

Spurengasmessungen in der  
Tropopausenregion  
zur Charakterisierung von  
Stratosphären-Troposphären-  
Austauschprozessen



Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

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

von  
Dipl.-Met. Thomas Wetter  
aus Bad Homburg

Frankfurt am Main 2002

(D F 1)

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

Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Oschmann  
Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Schmidt, Universität Frankfurt  
Prof. Dr. Jos Lelieveld, MPI Mainz  
Datum der Disputation: 8. Januar 2003

NOW NATURE IS NOT AT VARIANCE WITH ART, NOR ART WITH NATURE;  
THEY BEING BOTH THE SERVANTS OF HIS PROVIDENCE:  
ART IS THE PERFECTION OF NATURE: WERE THE WORLD NOW AS IT  
WAS THE SIXT DAY, THERE WERE YET A CHAOS:  
NATURE HATH MADE ONE WORLD, AND ART ANOTHER. IN BRIEFE,  
ALL THINGS ARE ARTIFICIALL, FOR NATURE IS THE ART OF GOD.

— **Sir Thomas Browne**  
*Religio Medici (1643)*



# Inhaltsverzeichnis

Überblick	1
<b>1 Dynamik und Chemie in der Tropopausenregion</b>	<b>3</b>
1.1 Stratosphären-Troposphären-Austausch . . . . .	3
1.1.1 Troposphäre und Stratosphäre . . . . .	3
1.1.2 Die globale atmosphärische Zirkulation . . . . .	6
1.1.3 Die Tropopausenregion . . . . .	9
1.1.4 Stratosphären-Troposphären-Austausch . . . . .	12
1.1.5 Tropopausenregion, STE und Globaler Wandel . . . . .	15
1.2 Atmosphärische Tracer . . . . .	16
1.2.1 Chemie in Troposphäre und Stratosphäre . . . . .	16
1.2.2 N <sub>2</sub> O, FCKWs und Halone . . . . .	17
1.2.3 Die Alterstracer SF <sub>6</sub> und CO <sub>2</sub> . . . . .	20
1.2.4 Kohlenmonoxid (CO) . . . . .	22
1.2.5 Potentielle Vorticity (PV) . . . . .	22
1.3 STE in den Extratropen . . . . .	24
1.3.1 Isentroper Austausch . . . . .	24
1.3.2 Konvektion . . . . .	28
1.4 Aktuelle STE-Forschung . . . . .	30
1.4.1 STREAM . . . . .	32
1.4.2 SPURT . . . . .	33
<b>2 Die in-situ Gaschromatographen GhOST und GhOST II</b>	<b>35</b>
2.1 Der Gaschromatograph GhOST . . . . .	35
2.1.1 Gaschromatographie . . . . .	36
2.1.2 Datenauswertung . . . . .	38
2.2 GhOST: Qualität der Meßdaten . . . . .	42
2.2.1 Reproduzierbarkeit der Labormessungen . . . . .	42
2.2.2 Absolute Genauigkeit der Kalibration . . . . .	43
2.2.3 Fehlerbetrachtung: GhOST im Flugbetrieb . . . . .	45
2.2.4 Vergleichsmessungen . . . . .	47
2.3 Motivationen für GhOST II . . . . .	49
2.3.1 Ausbau des Geräts zur Messung von SF <sub>6</sub> und CO . . . . .	49
2.3.2 SCIAMACHY-Validierung . . . . .	49

2.4	Die Entwicklung von GhOST II . . . . .	50
2.4.1	Mechanischer Aufbau . . . . .	50
2.4.2	Elektronik . . . . .	52
2.4.3	Der Reduktions-Gasdetektor RGD-2 . . . . .	55
2.4.4	SPURT-Standard . . . . .	56
2.5	Gaschromatographie mit GhOST II . . . . .	58
2.5.1	Aufgabesystem . . . . .	58
2.5.2	Gaschromatographie bei der Testkampagne . . . . .	60
2.5.3	Integration von GhOST II bei der Testkampagne . . . . .	63
2.5.4	Gaschromatographie bei SPURT 1 . . . . .	66
2.5.5	Die Meßkampagne SPURT 1 mit GhOST II . . . . .	71
2.6	Ausblick: GhOST II in SPURT . . . . .	74
<b>3</b>	<b>STREAM 1998</b>	<b>75</b>
3.1	Instrumentierung . . . . .	76
3.2	GhOST während STREAM 98 . . . . .	77
3.3	Fallstudien . . . . .	80
3.3.1	Luftmassenunterschiede in der Troposphäre . . . . .	80
3.3.2	STE an einer Tropopausenfalte . . . . .	84
3.3.3	Konvektion in der Tropopausenregion . . . . .	87
3.4	Ergebnisse . . . . .	90
3.4.1	Langlebige Tracer in der Troposphäre . . . . .	90
3.4.2	Unterste Stratosphäre und Tropopausenregion . . . . .	92
3.4.3	Das mittlere Alter in der Untersten Stratosphäre . . . . .	96
<b>4</b>	<b>Tracer/Tracer-Korrelationen</b>	<b>99</b>
4.1	Korrelationen langlebiger Tracer . . . . .	101
4.1.1	Korrelationen von N <sub>2</sub> O, F11 und F12 mit Ozon . . . . .	101
4.1.2	Simultane Tracer-Messungen mit GhOST . . . . .	103
4.1.3	Langlebige Tracer: Trend 1996–1998 . . . . .	106
4.2	Mischung in der Untersten Stratosphäre . . . . .	107
4.3	Variabilität in der Untersten Stratosphäre . . . . .	110
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>113</b>
	<b>Anhang</b>	<b>117</b>
<b>A</b>	<b>STREAM 1998: Meßdaten</b>	<b>117</b>
<b>B</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>133</b>
B.1	Potentielle Vorticity . . . . .	133
B.2	Potentielle Temperatur . . . . .	134
B.3	Mischungsverhältnis . . . . .	134
B.4	Atmosphärische Lebenszeit $\tau$ . . . . .	135

---

B.5	FCKW-Codierung . . . . .	135
B.6	Fehlerrechnung . . . . .	136
B.7	Varianz . . . . .	137
B.8	Korrelation und Regression . . . . .	137
<b>C</b>	<b>GhOST II: Technik</b>	<b>139</b>
C.1	Elektronische Komponenten . . . . .	139
C.1.1	Multifunktionskarte ADC2 . . . . .	139
C.1.2	Analog-Digital-Wandler ADC3 . . . . .	140
C.1.3	Verteilerboard . . . . .	140
C.1.4	Relaiskarte . . . . .	141
C.1.5	Analogkarte . . . . .	141
C.1.6	Temperaturkarte . . . . .	142
C.2	Software . . . . .	148
C.3	Komponenten im GhOST II . . . . .	150
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>155</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>159</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>161</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>163</b>





# Überblick

Die Chemie und der Strahlungshaushalt der Erdatmosphäre werden nicht von den Hauptbestandteilen der Luft, Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) und Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ), sondern vielmehr durch die nur in relativ geringen Konzentrationen vorhandenen Spurengase und Aerosolpartikel beherrscht. So wird zum Beispiel durch Aerosole und Treibhausgase, wie Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ), Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Methan ( $\text{CH}_4$ ), die terrestrische Infrarotstrahlung in der Atmosphäre zurückgehalten, was eine um etwa  $33^\circ\text{C}$  wärmere Temperatur an der Erdoberfläche verursacht [Graedel & Crutzen, 1994]; ohne diesen natürlichen *Treibhauseffekt* läge die globale Mitteltemperatur unter  $-15^\circ\text{C}$ . Ein weiterer Spurenstoff, das Sauerstoffmolekül Ozon ( $\text{O}_3$ ), absorbiert im Wellenlängenbereich von 210–310 nm einen Großteil der für die Biosphäre schädlichen solaren UV-Strahlung, bevor sie die Erdoberfläche erreicht.

Mit den zunehmenden anthropogenen Emissionen von atmosphärischen Spurengasen, verursacht durch die wachsende Weltbevölkerung und die zunehmende Industrialisierung, wurde in den letzten Dekaden ein globaler Wandel bei der Zusammensetzung der Erdatmosphäre festgestellt: Konzentrationen von atmosphärischen Spurenstoffen verändern sich nicht mehr auf vergleichsweise langsamen geologischen Zeitskalen, sondern mit viel höheren Geschwindigkeiten, in einzelnen Fällen von bis zu einem Prozent pro Jahr [z. B. IPCC, 2001]. Langlebige Spurengase, die mehrere Jahrzehnte — oder sogar Jahrhunderte, wie das Treibhausgas Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) — in der Atmosphäre verbleiben, haben dabei einen besonders nachhaltigen Einfluß auf das irdische Klima und die stratosphärische Ozonschicht.

Die wohl bekanntesten Folgen dieser Veränderungen sind die globale Erwärmung durch die ansteigenden Emissionen von Treibhausgasen [z. B. IPCC, 2001] und der mit dem antarktischen “Ozonloch” [Farman et al., 1985] entdeckte drastische Ozonverlust in der Stratosphäre durch anthropogene Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW) [z. B. WMO, 1995, 1999].

Die Verteilung der für Ozonchemie und Klima relevanten Spurengase in der Atmosphäre hängt dabei nicht nur von der Verteilung ihrer Quellen und Senken ab, sondern wird maßgeblich durch verschiedene Transportprozesse beeinflusst. Der Austausch zwischen der mit anthropogenen Emissionen belasteten Troposphäre und den höheren Atmosphärenschichten Stratosphäre und Mesosphäre spielt dabei eine zentrale Rolle [z. B. Holton et al., 1995].

Die Untersuchung solcher Austauschprozesse an der Grenze zwischen den beiden atmosphärischen Kompartimenten Stratosphäre und Troposphäre mit Hilfe von präzisen in-situ Messungen langlebiger Spurengase ist Gegenstand dieser Arbeit.

Zuerst werden in **Kapitel 1** die dynamischen und chemischen Aspekte von Troposphäre und Stratosphäre erläutert. Dabei werden vor allem die globale atmosphärische Zirkulation, der Austausch zwischen Stratosphäre und Troposphäre und die Rolle der langlebigen Spurengase erläutert. Abschließend werden aktuelle Forschungsmethoden und -projekte aus diesem speziellen Forschungsgebiet vorgestellt.

Um die geringen Variationen langlebiger Spurengase in der Atmosphäre untersuchen zu können, ist eine aufwendige Analytik notwendig, die in **Kapitel 2** beschrieben wird: Zuerst wird der im Rahmen dieser Arbeit zur Messung der Spurengase  $N_2O$ , F11 und F12 eingesetzte flugzeuggetragene Gaschromatograph GhOST (**G**as **ch**romatograph for the **O**bservation of **S**tratospheric **T**racers) vorgestellt; die in dieser Arbeit untersuchte Meßgenauigkeit dieses Geräts wird dabei ausführlich dokumentiert. Anschließend wird die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Entwicklung des Meßgerätes GhOST II beschrieben, der als Nachfolgemodell von GhOST mit zahlreichen technischen Verbesserungen und zwei zusätzlichen Detektoren zur Messung von  $SF_6$  und Kohlenmonoxid (CO) aufgebaut wurde. Im Zuge der Entwicklung kam GhOST II bei zwei Meßkampagnen zum Einsatz.

In dieser Arbeit wurden in dem von der Europäischen Union geförderten STREAM 98-Projekt umfangreiche Messungen mit GhOST vorgenommen. **Kapitel 3** gibt einen Überblick über die gesamte Meßkampagne und die eingesetzte Instrumentierung. Die mit GhOST gewonnenen Daten werden, zusammen mit den Messungen und Modelldaten der verschiedenen partizipierenden Arbeitsgruppen, zur Untersuchung von Spurengasverteilungen und Stratosphären-Troposphären-Austauschprozessen herangezogen.

Mit Hilfe von Spurengas-Korrelationen werden in **Kapitel 4** Transport- und Mischungsvorgänge bei STREAM 98 untersucht und mit Ergebnissen von früheren Meßreihen verglichen. Zudem wird anhand der Korrelationen die Variabilität der untersuchten Spurengase in der *Untersten Stratosphäre* diskutiert.

Abschließend faßt **Kapitel 5** die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen und zeigt Perspektiven für zukünftige Forschungsarbeiten.

# Kapitel 1

## Dynamik und Chemie in der Tropopausenregion

### 1.1 Stratosphären-Troposphären-Austausch

#### 1.1.1 Troposphäre und Stratosphäre

Die **Troposphäre** [Kurzbildung zu griechisch *τρόπος* = Kehre, Wende und Atmosphäre (bezogen auf die ständig auf- und absteigenden Luftströme in dieser Schicht)] ist das unterste Stockwerk der Atmosphäre, in dem sich die wechselhaften Wettervorgänge abspielen [*Ahlheim*, 1987].

Die Troposphäre ist gekennzeichnet durch eine Temperaturabnahme mit der Höhe von im Mittel 6,5 K/km. (s. Abb. 1.1). Dieser Temperaturgradient entsteht durch den Wärmetransport vom Erdboden in die Atmosphäre: Die Erdoberfläche wird durch die Absorption solarer Strahlung erwärmt. Diese Wärme geht vom Boden auf die bodennahen Luftschichten über. Der Weitertransport der Wärme in höhere Schichten erfolgt durch Turbulenz und Konvektion. Ein erwärmtes Luftpaket das adiabatisch vom Boden aufsteigt dehnt sich aus, wenn es beim Aufstieg unter geringeren Luftdruck kommt. Die für diese Ausdehnungsarbeit erforderliche Energie muß das Luftpaket selbst aufbringen, so daß seine innere Energie und damit seine Temperatur mit zunehmender Höhe abnimmt [*DWD*, 1987]. Umgekehrt erwärmt sich ein Luftpaket, das beim adiabatischen Absinken komprimiert wird.

In der Troposphäre, die etwa drei Viertel der gesamten Atmosphärenmasse umfaßt, ist fast der gesamte Wasserdampf der Atmosphäre enthalten [*Liljequist & Cihak*, 1984]. Wolkenbildung, Niederschläge und sonstige mit den verschiedenen Aggregatzuständen des Wassers in Verbindung stehende Wettererscheinungen sind deshalb — bis auf wenige Ausnahmen — auf die Troposphäre beschränkt.

Durch die vertikale Temperaturverteilung herrscht in der Troposphäre generell eine labile Schichtung. Vorhandener Wasserdampf kann zudem für eine zusätzliche Labilisierung sorgen: Bei Kondensationsprozessen wird Luft durch die freiwerdende latente Energie des Wasserdampfes erwärmt;

ein feuchtes Luftpaket hat somit eine höhere innere Energie und kann bei eintretender Kondensation schneller und höher aufsteigen. Durch die labile Schichtung — verstärkt durch Kondensationsprozesse — ist die vertikale Durchmischung der Troposphäre sehr effektiv. Durch konvektive Prozesse kann eine vertikale Durchmischung in wenigen Stunden erfolgen, durch großräumige Wettersysteme in wenigen Tagen (vgl. Tabelle 1.1).

Zyklonale und antizyklonale Wettersysteme, planetare (Rossby-)Wellen und großräumige Zirkulationen sorgen in der Troposphäre für eine schnelle horizontale Durchmischung der Luft. In der Westwindzone der gemäßigten Breiten z. B. erfolgt die horizontale Mischung in wenigen Wochen, die Durchmischung einer ganzen Hemisphäre braucht nur wenige Monate. Die Mischung zwischen troposphärischer Nord- und Südhemisphäre über die Innertropische Konvergenzzone (ITCZ) hinweg dauert dagegen 0,7–1,8 Jahre [Warneck, 1987].

Die Troposphäre reicht bis zu der im Mittel zwischen 8 und 17 km liegenden **Tropopause** [Kurzbildung aus Troposphäre und griechisch  $\tau\alpha\nu\sigma\iota\varsigma$  = Beendigung]. Die Tropopause wird in der Meteorologie durch eine sprunghafte Änderung des vertikalen Temperaturgradienten definiert [WMO, 1957]. Darüber hinaus gibt es auch verschiedene chemische und dynamische Definitionen der Tropopause (s. Abschnitt 1.1.3).

