolke ähnlich wie im polaren Vortex: Vom Ursprung bis etwa zum Punkt 250 pptv CFC12, 40 pptv CFC11 läßt sich eine Mischungslinie erkennen. Die Punkte auf der Mischungslinie (bezeichnet mit „2“) sind hier im Gegensatz zum Fall des südpolaren Vortexrandes aber wohlsortiert in der potentiellen Temperatur und schließen passend zur Standardkorrelation (bezeichnet mit „1“) mit Werten von 575 K und 675 K an diese an. Es handelt sich daher um einen vertikalen Mischungsprozeß. Dies ist eine Bestätigung des in Kapitel 3.4 festgestellten Abwärtstransports innerhalb des Vortexrestes. Die Punkte mit potentiellen Temperaturen kleiner als 575 K liegen bereits außerhalb (unter) der Vortexrest-Luftmasse (vgl. Abb. 17).

Am Rand des Vortexrestes, der in Kapitel 3.4 bereits als Mischungszone aufgrund der schwachen horizontalen Gradienten zur Umgebung (insbesondere nach Osten hin) identifiziert wurde, ähnelt das Korrelationsdiagramm (Abb. 20h) dem des polaren Filaments (Abb. 20f). Nicht nur die breite Streuung der Punktwolke, sondern auch die fehlende Krümmung, die sich auch für die Punktwolke der Luft am Rand des Vortexrestes findet, spricht für Mischen mit der Umgebung.

Mischungsprozesse sind eine wichtige Voraussetzung für die Irreversibilität von Transporten. Insbesondere an den „klassischen“ Transportbarrieren am Rand der Tropen und der polaren Vortices sind solche irreversiblen Austauschprozesse und die damit verbundenen Nettotransporte, wie sie in Kapitel 3.3–3.5 anhand von CRISTA-Daten behandelt wurden, von großem Interesse für den globalen Spurengashaushalt.

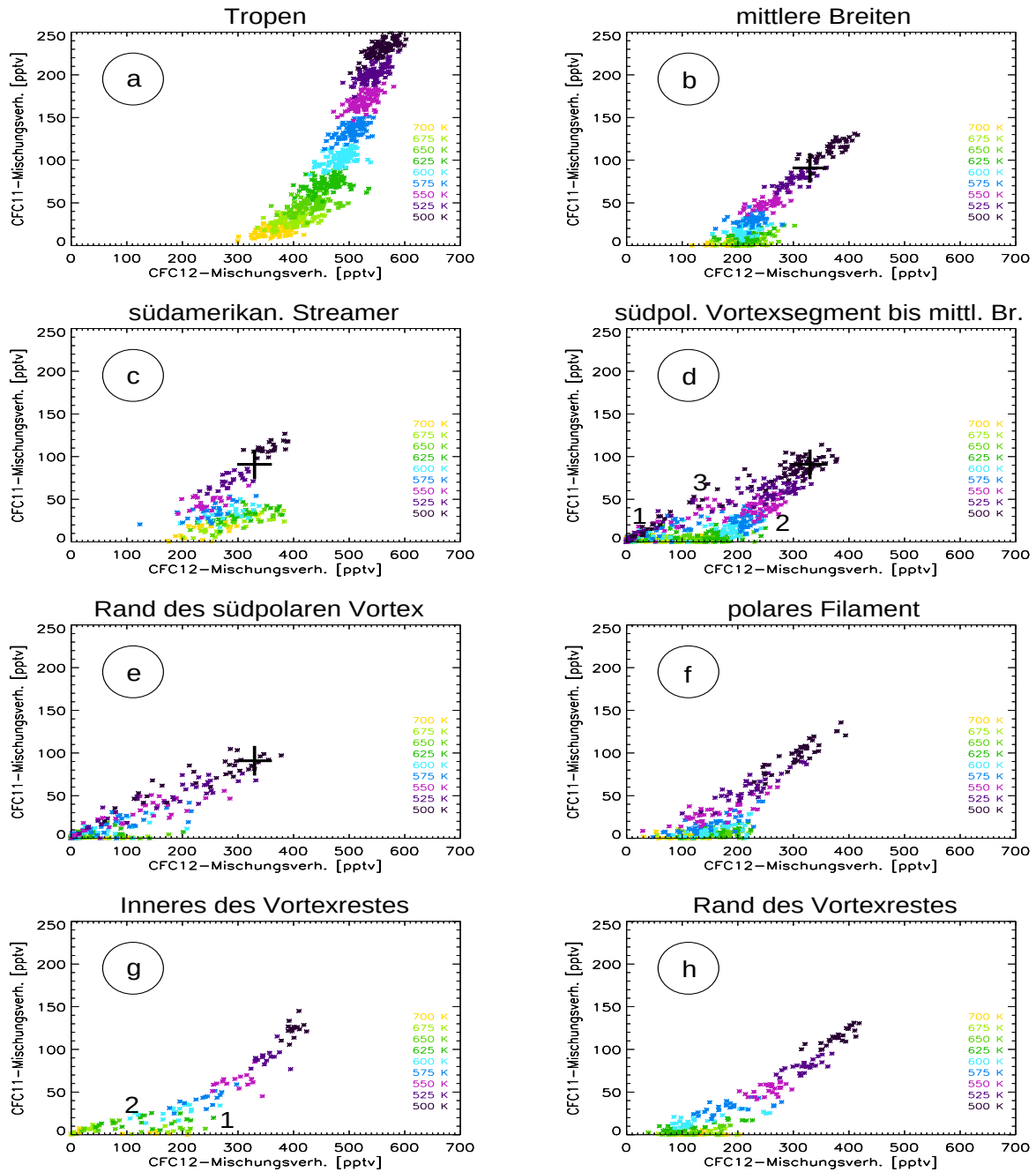


Abbildung 20: Korrelationsdiagramme CFC11 gegen CFC12, verschiedene Gebiete (6.11.1994) für potentielle Temperaturen von 500–700 K (Details im Text):

- a: Tropen ( $10^{\circ}\text{N}$ – $10^{\circ}\text{S}$ ,  $60$ – $90^{\circ}\text{W}$ )
- b: mittlere südliche Breiten ( $35$ – $45^{\circ}\text{S}$ ,  $60$ – $80^{\circ}\text{O}$ )
- c: südamerikanischer Streamer ( $35$ – $40^{\circ}\text{S}$ ,  $20$ – $45^{\circ}\text{W}$ )
- d: südpolares Vortexsegment bis mittlere Breiten ( $45$ – $90^{\circ}\text{S}$ ,  $30$ – $60^{\circ}\text{W}$ )
- e: Rand des südpolaren Vortex ( $50$ – $55^{\circ}\text{S}$ ,  $30$ – $60^{\circ}\text{W}$ )
- f: polares Filament ( $23$ – $27^{\circ}\text{S}$ ,  $80$ – $135^{\circ}\text{O}$ )
- g: Inneres des Vortexrestes ( $25$ – $35^{\circ}\text{S}$ ,  $10$ – $20^{\circ}\text{O}$ )
- h: Rand des Vortexrestes ( $35$ – $45^{\circ}\text{S}$ ,  $25$ – $35^{\circ}\text{O}$ )

## 4 Die Stickstoff–Chemie in der Stratosphäre

### 4.1 Überblick über die stratosphärische Stickstoff–Chemie

Für den Spurengashaushalt der Atmosphäre spielt die Chemie die zentrale Rolle bei der Stoffumwandlung, während die Dynamik den Transport zwischen Quell– und Senkenregionen vermittelt. In der Atmosphärenchemie faßt man Stoffe, die miteinander verwandt und durch chemische Reaktionen eng gekoppelt sind, zu sogenannten Familien zusammen. In der Stratosphäre nimmt die Stickstofffamilie hierbei eine zentrale Rolle ein, da sie viele andere Familien miteinander verknüpft. Die Stickstofffamilie koppelt z.B. an die Sauerstofffamilie (inkl. Ozon), die Chlorfamilie bzw. allgemeiner die Halogenchemie und auch an das atmosphärische Aerosol, das in der Stratosphäre unter Normalbedingungen meist als mehr oder weniger konzentrierte Schwefelsäuretröpfchen vorliegt. Diese vielfältigen Kopplungen machen die Atmosphärenchemie komplex und interessant. Speziell die Stickstoffchemie ist dabei wichtig für ein genaues Verständnis der stratosphärischen Ozonzerstörung.

Da CRISTA während beider Missionen neben inerten Tracern auch eine Reihe der wichtigsten chemisch aktiven Stickstoffverbindungen mit guter Genauigkeit gemessen hat, bietet sich eine quantitative Analyse der Stickstoffchemie im Detail an. Dazu eignet sich neben der direkten Analyse von Meßdaten besonders ein chemisches Transportmodell, wie das ROSE–Modell, das in der Einleitung erwähnt und in Kapitel 3.3 bereits für Dynamikuntersuchungen verwendet wurde. Das ROSE–Modell, wie es für chemische Analysen verwendet werden wird, wird in Kapitel 4.2 im Detail vorgestellt; hier soll zuerst ein allgemeiner Abriss zur Stickstoffchemie gegeben werden.

Abbildung 21 zeigt die im ROSE–Modell enthaltene Stickstoffchemie. Zur Darlegung des Verhaltens der einzelnen  $\text{NO}_y$ –Spezies – insbesondere der von CRISTA gemessenen – wird auf die einzelnen Reaktionen im folgenden kurz eingegangen. Der Stofffluß in Abb. 21 läuft dabei im groben von links nach rechts.

Aufgrund der vielfältigen Kopplungen untereinander faßt man  $\text{N} + \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_3 + \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{ClONO}_2 + \text{BrONO}_2 + \text{ClONO}$  zur sogenannten  $\text{NO}_y$ –Familie zusammen. Dabei ist die Wahl der  $\text{NO}_y$ –Spezies so getroffen, daß  $\text{NO}_y$ –interne Reaktionen alle wesentlich schneller ablaufen, als Reaktionen mit Partnern außerhalb der  $\text{NO}_y$ –Familie. Dies macht  $\text{NO}_y$  in der Summe auch photochemisch wesentlich langlebiger als die einzelnen  $\text{NO}_y$ –Spezies und somit in guter Näherung sein Mischungsverhältnis zu einer Erhaltungsgröße (einem dynamischen Tracer). Auf der anderen Seite hat diese Sortierung auch technische Vorteile bei der numerischen Integration in chemischen Modellen [z.B. BRASSEUR und SOLOMON, 1986].

Die Hauptquelle des stratosphärischen  $\text{NO}_y$  stellt  $\text{N}_2\text{O}$  dar. Das auch als Lachgas bekannte  $\text{N}_2\text{O}$  wurde in der Atmosphäre schon früh anhand seiner Infrarot–Absorptionsbanden im am Boden gemessenen Sonnenspektrum entdeckt [LANGLEY, 1900; ADEL, 1939] und

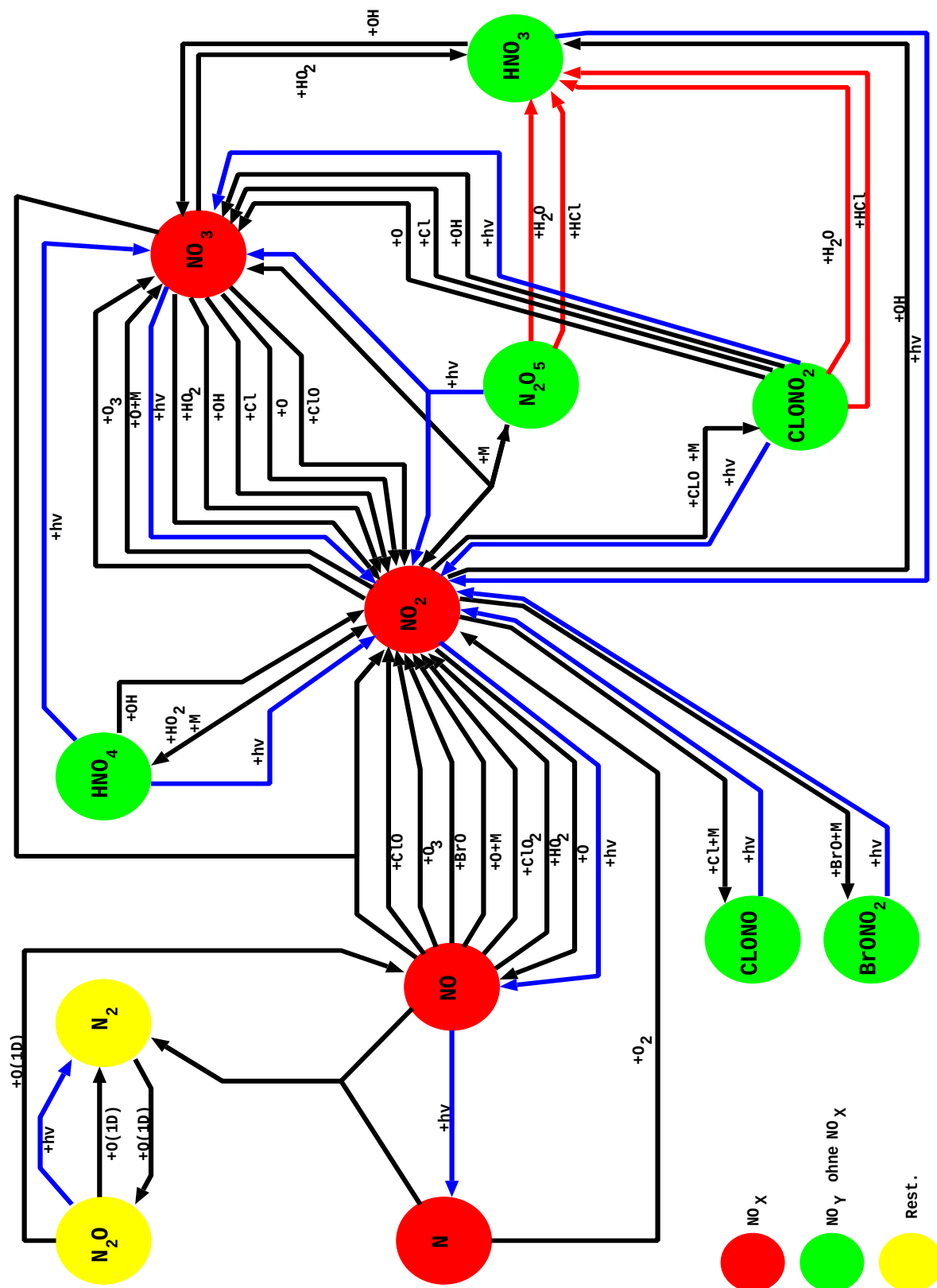


Abbildung 21:  $\text{NO}_y$ -Chemie im ROSE-Modell: Gasphasenreaktionen sind schwarz, heterogene Reaktionen rot und Photolysereaktionen blau dargestellt.

zählt wegen der Absorptionsfähigkeit infraroter Strahlung (die von der Erde zurückgeworfen wird) wie CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Ozon, CH<sub>4</sub> und die Freone zu den Treibhausgasen. Bei der Zersetzung organischer Abfälle durch Bodenbakterien, den Einsatz von Düngemitteln und bei Verbrennungsprozessen wird N<sub>2</sub>O erzeugt und gelangt mit einem troposphärischen Mischungsverhältnis von ca. 300 ppbv in die Stratosphäre [z.B. BRASSEUR und SOLOMON, 1986]. In der Stratosphäre wird N<sub>2</sub>O mit steigender Höhe zunehmend photolysiert. Mit atomarem Sauerstoff (O(<sup>1</sup>D)), der hauptsächlich aus der Ozonphotolyse stammt, wird N<sub>2</sub>O entweder zu N<sub>2</sub> oder zu NO umgesetzt, das zusammen mit NO<sub>2</sub> als Ausgangsprodukt der NO<sub>y</sub>-Chemie gesehen werden kann. Eine weitere Quelle stellt troposphärisches NO<sub>2</sub> aus Blitzen dar, das von unten in die Stratosphäre eintritt [z.B. GRIFFING, 1977; ZHANG et al., 2000], sofern es nicht schon in der Troposphäre ausgewaschen wird. Weiterhin kann, abhängig von der Sonnenaktivität, durch solare Protonen (z.B. bei sogenannten *Solar Proton Events*) und andere hochenergetische Teilchen über Dissoziation von N<sub>2</sub> und anschließender Oxidation in der oberen Stratosphäre NO gebildet oder von größeren Höhen (Mesosphäre) herabtransportiert werden. Bei starken Ereignissen besonders in der polaren Stratosphäre kann diese NO-Quelle ähnlich stark werden (Faktor 0,1–1) wie die N<sub>2</sub>O-Oxidation [JACKMAN et al., 2000]. Außerdem sind seit längerer Zeit NO<sub>2</sub>-Emissionen hochfliegender Flugzeuge als eine anthropogene Quelle in der Diskussion [z.B. JOHNSTON, 1971; VALKS und VELDERS, 1999].

NO und NO<sub>2</sub> stehen über eine Reihe schneller Reaktionen im Gleichgewicht, das sich innerhalb von Minuten an äußere Störungen anpaßt:



Hierbei steht X für die Radikale NO<sub>3</sub>, ClO, BrO, ClO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>, O (mit einem Stoßpartner M) oder Ozon, das über Reaktion R1 in einem katalytischen Zyklus abgebaut werden kann. In der Rückreaktion steht Y für atomaren Sauerstoff oder aber die Photolyse. Ebenso ist einerseits NO<sub>2</sub> über schnelle Reaktionen mit NO<sub>3</sub> verbunden und besonders bei größeren Höhen gewinnt die enge Kopplung zwischen NO und dem atomaren Stickstoff an Bedeutung. Wegen dieser besonders engen Kopplung faßt man N + NO + NO<sub>2</sub> + NO<sub>3</sub> zur Unterfamilie NO<sub>x</sub> zusammen, die als Summe eine wesentlich längere chemische Lebensdauer hat als NO oder NO<sub>2</sub> allein. In der Stratosphäre stellen NO und NO<sub>2</sub> praktisch das gesamte NO<sub>x</sub>, wobei NO nachts wegen der fehlenden Photolyse bzw. fehlender photochemisch erzeugter Reaktionspartner bereits Minuten nach Sonnenuntergang praktisch nicht mehr vorkommt [z.B. BRASSEUR und SOLOMON, 1986].

Als äußerst reaktives Gas ist NO<sub>2</sub> chemisch als die zentrale NO<sub>y</sub>-Spezies anzusehen. Neben dem schnellen Austausch mit NO steht es paarweise mit mehreren Reservoiren über eine Vielzahl von langsameren Reaktionen in Verbindung, wobei jeweils ein Photolysekanal tagsüber einen Teil oder die gesamte Rückreaktion zu NO<sub>2</sub> bewerkstelligt. Zu diesen Reservoiren zählen HNO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, ClONO<sub>2</sub>, ClONO, BrONO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Hierbei spielt  $\text{N}_2\text{O}_5$  eine besonders interessante Rolle. Schon relativ früh wurde  $\text{N}_2\text{O}_5$  allgemein in der Atmosphäre festgestellt [ADEL, 1939], seine stratosphärische Existenz konnte aber erst von KING et al. (1976) in Sonnenabsorptionsspektren von MURCRAY et al. (1969) nachgewiesen werden. Die Schlüsselrolle von  $\text{N}_2\text{O}_5$  bei der  $\text{NO}_x$ – $\text{NO}_y$ –Konvertierung wurde dann ab Mitte der 80er Jahre erkannt [EVANS et al., 1985].

Nachts kann wegen fehlender Photolyse das gegen Sonnenlicht instabile  $\text{NO}_3$  gebildet werden:



Bei Sonneneinstrahlung ist  $\text{NO}_3$  so kurzlebig (einige Minuten) und eng an  $\text{NO}_2$  gekoppelt, daß es noch dem  $\text{NO}_x$  zugerechnet wird [z.B. PORTMANN et al., 1999; JUCKS et al., 1999]; wegen seiner geringen Mischungsverhältnisse macht es allerdings nur größenordnungsmäßig 1%  $\text{NO}_x$  aus [z.B. RENARD et al., 1996].  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3$  können nachts im Dreierstoß (langsam) zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  reagieren. Thermische Zersetzung und tagsüber die Photolyse bewirken die Rückreaktionen.



Auf wasserhaltigem Aerosol kann  $\text{N}_2\text{O}_5$  heterogen zu  $\text{HNO}_3$  reagieren [CADLE et al., 1975], was als zusätzlicher Reaktionskanal zu den Gasphasenreaktionen den Stofffluß von  $\text{NO}_x$  nach  $\text{NO}_y$  entscheidend beeinflussen kann.

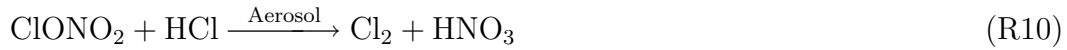
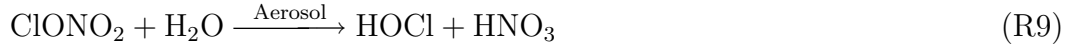
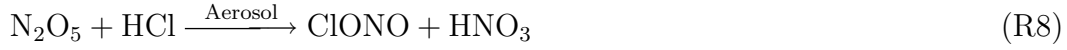


Über diese sogenannte  $\text{N}_2\text{O}_5$ –Hydrolyse koppelt die  $\text{NO}_y$ –Chemie an die Aerosolverteilung der Atmosphäre. Diese wird in der Stratosphäre hauptsächlich durch schwefelsäurehaltige Tröpfchen aus vulkanischen Emissionen (Hintergrundaerosol) und im Bereich der besonders kalten polaren Winter–Stratosphäre durch die sogenannten polaren Stratosphärenwolken (PSC) bestimmt. Bei der  $\text{N}_2\text{O}_5$ –Hydrolyse auf stratosphärischem Hintergrundaerosol wird  $\text{HNO}_3$  in gasförmigem Zustand freigesetzt [z.B. CADLE et al., 1975; WEBSTER et al., 1994]. Bei Temperaturen unterhalb etwa 200 K, wie sie in der polaren Winter–Stratosphäre vorkommen können, kann das schwefelsäurehaltige Aerosol  $\text{HNO}_3$  in die flüssige bzw. feste Phase aufnehmen, so daß  $\text{HNO}_3$  in PSCs gebunden wird. Einen Überblick hierüber geben z.B. CARSLAW et al. (1997).

Einen guten Überblick über  $\text{N}_2\text{O}_5$ –Messungen gibt ROSCOE (1991). Globale  $\text{N}_2\text{O}_5$ –Messungen existieren jedoch zur Zeit nur von CRISTA, dem Cryogenic Limb Array Etalon Spectrometer (CLAES) und Improved Stratospheric and Mesospheric Sounder (ISAMS)

[KUMER et al., 1997]. Während CLAES und ISAMS bei hoher vulkanischer Aerosolbelastung gemessen haben, stellen die CRISTA-Messungen den bisher einzigen globalen  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Datensatz unter niedriger Aerosolbelastung dar. Hier eröffnet sich die Möglichkeit, die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Chemie im Detail zu studieren.

Die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyse (R7) ist auch eine der Reaktionen, die im kalten polaren Vortex zusammen mit anderen  $\text{HNO}_3$ -produzierenden Heterogenreaktionen auf PSCs der Stratosphäre  $\text{NO}_x$  entziehen.



Hierdurch wird nicht nur ozonzerstörendes Chlor aus dem sonst relativ inerten  $\text{ClONO}_2$  freigesetzt, sondern es wird auch  $\text{NO}_x$ , das reaktives  $\text{ClO}$  mit hohem Ozonzerstörungspotential binden könnte, in  $\text{HNO}_3$  überführt. In der Folge kann  $\text{HNO}_3$  dann in den PSC-Partikeln gelöst und somit gefangen werden und langsam aussedimentieren (Denitrifizierung des Vortex). Dies ist bei der Bildung des polaren Ozonlochs von Bedeutung [z.B. DESSLER, 2000].

Bei „normalen“ stratosphärischen Bedingungen (außerhalb des kalten Vortex) ist von den heterogenen Reaktionen allerdings nur die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyse (Reaktion R7) von Bedeutung [KONDO et al., 2000; HANSON und RAVISHANKARA, 1994, 1995], die auch auf dem Hintergrundaerosol, das praktisch in der gesamten mittleren und unteren Stratosphäre zu finden ist, abläuft.

$\text{HNO}_3$  schließlich ist das Endprodukt der  $\text{NO}_y$ -Chemie. Die gasförmige Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) wurde anhand von Sonnenabsorptionsspektren im Infraroten von MURCRAY et al. (1968) entdeckt und seitdem auch von mehreren Satellitenexperimenten global gemessen – erstmals 1978 (zusammen mit  $\text{NO}_2$ ) vom Limb Infrared Monitor of the Stratosphere (LIMS) [GILLE und RUSSEL, 1984] auf dem Nimbus-7-Satelliten. Unterhalb von ca. 30 km Höhe ist  $\text{HNO}_3$  chemisch relativ träge (photochemische Lebensdauer einige Tage und mehr, s. BRASSEUR und SOLOMON, 1986) und stellt vom Mischungsverhältnis her mit max. 10–15 ppbv den Hauptanteil des gesamten  $\text{NO}_y$ . Oberhalb ca. 30 km dominiert  $\text{NO}_2$ . Aufgrund seiner Lebensdauer, die von der Größenordnung her der Zeitskala vieler interessanter Transportprozesse entspricht, ist  $\text{HNO}_3$  ab Höhen von etwa 30 km abwärts als Tracer geeignet (s. Kapitel 3.2 und 3.3).

Durch Reaktionen mit OH können sich  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}_2$  (bzw.  $\text{NO}_3$ ) gegenseitig ineinander umwandeln. Weiterhin kann  $\text{HNO}_3$  durch Photolyse (langsam) wieder in  $\text{NO}_x$  zurückkonvertiert werden. Durch die jahreszeitliche Abhängigkeit dieser photochemischen  $\text{HNO}_3$ -Senke und die photolytische Beeinflussung der  $\text{HNO}_3$ -Produktion (insbesondere über  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) entsteht die typische hemisphärische Asymmetrie der  $\text{HNO}_3$ -Verteilung (mehr  $\text{HNO}_3$  im Winter).

Mit der Möglichkeit des Auswaschens aus der Stratosphäre besitzt  $\text{HNO}_3$  jedoch auch eine Senke, die letztendlich wieder  $\text{NO}_y$  aus der Stratosphäre entfernt und somit den eingangs erläuterten  $\text{NO}_y$ -Quellen gegenübersteht und mit diesen ein Fließgleichgewicht darstellt. Eine weitere  $\text{NO}_y$ -Senke stellt neben dem Aussedimentieren von  $\text{HNO}_3$ -haltigen Partikeln und dem Transport von  $\text{NO}_y$ -Spezies in die Troposphäre auch die Photolyse von NO zu atomarem Stickstoff und dessen weitere Reaktion mit NO zu  $\text{N}_2$  dar. Die NO-Photolyse ist allerdings nur in der Mesosphäre und Thermosphäre von Bedeutung. Trotz seiner chemischen Trägheit ist  $\text{HNO}_3$ , wie in Kapitel 4.2 gezeigt werden wird, aber auch eine wichtige Größe im Zusammenhang mit Modellierungen der  $\text{NO}_y$ -Chemie.

## 4.2 Modellierung der $\text{NO}_y$ -Familie mit dem ROSE-Modell

Um Transportprozesse im Detail zu analysieren, ist wie in Kapitel 3.3 anhand des CRISTA-2-Streamers gezeigt eine Modellierung hilfreich. Bei der Analyse chemischer Reaktionen ist eine Modellierung der Beobachtung meist notwendige Voraussetzung, insbesondere um den Einfluß einzelner Reaktionspartner (z.B. Aerosol) oder die Photochemie ganztagig zu untersuchen und nicht nur zu den Lokalzeiten der Überflüge eines Gebietes. Als Nebenprodukt liefert eine Modellierung, die die Meßdaten gut wiedergibt, zusätzlich eine physikalisch motivierte „Interpolationsmethode“, um aus asynoptischen Meßdaten synoptische Felder zu erhalten, die die Meßperiode räumlich und zeitlich im Rahmen der Modellauflösung „dicht“ abdecken. Dabei wird gegenüber herkömmlichen Interpolationsmethoden insbesondere das Verhalten chemisch aktiver Spurengase z.B. mit starken tageszeitlichen Schwankungen wesentlich besser wiedergegeben [KHATTATOV et al., 1999]. Zur Modellierung der CRISTA-Daten wird wiederum das ROSE-Modell als CTM benutzt. Um bei den Spurengasverteilungen möglichst nahe an den räumlichen und zeitlichen Verhältnissen der Messung Modellläufe durchführen zu können, werden die von CRISTA gemessenen Spurengase im ROSE-Modell sequentiell assimiliert. Hierbei werden die direkten Nachbarn (Gitterpunkte) jeweils durch Meßdaten zum Zeitpunkt des „Überfluges“ in geeigneter Weise aktualisiert [RIESE et al., 1999a]. Die Initialisierung des ROSE-Modells für die CRISTA-1-Assimilierung ist bei RIESE et al. (1999a) beschrieben. Für die CRISTA-2-Assimilierung wurde die Initialisierung weiter verbessert, indem klimatologische Felder von  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{O}_3$  [RANDEL et al., 1998] und von  $\text{NO}_y$  verwendet wurden, das über seine Korrelation mit  $\text{N}_2\text{O}$  aus ATMOS-Messungen abgeleitet wurde [MICHELSEN et al., 1998]. Die Modellläufe starten jeweils am 1.11.1994 (CRISTA-1) bzw. am 1.8.1997 (CRISTA-2).

Die im Chemiemodul des ROSE-Modells enthaltenen Reaktionsraten stammen aus der Datenbasis des Jet Propulsion Laboratory (JPL) in Pasadena, USA [DE MORE et al., 1994]. Die Empfehlungen in diesem Datensatz (JPL-94) wurden speziell in der  $\text{NO}_y$ -Chemie aktualisiert durch Ersetzen der Ratenkonstanten der Reaktionen







durch Werte aus neueren Labormessungen von GIERCZAK et al. (1999), BROWN et al. (1999a) und BROWN et al. (1999b). Damit entsprechen die verwendeten  $\text{NO}_y$ -Raten laut SEN et al. (1998) im wesentlichen dem neueren verbesserten JPL-97-Datensatz. Der ursprüngliche JPL-97-Datensatz [DE MORE et al., 1997] hatte bei Modellierungen im Vergleich zu zahlreichen Messungen von Ballonexperimenten [z.B. SEN et al. (1998); OSTERMAN et al. (1999); JUCKS et al. (1999)] und Flugzeug-gestützten Experimenten [z.B. GAO et al. (1997, 1999); COHEN et al. (2000)] bis zu 40% zu niedrige  $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_y]$ -Werte geliefert. Da dies besonders bei niedriger Aerosolbelastung sichtbar wurde – Reaktion R12 ist dann die dominante  $\text{NO}_x$ -Senke –, ließ sich auf eine zu große Reaktionskonstante R12 schließen. Insbesondere lieferte bereits die in JPL-94 enthaltene (kleinere) Reaktionskonstante mit Messungen konsistentere Werte [OSTERMAN et al., 1999]. In Modellstudien [z.B. PORTMANN et al. (1999)], aber auch im Vergleich zu Flugzeugmessungen [z.B. COHEN et al. (2000)], Messungen von Ballonexperimenten [z.B. OSTERMAN et al. (1999); JUCKS et al. (1999); KONDO et al. (2000)] und Satellitenexperimenten [z.B. DANILIN et al. (1999); RANDENIYA et al. (1999)] wurde bestätigt, daß der verbesserte JPL-97-Datensatz realistischere  $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_y]$ -Werte liefert. Die hier im ROSE-Modell verwendeten Ratenkonstanten der Reaktionen R11, R12 und R13 sind auch in den jüngsten Datensatz JPL-2000 eingegangen bzw. stimmen sehr gut mit diesem überein [SANDER et al., 2000].

Familienkonzept für  $\text{NO}_y$ :

Die von CRISTA gemessenen  $\text{NO}_y$ -Spezies  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{ClONO}_2$  werden nicht direkt ins ROSE-Modell übertragen, sondern nach einem Familienkonzept assimiliert [RIESE et al., 2000]. Wie in Abb. 22 skizziert, wird mit Hilfe der modellierten Verzweungsverhältnisse aus den gemessenen  $\text{NO}_y$ -Spezies zuerst jeweils ein totales „gemessenes“  $\text{NO}_y$  geschätzt, dieses dann mit den Meßfehlern gewichtet gemittelt und schließlich assimiliert. Diese Methode, statt aller einzelnen  $\text{NO}_y$ -Spezies nur das totale  $\text{NO}_y$  im Modell durch Meßwerte nachzuführen, hat zum einen den Vorteil größerer Stabilität des Chemie-Modells; zum anderen werden dem Modell keine gemessenen Verzweungsverhältnisse von außen aufgezwungen, vielmehr können sich die einzelnen  $\text{NO}_y$ -Spezies im Modell praktisch frei entwickeln, so daß ein aussagekräftiger Vergleich zwischen Modellrechnung und Messungen ermöglicht wird. Lediglich der Verlauf des totalen  $\text{NO}_y$  ist vorgegeben.

Im Hinblick auf die Methode der Bestimmung des „gemessenen“  $\text{NO}_y$  existieren prinzipiell mehrere Möglichkeiten: Die hier verwendete „Mittelwertmethode“ schätzt das totale  $\text{NO}_y$  aus jeder einzelnen  $\text{NO}_y$ -Spezies und mittelt dann. Eine „Summenmethode“,

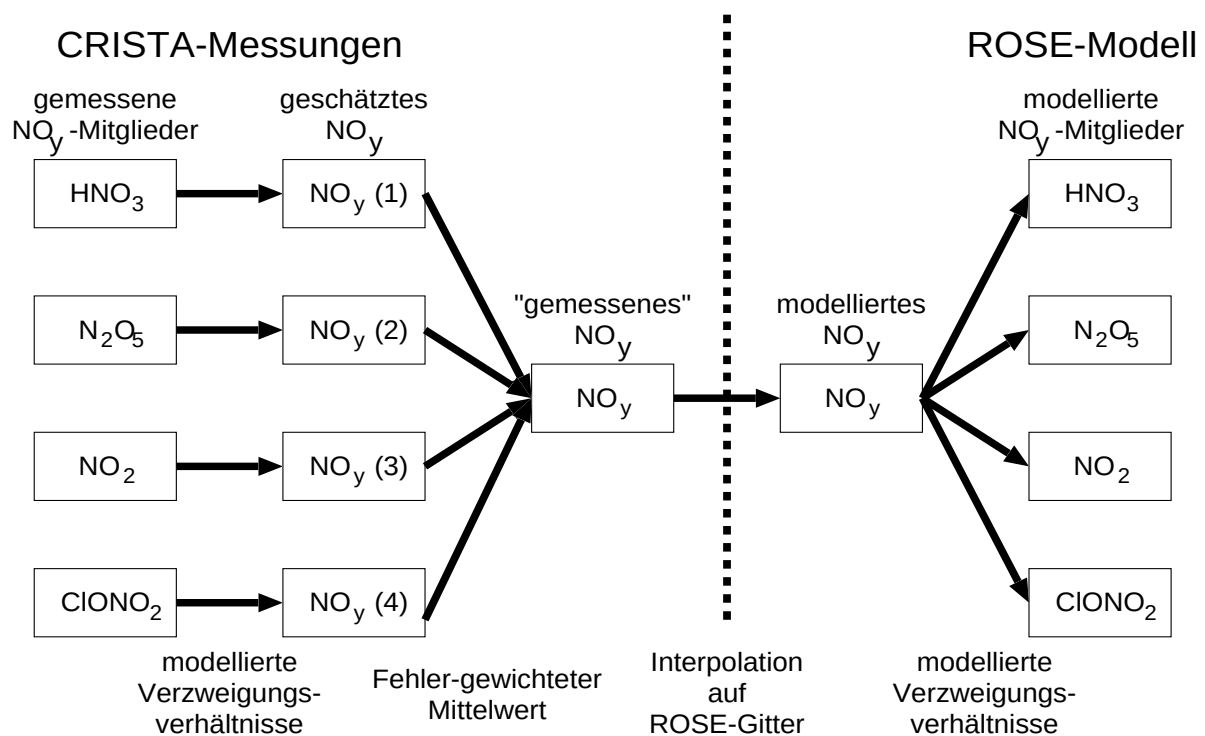


Abbildung 22: Familienkonzept bei der  $\text{NO}_y$ -Assimilierung

wie sie z.B. von DANILIN et al. (1999) zur Modellierung von UARS-Daten verwendet wird, addiert alle gemessenen  $\text{NO}_y$ -Spezies zu einem totalen „gemessenes“  $\text{NO}_y$ ; Beiträge nicht gemessener  $\text{NO}_y$ -Spezies müssen dabei entweder vernachlässigbar sein oder auf andere Weise (z.B. soweit möglich durch Korrelationen mit Tracern) geschätzt werden. Bezüglich der Datendichte hat die hier verwendete „Mittelwertmethode“ gegenüber der „Summenmethode“ einen entscheidenden Vorteil: Bei der „Mittelwertmethode“ muß pro  $\text{NO}_y$ -Datenpunkt nur mindestens eine Messung einer einzelnen  $\text{NO}_y$ -Spezies verfügbar sein; bei der „Summenmethode“ müssen pro  $\text{NO}_y$ -Datenpunkt alle relevanten Messungen der einzelnen  $\text{NO}_y$ -Spezies verfügbar sein. Bei Datenlücken in einzelnen  $\text{NO}_y$ -Spezies wird nach der „Summenmethode“ das „gemessenes“  $\text{NO}_y$  zu einer immer groberen unteren Schranke, oder es müßte ein „typisches“ Mischungsverhältnis für die Datenlücke geschätzt werden.

Da das Modell unabhängig von den Messungen seine eigenen Verzweigungsverhältnisse entwickelt, kann, wie in den Kapiteln 4.4 und 4.5 dargestellt werden wird, insbesondere der starke Einfluß des Aerosols, aber auch die Reaktion des Modells auf Temperatur- und Ozon-Variationen untersucht werden. Als Aerosol-Datensatz haben sich die Messungen des Halogen Occultation Experiments (HALOE) auf dem Upper Atmosphere Research Satellite (UARS) [HERVIG et al., 1995, 1998] als gut geeignet herausgestellt. Dies und der Vergleich mit anderen Aerosol-Datensätzen wird in Kapitel 4.4 diskutiert werden. Soweit nicht anders vermerkt, wird im folgenden der von HALOE gemessene Aerosol-

Datensatz zur jeweiligen CRISTA–Periode verwendet.

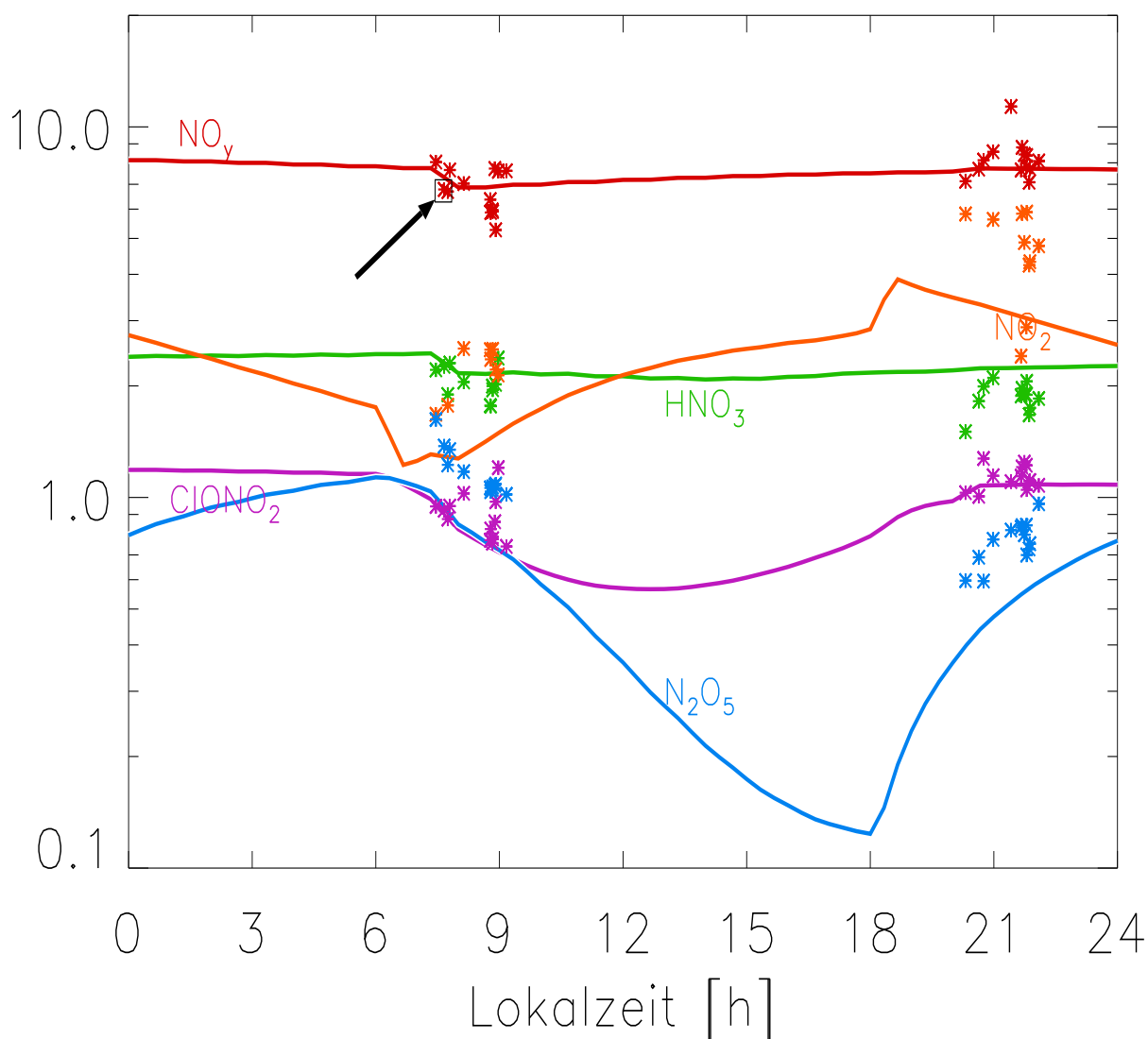
Führung des Modells durch Messungen:

Das ROSE–Modell arbeitet mit einem horizontalen Gitter von 64 Punkten ( $5,625^\circ$ ) in der geographischen Länge und 72 Punkten ( $2,5^\circ$ ) in der geographischen Breite. Bei niedrigen und mittleren Breiten entspricht dies 440–625 km in der Länge und 275 km in der Breite, was dem horizontalen Meßgitter von CRISTA von 600 km quer und 250 km parallel zur Flugrichtung gut angepaßt ist. In der vertikalen Richtung läuft das ROSE–Modell auf einer Teilmenge der sogenannten UARS–Standard–Druckniveaus, die in der Datenauswertung der Experimente auf dem UARS–Satelliten verwendet werden und im ROSE–Modell durch die UKMO–Windfelder vorgegeben werden. Die Druckniveaus (im ROSE–Modell) sind durch Gleichung 7 definiert und liegen in geometrischer Höhe etwa 2,7 km auseinander, was eine etwas grobere vertikale Auflösung als die von CRISTA ergibt.

$$p_i = 1000 \text{ hPa} \cdot 10^{-i/6} \quad \text{mit} \quad i = 3, 4, \dots, 22 \quad (7)$$

Abbildung 23 zeigt die Entwicklung eines einzelnen Gitterpunktes des ROSE–Modells. Es ist der typische Tagesgang der von CRISTA gemessenen  $\text{NO}_y$ –Spezies zu erkennen. Alle CRISTA–Meßpunkte, die weniger als eine Gittermaschenweite ( $5,625^\circ$  in der Länge und  $2,5^\circ$  in der Breite) entfernt sind, wirken, mit dem räumlichen Abstand linear gewichtet, auf den Gitterpunkt und sind als Sternchen eingezeichnet. Der in Abb. 23 behandelte Gitterpunkt ist so ausgewählt, daß mindestens ein CRISTA–Meßpunkt den Gitterpunkt näher als  $0,05 \times$  Gittermaschenweite trifft, um hier vor dem Hintergrund der Abstandsgewichtung einen möglichst direkten Einfluß der Messung zu zeigen. (Dies ist täglich je nach Meßmodus von CRISTA–1 bei rund 15 bzw. 30 Gitterpunkten der Fall.) Da  $\text{NO}_y$  als Summe so definiert ist, daß es photochemisch möglichst langlebig ist [einige Wochen, s. BRASSEUR und SOLOMON, 1986], sollte es – abgesehen von Drifts durch Transporterscheinungen – zeitlich auf relativ konstantem Niveau bleiben. An dem in Abb. 23 gezeigten Gitterpunkt wird das modellierte  $\text{NO}_y$  insbesondere durch den nahen „Treffer“ bei etwa 7:30 Uhr Lokalzeit geführt (s. Pfeil). Die hier sichtbare Änderung des modellierten  $\text{NO}_y$  (um rund 10% nach unten) geht im wesentlichen auf unterschiedliche Dynamikentwicklung im Modell (UKMO–Windfelder) und in der Messung (CRISTA) zwischen zwei „Führungsperioden“ zurück. Dem totalen  $\text{NO}_y$  folgend sinken hier auch die einzelnen  $\text{NO}_y$ –Spezies um etwa 10% ab.

Zur Veranschaulichung der Häufigkeit solcher „Führungen des Modells“ ist in Abb. 24 für die Standard–Meßmodi beider CRISTA–Missionen jeweils an jedem ROSE–Gitterpunkt die Anzahl der CRISTA–Meßpunkte dargestellt, die während eines Tages dem betreffenden Gitterpunkt näher als eine Gittermaschenweite kommen und ihn so mehr oder weniger stark nachführen können.