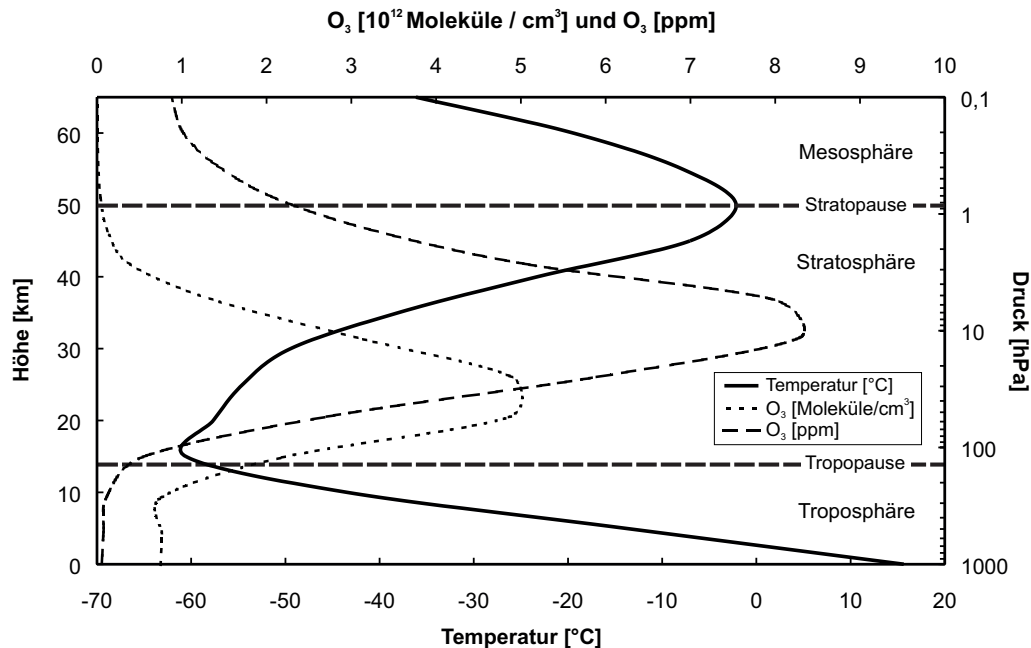


Abbildung 1.1: Mittlerer vertikaler Aufbau der unteren und mittleren Atmosphäre in mittleren Breiten. Durchschnittliche Temperaturen, Ozonkonzentrationen und Ozonmischungsverhältnisse nach Modellrechnungen von Brasseur & Solomon [1986].

Die **Stratosphäre** [Kurzbildung aus lateinisch *stratum* = Decke und *Atmosphäre*] ist das Stockwerk der Atmosphäre, daß sich oberhalb der Tropopause an die Troposphäre anschließt und bis zur Stratopause in etwa 50 km Höhe reicht (s. Abb. 1.1). Auch die Stratosphäre wird durch den vertikalen Temperaturentwurf definiert. Oberhalb der Tropopause bleibt die Lufttemperatur in der Stratosphäre zunächst etwa konstant und nimmt dann allmählich immer mehr bis zu einem Temperaturgradienten von etwa  $+2,5$  K/km zu. An der Untergrenze der Stratosphäre herrschen Temperaturen von  $-80$  °C (über den Tropen) und  $-45$  °C (im Sommer über den Polen). Durch die Temperaturzunahme in der Stratosphäre wird an der Stratopause eine Lufttemperatur von etwa  $0$  °C erreicht [Ahlheim, 1987; Labitzke, 1999]. Oberhalb der Stratopause beginnt die Mesosphäre, in der die Temperatur wieder — wie in der Troposphäre — mit der Höhe abnimmt.

Verantwortlich für die Temperaturverteilung in der Stratosphäre ist die stratosphärische Ozonschicht, in der der größte Teil des atmosphärischen Ozons enthalten ist. Die höchsten Ozonkonzentrationen werden in einer Höhe von etwa 20–30 km erreicht, das Ozon-Mischungsverhältnis hat sein Maximum in einer Höhe von etwa 35 km (s. Abbildung 1.1). Das Ozon absorbiert die kurzwellige UV-Strahlung der Sonne und erwärmt dadurch die Stratosphäre. Durch diese Aufheizung bildet sich an der Tropopause eine Inversion aus: Die warme Luft der Stratosphäre liegt — thermodynamisch stabil — über der kalten Luft der Troposphäre. Die Tropopause ist durch diese große vertikale Stabilität eine Sperrschicht für alle konvektiven oder turbulenten vertikalen Bewegungen. Der positive Temperaturgradient innerhalb der Stratosphäre bedingt eine stabile thermische Schichtung, die ebenfalls die vertikale Durchmischung hemmt [Brasseur & Solomon, 1986].

In der Stratosphäre herrschen trotz der hohen Stabilität starke zonale Windsysteme mit Ostwinden auf der Sommerhemisphäre und Westwinden auf der Winterhemisphäre [Labitzke, 1999]. Aufgrund dieser stark ausgeprägten zonalen Winde ist die stratosphärische Luft zonal gut durchmischt [Brasseur & Solomon, 1986]. Die meridionale und vertikale Durchmischung dagegen dauert in der Stratosphäre Monate bis Jahre.

Tabelle 1.1: Dynamische Unterschiede zwischen Troposphäre und Stratosphäre

Troposphäre	Stratosphäre
statisch instabil	statisch stabil
schnelle meridionale Mischung (1-2 Monate)	langsame meridionale Mischung (Monate bis Jahre)
schnelle vertikale Mischung durch Konvektion (h) oder barokline Instabilität (d)	langsame vertikale Mischung (Monate)

### 1.1.2 Die globale atmosphärische Zirkulation

Unter der globalen atmosphärischen Zirkulation versteht man die Gesamtheit der planetarischen Windsysteme, die sich aufgrund durchschnittlicher Temperatur- und Druckverteilungen ausbilden. Diabatische Erwärmung in den Tropen und diabatische Abkühlung in hohen Breiten führen zu einer unterschiedlichen Erwärmung der Erde. Die daraus resultierenden Luftdruckverteilungen, modifiziert durch die ablenkende Kraft der Erdrotation (Coriolis-Kraft), bewirken großräumige Luftbewegungen, die den meridionalen Transport von überschüssiger Wärme aus den Tropen in die mittleren und hohen Breiten übernehmen. In der Troposphäre entstehen so breitenabhängig unterschiedliche Zonen mit typischen Zirkulationsmustern, wie sie schon *Hadley* [1735] beschrieben hat:

Im Bereich der Innertropischen Konvergenzzone (ITCZ) steigen feucht-warme Luftmassen konvektiv auf, wandern polwärts und sinken bei einer geographischen Breite von etwa  $30^\circ$  in der subtropischen Hochdruckzone ab. Die am Boden zum Äquator zurückströmenden Luftmassen werden Passat-Winde genannt.

Zwischen  $35^\circ$ - $65^\circ$  liegt die Westwindzone. Typisch für diesen Teil der Troposphäre ist der Wechsel von temporären, aber auch quasi-stationären Zyklonen und Antizyklonen, die den Globus in wellenförmigen Strukturen (Rossby-Wellen) ostwärts umkreisen. Die Tief- und Hochdruckgebiete entstehen an der Polarfront, die polare und tropische Luftmassen trennt. Auf der Vorderseite der Zyklonen werden warme Luftmassen polwärts, und auf der Rückseite kalte Luftmassen in Richtung Tropen transportiert und so ein meridionaler Wärmeausgleich geschaffen.

In den hohen Breiten ( $65^\circ$ - $90^\circ$ ) sinkt die Luft durch starke diabatische Abkühlung ab und strömt in Bodennähe auseinander, wobei östliche Winde vorherrschen. Über dem polaren Bodenhoch bildet sich in der Höhe — insbesondere im Winter — ein Tiefdruckwirbel.

Auch in der Stratosphäre gibt es durch diabatische Prozesse und Wellenphänomene eine meridionale Zirkulation, die allerdings ca. 30 mal schwächer ausgeprägt ist, als in der Troposphäre [*Warneck*, 1987]. *Dobson* forderte schon 1929 eine allgemeine polwärts gerichtete meridionale stratosphärische Strömung und ein langsames Absinken in der polaren Stratosphäre, um den Transport des in der tropischen Stratosphäre gebildeten Ozons in die mittleren und hohen Breiten zu erklären [*Dobson et al.*, 1929]. Aus Helium- und Wasserdampfmessungen schloß dann *Brewer* [1949] auf eine globale Zirkulation, bei der Luft im Bereich der kalten tropischen Tropopause in die Stratosphäre aufsteigt und dabei durch Ausfrieren des Wasserdampfes austrocknet, dann mit einer meridionalen Strömung in die gemäßigten und polaren Breiten gelangt, um dort durch diabatische Abkühlung wieder in die Troposphäre abzusinken (s. Abbildung 1.2). Dieser Vorgang wird als **Brewer-Dobson-Zirkulation** bezeichnet.

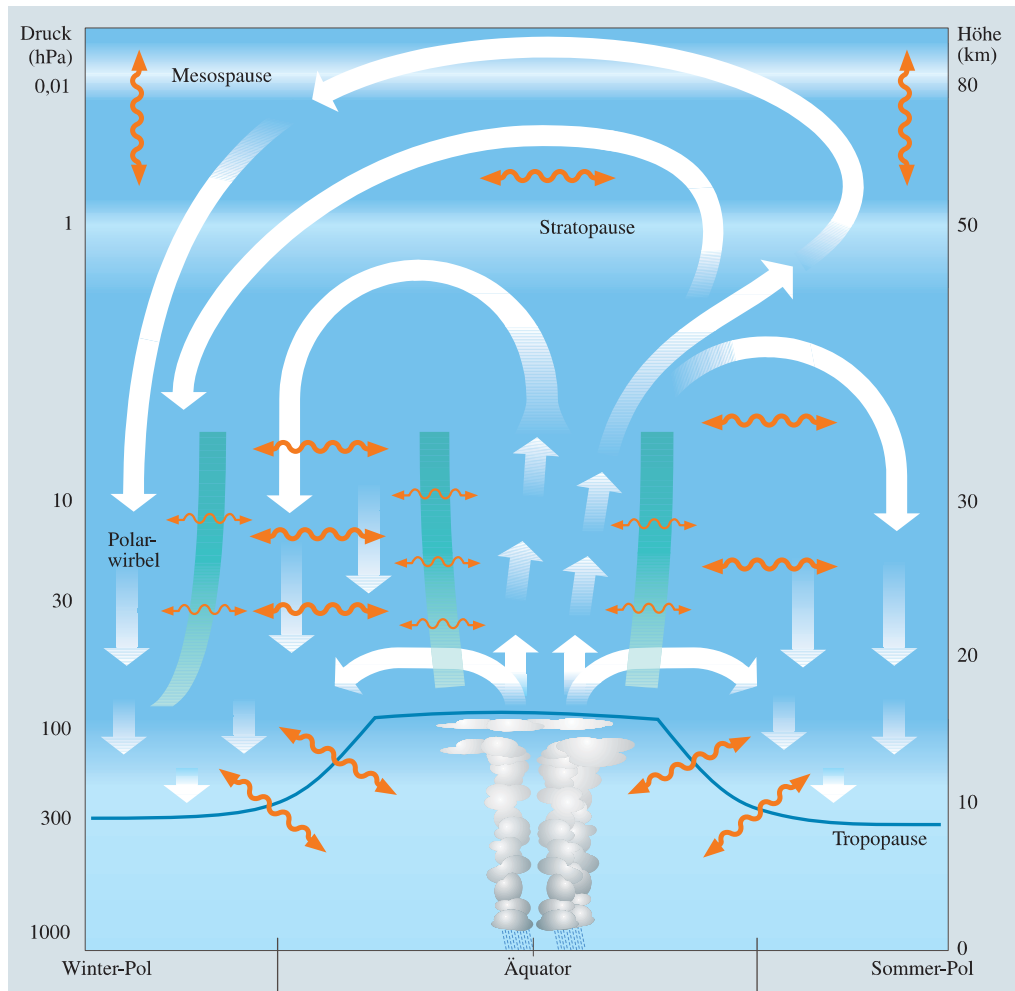


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der stratosphärischen Zirkulation [basierend auf *WMO*, 1986, 1999]. Troposphärische Luft steigt in den Tropen bis in die Stratosphäre auf. Die Luft wird von dort durch großräumige Wellenaktivitäten (gewellte Doppelpfeile) und meridionale Strömungen (lange breite Pfeile) in mittlere und hohe Breiten transportiert, wo sie langsam absinkt (kurze breite Pfeile). In hohen und mittleren Breiten gelangt Luft dann aus der unteren Stratosphäre über die Tropopause wieder zurück in die Troposphäre. Im Polarwirbel auf der jeweiligen Winterhemisphäre sinkt die Luft in der Stratosphäre besonders stark ab. Verschiedene “Mischungsbarrieren” (Polarwirbelrand und Rand der inneren Tropen) erschweren den dynamischen Austausch von Luftmassen (dünne gewellte Doppelpfeile) in der unteren Stratosphäre bis in eine Höhe von etwa 35km. [Abbildung entnommen aus *Schmidt et al.*, 2001].

Die Atmosphärenforschung der letzten zwanzig Jahre hat das einfache Konzept der Brewer-Dobson-Zirkulation wesentlich erweitert (vgl. Abbildung 1.2 auf der vorherigen Seite):

In den Tropen findet schon in der Troposphäre eine Dehydration der aufsteigenden Luft in einer "Tropopausenschicht" statt. Starke Konvektion, langsames Aufsteigen von Luftmassen und großskalige vertikale Wellenbewegungen führen zu einer Abkühlung, durch die sukzessive Wasser ausgefroren wird, bevor die Luft über die tropische Tropopause in die Stratosphäre gelangt [Vömel *et al.*, 2002; Dessler & Sherwood, 2001, 2000].

Die tropische Stratosphäre ist relativ isoliert von den mittleren Breiten: Die quasi-isentrope Mischung wird durch eine dynamische Transportbarriere ("Tropical Pipe" nach Plumb [1996]) erschwert. Nur in der unteren tropischen Stratosphäre gibt es eine stärkere isentrope Mischung [Volk *et al.*, 1996], bei der die Luft bevorzugt polwärts transportiert wird (vgl. Abb. 1.2).

Die diabatische Abkühlung an den Polen und die diabatische Erwärmung in den Tropen sind als Antrieb der beobachteten meridionalen stratosphärischen Zirkulation nicht stark genug. Der meridionale Fluß wird vielmehr durch die sogenannte "extratropische Pumpe" ("*extratropical pump*" nach Holton *et al.* [1995]) dominiert: Planetare Rossby-Wellen und Schwerewellen, die von der Troposphäre bis in die extratropische Stratosphäre reichen, transferieren durch Brechung eine westwärts gerichtete Kraft. Luftmassen die auf diese Weise nach Westen beschleunigt werden, erfahren durch die Corioliskraft eine polwärts gerichtete Ablenkung. Der durch diesen Wellenantrieb polwärts gerichtete Transport ist als zeitliches Mittel zu verstehen, es ist keine direkte Strömung wie z. B. in den Hadley-Zellen der Troposphäre. Die Wellenbrechung in der stratosphärischen "Surf Zone" (Brandungszone) verursacht so einen schnellen quasi-isentropen horizontalen Transport. Aus Massenerhaltungsgründen strömt im Sog der "extratropischen Pumpe" troposphärische Luft über die tropische Tropopause in die Stratosphäre. Die Effektivität dieser Pumpe ist nur abhängig von der Intensität der Wellenaktivität in den mittleren Breiten ("downward control" nach Haynes *et al.* [1991]). Auf der jeweiligen Winterhemisphäre ist die Wellenaktivität stärker ausgeprägt, und damit verbunden sind auch der meridionale Transport (gewellte Doppelpfeile in Abbildung 1.2), die meridionale quasi-horizontale Mischung und das Absinken in hohen Breiten im Winter besonders intensiv [McIntyre & Palmer, 1983].

In der unteren polaren Stratosphäre sinkt die Luft ganzjährig ab. Auf der jeweiligen Winterhemisphäre wird dieser Vorgang durch den Polarwirbel noch verstärkt (s. Abbildung 1.2). Der polare Vortex ist ein großräumiges Tiefdruckgebilde, sein Rand eine dynamische Transportbarriere, die ihn bis zu seiner Auflösung im Frühjahr von der gut durchmischten "Surf Zone" der mittleren Breiten isoliert. Im Polarwirbel sinkt Luft durch diabatische Abkühlung und angetrieben durch die im Winter verstärkte "extratropische Pumpe" aus der oberen Stratosphäre [Schoeberl *et al.*, 1992] und sogar aus der Mesosphäre [Strunk *et al.*, 2000] ab.