**Abbildung 23:** Führung des ROSE-Modells durch CRISTA-Messungen. Dargestellt ist exemplarisch die zeitliche Entwicklung eines ROSE-Gitterpunktes (durchgezogene Kurve; 3,66°S / 76,20°O). Zusätzlich sind die CRISTA-Messungen innerhalb der direkt benachbarten Gittermaschen zum Zeitpunkt der Führung des ROSE-Modell durch das aus den Messungen geschätzte totale  $\text{NO}_y$  eingezeichnet (Sterne). Der CRISTA-Meßpunkt, der den ROSE-Gitterpunkt räumlich besonders gut trifft (innerhalb  $0,05 \times$  Gitterweite), ist schwarz umrahmt. Daten für 15 hPa, 9.11.94

Fehlerfortpflanzung im Modell:

Die Fortpflanzung der Meßfehler in die Modellresultate ist für die  $\text{NO}_y$ -Spezies im wesentlichen durch die Wichtung der  $\text{NO}_y$ -Einzelschätzungen nach der eingangs beschriebenen „Mittelwertmethode“ gegeben: Schätzungen aus Messungen mit geringem systematischem

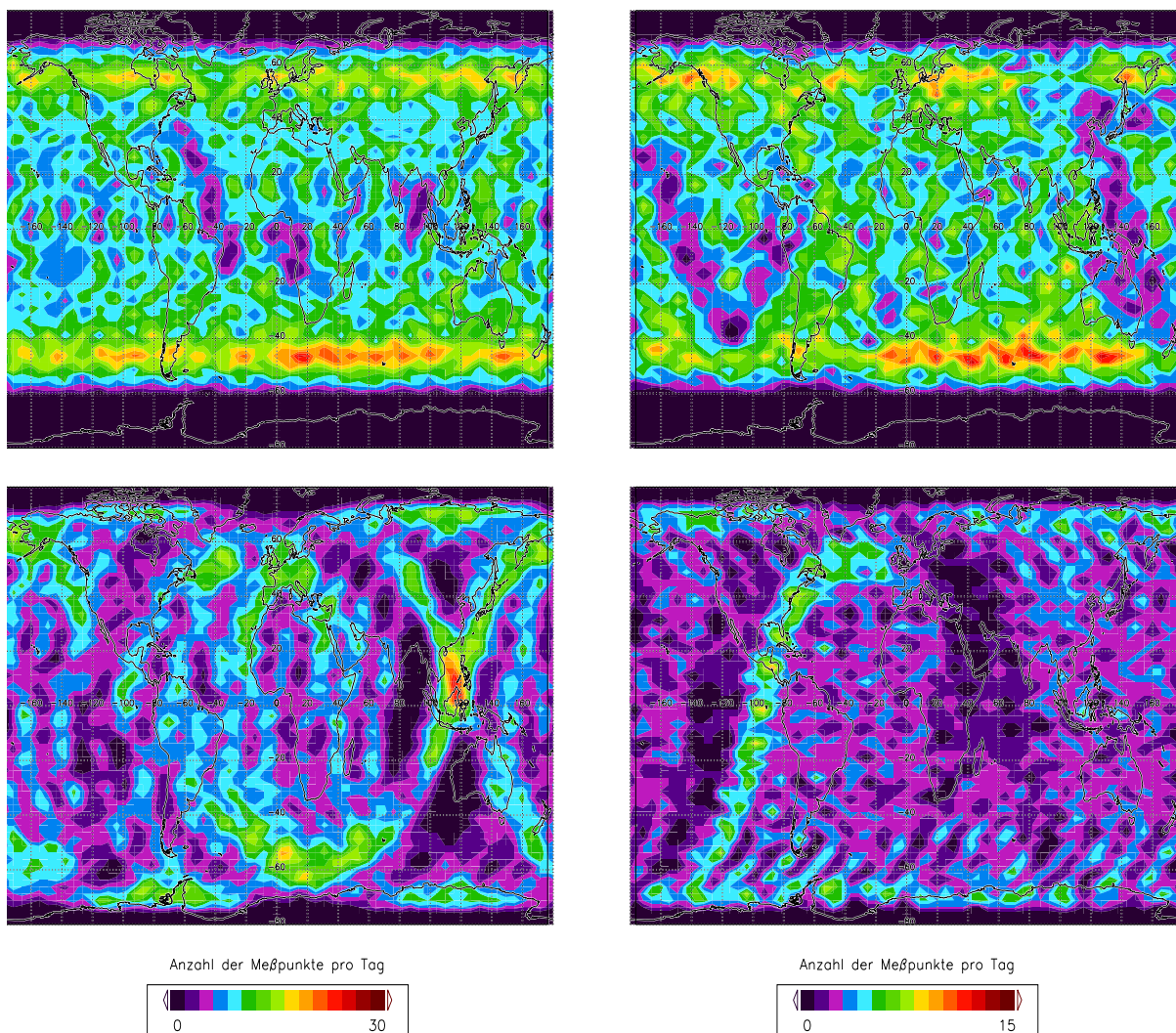


Abbildung 24: Dichte der CRISTA-Meßpunkte auf dem ROSE-Gitter: Dargestellt ist die Anzahl der CRISTA-Meßpunkte, die an jeweils einem Tag (mit den Standard-Meßmodi) den Gitterpunkten jeweils näher als eine Gittermaschenweite kommen und somit den betreffenden Gitterpunkt beeinflussen. Die obere Zeile zeigt typische Verteilungen für die Standard-Meßmodi während CRISTA-1 (links: 6.11.94, Meßmodus 2; rechts: 9.11.94, Meßmodus 1), die untere Zeile für CRISTA-2 (links: 12.8.97, Stratosphärenmodi und Validierungsmodus; rechts: 14.8.97, Mesosphären- und Validierungsmodus) jeweils auf einem Druckniveau von 15 hPa.

Fehler (z.B.  $\text{HNO}_3$ ) werden stärker gewichtet; Schätzungen aus Messungen mit größerem systematischem Fehler (z.B.  $\text{ClONO}_2$ ) werden dagegen entsprechend unterdrückt, so daß hier schon eine gewisse Optimierung vorliegt. Ein Vorteil der „Mittelwertmethode“ gegenüber der „Summenmethode“ zur Schätzung des „gemessenen“  $\text{NO}_y$  besteht darin, daß sich die systematischen Fehler der gemessenen  $\text{NO}_y$ -Spezies nicht aufaddieren, sondern

durch die Mittelung sogar noch verringern. Neben dem „gemessenen“  $\text{NO}_y$  gehen mit  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{ClONO}_2$  aber auch Meßdaten von nicht- $\text{NO}_y$ -Spezies ein, so daß hier chemische Kopplungen zu erwarten sind. Zur Untersuchung der Fortpflanzung der Meßfehler in die modellierten  $\text{NO}_y$ -Spezies wurden am Beispiel der CRISTA-1-Daten alle Gase, die in die Assimilation eingehen und einen Einfluß auf das modellierte  $\text{NO}_y$  haben ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{ClONO}_2$ ), einzeln um den Betrag ihres systematischen Fehlers variiert und dann in jeweils getrennten Modellläufen mit den restlichen Gasen zusammen assimiliert. Insbesondere beim stark breitenabhängigen Fehler des  $\text{HNO}_3$  wurde dabei eine geglättete Breitenabhängigkeit berücksichtigt.

Abbildung 25 zeigt die systematischen Fehler der während CRISTA-1 gemessenen und modellierten  $\text{NO}_y$ -Spezies im Vergleich. Bei allen gemessenen  $\text{NO}_y$ -Spezies ist deutlich die durch das  $\text{NO}_y$ -Schätzverfahren bewirkte „Dämpfung“ der Fehlerfortpflanzung in die modellierten  $\text{NO}_y$ -Spezies zu erkennen. Insbesondere das modellierte  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{NO}_2$  profitieren über das große Gewicht bei der Mittelung der  $\text{NO}_y$ -Einzelschätzungen vom relativ kleinen Fehler des gemessenen  $\text{HNO}_3$ . Lediglich unterhalb etwa 20 hPa in den Tropen wirkt sich der dort anwachsende Fehler des gemessenen  $\text{HNO}_3$  etwas erhöhend auf die Modellfehler aus.

Interessant sind in diesem Zusammenhang die Einzelbeiträge zum Gesamtfehler der Modellresultate, da sie die verschiedenen Kopplungsmechanismen verdeutlichen. Abbildung 26 zeigt jeweils zonal gemittelte Höhen-Breiten-Querschnitte des Gesamtfehlers der modellierten Gase (linke Spalte) und die jeweils ausgewählten Einzelbeiträge aufgrund von einzelnen Eingangsfehlern (rechte Spalte).

Da das aus  $\text{HNO}_3$  abgeleitete  $\text{NO}_y$  wegen des kleinen systematischen Fehlers der  $\text{HNO}_3$ -Messungen mit dem stärksten Gewicht in das gemittelte  $\text{NO}_y$  eingeht, ist die Höhen-Breiten-Verteilung seines Fehlers allen Fehlern der modellierten  $\text{NO}_y$ -Spezies aufgeprägt. Der führende Beitrag zum systematischen Fehler des gemessenen  $\text{HNO}_3$  liegt mit 7,5% in den im Retrieval verwendeten Spektraldaten aus der HITRAN-96-Datenbasis, so daß hier keine wesentliche Steigerung der Genauigkeit mehr möglich ist (vgl. Kapitel 2.2).

Im Fehler des modellierten  $\text{HNO}_3$  (Abb. 26a) dominiert meist der Anteil durch den  $\text{HNO}_3$ -Eingangsfehler (Abb. 26b). Lediglich in den Tropen im Bereich zwischen den Maxima der vertikalen  $\text{HNO}_3$ - und  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Verteilung dominiert der Fehleranteil des  $\text{N}_2\text{O}_5$  mit bis zu 9%.

Beim Fehler des modellierten  $\text{N}_2\text{O}_5$  (Abb. 26c) fallen die Anteile durch  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  praktisch gleich aus wie beim modellierten  $\text{HNO}_3$ . Abbildung 26d zeigt deshalb den  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Anteil.

Am Fehler des modellierten  $\text{NO}_2$  (Abb. 26e) hat der  $\text{O}_3$ -Eingangsfehler über die Chemie sogar noch einen größeren Anteil (Abb. 26f) als der  $\text{HNO}_3$ -Eingangsfehler über das  $\text{NO}_y$ -Schätzverfahren. Danach folgen die Anteile durch  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  mit ähnlichen Werten wie in Abb. 26b und 26d.

Der Fehler des modellierten  $\text{ClONO}_2$  (Abb. 26g) ist im wesentlichen durch den Eingangs-

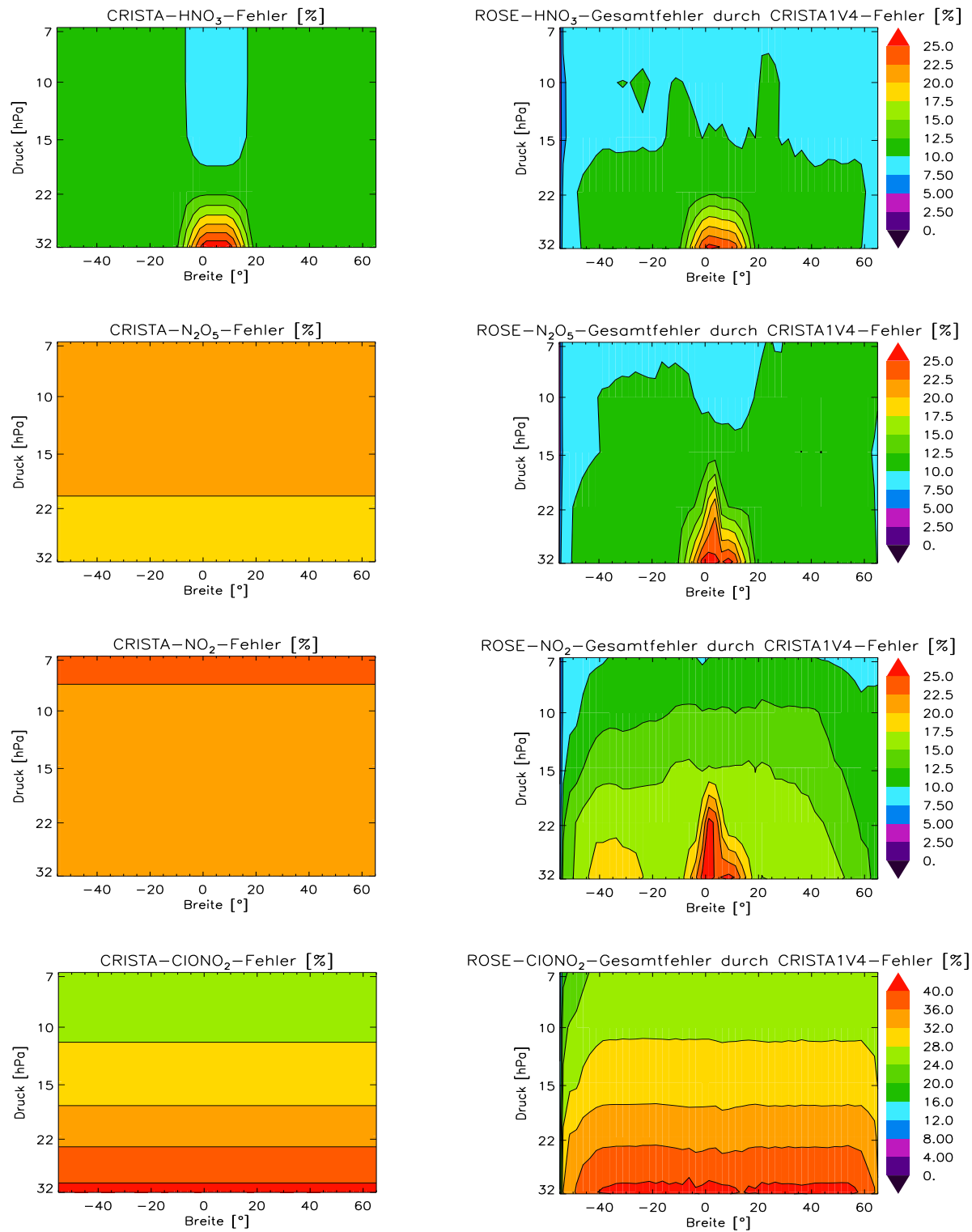


Abbildung 25: Fortpflanzung der Meßfehler: Systematische Fehler der  $\text{NO}_y$ -Spezies in der Messung (links) und im Modell (rechts). Die Farbskala ist jeweils in einer Zeile rechts und links gleich.

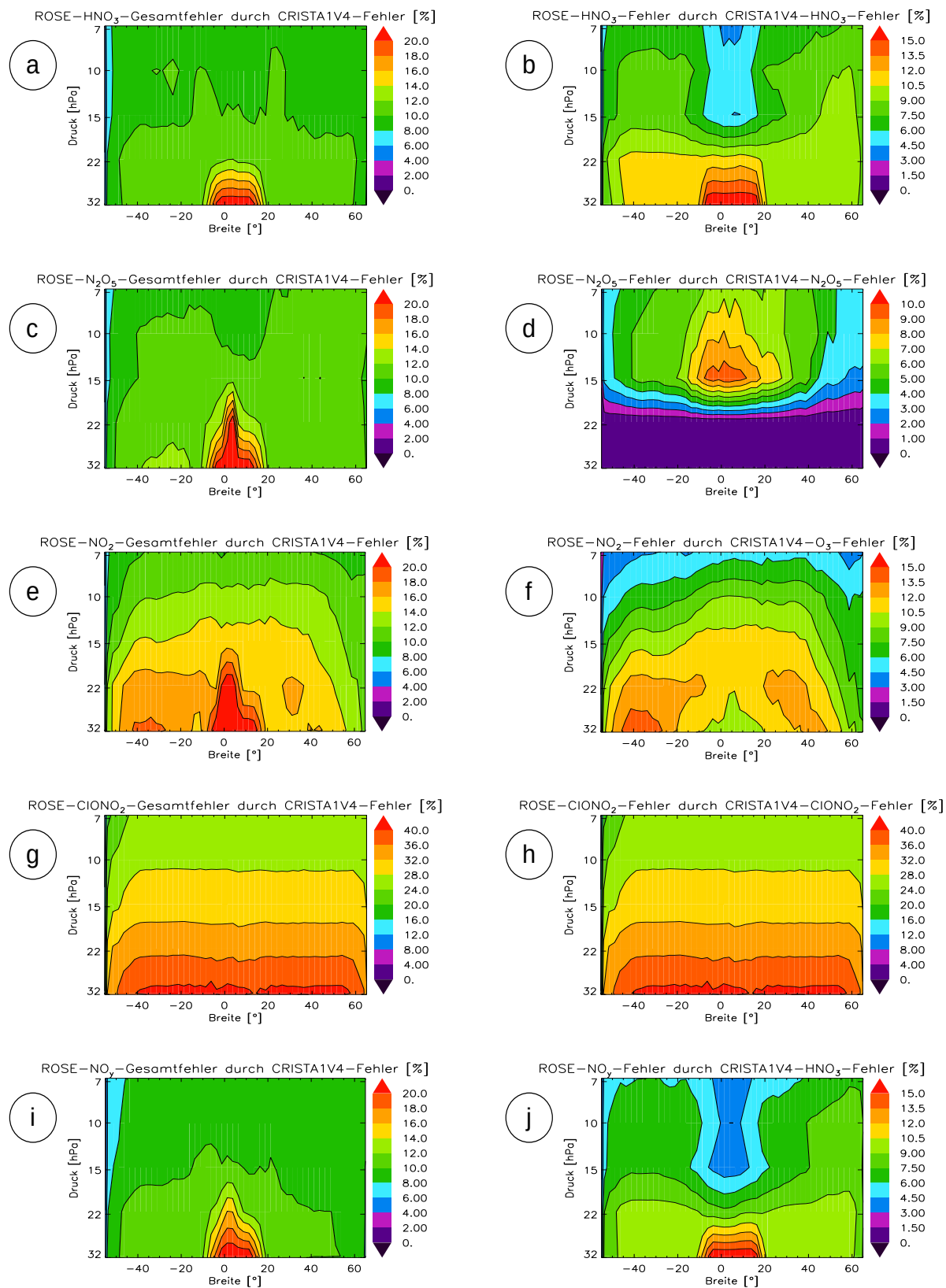


Abbildung 26: Fortpflanzung der Meßfehler: Gesamtfehler (links) und ausgewählte Einzelbeiträge (rechts)



fehler von  $\text{ClONO}_2$  bestimmt (Abb. 26h), da  $\text{ClONO}_2$  sowohl zur  $\text{NO}_y$ - als auch zur  $\text{Cl}_y$ -Familie gehört und  $\text{Cl}_y$  direkt aus  $\text{ClONO}_2$  abgeschätzt wird.

Wie aus Abb. 26i ersichtlich, ist ähnlich wie beim modellierten  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  auch beim modellierten  $\text{NO}_y$  der Fehler hauptsächlich durch den systematischen Fehler des gemessenen  $\text{HNO}_3$  (Abb. 26j) bestimmt. In den Tropen oberhalb etwa 15 hPa dominiert wieder der Anteil durch  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

#### Aerosoleinfluß:

Neben den von CRISTA gemessenen Spurengasen, die das ROSE-Modell im Hinblick auf die Stickstofffamilie lediglich im totalen  $\text{NO}_y$  während der Assimilationsmethode nachführen, wird im Modell als notwendige Randbedingung für die Heterogenchemie auch die Verteilung des stratosphärischen Hintergrundaerosols benötigt. Da hierzu mehrere Datensätze zur Auswahl stehen, kann das Hintergrundaerosol quasi als ein „freier Parameter“ angesehen werden. In Kapitel 4.4 wird die Eignung dieser Aerosoldatensätze verglichen und deren Konsistenz mit den CRISTA-Messungen geprüft. Hier soll im folgenden die Empfindlichkeit der modellierten  $\text{NO}_y$ -Spezies auf den Fehler im Hintergrundaerosol untersucht werden.

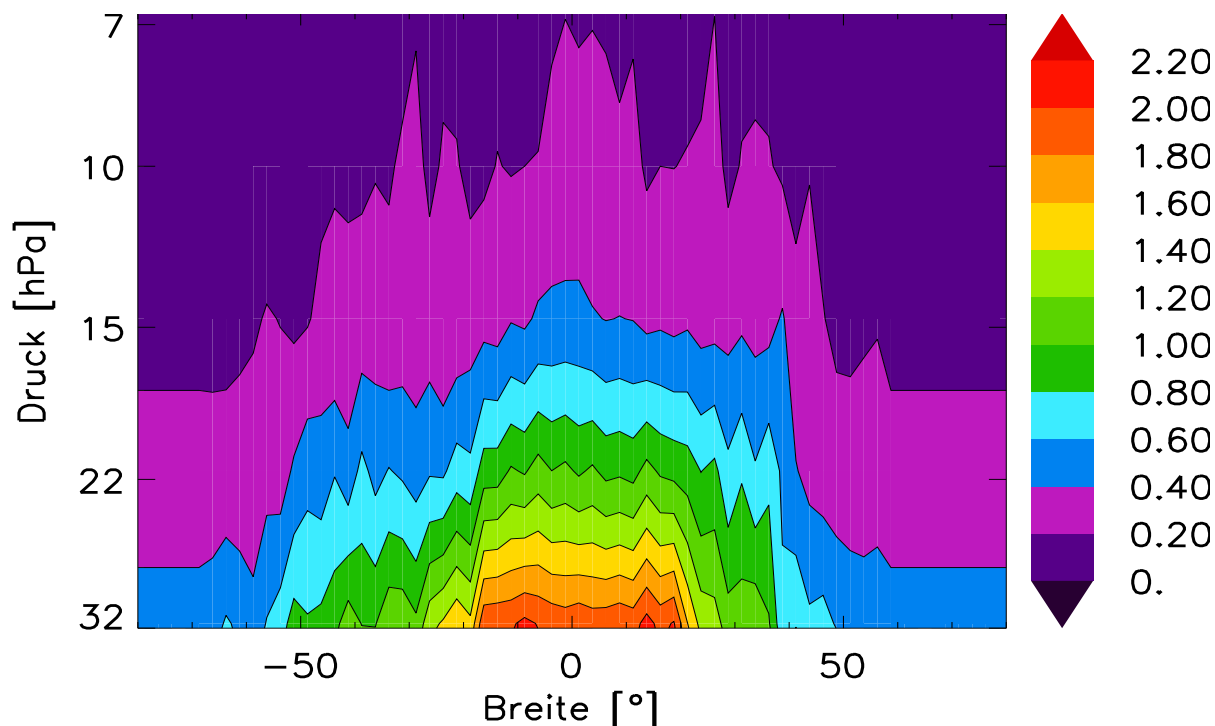


Abbildung 27: Oberflächendichte [ $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ ] des stratosphärischen Aerosols (HALOE-Daten) während CRISTA-1

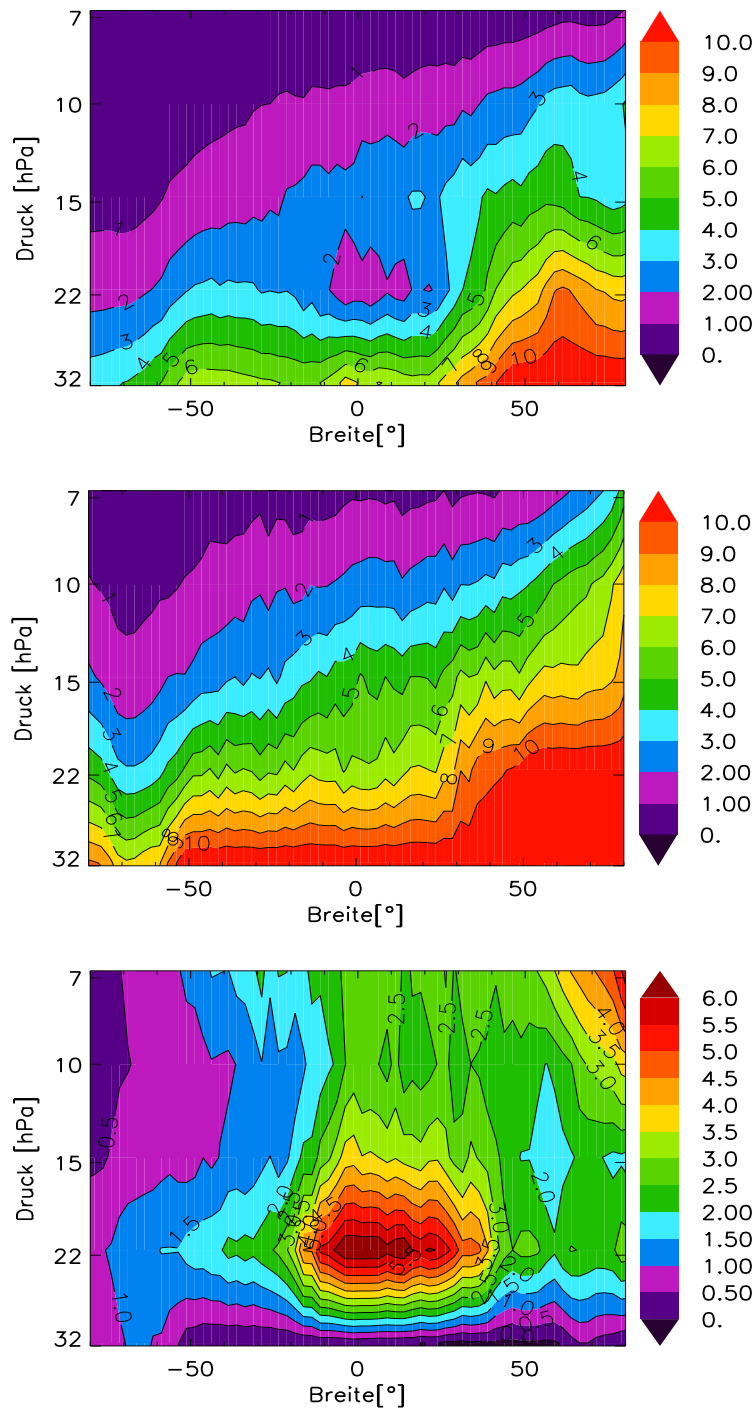


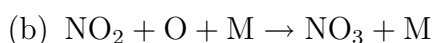
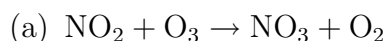
Abbildung 28: Prozentuale Änderung der Mischungsverhältnisse der modellierten NO<sub>y</sub>-Spezies bei 20% höherer Aerosoloberflächendichte: Abnahme des NO<sub>2</sub> (oben) und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mitte) und Zunahme des HNO<sub>3</sub> (unten). Vor dem zonalen Mitteln wurden an jedem Ort nur die Mischungsverhältnisse um 6:00 Uhr Lokalzeit (ca. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Maximum) aus dem Modell extrahiert. (Daten vom 9.11.1994)

Abbildung 27 zeigt die Oberflächendichte des von HALOE gemessenen Aerosols. Der typische systematische Fehler liegt bei ca. 20% [HERVIG et al., 1998]. Im folgenden wird das Hintergrundaerosol um 20% in der Oberflächendichte variiert. Abbildung 28 zeigt die Reaktion der modellierten  $\text{NO}_y$ -Spezies auf eine 20%ige Erhöhung des Hintergrundaerosols. Dabei reagieren  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  bei Höhen unterhalb des 20 hPa-Niveaus mit einer Abnahme von bis zu etwa 10%, wobei  $\text{N}_2\text{O}_5$  als direkter Beteiligter einer heterogenen Reaktion etwas stärker betroffen ist. Etwa 10% beträgt in diesem Höhenbereich (außer in den Tropen) auch der aus den Messungen von CRISTA fortgepflanzte Fehler des modellierten  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  (s. Abb. 25), sodaß bei 20% die Signifikanzgrenze für Aerosoländerungen liegt, wenn man aus CRISTA-Messungen assimiliertes  $\text{NO}_2$  oder  $\text{N}_2\text{O}_5$  als Maß für die Aerosolbelastung verwenden möchte. Der Aerosoleffekt wächst zu niedrigeren Höhen hin wegen der Zunahme des Aerosols und der Bedeutung heterogener Reaktionen im Vergleich zu konkurrierenden Gasphasenreaktionen, und er wächst zu höheren nördlichen Breiten hin, da hier (November!) die Photolyse eine weniger starke Konkurrenz zur  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyse darstellt (vgl. Kapitel 4.3). Bei  $\text{HNO}_3$ , das bei der  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyse gebildet wird, ergibt sich der stärkste Einfluß bei etwa 20 hPa im Überlappungsbereich vom nach unten hin abnehmenden  $\text{N}_2\text{O}_5$  und nach unten hin zunehmenden Aerosol. Besonders in den Tropen (Aerosolmaximum) stellt die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyse eine wichtige  $\text{HNO}_3$ -Quelle dar (s. Kapitel 4.3). Wie erwartet reagiert das totale  $\text{NO}_y$ , das aus verschiedenen  $\text{NO}_y$ -Spezies geschätzt und dann gemittelt wird, kaum (<2%) auf die 20%ige Erhöhung des Hintergrundaerosols (in Abb. 28 nicht dargestellt). Ebenso reagiert  $\text{ClONO}_2$  praktisch nicht auf das Aerosol (<0,75%). Der Grund hierfür liegt in der Chemie und wird in Kapitel 4.3 untersucht.

### 4.3 Quantitative Bedeutung der Reaktionen in der $\text{NO}_x$ - $\text{NO}_y$ -Kette

Wie im letzten Kapitel festgestellt wurde, reagiert  $\text{N}_2\text{O}_5$  relativ stark auf Aerosoländerungen. Deshalb soll im folgenden untersucht werden, wie sich die Flüsse in der Stickstoff-Chemie – speziell die Konvertierung von  $\text{NO}_x$  in  $\text{NO}_y$  – quantitativ verhalten. Hierzu ist ein Assimilierungssystem besonders geeignet, da es quantitative Aussagen ermöglicht, die auf Meßdaten basieren und somit realistischen atmosphärischen Bedingungen entsprechen. Im folgenden werden die Reaktionspfade von  $\text{NO}_2$  als dominantem  $\text{NO}_x$ -Vertreter und zentralem Reaktionspartner in der Stickstofffamilie zum  $\text{HNO}_3$  als  $\text{NO}_y$ -Endprodukt und Reservoirgas auf geeignete Weise in Gruppen zusammengefaßt (vgl. Abb. 21 und 29):

#### 1. Direkte Reaktionen zwischen $\text{NO}_2$ und $\text{NO}_3$



- (c)  $\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$
- (d)  $\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$
- (e)  $\text{NO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2$
- (f)  $\text{NO}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{ClO}$
- (g)  $\text{NO}_3 + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- (h)  $\text{NO}_3 + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- (i)  $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$

2. Reaktionen zwischen  $\text{NO}_2$  und  $\text{ClONO}_2$

- (a)  $\text{NO}_2 + \text{ClO} + \text{M} \rightarrow \text{ClONO}_2 + \text{M}$
- (b)  $\text{ClONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{ClO}$

3.  $\text{ClONO}_2$ -Hydrolyse

- (a)  $\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Aerosol}} \text{HNO}_3 + \text{HOCl}$

4. Reaktionen von  $\text{ClONO}_2$  nach  $\text{NO}_3$

- (a)  $\text{ClONO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{ClO}$
- (b)  $\text{ClONO}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{Cl}_2$
- (c)  $\text{ClONO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{HOCl}$
- (d)  $\text{ClONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO}_3 + \text{Cl}$

5.  $\text{HO}_2\text{NO}_2$ -Photolyse

- (a)  $\text{HO}_2\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO}_3 + \text{OH}$

6. Reaktionen zwischen  $\text{NO}_2/\text{NO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$

- (a)  $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$
- (b)  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$
- (c)  $\text{N}_2\text{O}_5 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$

7.  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyse

- (a)  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Aerosol}} 2 \text{HNO}_3$

8. Reaktionen zwischen  $\text{NO}_3$  und  $\text{HNO}_3$

- (a)  $\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$
- (b)  $\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

## 9. Reaktionen zwischen $\text{NO}_2$ und $\text{HNO}_3$

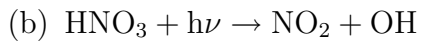
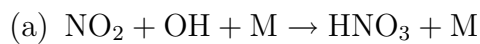


Abbildung 29 zeigt obige Reaktionsgruppen noch einmal im Überblick.

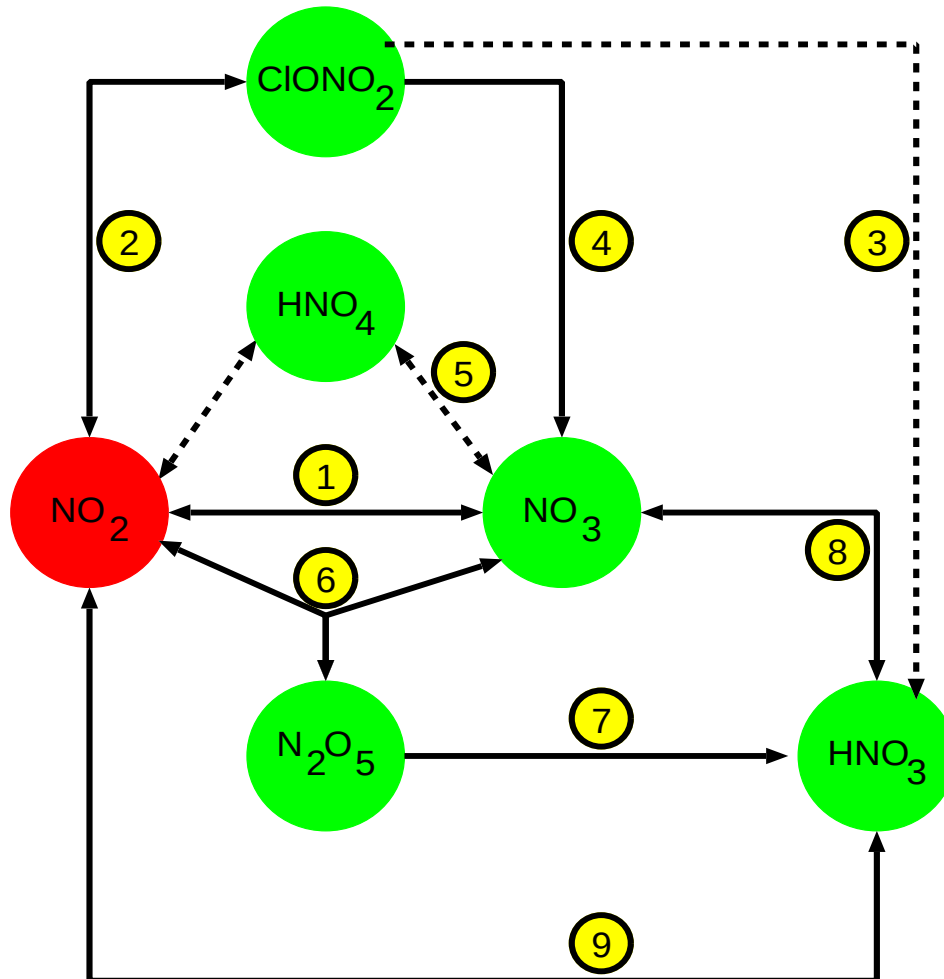


Abbildung 29: Reaktionsgruppen im ROSE-Modell zur  $\text{NO}_2$ - $\text{HNO}_3$ -Konvertierung

Im folgenden wird die quantitative Bedeutung der einzelnen Reaktionszweige (vgl. Abb. 29) anhand von synoptischen Karten aus dem ROSE-Modell untersucht.

Direkte Reaktionen zwischen  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3$ :

Ausgehend von  $\text{NO}_2$  als  $\text{NO}_x$ -Spezies besteht ein starker Austausch mit  $\text{NO}_3$  über die Reaktionen der Gruppe 1. Abbildung 30 zeigt synoptische Karten der Gesamtreaktionsrate der Gruppe 1 für 12:00 Weltzeit (GMT) bei 10 hPa und 22 hPa.

Auf beiden Karten ist der glockenförmige Terminator (Übergang grün-orange bei 10 hPa und blau-gelb bei 22 hPa) zu erkennen. Südlich des Terminators (mittlere Kartenhälfte

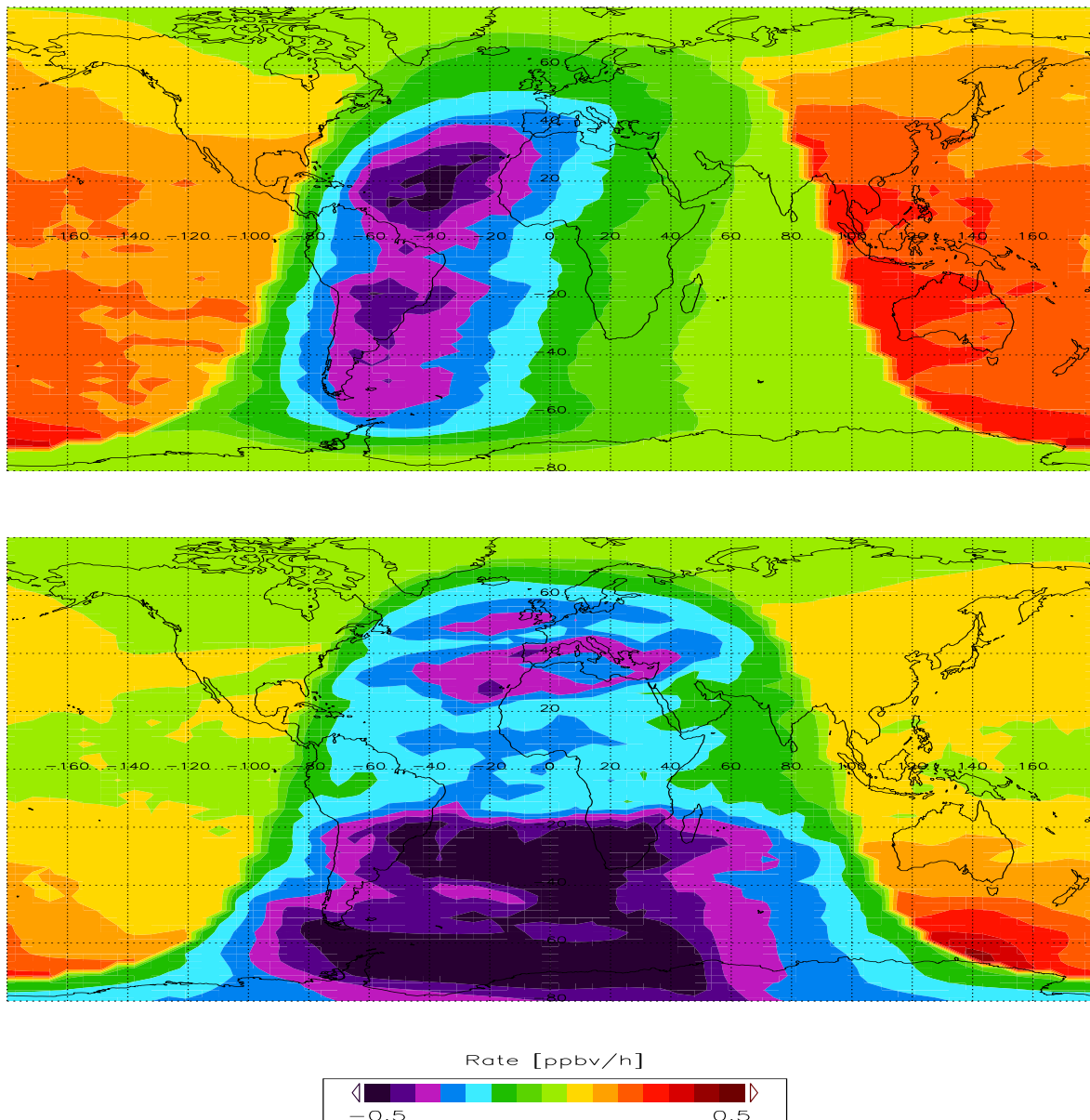


Abbildung 30: Gesamtrate der direkten Reaktionen zwischen  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3$  (Gruppe 1). Synoptische Karten der  $\text{NO}_3$ -Produktion aus dem ROSE-Modell während CRISTA-1 (9.11.1994, 12:00 GMT) auf den Druckniveaus 10 hPa (oben) und 22 hPa (unten)

und Südpolargebiet) herrscht Tag mit 12:00 Uhr Lokalzeit bei  $0^\circ$  Länge. Nördlich des Terminators (linkes und rechtes Kartenviertel am Rand und Nordpolargebiet) herrscht Nacht mit 0:00 Uhr Lokalzeit bei  $180^\circ$  Länge.

Bei 10 hPa stellen in der Gruppe 1 die Reaktionen R1c mit bis zu 0,8 ppbv/h, R1a mit bis zu 0,3 ppbv/h, R1i mit bis zu 0,2 ppbv/h und R1b mit bis zu 0,1 ppbv/h die dominanten Reaktionen dar. Alle anderen Reaktionen der Gruppe 1 erreichen weniger als 0,01 ppbv/h. In der Gruppe 1 geschieht der  $\text{NO}_3$ -Abbau während des Tages hauptsächlich

durch Photolyse (R1c) mit den Maxima vormittags jeweils bei mittleren Breiten. Da  $\text{NO}_3$  hauptsächlich in der Stratosphäre gebildet wird, hat es in den Tropen (Aufwärtstransport) ein flaches Minimum. Die Reaktion mit  $\text{NO}$  (R1i) zeigt eine ähnliche Verteilung, erreicht jedoch nur ein Viertel der Photolyserate. Die nächtliche Bildung von  $\text{NO}_3$  in der Gruppe 1 wird ausschließlich durch die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit Ozon (R1a) bewerkstelligt – insbesondere am Abend nach Sonnenuntergang, wenn  $\text{NO}_2$  sein Tagesgangmaximum erreicht. Tagsüber liefert diese Reaktion nur max. 0,2 ppbv/h, was aber immer noch doppelt so viel ist, wie die Produktion über Reaktion R1b, die den nur bei Sonnenlicht photolytisch produzierten atomaren Sauerstoff benötigt.

Bei 22 hPa hat die Rate dieser Reaktion aufgrund der nach niedrigeren Höhen stark abfallenden photolytischen Produktion von atomarem Sauerstoff um mindestens einen Faktor drei abgenommen und spielt somit kaum noch eine Rolle. Die  $\text{NO}_3$ -Produktion über Ozon (R1a) liegt jetzt aufgrund des bei dieser Höhe schwächeren Tagesgangs des  $\text{NO}_2$  (weniger Photolyse) praktisch ganztägig bei 0,2 bis 0,3 ppbv/h. Ebenso bewirkt die hier schwächere Sonneneinstrahlung einen langsameren  $\text{NO}_3$ -Abbau durch Photolyse (R1c) mit max. 0,3 bis 0,4 ppbv/h und eine schwächere Produktion von  $\text{NO}$ , so daß auch der  $\text{NO}_3$ -Abbau durch Reaktion R1i gegenüber dem 10 hPa-Niveau auf etwa die Hälfte absinkt. Der schwächere  $\text{NO}_3$ -Abbau in den Tropen ist wieder auf das flache tropische Minimum des  $\text{NO}_3$  (s.o.) zurückzuführen.

Reaktionen zwischen  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3$  mit  $\text{ClONO}_2$  als Zwischenprodukt:

Als Alternative zum direkten Reaktionspfad von  $\text{NO}_2$  nach  $\text{NO}_3$  existiert der „Umweg“ über  $\text{ClONO}_2$  (Gruppe 2 und 4). Die  $\text{ClONO}_2$ -Hydrolyse kann bei stratosphärischen Bedingungen mittlerer Breiten vernachlässigt werden [HANSON und RAVISHANKARA, 1994]. Das ROSE-Modell liefert max.  $5 \cdot 10^{-4}$  ppbv/h (bei hohen nördlichen Breiten). Abbildung 31 zeigt den  $\text{ClONO}_2$ -Zufluß (links) und -Abfluß (rechts).

Der  $\text{ClONO}_2$ -Zufluß läuft im wesentlichen über Reaktion R2a mit bis zu 0,4 ppbv/h ausschließlich tagsüber, da  $\text{ClO}$  als notwendiger Reaktionspartner direkt photolytisch bzw. in Reaktionen mit kurzlebigen photolytisch gebildeten Radikalen erzeugt wird und selbst sehr kurzlebig ist (Größenordnung 1 min, s. BRASSEUR und SOLOMON, 1986). Das  $\text{ClO}$ -Mischungsverhältnis wird im ROSE-Modell unter Annahme photochemischen Gleichgewichts für jeden Zeitschritt neu berechnet. Ein Vergleich dieses berechneten  $\text{ClO}$ -Mischungsverhältnisses bei 10 hPa mit Meßwerten des Millimeter-wave Atmospheric Sounder (MAS) –Experiments, das im Rahmen derselben Space Shuttle Mission wie CRISTA-1 zeitgleich gemessen hat, und des Microwave Limb Sounder (MLS)–Experiments, das etwa einen halben Monat früher als CRISTA-1 gemessen hat, zeigt eine gute Übereinstimmung: Die MAS-Messungen (mittlere nördliche Breiten, morgens bis mittags) liegen bei 0,24–0,29 ppbv [AELLIG et al., 1996] mit einem Absolutfehler von etwa 35% [AELLIG et al., 1993]. Das ROSE-Modell liefert mit 0,25–0,40 ppbv  $\text{ClO}$  für die

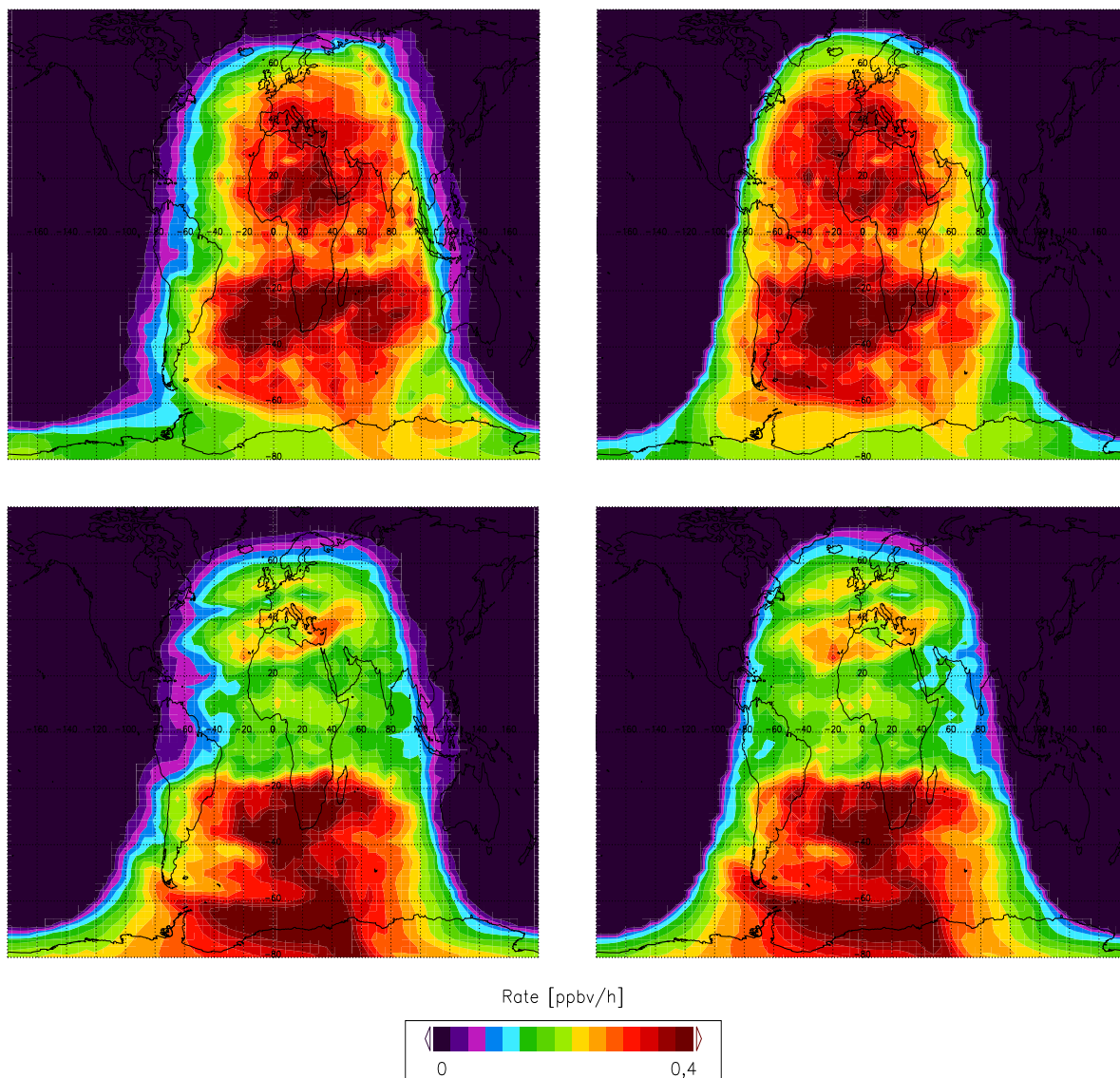


Abbildung 31: Gesamtrate der Reaktionen zwischen NO<sub>2</sub> und ClONO<sub>2</sub> der Gruppe 2 (links) und der Reaktionen der Gruppe 4 von ClONO<sub>2</sub> nach NO<sub>3</sub> (rechts). Synoptische Karten des ClONO<sub>2</sub>-Gewinns (links) und des ClONO<sub>2</sub>-Verlusts (rechts) aus dem ROSE-Modell während CRISTA-1 (9.11.1994, 12:00 GMT) auf den Druckniveaus 10 hPa (oben) und 22 hPa (unten).

Lokalzeiten und Breiten der MAS-Messungen etwas zu hohe Werte, die aber noch innerhalb des MAS-Fehlerbalkens liegen. Die MLS-Messungen (niedrige bis mittlere nördliche Breiten, mittags bis nachmittags) ergeben 0,20–0,31 ppbv. Die ClO-Mischungsverhältnisse im ROSE-Modell liegen für diese Verhältnisse bei 0,30–0,45 ppbv [AELLIG et al., 1996]. Berücksichtigt man, daß das MLS-Retrieval im allgemeinen um rund 0,1 ppbv zu niedrige ClO-Mischungsverhältnisse liefert und bei 10 hPa einen Absolutfehler von etwa 7,5% hat [WATERS et al., 1996], so ergibt sich hier ebenfalls eine gute Übereinstim-



mung. Der  $\text{ClONO}_2$ -Abfluß geschieht über die  $\text{ClONO}_2$ -Photolyse nach  $\text{NO}_3$  (R4d) mit ebenfalls max. etwa 0,4 ppbv/h. Der zweite Kanal der  $\text{ClONO}_2$ -Photolyse (R2a), der  $\text{NO}_2$  statt  $\text{NO}_3$  produziert, erreicht nur einen Anteil von 10% der gesamten  $\text{ClONO}_2$ -Photolyserate und spielt somit als „Rückreaktion“ zu  $\text{NO}_2$  nur eine untergeordnete Rolle. Alle anderen Reaktionen der Gruppen 4 besitzen Raten von weniger als 0,01 ppbv/h. Die Vernachlässigbarkeit der  $\text{ClONO}_2$ -Hydrolyse spiegelt sich in der betragsmäßigen guten Übereinstimmung des  $\text{ClONO}_2$ -Zuflusses und -Abflusses wider. Ebenso spielt die  $\text{HO}_2\text{NO}_2$ -Photolyse mit max. 0,02 ppbv/h (22 hPa) bzw. 0,03 ppbv/h (10 hPa) keine große Rolle als  $\text{NO}_3$ -Lieferant gegenüber den oben genannten Konkurrenzreaktionen. Insgesamt läßt sich zum  $\text{NO}_2$ - $\text{NO}_3$ -Austausch sagen, daß sich tagsüber (besonders vormittags) der direkte  $\text{NO}_3$ -Fluß nach  $\text{NO}_2$  (Gruppe 1) und die  $\text{NO}_3$ -Produktion über  $\text{ClONO}_2$  (Gruppen 2 und 4) etwa ausgleichen, während gegen Abend und insbesondere nachts die  $\text{NO}_3$ -Produktion durch Reaktionen der Gruppe 1 übrigbleibt. Im Vergleich ist die  $\text{NO}_2$ - $\text{NO}_3$ -Konvertierung über  $\text{ClONO}_2$  sogar effektiver gegenüber dem direkten Pfad der Gruppe 1, da die Reaktionskette über  $\text{ClONO}_2$  mit der Gruppe 1 eine „Einbahnstraße“ nach  $\text{NO}_3$  enthält. Somit spielt ClO nicht nur im katalytischen Ozonabbau, sondern auch bei der  $\text{NO}_x$ - $\text{NO}_y$ -Konvertierung eine Rolle.

Direkte Reaktionen zwischen  $\text{NO}_3$  und  $\text{HNO}_3$ :

Wie wird das produzierte  $\text{NO}_3$  nun weiterkonvertiert? Der direkte Pfad zu  $\text{HNO}_3$  über Reaktion 8a ist mit weniger als  $10^{-4}$  ppbv/h vernachlässigbar. Umgekehrt spielt  $\text{HNO}_3$  als  $\text{NO}_3$ -Lieferant nur eine untergeordnete Rolle über Reaktion R8b mit max. 0,03 ppbv/h (10 hPa) und 0,02 ppbv/h (22 hPa). Außerdem benötigt diese Reaktion das nur tagsüber verfügbare OH.

Reaktionen von  $\text{NO}_x$  über  $\text{N}_2\text{O}_5$  nach  $\text{HNO}_3$ :

In Richtung  $\text{NO}_x$  nach  $\text{NO}_y$  reagiert der überwiegende Teil des  $\text{NO}_3$  mit  $\text{NO}_2$  zu  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Abbildung 32 zeigt die Raten der Reaktionen zwischen  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3$  einerseits, mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  andererseits (links, Gruppe 6) und die Rate der  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyse (rechts).

$\text{N}_2\text{O}_5$  wird praktisch nur nachts gebildet (Reaktion 6a). Hauptsächlich durch den  $\text{NO}_2$ -Tagesgang vorgegeben, wird bei 10 hPa am Abend nach Sonnenuntergang mit rund 0,2 bis 0,3 ppbv/h das Maximum der  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Produktion erreicht, die bis zum Morgen wieder auf etwa 0,15 ppbv/h abfällt. Bei 22 hPa ist der Tagesgang des  $\text{NO}_2$  im absoluten Mischungsverhältnis schwächer ausgeprägt, und es spielt die Dynamik eine gewisse Rolle, so daß wegen der  $\text{NO}_2$ -armen Luft der unteren Stratosphäre wegen Aufwärtstransports in den Tropen ein flaches Minimum entsteht. Die Rate liegt hier die ganze Nacht bei ca. 0,10 bis 0,15 ppbv/h. Die thermische Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  (R6b) spielt in der Stratosphäre bei 10 hPa und darunter praktisch keine Rolle. Die für einen effizienten  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Abbau notwen-

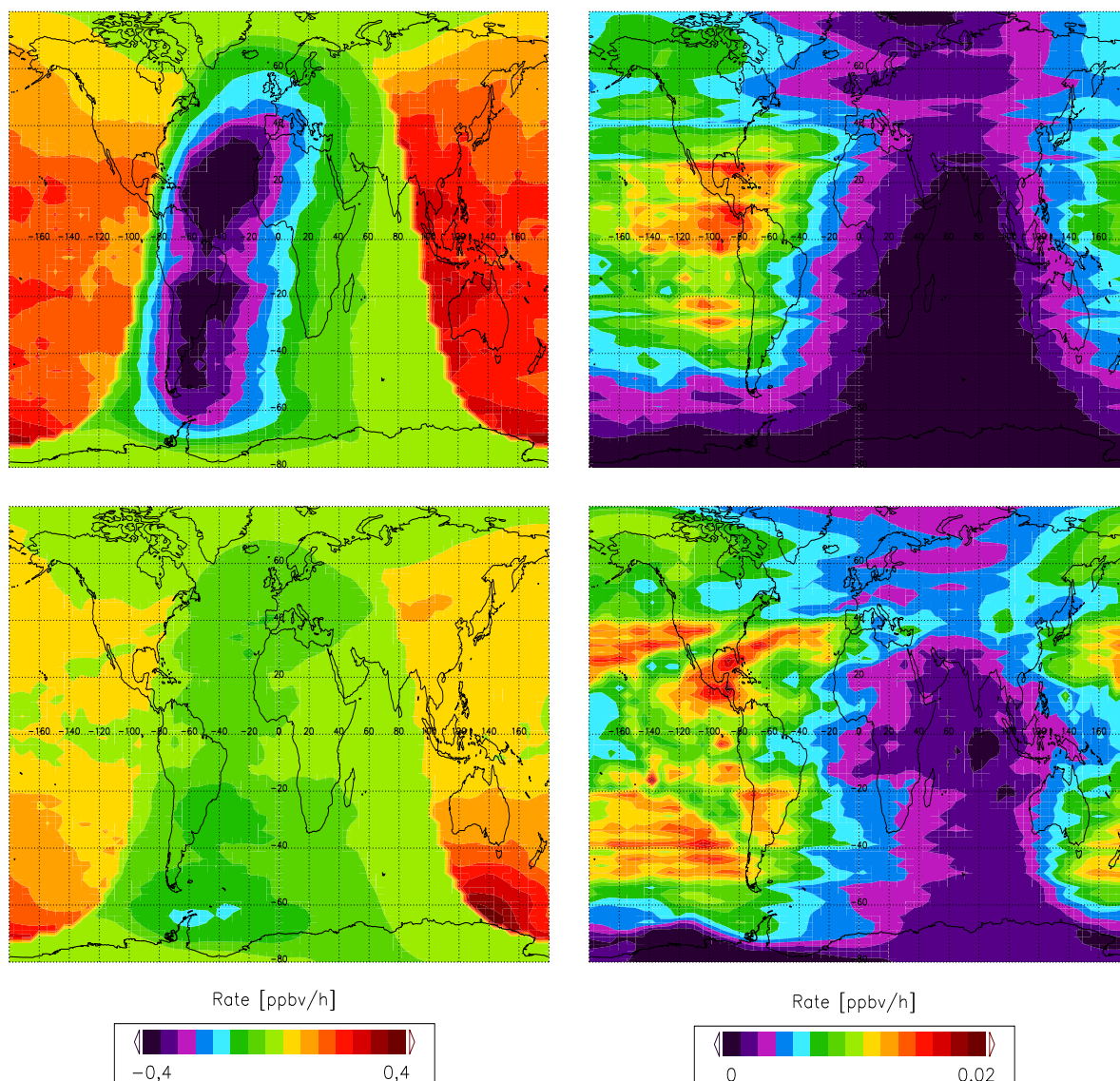


Abbildung 32: Gesamtrate der  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Produktion durch Reaktionen mit  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3$  (links, Gruppe 6) und des  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Verlusts durch Hydrolyse (rechts, Reaktion R7). Synoptische Karten aus dem ROSE-Modell während CRISTA-1 (9.11.1994, 12:00 GMT) auf den Druckniveaus 10 hPa (oben) und 22 hPa (unten).

digen Temperaturen von mehr als 275 K, die die thermische Lebensdauer von  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf die Größenordnung von Minuten steil abfallen lassen [KUMER et al., 1997], werden während CRISTA-1 erst etwa bei Höhen oberhalb des 3 hPa-Niveaus bzw. während CRISTA-2 bei Höhen oberhalb des 1 hPa-Niveaus jeweils auf der Frühjahrs-/Sommerhemisphäre erreicht.

Wichtig hingegen ist die Photolyse, die  $\text{N}_2\text{O}_5$  besonders vormittags (nahe des morgendlichen Tagesgangmaximums des  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) und auf der Frühjahrs-/Sommerhalbkugel (kleinere

Sonnenzenitwinkel) abbaut. Hier werden bis zu 0,5 ppbv/h bei 10 hPa und 0,1 ppbv/h bei 22 hPa erreicht. Die Photolyse ist somit der dominante Abbaumechanismus für  $\text{N}_2\text{O}_5$  und wird erst bei 22 hPa und darunter vergleichbar mit der Hydrolyse.

Die Hydrolyse (R7) steigt, bedingt durch den  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Tagesgang, nachts bis auf ein (bei niedrigeren Höhen flacheres) morgendliches Maximum an. Interessanterweise werden hier sowohl bei 10 hPa als auch bei 22 hPa etwa 0,02 ppbv/h erreicht, da das  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Mischungsverhältnis nach oben ansteigt, die Aerosoloberflächendichte aber nach oben hin abfällt. Trotzdem nimmt die Bedeutung der  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyse von 10 hPa auf 22 hPa stark zu: Dies liegt zum einen an dem zeitlich wesentlich breiteren Maximum der Hydrolyserate, zum anderen aber auch am relativen Anteil der Hydrolyse an der gesamten  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Chemie. Abbildung 33 zeigt den prozentualen Anteil der  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyserate an der Gesamtrate der Gruppen 6 und 7.

Während die Hydrolyse bei 10 hPa nur einen Anteil von max. 10% an der gesamten  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Chemie erreicht, beträgt dieser Anteil bei 22 hPa im breiten morgendlichen Maximum bis zu 75%. Bevorzugt sind hier die Tropen (Aerosolmaximum) und mittleren nördlichen Breiten (Spätherbst) mit einer günstigen Überlappung zum schwächeren photolytischen  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Abbau. Lediglich in der Polarnacht werden noch höhere Werte erreicht.

Direkte Reaktionen zwischen  $\text{NO}_2$  und  $\text{HNO}_3$ :

Dem in diesem Kapitel bis hierhin beschriebenen Pfad von  $\text{NO}_x$  nach  $\text{NO}_y$  – namentlich  $\text{NO}_2$  nach  $\text{HNO}_3$  – mit einer letztlichen Rate von max. 0,02 ppbv/h ( $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyse) steht in der Gasphasenchemie lediglich die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit OH in der Gruppe 9 gegenüber. Diese Reaktion mit OH (R9a) erreicht zwar 0,2 ppbv/h (10 hPa) bzw. 0,1 ppbv/h (22 hPa), wird aber durch die ähnlich starke  $\text{HNO}_3$ -Photolyse (R9b) zu einem großen Teil wieder rückgängig gemacht. Zusätzlich sind beide Reaktionen in ähnlicher Weise von der Sonneneinstrahlung abhängig, die  $\text{HNO}_3$ -Photolyse auf direkte Weise und die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit OH indirekt über die photolytische Erzeugung von OH. Somit weisen beide (gegenläufigen) Reaktionen auch noch sehr ähnliche räumliche und zeitliche Verteilungen auf.

Abbildung 34 zeigt die Summe der Gasphasenreaktionen aus Gruppe 8 und 9.

Der  $\text{HNO}_3$ -Verlust tagsüber geht auf die Differenz zwischen  $\text{HNO}_3$ -Photolyse (R9b) und der Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit OH (R9a) und auf den  $\text{HNO}_3$ -Abbau mit OH (R8b) zurück. Die frühabendliche  $\text{HNO}_3$ -Bildung bis zum Sonnenuntergang wird durch einen temporären Überschuß der  $\text{HNO}_3$ -Bildung durch Reaktion (R9a) gegenüber den konkurrierenden  $\text{HNO}_3$ -Abbauprozessen hervorgerufen und erreicht 0,05 ppbv/h (10 hPa) bzw. 0,01 ppbv/h (22 hPa). Dem steht wiederum die oben behandelte  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyserate von 0,02 ppbv/h gegenüber. Diese muß hier in der  $\text{HNO}_3$ -Bilanz aber doppelt gezählt werden, da jedes  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Molekül zwei  $\text{HNO}_3$ -Moleküle bildet, so daß bis zu 0,04 ppbv/h  $\text{HNO}_3$  durch heterogene Reaktionen gebildet werden. Daß eine Vernachlässigung der

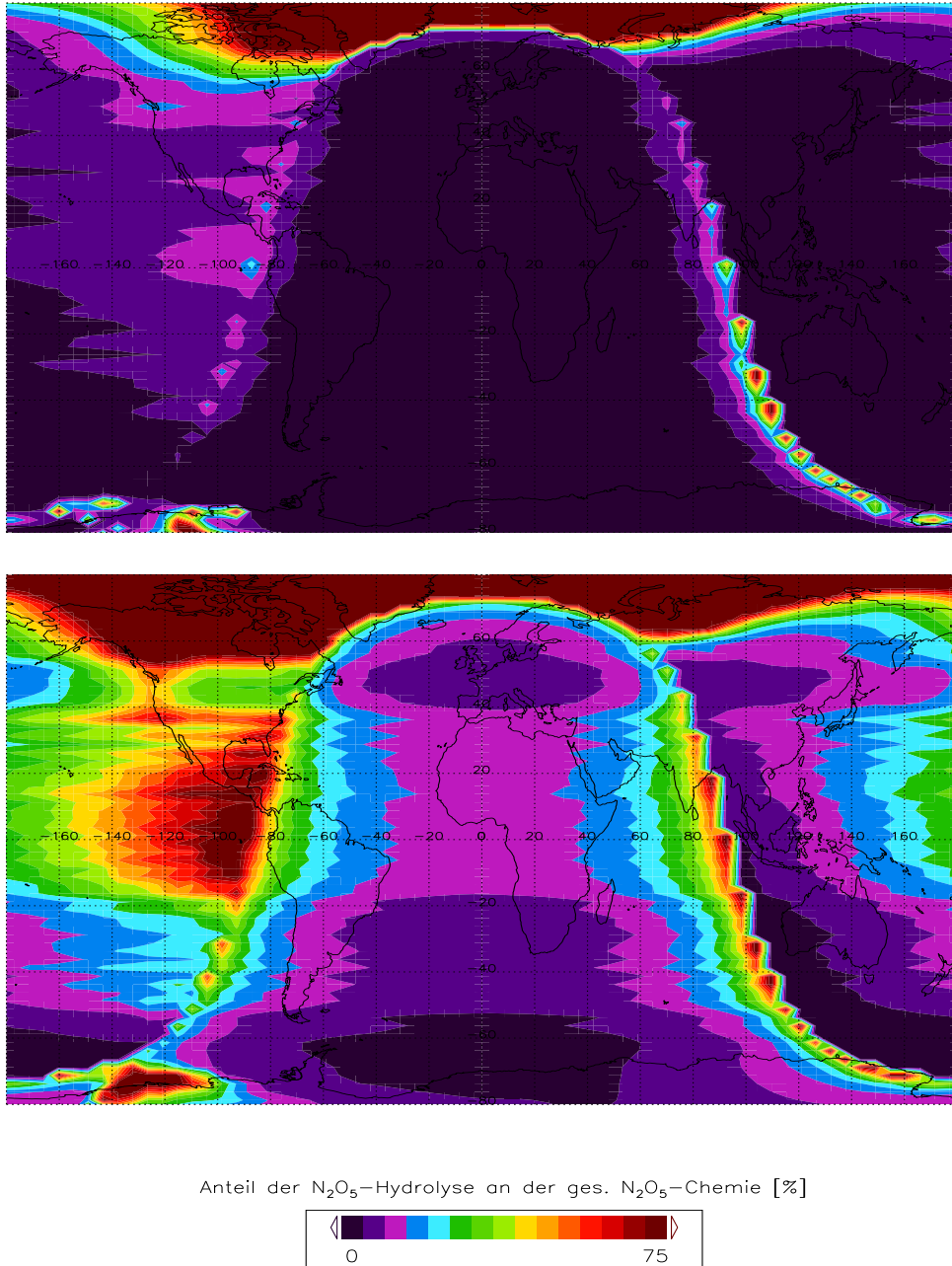


Abbildung 33: Prozentualer Anteil der  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyserate an der Gesamtrate der Gruppen 6 und 7. Synoptische Karten aus dem ROSE-Modell während CRISTA-1 (9.11.1994, 12:00 GMT) auf den Druckniveaus 10 hPa (oben) und 22 hPa (unten).

Heterogenchemie somit auch zu sichtbaren Diskrepanzen zwischen modelliertem und gemessenem  $\text{HNO}_3$  führen kann [SANTÉE et al., 1999 und JUCKS et al., 1999], ist somit auch quantitativ einsichtig.

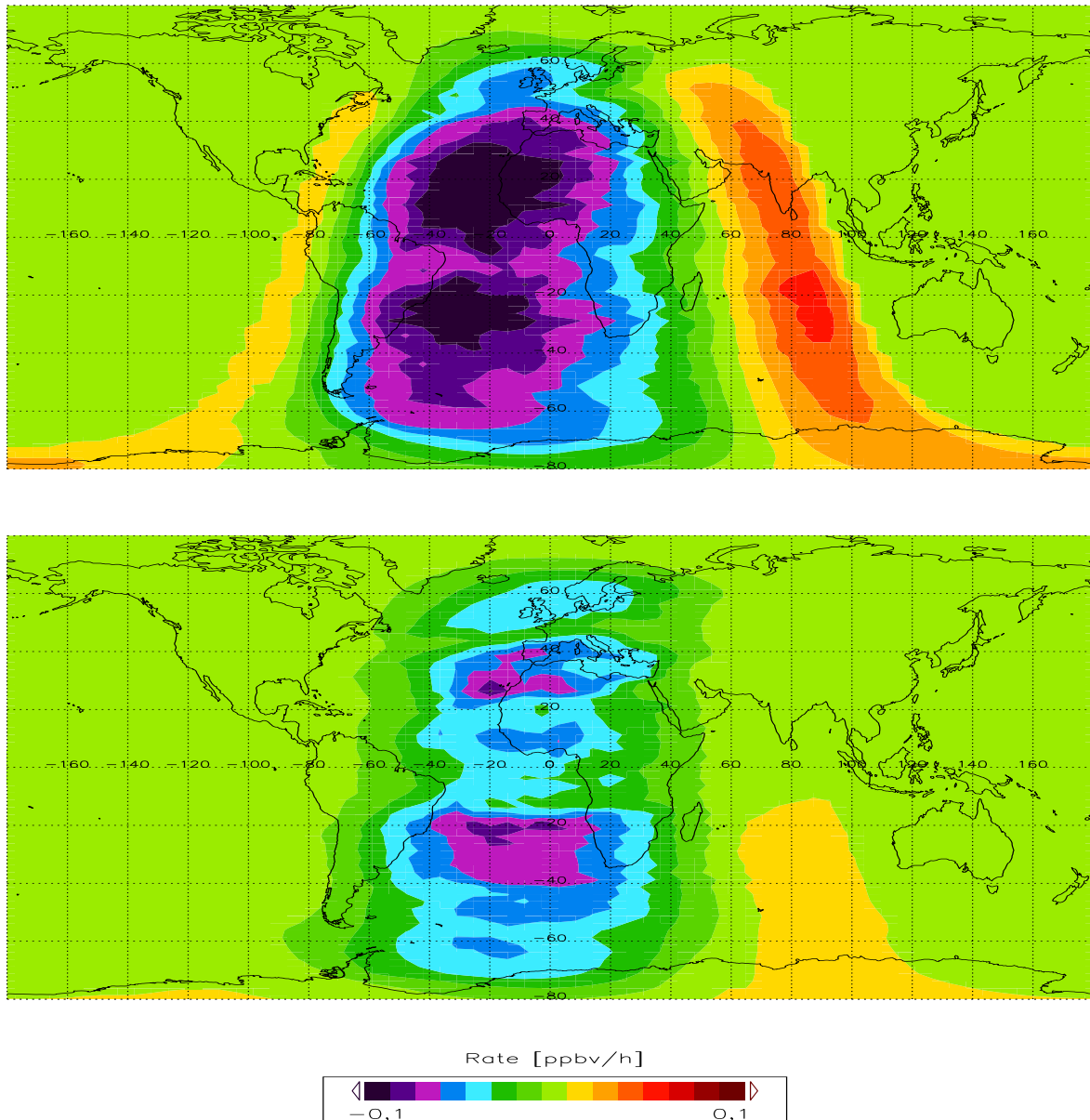


Abbildung 34: Gesamtrate der direkten Gasphasenreaktionen zwischen  $\text{NO}_2/\text{NO}_3$  und  $\text{HNO}_3$  der Gruppen 8 und 9. Synoptische Karten der  $\text{HNO}_3$ -Produktion aus dem ROSE-Modell während CRISTA-1 (9.11.1994, 12:00 GMT) auf den Druckniveaus 10 hPa (oben) und 22 hPa (unten).

Unter den heterogenen Reaktionen ist die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyse die bei normalen stratosphärischen Verhältnissen bei weitem dominante heterogene Reaktion. Lediglich bei extrem hoher Aerosolbelastung in der unteren Stratosphäre [JUCKS et al., 1999] kann sowohl die  $\text{ClONO}_2$ -Hydrolyse als auch die  $\text{BrONO}_2$ -Hydrolyse auf Hintergrundaerosol noch eine gewisse Rolle spielen [KONDO et al., 2000] und [HANSON und RAVISHANKARA, 1994, 1995].

#### 4.4 Tageszeitliche Variationen der $\text{NO}_y$ -Spezies und der Einfluß des Hintergrundaerosols

Da die stratosphärische  $\text{NO}_y$ -Chemie wesentlich durch die Heterogenreaktionen – insbesondere durch die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyse – auf Aerosolpartikeln mitbestimmt wird, ist es interessant, die zeitliche Entwicklung des Aerosolgehalts in der Stratosphäre zu verfolgen. Abbildung 35 zeigt eine (zonal gemittelte) Zeitreihe des stratosphärischen Aerosols, die vom Stratospheric Aerosol and Gas Experiment II (SAGE-II) gemessen wurde (vgl. THOMASON et al., 1997).

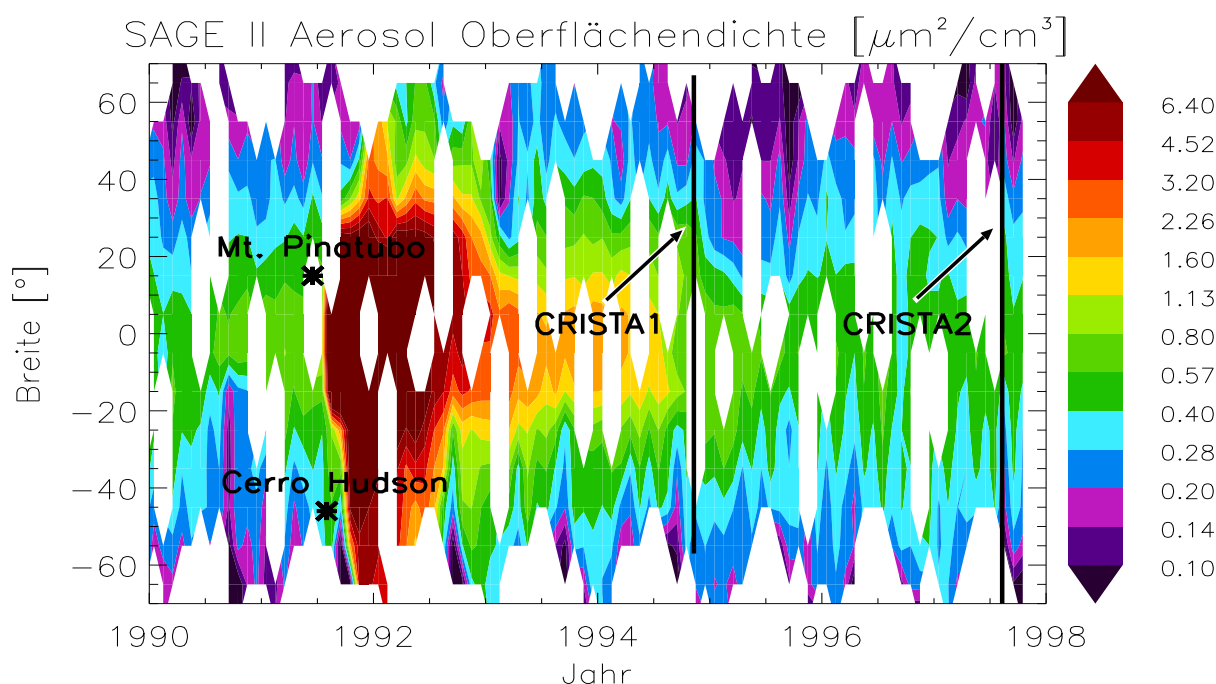


Abbildung 35: Zeitliche Entwicklung des stratosphärischen Aerosols (SAGE-II). Gezeigt sind Monatsmittelwerte der Aerosol-Oberflächendichten (Farbskala logarithm. abgestuft) in 26,5 km Höhe. (Weiße Flächen stellen Datenlücken dar.)

Neben dem durch die großräumige Zirkulation bedingten tropischen Maximum (Eintrag von troposphärischen Aerosolen) erkennt man die vulkanische Aerosolemissionen durch den Ausbruch des Mount Pinatubo (Philippinen, Juni 1991). Mit einem Gesamtausstoß von ca.  $30 \cdot 10^9$  kg Aerosol (vorwiegend Schwefelsäure aus vulkanischem Schwefeldioxid) bis in Höhen von rund 30 km stellt der Ausbruch des Mount Pinatubo den stärksten im 20. Jahrhundert dar [MCCORMICK et al., 1995]. Der Aerosolausstoß des Cerro Hudson (Chile, August 1991) von nur rund  $3 \cdot 10^9$  kg konzentrierte sich auf Höhen unterhalb 16 km [MCCORMICK et al., 1995] und trägt somit zur Verteilung in Abb. 35 nicht bei. Bis zur CRISTA-1-Periode ist ein starker Abfall der Aerosolbelastung zu erkennen, der



sich danach noch schwächer bis fast 1996 (Tropen) fortsetzt und dann von kurzzeitigen Variationen überdeckt wird.

Während der SAGE-II-Datensatz für August 1997 (CRISTA-2) eine fast globale Überdeckung liefert, besteht für November 1994 (CRISTA-1) in den Tropen und bei mittleren südlichen Breiten eine große Datenlücke. Da die SAGE-II-Daten des Vormonats ähnliche Werte haben und CRISTA-1 in der ersten Novemberhälfte 1994 stattfand, werden hierfür die Daten von Oktober 1994 verwendet, die wieder eine gute globale Überdeckung liefern. Eine weitere Alternative bieten die Aerosolmessungen von HALOE.

Vergleich der Aerosoldatensätze von HALOE und SAGE-II:

Hierzu werden die CRISTA-Messungen beider Missionen mit dem ROSE-Modell assimiliert und dabei die jeweiligen Datensätze des Hintergrundaerosols verwendet. Zum Vergleich wird hier zusätzlich jede Mission auch mit „Null-Aerosol“ d.h. ohne Berücksichtigung jeglicher heterogener Reaktionen assimiliert. Um aussagekräftige Mittelwerte zu erhalten, wird nur über schmale Breitenbänder und kurze Lokalzeitintervalle gemittelt. Diese Lokalzeitintervalle sind allgemein durch die Orbitgeometrie der CRISTA-Missionen vorgegeben, die für den Vergleich benutzten Lokalzeiten sind im Detail so ausgewählt, daß nur Bereiche ohne starke Variationen in den Tagesgängen von  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  enthalten sind. Die Ergebnisse sind in Abb. 36 zusammengestellt.

Im wesentlichen stimmen die mit dem ROSE-Modell modellierten Profile gut mit den Messungen überein. Während CRISTA-1 ergibt sich insbesondere bei nördlichen Breiten bei Verwendung von Aerosoldaten von HALOE ein konsistenteres Bild als mit Aerosoldaten von SAGE-II, die etwas niedrigere Oberflächendichten enthalten. Als die vom Mischungsverhältnis her dominante  $\text{NO}_y$ -Spezies in der unteren bis mittleren Stratosphäre wird besonders  $\text{HNO}_3$  gut vom Modell wiedergegeben. Dies ändert sich aber auch nicht in Situationen, bei denen  $\text{NO}_y$  hauptsächlich aus  $\text{NO}_2$  besteht – wie bei größeren Höhen oder am Abend nach Sonnenuntergang, wenn das Maximum des  $\text{NO}_2$ -Tagesgangs auch bei niedrigeren Höhen zu großen Mischungsverhältnissen führen kann. Oberhalb des 7 hPa-Druckniveaus bei nördlichen Breiten bzw. etwa 10 hPa bei südlichen Breiten neigt das ROSE-Modell etwas dazu,  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{NO}_2$  zu unterschätzen. Da während der CRISTA-1-Mission insbesondere bei nördlichen Breiten die Aerosolbelastung durch den Ausbruch des Mt Pinatubo noch nicht abgeklungen ist (vgl. Abb. 35), zeigen sich hier noch große Diskrepanzen zwischen Modell und Messung, wenn heterogene Reaktionen vernachlässigt werden. Hier sprechen die CRISTA-1-Meßdaten besonders bei niedrigeren Höhen (unterhalb 15 hPa) für eine Restbelastung der Stratosphäre durch Aerosol, wie sie auch vom SAGE-II- und in stärkerem Maße noch vom HALOE-Experiment gesehen werden. Bei südlichen Breiten hingegen führt die Vernachlässigung heterogener Reaktionen nur noch zu schwachen Diskrepanzen bei niedrigeren Höhen (22 hPa) im morgendlichen  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Mischungsverhältnis, das während der (photolysefreien) Nacht zum Morgen hin we-

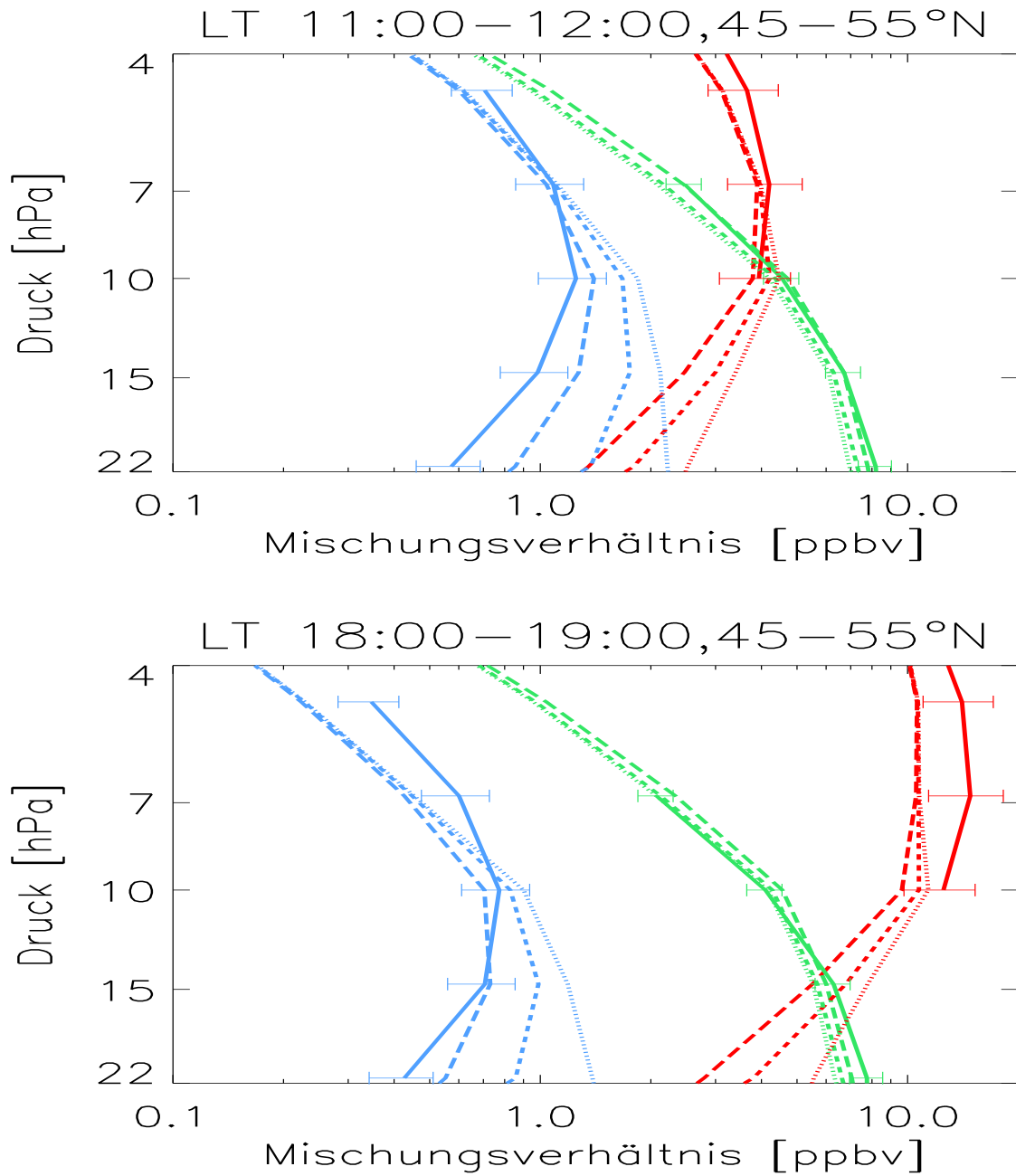
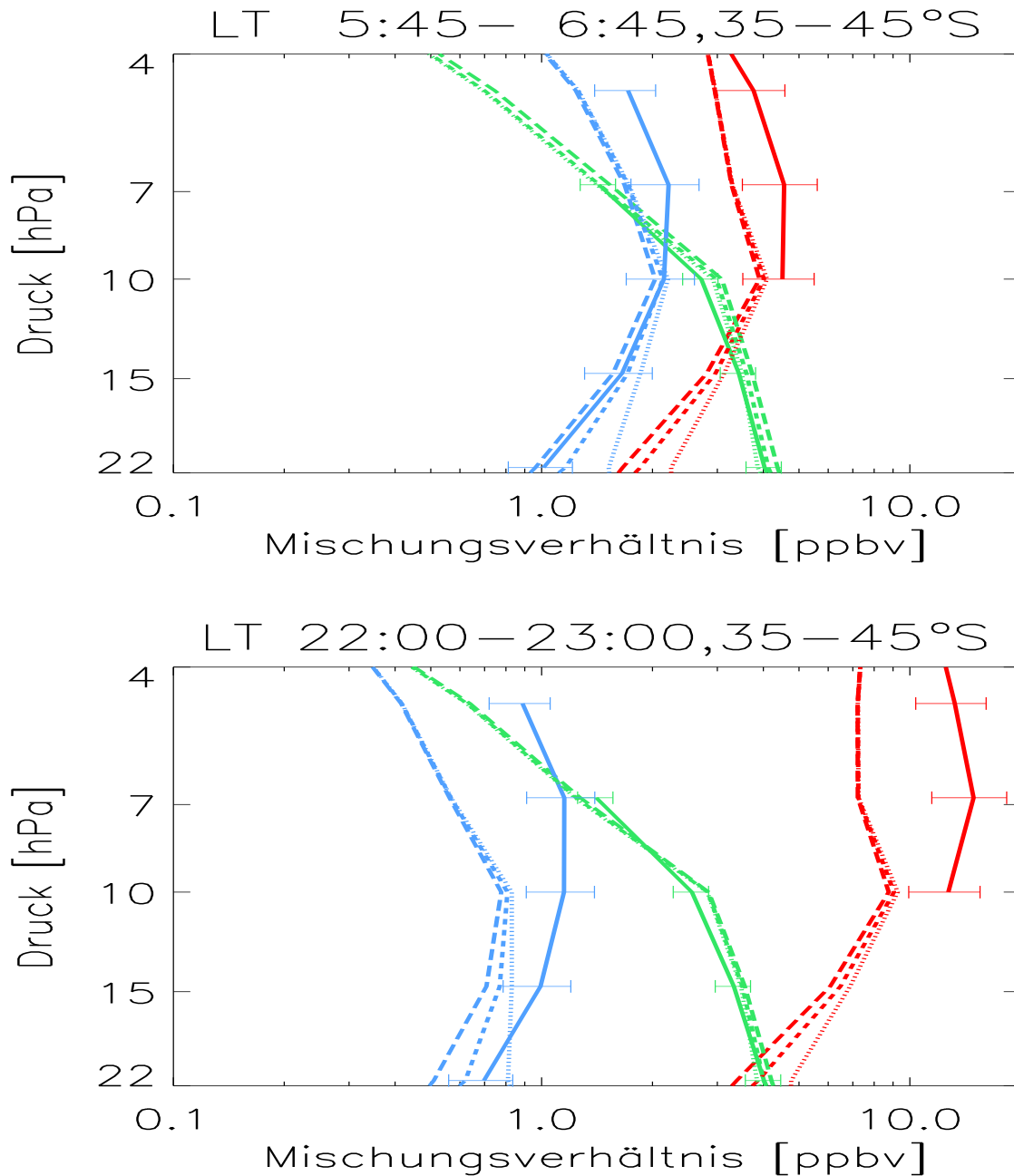


Abbildung 36: Profil-Vergleich von CRISTA-1-Messungen (durchgezogen) und Ergebnissen des ROSE-Modells für den 9.11.1994 unter Verwendung von Aerosol-daten von HALOE (lang gestrichelt), SAGE-II (kurz gestrichelt) und ohne Aerosol (gepunktet). Die Profile von  $\text{HNO}_3$  (grün),  $\text{N}_2\text{O}_5$  (blau) und  $\text{NO}_2$  (rot) wurden im Breitenband 45–55°N jeweils morgens nach Sonnenaufgang (oben) und abends nach Sonnenuntergang (unten) zonal gemittelt.

sentlich durch die Hydrolyse bestimmt wird (vgl. Abb. 33) und kurz vor Sonnenaufgang sein Tagesgangsmaximum erreicht. Der hier festgestellte Höhenbereich für merklichen Aerosoleinfluß in der Stratosphäre ist kompatibel mit Angaben von 22–68 hPa aus Analysen





Fortsetzung von Abb. 36: entsprechende Daten im Breitenband 35–45°S.

von DANILIN et al. (1999) mit  $\text{NO}_y$ -Daten des HALOE- und CLAES-Experiments und Aerosolfeldern von SAGE-II für den Zeitraum Januar 1992 bis September 1994.

Während CRISTA-2 zeigt sich aufgrund der anderen Jahreszeiten und der veränderten Aerosolbelastung ein anderes Bild (s. Abb. 37).