### 1.1.3 Die Tropopausenregion

#### Thermische Tropopause

Die Tropopause ist die Obergrenze der Troposphäre. Nach der Definition der WMO (World Meteorological Organisation) wird die Untergrenze einer Temperaturinversion als Tropopause bezeichnet, wenn der vertikale Temperaturgradient oberhalb einer Höhe von 500 hPa größer als  $-2^{\circ}\text{C}/\text{km}$  ist und dieser Wert für mindestens 2 km oberhalb der Inversion nicht mehr unterschritten wird [WMO, 1957]. Wird es oberhalb der Tropopause wieder kälter und sinkt der vertikale Temperaturgradient in einem mindestens 1 km großen Höhenintervall unter  $-3^{\circ}\text{C}/\text{km}$ , dann wird über der ersten Tropopause — wenn das WMO-Kriterium erfüllt ist — eine zweite Tropopause festgelegt. Die Tropopausendefinition nach dem Temperaturgradienten findet man in der Literatur oft als “Lapse-rate Tropopause” (LRT, [Haynes & Shepherd, 2001]).

Global betrachtet variiert die Höhe der Tropopause in Abhängigkeit von geographischer Breite, Jahreszeit und Wetterlage [Ahlheim, 1987]. Allgemein gilt: Je höher die mittlere Temperatur der Troposphäre, desto höher die Tropopause. Bedingt durch die generelle Temperaturabnahme mit der Höhe in der Troposphäre ist die Tropopause umso kälter, je höher sie liegt. So werden z. B. in der Höhe der tropischen Tropopause von bis zu 17 km die niedrigsten Temperaturen von bis zu  $-80^{\circ}\text{C}$  erreicht.

Die Tropopause bildet nicht immer eine einheitliche Fläche — es können Tropopausenbrüche und mehrere Tropopausen vorkommen [Hoerling *et al.*, 1991]. Tropopausenbrüche und sich überlappende Tropopausen findet man typischerweise an der Grenze zwischen Luftmassen mit stark unterschiedlichen Temperaturen (z. B. an der Polarfront) und im Bereich eines ausgeprägten Strahlstromes (z. B. am Subtropenjet). Auch Wettersysteme mit starken Vertikalbewegungen können zu einer Deformation der Tropopause führen. So kann beispielsweise bei einem ausgeprägten Höhentief die Tropopause trichterförmig in den Tiefkern hineinragen.

Neben der allgemein verbindlichen thermischen WMO-Definition der Tropopause werden noch zahlreiche andere Definitionen für die Grenzfläche zwischen der Troposphäre und der Stratosphäre nach chemischen oder dynamischen Gesichtspunkten verwendet, um die vielfältigen Transportprozesse über die Tropopausengrenze besser beschreiben zu können:

#### Chemische Tropopause

Die Tropopause trennt als Grenzfläche zwei unterschiedliche atmosphärische Kompartimente mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften. Spurengase mit stark unterschiedlichen Mischungsverhältnissen<sup>1</sup> in Troposphäre und Stratosphäre weisen daher an der Tropopause starke Gradienten auf und können so zur Identifizierung der Tropopausenhöhe verwendet werden.

<sup>1</sup>Mischungsverhältnis: s. Anhang B.3

Zur Bestimmung einer chemischen Tropopause wird zumeist das Ozon als Unterscheidungsmerkmal herangezogen, da an der Basis der Stratosphäre ein besonders scharfer Gradient der Ozon-Mischungsverhältnisse herrscht (vgl. Abbildung 1.1).

*Bethan et al.* [1996] definieren die Ozon-Tropopause durch einen Gradienten von +60 ppb O<sub>3</sub>/km und unter der Voraussetzung, daß das Ozon-Mischungsverhältnis  $\chi_{\text{O}_3}$  in der Troposphäre größer als 80 ppb und unmittelbar über der Tropopause größer als 110 ppb ist. Diese Ozon-Tropopause liegt in der Regel 500–800m unter der LRT, was als Hinweis auf verbreiteten Transport oder Mischung stratosphärischer Luft in die Troposphäre hinein interpretiert wird.

Liegen keine vertikalen Ozonprofile vor, wird in der Praxis vereinfacht oft nur ein Schwellenwert von 60–80 ppb O<sub>3</sub> als Tropopausendefinition verwendet [*Zahn et al.*, 1999]. Steigt das Ozon-Mischungsverhältnis in der Tropopausenregion allerdings durch ozonreiche Luft aus der Stratosphäre oder durch photochemisch verschmutzte troposphärische Luft an, dann liefert diese einfache Definition eine zu niedrige Tropopausenhöhe.

Neben Ozon können auch andere Spurengase, wie z. B. Kohlenmonoxid [*Seiler & Warneck*, 1972], aber auch Aerosolpartikel und Korrelationen verschiedener Spurengase [*Zahn et al.*, 2000; *Fischer et al.*, 2001] zur Identifizierung einer chemischen Tropopause verwendet werden.

Die ausgeprägten Vertikalgradienten des Ozons [*Bethan et al.*, 1996] und anderer Spurengase [*WMO*, 1986] im Bereich der Tropopause sind räumlich gut korreliert mit einem scharfen Gradienten der potentiellen Vorticity (PV, vgl. Abschnitt B.1 auf Seite 133), der eine dynamische Grenze zwischen der niedrigen PV in der Troposphäre und der hohen PV in der Stratosphäre beschreibt [*Haynes & Shepherd*, 2001]:

### Dynamische Tropopause

Die dynamische Tropopause wird durch einen spezifischen PV-Wert definiert, der von verschiedenen Autoren mit Werten von 1,6 PVU [*WMO*, 1986] bis hin zu 3,5 PVU [*Hoinka*, 1998] angegeben wird. Für großskalige Tropopausenstrukturen findet man eine generelle Übereinstimmung der dynamischen Tropopausendefinition mit der LRT [*Hoerling et al.*, 1991], im Bereich zyklonaler und antizyklonaler Strömungen können diese beiden Tropopausen aber stark voneinander abweichen [*Wirth*, 2000; *Bethan et al.*, 1996].

Neuere Modelstudien von *Haynes & Shuckburgh* [2000a,b] über isentrope Diffusion an der Tropopause haben gezeigt, das die dynamische Tropopause eine Barriere für den isentropen Transport durch synoptische Wirbelstrukturen (engl.: eddies) ist und durch ein Diffusionsminimum in Abhängigkeit der potentiellen Temperatur  $\theta$  (vgl. Abschnitt B.2) charakterisiert werden kann. Die Autoren geben für die dynamische Tropopause höhenabhängig Werte von 2 PVU ( $\theta=330\text{K}$ ), 2,5 PVU ( $\theta=350\text{K}$ ) und 4,5 PVU ( $\theta=370\text{K}$ ) an.

Die potentielle Vorticity kann allerdings nur in den Extratropen als Tropopausenkriterium herangezogen werde, da durch den Vorzeichenwechsel des Coriolis-Parameters  $f$  (s. Gleichung B.1) am Äquator keine eindeutige Tropopausendefinition möglich ist. Die PV wird in der Praxis aus den Windfeldern und dem Gradienten der potentiellen Temperatur  $\theta$  mit synoptischen Analysen und Modellen berechnet. ECMWF-Analysen haben z. B. eine horizontale Auflösung von  $1,125^\circ \times 1,125^\circ$ , so daß in mittleren Breiten Strukturen, die kleiner als 100km sind, nicht mehr erfaßt werden können. Die aus Modellaten ermittelte dynamische Tropopause kann so im Einzelfall deutlich von der tatsächlichen Lage der Tropopause abweichen.

### Die Tropopausenregion

Der Übergang zwischen Troposphäre und Stratosphäre — bezogen auf die Unterschiede in Temperatur, Chemie und Dynamik — geschieht in Wirklichkeit durch eine Schicht mit endlicher Dicke, die unter Umständen mehrere Kilometer hoch sein kann, und nicht wie bei den hier vorgestellten Tropopausendefinitionen (s. Tabelle 1.2) in einer wohldefinierten Höhe. Man betrachtet daher die **Tropopausenregion** als eine Grenzschicht zwischen Troposphäre und Stratosphäre [Haynes & Shepherd, 2001]. Diese Grenzschicht ist der Höhenbereich, in dem die verschiedenen definierten Tropopausen liegen.

Tabelle 1.2: Tropopausendefinitionen

Tropopausendefinition	Kriterium
Thermische Tropopause	$dT/dh > -2^\circ\text{C}/\text{km}$
Ozon-Tropopause	$d\chi_{\text{O}_3}/dh > 60\text{ppb}/\text{km}$ und/oder $\chi_{\text{O}_3} > 80\text{ppb}$
Dynamische Tropopause	$1,5 \text{ PVU} < \text{PV} < 3,5 \text{ PVU}$

Vergleiche der unterschiedlich definierten Tropopausen haben gezeigt, daß im zonalen und zeitlichen Mittel die Flächen konstanter Mischungsverhältnisse und die Flächen gleicher PV parallel zur mittleren LRT verlaufen [WMO, 1986]. Die chemische und die dynamische Tropopause stimmen zumeist auch in kleinskaligen Vergleichen gut miteinander überein [Beckmann et al., 1994; Zahn et al., 1999], auch wenn die LRT — zum Beispiel bei einer baroklinen Schichtung — stark von den beiden anderen Definitionen abweicht.

In dieser Arbeit werden die chemischen und dynamischen Aspekte der Tropopausenregion und die Austauschprozesse durch diese Grenzschicht betrachtet. Im weiteren wird daher neben den gemessenen Spurengasen zur chemischen Charakterisierung der Tropopausenregion vor allem die dynamische Tropopause mit 2 PVU als Tropopausenkriterium [Holton et al., 1995; Haynes & Shuckburgh, 2000a,b] verwendet.

### 1.1.4 Stratosphären-Troposphären-Austausch

Der Austausch von Luftmassen über die Tropopause hinweg — also über die Mischungsbarriere zwischen den unterschiedlichen Quellen und Senken für chemische Spezies in Troposphäre und Stratosphäre — ist von besonderer Bedeutung für die globale Spurengasverteilung. Der Terminus **Stratosphären-Troposphären-Austausch** — in der Literatur häufig mit dem englischen Akronym **STE** (Stratosphere-Troposphere Exchange) abgekürzt — steht für eine ganze Reihe von Prozessen, bei denen durch diabatisches Aufsteigen und Absinken, durch adiabatischen quasi-horizontalen Transport und durch Mischungsvorgänge die Tropopause überschritten wird. Allgemein beschreibt der Begriff STE den Austausch über die Grenze der Tropopausenregion in beide Richtungen. Für den Eintrag stratosphärischer Luftmassen in die Troposphäre verwendet man das Akronym STT (Stratosphere-Troposphere Transport) — umgekehrt beschreibt dann TST (Troposphere-Stratosphere Transport) den Transport aus der Troposphäre in die Stratosphäre.

#### STE durch die Brewer-Dobson-Zirkulation

Einen globalen Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre bewirkt die Brewer-Dobson-Zirkulation (s. Abschnitt 1.1.2): Die Luft steigt in der tropischen Troposphäre in die Stratosphäre auf und wird dabei an der kalten tropischen Tropopause ausgetrocknet. Wie der Weg 1 in Abbildung 1.3 zeigt, wird die Luft dann meridional polwärts transportiert, um dann durch diabatisches Absinken in mittleren und hohen Breiten wieder in die Troposphäre zu gelangen. Die Stärke dieser Form von STE ist global begrenzt durch die Effektivität der “extratropischen Pumpe” [Holton *et al.*, 1995]. Der quasi-horizontale Meridionaltransport durch die Brewer-Dobson-Zirkulation findet auf Isentropen statt, die sich oberhalb der tropischen Tropopause ( $\theta \approx 380$  K) befinden. Dieser Bereich der Stratosphäre wird als **Overworld** bezeichnet.

#### Die Unterste Stratosphäre

Die Overworld nach Hoskins [1991] ist der Bereich der Stratosphäre, der keine isentrope Verbindung zur Troposphäre hat und in den troposphärische Luft nur durch diabatisches Aufsteigen über die tropische Tropopause gelangt. Unter der Overworld befindet sich die **Middleworld** zwischen den Isentropen 300 K und 380 K. In mittleren und hohen Breiten ist die Middleworld in der Stratosphäre, in den Tropen reicht die Middleworld in der Troposphäre bis in Bodennähe. Durch quasi-horizontalen Transport ist in der Middleworld ein adiabatischer Austausch zwischen Stratosphäre und Troposphäre möglich (Weg 2 in Abb. 1.3). Äquivalent zur Middleworld ist die **Underworld** eine rein troposphärische Region mit isentropem Kontakt zum Boden.

Als **Unterste Stratosphäre** wird der stratosphärische Teil der Middleworld bezeichnet — nicht zu verwechseln mit der unteren Stratosphäre, die von der Tropopause bis in etwa 30 km Höhe reicht. Die *Unterste Stratosphäre*

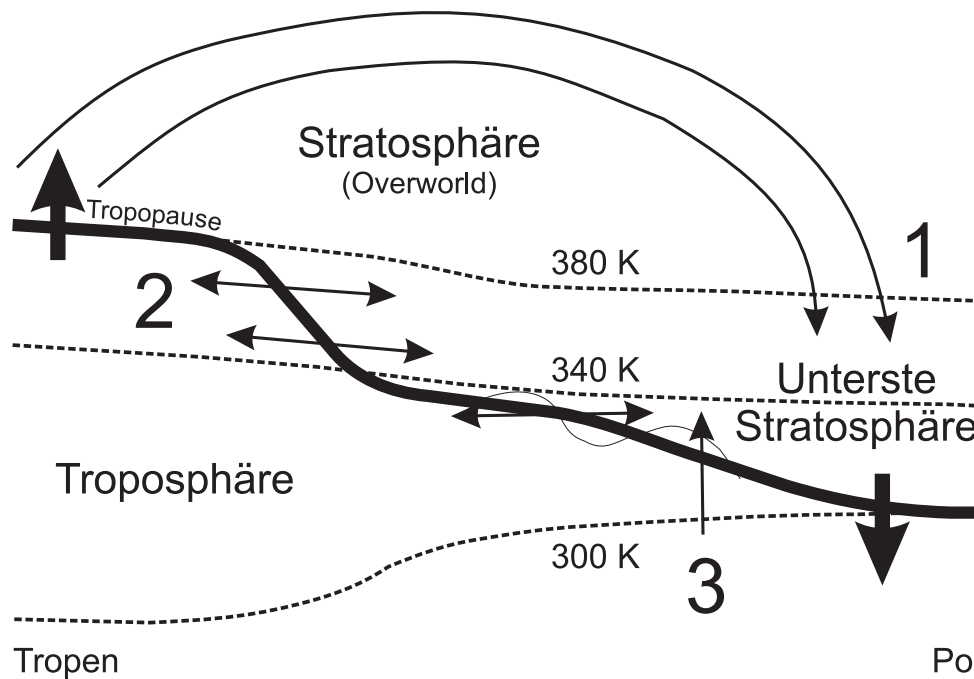


Abbildung 1.3: Schema der Stratosphären-Troposphären-Austauschprozesse. Die dicke Linie markiert die mittlere Tropopause, die gestrichelten Linien die Isentropen. Die dicken Pfeile zeigen STE durch die Brewer-Dobson-Zirkulation und die nummerierten Pfeile zeigen Wege, auf denen Luft die *Unterste Stratosphäre* erreichen kann: Weg 1 stellt das Absinken aus der Overworld dar, Weg 2 den isentropen Austausch mit der oberen Troposphäre, Weg 3 den diabatischen Aufstieg in den mittleren Breiten [Abbildung nach *Hintsä et al.*, 1998].

(Lowermost Stratosphere oder **LS**) enthält Luft aus der Overworld (durch diabatisches Absinken im polaren Vortex und in den Extratropen) und aus der oberen Troposphäre (durch den isentropen Austausch über die extratropische Tropopause). Der diabatische Massenfluß aus der Overworld in die LS ist der für die chemische Zusammensetzung der *Untersten Stratosphäre* dominante Prozeß [Dessler *et al.*, 1995]. Aber auch der Transport aus der oberen Troposphäre (Upper Troposphere oder **UT**) beeinflusst die Chemie der *Untersten Stratosphäre*. Die LS ist so — chemisch betrachtet — ein eigenes atmosphärisches Kompartiment, das sich von der Overworld-Stratosphäre und der Troposphäre unterscheidet [Hintsä *et al.*, 1998].

### Diabatischer Aufstieg in mittleren Breiten

Nicht nur in den Tropen, auch in den mittleren Breiten ist ein diabatisches Aufsteigen über die Tropopause hinweg möglich (Weg 3 in Abb. 1.3). Starke Gewitterkomplexe, wie sie häufig im Sommer über den Kontinenten vorkommen, sind in der Lage, Luft bis in die Tropopausenregion anzuheben. Dadurch ist es möglich, daß sogar Luft aus der bodennahen Grenzschicht innerhalb

weniger Stunden die *Unterste Stratosphäre* erreicht [Poulida et al., 1996]. Für die Massenbilanz der LS ist dieser Prozeß zu vernachlässigen, die Chemie der *Untersten Stratosphäre* dagegen kann durch den direkten Eintrag von verschmutzter Luft aus der unteren Troposphäre merklich beeinflusst werden.

### Quantitativer Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre

Tabelle 1.3 zeigt die Massenflüsse durch die 100 hPa-Druckfläche — entsprechend der ungefähren Position der tropische Tropopause (vgl. Abb. 1.2). Die Werte wurden basierend auf meteorologischen Analysen mit dem Konzept der “extratropischen Pumpe” berechnet [Rosenlof & Holton, 1993; Holton et al., 1995]. Der Abwärtsfluß aus der Overworld durch die Druckfläche wird dominiert durch die starke meridionale Brewer-Dobson-Zirkulation im nordhemisphärischen Winter, verursacht durch starke Wellenaktivität. Die Aufwärtsbewegung in den Tropen ist dadurch von Dezember bis Februar etwa doppelt so stark wie von Juni bis Juli. Die Absinkvorgänge in den Extratropen der Nordhemisphäre sind im Winter dreimal stärker als im Sommer, in der Südhemisphäre gibt es dagegen kaum saisonale Unterschiede.

*Tabelle 1.3:* Massenfluß über die 100 hPa-Fläche nach Rosenlof & Holton [1993]. Werte in Einheiten von  $10^8 \text{ kg s}^{-1}$ , in Klammern die jährlichen Massenflüsse in  $10^{17} \text{ kg a}^{-1}$ . Ein negatives Vorzeichen steht für abwärts gerichteten Fluß, ein positives für aufsteigende Luft.

	Dezember -Februar	Juni -Juli	jährliches Mittel	
Extratropen der Nordhemisphäre	-81	-26	-53	(-1,7)
Tropen	114	56	85	(2,7)
Extratropen der Südhemisphäre	-33	-30	-32	(-1,0)

Aus dem jährlichen Mittel der tropischen Aufstiegsrate von  $2.7 \times 10^{17} \text{ kg a}^{-1}$  und einer atmosphärischen Gesamtmasse oberhalb 100 hPa von  $5,2 \times 10^{17} \text{ kg}$  ergibt sich für die Stratosphäre eine Austauschzeit von etwa 2 Jahren. Dieses Verfahren ist aber nur eine grobe Approximation, da die Stratosphäre oberhalb des 100 hPa-Levels nicht als gut gemischte Schicht betrachtet werden kann [Holton et al., 1995].

Mittlere Austauschzeiten stratosphärischer Luft mit der Troposphäre, die durch die Budgets verschiedener langlebiger Spurengase und Isotope (Transportstudien von radioaktiven Isotopen aus Atombombentest) bestimmt worden sind, variieren zwischen 1,2 und 2,2 Jahren [Warneck, 1987; Holton et al., 1995; WMO, 1999].

### 1.1.5 Tropopausenregion, STE und Globaler Wandel

Die Tropopausenregion und der Luftmassentransport zwischen der Troposphäre und der Stratosphäre spielen eine wichtige Rolle für das Verständnis und die Vorhersage des globalen Wandels [IPCC, 2001]. Die Tropopausenregion als Mischungsbarriere zwischen Quellen- und Senkenregionen atmosphärischer Spurengase, und die Stärke der Austauschprozesse über diese Grenze hinweg, steuern den Transport chemischer Spezies — natürlicher und anthropogener — zwischen Troposphäre und Stratosphäre.

Quellgase, die zur Zerstörung des stratosphärischen Ozons beitragen (FCKWs,  $N_2O$ ,  $H_2O$ , etc.), gelangen durch STE-Prozesse in die Stratosphäre [z. B. WMO, 1995, 1999]. Umgekehrt ist der Transport in die Troposphäre die einzige Senke, durch die am Ozonabbau beteiligte Substanzen und deren langlebige Abbauprodukte, wie beispielsweise  $HNO_3$  und  $HCl$ , wieder die Stratosphäre verlassen können. Stratosphären-Troposphären-Transport ist zudem eine Quelle für Ozon und andere reaktive Gase in der Troposphäre. Ein erhöhter Massenaustausch zwischen Stratosphäre und Troposphäre durch Klimaänderungen könnte so einen deutlichen Einfluß auf die Verteilung von atmosphärischen Spurengasen haben [Butchart & Scaife, 2001].

Die Tropopausenregion selbst ist durch ihre besondere Dynamik, Chemie und Mikrophysik klimarelevant [Haynes & Shepherd, 2001]. Durch ihre austauscharme stabile Schichtung reagiert die lokale Temperatur empfindlich auf strahlungsbedingte Temperaturänderungen; auch langsam ablaufende chemische Prozesse sind möglich. Die niedrigen Temperaturen an der Tropopause kontrollieren nicht nur den Wassergehalt der Stratosphäre und der *Untersten Stratosphäre*, sie begünstigen Kondensationsprozesse und damit heterogene Chemie und Multiphasen-Reaktionen [z. B. Bregman et al., 2002].

Die klimatischen Veränderungen der letzten 30 Jahre haben auch Auswirkungen auf die Tropopausenregion selbst: Treibhausgase verursachen eine signifikante Abkühlung der unteren und der *Untersten Stratosphäre*, sowie eine Erwärmung der oberen Troposphäre [Schwarzkopf & Ramaswamy, 1999]. In Verbindung mit der globalen Erwärmung konnte auch regional ein Anstieg der mittleren Tropopausenhöhe nachgewiesen werden [Hoinka, 1998; Steinbrecht et al., 1998].

Aus den oben genannten Gründen sind Tropopausenregion und Stratosphären-Troposphären-Austausch unter dem Aspekt des globalen Wandels ein aktuelles und wichtiges Forschungsgebiet. Gängige Klimamodelle mit einer vertikalen Auflösung von 1 km können die Tropopausenregion noch nicht richtig wiedergeben und auch die komplexen Wechselwirkungen zwischen Dynamik, Transport, Strahlung, Chemie und Mikrophysik an der Tropopause sind noch nicht ausreichend erforscht. Zum besseren Verständnis von Klima und langfristigen Ozonänderungen [Chanin, 2002] sind vor allem Untersuchungen der starken Gradienten und der hohen Variabilität von Wasser, Ozon und anderen Spurengasen in der UT/LS, sowie der mikrophysikalischen Prozesse bei extrem niedrigen Temperaturen nötig.

## 1.2 Atmosphärische Tracer

Mit der globalen atmosphärischen Zirkulation (s. 1.1.2) werden Luftmassen mit den großräumigen atmosphärischen Strömungen (s. Abbildung 1.2) durch die unterschiedlichsten Regionen der Atmosphäre — mit jeweils typischen Quellen und Senken für Spurengase — transportiert. Ist die Lebenszeit eines Spurengases viel größer als die Transportzeit zwischen zwei beliebigen Regionen, wird seine Verteilung in Raum und Zeit durch den Transport bestimmt. Sind nun die Quell- und Senkenregionen und die dort vorherrschenden Mischungsverhältnisse eines langlebigen Spurengases bekannt, “markiert” sein Mischungsverhältnis die Ursprungsregion der Luft. Daher werden langlebige Spurengase auch als (langlebige) **Tracer** bezeichnet. Aus Korrelationen verschiedener Tracer-Messungen lassen sich so Transportwege und Mischungsprozesse in der Atmosphäre untersuchen.

### 1.2.1 Chemie in Troposphäre und Stratosphäre

Der hohe Wassergehalt, die Erdoberfläche und die effektive vertikale Durchmischung bestimmen die Chemie der Troposphäre: Durch chemische Umwandlung und Auswaschen<sup>2</sup> wird die troposphärische Luft gereinigt. Wasserlösliche Substanzen, wie z. B. SO<sub>2</sub>, und Aerosolpartikel haben so nur mittlere Lebenszeiten von wenigen Tagen. Durch die gute vertikale Durchmischung hat die Luft der Troposphäre häufig Kontakt mit der Erdoberfläche. Erdboden und Ozeane sind für viele atmosphärische Bestandteile die Quellen und Senken: Pflanzen und Lebewesen in der Biosphäre emittieren und absorbieren Spurengase, an Oberflächen werden Partikel und Gase aus der Atmosphäre entfernt und im Wasser von Ozeanen und Gewässern werden Spurenstoffe gelöst und gegebenenfalls sedimentiert. Am Boden befinden sich neben den vielen natürlichen Quellen auch die meisten anthropogenen Quellen durch Industrie und Landwirtschaft.

In der Stratosphäre ist die Photochemie der dominante chemische Prozeß. Die hohe UV-Strahlung ermöglicht die Photodissoziation und Ionisation von Molekülen, sowie die Bildung von freien Radikalen und angeregten Atomen, die für weiterführende Reaktionen erforderlich sind — wie z. B. das angeregte Sauerstoffatom O(<sup>1</sup>D) zur Ozonbildung. UV-Strahlung und eine hohe Konzentration an freien Radikalen führen zum Abbau vieler Spurengase in der Stratosphäre; die wenigen stratosphärischen Tracer-Quellen sind zumeist Abbaureaktionen anderer **Quellgase** — so haben beispielsweise H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> und CO eine stratosphärische Quelle durch den Abbau von Methan (CH<sub>4</sub>).

Die Intensität der stratosphärischen Photochemie — und damit die Senkenstärke — nimmt mit der Höhe zu, und durch die besondere Dynamik der Stratosphäre mit langen Transportzeiten haben Tracer mit stratosphärischen Senken ausgeprägte vertikale und meridionale Gradienten [Holton, 1986b].

---

<sup>2</sup>Scavenging: Entfernen von Gasen und Aerosolpartikeln durch Wolken-, Ausregnungs- und Auswaschprozesse [Graedel & Crutzen, 1994]



Tabelle 1.4: Unterschiedliche Mischungsverhältnisse verschiedener Spurengase und die dominanten Senken in Troposphäre und Stratosphäre

Troposphäre	Stratosphäre
unter 80 ppb O <sub>3</sub>	100-8000 ppb O <sub>3</sub>
bis zu 4% H <sub>2</sub> O	3-7 ppm H <sub>2</sub> O
über 80 ppb CO	10-20 ppb CO
Oberflächendeposition Scavenging	Photochemie

In den beiden atmosphärischen Kompartimenten Troposphäre und Stratosphäre haben viele langlebige Spurengase durch den Einfluß der jeweils vorherrschenden Quellen und Senken stark unterschiedliche Mischungsverhältnisse. Tabelle 1.4 zeigt die chemischen Unterschiede für Troposphäre und Stratosphäre am Beispiel der langlebigen Tracer Ozon, Wasser und Kohlenmonoxid (CO). Die ausgeprägten Unterschiede zwischen troposphärischen und stratosphärischen Mischungsverhältnissen dieser und anderer Tracer ermöglichen es, Transport- und Mischungsprozesse zwischen diesen beiden Regionen über die Tropopause hinweg zu identifizieren (vgl. Abb. 1.6).

Abgesehen von ihrer für die Wissenschaft nützlichen Eigenschaft als Tracer für Transport und Mischung spielen viele Spurengase eine wichtige Rolle für das globale Klimageschehen. Neben Wasserdampf, Kohlendioxid und Methan sind u. a. N<sub>2</sub>O, Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKWs), Halone, und SF<sub>6</sub> relevante Treibhausgase, die zur globalen Erwärmung beitragen [IPCC, 2001].

Die Stärke des Treibhauseffektes einer einzelnen Substanz  $i$  beschreibt das globale Treibhauspotential GWP (engl.: Global Warming Potential) als das Verhältnis des über einen Zeithorizont  $TH$  integrierten Strahlungsantriebs  $F_i$  pro Masseneinheit dieser Substanz relativ zum integrierten Strahlungsantrieb des Referenzgases CO<sub>2</sub> [WMO, 1999]:

$$\text{GWP}_{TH}(i) = \frac{\int_0^{TH} F_i \cdot e^{-t/\tau_i}(t) dt}{\int_0^{TH} F_{\text{CO}_2} \cdot R(t) dt} \quad (1.1)$$

Tabelle 1.5 auf Seite 19 zeigt das GWP für verschiedene Spurengase für einen Zeithorizont  $TH$  von 100 Jahren.

### 1.2.2 N<sub>2</sub>O, FCKWs und Halone

Viele Treibhausgase sind auch Quellgase für reaktive Verbindungen in der Stratosphäre, die an der katalytischen Zerstörung der Ozonschicht beteiligt sind [z. B. Solomon, 1999]. N<sub>2</sub>O, die anthropogenen FCKWs und die Halone gehören zu diesen Gasen, die in der Troposphäre gebildet werden und in der Stratosphäre mit zunehmender Höhe photochemisch abgebaut werden.

### Distickstoffoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ )

Distickstoffoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ , *Lachgas*) ist ein langlebiges Spurengas mit natürlichen und anthropogenen Quellen in der Troposphäre, das photochemisch nur in der Stratosphäre abgebaut wird. Die wichtigsten Quellen sind biogene Emissionen von Böden [Parton *et al.*, 2001].  $\text{N}_2\text{O}$  ist dabei ein obligates Zwischen- und Abfallprodukt bei aeroben Nitrifikations- und Denitrifikationsprozessen durch Bakterien und Pilze. Emissionen aus natürlichen Böden und Ozeanen sind für über die Hälfte des atmosphärischen  $\text{N}_2\text{O}$  verantwortlich. Bei den anthropogenen Emissionen dominiert die landwirtschaftliche Bodennutzung [IPCC, 2001], aber auch Kohlekraftwerke [Khalil & Rasmussen, 1992] und Biomassen-Verbrennung [IPCC, 2001] sind bekannte  $\text{N}_2\text{O}$ -Quellen. Zunehmende Emissionen sorgen für einen globalen  $\text{N}_2\text{O}$ -Anstieg (vgl. Tab. 1.5).

Distickstoffoxid hat ein hohes Treibhauspotential und gilt neben  $\text{CO}_2$  als eines der wichtigsten Treibhausgase. Außerdem ist  $\text{N}_2\text{O}$  ein wichtiges Quellgas für stratosphärische Stickoxide. Bei dem photochemischen Abbau in der Stratosphäre wird  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $\text{NO}$  oxidiert, welches wiederum als Katalysator zum Ozonabbau beiträgt [Crutzen, 1970].

### Die FCKWs F12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) und F11 ( $\text{CCl}_3\text{F}$ )

Seit Mitte der 40er Jahre wurden FCKWs als Treibmittel für Aerosole, als Kältemittel in Klimaanlage und zum Aufschäumen von Kunststoffen hergestellt, wodurch das troposphärische Mischungsverhältnis dieser extrem langlebigen Spurengase bis Anfang der 90er Jahre ständig zugenommen hat. Der photochemische Abbau der FCKWs in der Stratosphäre ist eine Quelle für Chlorradikale, die maßgeblich an der Zerstörung der Ozonschicht beteiligt sind [Rowland & Molina, 1975]. Die FCKWs F12 und F11 (s. Anhang B.5), für die es keine natürlichen Quellen gibt [Butler *et al.*, 1999], gehören zu den am stärksten emittierten stratosphärischen Chlorquellen, und tragen außerdem noch zum erhöhten Treibhauseffekt bei (s. Tabelle 1.5).