Insgesamt gibt das ROSE-Modell die von CRISTA-2 gemessenen  $\text{NO}_y$ -Spezies gut wieder. Wiederum stimmen Modellierungen mit HALOE-Aerosoldaten meist etwas besser mit den CRISTA-Messungen überein als Modellrechnungen mit SAGE-II-Aerosoldaten. Bei nördlichen Breiten sinkt  $\text{N}_2\text{O}_5$  wegen der längeren Photolysedauer im Sommer und

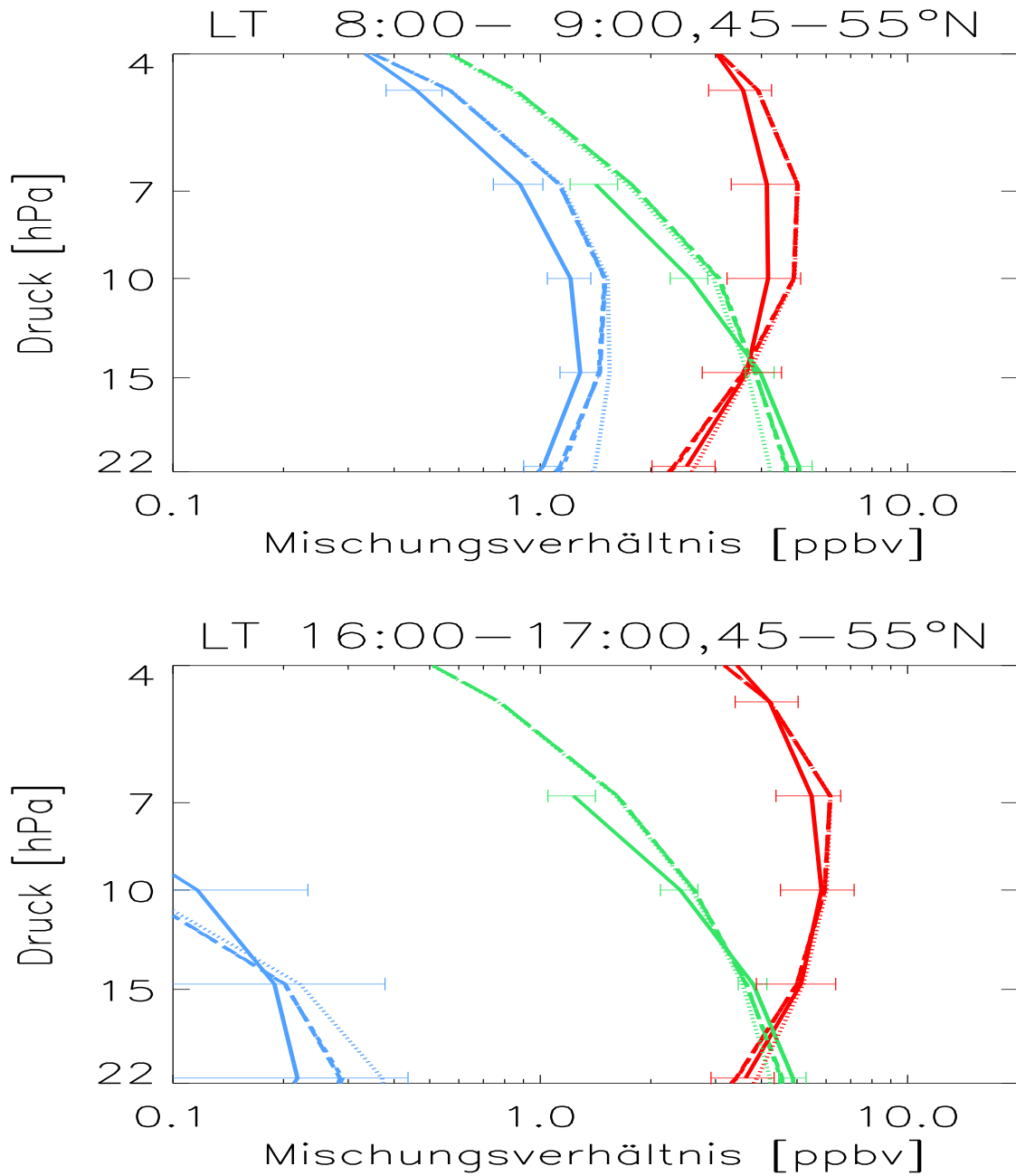
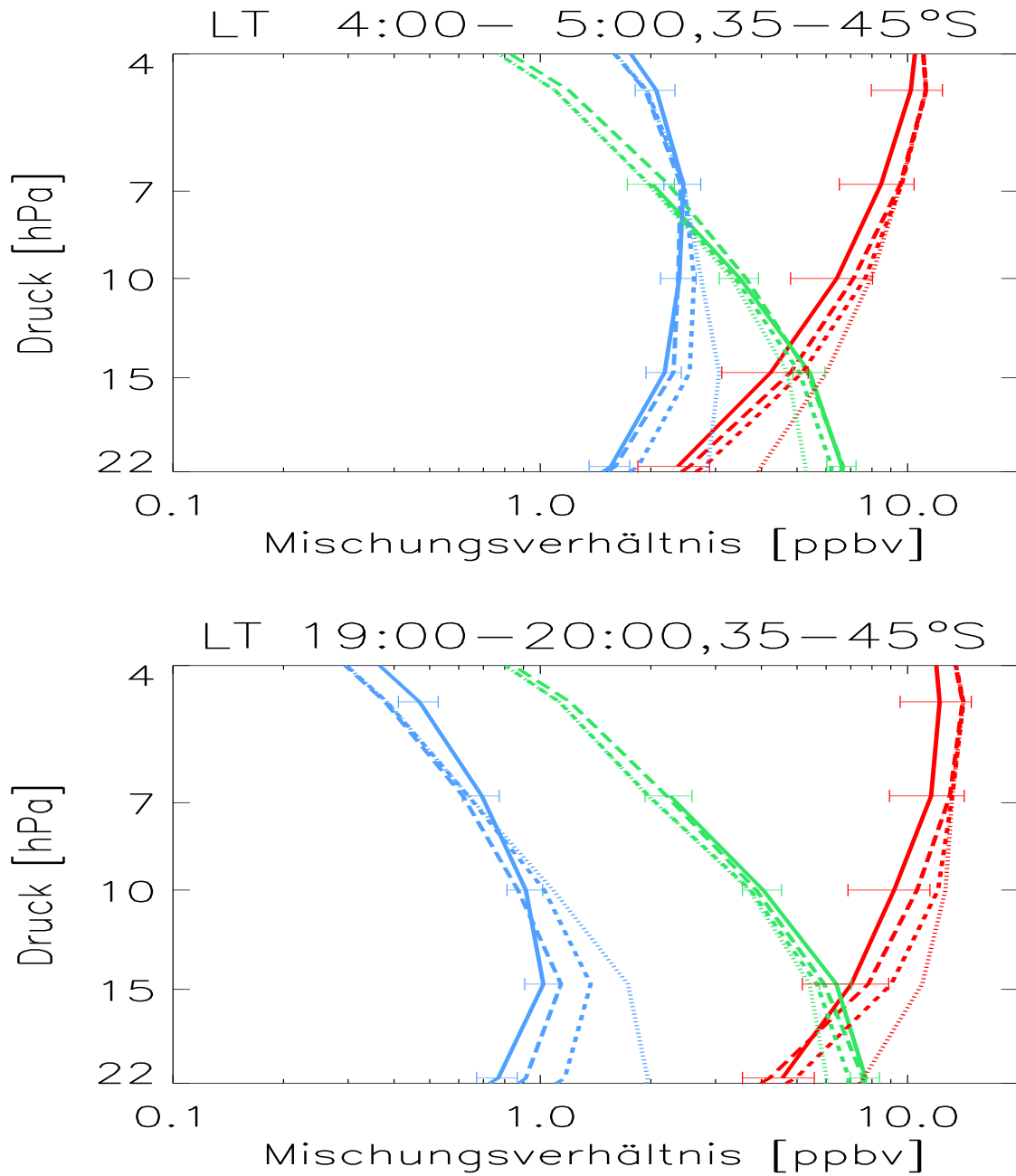


Abbildung 37: Wie Abb. 36, aber für CRISTA-2 (12.8.1997). Profil-Vergleich bei nördlichen Breiten am Morgen (oben) und am Nachmittag (unten) jeweils bei Tageslicht.

der intensiveren Sonneneinstrahlung (kleineren Sonnenzenitwinkel) während des Tages stark ab, wodurch sich am Abend sehr niedrige Werte ergeben, die nahe der Nachweisgrenze von CRISTA für  $\text{N}_2\text{O}_5$  (etwa 0,1 ppbv) liegen. Die sich ergebende Diskrepanz zwischen Messung und Modell bei Ausschalten jeglicher heterogener Reaktionen ist jetzt bei nördlichen Breiten merklich zurückgegangen, bei südlichen Breiten hingegen etwas angewachsen. Insgesamt ist der Einfluß des Aerosols auf die  $\text{NO}_y$ - und besonders auf



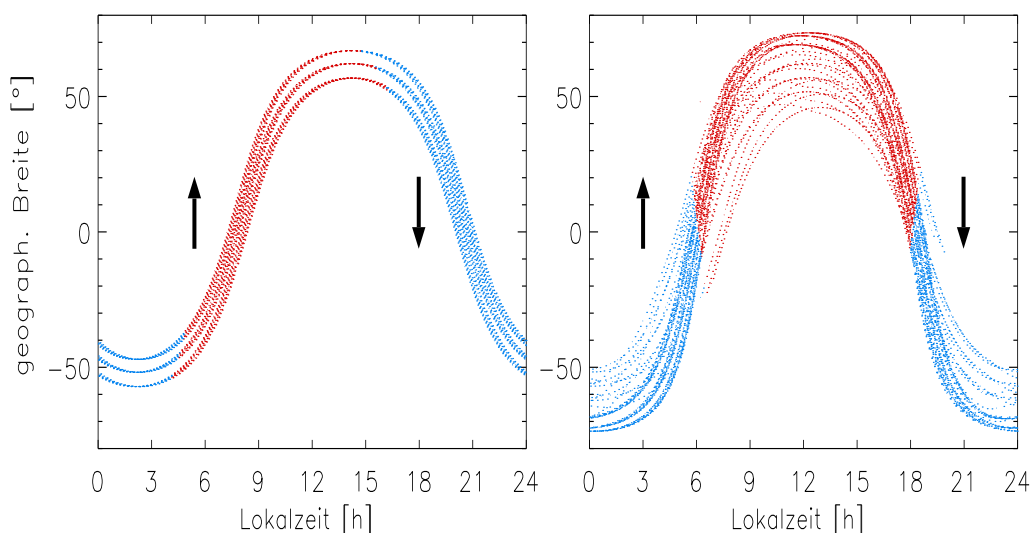
Fortsetzung von Abb. 37: entsprechende Daten bei südlichen Breiten am Morgen (oben) und am Abend (unten) jeweils bei Dunkelheit. Um nicht verschiedene Luftmassen miteinander zu vermischen, wurden zum Ausschluß des südpolaren Vortex nur die Längenbereiche 0–100°W und 80–180°O verwendet.

die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Chemie am ausgeprägtesten auf der jeweiligen Spätherbst-/Winterhemisphäre, auf der wegen der kürzeren und schwächeren Sonneneinstrahlung die Photolyse eine weniger starke Konkurrenzreaktion gegenüber der Hydrolyse darstellt. Obwohl während CRISTA-2 die Aerosolbelastung nach dem Ausbruch des Mt Pinatubo inzwischen stark abgeklungen ist [RANDEL et al., 1999], wird besonders bei südlichen Breiten (Winter)

deutlich, daß trotzdem der Einfluß des stratosphärischen Aerosols auf die  $\text{NO}_y$ -Chemie noch nicht vernachlässigbar ist.

Täglicher  $\text{NO}_2$ - $\text{N}_2\text{O}_5$ -Austausch:

Die Beziehung zwischen Hydrolyse und Photolyse wird im folgenden genauer untersucht. Bereits an den Meßdaten von CRISTA – d.h. ohne Zuhilfenahme eines Modells – läßt sich ein wichtiger tageszeitabhängiger Austauschmechanismus innerhalb der  $\text{NO}_y$ -Familie untersuchen: Während des Tages wird  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3$  photolysiert (Reaktion 6c). Nachts wird  $\text{N}_2\text{O}_5$  durch die Oxidation von  $\text{NO}_2$  mittels Ozon (Reaktion 1a) und verschiedener Radikale über  $\text{NO}_3$  wieder erzeugt. Abbildung 38 zeigt die Lokalzeitverteilungen für die Orbitgeometrien der beiden CRISTA-Missionen.



**Abbildung 38:** Lokalzeitverteilung während CRISTA-1 (links, 9.11.1994) und CRISTA-2 (rechts, 12.8.1997) in Abhängigkeit von der geographischen Breite für alle drei Teleskope. Tagesmessungen sind rot und Nachtmessungen blau eingefärbt. Jeder Punkt repräsentiert ein Höhenprofil. Die jeweils auf- und absteigenden Orbitäste sind durch entsprechende Pfeile markiert.

Da die Bahn von CRISTA raumfest ist und sich die Erde während der Missionsdauer nur wenig auf ihrer Bahn um die Sonne fortbewegt, ändert sich die Ausrichtung des CRISTA-Orbits gegenüber der Sonne kaum. Somit werden jeweils auf der auf- und absteigenden Bahnhälfte gleiche geographische Breiten immer zu ähnlichen Lokalzeiten überquert. Effekte wie z.B. die oben erwähnte Bewegung der Erde führen zu einer Verschiebung der in Abb. 38 gezeigten Lokalzeiten um ca. 22 Minuten pro Tag zu früheren Lokalzeiten hin

[SPANG, 1997]. Während CRISTA-1 korrespondieren auf- und absteigende Orbithälften etwa mit Tag- und Nachtmessungen. Während CRISTA-2 hingegen liegen Tagmessungen im wesentlichen auf der Nord- und Nachtmessungen auf der Südhemisphäre. Die Gruppierung der Meßpunkte in drei Spuren kommt durch die gegeneinander versetzten Blickrichtungen der drei Teleskope zustande, die Abweichungen von diesem regelmäßigen Muster bei CRISTA-2 gehen auf Schwenkmanöver während Sondermessungen zurück [GROSSMANN et al., 2002]. Durch die Verwendung von drei Teleskopen wird neben der für CRISTA typischen hohen räumlichen Auflösungen auch eine Vergrößerung der Lokalzeitfenster bei fester geographischer Breite auf ein bis drei Stunden erreicht, was für die Untersuchung von Tagesgängen von Vorteil ist.

Speziell bei CRISTA-2 liegen die Lokalzeiten auf den beiden Orbithälften etwa spiegel-symmetrisch zu Mitternacht. Hierdurch liegen z.B. der Morgen- und Abendterminator auf etwa gleicher Breite, so daß unter Vernachlässigung von Transporten der nächtliche Austausch zwischen  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  direkt anhand der CRISTA-Messungen untersucht werden kann. Für einen alleinigen Austausch zwischen  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  während der Nacht muß dann bei fester Breite am Terminator folgende Beziehung gelten, da nachts praktisch kein  $\text{NO}$  existiert:

$$2([\text{N}_2\text{O}_5]_{\uparrow} - [\text{N}_2\text{O}_5]_{\downarrow}) = [\text{NO}_2]_{\downarrow} - [\text{NO}_2]_{\uparrow} \quad (8)$$

Hierzu wurden jeweils auf der Nachtseite des Terminators im Breitenband  $5^\circ\text{S}$ – $15^\circ\text{N}$  Messungen auf der absteigenden ( $\downarrow$ ) Orbithälfte am Abend und auf der aufsteigenden ( $\uparrow$ ) Orbithälfte am Morgen zonal gemittelt, um dynamische Strukturen zu unterdrücken. Dynamisch erzeugte longitudinale Variationen zeigen  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  in diesem Breitenband allerdings kaum, so daß hier auch von repräsentativen Mittelwerten ausgegangen werden kann. Abbildung 39 zeigt den nächtlichen  $\text{NO}_2$ -Verlust und  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Gewinn.

Innerhalb der Fehlerbalken stimmen  $\text{NO}_2$ -Verlust und  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Gewinn gut überein. Andere nächtliche  $\text{NO}_2$ -Reservoirs als  $\text{N}_2\text{O}_5$  spielen hier in den Tropen nur eine kleine Rolle:  $\text{HNO}_3$  hat hier sein Minimum im Breitengang,  $\text{ClONO}_2$  gewinnt erst bei niedrigeren Höhen und höheren Breiten an Bedeutung und  $\text{NO}_3$  liegt im Mischungsverhältnis generell etwa zwei Größenordnungen unter  $\text{NO}_2$  [z.B. RENARD et al., 1996; NEVISON et al., 1996]. Somit sind die CRISTA-2-Daten von  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  untereinander chemisch konsistent. Darüberhinaus kann der nächtliche  $\text{NO}_2$ -Abbau während CRISTA-1 mit Messungen des Balloon-Borne Laser In-Situ Sensor (BLISS) vom September 1988 [WEBSTER et al., 1990] verglichen werden. Die BLISS- $\text{NO}_2$ -Messungen bei  $32^\circ\text{N}$ , 10–12 hPa ergeben eine logarithmische Steigung für den nächtlichen  $\text{NO}_2$ -Abbau von  $m = (-1,77 \pm 0,05) \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ . Zonal gemittelte  $\text{NO}_2$ -Morgen- und -Abendmessungen von CRISTA-1 bei  $30$ – $35^\circ\text{N}$ , 10 hPa ergeben (unter Einbeziehung des modellierten  $\text{NO}_2$ -Abfalls bei Sonnenaufgang) eine flachere logarithmische Steigung für den nächtlichen  $\text{NO}_2$ -Abbau von  $m = (-1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ . Dieser Unterschied geht auf die unterschiedlichen Temperaturen und

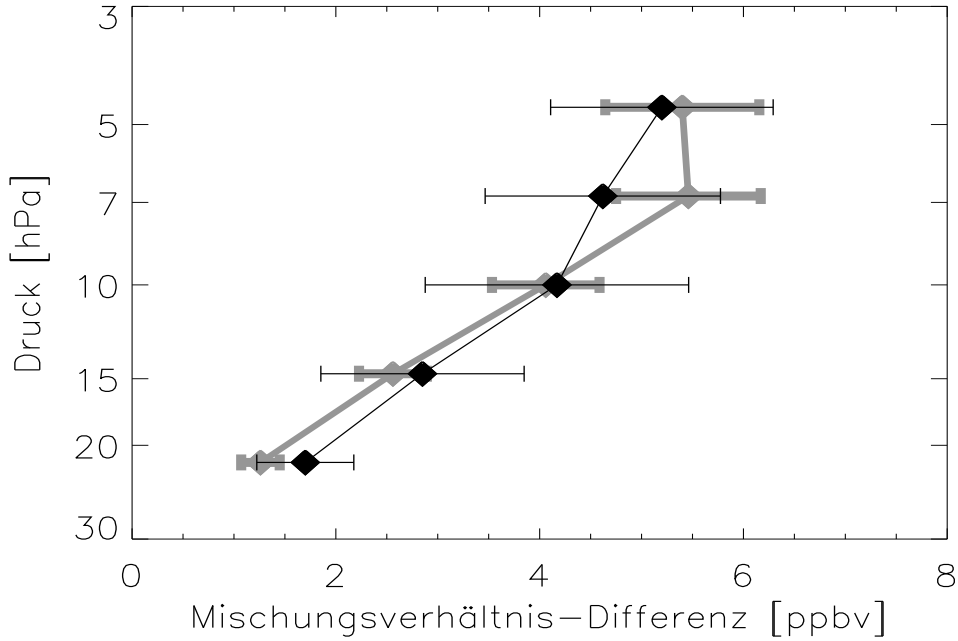


Abbildung 39: Nächtlicher NO<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Austausch: Vertikale Profile des NO<sub>2</sub>–Verlusts (schwarz) und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Gewinns (grau) zwischen Abend– und Morgenterminator (5°S–15°N, 12.8.1997)

O<sub>3</sub>–Mischungsverhältnisse während BLISS und CRISTA–1 zurück und ist konsistent mit der theoretischen Erwartung:

$$m = \frac{d}{dt}(\ln[NO_2]) = -2k[O_3] \quad \text{mit} \quad k = 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{2450}{T} K} \quad (9)$$

Der jeweils erwartete theoretische Wert für die logarithmische Steigung nach Gleichung 9 beträgt für BLISS  $m_{theoret.} = -1,78 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (mit  $T = 233 \text{ K}$ ;  $[O_3] = 2,747 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \hat{=} 8,5 \text{ ppmv}$ ; WEBSTER et al. (1990)) und für CRISTA–1  $m_{theoret.} = (-1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (mit  $T = 224 \text{ K}$ ;  $[O_3] = 2,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \hat{=} 7,3 \text{ ppmv}$ ). Beide theoretischen Werte stimmen sehr gut mit den jeweiligen Messungen überein.

Der Austausch von NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> legt die Definition einer neuen Unterfamilie von NO<sub>y</sub> nahe. Analog zur Zusammenfassung der chemisch eng aneinander gekoppelten Gase N, NO, NO<sub>2</sub> und NO<sub>3</sub> zu NO<sub>x</sub> werden hier (unter Vernachlässigung von N und NO<sub>3</sub>) NO<sub>x</sub> und sein wichtigstes Nachtreservoir N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu NO<sub>x</sub><sup>#</sup> = NO + NO<sub>2</sub> + 2 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zusammengefaßt. Dies hat den Vorteil, daß die dominanten Spezies auf der „Eingangsseite“ der N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Hydrolyse zusammengefaßt werden [BRASSEUR und GRANIER, 1992], aber auch eine Unterfamilie mit noch geringerer tageszeitlicher Variation durch Photolyse als NO<sub>x</sub> zur Verfügung steht. Diese beiden Umstände zusammen ermöglichen eine Analyse der Heterogenchemie, die weitgehend unabhängig vom Sonnenstand ist.

Tagesgänge während CRISTA-1:

Im folgenden werden die Tagesgänge der während CRISTA-1 gemessenen  $\text{NO}_y$ -Spezies mit den Ergebnissen des ROSE-Modells verglichen. Dazu werden jeweils auf der Nord- und Südhemisphäre Messungen und Modellergebnisse in schmalen Breitenbändern nach Lokalzeiten sortiert. Die Meßdaten werden – analog zur zeitlichen Auflösung des ROSE-Modells – in 20-Minuten-Intervalle eingeordnet und dann gemittelt. Abbildung 40 zeigt gemessene und modellierte Tagesgänge von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{ClONO}_2$  während CRISTA-1. Die modellierten  $\text{NO}_y$ -Spezies stimmen gut mit den Messungen überein. Wie erwartet zeigt das totale  $\text{NO}_y$  als langlebige Summe (mit einer stratosphärischen photochemischen Lebensdauer von einigen Wochen, s. BRASSEUR und SOLOMON, 1986) praktisch keine tageszeitlichen Variationen.

Da das totale  $\text{NO}_y$  aus den gemessenen  $\text{NO}_y$ -Spezies mit Hilfe der Verzweungsverhältnisse des Modells jeweils einzeln geschätzt wird, heißt dies, daß die zeitabhängigen Verzweungsverhältnisse im Modell gut die tageszeitlichen Schwankungen der Messungen wiedergeben und im  $\text{NO}_y$  kompensieren können. Dies spricht zum einen für die Stabilität des ROSE-Modells, zeigt zum anderen aber auch die Vorteile der hier angewendeten Schätzmethode, das totale  $\text{NO}_y$  als Mittelwert von Einzelschätzungen aus den verschiedenen  $\text{NO}_y$ -Spezies abzuleiten. Bei der Methode,  $\text{NO}_y$  als Summe der gemessenen  $\text{NO}_y$ -Spezies zu verwenden (vgl. Kapitel 4.2), besteht insbesondere bei größeren Höhen (ab ca. 10 hPa) das Problem, daß  $\text{NO}_2$  als tageszeitlich sehr variables Gas den Hauptanteil des  $\text{NO}_y$ -Mischungsverhältnisses stellt und außerdem tagsüber auch das hier nicht mehr zu vernachlässigende NO (aus Messungen) bekannt sein muß.

Wie  $\text{NO}_y$  zeigt auch  $\text{HNO}_3$  aufgrund seiner langen photochemischen Lebensdauer in der Größenordnung von Tagen bei Höhen unterhalb 35 km (etwa 6 hPa) [BRASSEUR und SOLOMON, 1986] einen flach verlaufenden Tagesgang. Dabei wird  $\text{HNO}_3$  gut vom ROSE-Modell wiedergegeben. Die großen systematischen Fehlerbalken des  $\text{ClONO}_2$  gehen im wesentlichen auf die großen Unsicherheiten der im Retrieval benötigten  $\text{ClONO}_2$ -Absorptionsquerschnitte von 20% [BALLARD et al., 1988] zurück. Trotzdem können über den  $\text{ClONO}_2$ -Tagesgang bei CRISTA-1 unter Berücksichtigung des statistischen Fehlers von 3% (bei 22 hPa) bzw. 6% (bei 10 hPa) noch Aussagen gemacht werden: Insbesondere im untersuchten Breitenband von 45–55°N zeigen die  $\text{ClONO}_2$ -Messungen aufgrund der günstigen Lage der Lokalzeitfenster signifikante zeitliche Gradienten, die im Modell gut nachvollzogen werden.  $\text{N}_2\text{O}_5$  zeigt im modellierten Tagesgang schön den Austausch mit  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{NO}_x$ . Das gemessene  $\text{N}_2\text{O}_5$  wird mit seinem ausgeprägten Tagesgang allgemein gut vom Modell wiedergegeben. Lediglich bei mittleren nördlichen Breiten und niedrigeren Höhen (ca. 22 hPa) liegt das modellierte  $\text{N}_2\text{O}_5$  etwas zu hoch, was sich auch schon in den Profilen in Abb. 36 zeigte.

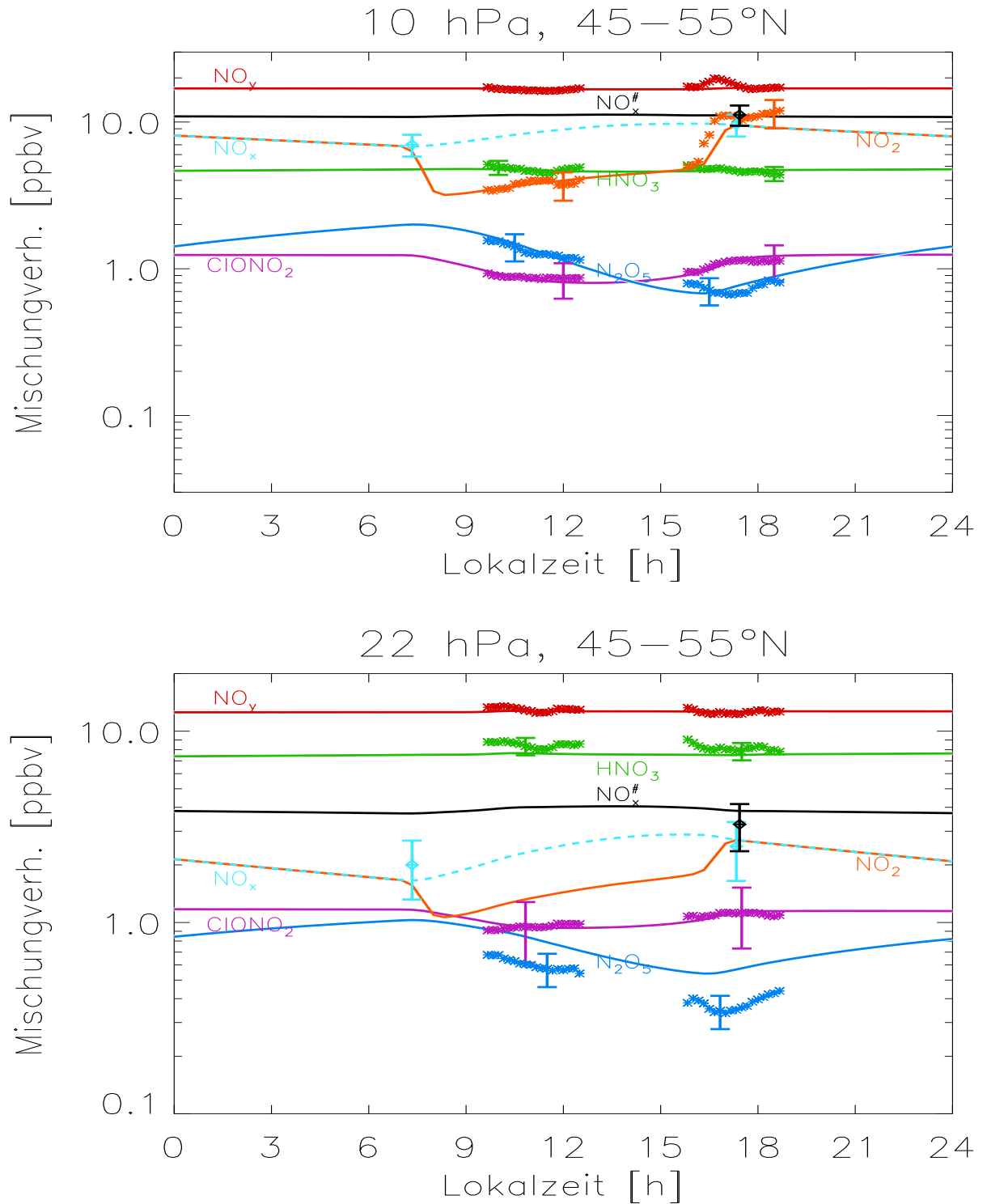
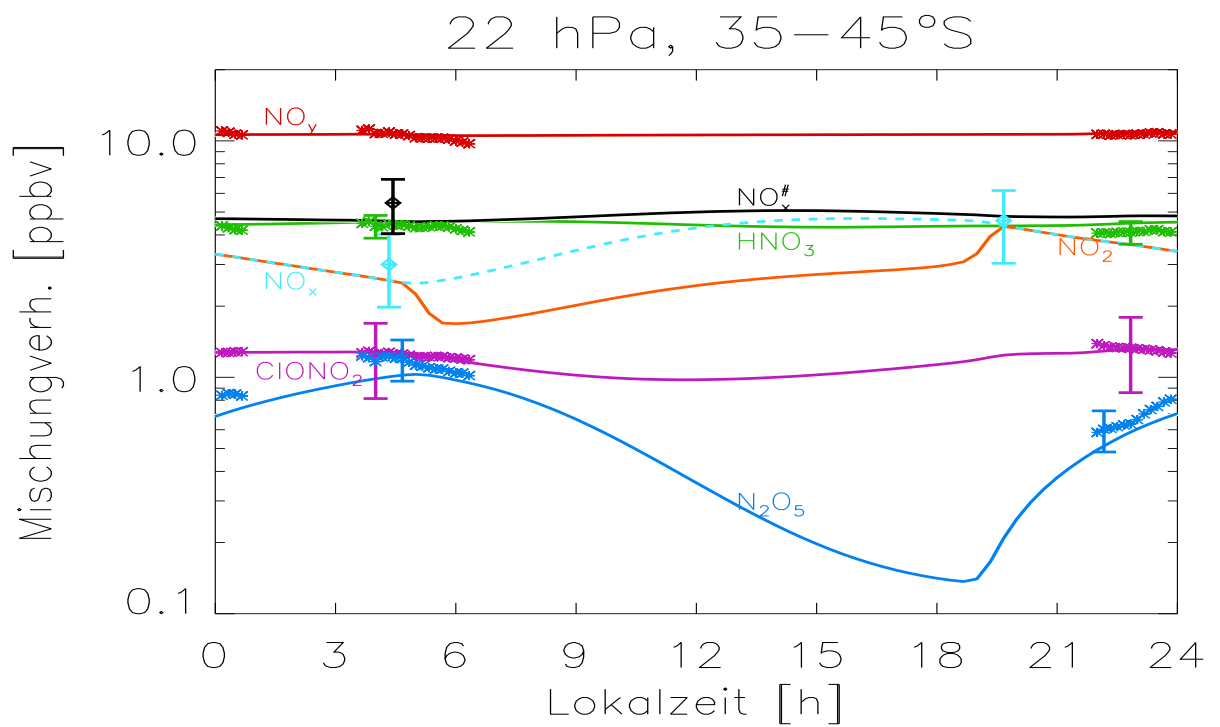
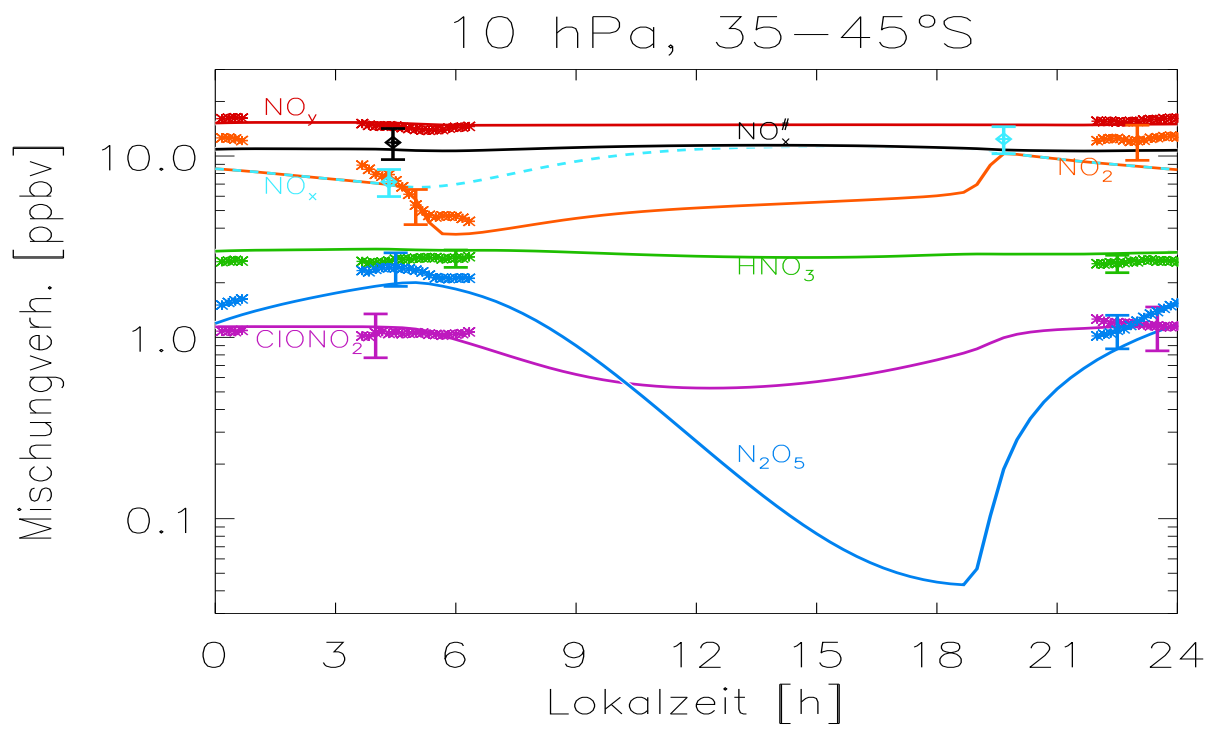


Abbildung 40: CRISTA-1-Messungen (Sternchen) und modellierte Tagesgänge (Kurven) von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{ClONO}_2$ . Weiterhin sind das Gesamt- $\text{NO}_y$  und  $\text{NO}_x^\#$  aus CRISTA  $\text{N}_2\text{O}_5$  und HALOE  $\text{NO}_2$  (schwarze Rauten) und HALOE  $\text{NO}_2$  (hellblaue Rauten) eingezeichnet. Für 10 hPa (oben) und 22 hPa (unten) sind die Daten im Breitenband 45–55°N dargestellt (alle am 9.11.1994).





Fortsetzung zu Abb. 40: entsprechende Daten im Breitenband 35–45°S.

Durch Erhöhen des Aerosols innerhalb der Fehler des HALOE-Datensatzes kann hier eine Verbesserung (Absenkung) der modellierten  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Mischungsverhältnisse erreicht werden. Die gemessenen zeitlichen Gradienten des  $\text{N}_2\text{O}_5$  werden aber in allen Fällen gut vom ROSE-Modell reproduziert. Besonders bei 10 hPa zeigt sich auch die jahreszeitliche Abhängigkeit des  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Tagesgangs. Aufgrund der kleineren solaren Zenitwinkel und der längeren Sonnenscheindauer am Tage fällt die modellierte Amplitude des  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Tagesgangs auf der Südhemisphäre (spätes Frühjahr) etwa 30 mal größer aus als auf der Nordhemisphäre (Spätherbst). Auf der Nordhemisphäre läßt sich direkt aus den Messungen eine Tagesgangsamplitude von einem Faktor zwei ableiten, mit einer kurzen zeitlichen Interpolation mittels der vom ROSE-Modell hier sehr gut wiedergegebenen zeitlichen Gradienten erhält man einen Faktor drei. Aufgrund der Orbitgeometrie kann das tiefe Tagesgangsminimum am Abend auf der Südhemisphäre bei CRISTA-1 nicht durch Meßdaten gestützt werden; dies wird erst bei CRISTA-2 (s.u.) möglich. Während CRISTA-1 wird dafür bei mittleren Breiten jeweils einmal der Terminator überflogen, so daß die starken und kurzzeitigen Schwankungen des  $\text{NO}_2$ , die aufgrund seiner kurzen photochemischen Lebensdauer von einigen Minuten [BRASSEUR und SOLOMON, 1986] zu erwarten sind, direkt gemessen werden können. Neben dem langsameren zwischen Tag und Nacht wechselnden Austausch von  $\text{NO}_x$  mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  wird ein Teil des  $\text{NO}_x$ , das nachts nur aus  $\text{NO}_2$  besteht, tagsüber innerhalb von Minuten nach dem Sonnenaufgang photolytisch und durch Radikale in NO umgewandelt. Daher ist der (im logarithmischen Maßstab) zum  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Tagesgang umgekehrte sägezahnartige Verlauf des  $\text{NO}_x$  im  $\text{NO}_2$  mit einer starken, fast konstanten Absenkung am Tage überlagert, die dem NO-Anteil entspricht. Bei 10 hPa werden der Anstieg am Abendterminator und der Abfall am Morgen terminator von über einem Faktor zwei ebenso gut vom ROSE-Modell wiedergegeben wie die Absolutwerte.

Da sich das Verhalten des  $\text{NO}_2$ -Retrievals bei CRISTA-1 extrem abhängig von den Annahmen bezüglich des Strahlungsuntergrundes der  $\text{NO}_2$ -Emissionen bei  $6,25 \mu\text{m}$  zeigte, werden  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnisse nur bis herab zu einer Höhe entsprechend 10 hPa verwendet. Während CRISTA-2 verhält sich das  $\text{NO}_2$ -Retrieval wegen der (inzwischen) geringeren Aerosolbelastung der Stratosphäre wesentlich robuster [WIEMERT, persönliche Mitteilung].

Da  $\text{NO}_x$  als Summe aus NO und  $\text{NO}_2$  wesentlich langlebiger ist als  $\text{NO}_2$  – Tage im Vergleich zu Minuten [z.B. JUCKS et al., 1999, COHEN et al., 2000] –, ist  $\text{NO}_x$  über den Terminator hinweg praktisch konstant (vgl. hellblaue Kurve in Abb. 40). Dies ist der Grund, warum Okkultationsexperimente wie z.B. HALOE, die mit der Sonne als Lichtquelle für ihre Absorptionsmessungen nur am Terminator messen können, möglichst NO und  $\text{NO}_2$  gleichzeitig messen müssen, um das dort im Hinblick auf Absolutwerte aussagekräftigere  $\text{NO}_x$  bestimmen zu können. Diese  $\text{NO}_x$ -Werte von HALOE sind, passend zu den Meßzeiten und -orten von CRISTA-1, in Abb. 40 miteingezeichnet (hellblaue Rauten). Die  $\text{NO}_x$ -Messungen von HALOE stimmen sehr gut mit dem anhand von CRISTA-1-Messungen

modellierten  $\text{NO}_x$  überein. Dies gilt insbesondere für 10 hPa, wo die  $\text{NO}_x$ -Fehler von HALOE [GORDLEY et al., 1996] besonders klein sind. Da  $\text{NO}_x$  ohne Sonneneinstrahlung nur aus  $\text{NO}_2$  besteht, können mit den  $\text{NO}_x$ -Terminatormessungen von HALOE auf elegante Weise die  $\text{NO}_2$ -Messungen von CRISTA-1 nahe des Terminators auf der jeweiligen dunklen Seite direkt validiert werden: Sie stimmen innerhalb der Fehler gut überein.

Aus der Fähigkeit des ROSE-Modells, das  $\text{NO}_x$  von HALOE und das  $\text{N}_2\text{O}_5$  von CRISTA gut reproduzieren zu können, folgt automatisch die gute Reproduzierbarkeit des gemessenen  $\text{NO}_x^\#$  (aus CRISTA und HALOE kombiniert, s.o.). Die oben angesprochene Unempfindlichkeit des  $\text{NO}_x^\#$ -Mischungsverhältnisses gegenüber Photolyse wird dadurch bestätigt, daß zum einen das modellierte  $\text{NO}_x^\#$  im Gegensatz zu seinen Bestandteilen praktisch keine tageszeitlichen Variationen zeigt, und zum anderen bei 10 hPa die Meßwerte (schwarze Rauten in Abb. 40) innerhalb der Fehler auf der Nordhemisphäre (Spätherbst) – wie auf der Südhemisphäre (spätes Frühjahr) den gleichen Wert von etwa 11 ppbv zeigen. Wie in Kapitel 4.3 untersucht, spielt bei 10 hPa die (variable) Aerosolbelastung über die Hydrolyse gegenüber der Photolyse praktisch keine Rolle mehr.

#### Tagesgänge während CRISTA-2:

Während CRISTA-2 werden die gemessenen  $\text{NO}_y$ -Spezies ähnlich gut vom ROSE-Modell wiedergegeben, wie während CRISTA-1. In Abb. 41 sind gemessene und modellierte Tagesgänge der  $\text{NO}_y$ -Familie während CRISTA-2 zusammengestellt. Sowohl  $\text{NO}_y$  als auch  $\text{HNO}_3$  zeigen wie erwartet wieder ein tageszeitlich konstantes Verhalten. Berücksichtigt man bei  $\text{ClONO}_2$  den statistischen Fehler von ca. 2,5% (bei CRISTA-2), so zeigen die Messungen im untersuchten Breitenband von 45–55°N wegen der günstigen Lage der Lokalzeitfenster signifikante zeitliche Gradienten, denen das ROSE-Modell gut folgt. Während der CRISTA-2-Periode sind  $\text{NO}_x$ -Messungen von HALOE praktisch nur auf der Südhemisphäre verfügbar. Die  $\text{NO}_x$ -Meßwerte von HALOE (hellblaue Rauten) passen gut zum modellierten  $\text{NO}_x$  und zum nächtlichen (lokalzeitmäßig nahe gelegenen)  $\text{NO}_2$  von CRISTA-2, das sich hierdurch validieren läßt. Auch das modellierte  $\text{N}_2\text{O}_5$  paßt innerhalb der Fehlerbalken sehr gut zu den entsprechenden CRISTA-Messungen. Im Gegensatz zu CRISTA-1 (nördl. Spätherbst) fand CRISTA-2 während des Nordsommers statt. Der  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Tagesgang ist daher auf der Nordhemisphäre wesentlich stärker ausgeprägt als auf der Südhemisphäre und erreicht gegen Abend bei 10 hPa mit rund 0.1 ppbv Werte nahe der Nachweisgrenze. Direkt aus den Messungen läßt sich bei 10 hPa eine Tagesgangamplitude von mindestens einem Faktor 10 (im Mittel sogar 20) ableiten, wobei sich die Lokalzeitfenster der Messung nicht ganz in den Extrema des modellierten Tagesgangs (Faktor 35) befinden. Neben den tageszeitlichen Gradienten werden auch die Absolutwerte der  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Messungen gut vom ROSE-Modell wiedergegeben, so daß auch das modellierte  $\text{NO}_x^\#$  gut zu den aus CRISTA- und HALOE-Messungen kombinierten Werten paßt.