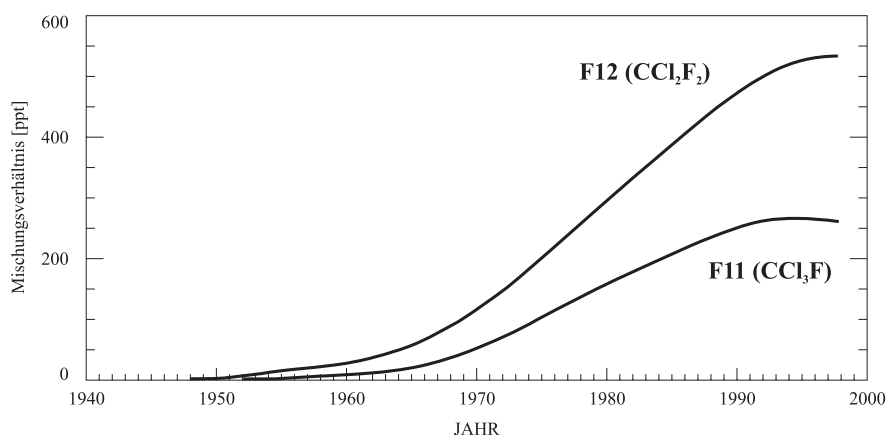


Abbildung 1.4: Globale Trends der troposphärischen Mischungsverhältnisse von F11 und F12 [Abbildung nach Prinn *et al.*, 2000]

Mit der Durchsetzung des **Montrealer Protokolls** [UNEP, 1987] und seiner Nachfolgeverträge wurde die Produktion von FCKWs und Halonen eingeschränkt und seitdem hat sich ihr Anstieg in der Troposphäre verlangsamt (s. Abbildung 1.4). Einige der chlorhaltigen Substanzen sind mittlerweile schon rückläufig — wie F11, das nach seinem troposphärischen Maximum mit 272 ppt im Jahr 1995 wieder in der Atmosphäre abnimmt [Prinn *et al.*, 2000]. F12 steigt immer noch an, aber ein nachlassender Anstieg wird seit 1990 in der Troposphäre beobachtet, zeitverzögert auch seit Mitte der 90er in der unteren Stratosphäre [Engel *et al.*, 1998; Montzka *et al.*, 1996, 1999].

Trotz Montreal-Protokoll wird F12 vor allem noch in Ostasien produziert und eingesetzt und es gibt dort immer noch regional starke Quellen von F12 in der Troposphäre [Wang *et al.*, 1998].

### Halon1211 (CF<sub>2</sub>ClBr)

Die halogenierten Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe der Halone enthalten neben Fluor und Chlor auch Brom (Br), das in der Stratosphäre wie Chlor an der katalytischen Ozonzerstörung beteiligt ist. Halone werden zum Brandschutz und als Feuerlöschmittel eingesetzt. Jahrelang gingen über 90% der Emissionen auf Löschübungen und Wartungsarbeiten zurück. In den Nachfolgeverträgen des Montrealer Protokolls wurde 1994 auch für die Halone ein Produktionsverbot verhängt, aber durch die weltweit vorhandenen Bestände steigen die atmosphärischen Halon-Mischungsverhältnisse weiterhin an [Montzka *et al.*, 1996]. Während die Emissionen anderer Halone seit 1994 rückläufig sind, bleiben bei Halon1211 trotz Produktionsverbot, Verbrauchsbeschränkungen und Recycling die Emissionsraten unverändert und bremsen dadurch nachhaltig den klimapolitischen Erfolg, der durch die Reduktion anderer halogenierten Quellgase erreicht wurde [Montzka *et al.*, 1999].

*Tabelle 1.5:* Eigenschaften langlebiger Spurengase [IPCC, 2001]. Angeführt sind der troposphärische Mittelwert von 1998, der jährliche Trend in den Jahren 1996–98, die Lebenszeit  $\tau$  und das GWP für einen Zeithorizont von 100 Jahren.

Langlebiges Spurengas	Formel	Menge 1998	Trend 1996–98	$\tau$ [a]	GWP 100 a
Distickstoffoxid (Lachgas)	N <sub>2</sub> O	314 ppb	0,8 ppb/a	120	296
Trichlorfluormethan (F11, CFC-11)	CCl <sub>3</sub> F	268 ppt	-1,4 ppt/a	45	4600
Dichlordifluormethan (F12, CFC-12)	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	533 ppt	4,4 ppt/a	100	10600
Difluorchlorbrommethan (H1211, R12B1)	CF <sub>2</sub> ClBr	3,8 ppt	0,2 ppt/a	11	1300
Schwefelhexafluorid	SF <sub>6</sub>	4,2 ppt	0,24 ppt/a	3200	22200

### 1.2.3 Die Alterstracer $\text{SF}_6$ und $\text{CO}_2$

#### Das Konzept des mittleren Alters stratosphärischer Luft

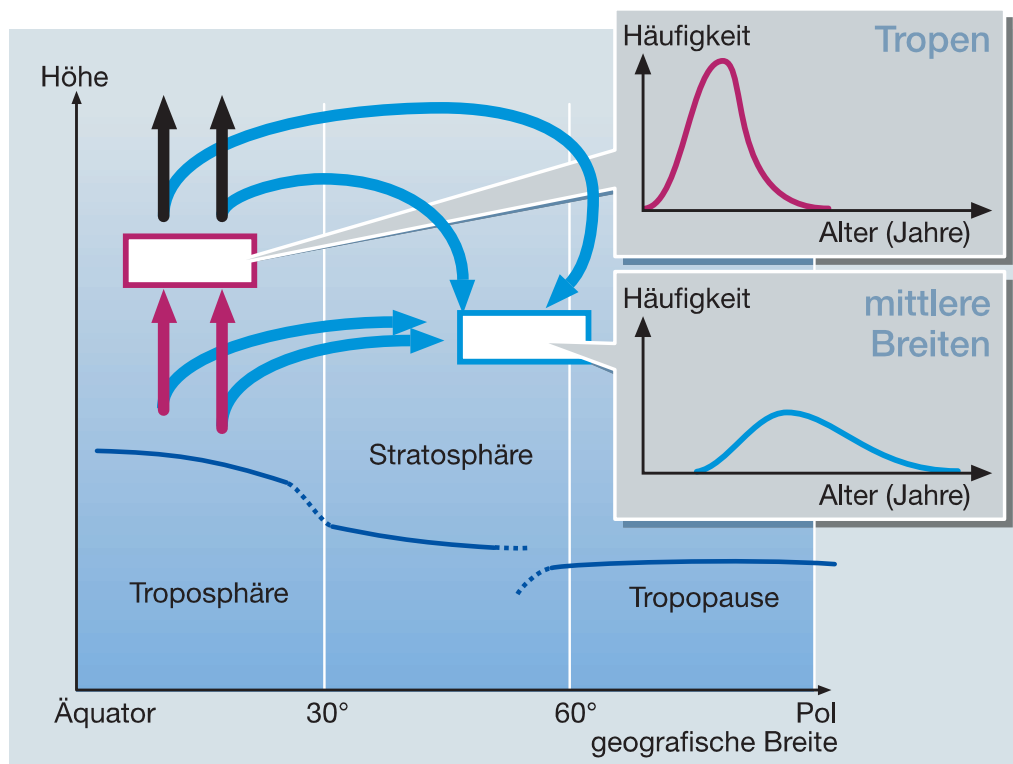


Abbildung 1.5: Das Alters-Konzept nach Kida [1983]. [Abbildung entnommen aus Schmidt et al., 2001]

Kida [1983] definiert das Alter eines elementaren stratosphärischen Luftpaketes als die Zeitspanne, die seit seinem Eintritt in die Stratosphäre im Bereich der tropischen Tropopause vergangen ist:

Luftpakete, die im Bereich der tropischen Tropopause mit der Brewer-Dobson-Zirkulation aufsteigen (s. Abbildung 1.5), erreichen eine Region in der tropischen Stratosphäre in kurzer Zeit und auf relativ einheitlichen Wegen. Die spektrale Alters-Verteilung der Luftpakete in dieser Region ist daher kompakt und hat einen niedrigen Mittelwert. Die stratosphärische Luft in mittleren Breiten besteht dagegen aus einer Mischung von Luftpaketen, die über viele verschiedene Wege, kurze und lange, herantransportiert wurden. Das Alters-Spektrum hier ist viel breiter und das mittlere Alter entsprechend höher. Das mittlere Alter  $\Gamma$  eines Luftpaketes ist definiert als der Mittelwert der Transportzeiten aller nicht-gemischten Luftquanten in diesem Luftpaket.

Das mittlere Alter ist eine anschauliche Größe, mit der sich komplexe Ergebnisse von Transportmodellen [z. B. Rosenlof, 1995] einfach darstellen lassen. Man kann das mittlere Alter  $\Gamma$  aber auch direkt aus Messungen geeigneter Tracer bestimmen.

Ein idealer Alters-Tracer muß über mehrere Jahre einen linearen und möglichst starken troposphärischen Trend haben und darf nicht in der Stratosphäre durch Quellen oder Senken verändert werden [Hall & Plumb, 1994]. Die Verteilung dieses Tracers wird dann nur durch den Zeitpunkt des Eintrags in und den Transport durch die Stratosphäre bestimmt. Das Alter  $\Gamma$  ist dann die Zeitdifferenz zwischen dem Meßzeitpunkt des Mischungsverhältnisses  $\chi^*$  in der Stratosphäre und dem Zeitpunkt, an dem  $\chi$  an der tropischen Tropopause mit  $\chi^*$  identisch war. Das aus Tracermessungen [z. B. Andrews *et al.*, 2001; Schmidt & Khedim, 1991] bestimmte mittlere Alter stratosphärischer Luft oberhalb von 30 hPa in den mittleren Breiten ist etwa 5–6 Jahre. Diese Zeitdauer ist ein Maß für die Effizienz des globalen Transportes von troposphärischer Luft in die Stratosphäre.

Die langlebigen Tracer Schwefelhexafluorid und Kohlendioxid, die beide in der Stratosphäre keine Senken und keine signifikanten Quellen haben und bedingt durch ihre anthropogenen Quellen einen stark positiven Trend in der Troposphäre aufweisen, sind geeignete Spurengase zur Bestimmung von  $\Gamma$  in der unteren und mittleren Stratosphäre [Strunk *et al.*, 2000].

### Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>)

Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>) ist ein schweres, nicht brennbares, ungiftiges Gas mit extremer chemischer Stabilität. Wegen seiner besonderen elektrischen Eigenschaften wird es vor allem als Schutzgas in Hochspannungs-Umspannwerken<sup>3</sup> eingesetzt. Dies ist mit einem Anteil von ca. 80% die größte anthropogene SF<sub>6</sub>-Quelle neben der Aluminium und Magnesium-Herstellung. Natürliche Quellen sind nur für ein atmosphärisches Mischungsverhältnis von 0,01 ppt verantwortlich [Harnisch & Eisenhauer, 1998]; die anthropogenen Quellen sind um viele Größenordnungen stärker. Als Folge stieg SF<sub>6</sub> in der Atmosphäre von 1970–93 um zwei Größenordnungen von 0,03 ppt bis auf 3 ppt an [Maiss *et al.*, 1996]. Die einzige bekannte SF<sub>6</sub>-Senke ist die Zerstörung durch Photolyse oder Ionenreaktionen in der Mesosphäre, was die hohe Lebenszeit von 3200 Jahren [IPCC, 2001] erklärt.

Schwefelhexafluorid ist ein starkes Treibhausgas (s. Tabelle 1.5) und durch seine hohe Lebensdauer und seine großen anthropogenen Quellen herrscht ein starkes Ungleichgewicht zwischen Quellen und Senken. So können selbst kleine SF<sub>6</sub>-Emissionen über Generationen hinweg einen Beitrag zum zusätzlichen Strahlungsantrieb leisten [IPCC, 2001].

Der SF<sub>6</sub>-Trend mit seinem quadratischen Anstieg ist seit Ende der 70er Jahre gut dokumentiert. Für nur wenige Jahre betrachtet ist der Trend nahezu linear — mit etwa 7%/a in den 80er und 90er Jahren [Geller *et al.*, 1997]. Mit dem bekannten troposphärischen Trend und den fehlenden stratosphärischen Senken qualifiziert sich Schwefelhexafluorid als Tracer zur Bestimmung des mittleren Alters  $\Gamma$  in der Stratosphäre.

---

<sup>3</sup>In einer SF<sub>6</sub>-Atmosphäre mit 3 bar werden zwei 5 cm voneinander entfernte Elektroden bei einer Spannungsdifferenz von 1 MV noch ausreichend isoliert.

## Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>)

Das Treibhausgas Kohlendioxid — mit fast 370 ppm das häufigste Spurengas der Atmosphäre — ist die zentrale Komponente im irdischen Kohlenstoff-Kreislauf. CO<sub>2</sub> entsteht bei allen Verbrennungsprozessen und Atmungsvorgängen in der ganzen Biosphäre. Es hat keine chemischen Senken in Troposphäre und Stratosphäre und wird nur durch Löslichkeit in Ozeanen, Aufnahme in Biomasse, und Photodissoziation in der oberen Mesosphäre begrenzt.

Die Senken Ozean und Biosphäre können die durch wachsende Weltbevölkerung und zunehmende Industrialisierung verursachten anthropogenen Emissionen nicht kompensieren und so stieg von 1750-1999 das atmosphärische CO<sub>2</sub> im Mittel von 280 ppm auf 367 ppm an [IPCC, 2001] — der jährliche Anstieg betrug in den letzten 20 Jahren 1,4-1,5 ppm.

Durch die biogenen Senken zeigt das troposphärische CO<sub>2</sub> starke saisonale und örtliche Schwankungen von bis zu  $\pm 9$  ppm [Conway *et al.*, 1994]. Diese Variabilität wird aber während dem Transport in die Stratosphäre stark gedämpft, so daß man CO<sub>2</sub> als einen stratosphärischen Alterstracer verwenden kann [Schmidt & Khedim, 1991].

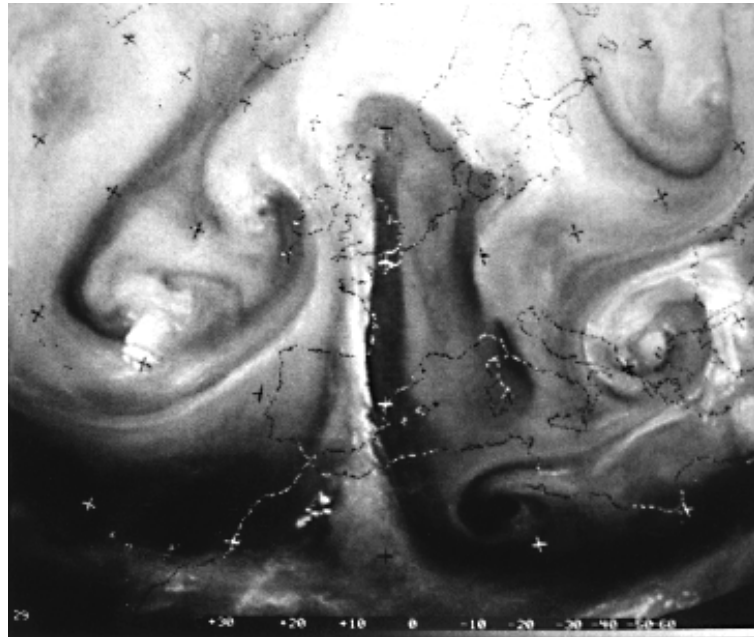
### 1.2.4 Kohlenmonoxid (CO)

Das Spurengas Kohlenmonoxid ist neben Methan die wichtigste Senke für das troposphärische OH-Radikal und damit ein wichtiger Faktor für die Oxidationskapazität — die chemische Selbstreinigung — der Troposphäre.

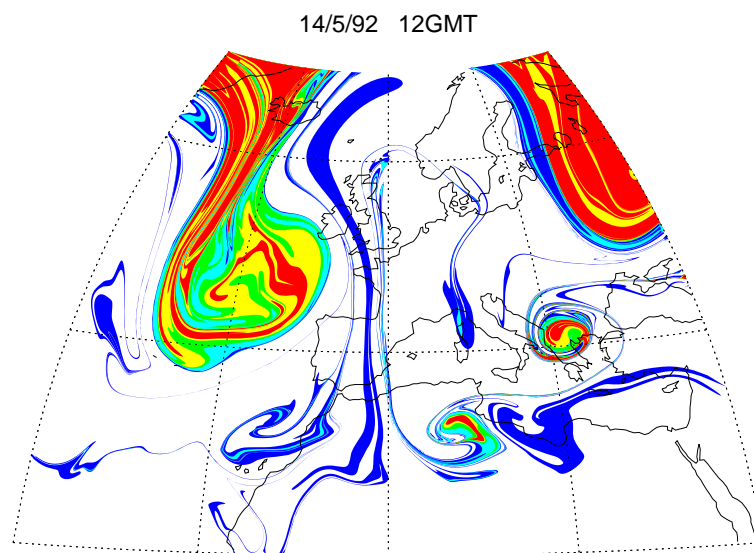
Kohlenmonoxid hat eine Vielzahl von starken troposphärischen Quellen. Dazu gehören die Oxidation von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen, die Verbrennung von Biomasse und fossilen Brennstoffen und biogene Quellen [Holloway *et al.*, 2000; Khalil & Rasmussen, 1990]. In der Stratosphäre wird CO verstärkt durch OH abgebaut und nur die Methanoxidation bleibt als signifikante Quelle. Durch die stärkeren troposphärischen Quellen und die mit zwei Monaten relativ kurze Lebenszeit ist CO ein guter Tracer zur Identifizierung troposphärischer Luft oberhalb der Tropopause.

### 1.2.5 Potentielle Vorticity (PV)

Für adiabatische reibungsfreie Prozesse ist die PV (s. Anhang B.1) eine Erhaltungsgröße [Hoskins, 1985]. Für die obere Troposphäre der mittleren Breiten geben Beekmann *et al.* [1994] eine "lokale Lebensdauer" der PV von einem Monat an. In der Stratosphäre sind die adiabatischen Bedingungen für eine Erhaltung der potentiellen Vorticity näherungsweise für den Zeitraum von einer Woche bis hin zu zehn Tagen erfüllt [Brasseur & Solomon, 1986]. In diesen Zeiträumen kann die PV-Verteilung entlang der Isentropen — in Analogie zu langlebigen chemischen Tracern wie Wasser (vgl. Abbildung 1.6), Ozon und N<sub>2</sub>O — als konservativer "dynamischer Tracer" verwendet werden [Danielsen *et al.*, 1987].



(a) Satellitenbild der  $\text{H}_2\text{O}$ -Absorptionsbande ( $5,7\text{--}7,1 \mu\text{m}$ ). Die dunklen Regionen mit wenig Wasserdampf zeigen Deformationen der Tropopause, in denen extrem trockene stratosphärische Luft nach unten in die Troposphäre und nach Süden gelangt.



(b) PV auf der tropopausenüberschreitenden 320K-Isentrope. Dargestellt sind PV-Werte von 1–5 PVU. Korrespondierend zu Abbildung (a) zeigt die PV die Feinstruktur der Tropopause.

Abbildung 1.6: Wasserdampf und Potentielle Vorticity in der Tropopausenregion [Abbildung entnommen aus Appenzeller *et al.*, 1996].

## 1.3 STE in den Extratropen

Im Zuge der Brewer-Dobson-Zirkulation wird ganzjährig in den mittleren und hohen Breiten Luft aus der Overworld in die *Unterste Stratosphäre* (Weg 1 in Abbildung 1.3) und dann weiter in die Troposphäre transportiert. Die Intensität dieser Zirkulation bestimmt dabei den quantitativen Fluß der stratosphärischen Luft in die Troposphäre hinein.

Troposphärische Luft, die isentrop oder diabatisch (Wege 2 und 3 in Abb. 1.3) über die extratropische Tropopause in die *Unterste Stratosphäre* gelangt, kann im Gegenstrom der großräumigen Zirkulation nicht die stratosphärische Overworld erreichen und hat somit keinen direkten Einfluß auf die (Ozon-)Chemie der ‘freien’ Stratosphäre .

Für die Chemie der Troposphäre und der *Untersten Stratosphäre* sind dagegen die verschiedensten isentropen und diabatischen Austauschprozesse an der extratropischen Tropopause von entscheidender Bedeutung [Pan *et al.*, 1997]. Nachfolgend werden daher diese Mechanismen und aktuelle wissenschaftlichen Untersuchungsmethoden zum STE vorgestellt.

### 1.3.1 Isentroper Austausch

Der isentrope Transport über die extratropische Tropopause — symmetrisch in beide Richtungen — ist von der gleichen Größenordnung wie der Nettofluß der Brewer-Dobson-Zirkulation [Dethof *et al.*, 2000]. Jährlich wird so ein Äquivalent der fünf- bis siebenfachen LS-Gesamtmasse zwischen *Unters-ter Stratosphäre* und Troposphäre ausgetauscht. Eine ständige isentrope Rezirkulation zwischen UT und LS (“standing crop” nach Tuck *et al.* [1997]) hat damit einen erheblichen Einfluß auf die chemische Zusammensetzung der stratosphärischen Middleworld [Dessler *et al.*, 1995; Hintsä *et al.*, 1998]. Umgekehrt sind isentrope STE-Prozesse auch der wichtigste Mechanismus für den Eintrag stratosphärischer Luft — trocken und reich an Ozon — in die Troposphäre.

### Regionale Unterschiede

Ein hoher Gradient potentieller Vorticity unterbindet normalerweise den quasi-horizontalen Transport über die Tropopause [Haynes & Shuckburgh, 2000b]. Isentroper Austausch zwischen LS und UT geschieht daher vorwiegend in Bereichen, in denen die Tropopause stark gestört oder unterbrochen ist [Holton *et al.*, 1995], wie bei Tropopausenbrüchen im Bereich der polaren und subtropischen Strahlströme, oder bei synoptischen Systemen, wie Tiefdruckgebieten, Tropopausenfalten und Kaltlufttropfen. Den größten isentropen Massenaustausch leisten dabei Tropopausenfaltungen und barokline Wirbelstrukturen [Seo & Kenneth, 2001]. Bevorzugte Regionen für intensiven STE sind daher auch entlang der Sturmszugbahnen über Atlantik und Pazifik zu finden [Wernli & Bourqui, 2002].



### Saisonale Unterschiede

Ein ständiger isentroper Austausch zwischen *Unterer Stratosphäre* und der Troposphäre findet in allen Jahreszeiten in Verbindung mit synoptischen Störungen an der Polarfront auf den isentropen Flächen zwischen 300 K und 330 K statt [Chen, 1995; Zahn et al., 1999].

Durch verstärkte PV-Gradienten an der winterlichen Tropopause ist der isentrope Austausch über die Tropopausengrenze generell schwächer als im Sommer. Mit zunehmender isentroper Höhe nimmt der adiabatische Austausch ab und wird zwischen 340 K und 360 K fast vollständig unterbunden [Haynes & Shuckburgh, 2000b]. Im Sommer findet dagegen zwischen 345 K und 360 K ein besonders starker und horizontal weitreichender Austausch zwischen Troposphäre und *Unterer Stratosphäre* statt [Dethof et al., 2000].

Diese saisonalen Unterschiede zeigen sich auch in den Messungen verschiedener Tracer in der LS. Im Winter gibt es über der lokalen Tropopause nur eine flache Mischungsschicht bis in Höhen von 330 K, in der ein troposphärischer Einfluß nachweisbar ist. Im Sommer dagegen erreichen eingemischte troposphärische Luftmassen in den mittleren Breiten fast die ganze *Untere Stratosphäre* [Hoor et al., 2002; Fischer et al., 2001; Pan et al., 1997].

### Barokline Störungen

Durch barokline Instabilität können starke Störungen der Tropopause hervorgerufen werden, die dann einen adiabatischen Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre ermöglichen. Hohe Baroklinität findet man vor allem an den Grenzflächen zwischen Luftmassen mit stark unterschiedlichen Temperaturen, wie z. B. an der Polarfront oder der Subtropikfront. An den Frontalzonen — meist in Verbindung mit einem Strahlstrom (Jet)— kann es zu starken Neigungen und Unterbrechungen der Tropopause oder zu einer Überlappung der Tropopausen über der baroklinen Störung kommen. Eine Neigung der Tropopause oder ein Tropopausenbruch ermöglichen dann adiabatischen quasi-horizontalen Austausch in beide Richtungen. Selbst durch Strahlströme hindurch wurde der Austausch stratosphärischer Luft von der zyklonalen (polaren) Seite des Jets und troposphärischer Luft von der antizyklonalen (tropischen) Seite beobachtet [Kritz et al., 1991].

### Zyklonale Prozesse

Störungen und Verschiebungen der Tropopause können auch durch verschiedene synoptische Systeme hervorgerufen werden. Zum Beispiel führen extratropische Tiefdruckgebiete zu einer Deformation und Verschärfung der Tropopause und ermöglichen damit irreversible adiabatische Mischung zwischen Troposphäre und Stratosphäre. Abbildung 1.7 auf der nächsten Seite zeigt die verschiedenen Entwicklungsstadien einer Zyklone mit den vertikalen Verschiebungen der lokalen Tropopause:

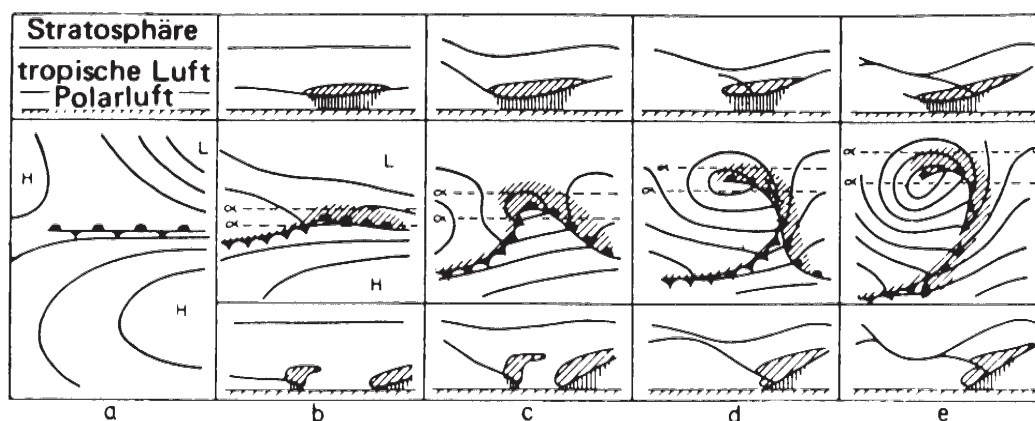


Abbildung 1.7: Entwicklungsstadien einer Zyklone: Die mittlere Reihe zeigt die Wetterkarte der Zyklone in den verschiedenen Entwicklungsstadien. In der oberen und unteren Reihe sind die dazugehörigen Vertikal-schnitte entlang der mit  $\alpha$  bezeichneten Linien mit Tropopause, Fronten, Wolken und Niederschlagsgebieten abgebildet [Abbildung entnommen aus *Liljequist & Cehak, 1984*].

An der quasi-stationären Polarfront (a) bildet sich durch eine instabile barokline Welle (b) eine Zyklone (c – e). Im Laufe der zyklonalen Entwicklung wird Warmluft beim Aufgleiten über die Warmfront angehoben, was zu einer Erhöhung und Abkühlung der Tropopause führt. Mit der stark absinkenden Kaltluft auf der Rückseite erfährt auch die (thermische) Tropopause eine starke Ausbuchtung nach unten. Durch den Absinkvorgang im zyklonalen Wirbel erhöhen sich relative Vorticity und statische Stabilität (s. Anhang B.1) — eine positive PV-Anomalie entsteht. Die dynamische Tropopause wird folglich noch stärker nach unten deformiert als die thermische [Hoskins, 1985; Hoerling et al., 1991].

### Tropopausenfalten

Im Zonen starker Baroklinität, wie zum Beispiel an der Polarfront oder in zyklonalen Systemen (s. o.), kann es zu einem zungenförmigen Absinken stratosphärischer Luft — einer Tropopausenfalte (s. Abbildung 1.8) — kommen. Tropopausenfalten sind tiefe (1-3 km) Intrusionen stratosphärischer Luft in die Troposphäre, mit stark geneigten Isentropen [Shapiro, 1980].

In die Falte mit stratosphärischer Luft wird durch kleinräumige Turbulenz troposphärische Luft über die dynamische Tropopause hinweg eingemischt [Danielsen et al., 1987]. Bildet sich die Tropopausenfalte reversibel zurück, gelangt dabei nur die turbulent eingemischte troposphärische Luft in die Stratosphäre. Löst sich dagegen die Falte in der Troposphäre auf, verbleibt ein Großteil der überwiegend stratosphärischen Luft in der Tropopause.

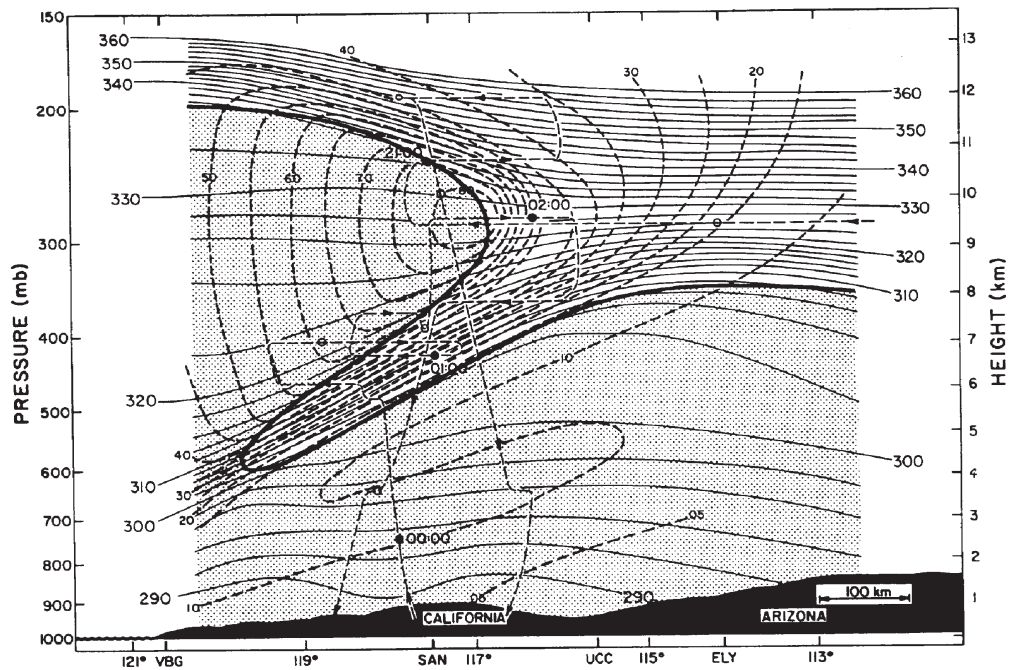


Abbildung 1.8: Querschnitt einer Tropopausenfalte vom 13. März 1978. Abgebildet sind die potentielle Temperatur  $\theta$  (in K) mit dünnen Linien, die Windgeschwindigkeit (in m/s) mit gestrichelten Linien und die dynamische Tropopause mit einer dicken Linie [Abbildung entnommen aus Shapiro, 1980].

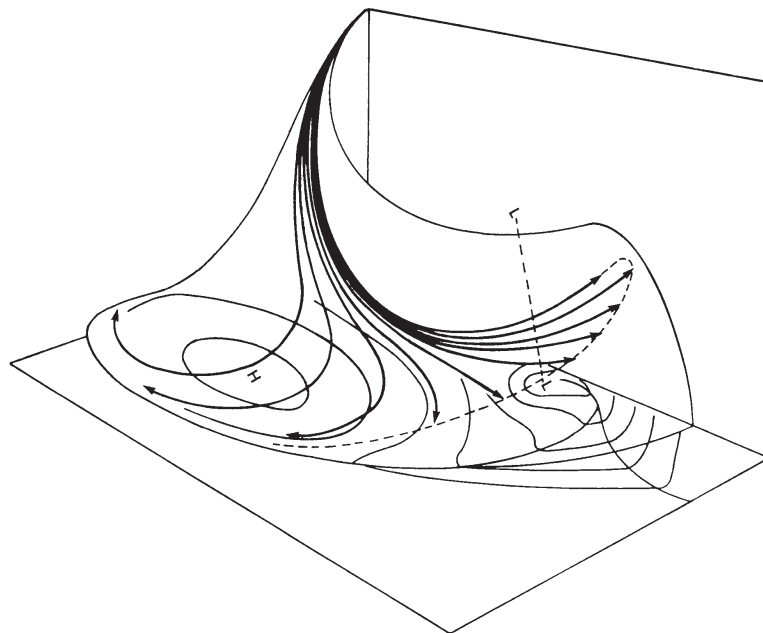


Abbildung 1.9: Trajektorien von Luftpaketen aus einer Tropopausenfalte, relativ zur Bodendruckkarte [Abbildung aus WMO, 1986].

Die Luft aus der Tropopausenfalte kann sich auch aufteilen (s. Abb. 1.9): Ein Teil kehrt mit der zyklonalen Strömung des Tiefs zurück in die Stratosphäre, ein Teil gelangt mit der antizyklonalen Strömung eines benachbarten Hochs in die untere Troposphäre [WMO, 1986].