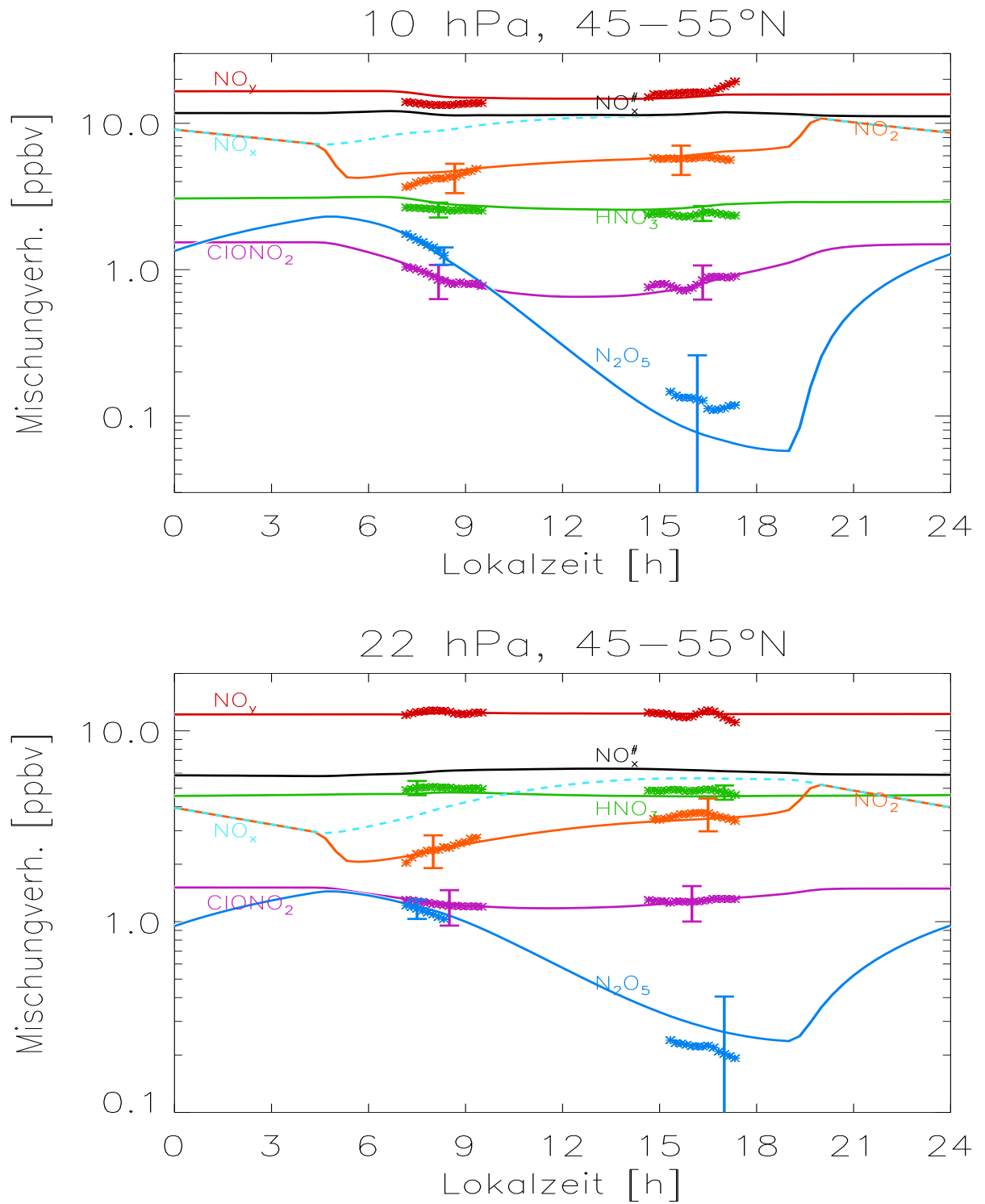
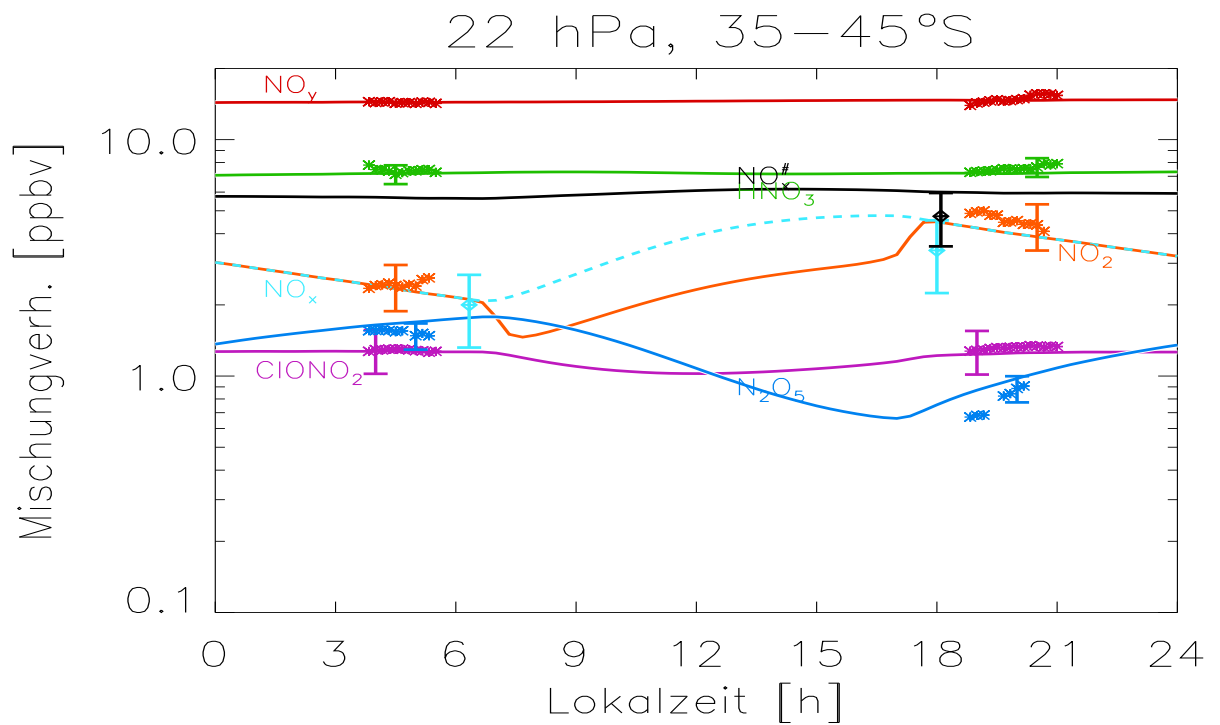
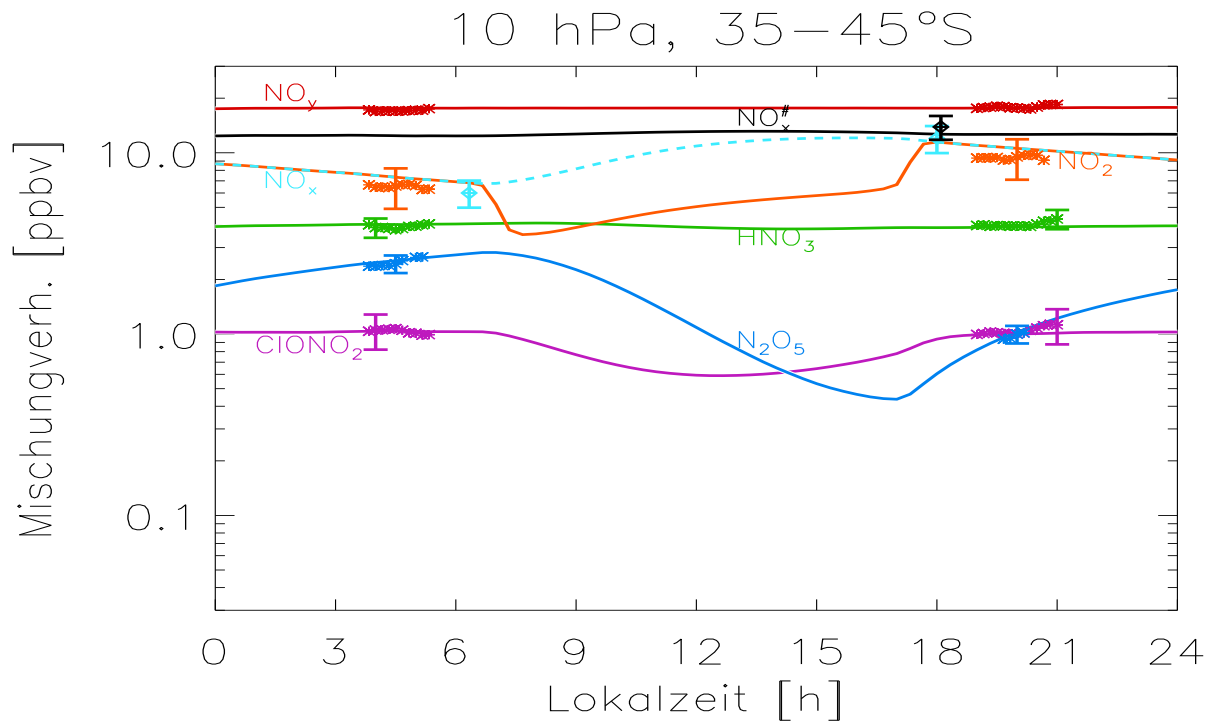


Abbildung 41: Wie Abb. 40, aber für CRISTA-2 (12.8.1997). Daten im Breitenband 45–55°N.



Fortsetzung zu Abb. 41: entsprechende Daten im Breitenband 35–45°S. Um nicht verschiedene Luftmassen miteinander zu vermischen, wurden zum Ausschluß des südpolaren Vortex nur die Längenbereiche 0–100°W und 80–180°O verwendet.

Die Verzweigungsverhältnisse des totalen  $\text{NO}_y$  auf die modellierten Einzelspezies hängen im wesentlichen vom Hintergrundaerosol und der Modellchemie ab und werden nicht durch die Messungen der einzelnen  $\text{NO}_y$ -Spezies vorgegeben. Daher kann die Chemie des ROSE-Modells (ergänzte JPL94-Ratenkonstanten) inklusive der HALOE- bzw. SAGE-II-Aerosolfelder als kompatibel mit den CRISTA-Messungen angesehen werden.

#### Aerosolentwicklung CRISTA-1-CRISTA-2:

Da  $\text{NO}_x^\#$  für beide CRISTA-Missionen direkt aus CRISTA- und HALOE-Messungen unabhängig von chemischen Modellen und Aerosoldaten ableitbar ist, kann die Verträglichkeit der gemessenen  $\text{NO}_y$ -Spezies mit der Aerosolentwicklung auch unabhängig von Modellen geprüft werden.

Für die Südhemisphäre sind HALOE-Messungen für beide CRISTA-Perioden verfügbar. Um Variationen im totalen  $\text{NO}_y$  zu eliminieren, wird der Quotient  $[\text{NO}_x^\#]/[\text{NO}_y]$  betrachtet; er bleibt bei 10 hPa mit einem Wert von  $0,80 \pm 0,13$  während CRISTA-1 und  $0,82 \pm 0,12$  während CRISTA-2 konstant. Dies entspricht der Erwartung, da bei dieser Höhe (ca. 30 km) der Aerosoleinfluß auf die  $\text{NO}_y$ -Chemie praktisch vernachlässigbar ist. Bei 22 hPa sinkt  $[\text{NO}_x^\#]/[\text{NO}_y]$  von  $0,50 \pm 0,13$  (CRISTA-1) auf  $0,31 \pm 0,08$  (CRISTA-2) schwach, aber nicht signifikant ab. Da im Winter (CRISTA-2) weniger  $\text{NO}_x$  durch die Photolyse von  $\text{HNO}_3$  produziert wird als im späten Frühjahr (CRISTA-1), muß auch weniger  $\text{NO}_x$  in  $\text{HNO}_3$  zurückkonvertiert werden, um  $[\text{NO}_x^\#]/[\text{NO}_y]$  etwa konstant zu halten. Dieser geringere Umsatz von  $\text{NO}_x$  in  $\text{HNO}_3$  ist verträglich mit einer schwächeren Hydrolyse aufgrund einer schwächeren Aerosolbelastung während CRISTA-2 gegenüber CRISTA-1.

Im hier untersuchten Breitenband (35–45°S) zeigen die SAGE-II-Daten für den entsprechenden Zeitraum einen schwachen Abfall, der allerdings im Rahmen des Fehlers (30%, s. THOMASON et al., 1997) nicht signifikant ist. Einen signifikanten Abfall der Aerosolbelastung zwischen den beiden CRISTA-Perioden stellt allerdings das HALOE-Experiment fest, das mit 20% einen geringeren Aerosolfehler aufweist [HERVIG et al., 1998].

Auf der Nordhemisphäre ist während CRISTA-2 kein  $\text{NO}_x$  von HALOE verfügbar, so daß hier unter Berücksichtigung der Photolyse direkt auf die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Messungen von CRISTA zurückgegriffen werden muß. Hierzu werden die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Mischungsverhältnisse bei Sonnenaufgang (Tagesgangmaximum) entweder direkt aus den Messungen oder mit Hilfe kurzer tageszeitlicher Interpolationen mit den modellierten zeitlichen Gradienten (nicht Absolutwerte !) aus den morgendlichen  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Messungen bestimmt. Abbildung 42 zeigt die Ergebnisse für beide CRISTA-Missionen im Höhenprofil.

Auf der Nordhemisphäre liegen die CRISTA-1-Messungen von  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf dem 15 hPa-Niveau und auf Höhen darunter signifikant tiefer als die CRISTA-2-Werte (bis zu einem Faktor zwei bei 22 hPa; s. Abb. 42). Dies kann nicht auf die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Photolyse zurückgeführt werden, da CRISTA-1 im nördlichen Spätherbst und CRISTA-2 im Nordsommer stattfand. Die Ursache muß in einem Effekt liegen, der die erwartete rein photolytische

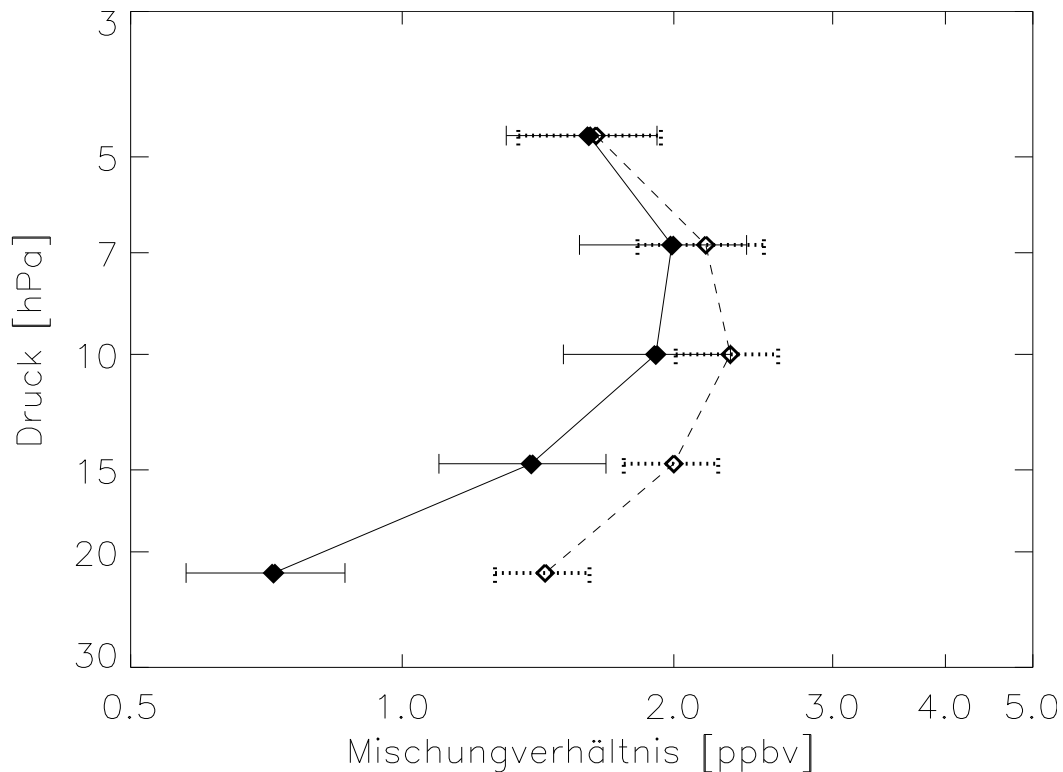


Abbildung 42: Vergleich von  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Profilen bei Sonnenaufgang während CRISTA-1 (volle Symbole) und CRISTA-2 (offene Symbole). Dargestellt sind zonal gemittelte Profile für  $45\text{--}55^\circ\text{N}$ .

Abnahme des  $\text{N}_2\text{O}_5$  von CRISTA-1 nach CRISTA-2 sogar noch mehr als kompensiert. Das totale  $\text{NO}_y$  ändert sich allerdings praktisch nicht im betreffenden Höhenbereich. Auf dem 22 hPa-Niveau zeigen im untersuchten Breitenband ( $45\text{--}55^\circ\text{N}$ ) sowohl SAGE-II als auch HALOE im Rahmen ihrer Fehler keine Änderung der Aerosolbelastung. Neben einem möglichen (schwachen) Absinken der stratosphärischen Aerosolbelastung, wodurch sich das  $\text{N}_2\text{O}_5$  wegen der schwächeren Hydrolyse wieder erholen könnte, spielt hier auch die stärkere  $\text{NO}_x$ -Produktion aufgrund der stärkeren  $\text{HNO}_3$ -Photolyse während CRISTA-2 (Nordsommer) eine gewisse Rolle.

Die von CRISTA-1 und CRISTA-2 gemessenen  $\text{NO}_y$ -Spezies sind insgesamt kompatibel mit den Aerosolzeitreihen des HALOE- und SAGE-II-Experiments bei 22 hPa (zur Vernachlässigbarkeit anderer chemischer Einflüsse siehe Kapitel 4.5).

#### Aerosolvergleich WIRBL-CRISTA-2:

Zusätzlich zum Vergleich der Aerosolbelastung zwischen CRISTA-1 und CRISTA-2 wird die Analyse hier auf noch größere Zeiträume ausgedehnt. Dazu bietet sich das ballongestützte Infrarotexperiment Wuppertal Infrared Balloon Laboratory (WIRBL) an, das von der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal am 4.5.1986 in Aire sur

l'Adour in Frankreich ( $44^{\circ}\text{N}$ ,  $0^{\circ}$  Länge) durchgeführt wurde. Details zum Instrument und zur Datenauswertung finden sich bei JARISCH et al. (1997). Die  $\text{NO}_y$ -Familie war bei den vom WIRBL-Experiment gelieferten Mischungsverhältnisprofilen mit den direkten Reaktionspartnern der  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyse  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{HNO}_3$  vertreten.

Zum Vergleich der WIRBL-Ergebnisse mit den beiden CRISTA-Missionen wurden die CRISTA-1- und CRISTA-2-Daten mittels des ROSE-Modells auf den Ort und insbesondere auf die Lokalzeit der WIRBL-Messung (4:00 Uhr) interpoliert. Um einen repräsentativen Mittelwert der CRISTA-Daten zu erhalten, wurden die aus der ROSE-Assimilierung jeweils bei 4:00 Uhr Lokalzeit extrahierten Profile im Breitenband  $44\pm 5^{\circ}\text{N}$  zonal gemittelt. Als Maß für die Aerosolbelastung (und die Photolyse) wird hier jeweils das Verhältnis der Mischungsverhältnisse von  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{HNO}_3$  betrachtet [RINSLAND et al., 1994]. Das Verhältnis dieser beiden von WIRBL gemessenen  $\text{NO}_y$ -Spezies wurde bereits für andere WIRBL-Studien verwendet [JARISCH et al., 1997]. Abbildung 43 zeigt Profile des Quotienten  $[\text{N}_2\text{O}_5]/[\text{HNO}_3]$ .

Die assimilierten  $[\text{N}_2\text{O}_5]/[\text{HNO}_3]$ -Profile von CRISTA-1 und CRISTA-2 zeigen über den gesamten Höhenbereich einen systematischen Unterschied, der auf die stärkere  $\text{HNO}_3$ -Photolyse während CRISTA-2 (Sommer) zurückzuführen ist.

Vergleichbare Photolysebedingungen lagen während CRISTA-2 und WIRBL vor, da beide Experimente etwa sieben Wochen nach bzw. vor der Sommersonnenwende stattfanden. Oberhalb des 15 hPa-Niveaus (ca. 28 km), wo die  $\text{NO}_y$ -Chemie kaum durch Heterogenreaktionen beeinflusst ist, decken sich die  $[\text{N}_2\text{O}_5]/[\text{HNO}_3]$ -Profile von WIRBL und CRISTA-2. Bei niedrigeren Höhen allerdings macht sich ein nach unten anwachsender Unterschied bemerkbar.

Im Hinblick auf große Vulkanausbrüche liegen sowohl WIRBL mit vier Jahren Abstand von der Erruption des El Chichon (April 1982) als auch CRISTA-2 mit einem Abstand von sechs Jahren zum Ausbruch des Mt Pinatubo (Juni 1991) zeitlich weit entfernt. Hierbei muß noch berücksichtigt werden, daß El Chichon nur etwa ein Drittel der Aerosolmasse des Mt Pinatubo-Ausbruchs produzierte [McCORMICK et al., 1995]. Daher wäre für WIRBL und CRISTA-2 eine etwa vergleichbare niedrige Hintergrundbelastung im stratosphärischen Aerosol zu erwarten gewesen. Trotzdem fällt die Aerosolbelastung während WIRBL offenbar stärker aus als während CRISTA-2.



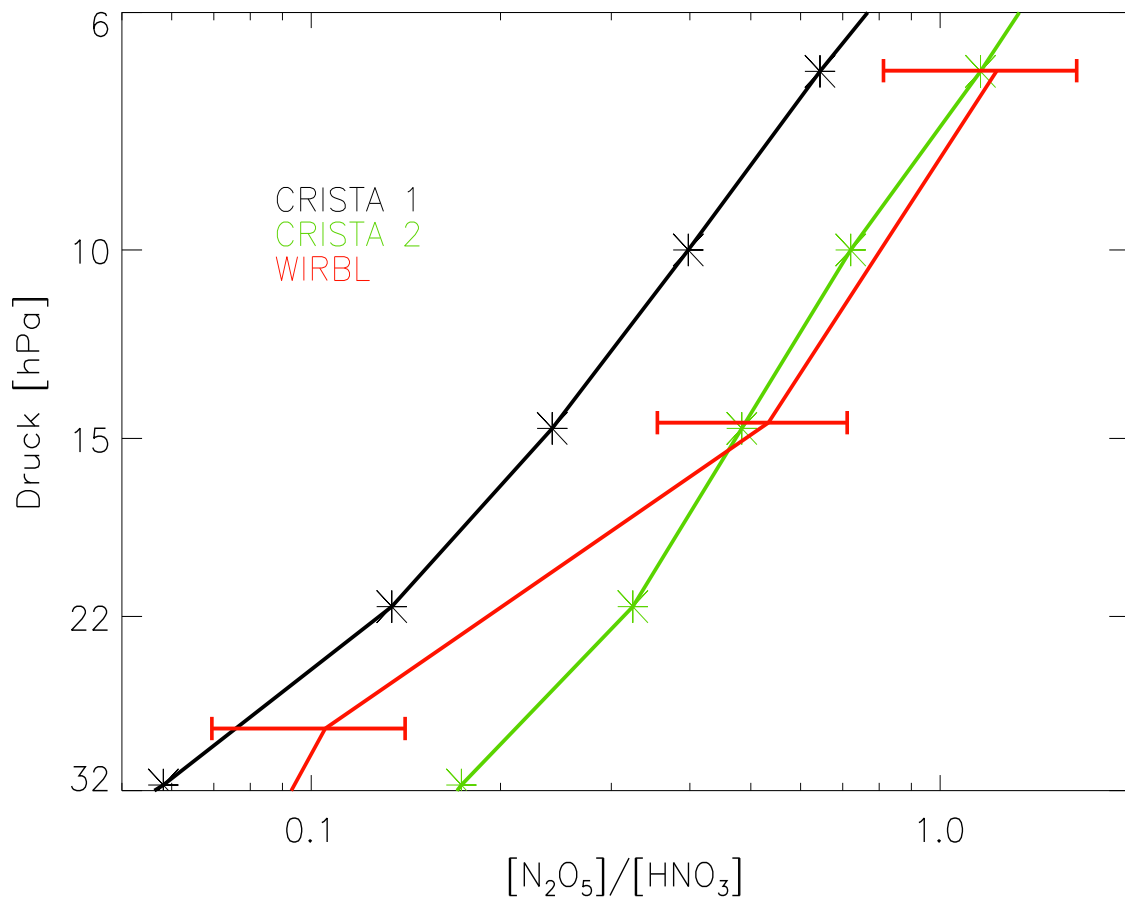
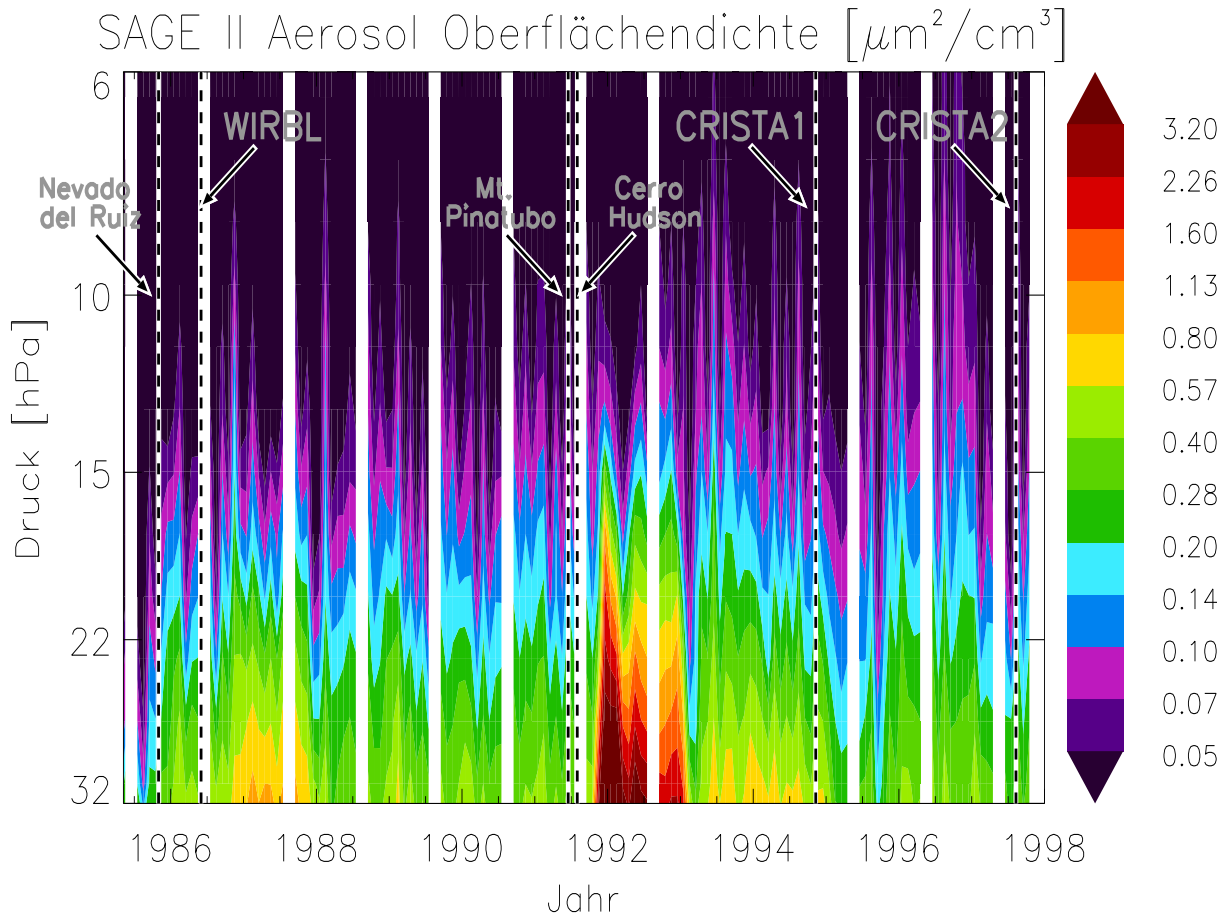


Abbildung 43: Profile von  $N_2O_5/HNO_3$  im Vergleich: CRISTA-1, CRISTA-2 und WIRBL. Die CRISTA-Profile wurden der Assimilierung mit dem ROSE-Modell zur Lokalzeit der WIRBL-Messung (4:00 Uhr) entnommen und zonal im Breitenband  $44 \pm 5^\circ N$  gemittelt.



**Abbildung 44:** Zeitliche Entwicklung des stratosphärischen Aerosols: Die SAGE-II-Daten wurden hier im Breitenband  $44\pm 5^\circ\text{N}$  zonal gemittelt. (Farbskala logarithmisch abgestuft.)

Abbildung 44 zeigt für den analysierten Höhenbereich die zeitliche Entwicklung des Hintergrund-aerosols. Hierzu wurden passend zum Meßort von WIRBL Aerosol-Oberflächendichte aus dem SAGE-II-Datensatz im Breitenband  $44\pm 5^\circ\text{N}$  zonal gemittelt. Deutlich sind die in der nordhemisphärischen Stratosphäre verzögert eintreffende Aerosolwolke des Mt Pinatubo und wesentlich schwächer und weniger hoch reichend der Aerosolausstoß des Nevado del Ruiz zu erkennen [THOMASON et al., 1997]. Der erste Anstieg der stratosphärischen Aerosolbelastung durch den Ausbruch des Nevado del Ruiz im November 1985 beeinflusst offenbar bereits die  $\text{NO}_y$ -Chemie während der WIRBL-Messungen. Der Quotient  $[\text{N}_2\text{O}_5]/[\text{HNO}_3]$  stellt offensichtlich ein sehr empfindliches Aerosolmaß dar. Somit kann die Stratosphäre bei mittleren nördlichen Breiten während CRISTA-2 als noch weniger aerosolbelastet eingestuft werden als während WIRBL.

#### 4.5 Einflüsse von Temperatur und Ozon auf $\text{N}_2\text{O}_5$

Neben der Sonneneinstrahlung (Photolyse) und dem Aerosol (Hydrolyse) bestimmen auch die Temperatur über die von ihr abhängigen Reaktionsraten und die restliche Gasphasen-

chemie das Mischungsverhältnis von  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Der Haupteinfluß über die Gasphasenreaktionen stammt dabei vom Ozon, das durch die Oxidation von  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}_3$  die nächtliche  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Produktion wesentlich bestimmt (vgl. Kapitel 4.3). Der Temperatur- und Ozon-einfluß auf die Unterschiede im  $\text{N}_2\text{O}_5$  zwischen CRISTA-1 und CRISTA-2 werden im folgenden untersucht. Da die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Mischungsverhältnisse aufgrund der Photolyse stark jahreszeitabhängig sind, werden wie im letzten Kapitel wieder die direkten bzw. zeitlich kurz interpolierten Meßwerte bei Sonnenaufgang (Tagesgangmaximum) verwendet. Im ROSE-Modell wird die Temperatur (entsprechend der Unterschiede in den verwendeten UKMO-Daten für beide Missionen) und das Ozon (entsprechend der von CRISTA zwischen beiden Missionen gemessenen Unterschiede) variiert. Hieraus lassen sich die Anteile des Unterschiedes im  $\text{N}_2\text{O}_5$  von der ersten zur zweiten Mission abschätzen, die allein auf Ozon- und Temperaturunterschiede zurückzuführen sind. Auf  $\text{NO}_x^\#$  ( $= \text{NO} + \text{NO}_2 + 2 \text{N}_2\text{O}_5$ ) haben Schwankungen im Ozon keinen Einfluß, da Ozon nur das Gleichgewicht zwischen  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  sowie zwischen  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  verschiebt. Um den Einfluß von Streamern auf die zonalen Mittelwerte des  $\text{N}_2\text{O}_5$  abzuschätzen, sind in einer zweiten Analyse die Streamerregionen auf der Nordhemisphäre während CRISTA-1 aus der Mittelung ausgeschlossen worden. Während CRISTA-2 liegen – wie sich z.B. anhand von  $\text{N}_2\text{O}$ -Feldern überprüfen läßt – auf der Nordhemisphäre relativ ruhige dynamische Verhältnisse vor, was im wesentlichen auf die geringere stratosphärische Aktivität planetarer Wellen im Sommer zurückzuführen ist. Wie sich mit CRISTA-Messungen bestätigen läßt, treten die erwähnten Streamerstrukturen nicht im UKMO-Temperaturfeld auf. Deshalb sind in beiden Analysen dieselben Temperaturdaten benutzt worden. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Sowohl bei mittleren nördlichen als auch bei mittleren südlichen Breiten ist die beobachtete  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Differenz – auch bei Berücksichtigung der Fehlerbalken – größer als die mittels des ROSE-Modells abgeschätzte obere Grenze aufgrund von Temperatur- und Ozonänderungen. Dieses Ergebnis ändert sich qualitativ auch nicht durch dynamische Effekte, wie die Analyse unter Ausschluß der Streamerregionen auf der Nordhemisphäre während CRISTA-1 zeigt. Einen analogen Befund für das mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  chemisch eng verknüpfte  $\text{NO}_2$  erhalten FISH et al. (2000): In einer Untersuchung von  $\text{NO}_2$ -Säulendichtetrends zwischen 1980 und 1998 stellen sie nur einen geringen Einfluß von Temperatur-, Ozon- und Wasserdampf auf  $\text{NO}_2$  fest. Ebenso läßt sich ein signifikanter Einfluß durch einen Trend im  $\text{N}_2\text{O}$  als wichtige Quelle der  $\text{NO}_y$ -Familie ausschließen, da dieser  $\text{N}_2\text{O}$ -Trend lediglich bis zu 3% pro Dekade beträgt [FISH et al., 2000].

Ebenso wie beim Vergleich von CRISTA-1 und CRISTA-2 ergeben sich auch beim Vergleich von CRISTA-2 mit WIRBL aus dem Temperatur- und Ozoneffekt keine qualitativen Veränderungen des Ergebnisses aus Kapitel 4.4: Die WIRBL-Messung bei 28 hPa fand bei rund 2 K höherer Temperatur und ca. 37% höherem Ozon-Mischungsverhältnis gegenüber CRISTA-2 bei vergleichbaren Breiten statt. Analog zu obigen Abschätzungen aus der Empfindlichkeitsstudie mit dem ROSE-Modell ergibt sich, daß bei WIRBL gegenüber

**Tabelle 3:** Gemessene und modellierte Unterschiede im  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Mischungsverhältnis zwischen CRISTA-1 und CRISTA-2 bei 22 hPa. Prozentuale Unterschiede beziehen sich auf CRISTA-1-Werte. Die Ergebnisse unter Ausschluß der nordhemisphärischen Streamerregionen während CRISTA-1 sind in Klammern angegeben.

| Breitenband                                                                     | 45–55°N                                         | 35–45°S              |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------|
| gemessenes $\text{N}_2\text{O}_5$ (Sonnenaufg., CRISTA-2)                       | $1.44 \pm 0.16$ ppbv                            | $1.64 \pm 0.23$ ppbv |
| gemessenes $\text{N}_2\text{O}_5$ (Sonnenaufg., CRISTA-1)                       | $0.72 \pm 0.14$ ppbv<br>( $0.80 \pm 0.15$ ppbv) | $1.22 \pm 0.23$ ppbv |
| gemessene $\text{N}_2\text{O}_5$ -Differenz                                     | $0.72 \pm 0.21$ ppbv<br>( $0.64 \pm 0.21$ ppbv) | $0.42 \pm 0.33$ ppbv |
| Temperaturdiff. (CRISTA 2–CRISTA 1)                                             | $< 13$ K                                        | $< 0$ K              |
| daraus folgende $\text{N}_2\text{O}_5$ -Differenz                               | $< 0.23$ ppbv                                   | $< 0.00$ ppbv        |
| Ozon-Differenz (CRISTA 2–CRISTA 1)                                              | $< 4\%$ (8%)                                    | $< -2\%$             |
| daraus folgende $\text{N}_2\text{O}_5$ -Differenz                               | $< 0.02$ ppbv (0.03 ppbv)                       | $< -0.02$ ppbv       |
| abgeschätzte $\text{N}_2\text{O}_5$ -Differenz durch Temperatur- und Ozoneffekt | $< 0.25$ ppbv (0.26 ppbv)                       | $< -0.02$ ppbv       |

CRISTA-2 durch den alleinigen Temperatur- und Ozoneffekt sogar eine Erhöhung des  $\text{N}_2\text{O}_5$  (um max. ca. 24%) bewirkt würde. Diese Erhöhung wird durch die stärkere Aerosolbelastung während WIRBL aber offenbar mehr als kompensiert (vgl. Abb. 43).

#### 4.6 Einfluß von dynamischen Strukturen auf chemisch aktive $\text{NO}_y$ -Spezies

Im Hinblick auf die dynamische Beeinflußbarkeit eines Spurengases spielt die photochemische Lebensdauer eine wichtige Rolle. In Abb. 45 sind die Photolysedauern  $\tau$  nach Gleichung 10 für die wichtigsten  $\text{NO}_y$ -Spezies zusammengestellt.

$$\frac{d[Gas]}{dt} = -\frac{1}{\tau}[Gas] \quad (10)$$

Dargestellt sind Mittelwerte der im ROSE-Modell dreidimensional aufgelöst enthaltenen Profile für gemäßigte nördliche Breiten ( $40\text{--}50^\circ\text{N}$ ) um 12 Uhr Lokalzeit ( $\pm 1$  h) während der CRISTA-1-Periode. Bereits drei Stunden später sind die Photolysedauern aufgrund des größeren Sonnenzenitwinkels um ca. 25–50% angestiegen. Der Breitengang zeigt eine ähnliche Variabilität: Gegenüber gemäßigten nördlichen Breiten sinken die Photolysedauern im Minimum bei niedrigen Südbreiten um ca. 25–50% ab.

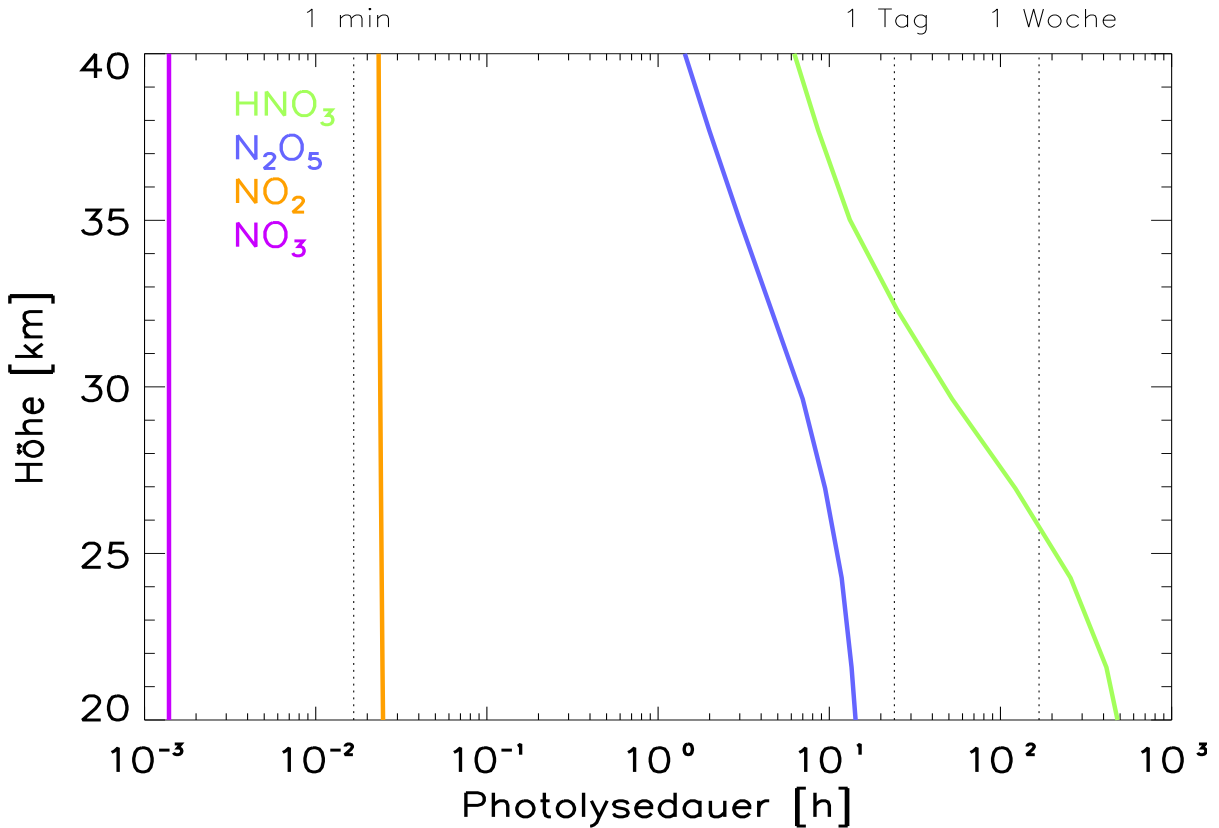


Abbildung 45: Photolysedauern einiger  $\text{NO}_y$ -Spezies (Mittelwerte aus dem ROSE-Modell mittags für  $40\text{--}50^\circ\text{N}$ )

Von den hier behandelten  $\text{NO}_y$ -Spezies ist  $\text{HNO}_3$  in der unteren und mittleren Stratosphäre wegen der hohen Photolysedauer das am wenigsten lokalzeitabhängige Spurengas. Die  $\text{HNO}_3$ -Verteilung zeigt deshalb (ab rund 30 km Höhe abwärts) im wesentlichen dynamische Strukturen wie z.B. Streamer analog zu den Verteilungen langlebiger „klassischer“ Tracer wie  $\text{N}_2\text{O}$  oder der potentiellen Vorticity (vgl. Abb. 9 und 10).

Die Chemie spielt hier insofern noch eine Rolle, als die in den Tropen von der Troposphäre in die Stratosphäre eintretende  $\text{HNO}_3$ -arme Luft erst mit wachsender stratosphärischer Verweilzeit mit  $\text{HNO}_3$  angereichert wird, und sich somit transport(zeit)abhängige räumliche Gradienten ausbilden können. Die nach oben hin stärker werdende Konkurrenz der Photolyse erzeugt schließlich mit wachsender Höhe wieder eine Abnahme des Mischungsverhältnisses, so daß sich eine  $\text{HNO}_3$ -Schicht ausbildet.

Beim  $\text{N}_2\text{O}$  besteht die typische Vertikalstruktur nur aus einem Abfall mit steigender Höhe. Wenn  $\text{N}_2\text{O}$  mit seinem (hohen) troposphärischen Mischungsverhältnis einmal in die Stratosphäre eingetreten ist, wird es dort photolytisch abgebaut. Ohne diese (langsame) Photochemie wären aber auch beim  $\text{N}_2\text{O}$  keinerlei dynamische Vorgänge als Strukturen im Mischungsverhältnis erkennbar.

$\text{N}_2\text{O}_5$  liegt mit seiner chemischen Lebensdauer von rund einem Tag (zwischen 20 km und 30 km Höhe) etwa bei der Zeitskala für zonale Transporte (s. z.B. BRASSEUR und SOLOMON, 1986). Hier ist also ein Mischen von photochemisch und dynamisch bedingten Strukturen zu erwarten.

Wie CRISTA-Messungen zeigen, sind dynamische Strukturen (wie Teile von Streamern) sogar in der Verteilung des photochemisch sehr kurzlebigen  $\text{NO}_2$  erkennbar. In der Stratosphäre wird  $\text{NO}_2$  schon innerhalb weniger Minuten zu  $\text{NO}$  photolysiert, was sich im steilen morgendlichen Abfall im Tagesgang (s. z.B. Abb. 40) widerspiegelt. Der  $\text{NO}_2$ -Tagesgang zeigt auch, daß nach Sonnenaufgang trotz weiter andauernder (und sogar noch stärker werdender) Sonneneinstrahlung das  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnis nicht bis auf null absinkt. Dieser steile Abfall des  $\text{NO}_2$  wird vielmehr nach der Produktion einer gewissen Menge  $\text{NO}$  durch einsetzende Rückreaktionen von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  und durch die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Photolyse abgefangen. Anders formuliert, läßt sich diese „Langlebigkeit“ des  $\text{NO}_2$  über die reine Photolysedauer hinaus auch durch die enge chemische Kopplung an eine langlebige Unterfamilie, das  $\text{NO}_x$ , verstehen.

Im folgenden wird am Beispiel der CRISTA-2-Periode das Mischen (photo)chemisch und dynamisch erzeugter Strukturen verfolgt und dabei die Fähigkeit des ROSE-Modells, solche Verhältnisse zu reproduzieren, mituntersucht. Während CRISTA-2 ist die Dynamik in der Stratosphäre von der starken Aktivität planetarer Wellen (Wellenzahl eins und zwei) auf der Südhemisphäre geprägt. Durch deren Wechselwirkung mit der tropischen Transportbarriere werden Streamerstrukturen erzeugt, die in der Höhe um etwa 30 km (10 hPa) herum zentriert sind (s. Kapitel 3.3).

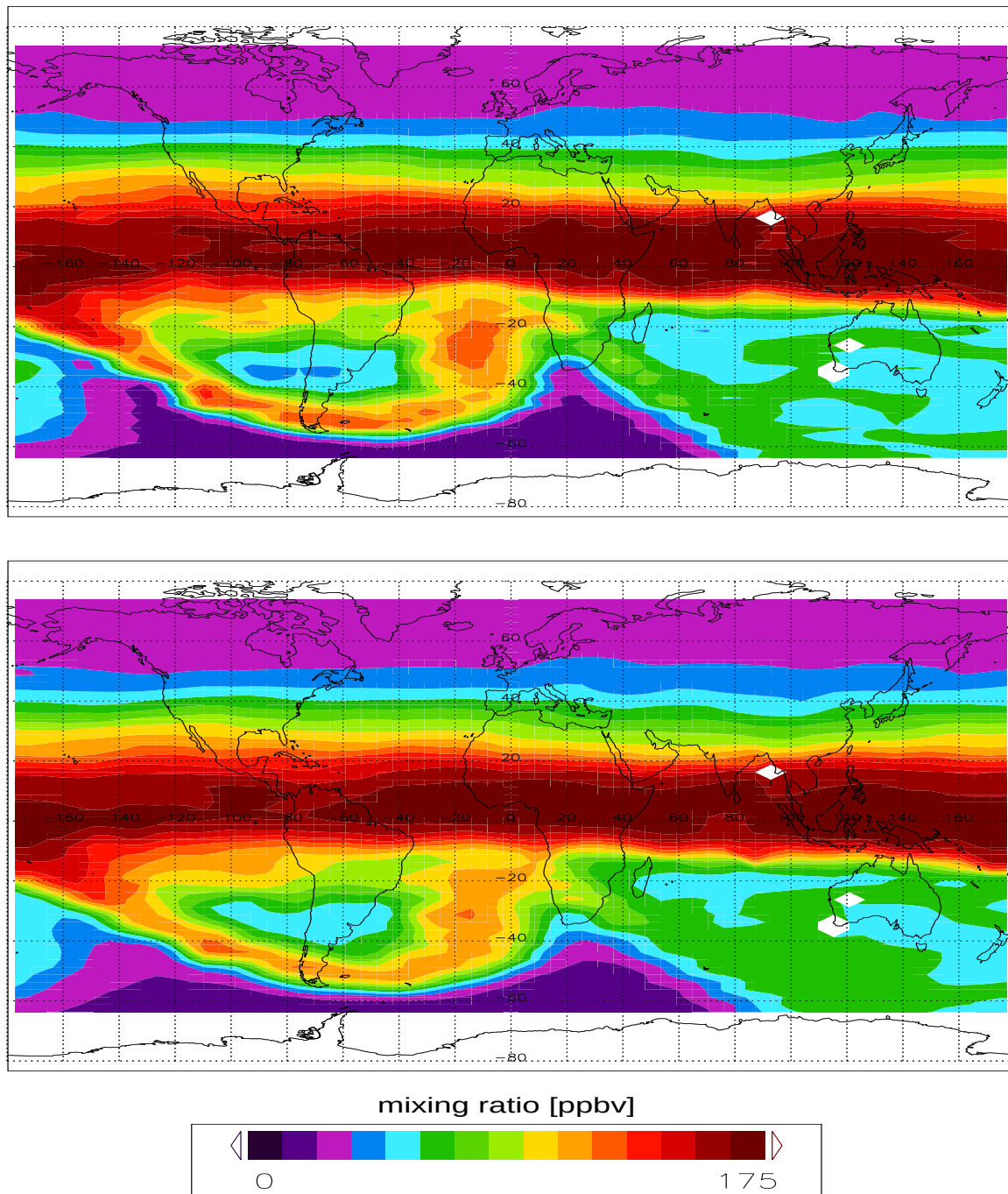


Abbildung 46: Vergleich von  $N_2O$ -Feldern bei 10 hPa während CRISTA-2 (12.8.1997): Messung (oben) und Assimilierung mit dem ROSE-Modell (unten).