In den mittleren Breiten gelten Tropopausenfalten als der wichtigste Mechanismus für Stratosphären-Troposphären-Austausch und als Hauptquelle für stratosphärisches Ozon in der oberen Troposphäre.

Auch am Boden konnte Luft aus Tropopausenfalten mit angereichertem stratosphärischem Ozon nachgewiesen werden — nach der Passage von zu meist winterlichen Kaltfronten erreichte mit konvektiver Mischung Luft aus der oberen Troposphäre den Boden [Kunz & Speth, 1997].

### Kaltlufttropfen und Streamer

Neben den Tropopausenfalten tragen auch Kaltlufttropfen und die sogenannten Streamer zum isentropen Austausch zwischen Stratosphäre und Troposphäre bei (vgl. Abbildung 1.6: Ein Kaltlufttropfen über dem Balkan und ein Streamer über Westeuropa).

Ein Kaltlufttropfen (cut-off low) ist eine abgeschlossene Zyklone in der mittleren und oberen Troposphäre, die durch Abschnüren (cut-off) einer Kaltluftzunge auf der Rückseite eines alternden Tiefs, oder eines Wellentals in der Höhenströmung entsteht. Kaltlufttropfen wandern nur langsam oder sind nahezu ortsfest [DWD, 1990].

Typisch für Kaltlufttropfen sind ihre hohe absolute Vorticity und ihre hohe statische Stabilität. Über einem solchen Höhentief ist die dynamische Tropopause daher um zwei bis drei Kilometer niedriger — zusammen mit einer eingeschlossenen Zirkulation stratosphärischer Luft [Price & Vaughan, 1993]. Bei der Auflösung des Kaltlufttropfens durch Konvektion oder turbulente Mischung kann die zuvor eingeschlossene stratosphärische Luft in die obere Troposphäre eingemischt werden [Gouget *et al.*, 2000].

Streamer sind isolierte stratosphärische Intrusionen mit hoher PV, die sich von Tropopausenfalten abgetrennt haben. Streamer können sich zu langgezogenen Filamenten mit einer Länge von 2000–3000 km und einer Breite von etwa 200 km entwickeln. Beim Auflösen der isolierten Filamente wird die darin eingeschlossene stratosphärische Luft mit der Troposphäre irreversibel gemischt [Appenzeller *et al.*, 1996].

### 1.3.2 Konvektion

Diabatischer Vertikaltransport durch konvektive Bewölkung ist ein sehr wichtiger Mechanismus für die vertikale Durchmischung der Troposphäre (s. Abschnitt 1.1.1). Mesoskalige konvektive Komplexe<sup>4</sup> (engl.: mesoscale convective complex, MCC) beeinflussen dabei die Verteilung von Tracern

---

<sup>4</sup>Mesoskalige Konvektion hat eine horizontale Ausdehnung von bis zu 25km und kann sich vertikal über die ganze Troposphäre erstrecken.

grundlegend auf drei verschiedene Weisen: Erstens werden durch den schnellen und direkten konvektiven Transport Tracer von der planetaren Grenzschicht in die obere Troposphäre transportiert. Zweitens gelangen Tracer — lokal durch Abwinde am Gewitterrand und regional durch kollaterales Absinken — von der oberen Troposphäre zur Erdoberfläche. Und drittens kann starke Konvektion einen gegenseitigen Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre verursachen [Lu *et al.*, 2000].

Untersuchungen von Poulida *et al.* [1996] zeigen den Einfluß schwerer Gewitter auf die chemische Zusammensetzung der Tropopausenregion: Durch intensive Konvektion wird die Tropopause lokal um ein bis zwei Kilometer angehoben — ein dabei entstehender kleiner Tropopausenbruch rund um das konvektive System ermöglicht eine intensive Mischung zwischen Troposphäre und Stratosphäre. In der Aufwindzone des Gewitters wird feuchte troposphärische Luft in die *Unterste Stratosphäre* befördert. Ozonreiche stratosphärische Luft wird in dem konvektiven Komplex eingemischt und gelangt unterhalb der Tropopause im rückseitigen Ausfluß aus dem Amboß des Gewitters in die Troposphäre. Dadurch bildet sich eine ‘chemische Inversion’ aus, in der troposphärische Luft über stratosphärischer liegt.

Ein einzelner mesoskaliger Gewitterkomplex beeinflusst so im Laufe seiner Entwicklung nachhaltig die Verteilung von Temperatur, Feuchte und Tracern in einem großen Gebiet der Tropopausenregion. Bei jährlich weltweit über 100 MCCs in den mittleren Breiten wird von einem deutlichen Einfluß konvektiver Systeme auf die Chemie von *Unterster Stratosphäre* und Troposphäre ausgegangen [Stenchikov *et al.*, 1996], quantitative Erkenntnisse über die globalen Auswirkungen fehlen aber noch.

Der STE-Einfluß auf die troposphärische Chemie ist im Vergleich zu den isentropen Austauschprozessen global zu vernachlässigen. Für die Chemie der *Untersten Stratosphäre* dagegen hat der konvektive Austausch mit Luft aus der unteren Troposphäre weitreichende Folgen: Extrem feuchte Luft kann in die *Unterste Stratosphäre* gelangen, was eine Ursache für den viel höheren Wassergehalt der LS im Vergleich zur Overworld sein kann [Dessler *et al.*, 1995]; das sommerliche Feuchte-Maximum in der *Untersten Stratosphäre* unterstützt diese Theorie [Pan *et al.*, 1997]. Für kurzlebige troposphärische Tracer, wie Stickoxide [Lange *et al.*, 2001; Lange, 2001] und Kohlenwasserstoffe, ist der schnelle konvektive Transport wichtig, um überhaupt in die *Unterste Stratosphäre* gelangen zu können.

Messungen von de Reus *et al.* [1999] haben gezeigt, daß troposphärische Konvektion auch ohne direkten Troposphären-Stratosphären-Austausch die *Unterste Stratosphäre* beeinflussen kann. Eine Anhebung der lokalen Tropopause über konvektiven Zellen führt zu einer adiabatischen Hebung in der sonst stabil geschichteten stratosphärischen Luft. Die so induzierten Vertikalbewegungen können in der *Untersten Stratosphäre* eine lokale vertikale Durchmischung und Partikelbildung durch adiabatische Kühlung bewirken. Wie weitreichend solche Vorgänge im globalen Maßstab sind, ist noch unklar.

## 1.4 Aktuelle STE-Forschung

Die Untersuchung der Austauschprozesse zwischen Stratosphäre und Troposphäre sind im Hinblick auf ihre Bedeutung für den globalen Wandel Gegenstand aktueller Atmosphärenforschung (vgl. Abschnitt 1.1.5). In den letzten zwanzig Jahren wurden viele einzelne STE-Mechanismen untersucht, eine quantitative und konsistente Beschreibung, die das komplexe Wechselspiel von Dynamik, globaler Zirkulation, Chemie, Strahlung und Mikrophysik in der Tropopausenregion umfaßt, steht noch aus.

Die zu untersuchenden Prozesse laufen auf räumlichen Skalen von wenigen hundert Metern (Mischungsprozesse) bis hin zu mehreren tausend Kilometern (synoptische Wellen) ab, Transportzeiten variieren zwischen Stunden (Konvektion) und Jahren (globale Zirkulation). Viele Prozesse unterliegen starken saisonalen oder regionalen Schwankungen, treten nur diskontinuierlich oder bei extremen Wetterlagen auf. In-situ-Messungen in der Tropopausenregion und in der unteren Stratosphäre sind nur mit speziellen Flugzeugen und Forschungsballonen möglich. Daher gibt es für viele chemischer Tracer und für mikrophysikalische Prozesse nur wenige Meßdaten in der Tropopausenregion, die für eine globale und klimatologische Beschreibung nicht ausreichen.

In der aktuellen wissenschaftlichen Untersuchung komplexer Austauschprozesse zwischen Stratosphären und Troposphären werden viele unterschiedliche Methoden angewandt — ein kurzer Überblick:

- **Euler-Modelle:** Basierend auf den hydrodynamischen Bewegungsgleichungen werden mit solchen Modellen atmosphärische Strömungsfelder berechnet. **Globale Zirkulationsmodelle** (GCM), wie sie beispielsweise in der Wettervorhersage eingesetzt werden, gehören zu diesem Modelltyp. Für STE-Studien werden zumeist nur die synoptischen Analysen solcher Modelle verwendet, insbesondere zur Untersuchung von globalen Strömungen und den saisonalen Variationen von STE-Prozessen [z. B. *Rosenlof & Holton*, 1993].
- **Chemische Transportmodelle** (CTM) basieren auf den eulerschen Zirkulationsmodellen und berechnen mit dem atmosphärischen Strömungsfeld auch Transport, Mischung und chemische Reaktionen ausgewählter Spurengase. Solche Modelle werden z. B. zur Untersuchung von Auswirkungen anthropogener Emissionen oder regionaler Spurengasverteilungen angewandt [z. B. *Bregman et al.*, 2000].
- **Lagrange-Modelle:** Mit den Bewegungsgleichungen nach Lagrange werden die Bahnen einzelner Luftpakete (Trajektorien) berechnet. Mit diesem Modelltyp können gezielt Austauschprozesse über Grenzflächen studiert werden [z. B. *Sigmond et al.*, 2000]. Basierend auf meteorologischen Analysendaten können mit Lagrange-Modellen auch Langzeit-Studien von globalen STE-Prozessen betrieben werden [z. B. *Stohl*, 2001; *Wernli & Bourqui*, 2002].

- Bei der **Reverse-Domain-Filling**-Methode (**RDF**) nach *Sutton et al.* [1994] werden mit Hilfe von adiabatischen Rückwärtstrajektorien hochauflösende Verteilungen von dynamischen und chemischen Tracern auf isentropen Flächen berechnet. Diese können auch kleinräumige, filamentartige Strukturen wiedergeben (s. Abbildung 1.6 b), die mit herkömmlichen Modellen nicht mehr aufgelöst werden können.
- **Fernerkundung** mit Satelliten: Globale Verteilungen einzelner chemischer Tracer wie Ozon und Wasserdampf (z. B. Abbildung 1.6 a) werden schon jahrelang mit Satelliten gemessen. Neuere Forschungssatelliten — wie der im März 2002 gestartete ENVISAT — können viele weitere chemische Komponenten in einer deutlich höheren vertikalen Auflösung messen, was bei der Untersuchung von STE in globalen Maßstäben helfen wird.
- **In-situ Messungen**: Präzise in-situ Messungen chemischer Spurengase in Stratosphäre und Troposphäre und die daraus ermittelten Verteilungen werden zur Analyse von STE-Prozessen herangezogen. Dabei können beispielsweise die Massenbilanzen einzelner Tracer [*Ray et al.*, 1999], oder **Tracer/Tracer-Korrelationen** [z. B. *Fischer et al.*, 2000] über Transportwege, Austausch und Mischung in der Tropopausenregion Aufschluß geben. Verschiedene Untersuchungsmethoden mit Tracer/Tracer-Korrelationen werden in Kapitel 4 näher erläutert.

Mit globalen Zirkulationsmodellen und Lagrange-Modellen können inzwischen Stratosphären-Troposphären-Austauschprozesse im globalen Maßstab beschrieben werden, chemische Transportmodelle und Satellitenmessungen helfen bei der Untersuchung von großräumigen Spurengasverteilungen und bei der Quantifikation der isentropen Austauschprozesse konnten mit Hilfe der Konturadvektion auch schon mesoskalige Strukturen berücksichtigt werden [*Dethof et al.*, 2000].

Nach wie vor problematisch ist die kleinskalige Verteilung und die Mischung von Spurengasen in der Tropopausenregion. *Wernli & Bourqui* [2002] zeigen z. B., daß die meisten ausgetauschten Luftmassen innerhalb von ein bis zwei Tagen wieder in ihre ursprüngliche Sphäre zurückkehren. Der quantitative chemische Effekt durch STE hängt daher von den Zeitskalen der kleinräumigen Mischung und der chemischen Reaktionen ab. Auch diabatischer STE durch mesoskalige Konvektion läßt sich noch nicht umfassend beschreiben, da die räumliche Auflösung der Modelle für kleinskalige Turbulenz und für mesoskalige Gewitter nicht ausreicht [*H. Wernli, persönliche Mitteilung, Lu et al.*, 2000].

In-situ-Messungen von Tracern in der Tropopausenregion sind daher notwendig, um die Verteilung, die Variation und die Mischung von Spurengasen zu charakterisieren, Fernerkundungs-Messungen von Satelliten zu validieren, und um Modelle testen und weiterentwickeln zu können.

Umfangreiche in-situ-Messungen von Tracern und Aerosolpartikeln in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre wurden weltweit seit 1984 mit dem amerikanischen Höhenforschungsflugzeug *ER-2* der NASA durchgeführt [z. B. *Tuck et al.*, 1997; *Strahan*, 1999] und mit dem russischen Pendant *M55-Geophysika* steht seit 1997 auch für europäische Forschungsprojekte eine Plattform für Messungen in der unteren Stratosphäre zur Verfügung [z. B. *Amanatidis & Harris*, 2001]. In dem aktuellen Aberystwyth-Egrett-Experiment der Universität Wales werden seit kurzem in-situ-Messungen auf dem australischen Höhenforschungsflugzeug *Egrett* durchgeführt; kombiniert mit bodengestützten Radar- und Lidar-Messungen sollen u. a. Schwerewellen, Turbulenz und Mischung in der Tropopausenregion untersucht werden.

Für Messungen in der Tropopausenregion werden in den Extratropen auch normale Passagierflugzeuge eingesetzt, wie beispielsweise beim Projekt CARIBIC im neuen europäischen Ozonforschungsprogramm VINTERSOL.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden flugzeuggestützte in-situ-Messungen in der oberen Troposphäre und der *Untersten Stratosphäre* bei **STREAM 98** (s. Tabelle 1.6 und Kapitel 3) und bei zwei Meßkampagnen im aktuellen **SPURT**-Programm (s. Abschnitte 1.4.2 und 2.5) durchgeführt.

### 1.4.1 STREAM

Das Akronym STREAM (Stratosphere-Troposphere Experiment by Aircraft Measurements) steht für eine Reihe von Forschungsprogrammen (s. Tab. 1.6), die vom Institut für Meeres- und Atmosphärenforschung der Universität Utrecht (IMAU) unter der Leitung von Professor Jos Lelieveld durchgeführt wurden. Ziel von STREAM war die Entwicklung eines flugzeuggetragenen Meßprogrammes für Spurengase und Aerosole, um das Verständnis von chemischen und dynamischen Prozessen in der Tropopausenregion zu verbessern.

Beim ersten STREAM-Projekt im Februar 1993 wurden im Rahmen des nationalen Forschungsprogrammes der Niederlande (NWO) verschiedene Meßgeräte für die Tracer  $O_3$ ,  $CO$ ,  $N_2O$ ,  $NO_y$  und  $HNO_3$  auf einer Cessna Citation II erfolgreich integriert und bei drei Meßflügen eingesetzt. In den nachfolgenden Projekten STREAM-II/III und STREAM 98 — gefördert von der Europäischen Union — wurde diese Instrumentierung ständig erweitert und verbessert (vgl. Abschnitt 3.1).

Tabelle 1.6: Die STREAM-Projekte von 1993 bis 1998

Kampagne	Zeitraum	Operationsbasis	Flüge	Referenz
STREAM I	Februar 1993	Kiruna (68°N)	3	<i>Bregman et al.</i> [1995]
STREAM II	Juli 1994	Amsterdam (52°N)	5	<i>Lelieveld et al.</i> [1996]
	Februar 1995	Kiruna (68°N)	4	
STREAM III	Mai 1996	Shannon (52°N)	6	<i>Lelieveld et al.</i> [1999b]
	März 1997	Kiruna (68°N)	5	
STREAM 98	Juni/Juli 1998	Timmins (48°N)	8	<i>Lelieveld et al.</i> [2000]
	Juli 1998	Amsterdam (52°N)	2	



Während der Sommerkampagne von STREAM II konnte anhand von Tracer-Messungen gezeigt werden, daß verschmutzte Luft aus der Troposphäre regelmäßig die *Unterste Stratosphäre* erreicht [Lelieveld *et al.*, 1997]. Im Winter wurde heterogene Chloraktivierung an Eiskristallen von dünnen Cirrus-Wolken oberhalb der Tropopause festgestellt, ein Mechanismus der zur Ozonzerstörung in der LS beitragen kann [Lelieveld *et al.*, 1999a].