Abbildung 46 zeigt gemessene und modellierte  $N_2O$ -Felder bei 10 hPa am 12.8.1997. Bei dieser und bei den folgenden Kartenpaaren für  $N_2O_5$  und  $NO_2$  wurden, um einen möglichst direkten Vergleich zwischen Messung und Modell zu erhalten, die Modelldaten zum Meßzeitpunkt ausgelesen und räumlich auf das (asynoptische) CRISTA-Meßnetz interpoliert. Das Auslesen der Modelldaten zur korrespondierenden Lokalzeit der Messung ist besonders für das stark tageszeitabhängige  $N_2O_5$  und  $NO_2$  wichtig. Dieses Extrahieren

der Modelldaten geschah jeweils unmittelbar *vor* der Führung des Modells durch den entsprechenden Meßpunkt, um den Modellwert nach einer maximal langen Zeitspanne der „eigenständigen“ Entwicklung zu erhalten. Sowohl die so erzeugten Modelldaten als auch die Meßdaten wurden dann auf ein reguläres Gitter von  $64 \times 72$  (Länge  $\times$  Breite) Gitterpunkten interpoliert. Im folgenden wird für das Hintergrundaerosol wieder der HALOE-Datensatz verwendet. Die in Kapitel 3.3 erwähnten dynamisch erzeugten Strukturen wie der tropische Aufwärtstransport, der Abwärtstransport im südpolaren Vortex, der südhemisphärische Streamer, die damit verbundenen beiden Antizyklone und die Zunge von Luft aus hohen Breiten über dem Südwestpazifik, werden vom ROSE-Modell mittels der UKMO-Windfelder sehr gut wiedergegeben.

Abbildung 47 zeigt die Ergebnisse für  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Wie beim  $\text{NO}_2$  auch, wurden hier nur die Daten der aufsteigenden Orbitäste verwendet. Dadurch wird eine Durchmischung der unterschiedlichen Lokalzeiten auf den auf- und absteigenden Orbitästen mit zum Teil stark unterschiedlichen Mischungsverhältnissen vermieden.

Offenbar zeigt auch das  $\text{N}_2\text{O}_5$  einen großen Teil der aus den  $\text{N}_2\text{O}$ -Feldern bekannten dynamischen Strukturen. Der durch die planetaren Wellen eins und zwei deformierte südpolare Vortex ist ebenso klar zu erkennen wie der großräumige Aufwärtstransport in den Tropen. In den Tropen (Morgenterminator während CRISTA-2) überlagern sich jedoch dynamisch und photochemisch erzeugte Strukturen: Beginnend vom südlichen Umkehrpunkt des CRISTA-2-Orbits (Mitternacht) steigt das  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Mischungsverhältnis aufgrund seines Tagesgangs bis zum Morgenterminator in den Tropen an. Dies ist besonders außerhalb des polaren Vortex gut zu erkennen und wird vom ROSE-Modell gut reproduziert. In den Tropen fällt das  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Mischungsverhältnis allerdings stärker ab, als aufgrund des Tagesgangs erwartet. Dieser ist in der näheren zeitlichen Umgebung des Morgenterminators etwa spiegelsymmetrisch (vgl. Abb. 41).

Tropische  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Profile zeigen einen systematischen vertikalen Versatz um etwa 2 km nach oben, was bei 10 hPa (unterhalb des  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Maximums) ein niedrigeres Mischungsverhältnis erzeugt. Dies spiegelt den großräumigen Aufwärtstransport in den Tropen wider. Außerdem ist in den Tropen der  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Abbau durch Hydrolyse aufgrund der höheren tropischen Aerosoloberflächendichten stärker.

Nördlich der Tropen steigt das  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Mischungsverhältnis dann trotz der späteren Lokalzeit (bei Tageslicht) wieder auf typische Werte mittlerer Breiten an, um dann gemäß seines Tagesgangs bis zum Mittag am nördlichen Umkehrpunkt des CRISTA-2-Orbits wieder abzufallen. Dies wird besonders in der Messung deutlich, wobei sich die ruhigen dynamischen Verhältnisse auf der Nordhemisphäre (Sommer) günstig auswirken.

In der Modellierung wird  $\text{N}_2\text{O}_5$  bei mittleren nördlichen Breiten gegenüber mittleren südlichen Breiten etwas überschätzt, was möglicherweise auf ein etwas zu niedriges Hintergrundaerosol im HALOE-Datensatz zurückzuführen ist (vgl. Abb. 37). Daher erscheint die in der Messung beobachtete leichte hemisphärische Asymmetrie im Modellergebnis nicht. Abbildung 48 zeigt den Vergleich von Modell und Messung für  $\text{NO}_2$ . Die gemessene  $\text{NO}_2$ -



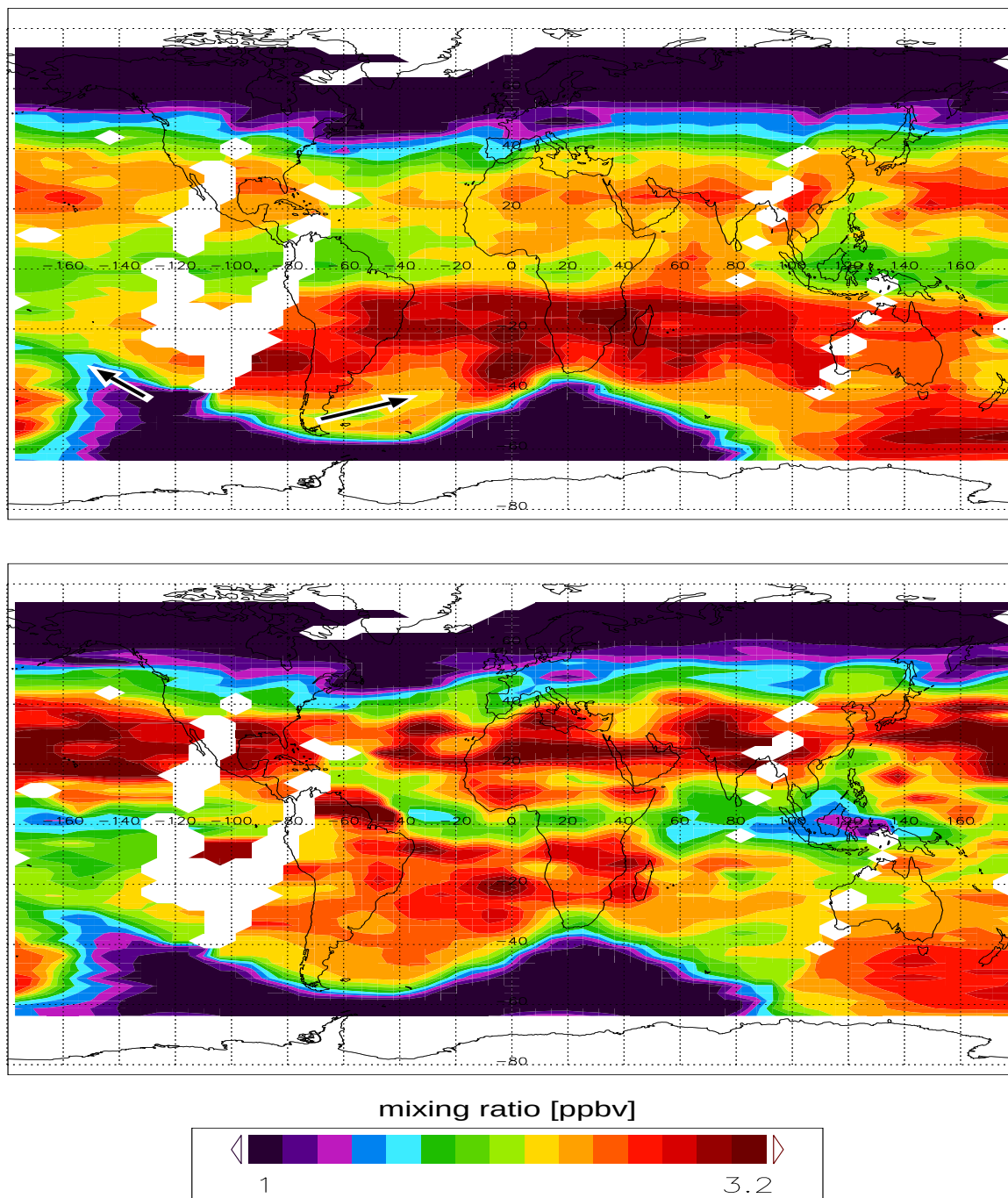


Abbildung 47: Vergleich von  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Feldern bei 10 hPa während CRISTA-2 (12.8.1997): Messung (oben) und Assimilierung mit dem ROSE-Modell (unten). Eine Zunge mit Luft aus hohen Breiten sowie ein Rest der Streamerstruktur sind durch Pfeile markiert. (Daten nur von aufsteigenden Orbitästen, s. Text.)

Verteilung gibt im wesentlichen die durch die Lokalzeitverteilung auf dem CRISTA-2-Orbit abgetasteten Tagesgang wieder. Von Süden nach Norden zeigt sich insbesondere der starke Abfall des Mischungsverhältnisses am Morgenterminator. Zum photolytisch

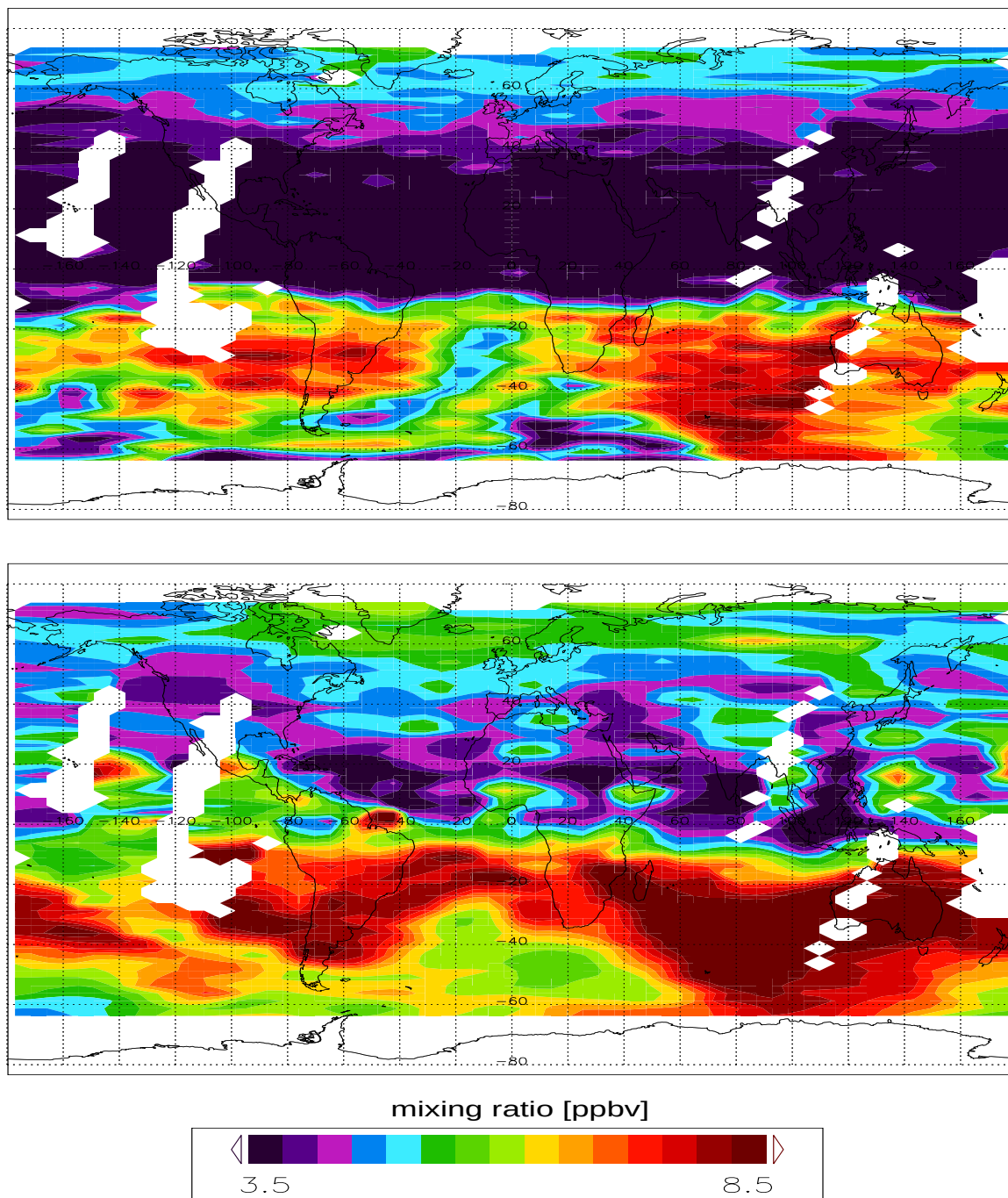


Abbildung 48: Vergleich von NO<sub>2</sub>-Feldern bei 10 hPa während CRISTA-2 (12.8.1997): Messung (oben) und Assimilierung mit dem ROSE-Modell (unten). (Daten nur von aufsteigenden Orbitästen, s. Text.)

bedingten Abfallen des NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses kommt hier noch der tropische Aufwärtstransport NO<sub>2</sub>-armer Luft. Weiter nach Norden hin auf den lokalen Mittag zu steigt das NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis dann wie erwartet auf niedrigerem Niveau wieder leicht an. Der südpolare Vortex erscheint wie im N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als Gebiet erniedrigten Mischungsverhältnisses.

ses. Diese groben Strukturen werden vom ROSE-Modell gut wiedergegeben.

An kleinräumigeren dynamisch erzeugten Strukturen erscheinen in der Messung wie auch in der Modellierung auch große Teile des Streamers als Gebiete erniedrigten Mischungsverhältnisses. Die Verarmung der tropischen Streamerluft an  $\text{NO}_2$  geht zum Teil auf den troposphärischen Ursprung der tropischen Stratosphärenluft, aber auch auf die stärkere  $\text{NO}_x$ - zu  $\text{NO}_y$ -Konvertierung durch die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyse im tropischen Aerosolmaximum zurück. Die modellierten  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnisse liegen im Vergleich zur Messung zwar systematisch etwas zu hoch (vgl. Abb. 37), die relativen Strukturen werden vom ROSE-Modell aber in befriedigender Weise reproduziert.

In Abb. 48 fällt beim Verfolgen des Streamers besonders in den Meßdaten auf, daß sich die Streamerluft interessanterweise nicht beim Austritt aus den Tropen (über dem Pazifik) sondern erst im weiteren Verlauf etwa ab Südamerika durch ein stark abgesenktes Mischungsverhältnis besonders deutlich von ihrer Umgebung unterscheidet. Worin ist hierfür die Ursache zu sehen?

Streamer können tropische Luftmassen sehr schnell und effektiv zu höheren Breiten hin transportieren und spielen somit im globalen meridionalen Luftaustausch eine Rolle. Wie von OFFERMANN et al. (1999) gezeigt, entspricht der meridionale Transport in Streamern quantitativ etwa dem Fluß, der in zweidimensionalen Modellen durch die Eddydiffusion parametrisiert wird. Streamer können somit auf dynamische Weise (Transport und Mischen) die  $\text{NO}_y$ -Familie und deren Verzweigung in die Einzelspezies beeinflussen.

Zusätzlich können planetare Wellen aber auch einen Beitrag über den chemischen Eddyeffekt liefern [SMITH et al., 1988]: Hierbei transportiert das durch eine planetare Welle ausgelenkte Windfeld Luft aus niedrigen oder mittleren Breiten vorübergehend zu hohen Breiten mit anderen, nicht dem Windfeld folgenden Bedingungen wie z.B. fehlender Photolyse im Polarwinter oder anderer Temperatur. Die so „prozessierte“ Luftmasse kehrt dann mit veränderten Verzweigungsverhältnissen relativ kurzfristig wieder zur Ausgangsbreite zurück. Dieser Effekt ist maximal für chemisch besonders aktive Spurengase wie z.B.  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  für Trajektorien nahe des polaren Terminators [SISKIND et al., 1998]. Daß der Streamer nach seiner Rückkehr vom südlichen Umkehrpunkt über Südamerika (östliche Hälfte bis Südafrika) im  $\text{NO}_2$  relativ stark und im  $\text{N}_2\text{O}_5$  nur sehr schwach ausgeprägt ist, deutet auf diesen Effekt hin: Bei höheren südlichen Breiten ist im August die tägliche Sonnenscheindauer kürzer als in den Tropen. Dadurch kann in der (längeren) Nacht mehr  $\text{NO}_2$  in  $\text{N}_2\text{O}_5$  konvertiert werden. So kann die im Vergleich zur Umgebung  $\text{NO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}_5$ -ärmere tropische Streamerluft nach der Rückkehr von hohen südlichen Breiten an  $\text{NO}_2$  weiter verarmt (stärkerer „Kontrast“ zur Umgebungsluft) und im  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Mischungsverhältnis wieder etwas angereichert sein (schwächerer „Kontrast“ zur Umgebungsluft).

Anfang August während CRISTA-2 ist der polare Terminator wieder polwärts auf  $81^\circ\text{S}$  gewandert. Da der südhemisphärische Streamer allerdings nur bis etwa  $50^\circ\text{S}$  reicht, erfährt die in ihm transportierte Luftmasse gegenüber den Tropen nur eine maximale Verkürzung

der täglichen Sonnenscheindauer von etwa einer Stunde. Für beispielsweise 10 hPa bei mittleren südlichen Breiten im Winter läßt sich aus dem mit dem ROSE-Modell modellierten  $\text{NO}_2$ -Tagesgang (s. Abb. 41), der nachts einen exponentiellen Abfall zeigt, ein Gradient von rund 5%/h im Mischungsverhältnis abschätzen. Geht man bei 50°S von einer zonalen Ausdehnung des Streamers über gut 80 Längengrade aus (ca. 6000 km) und nimmt eine Windgeschwindigkeit von etwa 50 m/s an (UKMO-Daten), so erhält man eine ungefähre Aufenthaltsdauer der Streamerluft nahe 50°S von 1,5 Tagen. Dies ergibt z.B. gegenüber 35°S etwa 1,5 Stunden länger Dunkelheit und somit mindestens 7,5% weniger  $\text{NO}_2$ .

Im gemessenen  $\text{NO}_2$ -Feld (s. Abb. 48) ist über dem Südpazifik (ca. 35°S, 120°W) ein Teil der Streamerstruktur zu erkennen mit rund 5,5 ppbv  $\text{NO}_2$ . Bei gleicher Breite (d.h. auf den aufsteigenden CRISTA-2-Orbitästen auch gleicher Lokalzeit), aber nach Durchlaufen hoher Breiten enthält die Streamerluft bei ca. 35°S, 10°W nur noch rund 4,8 ppbv  $\text{NO}_2$ . Unter Berücksichtigung des statistischen  $\text{NO}_2$ -Fehlers von rund 4% entspricht diese gemessene 13%ige Abnahme grob der obigen Abschätzung. Im (systematisch etwas höheren) modellierten  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnis wird mit einem Abfall von 6,3 ppbv auf 6,0 ppbv (5%) der obige Wert etwas unterschätzt. Nahe der (Südwinter-) Sonnenwende wäre der gleiche Streamer allerdings mit rund doppelt so großer Verkürzung der täglichen Sonnenscheindauer noch wesentlich effektiver gewesen.

Im Falle des südhemisphärischen Streamers bei CRISTA-2 läßt sich ein Effekt durch Variationen in der Temperatur, die neben der Sonneneinstrahlung eine weitere nicht transportierte Größe darstellt, vernachlässigen. Im Gegensatz zu temperaturbedingten Inhomogenitäten innerhalb einer breiten zungenförmigen Struktur, wie sie im  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Feld im Januar 1992 von CLAES während Stratosphärenenerwärmung bei einer potentiellen Temperatur von 1200 K (ca. 2,5 hPa) gemessen wurde [KUMER et al., 1997], variiert im hier vorliegenden Streamer bei 10 hPa die Temperatur nur schwach (225–235 K) und liegt insgesamt weit unterhalb der Temperatur, bei der die  $\text{NO}_2$ -produzierende thermische Zersetzung des  $\text{N}_2\text{O}_5$  bedeutend wird.

Insgesamt läßt sich festhalten, daß auch der chemische Eddyeffekt infolge von Streamern einen Beitrag zum  $\text{NO}_y$ -Haushalt leistet, was insbesondere für Parametrisierungen in zweidimensionalen Modellen wichtig ist.

Auf einen weiteren dynamisch bedingten Effekt, der Einfluß auf die  $\text{NO}_y$ -Chemie nimmt, soll im folgenden eingegangen werden: Dynamisch erzeugte Strukturen im Aerosolfeld können die  $\text{NO}_y$ -Chemie lokal über die  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Hydrolyse beeinflussen. Wie aus einem zonalen Querschnitt des stratosphärischen Aerosols, wie es z.B. von HALOE gemessen wird (s. Abb. 27), ersichtlich ist, zeigt das Aerosol einen deutlichen Höhen- und Breitengang wie andere Tracer auch, so daß unter Einwirkung der Advektion ähnliche Strukturen (auch zonal) zu erwarten sind, wie bei den anderen von CRISTA gemessenen Tracern. Die bisherigen globalen Messungen von stratosphärischen Aerosol-Oberflächendichten liefern einen Datensatz mit relativ geringer Datendichte – im Falle von HALOE und SAGE-II durch

die Meßmethode der Sonnenokkultation bedingt. Daher wurden für hochauflösende Modellierungen nur zonale Mittelwerte benutzt. Als Lösungsansatz wäre hier das Aufprägen der zonalen Struktur eines Tracers wie  $\text{N}_2\text{O}$  oder der potentiellen Vorticity denkbar. Als indirekte Methode ist deren Güte aber abhängig von der Aussagekraft einer Korrelation zwischen Aerosol-Oberflächendichte und Tracer-Mischungsverhältnis, die sich durch Sedimentationseffekte, Mikrophysik und Chemie unterscheiden können. Daher ist ein räumlich hochaufgelöst gemessenes Aerosolfeld (möglichst simultan mit den Spurengasen aufgenommen), so wie es bei dem CRISTA-1- $\text{HNO}_3$ - und -CFC11-Retrieval mitanfällt, eine wesentliche Verbesserung. Die hierbei erhaltenen Aerosolextinktionen bei  $835\text{ cm}^{-1}$  wurden nach der Methode von MASSIE et al. (1996) in Oberflächendichten umgerechnet [SPANG, pers. Mitteilung]. Die so erhaltenen Oberflächendichten zeigen aufgrund von Instrumenteneffekten allerdings noch systematisch erhöhte Werte, so daß für die folgende Analyse relativer Unterschiede die Aerosol-Oberflächendichten von CRISTA-1 auf die zonalen Mittel von HALOE normiert wurden. Somit lassen sich mittels zweier ROSE-Modellläufe mit dem normierten dreidimensionalen CRISTA-Aerosoldatensatz und dem zweidimensionalen HALOE-Aerosoldatensatz sofort die lokalen chemischen Auswirkungen der zonalen Strukturierung des stratosphärischen Aerosols abschätzen.

Im Falle des dreidimensional aufgelösten Aerosols wurde das ROSE-Modell so modifiziert, daß (anders als bei den räumlich festgehaltenen zweidimensionalen Aerosolverteilungen) das Aerosolfeld wie alle anderen Spurengase aus den CRISTA-Messungen assimiliert und vom Windfeld mittransportiert wird. Damit ist dieser Aerosoldatensatz auch zeitlich wesentlich besser aufgelöst als die Monatsmittelwerte von SAGE-II oder HALOE. So liefert z.B. HALOE als Okkultationsexperiment pro Tag nur 28 Aerosolprofile mit einer globalen Überdeckung nach rund 20 Tagen (Sonnenauf- und -untergänge nicht unterschieden) im Gegensatz zu täglich ca. 9000 Profilen bei CRISTA mit globaler Überdeckung. Abbildung 49 zeigt die relativen räumlichen Strukturen im Aerosolfeld am 6.11.1994 bei 22 hPa.

Deutlich sind die aus den Tracer-Feldern bekannten dynamischen Strukturen wie die drei Streamer zu erkennen, deren tropische Luft durch einen höheren Aerosolgehalt gekennzeichnet ist. Die lokalen heterogenchemischen Auswirkungen dieser Strukturen im Aerosol auf  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  sind in Abb. 50 zusammengestellt.

Mit bis zu 30% im Falle von  $\text{N}_2\text{O}_5$  und 15% bei  $\text{NO}_2$  liegt der lokale heterogenchemische Effekt der kleinräumigen dynamisch erzeugten Aerosolstrukturen deutlich über dem statistischen Fehler von  $\text{N}_2\text{O}_5$  (5%) und  $\text{NO}_2$  (7%). Während die Tropen durch den zonalen Mittelwert im Aerosol offenbar noch gut repräsentiert werden, sind in den mittleren Breiten doch merkliche lokale Korrekturen zu beobachten: Durch den hohen tropischen Aerosolgehalt in der Streamerluft sind  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{NO}_2$  bei Verwendung zonal gemittelter Aerosolfelder überschätzt worden. Zum Ausgleich des zonalen Mittels existieren im Gegenzug auch Gebiete mit unterschätztem  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{NO}_2$ , wie z.B. um das Aleutenhoch herum.

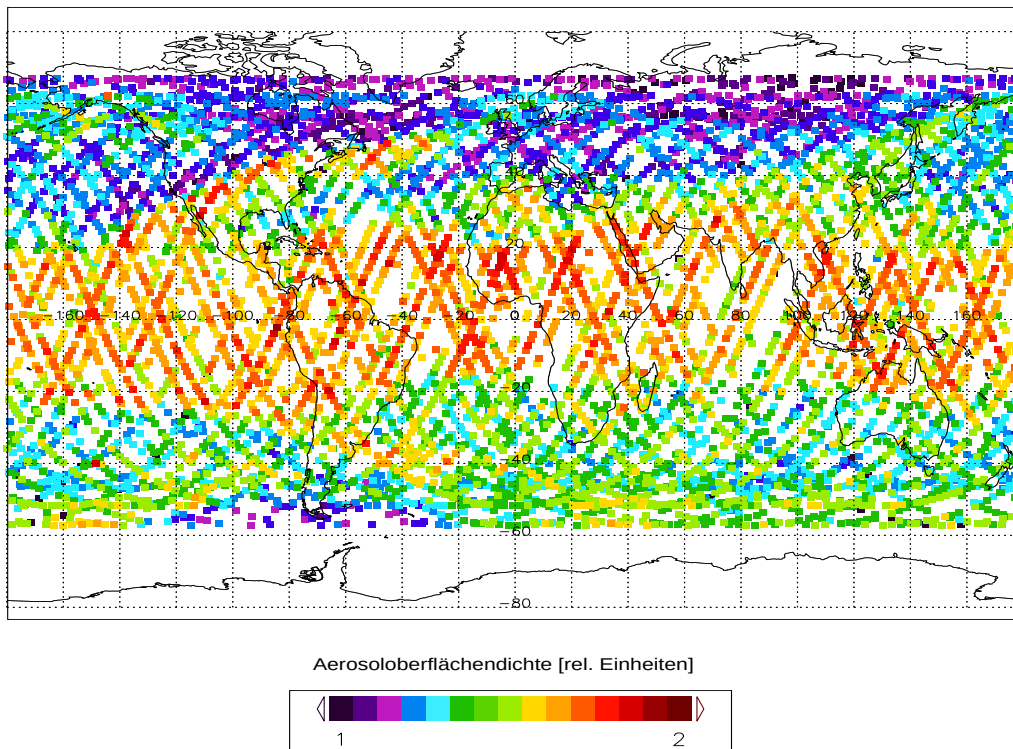
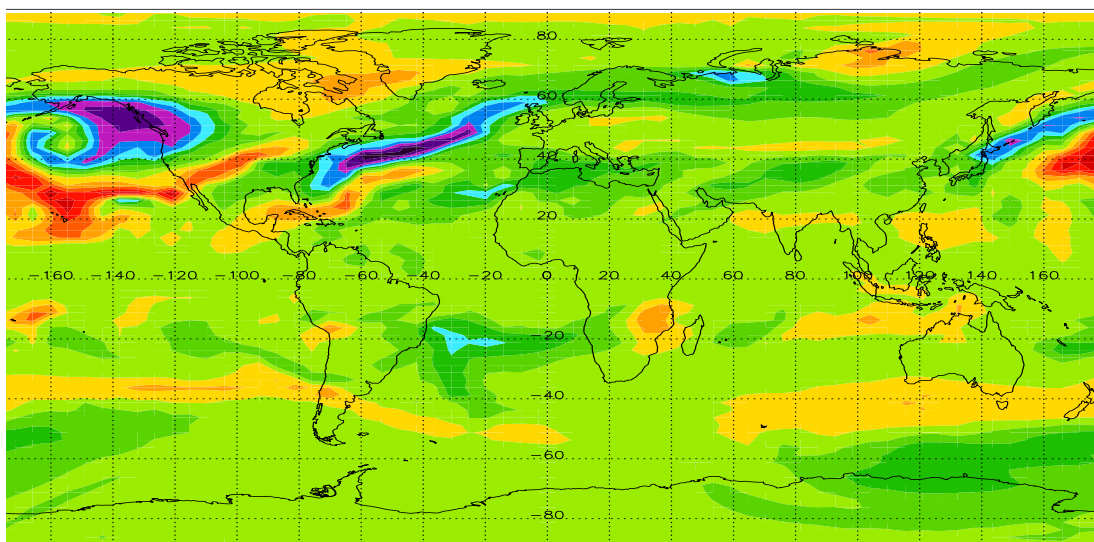
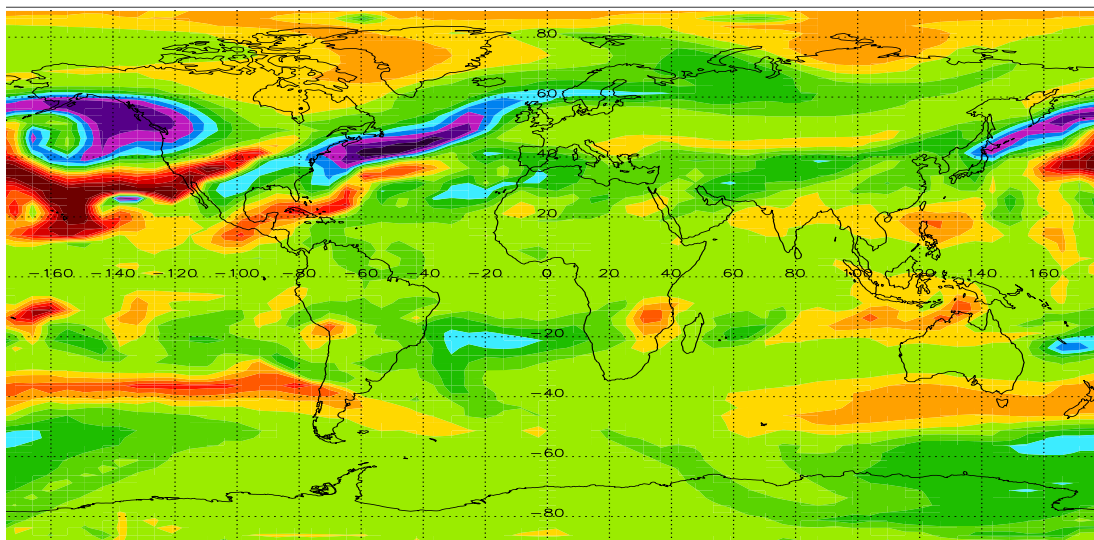


Abbildung 49: Relative räumliche Strukturen im CRISTA-1-Aerosolfeld am 6.11.1994 bei 22 hPa

Dies zeigt nicht nur, daß eine dreidimensional räumlich und zeitlich hochaufgelöste Aerosolverteilung bei starker dynamischer Aktivität in lokalen Analysen berücksichtigt werden muß, sondern illustriert auch noch einmal die enge Kopplung von Dynamik und Chemie in der Atmosphäre.





Differenz im  
Volumenmischungsverh. [%]

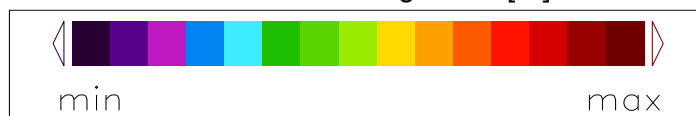


Abbildung 50: Auswirkungen zonaler Strukturen im CRISTA-1-Aerosolfeld auf das modellierte  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Feld (oben) und  $\text{NO}_2$ -Feld (unten): Dargestellt ist die relative Differenz im Mischungsverhältnis für einen Modellauf mit dreidimensional aufgelöstem transportierten Aerosol gegenüber zweidimensional aufgelöstem statischen Aerosol am 6.11.1994 bei 22 hPa. Die Farbskala umfaßt  $-30 - +30\%$  (oben) bzw.  $-15 - +15\%$  (unten).

## 5 Zusammenfassung

Das CRISTA-Experiment hat während seiner beiden Missionen im November 1994 und August 1997 global über 90.000 Höhenprofile von Infrarot-Emissionsspektren atmosphärischer Spurengase mit einer bis dahin unerreichten dreidimensionalen räumlichen Auflösung vermessen. Primäres wissenschaftliches Ziel hierbei war die Aufklärung kleinräumiger Strukturen in der mittleren Atmosphäre.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden aus den gemessenen Spektren Mischungsverhältnisse von  $\text{HNO}_3$ , CFC11 und CFC12 abgeleitet. Die Qualität der hierbei erzielten Ergebnisse wird durch Validierung an in-situ-Messungen [BACMEISTER et al., 1999] und an Messungen des spektral hochauflösenden ATMOS-Experiments nachgewiesen. Die Möglichkeit einer weiteren Verbesserung der horizontalen Auflösung speziell in Richtung des Sehstrahls wird am Beispiel des CRISTA-1-Retrievals demonstriert.

Mittels der Tracer-Messungen von CRISTA – in der vorliegenden Arbeit CFC11, CFC12,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}$  – lassen sich in hervorragender Weise dynamische Phänomene studieren, wie sie z.B. für die globale Zirkulation von Bedeutung sind. Anhand von gemessenen  $\text{N}_2\text{O}$ - und CFC11-Feldern wird für den tropischen Aufwärtstransport die mittlere vertikale Windgeschwindigkeit abgeschätzt und eine gute Übereinstimmung mit Beobachtungen des Tape Recorder Effects [MOTE et al., 1996] gefunden.

Die zonalen Verteilungen der von CRISTA gemessenen Tracer zeigen deutliche meridionale Transportbarrieren, wobei deren Abhängigkeit von der Jahreszeit und der Höhe untersucht wird. Dank der außergewöhnlichen horizontalen Auflösung der CRISTA-Messungen können während beider Missionen Streamerstrukturen in der Stratosphäre mit horizontalen Querschnitten von mehreren tausend bis herab zu wenigen hundert Kilometern festgestellt werden. Diese Streamerstrukturen leisten durch ihren schnellen Transport von Luftmassen über die „klassischen“ Transportbarrieren am Rand der Tropen und am polaren Vortex hinweg einen wichtigen Beitrag zur globalen meridionalen Zirkulation. Am Beispiel der CRISTA-2-Messungen werden die Strömungsverhältnisse in den Streamerstrukturen erfolgreich mittels eines Tracer-Experiments mit dem ROSE-Modell nachgestellt. Dabei wird, übereinstimmend mit gemessenen Tracer-Feldern, kein merkliches Zurückfließen der tropischen Streamerluft von mittleren Breiten in die Tropen festgestellt. Bei der Irreversibilität der Transporte spielt das Mischen verschiedener Luftmassen eine wichtige Rolle. Dieses Mischen wird anhand von CFC11- und CFC12-Feldern am Beispiel von Filamentstrukturen während CRISTA-1 mit Hilfe von Korrelationsanalysen im Detail untersucht. Dabei wird auch ein Mischen von Luft mittlerer und hoher Breiten am Rand des südpolaren Vortex festgestellt.

Da CRISTA Infrarot-Emissionsspektren mißt, sind Messungen zu jeder Lokalzeit möglich. Die Verwendung von drei Teleskopen gleichzeitig ermöglicht zusätzlich zur hohen räumlichen Auflösung auch eine Ausdehnung der durch die Orbitgeometrie festgelegten Lokalzeitfenster. Hierdurch eignet sich CRISTA auch hervorragend zur Untersuchung von



Tagesgängen chemisch aktiver Spurengase.

Zum Studium der Photo-, Gasphasen- und Heterogenchemie während beider CRISTA-Missionen werden beide CRISTA-Datensätze mit dem ROSE-Modell assimiliert und das Verhalten der  $\text{NO}_y$ -Spezies untersucht, die in den CRISTA-Messungen mit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{ClONO}_2$  vertreten sind. Für die  $\text{NO}_y$ -Assimilierung ist  $\text{HNO}_3$ , das sich aus CRISTA-Messungen mit hoher Genauigkeit ableiten läßt, von besonderer Bedeutung, da es in der unteren und mittleren Stratosphäre vom Mischungsverhältnis her in der  $\text{NO}_y$ -Familie dominiert.

Mit dem ROSE-Modell werden die einzelnen Reaktionspfade in der  $\text{NO}_2$ - $\text{HNO}_3$ -Chemie quantitativ untersucht. Für  $\text{N}_2\text{O}_5$  als wichtiges Glied in der  $\text{NO}_x$ - $\text{NO}_y$ -Reaktionskette wird die räumliche und tageszeitliche Verteilung des Anteils der heterogenen Hydrolyse an der gesamten  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Chemie bestimmt.

Direkt an den Meßdaten bzw. mit Hilfe der Assimilierung kann nicht nur die chemische Konsistenz der CRISTA-Daten untereinander nachgewiesen werden, sondern auch die Konsistenz mit der tages- und jahreszeitlich variierenden Photochemie und dem die Heterogenchemie bestimmenden Hintergrundaerosol anhand von externen Datensätzen des HALOE- und SAGE-II-Experiments.

Im Hinblick auf die Photochemie demonstrieren die CRISTA-Messungen den täglichen Austausch von  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$ , sowie die schnelle  $\text{NO}_2$ -Chemie am Terminator, die mit dem ROSE-Modell gut nachgestellt werden kann. Hierbei gelingt auch eine Validierung der CRISTA- $\text{NO}_2$ -Messungen mittels HALOE- $\text{NO}_x$ -Ergebnissen. Bezüglich der Heterogenchemie sind die CRISTA- $\text{NO}_y$ -Messungen von November 1994 bis August 1997 mit einem Abklingen des Aerosoleinflusses konsistent. Zuvor war die vulkanische Aerosolbelastung durch den gewaltigen Ausbruch des Mt Pinatubo im Juni 1991 auf ein Jahrhundertmaximum angestiegen [McCORMICK et al., 1995].

Ein Vergleich von CRISTA mit dem WIRBL-Experiment (Mai 1986) zeigt, daß die  $\text{NO}_y$ -Chemie während WIRBL trotz des relativ großen zeitlichen Abstands zu großen Vulkan- ausbrüchen stärker durch Aerosol beeinflusst war als während CRISTA-2. Dies geht auf die Eruption des Nevado del Ruiz im November 1985 zurück. Der Einfluß von Änderungen der Temperatur und des Ozonhintergrundes spielt bei diesen Vergleichen nur eine untergeordnete Rolle, wie Empfindlichkeitsstudien mit dem ROSE-Modell zeigen.

Bei der  $\text{NO}_y$ -Chemie können dynamische Strukturen eine wichtige Rolle spielen. Anhand von modellierten zeitlichen Gradienten kann der chemische Eddyeffekt im Falle von  $\text{NO}_2$  im südhemisphärischen Streamer während CRISTA-2 in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen  $\text{NO}_2$ -Feld abgeschätzt werden. Dieser chemische Eddyeffekt spielt eine Rolle im Haushalt chemisch aktiver  $\text{NO}_y$ -Spezies wie  $\text{NO}_2$  und ist neben der „klassischen“ Eddydiffusion wichtig für zweidimensionale Modelle.

Schließlich werden am Beispiel von CRISTA-1 die Vorteile eines simultan mit den Spurengasfeldern gemessenen Aerosoldatensatzes mit hoher dreidimensionaler Auflösung, wie ihn CRISTA liefert, demonstriert. Mittels des ROSE-Modells werden für  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{NO}_2$

die lokale Effekte gegenüber der Verwendung einer zweidimensionalen Aerosolverteilung abgeleitet. Bei Nichtberücksichtigung der Dreidimensionalität des Aerosolfeldes können dabei lokale Fehler von bis zu 30% im  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Mischungsverhältnis bzw. bis zu 15% im  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnis auftreten.

## 6 Danksagung

Herrn Prof. Dr. D. Offermann danke ich besonders für die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit sowie für die gewährte Betreuung und eine Reihe wertvoller Anregungen.

Weiterhin danke ich Herrn Priv. Doz. Dr. M. Riese für viele anregende Diskussionen, sowie Herrn F. Olschewski für die gute Zusammenarbeit insbesondere beim CRISTA-2-Retrieval.

Herrn Prof. Dr. G. P. Brasseur und Herrn Dr. X. Tie danke ich für die Überlassung des ROSE-Modells.

Mein Dank gilt auch Herrn A. Schlüter für seine technische Hilfe.

Ebenfalls bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der CRISTA-Arbeitsgruppe für ihre Unterstützung und gute Zusammenarbeit.

Das CRISTA-Projekt wird finanziert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) durch das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR, vormals Deutsche Agentur für Raumfahrt-Angelegenheiten DARA). Das CRISTA-Instrument war Teil der Space Shuttle Missionen STS-66 (ATLAS-3) und STS-85 (CRISTA-SPAS) der National Aeronautics and Space Administration (NASA). Aerosoloberflächendichten und  $\text{NO}_x$ -Daten von HALOE und Aerosoloberflächendichten von SAGE-II wurden vom NASA Langley Research Center (USA), und  $\text{HNO}_3$ -, CFC11- und CFC12-Vergleichsdaten von ATMOS wurden vom Jet Propulsion Laboratory (California Institute of Technology, USA) jeweils über das World Wide Web bereitgestellt.

## A Anhänge

### A.1 Details zum $\text{HNO}_3$ - und CFC11-Inversionsprozeß

Im folgenden wird auf einige Details sowie die Auswirkungen und Behandlung von Strahlungsuntergründen durch Wolken und Instrumenteneffekte im  $\text{HNO}_3$ - und CFC11-Retrievalprozeß eingegangen. Darüber hinaus werden CRISTA-1-Messungen von  $\text{HNO}_3$  und CFC11 mit Ergebnissen des Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy (ATMOS)-Experiments [GUNSON et al., 1996 und ABRAMS et al., 1996] verglichen.

Abbildung 51 zeigt typische simulierte Spektren aus dem für die  $\text{HNO}_3$ - und CFC11-Auswertung interessanten Wellenlängenbereich des SCS6-Detektors.

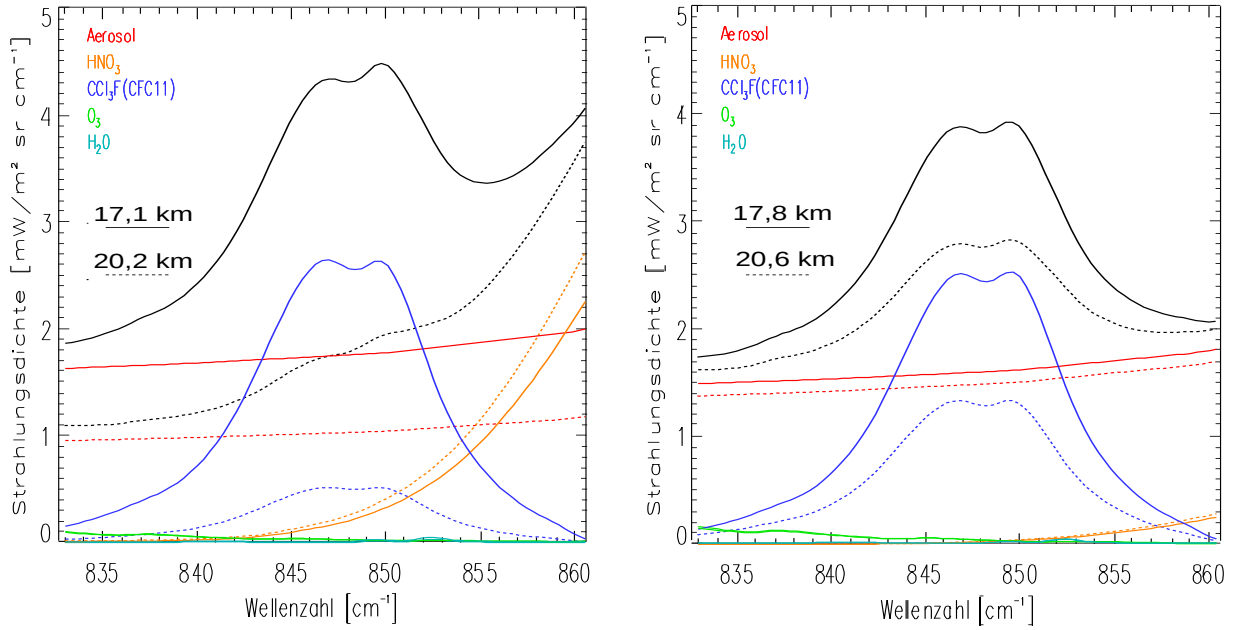


Abbildung 51: Simulierte SCS6-Spektren bei mittleren Breiten ( $55^\circ\text{N}$ , links) und niedrigen Breiten ( $7^\circ\text{S}$ , rechts). Die Gesamtemission ist schwarz und die Einzelbeiträge der verschiedenen Gase sind farbig jeweils für ca. 17 km und 20 km dargestellt.

Bei mittleren Breiten sind deutlich die höckerförmige CFC11-Bande bei etwa  $840\text{--}855\text{ cm}^{-1}$  und ab ca.  $850\text{ cm}^{-1}$  der Anstieg zu den  $\text{HNO}_3$ - $11\mu\text{m}$ -Banden ( $\{\nu_5\}$ - und  $\{2\nu_9\}$ -Fundamentalbanden und  $\{\nu_5 + \nu_9\}$ - und  $\{3\nu_9\}$ -Hotband) zu erkennen. Beim Vergleich mit den Spektren aus niedrigen Breiten fällt (besonders in 20 km Höhe) schon in den Stufe-1-Daten der gegenläufige Breitengang von  $\text{HNO}_3$  und CFC11 auf: Bei mittleren Breiten ist die CFC11-Emission im Gesamtsignal bei 20 km bereits fast verschwunden, und es erscheint praktisch nur die steile Flanke der  $\text{HNO}_3$ -Bande. Bei niedrigen Breiten ist hingegen die CFC11-Signatur bei 20 km noch stark ausgeprägt, und  $\text{HNO}_3$  emittiert hier kaum noch.

Bei Messungen unterhalb des  $\text{HNO}_3$ -Maximums geht beim Schwenken des Teleskopspiegels nach unten geometrisch bedingt die auf dem Sehstrahl liegende  $\text{HNO}_3$ -Säule stark zurück. Dadurch liegt die über den Sehstrahl aufintegrierte Strahlung beim Blick auf 17 km Tangentenhöhe bereits etwas niedriger als bei 20 km (Abb. 51 links).

Der hier offensichtlich noch optisch dünne Aerosoluntergrund stellt für das Retrieval noch kein Problem dar, wohingegen dichtere Aerosolschichten oder Wolken (Abb. 52) die Auswertung der Spurengase unmöglich machen können.

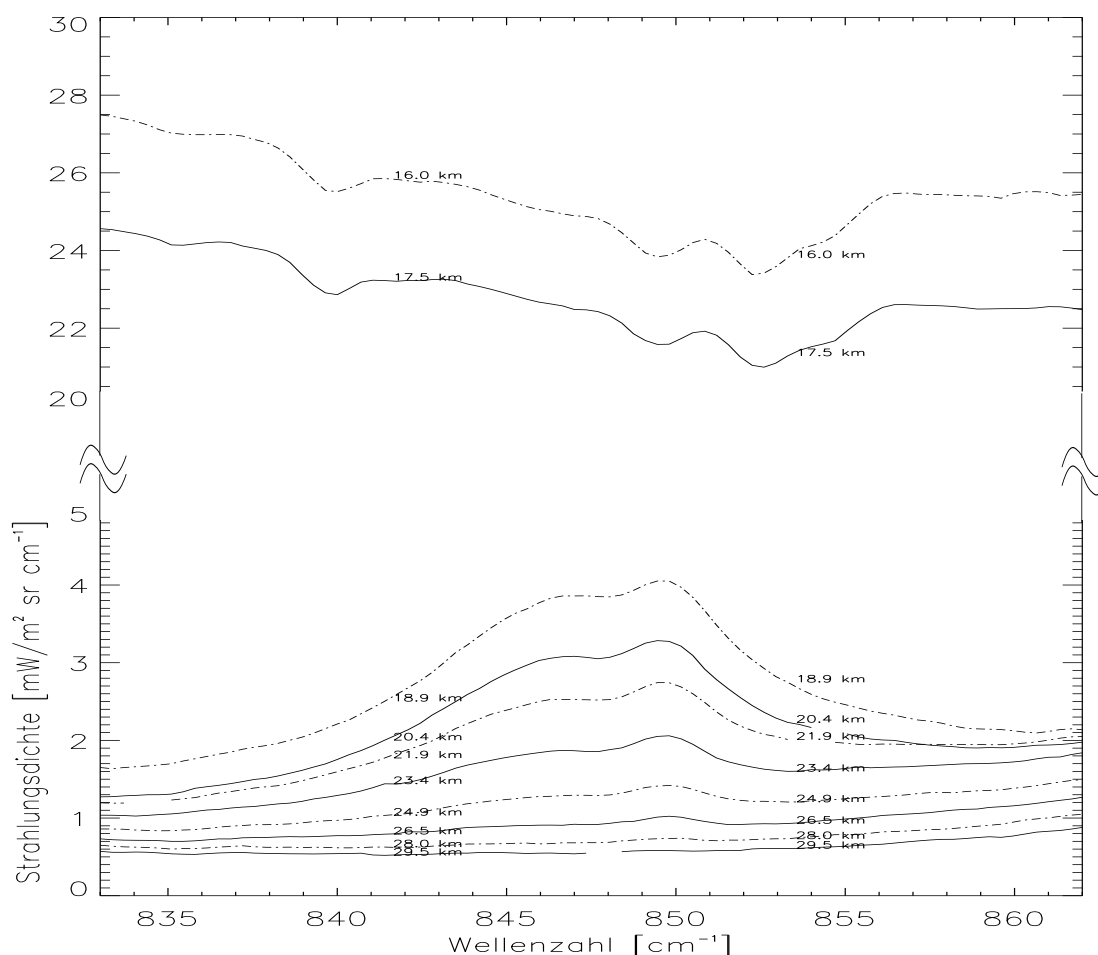


Abbildung 52: Gemessenes Profil mit Wolkenspektren in den Tropen (CRISTA-1, SL5). Der besseren Übersicht halber ist jedes zweite Spektrum strichpunktiert dargestellt.

In Abb. 52 sind bis herab zu 18,9 km klare CFC11-Signaturen erkennbar, während in den Höhenstufen darunter (17,5 km und 16,0 km) die Graukörperspektren einer Wolke (*Tröpfchen*) erscheinen. Die auf den Wolkenspektren noch sichtbaren Signaturen gehen zurück auf Absorptionen durch Wasserdampf (*gasförmig*), die erst in der unteren Stratosphäre stark anwachsen ( $840\text{ cm}^{-1}$ ;  $849,5\text{ cm}^{-1}$  und  $852,5\text{ cm}^{-1}$ ). Unter Berücksichtigung des positiven vertikalen Temperaturgradienten in der Stratosphäre kommt für die Absorp-

tionen durch den wärmeren Wasserdampf im Vordergrund als Strahlungsquelle nicht die Wolkenemission selbst infrage. Vielmehr muß Strahlung mit einer gegenüber dem absorbierenden Wasserdampf höheren Strahlungstemperatur (aus größeren Höhen oder aus der Troposphäre) an der Wolke gestreut worden sein.

Um stark aerosolbelastete Spektren herausfiltern zu können, wurde ein einfaches Kriterium entwickelt: Da Aerosol und CFC11 eine ähnliche Breitenverteilung haben, kann man das Verhältnis ihrer Strahlungsdichten (bei  $835,1 \text{ cm}^{-1}$  für Aerosol und bei  $848,05 \text{ cm}^{-1}$  für CFC11) gut als Maß für Aerosolbelastung verwenden, wenn man zusätzlich noch eine absolute Schwelle für die Strahlungsdichte  $I$  einführt, um nicht die Spektren mit niedrigem CFC11 bei großen Höhen zu verlieren.

$$I_{\text{Aerosol}}/I_{\text{CFC11}} > f_{\text{krit}} \quad \text{und} \quad I_{\text{CFC11}} > I_{\text{CFC11,krit}} \quad (11)$$

Hierbei haben sich  $f_{\text{krit}}=1,8$  und  $I_{\text{CFC11,krit}}=2,5 \text{ mW/m}^2 \text{ sr cm}^{-1}$  als brauchbare Werte erwiesen.

Zur optimalen Entkopplung der Emissionen der einzelnen Gase und für einen maximalen Kontrast im Retrieval sind die Stützstellen, an denen das Retrieval die berechnete Strahlungsdichte der gemessenen anpaßt, normalerweise dort zu plazieren, wo das entsprechende Gas dominant emittiert. Beim Retrieval der CRISTA-1-Version-1-Daten zeigte sich hier jedoch eine systematische Fehlanpassung, wie in Abb. 53 (links) verdeutlicht wird.

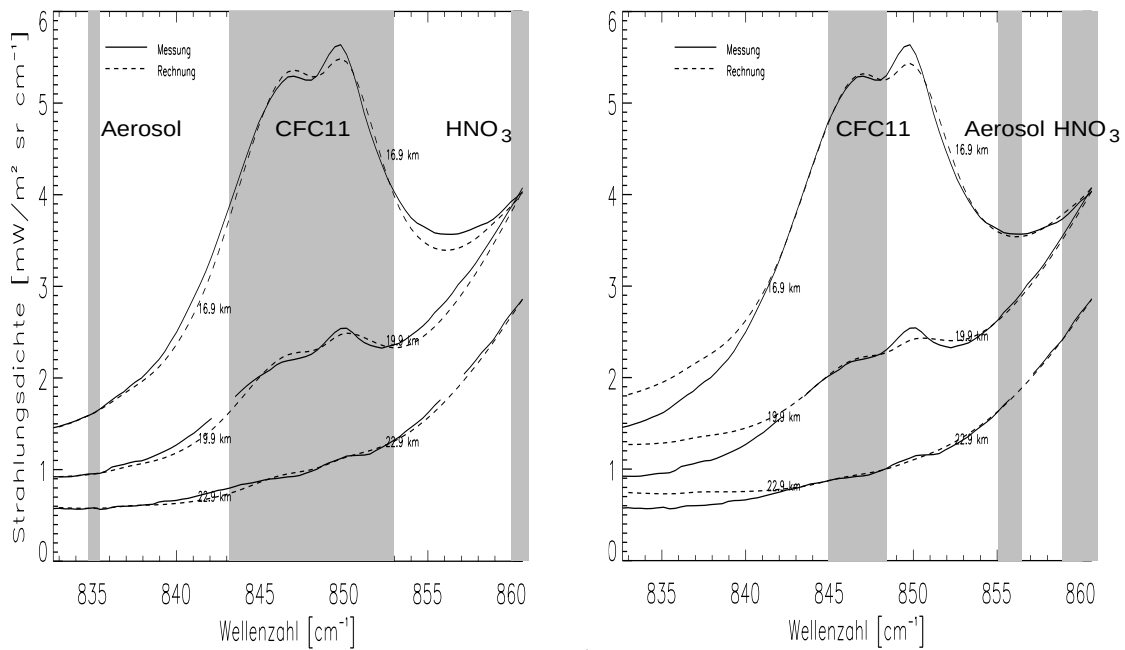


Abbildung 53: Spektraler Untergrund bei CRISTA-1: Fehlanpassung durch Streulicht (links) und Korrektur durch optimierte Stützstellenwahl (rechts). Die jeweils zur Anpassung benutzten Spektralbereiche sind grau unterlegt.

Die simulierten Flanken der CFC11- und  $\text{HNO}_3$ -Banden ( $840\text{--}846\text{ cm}^{-1}$  und  $856\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ ) sind steiler als in der Messung (Abb. 53, links). Die Diskrepanz bei  $850\text{ cm}^{-1}$  geht auf eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Emission zurück, die in der Simulation (Vorwärtsrechnung) nicht berücksichtigt wird. Da bei  $835\text{ cm}^{-1}$  Aerosol der mit Abstand dominierende Emittent ist und offenbar gut angepaßt wird, für CFC11 und  $\text{HNO}_3$  aber zu große Emissionen benötigt werden, muß dort außer Aerosol noch ein weiterer Untergrund vorhanden sein. Emissionen weiterer (bekannter) atmosphärischer Gase konnten hierbei ausgeschlossen werden: Selbst die Summe aller Gase, die in der HITRAN-96-Datenbasis beschrieben sind und bezüglich der Linienstärken infrage kommen ( $\text{ClO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{OCS}$ ), erzeugt bei Annahme typischer Höhenprofile eine Gesamtemission, die noch etwa um eine Größenordnung zu niedrig zur Erklärung des Effekts ausfällt. Denkbar ist noch eine falsche Annahme für den spektralen Verlauf der Aerosolemissionen, als wahrscheinlich gilt aber ein Instrumenteneffekt aufgrund von Streulicht [KNIELING, pers. Mitteilung].

Paßt man in voneinander getrennten Retrievalläufen jeweils nur die Aerosol- und die CFC11- bzw.  $\text{HNO}_3$ -Banden einschließlich ihrer Flanken einzeln gut an, benutzt die so erhaltenen einzelnen Mischungsverhältnisse für eine gemeinsame Vorwärtsrechnung und zieht diese von der Messung ab, so erhält man näherungsweise den durch Aerosol nicht erklärbaren Zusatzuntergrund in der Messung. Zur Lösung des Problems sind folgende Ansätze geeignet :

- ein mehrstufiges Retrieval, wie es zur Ableitung des oben erwähnten Streulichtuntergrundes bereits angewendet wurde
- die Einführung einer zweiten Untergrundemission ähnlich dem Aerosolspektrum im Retrieval
- eine im Hinblick auf das Streulicht optimierte Stützstellenwahl

Während der erste Ansatz mit mindestens einer Verdopplung der Rechenzeit verbunden ist, bieten die beiden letzten Methoden effiziente Lösungsmöglichkeiten, die im Retrieval zu einer guten Anpassung der Messung durch die Vorwärtsrechnung an den relevanten Stützstellen (Bandenflanken und -maxima) führen. Bei CRISTA-1 lassen sich für Aerosol,  $\text{HNO}_3$  und CFC11 Stützstellen finden, an denen der Streulichtuntergrund etwa gleich groß ist. Dieser kann dann wie der spektral flach verlaufende Aerosolbeitrag im Retrieval gut von den Signaturen der Gase getrennt werden, so daß die eigentlichen Stufe-2-Produkte  $\text{HNO}_3$  und CFC11 von diesem Zusatzuntergrund bereinigt sind. Die verbesserte Anpassung der Flanken der CFC11- und  $\text{HNO}_3$ -Bande durch eine optimierte Stützstellenwahl zeigt Abb. 53 (rechts).

Bei CRISTA-2 zeigt der Streulichtuntergrund einen veränderten spektralen Verlauf gegenüber CRISTA-1, was möglicherweise auf Umbauarbeiten an den Spektrometern zwischen den beiden Missionen zurückzuführen ist. Die CRISTA-1-Korrektur führt bei

CRISTA-2-Daten nicht mehr zum Erfolg. Hier wurde eine stückweise lineare Untergrundemission entsprechend dem angenäherten spektralen Verlauf des Streulichts angepaßt. Weiterhin wurde ein elektrischer Trägheitseffekt der Detektoren (Relaxationsverhalten) nach einem bei ERN (1999) beschriebenen Verfahren in den Stufe-1-Daten von CRISTA-1 korrigiert; eine entsprechend korrigierte Datenversion von CRISTA-2 ist geplant. Die Fehlerabschätzung wird für alle Spurengase, die als „Versionsdaten“ vorliegen, nach einem einheitlichen Verfahren vorgenommen, wobei Referenzspektren je nach Fehlerquelle modifiziert und die daraus mit dem Retrieval erhaltenen Mischungsverhältnisse mit der Referenz verglichen werden. Details hierzu sind bei RIESE et al. (1999b) beschrieben. Die Fehler für die CRISTA-1-Version-4- und CRISTA-2-Version-1-Datensätze von  $\text{HNO}_3$  und CFC11 sind im folgenden kurz zusammengestellt.

Tabelle 4: CRISTA-1, Version 4: Systematische und statistische Fehler (eingeklammert) der  $\text{HNO}_3$ -Mischungsverhältnisse

| Höhe | CRISTA-1   |                |            |
|------|------------|----------------|------------|
| [km] | 40°N       | Äquator        | 40°S       |
| 30   | 11% (2,9%) | 8% (2,4%)      | 11% (3,2%) |
| 25   | 10% (2,0%) | 14% (3,1%)     | 11% (2,2%) |
| 20   | 12% (1,9%) | 0,3 ppbv (16%) | 12% (2,0%) |

Tabelle 5: CRISTA-2, Version 1: Systematische und statistische Fehler (eingeklammert) der  $\text{HNO}_3$ -Mischungsverhältnisse

| Höhe | CRISTA-2     |              |              |
|------|--------------|--------------|--------------|
| [km] | 40°N         | Äquator      | 40°S         |
| 30   | 9,0% (1,8%)  | 8,8% (2,2%)  | 10,1% (1,5%) |
| 25   | 8,5% (1,3%)  | 11,9% (2,7%) | 8,5% (1,2%)  |
| 20   | 10,3% (1,1%) | 51% (5,8%)   | 10,6% (1,2%) |

Tabelle 6: CRISTA-1, Version 4: Systematische und statistische Fehler (eingeklammert) der CFC11-Mischungsverhältnisse

| Höhe | CRISTA-1   |           |            |
|------|------------|-----------|------------|
| [km] | 40°N       | Äquator   | 40°S       |
| 20   | 13% (3,4%) | 6% (1,6%) | 16% (4,1%) |

Die Fehlerangaben bei CRISTA-2 beziehen sich auf äquivalente Breiten (s. z.B. BUTCHART und REMSBERG, 1986), die bei niedrigen und mittleren Breiten außerhalb der Streamer jedoch mit den geographischen Breiten vergleichbar sind.



Tabelle 7: CRISTA–2, Version 1: Systematische und statistische Fehler (eingeklammert) der CFC11–Mischungsverhältnisse

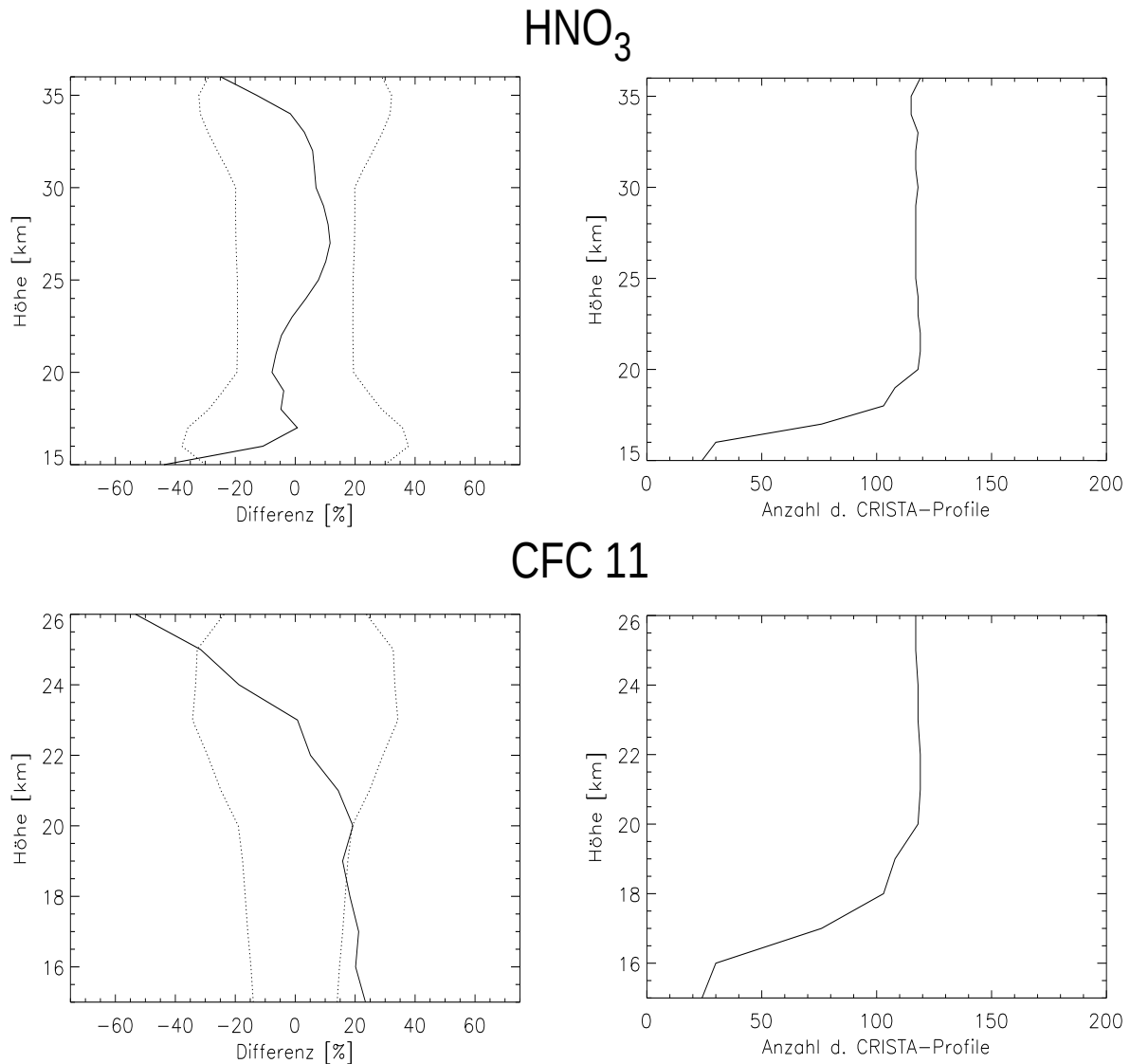
| Höhe | CRISTA–2    |             |              |
|------|-------------|-------------|--------------|
| [km] | 40°N        | Äquator     | 40°S         |
| 20   | 8,4% (1,6%) | 7,8% (1,3%) | 11,7% (1,9%) |

Damit gehören  $\text{HNO}_3$  und CFC11 neben  $\text{O}_3$  (vgl. RIESE et al., 1999b) zu den Gasen mit den geringsten systematischen und statistischen Fehlern, wobei den Emissionen bei  $11,7\text{ }\mu\text{m}$  Wellenlänge neben der geringen Temperaturabhängigkeit (nahe des Maximums der Planck–Kurve für stratosphärische Temperaturen) auch der relativ flache spektrale Verlauf (unempfindlicher gegen Detektorrelaxationen) zugute kommen.

Bei  $\text{HNO}_3$  ist die Unsicherheit in den Spektraldaten der HITRAN–96–Datenbasis mit 7,5%–Punkten [BROWN et al., 1996; ROTHMAN et al., 1998] der führende Anteil des systematischen Fehlers. Bei CFC11 stellt wegen der großen vertikalen Gradienten der Fehler durch die geometrische Höhenunsicherheit den größten Anteil (bis zu 12%–Punkte) des systematischen Fehlers.

Im Rahmen der Space–Shuttle–Mission von CRISTA–1 hat zeitgleich auch das ATMOS–Experiment gemessen. Dabei wurden mittels Sonnenokkultationsmessungen jeweils an den Terminatoren auch Mischungsverhältnis–Profile von  $\text{HNO}_3$ , CFC11 und CFC12 abgeleitet. Die Abendmessungen von ATMOS fallen dabei mit Meßorten bei niedrigen bis mittleren nördlichen Breiten auch in den von CRISTA–1 erfaßten Breitenbereich; die Morgenmessungen von ATMOS liegen mit Positionen nahe am bzw. im südpolaren Vortex jenseits der südlichen Meßgrenze von CRISTA–1. Mittels der ATMOS–Daten auf der Nordhemisphäre lassen sich die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus CRISTA–Messungen abgeleiteten Mischungsverhältnisse von  $\text{HNO}_3$ , CFC11 und CFC12 validieren. Da der Grad der räumlichen Überdeckung von ATMOS mit seinen ca.  $2 \times 16$  jeweils terminatorgebundenen Meßpunkten viel niedriger als bei CRISTA ist, können horizontale Strukturen mit sehr unterschiedlicher Gewichtung von beiden Experimenten erfaßt werden, so daß ein einfacher Vergleich zweier zonaler Mittelwerte nicht repräsentativ zu sein braucht. Es wurde daher folgende Methode gewählt: Zu jedem ATMOS–Profil wurden jeweils innerhalb eines Zeitfensters von 200 Minuten und eines Längen– und Breitenfensters von  $5 \times 5^\circ$  Einzelprofile von CRISTA gesucht. Dadurch wird eine vergleichbare räumliche Abtastung und somit auch eine vergleichbare räumliche Gewichtung horizontaler Strukturen durch beide Experimente für den Vergleich gewährleistet. Die so erhaltenen Profilsätze wurden dann gemittelt und verglichen, wobei ATMOS–Profile, die im Rahmen des Längen– und Breitenfensters nahe an starken horizontalen Gradienten des Mischungsverhältnis–Feldes liegen, ausgeschlossen wurden. Damit kann der Einfluß der atmosphärischen Dynamik innerhalb des Zeitfensters unterdrückt werden. Die Ergebnisse

für  $\text{HNO}_3$  und CFC11 zeigt Abb. 54. Ein entsprechender Vergleich für CFC12 wird in Anhang A.2 diskutiert.



**Abbildung 54:** Vergleich von CRISTA-1-V4- und ATMOS-Daten: Dargestellt ist der prozentuale Unterschied der Mischungsverhältnisse (CRISTA minus ATMOS, links) und die Anzahl der dabei insgesamt verwendeten CRISTA-Profile (rechts) jeweils für  $\text{HNO}_3$  (oben) und CFC11 (unten). Der kombinierte Fehler der CRISTA- und ATMOS-Messungen ist jeweils gestrichelt dargestellt.

$\text{HNO}_3$  von CRISTA stimmt innerhalb der kombinierten Fehlerbalken im gesamten Höhenbereich gut mit den ATMOS-Messungen überein, wobei die Unterschiede meist sogar 10% nicht überschreiten. Über einen großen Höhenbereich liegen dem CRISTA-Mittelwert dabei rund 120 Profile zugrunde.

Bei CFC11 liegt die Übereinstimmung im wesentlichen ebenfalls innerhalb der kombinierten Fehlerbalken. Lediglich oberhalb etwa 25 km nahe des oberen Randes des für CFC11 auswertbaren Höhenbereichs und unterhalb von ca. 18 km, wo die Zahl der eingegangenen Profile stark abfällt, zeigen sich etwas größere Unterschiede. Insgesamt stimmen CRISTA und ATMOS im  $\text{HNO}_3$  und CFC11 sehr gut überein.

Eine gute Übereinstimmung der CRISTA-1-V2-Daten von  $\text{HNO}_3$  und CFC11 mit in-situ-Messungen eines flugzeuggetragenen Experiments vom 4.11.1994 finden BACMEISTER et al., 1999. Dabei wurden die CRISTA-Messungen mittels eines Trajektorienmodells zeitlich und räumlich nahe an die Meßpunkte des Flugzeuginstruments transportiert und dann verglichen. Das in-situ-Experiment wurde im Rahmen der Airborn Southern Hemisphere Ozone Experiment and Measurements to Assess the Effects of Stratospheric Aircraft (ASHOE/MAESA)-Kampagne durchgeführt.

## A.2 Details zur CFC12-Inversion

Im Gegensatz zu  $\text{HNO}_3$  und CFC11 gehört CFC12 nicht zu den Gasen im derzeitigen CRISTA-Standarddatenprodukt. CFC12-Mischungsverhältnisse wurden im Rahmen einer Retrievalstudie für CRISTA-1 abgeleitet. An den Spektralbereich der für die Ableitung von  $\text{HNO}_3$  und CFC11 benutzten Detektoren (SL5, SCS6, SR6) schließt sich auf der kurzwelligen Seite der Bereich mit den beiden starken  $\text{HNO}_3$ -Emissionen ( $877\text{cm}^{-1}$  und  $885\text{cm}^{-1}$ ) an. Da die Spektraldaten von HITRAN-96 in diesem Bereich mit größeren Unsicherheiten behaftet sind [ROTHMAN et al., 1998], wird das spektral hier angesiedelte Detektortripel (SL4, SCS5, SR5) nicht zur Ableitung von  $\text{HNO}_3$ -Mischungsverhältnissen herangezogen, dafür enthält es aber u.a. eine relativ starke Emission von CFC12 bei  $905\text{--}935\text{ cm}^{-1}$ , die sich zum Retrieval von CFC12-Mischungsverhältnissen gut eignet. Analog zum  $\text{HNO}_3$ - und CFC11-Retrieval wurde die Stützstellenwahl wieder auf eine gute Anpassung der Flanken der Emissionsbanden optimiert. Abbildung 55 zeigt ein während CRISTA-1 gemessenes Spektrum zusammen mit einer Vorwärtsrechnung. (Die Diskrepanz bis ca.  $860\text{ cm}^{-1}$  geht auf die in diesem Retrieval nicht berücksichtigte CFC11-Emission zurück.)

CFC12 eignet sich wie CFC11 zur Ergänzung von  $\text{HNO}_3$ -Tracerstudien zu niedrigeren Höhen hin (insbes. unterhalb des  $\text{HNO}_3$ -Maximums), überdeckt wegen seiner gegenüber CFC11 größeren photochemischen Lebensdauer aber einen weiteren Höhenbereich. Die CFC12-Daten sind in der gleichen Weise korrigiert worden wie die  $\text{HNO}_3$ - und CFC11-Daten, ein Streulichtuntergrund wie im CFC11/ $\text{HNO}_3$ -Kanal ist im Bereich der ausgewerteten spektralen Stützstellen praktisch nicht festzustellen.

Tabelle 8 gibt die Fehler auf geometrischen Breiten für den derzeitigen Datensatz von CFC12 wieder.

Die systematischen und statistischen Fehler liegen im Bereich der entsprechenden Fehler von  $\text{HNO}_3$  und CFC11, so daß das hier vorliegende Datenprodukt von der Qualität her

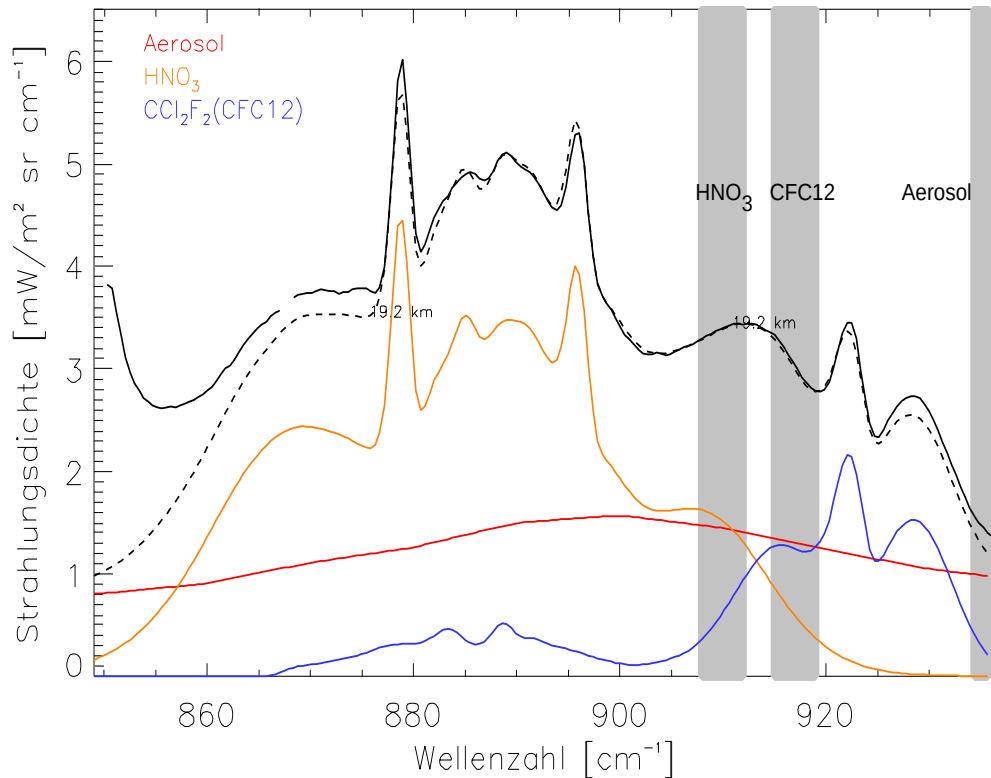


Abbildung 55: SCS5-Spektrum mit Vorwärtsrechnung (CRISTA-1, 28°N).

Das gemessene Spektrum ist schwarz durchgezogen und die Vorwärtsrechnung schwarz gestrichelt gezeichnet. Die berechneten Einzelbeiträge sind farbig dargestellt. Die spektralen Bereiche zur Anpassung im Retrieval sind grau unterlegt.

für dynamische Studien durchaus geeignet ist. Für CFC12 wurden – wie für  $\text{HNO}_3$  und CFC11 in Anhang A.1 – nach derselben Methode Mischungsverhältnisse von CRISTA und ATMOS verglichen.

Wie Abb. 56 zeigt, stimmen CRISTA und ATMOS in einem wesentlichen Teil des Höhenbereichs innerhalb der kombinierten Fehlerbalken gut überein. Insgesamt macht sich ein allgemein stärkerer vertikaler Gradient in den ATMOS-Daten gegenüber den CRISTA-Profilen bemerkbar. Dies deutet auf den schwächeren Einfluß von breitbandigen Aerosolemissionen in den ATMOS-Spektren gegenüber CRISTA hin, was auf die größere spektrale Auflösung des ATMOS-Instruments zurückzuführen ist. Gegenüber  $\text{HNO}_3$  und CFC11 kommt hinzu, daß CFC12 bei CRISTA bei einer Wellenlänge ausgewertet wird, die näher am spektralen Maximum der stratosphärischen Aerosolemissionen (bei ca.  $11,1\mu\text{m}$ ) liegt.

Tabelle 8: CRISTA–1: Systematische und statistische Fehler (eingeklammert) der CFC12–Mischungsverhältnisse

| Höhe [km] | 40°N         | Äquator     | 40°S         |
|-----------|--------------|-------------|--------------|
| 25        | 17% (3,9%)   | 8,4% (2,3%) | 13% (3,0%)   |
| 20        | 10,7% (5,2%) | 8,9% (3,9%) | 10,4% (3,9%) |

## CFC 12

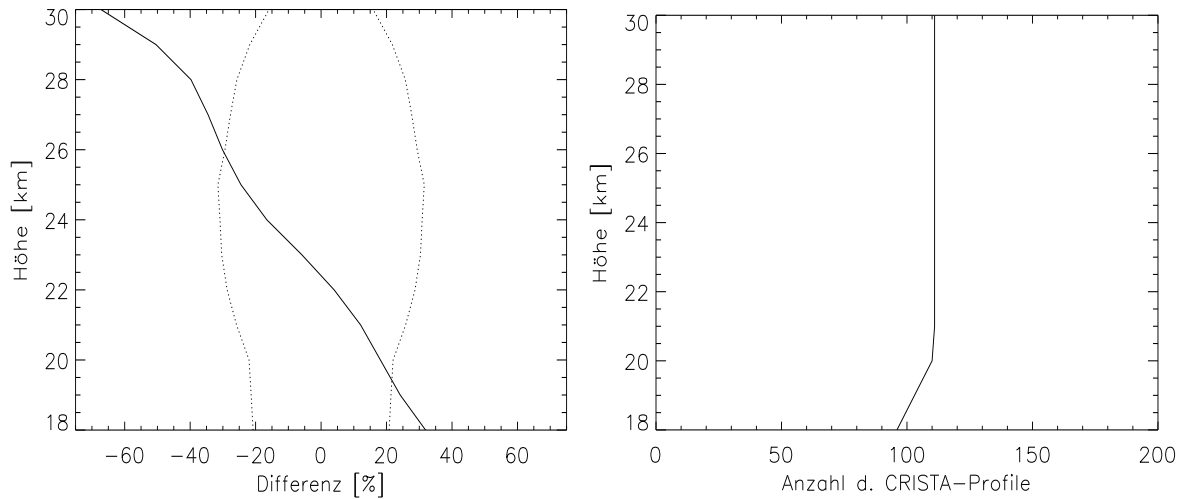


Abbildung 56: Vergleich von CRISTA–1– und ATMOS–Daten: Dargestellt ist der prozentuale Unterschied der Mischungsverhältnisse (CRISTA–1 minus ATMOS, links) und die Anzahl der dabei insgesamt verwendeten CRISTA–Profile (rechts) für CFC12. Der kombinierte Fehler der CRISTA– und ATMOS–Messungen ist gestrichelt dargestellt.

### A.3 Berücksichtigung horizontaler Spurengas– und Temperaturgradienten bei der Inversion

Das CRISTA–Standardretrieval liefert für horizontal nicht zu stark strukturierte Strahlungsfelder Mischungsverhältnisse von guter Genauigkeit. Im folgenden werden die beim Onion–peeling–Verfahren gemachten Näherungen und mögliche Steigerungen der Genauigkeit betrachtet.

Abbildung 57 zeigt noch einmal die Vorgehensweise: In einer Höhe  $h_1$  wird ein Mischungsverhältnis  $\mu_1$  für die Zelle  $Z_1$  (Teil des Sehstrahls  $S_1$ ) abgeleitet. Für die Höhe  $h_2$  wird das Mischungsverhältnis  $\mu_1$  auf die Zellen  $Z_{1a}$  und  $Z_{1b}$  unter der Annahme einer horizontal lokal (ca. 500 km um den Tangentenpunkt) homogenen Atmosphäre direkt übertragen. Dabei kommt unterstützend hinzu, daß zur Modellierung der Strahlung auf dem Sehstrahl

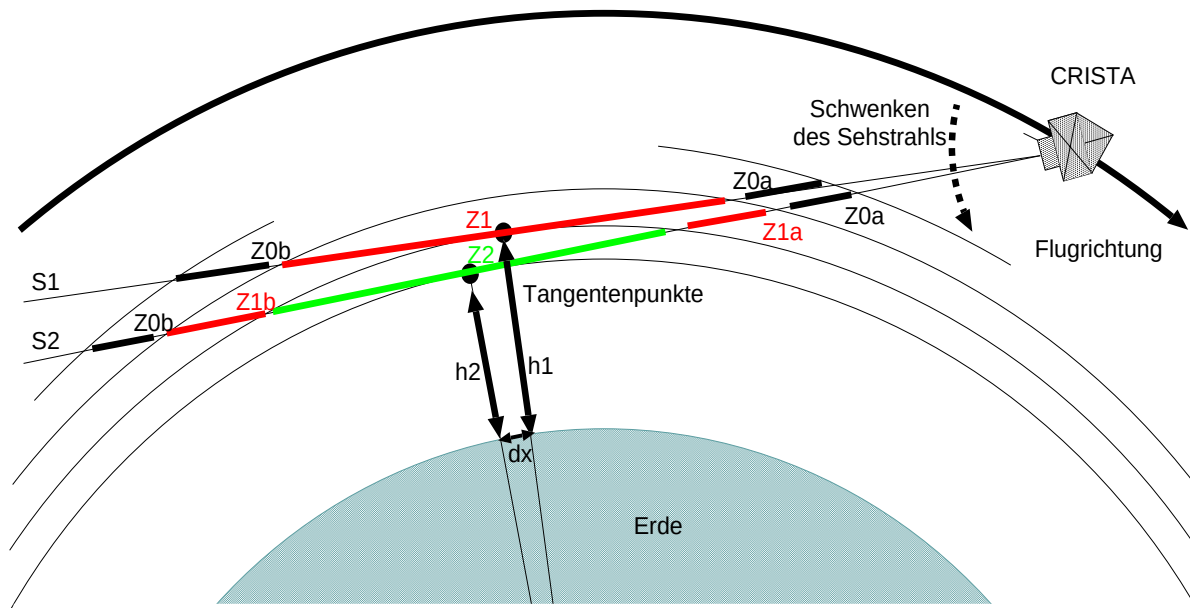


Abbildung 57: Schemabild zur Onion-peeling-Methode. Die Zellen  $Z_{0a}$  und  $Z_{0b}$  stehen für den Anteil aus einem hier nicht eingezeichneten Sehstrahl  $S_0$  oberhalb von  $S_1$ .

$S_2$  die Beiträge der Zellen  $Z_{1a}$  und  $Z_{1b}$  durch die Geometrie und die nach oben exponentiell abnehmende Dichte schwächer gewichtet werden als die der interessierenden Zelle  $Z_2$ , für die das Mischungsverhältnis  $\mu_2$  abgeleitet werden soll. Tabelle 9 gibt einen Überblick über diese Gewichtung und die typischen räumlichen Abmessungen. Der höhenabhängige horizontale Versatz  $dx$  (Abb. 57) des Tangentialpunkts wird gut durch die Bewegung des Satelliten mit rund 8 km/s wieder kompensiert und beträgt weniger als 10 km pro Höhenstufe (bei 2 km Höhenstufenabstand).

Tabelle 9: Geometrie und Gewichtung der Sehstrahl-Zellen für 2 km Schichtdicke und 25 km Tangentenhöhe. Mischungsverhältnis und Temperatur sind als konstant (mit der Höhe) angenommen.

| Zelle           | Länge [km] | Anteil der Gassäule |
|-----------------|------------|---------------------|
| $Z_2$           | 320 km     | 55%                 |
| $Z_{1a}+Z_{1b}$ | 130 km     | 16%                 |
| $Z_{0a}+Z_{0b}$ | 100 km     | 9%                  |

Ohne vertikale Spurengasgradienten stammt bereits über die Hälfte der emittierenden Gassäule aus der interessierenden Tangentenschicht, die rund 300 km Sehstrahlänge enthält. Bei starken (negativen) vertikalen Mischungsverhältnisgradienten fällt dies noch deutlich günstiger aus. Ein Maß für die Herkunft der am Meßinstrument ankommenden Strahlung (inkl. Emission und Absorption auf dem Sehstrahl) ist die sogenannte

horizontale Gewichtsfunktion. In der Strahlungstransportgleichung Gleichung 1 werden hierzu alle Terme außer der Quellfunktion  $B_\nu(T)$  (Planckfunktion) zur Gewichtsfunktion  $g$  zusammengefaßt ( $I(\nu)$  Strahlungsdichte am Instrument;  $T(s)$  Temperatur,  $k_\nu(s)$  Absorptionskoeffizient,  $p(s)$  Druck,  $\rho(s)$  Gesamtdichte,  $\mu(s)$  Mischungsverhältnis und  $\tau_\nu(s)$  Transmission am Ort  $s$  auf dem Sehstrahl):

$$I(\nu) = \int_0^\infty B_\nu(T(s)) g(s) ds \quad \text{mit} \quad g(s) = k_\nu(T(s), p(s)) \rho(s) \mu(s) \tau_\nu(T(s), p(s)) \quad (12)$$

In einer isothermen Atmosphäre entspricht die Gewichtsfunktion direkt der Anteilsverteilung der Strahlungsherkunft auf dem Sehstrahl. Nimmt man den Absorptionskoeffizienten  $k$  und die Transmission  $\tau$  (in guter Näherung) in der Atmosphäre entlang des Sehstrahls als konstant an und wählt als Spurengasprofil z.B. ein exponentiell mit der Höhe  $z$  abfallendes Mischungsverhältnis  $\mu(z) = \mu_0 e^{-z/\tilde{H}}$  so erhält man für die Gewichtsfunktion:

$$g(s) = k \tau \rho_0 \mu_0 e^{-\frac{\sqrt{s^2 + (z_{tp} + R_E)^2}}{H_{eff}}} e^{\frac{R_E}{\tilde{H}}} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{H_{eff}} = \frac{1}{H} + \frac{1}{\tilde{H}} \quad (13)$$

Hierbei ist  $z_{tp}$  die Höhe des Tangentenpunkts über dem Boden,  $H$  die hydrostatische Skalenhöhe ( $\approx 7$  km),  $\rho_0$  die Gesamtdichte am Boden und  $R_E$  der Erdradius. (Aus Symmetriegründen wurde hier  $s = 0$  am Tangentenpunkt gewählt.) Als volle 1/e-Breite  $s_{1/e}$  erhält man näherungsweise (aber als analytischen Ausdruck):

$$s_{1/e} = 2\sqrt{2H_{eff}(z_{tp} + R_E) + H_{eff}^2} \quad (14)$$

Bei Gasen mit starkem Abfall des Mischungsverhältnisses mit der Höhe ( $\tilde{H}$  klein und positiv) kann die Herkunft der Strahlung somit sehr stark auf die Tangentenschicht konzentriert sein (hohes schmales Maximum in  $g(s)$ ). Für einen realistischen Verlauf der Mischungsverhältnisprofile und des stratosphärischen Temperaturprofils wurden mittels detaillierter Vorwärtsrechnung die Gewichtsfunktionen für  $\text{HNO}_3$ , CFC11, CFC12 und ein fiktives Gas mit konstantem (höhenunabhängigem) Mischungsverhältnis bestimmt. Die Gewichtsfunktionen sind in Abb. 58 und die zugehörigen 1/e-Breiten in Tab. 10 zusammengestellt.

Somit führen Messungen der beiden Freone CFC11 und CFC12 zu horizontal (in Sehstrahlrichtung) hochauflösenden Messungen mit einer Ortsunsicherheit von nur rund 300 km. Übertroffen werden die Freone noch durch Wasserdampf, allerdings nur in Nähe der Tropopause (1/e-Breite der Gewichtsfunktion ca. 200 km), aber auch  $\text{HNO}_3$  ist gegenüber Gasen mit schwachen vertikalen Gradienten noch gut geeignet – jedenfalls oberhalb seines Mischungsverhältnis-Maximums.

Die Näherung einer lokal homogenen Atmosphäre (über rund 500 km) kann hierbei in der Nähe von starken horizontalen Mischungsverhältnisgradienten, wie beispielsweise den Kanten von Streamerstrukturen, den tropischen Transportbarrieren oder den Rändern der

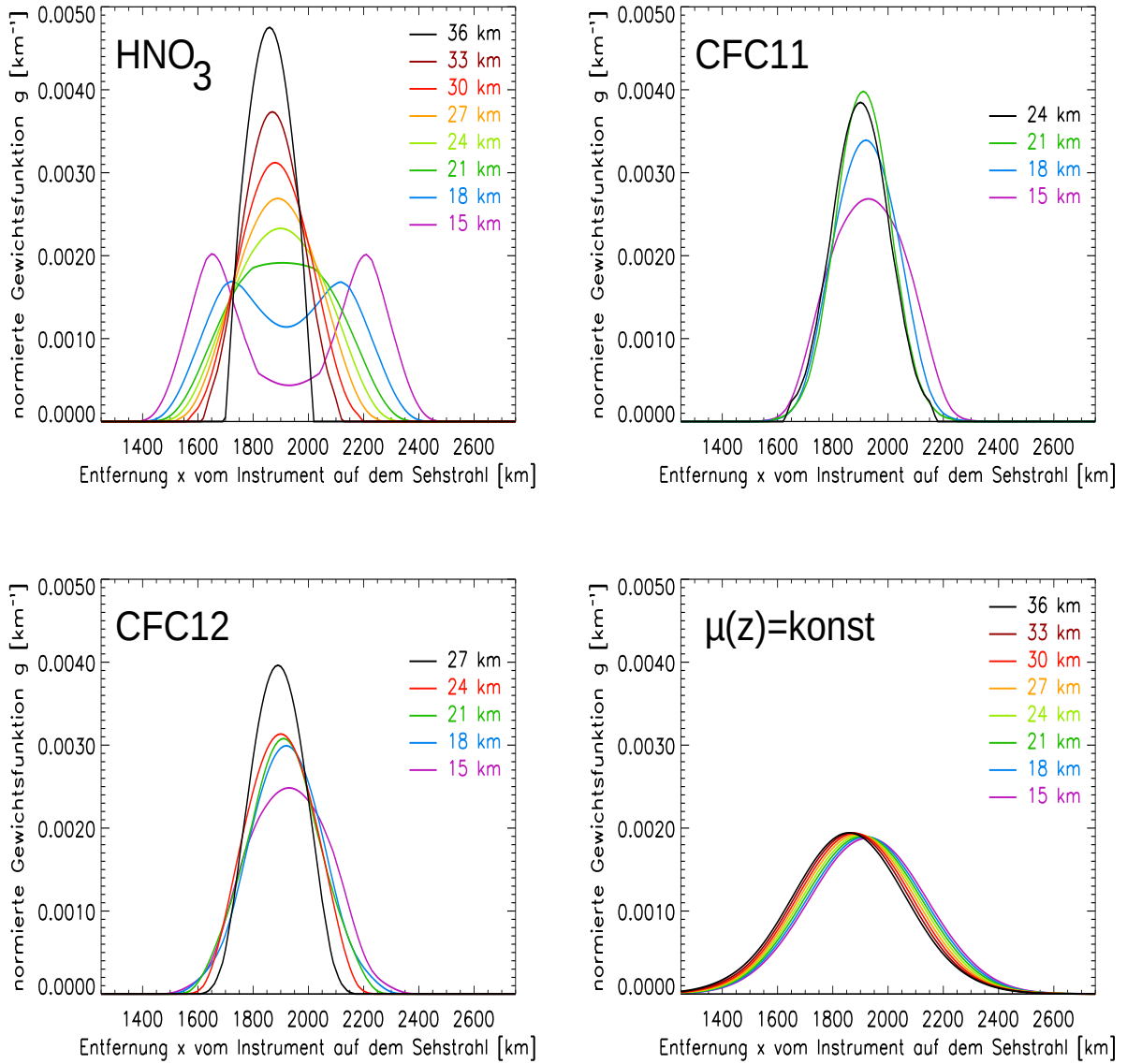


Abbildung 58: Gewichtsfunktionen für HNO<sub>3</sub>, CFC11, CFC12 und ein Gas mit konstantem (höhenunabh.) Mischungsverhältnis

polaren Vortices problematisch werden. Eine Verbesserung stellt hierbei die Berücksichtigung horizontaler Inhomogenitäten durch stückweise lineare Näherungen dar. Im zum Retrieval der CRISTA-Daten benutzten Strahlungstransportmodell BANDPAK [MARSHALL et al., 1994] können hierzu horizontale Gradienten für jede Höhenstufe berücksichtigt werden. Relativ große Korrekturen (größer als der statistische Fehler) erhält man beim HNO<sub>3</sub> nahe und unterhalb des Maximums bei rund 25 km Höhe wegen des ungünstigen positiven vertikalen Mischungsverhältnisgradienten und bei CFC11 nahe der Kante des südpolaren Vortex.

Um ein solches gradientenkorrigiertes Retrieval durchzuführen, wird folgendes iterative Verfahren angewendet: Zuerst werden mittels Standard-Retrieval (unkorrigiert) die glo-



Tabelle 10: Volle 1/e-Breiten einiger Gewichtsfunktionen in km.

| Höhe [km] | HNO <sub>3</sub> | CFC11 | CFC12 | $\mu$ =konst |
|-----------|------------------|-------|-------|--------------|
| 33        | 300*             | —     | —     | 570          |
| 30        | 360              | —     | —     | 570          |
| 27        | 420              | —     | 280   | 580          |
| 24        | 490              | 280   | 360   | 580          |
| 21        | 580              | 280   | 360   | 580          |
| 18        | 700              | 320   | 360   | 580          |
| 15        | 800              | 420   | 440   | 590          |

— : das Gas kommt in diese Höhe praktisch nicht mehr vor.

\* : HNO<sub>3</sub> ist bei 33 km kein guter Tracer mehr (photochem. zu kurzlebig).

bale Verteilung von Temperatur, HNO<sub>3</sub> und CFC11 bestimmt. Mit Hilfe einer Kalman-Filterung [ERN, 1993] werden für Temperatur, HNO<sub>3</sub> und CFC11 die horizontalen Gradienten in Sehstrahlrichtung an jedem Meßort bestimmt. Unter Berücksichtigung dieser Gradienten im Strahlungstransport liefert ein weiteres Retrieval dann die „gradientenkorrigierten“ HNO<sub>3</sub>- und CFC11-Felder. Technische Details hierzu finden sich bei KÜLL (1999). Diese Gradientenkorrektur für spezielle wissenschaftliche Analysen ist nicht Bestandteil der CRISTA-Standarddatenproduktion.

Das gradientenkorrigierte Retrieval wurde an einem Ausschnitt des CRISTA-1-Version-4-Datensatzes (HNO<sub>3</sub>- und CFC11-Daten des 6.11.94) getestet. Eine globale Karte der HNO<sub>3</sub>-Verteilung und der Gesamtkorrektur bei 24 km zeigt Abb. 59.

Die größten Korrekturen liegen im Gebiet des nordatlantischen Streamers, der sich (in der oberen Karte in Abb. 59) als Zunge HNO<sub>3</sub>-armer tropischer Luftmassen etwa von Kalifornien bis nach Irland erstreckt, und an den tropischen Transportbarrieren bei etwa  $\pm 20^\circ$  Breite. Hierbei werden Korrekturen von zum Teil über 10 % nötig. Die Fluktuationen der Korrektur innerhalb der Tropen ist hauptsächlich auf die Empfindlichkeit des Retrievals bei niedrigen Mischungsverhältnissen zurückzuführen.

Abbildung 60 zeigt den Verlauf des Mischungsverhältnisses entlang eines CRISTA-Orbits über den nordatlantischen Streamer hinweg und an der südlichen tropischen Transportbarriere während CRISTA-1. Außerdem sind die Gesamtkorrektur durch Berücksichtigung horizontaler Gradienten und die Einzelkorrekturen bei Berücksichtigung von Mischungsverhältnisgradienten und Temperaturgradienten allein dargestellt.

Wie erwartet, senkt die Korrektur in Gebieten starker horizontaler Gradienten niedrige Mischungsverhältnisse ab und hebt hohe an, was einer lokalen Kontrastverstärkung entspricht.

Obwohl die horizontalen Gradienten in allen Höhenstufen, die den aktuellen Sehstrahl

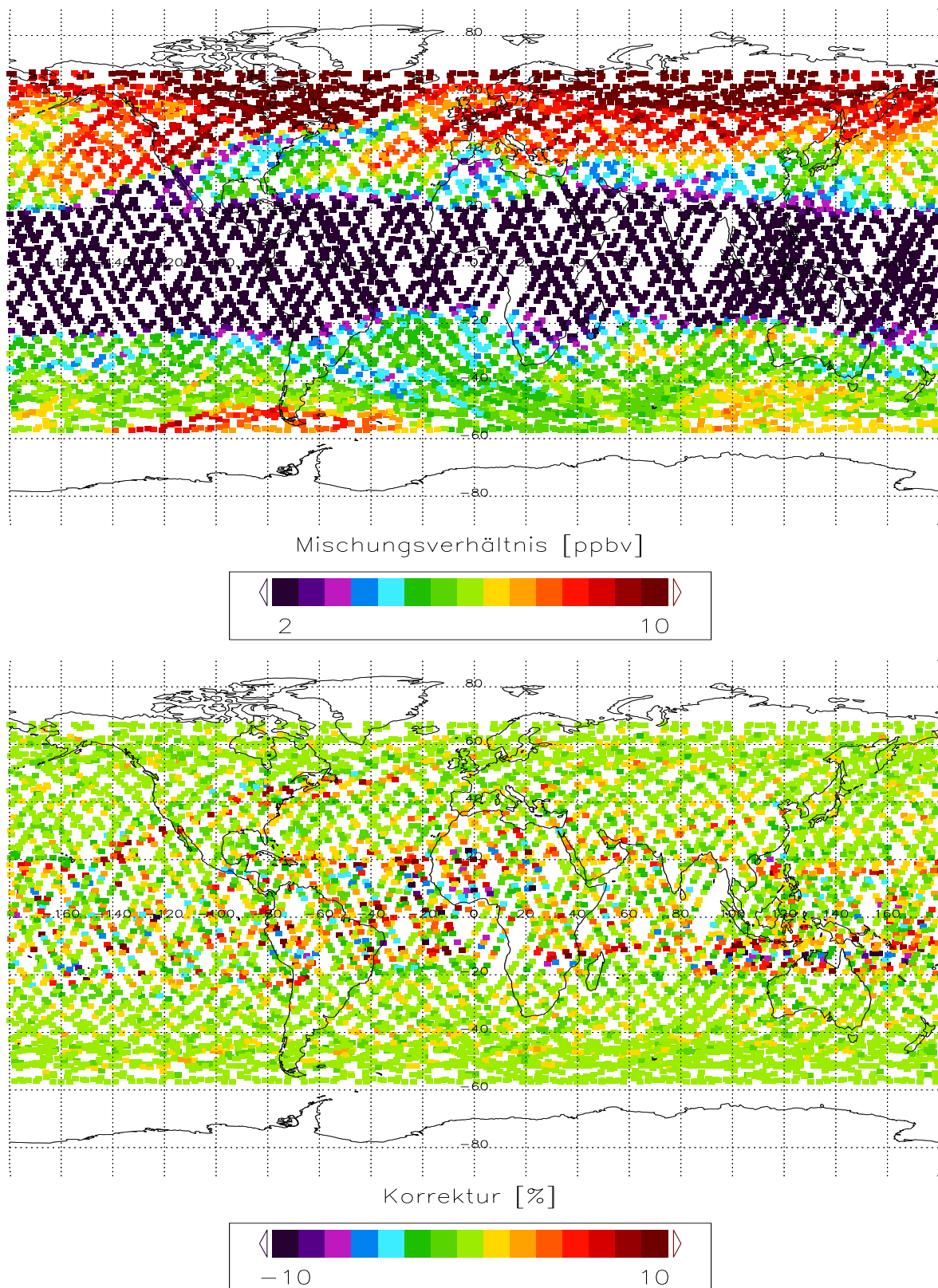


Abbildung 59:  $\text{HNO}_3$ -Verteilung und Gradientenkorrektur bei 24 km

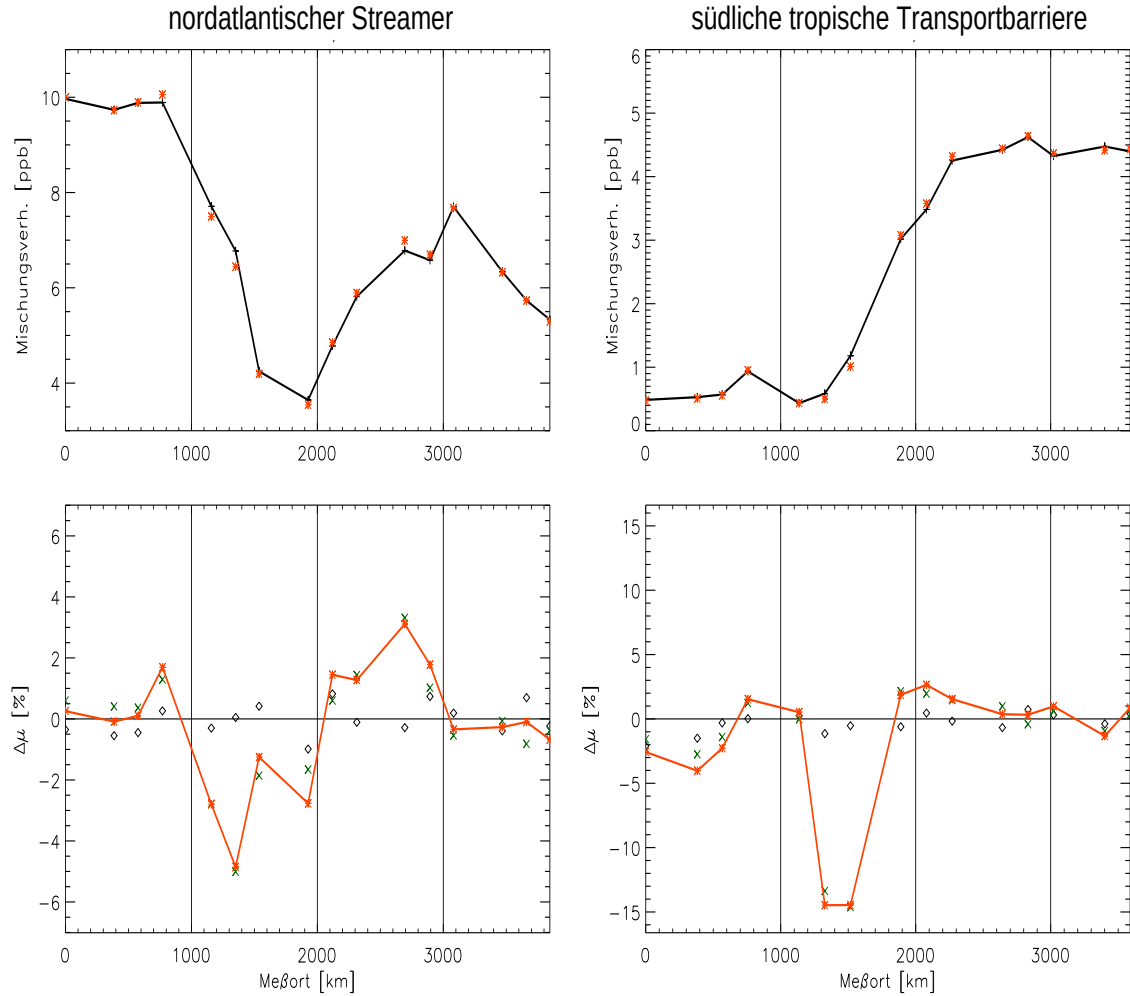


Abbildung 60: Korrekturen bei Berücksichtigung von horizontalen Gradienten: Die obere Reihe zeigt die Ergebnisse des Standardretrievals (schwarz) und des korrigierten Retrievals (rot) für  $\text{HNO}_3$  in 24 km Höhe. In der unteren Reihe ist die zugehörige Korrektur im Mischungsverhältnis aufgrund von horizontalen Temperaturgradienten (schwarz), horizontalen Mischungsverhältnis-Gradienten (grün) und die Gesamtkorrektur (rot) gezeigt.

beeinflussen, berücksichtigt wurden, stammt der größte Beitrag natürlich aus der aktuell auszuwertenden Höhenstufe (Tangentenschicht). Dies verdeutlicht Abb. 61, in der neben dem Referenzlauf ohne horizontale Gradienten und dem Retrievalauf mit Berücksichtigung horizontaler Gradienten im gesamten Profil (vgl. Abb. 60) der entsprechende Datensatz dargestellt ist, in den nur die horizontalen Gradienten der jeweiligen Tangentschicht eingingen.

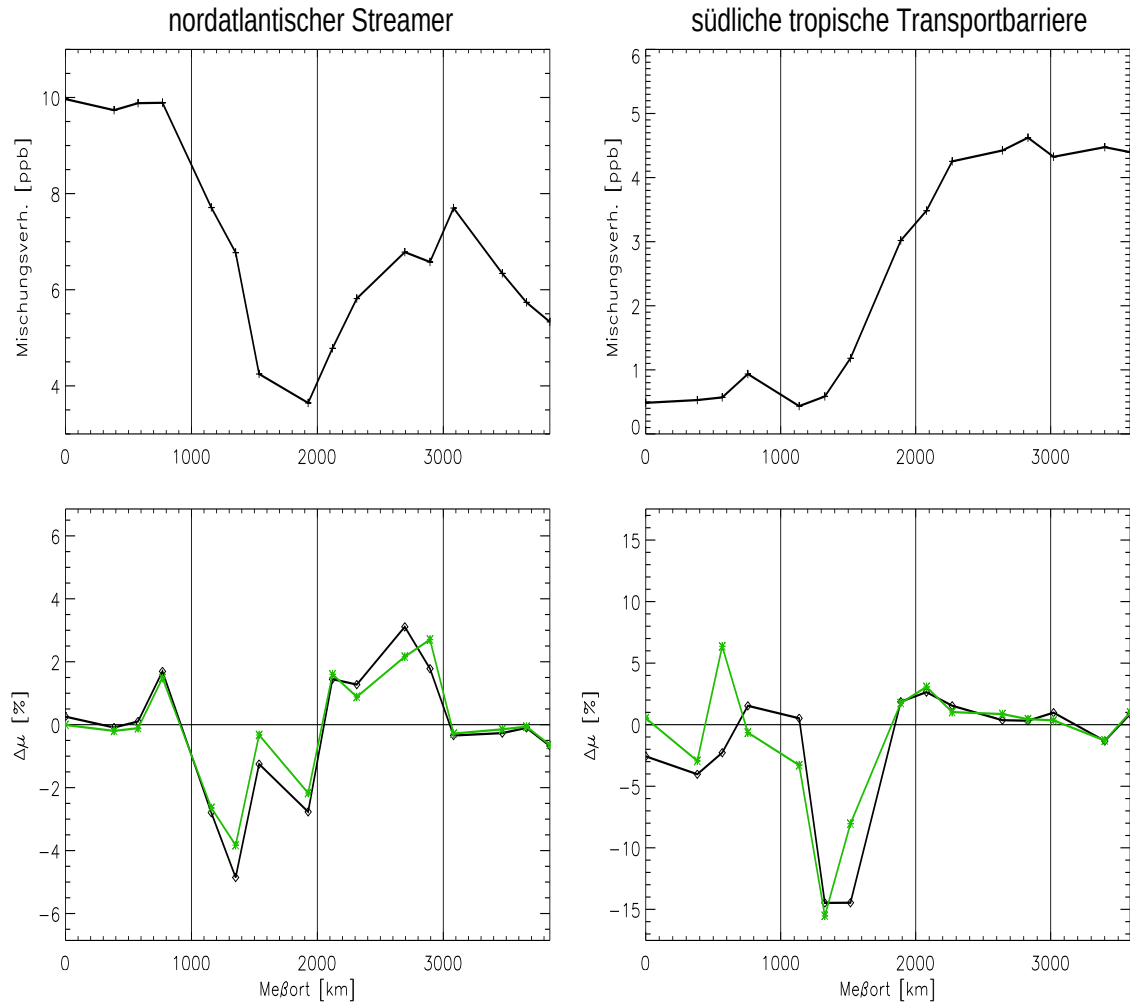


Abbildung 61: Korrekturen bei Berücksichtigung von horizontalen Gradienten im gesamten Profil bzw. nur in der Tangentenschicht: Die obere Reihe zeigt die Ergebnisse des Standardretrievals (schwarz) für  $\text{HNO}_3$  in 24 km Höhe. In der unteren Reihe ist die zugehörige Korrektur im Mischungsverhältnis aufgrund der Korrektur mittels horizontaler Gradienten (in Temperatur und Mischungsverhältnis) in allen Höhenstufen (schwarz) und aufgrund der Korrektur nur in der aktuellen Höhenstufe (grün) gezeigt.

## B Literaturverzeichnis

- Abrams, M. C., A. Y. Chang, M. R. Gunson, M. M. Abbas, A. Goldman, F. W. Irion, H. A. Michelsen, M. J. Newchurch, C. P. Rinsland, G. P. Stiller und R. Zander, On the assessment and uncertainty of atmospheric trace gas burden measurements with high-resolution infrared solar occultation spectra from space by the ATMOS experiment, *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 2337–2340, 1996.
- Adel, A., Note on atmospheric oxides of nitrogen, *Astrophys. J.*, **90**, 627, 1939.
- Aellig, C. P., N. Kämpfer, C. Rudin und R. M. Bevilacqua, Error Analysis of ClO, and H<sub>2</sub>O abundance profiles retrieved from millimeter wave limb sounding measurements, *J. Geophys. Res.*, **98**, 2975–2983, 1993.
- Aellig, C. P., N. Kämpfer, C. Rudin, R. M. Bevilacqua, W. Degenhardt, P. Hartogh, C. Jarchow, K. Künzi, J. J. Olivero, C. Croskey, J. W. Waters und H. A. Michelsen, Latitudinal distribution of upper stratospheric ClO as derived from space borne microwave spectroscopy, *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 2321–2324, 1996.
- Bacmeister, J. T., V. Küll, D. Offermann, M. Riese und J. W. Elkins, Intercomparison of satellite and aircraft observations of ozone, CFC-11, and NO<sub>y</sub> using trajectory mapping, *J. Geophys. Res.*, **104**, 16379–16390, 1999.
- Ballard, J., W. B. Johnson, M. R. Gunson und P. T. Wassell, Absolute absorption coefficients of ClONO<sub>2</sub> infrared bands at stratospheric temperatures, *J. Geophys. Res.*, **93**, 1659–1665, 1988.
- Bittner, M. und D. Offermann, CRISTA/MAHRSI–Campaign Handbook, Bergische Universität–Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal, 1994.
- Brasseur, G. P. und S. Solomon, *Aeronomy of the Middle Atmosphere*, (second edition), D. Reidel Publishing Company, Boston, 1986.
- Brewer, A. W., Evidence for a world circulation provided by measurements of helium and water vapor distribution in the stratosphere, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **75**, 351–363, 1949.
- Brown, L. R., M. R. Gunson, R. A. Toth, F. W. Irion, C. P. Rinsland und A. Goldman, 1995 Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy (ATMOS) Linelist, *Appl. Opt.*, **35**, 2828–2848, 1996.
- Brown, S. S., R. K. Talukdar und A. R. Ravishankara, Reconsideration of the rate constant for the reaction of hydroxyl radicals with nitric acid, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3031–3037, 1999a.

- Brown, S. S., R. K. Talukdar und A. R. Ravishankara, Rate constants for reaction  $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3$  under atmospheric conditions, *Chem. Physics Lett.*, **299**, 277–284, 1999b.
- Butchart, N. und E. E. Remsberg, The area of the stratospheric polar vortex as a diagnostic for tracer transport on an isentropic surface, *J. Atmos. Sci.*, **43**, 1319–1339, 1986.
- Cadle, R. D., P. Crutzen und D. Ehhalt, Heterogenous chemical reactions in the stratosphere, *J. Geophys. Res.*, **80**, 3381–3385, 1975.
- Carslaw, K. S., T. Peter und S. L. Clegg, Modeling the composition of liquid stratospheric aerosols, *Reviews of Geophys.*, **35**, 125–154, 1997.
- Chapman, S., A theory of upper atmospheric ozone, *Mem. R. Meteorol. Soc.*, **3**, 103–125, 1930.
- Cohen, R. C., K. K. Perkins, L. C. Koch, R. M. Stimpfle, P. O. Wennberg, T. F. Hanisco, E. J. Lanzendorf, G. P. Bonne, P. B. Voss, R. J. Salawitch, L. A. Del Negro, J. C. Wilson, C. T. McElroy und T. P. Bui, Quantitative constraints on the atmospheric chemistry of nitrogen oxides: An analysis along chemical coordinates, *J. Geophys. Res.*, **105**, 24283–24304, 2000.
- Crutzen, P. J., The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *Q. J. R. Meteorol. 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.
- Danilin, M. Y., J. M. Rodriguez, W. Hu, M. K. W. Ko, D. K. Weisenstein, J. B. Kumer, J. L. Mergenthaler, J. M. Russel III, M. Koike, G. K. Yue, N. B. Jones und P. V. Johnston, Nitrogen species in the post-Pinatubo stratosphere: model analysis utilizing UARS measurements, *J. Geophys. Res.*, **104**, 8247–8262, 1999.
- DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb und M. J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, *JPL Publ.* 94–26, Pasadena, USA, 1994.
- DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb und M. J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, *JPL Publ.* 97–4, Pasadena, USA, 1997.

- Dessler, A. E., The chemistry and physics of stratospheric ozone, R. Dmowska und J. R. Holton und H. T. Rossby (Herausg.): International Geophysics Series 74 Academic Press Inc., San Diego, USA, 2000.
- Dobson, G.M.G., Origin and distribution of polyatomic molecules in the atmosphere, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **236**, 187–193, 1956.
- Ern, M., Interpolation asynoptischer Satellitendaten, Diplomarbeit WU D 93–35, Bergische Universität–Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal, 1993.
- Ern, M., Relaxationseffekte der CRISTA–Infrarotdetektoren und ihre Korrektur, Dissertation WUB–DIS 2000–4, Bergische Universität–Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal, 2000.
- Evans, W. F. J., C. T. McElroy und I.E. Galbally, The conversion of  $\text{N}_2\text{O}_5$  to  $\text{HNO}_3$  at high latitudes in winter, *Geophys. Res. Lett.*, **12**, 825–828, 1985.
- Fahey, D. W., S. R. Kawa, E. L. Woodbridge, P. Tin, J. C. Wilson, H. H. Jonsson, J. E. Dye, D. Baumgardner, S. Borrmann, D. W. Toohey, L. M. Avallone, M. H. Proffitt, J. Margitan, M. Loewenstein, J. R. Podolske, R. J. Salwisch, S. C. Wofsy, M. K. W. Ko, D. E. Anderson, M. R. Schoeberl und K. R. Chan, In situ measurements constraining the role of sulphate aerosols in midlatitude ozone depletion, *Nature*, **363**, 509–514, 1993.
- Farman, J. C., B. G. Gardiner und J. D. Shanklin, Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal  $\text{Cl}_x/\text{NO}_x$  interaction, *Nature*, **315**, 207–210, 1985.
- Fish, D. J., H. K. Roscoe und P. V. Johnston, Possible causes of stratospheric  $\text{NO}_2$  trends observed at Lauder, New Zealand, *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 3313–3316, 2000.
- Gao, R. S., D. W. Fahey, R. J. Salawitch, S. A. Lloyd, D. E. Anderson, R. DeMajistre, C. T. McElroy, E. L. Woodbridge, R. C. Wamsley, S. G. Donnelly, L. A. Del Negro, M. H. Proffitt, R. M. Stimpfle, D. W. Kohn, R. Kawa, L. R. Lait, M. Loewenstein, J. R. Podolske, E. R. Keim, J. E. Dye, J. C. Wilson und K. R. Chan, Partitioning of the reactive nitrogen reservoir in the lower stratosphere of the southern hemisphere: Observations and modeling, *J. Geophys. Res.*, **102**, 3935–3949, 1997.
- Gao, R. S., D. W. Fahey, L. A. Del Negro, S. G. Donnelly, E. R. Keim, J. A. Neuman, E. Teverovskaia, P. O. Wennberg, T. F. Hanisco, E. J. Lanzendorf, M. H. Proffitt, J. J. Margitan, J. C. Wilson, J. W. Elkins, R. M. Stimpfle, R. C. Cohen, C. T. McElroy, T. P. Bui, R. J. Salawitch, S. S. Brown, A. R. Ravishankara, R. W. Portman, M. K. W. Ko, D. K. Weisenstein und P. A. Newman, A comparison of observations and model simulations of  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_y$  in the lower stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 1153–1156, 1999.

- Gierczak, T., J. B. Burkholder und A. R. Ravishankara, Temperature dependent rate for the reaction  $\text{O}(^3\text{P}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ , *J. Phys. Chem. A*, **103**, 877–883, 1999.
- Gille, J. C. und J. M. Russel III, The limb infrared monitor of the stratosphere: Experiment description, performance, and results, *J. Geophys. Res.*, **89**, 5125–5140, 1984.
- Gordley, L. L. und J. M. Russel III, Rapid Inversion of Limb Radiance Data Using an Emissivity Growth Approximation, *Appl. Opt.*, **20**, 807–813, 1981.
- Gordley, L. L., J. M. Russell III, L. J. Mickley, J. E. Frederick, J. H. Park, K. A. Stone, G. M. Beaver, J. M. Mc Inerney, L. E. Deaver, G. C. Toon, F. J. Murcray, R. D. Blatherwick, M. R. Gunson, J. P. D. Abbatt, R. L. Mauldin III, G. H. Mount, B. Sen und J.-F. Blavier, Validation of nitric oxide and nitrogen dioxide measurements made by the Halogen Occultation Experiment for UARS platform, *J. Geophys. Res.*, **101**, 10241–10266, 1996.
- Graedel, T.E. und P.J. Crutzen, Chemie der Atmosphäre: Bedeutung für Klima und Umwelt, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1994.
- Granier, C. und G. P. Brasseur, Ozone and other trace gases in the Arctic and Antarctic regions: Three-dimensional model simulations, *J. Geophys. Res.*, **96**, 2995–3011, 1991.
- Griffing, G. W., Ozone and oxides of nitrogen production during thunderstorms, *J. Geophys. Res.*, **82**, 943–950, 1977.
- Grossmann, K.-U., Recent improvements in middle atmosphere remote sounding techniques: The CRISTA-SPAS experiment, *Geophys. Monograph*, **123**, 287–304, 2000.
- Grossmann, K. U., D. Offermann, O. Gusev, J. Oberheide, M. Riese und R. Spang, The CRISTA-2 mission, *J. Geophys. Res.*, im Druck, 2002.
- Gunson, M. R., M. M. Abbas, M. C. Abrams, M. Allen, L. R. Brown, A. Y. Chang, A. Goldman, F. W. Irion, L. L. Lowes, E. Mahieu, G. L. Manney, H. A. Michelsen, M. J. Newchurch, C. P. Rinsland, R. J. Salawitch, G. P. Stiller, G. C. Toon, Y. L. Yung und R. Zander, The atmospheric trace molecule spectroscopy (ATMOS) experiment: Deployment on the ATLAS Space Shuttle missions, *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 2333–2336, 1996.
- Hanson, D. R. und A. R. Ravishankara, Reactive uptake of  $\text{ClONO}_2$  onto sulfuric acid due to reaction with  $\text{HCl}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  *J. Phys. Chem. A*, **98**, 5728–5734, 1994.
- Hanson, D. R. und A. R. Ravishankara, Heterogeneous chemistry of bromine species in sulfuric acid under stratospheric conditions, *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 385–388, 1995.



- Haynes, P. H. und M. E. McIntyre, On the conservation and impermeability theorems for potential vorticity, *J. Atmos. Sci.*, **47**, 2021–2031, 1990.
- 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. Atmos. Sci.*, **48**, 651–678, 1991.
- Hervig, M. E., J. M. Russell III, L. L. Gordley, J. Daniels, S. R. Drayson und J. H. Park, Aerosol effects and corrections in the Halogen Occultation Experiment, *J. Geophys. Res.*, **100**, 1067–1079, 1995.
- Hervig, M. E., T. Deshler und J. M. Russell III, Aerosol size distributions obtained from HALOE spectral extinction measurements, *J. Geophys. Res.*, **103**, 1573–1583, 1998.
- Hess, P. G., Mixing processes following the final stratospheric warming, *J. Atmos. Sci.*, **48**, 1625–1641, 1991.
- Holton, J. R., P. H. Haynes, M. E. McIntyre, A. R. Douglass, R. B. Rood und L. Pfister, Stratosphere-troposphere exchange, *Reviews of Geophys.*, **33**, 403–439, 1995.
- Jackman, C. H., E. L. Fleming und F. M. Vitt, Influence of extremely large solar proton events in a changing stratosphere, *J. Geophys. Res.*, **105**, 11659–11670, 2000.
- Jarisch, M., D. Offermann, M. Riese und D. J. Wuebbels, Measurements of stratospheric trace gases by a balloon-borne infrared spectrometer in France, *J. Atmos. Terr. Phys.*, **59**, 1747–1755, 1997.
- Johnston, H., Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust, *Science*, **173**, 517–522, 1971.
- Jones, R. L. und J. A. Pyle, Observations of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O by the NIMBUS 7 SAMS: A comparison with in situ data and two-dimensional numerical model calculations, *J. Geophys. Res.*, **89**, 5263–5279, 1984.
- Juckes, M. N. und M. E. McIntyre, A high-resolution one-layer model of breaking planetary waves in the stratosphere, *Nature*, **328**, 590–596, 1987.
- Jucks, K. W., D. G. Johnston, K. V. Chance, W. A. Traub und R. J. Salawitch, Nitric acid in the middle stratosphere as a function of altitude and aerosol loading, *J. Geophys. Res.*, **104**, 26715–26723, 1999.
- Khattatov, B. V., J. C. Gille, L. V. Lyjak, G. P. Brasseur, V. L. Dvortsov, A. E. Roche und J. W. Waters, Assimilation of photochemically active species and analysis of UARS data, *J. Geophys. Res.*, **104**, 18715–18737, 1999.

- King, P., I. R. McKinnon, J. G. Mathieson und I. R. Wilson, Upper limit to stratospheric  $\text{N}_2\text{O}_5$  abundance, *J. Atmos. Sci.*, **33**, 1657–1659, 1976.
- Kinnison, D. E., K. E. Grant, P. S. Connell, D. A. Rotman und D. J. Wuebbles, The chemical and radiative effects of the Mount Pinatubo eruption *J. Geophys. Res.*, **99**, 25705–25731, 1994.
- Koike, M., N. B. Jones, W. A. Matthews, P. V. Johnston, R. L. McKenzie, D. Kinnison und J. Rodriguez, Impact of Pinatubo aerosols on the partitioning between  $\text{NO}_2$  and  $\text{HNO}_3$ , *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 597–600, 1994.
- Kondo, Y., T. Sugita, M. Koike, S. R. Kawa, M. Y. Danilin, J. M. Rodriguez, S. Spreng, K. Golinger und F. Arnold, Partitioning of reactive nitrogen in the midlatitude lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, **105**, 1417–1424, 2000.
- Konopka, P., G. Günther, R. Müller, D. S. McKenna, D. Offermann und R. Spang, Stratospheric mixing driven by horizontal flow deformations: CRISTA-1 observations versus transport studies with the Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere (CLaMS), *J. Atmos. Sci.*, eingereicht, 2002.
- Kumer, J. B., S. R. Kawa, A. E. Roche, J. L. Mergenthaler, S. E. Smith, F. W. Taylor, P. S. Connell und A. R. Douglass, UARS first global  $\text{N}_2\text{O}_5$  data sets: Application to a stratospheric warming event in January 1992, *J. Geophys. Res.*, **102**, 3575–3582, 1997.
- Küll, V., Erweiterung des Retrievalprogramms: Berücksichtigung von horizontalen Gradienten, CRISTA-Engineering Report vom 1.4.1999, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal, 1999.
- Langley, S. P., The absorption lines in the infrared spectrum of the sun, *Ann. Astrophys. Obs. Smithsonian Inst.*, **1**, 7, 1900.
- Lary, D. J., Catalytic destruction of stratospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, **102**, 21515–21526, 1997.
- Lehmacher, G. und D. Offermann, CRISTA/MAHRSI-Campaign 2 Handbook, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal, 1997.
- Marshall, B. T., L. L. Gordley und D. A. Chu, BANDPAK: Algorithms for modeling broadband transmission and radiance *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **52**, 581–599, 1994.
- Massie, S. T., T. Deshler, G. E. Thomas, J. L. Mergenthaler und J. M. Russel III, Evolution of the infrared properties of the Mount Pinatubo aerosol cloud over Laramie, Wyoming, *J. Geophys. Res.*, **101**, 23007–23019, 1996.

- McCormick, M. P., L. W. Thomason und C. R. Trepte, Atmospheric effects of the Mt Pinatubo eruption, *Nature*, **373**, 399–404, 1995.
- McIntyre, M. E. und T. N. Palmer, The 'surf zone' in the stratosphere, *J. Atmos. Terr. Phys.*, **46**, 825–849, 1984.
- Michelsen, H. A., G. L. Manney, M. R. Gunson und R. Zacher, Correlations of stratospheric abundances of  $\text{NO}_y$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , and  $\text{CH}_4$  derived from ATMOS measurements, *J. Geophys. Res.*, **103**, 28347–28359, 1998.
- Minschwaner, R. J. Salawitch und M. B. McElroy, Implications for  $\text{O}_3$  and lifetimes of  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CFCl}_3$ , and  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , *J. Geophys. Res.*, **98**, 10543–10561, 1993.
- Molina, M. J. und F. S. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom catalysed destruction of ozone, *Nature*, **249**, 810–812, 1974.
- Morris, G. A., D. B. Considine, A. E. Dessler, S. R. Kawa, J. Kumer, J. Mergenthaler, A. Roche und J. M. Russel III, Nitrogen partitioning in the middle stratosphere as observed by the Upper Atmosphere Research Satellite, *J. Geophys. Res.*, **102**, 8955–8965, 1997.
- 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. Russel 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.
- Murcray, D. G., T. G. Kyle, F. H. Murcray und W. J. Williams, Nitric acid and nitric oxide in the lower stratosphere, *Nature*, **218**, 78–79, 1968.
- Murcray, D. G., F. H. Murcray, W. J. Williams, T. G. Kyle und A. Goldman, Variation of the infrared solar spectrum between  $700\text{cm}^{-1}$  and  $2240\text{cm}^{-1}$  with altitude, *Appl. Opt.*, **8**, 2519–2536, 1969.
- Neu, J. L. und R. A. Plumb, Age of air in a “leaky pipe” model of stratospheric transport, *J. Geophys. Res.*, **104**, 19243–19255, 1999.
- Nicolet, M., Nitrogen oxides in the chemosphere, *J. Geophys. Res.*, **70**, 679–689, 1965.
- Offermann, D., CRISTA: A space shuttle experiment for middle atmosphere small scale structures, in : Thrane, E.V. et al. (Herausg.): Coupling Processes in the Lower and Middle Atmosphere, S. 389–401, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993.
- Offermann, D., K.-U. Grossmann, P. Barthol, P. Knieling, M. Riese und R. Trant, Cryogenic Infrared Spectrometers and Telescopes for the Atmosphere (CRISTA) experiment and middle atmosphere variability, *J. Geophys. Res.*, **104**, 16311–16325, 1999.

- Osterman, G. B., B. Sen., G. C. Toon, R. J. Salawitch, J. J. Margitan, J.-F. Blavier, D. W. Fahey und R. S. Gao, Partitioning of  $\text{NO}_y$  species in the summer Arctic stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 1157–1160, 1999.
- Plumb, R. A., A “tropical pipe” model of stratospheric transport, *J. Geophys. Res.*, **101**, 3957–3972, 1996.
- Portmann, R. W., S. S. Brown, T. Gierczak, R. K. Talukdar, J. B. Burkholder und A. R. Ravishankara, Role of nitrogen oxides in the stratosphere: A reevaluation based on laboratory studies, *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 2387–2390, 1999.
- Preuße, P., Vorbereitung der Eichung der CRISTA-Spektrometer, Diplomarbeit WU D 94–45, Bergische Universität–Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal, 1995a.
- Preuße, P., Überblick über die Eichparameter, CRISTA-Engineering-Report vom 20.12.1995, Bergische Universität–Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal, 1995b.
- Randel, J. W., F. Wu, J. M. Russell III, A. Roche und J. W. Waters, Seasonal cycles and QBO variations in stratospheric  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$  observed in UARS HALOE data, *J. Atmos. Sci.*, **55**, 163–185, 1998.
- Randel, J. W., F. Wu, J. M. Russell III und J. W. Waters, Space-time pattern of trends in stratospheric constituents derived from UARS measurements, *J. Geophys. Res.*, **104**, 3711–3727, 1999.
- Randeniya, L. K., I. C. Plumb und K. R. Ryan,  $\text{NO}_y$  and  $\text{Cl}_y$  partitioning in the middle stratosphere: A box model investigation using HALOE data, *J. Geophys. Res.*, **104**, 26667–26686, 1999.
- Renard, J.-B., M. Pirre, C. Roberts, G. Moreau, D. Huguenin und J.M. Russell III, Nocturnal vertical distribution of stratospheric  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  and  $\text{NO}_3$  from balloon measurements, *J. Geophys. Res.*, **101**, 28793–28804, 1996.
- Riese, M., X. Tie, G. P. Brasseur und D. Offermann, Three-dimensional simulations of stratospheric trace gas distributions measured by CRISTA, *J. Geophys. Res.*, **104**, 16419–16435, 1999a.
- Riese, M., R. Spang, P. Preuße, M. Ern, M. Jarisch, D. Offermann und K. U. Großmann, Cryogenic Infrared Spectrometers and Telescopes for the Atmosphere (CRISTA) data processing and atmospheric temperature and trace gas retrieval, *J. Geophys. Res.*, **104**, 16349–16367, 1999b.
- Riese, M., V. Küll, X. Tie, G. P. Brasseur, D. Offermann, G. Lehmacher und A. Franzen, Modeling of nitrogen species measured by CRISTA, *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 2221–2224, 2000.

- Riese, M., A. Franzen, X. Tie und D. Offermann, Tracer structures in the southern hemispheric middle stratosphere observed by CRISTA-1, *Adv. Space Res.*, **27**, 1623–1628, 2001.
- Riese, M., G. L. Manney, J. Oberheide, X. Tie, V. Küll und D. Offermann, Stratospheric transport by planetary wave mixing as observed during CRISTA 2, *J. Geophys. Res.*, akzeptiert, 2002.
- Rinsland, C. P., M. R. Gunson, M. C. Abrams, L. L. Lowes, R. Zander, E. Mahieu, A. Goldman, M. K. W. Ko, J. M. Rodriguez und N. D. Sze, Heterogeneous conversion of  $\text{N}_2\text{O}_5$  to  $\text{HNO}_3$  in the post-Mount Pinatubo eruption stratosphere, *J. Geophys. Res.*, **99**, 8213–8219, 1994.
- Roscoe, H. K., Review and revision of measurements of stratospheric  $\text{N}_2\text{O}_5$ , *J. Geophys. Res.*, **96**, 10879–10884, 1991.
- Rose, K. und G. P. Brasseur, A three-dimensional model of chemically active trace species in the middle atmosphere during disturbed winter conditions *J. Geophys. Res.*, **96**, 16387–16403, 1989.
- Rothman, L.S., C.P. Rinsland, A. Goldman, S.T. Massie, D.P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R.R. Gamache, R.B. Wattson, K. Yoshino, K.V. Chance, K.W. Jucks, L.R. Brown, V. Nemtchinov und P. Varanasi, The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **60**, 665–710, 1998.
- Sander, S. P., R. R. Friedl, W. B. De More, D. M. Golden, M. J. Kurylo, R. F. Hampson, R. E. Huie, G. K. Moortgat, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb und M. J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, *JPL Publ.* 00–003, Pasadena, USA, 2000.
- Sen, B., G. C. Toon, G. B. Osterman, J.-F. Blavier, J. J. Margitan und R. J. Salawitch, Measurements of reactive nitrogen in the stratosphere, *J. Geophys. Res.*, **103**, 3571–3585, 1998.
- Siskind, D. E., J. T. Bacmeister und M. E. Summers, A new calculation of chemical eddy transport for several middle atmospheric tracers, *J. Geophys. Res.*, **103**, 31321–31329, 1998.
- Smith, A. K., L. V. Lyjak und J. C. Gille, The eddy transport of non-conserved trace species derived from satellite data, *J. Geophys. Res.*, **93**, 11103–11122, 1988.
- Smith, A. K., Numerical simulation of global variations of temperature, ozone, and trace species in the stratosphere, *J. Geophys. Res.*, **100**, 1253–1269, 1995.

- Spang, R., Das Datensystem zur Auswertung der CRISTA-Missionsdaten, Dissertation WUB-DIS 97-4, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal, 1997.
- Swinbank, R. und A. O'Neill, A stratosphere-troposphere data assimilation system, *Mon. Weather Rev.*, **82**, 686-702, 1994.
- Thomason, L. W., L. R. Poole und T. Deshler, A global climatology of stratospheric aerosol surface area density deduced from Stratospheric Aerosol and Gas Experiment II measurements : 1984-1994, *J. Geophys. Res.*, **102**, 8967-8976, 1997.
- Trant, R., Entwicklung eines raumflugtauglichen Kryostaten für das CRISTA-Experiment, Dissertation WUB-DIS 93-6, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal, 1993.
- Valks, P. J. M. und G. J. M. Velders, The present-day and future impact of  $\text{NO}_x$  emissions from subsonic aircraft on the atmosphere in relations to the impact of  $\text{NO}_x$  surface sources, *Annales Geophys.*, **17**, 1064-1079, 1999.
- Waters, J. W., W. G. Read, L. Froidevaux, T. A. Lungu, V. S. Perun, R. A. Stachnik, R. F. Jarnot, R. E. Cofield, E. F. Fishbein, D. A. Flower, J. R. Burke, J. C. Hardy, L. L. Nakamura, B. P. Ridenoure, Z. Shippony, R. P. Thurstans, L. M. Avallone, D. W. Toohey, R. L. de Zafra und D. T. Shindell, Validation of UARS Microwave Limb Sounder CIO measurements, *J. Geophys. Res.*, **101**, 10091-10127, 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.
- Wattenbach W. und K. Moritz, Astronomical Shuttle Pallet Satellite (ASTRO-SPAS), *Acta Astronautica*, **40**, 723-732, 1997.
- Webster, C. R., R. D. May, R. Toumi und J. A. Pyle, Active nitrogen partitioning and the nighttime formation of  $\text{N}_2\text{O}_5$  in the stratosphere: Simultaneous in situ measurements of  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{O}_3$ , and  $\text{N}_2\text{O}$  using the BLISS diode laser spectrometer, *J. Geophys. Res.*, **95**, 13851-13866, 1990.
- Webster, C. R., R. D. May, M. Allen, L. Jaeglé und P. M. McCormick, Balloon profiles of stratospheric  $\text{NO}_2$  and  $\text{HNO}_3$  for testing the heterogenous hydrolysis of  $\text{N}_2\text{O}_5$  on sulfate aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 53-56, 1994.

Zhang, R., N. T. Sanger, R. E. Orville, X. Tie, W. Randel und E. R. Williams, Enhanced  $\text{NO}_x$  by lightning in the upper troposphere and lower stratosphere inferred from the UARS global  $\text{NO}_2$  measurements, *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 685–688, 2000.