Fischer *et al.* [2000] identifizierten bei STREAM III in der winterlichen LS eine 2-3 km hohe Mischungsschicht über der Tropopause, wie sie von den Modellen von Chen [1995] und Haynes & Shuckburgh [2000b] prognostiziert wurde. Im Einklang mit den Modellen konnte im Sommer eine Mischung mit der Troposphäre bis zur 360 K-Isentrope nachgewiesen werden.

Die Daten der Kampagnen STREAM II und STREAM III wurden auch zur Validierung eines chemischen Transportmodells von Bregman *et al.* [2000] verwendet, das speziell auf die Verteilung von Tracern in der *Untersten Stratosphäre* optimiert wurde.

### 1.4.2 SPURT

Am 1. April 2001 startete im Rahmen von AFO 2000 (Atmosphärenforschung 2000) das vom BMBF geförderte Projekt **SPUR**enstofftransport **in der Tropopausenregion** (SPURT), koordiniert von Prof. Ulrich Schmidt und Dr. Andreas Engel vom Institut für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt (IMGF). Das Ziel von SPURT ist die Bestimmung des Zustandes der UT/LS und die Erweiterung des Theorieverständnisses über die dominierenden STE-Prozesse. Hierzu sollen hochaufgelöste in-situ Messungen chemischer Tracer in der Tropopausenregion von den Subtropen bis zur Arktis und zu verschiedenen Jahreszeiten durchgeführt werden. Die Messungen und verschiedene Modelltechniken sollen zur Untersuchung von Spurengasverteilung und -variabilität, Transportprozessen, Mischung, sowie der saisonalen und der regionalen Unterschiede dieser Prozesse in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre herangezogen werden. Wie bei STREAM sind, basierend auf den Meßdaten, auch Optimierungen und Parametrisierungen bestehender chemischer Transportmodelle vorgesehen.

In Verlauf des für drei Jahre angelegten SPURT-Projektes sind acht kurze Meßkampagnen zu unterschiedlichen Jahreszeiten geplant. Vom Bundeswehr-Flughafen Hohn (Schleswig-Holstein) aus sollen bei jeder Kampagne an zwei aufeinanderfolgenden Flugtagen Breitenschnitte entlang der europäischen Westküste in Richtung Norden bis nach Spitzbergen (78°N) und nach Süden bis hin zu den Kanarischen Inseln (28°N) erfolgen werden.

Als Meßplattform im SPURT-Projekt dient ein für die Atmosphärenforschung umgerüsteter Learjet 35A der Gesellschaft für Flugzieldarstellung (GFD), der mit einer maximalen Flughöhe von 14 km auch in den Subtropen noch die *Unterste Stratosphäre* erreichen kann. Die Integration der Geräte und die technische Unterstützung während der Kampagnen werden von der Firma enviscope GmbH übernommen.



## Kapitel 2

# Die in-situ Gaschromatographen GhOST und GhOST II

Meßgeräte, die auf Flugzeugen eingesetzt werden, müssen zahlreichen Anforderungen genügen. Neben den Beschränkungen für Größe, Gewicht und Schwerpunkt, elektrischer Leistung und Versorgungsspannung, werden auch mechanische Belastbarkeit und elektromagnetische Verträglichkeit für den Flugbetrieb verlangt.

Um eine hohe räumliche Auflösung zu erreichen, müssen diese Geräte wegen der hohen Fluggeschwindigkeiten von etwa 150–200 m/s auch eine hohe zeitliche Auflösung besitzen. Übliche gaschromatographische Methoden, wie sie zum gleichzeitigen Nachweis von mehreren langlebigen Tracern im Labor verwendet werden, benötigen mehr als 15 Minuten für die Analyse einer Luftprobe [z. B. *Müller, 2001*] — entsprechend einer räumlichen Auflösung von über 150 km an Bord eines hochfliegenden Flugzeuges. Um einen Gaschromatographen (GC) mit hoher Meßpräzision auf einem Flugzeug sinnvoll einzusetzen, muß man also Abstriche bei der Anzahl der zu untersuchenden Substanzen machen oder mehrere gaschromatographische Meßkanäle parallel betreiben [z. B. *Elkins et al., 1996*]. Die nachfolgend beschriebenen in-situ Gaschromatographen **GhOST** und das Nachfolgemodell **GhOST II** wurden nach diesen Anforderungen für den Flugzeugeinsatz entwickelt und optimiert.

### 2.1 Der Gaschromatograph GhOST

Der Gaschromatograph GhOST (**G**as **ch**romatograph for the **O**bservation of **S**tratospheric **T**racers) wurde am Forschungszentrum Jülich als vollautomatisches Meßgerät für den Einsatz auf der Cessna Citation II entwickelt [*Bujok et al., 1996, 2001*]. Das Gerät wurde bereits erfolgreich in den zwei Kampagnen von STREAM III eingesetzt [*Bujok, 1998*] und ist seit Februar 1998 am Institut für Meteorologie und Geophysik Frankfurt (IMGF). Im Rahmen dieser Arbeit konnte GhOST erfolgreich während **STREAM 98** eingesetzt werden (s. Kapitel 3); zudem wurde die Meßgenauigkeit dieses in-situ Gaschromatographen detailliert untersucht (s. Abschnitt 2.2).

GhOST kann in zwei verschiedenen Modi betrieben werden: Im  $N_2O$ -Modus können mit einem Argon-Methan-Gemisch als Trägergas die Tracer  $N_2O$  und F12 gemessen werden; mit dem Trägergas Stickstoff werden im *F11-Modus* die Tracer F12 und F11 analysiert. In beiden Modi dauert die Chromatographie nur zwei Minuten, die Probensammlung und die Vorbereitung der Probeninjektion laufen parallel dazu. Bei dieser kurzen Analysendauer wird im Flugbetrieb eine räumliche Auflösung von unter 20 km erreicht.

### 2.1.1 Gaschromatographie

#### Das Aufgabesystem

Eine einstufige Membranpumpe saugt Luft — wahlweise Außenluft oder den in einer eingebauten Gasflasche mitgeführten Standard — durch eine Kompressionsröhre (Volumen 43 ml) und durch die 0,32 ml fassende Probenschleife. Nach ausreichender Spülung wird die Luft dann mit Magnetventilen eingeschlossen und mit Trägergas auf einen geregelten Druck von etwa 1100 hPa komprimiert. Das große Volumen der Kompressionsröhre verhindert dabei eine Verdünnung der Probe mit Kompressiongas. Unmittelbar nach dem Druckausgleich im System wird dann der Inhalt der Probenschleife auf die Vorsäule des gaschromatographischen Systems injiziert. Durch dieses Verfahren wird immer die gleiche Probenmenge aufgegeben.

Mit diesem Aufgabesystem betrug im Betrieb auf der Cessna Citation II der Zeitversatz zwischen der Probennahme am Einlaßsystems des Flugzeugs und der Probeninjektion etwa 18 Sekunden. Durch das kleine Volumen der Probenschleife lag die Integrationszeit einer Messung im Flugbetrieb unter einer Sekunde.

#### Die gaschromatographische Trennung

Die Trennung der einzelnen Substanzen erfolgt auf zwei mit  $Al_2O_3$  beschichteten und mit KCl passivierten PLOT-Quarzglas-Kapillarsäulen. Die Vorsäule mit einer Länge von 5,5 m und die Hauptsäule mit einer Länge von 25 m sind in einem gemeinsamen Säulenkäfig aufgewickelt. Dieser ist in einem zweiteiligen wärmeisolierten Aluminiumblock eingeschlossen, der mit Mantelheizwiderständen auf einer konstanten Temperatur gehalten wird. Durch die verwendete Ventilschaltung der beiden Säulen nach *Elkins et al.* [1996] wird der Luftsauerstoff auf der Vorsäule quantitativ entfernt und die beiden Tracer  $N_2O$  und F12, bzw. F12 und F11, werden auf der Hauptsäule voneinander getrennt zum Detektor geleitet. Dieses Verfahren wurde im GhOST II unverändert beibehalten und ist detailliert im Abschnitt 2.5 beschrieben.

#### Der Elektroneneinfangdetektor

Ein Elektroneneinfangdetektor (**ECD**, engl.: Electron Capture Detector) ist ein Detektor der die elektronegativen Atome in einem Molekül registriert [Gottwald, 1995]. Das Trägergas wird im Detektor durch eine

$\beta$ -Strahlenquelle ionisiert. Zwischen zwei Elektroden fließt ein konstant gehaltener gepulster Gleichstrom durch das ionisierte Trägergas. Dieser Referenzstrom hat in der Regel eine Stromstärke von einigen Nanoampere. Gelangen nun elektronegative Teilchen in den Detektor, so fangen diese Elektronen aus dem ionisierten Trägergas ein. Dadurch wird die Ionisierung abgeschwächt. Um den Referenzstrom konstant zu halten wird die Pulsfrequenz des Referenzstromes erhöht. Die Änderung der Pulsfrequenz des ECDs ist also ein Maß für die Menge einer Substanz mit einer anderen Elektronegativität als das Trägergas. Dieses Verfahren ist besonders effizient für Moleküle, welche die Halogene Chlor und Brom enthalten.

$N_2O$  wird normalerweise nicht in einem ECD nachgewiesen. In Gegenwart von Methan finden jedoch Molekülionen-Reaktionen statt, die eine Elektronenaufnahme durch  $N_2O$  und damit eine Detektion ermöglichen [Simmonds, 1978]. Für den  $N_2O$ -Modus wird daher Argon mit 5% Methan als Trägergas verwendet. Das Methan selbst wird im ECD nicht ionisiert und dämpft so das Signal, aber auch das Rauschen des Detektors.

Bei den in GhOST und GhOST II verwendeten ECD's vom Typ ECD-80 der Firma Fisons dient eine  $Ni^{63}$ -Folie als Strahlenquelle. Als Meßsignal wird eine Spannung von 0-1 Volt ausgegeben. Diese ist proportional zur Frequenz des gepulsten Referenzstromes. Die ECD-Kontrolleinheiten vom Typ ECD-800 erlauben ein Einstellen der ECD-Temperatur von 50–380 °C, des Referenzstromes von 0,1-3 nA, feste Pulsbreiten von 0,1  $\mu s$ , 0,5  $\mu s$  und 1  $\mu s$ , sowie eine Pulsamplitude von 15, 25 oder 50 Volt. Durch diese variablen Einstellmöglichkeiten kann das System optimal auf die verwendeten Trägergase angepaßt werden und erleichtert so den Wechsel zwischen den beiden Betriebsmodi (s. Tabelle 2.1).

Um die Veränderung der ECD-Sensivität durch Druckschwankungen während des Fluges zu verhindern, wurde der ECD und alle Säulenausgänge über ein Druckregelkreis auf konstant 1075 hPa gehalten. Um auch die Säulenflußraten bei Druckschwankungen stabil zu halten, wurde die Referenzdruckseite aller Feindruckregler im Gerät an diesen Druckregelkreis angeschlossen. Des weiteren wurde der ECD in einer wärmeisolierten, mit Trägergas gespülten und ebenfalls druckgeregelten Kapsel untergebracht.

Tabelle 2.1: Optimale Geräteparameter des GhOST nach Bujok [1998]

Parameter	$N_2O$ -Modus	F11-Modus
Substanzen	$N_2O$ , F12	F12, F11
Trägergas	Argon(95%)/Methan(5%)	Stickstoff
Säulentemperatur	54 °C	108 °C
ECD-Temperatur	360 °C	350 °C
Referenzstrom	1,5 nA	1,0 nA
Pulsamplitude	50 V	15 V
Pulsbreite	0,1 $\mu s$	1 $\mu s$
Trägergasfluß	16 ml/min	19 ml/min

## Messen, Steuern und Regeln

Das von der ECD-Kontrolleinheit ausgegebene ECD-Signal wird noch über einen einstellbaren Verstärker um einen Faktor 10–1000 verstärkt und anschließend von einem integrierenden Analog-Digital-Wandler<sup>1</sup> mit einer Auflösung von 16 bit und 10 Hz digitalisiert und über die serielle RS232-Schnittstelle zu einem AT96-Industrie-PC übertragen. Am Ende von jedem Chromatographie-Zyklus speichert der Rechner alle Daten auf einer SRAM-Karte mit einer Kapazität von 4 MB.

Neben dem ECD-Signal werden über eine ADC2-Interfacekarte der Firma Exxact zahlreiche Sensoren mit einer Auflösung von 1 Hz erfaßt. Gemessen werden die Temperaturen des Säulenofens und der Probenschleife, die Drücke in den Gasflaschen, in der Probenschleife und hinter dem ECD, sowie die Massenflüsse des Trägergases und der Probenluft. Mit der ADC2-Karte werden außerdem auch alle Ventile für die Chromatographie geschaltet.

Die Trägergasflüsse im GhOST werden über mechanische Feindruckregler manuell justiert. Ein PID-Temperaturregler regelt die Temperatur des Säulenofens, zwei elektronische Regelkreise halten den ECD-Druck und den Druck der ECD-Kapsel konstant. Das Gerät ist so konstruiert, daß nach dem Einschalten der Versorgungsspannungen der Detektor und der Säulenofen mit den voreingestellten Parametern in Betrieb gehen — ohne den Rechner. Der GhOST ist bei einem Kaltstart nach ca. 30 Minuten betriebsbereit.

Um automatische Messungen durchzuführen, werden manuell zuerst die Pumpe und dann der Computer eingeschaltet. Der Rechner startet dann ein Meßprogramm, bei dem im Wechsel Luft aus der internen Standard-Flasche oder aus dem Luftstrom vor der Pumpe gaschromatographisch analysiert wird. Die jeweilige Anzahl der aufeinanderfolgenden Standard- und Luftproben-Messungen, sowie die Schaltzeiten aller Ventile sind über Konfigurationsdateien einstellbar.

### 2.1.2 Datenauswertung

Die Datenauswertung der mit GhOST gemessenen ECD-Signale erfolgt in einem mehrstufigen Prozeß und ist für die beiden Meßmodi identisch: Die binär gespeicherten Chromatogramme (Die obere Bildhälfte in Abbildung 2.6 auf Seite 62 zeigt ein Chromatogramm im  $N_2O$ -Modus) werden zuerst von einem Computerprogramm eingelesen und mit einem Savitzky-Golay-Algorithmus geglättet [Bujok, 1998]. Diese Glättung mit einem Polynom dritten Grades dient zur Unterdrückung des Detektorrauschens und wird für beide Peaks<sup>2</sup> unterschiedlich durchgeführt: Der erste Peak ( $N_2O$  bzw. F12) sitzt auf der Schulter des abklingenden Signals von dem in der Hauptsäule verbliebenem restlichen Sauerstoff. Um das relativ kurze Signalminimum zwischen Sauer-

---

<sup>1</sup>A/D-Wandler ADAM-4017 und RS232/RS485 Schnittstelle ADAM-4520, Spektra Computersysteme

<sup>2</sup>Als Peak bezeichnet man allgemein ein Wellenmaximum in einem gemessenen Signal.

stoff und der nachfolgenden Substanz nicht durch eine starke Glättung zu verfälschen wird in der ersten Hälfte des Chromatogramms nur über eine Breite von 5 Datenpunkten — das entspricht 0,5 Sekunden — geglättet. Der zweite Peak (F12 bzw. F11) sitzt weitab von anderen Signalen auf einer geraden Basislinie. Daher kann in der zweiten Chromatogrammhälfte stärker, nämlich über 15 Datenpunkte (oder 1,5 Sekunden) geglättet werden.

Die so aufbereiteten Chromatogramme werden dann in ein Datenformat konvertiert, das von dem Chromatographieprogramm NELSON<sup>3</sup> verarbeitet werden kann. Mit NELSON erfolgt dann die quantitative Signalauswertung: In jedem Chromatogramm werden die beiden Peaks der zu analysierenden Substanzen identifiziert und für jeden Peak die Retentionszeit, die Peakfläche und die Peakhöhe errechnet. Mit Hilfe von verschiedenen Stapelverarbeitungsroutinen werden abschließend alle Ergebnisse einer Meßreihe mit den zugehörigen Sensordaten aus dem Gerät (z. B. Temperatur und Druck in der Probenschleife, Zeitpunkt der Probenahme) nach Standard- und Luftprobenmessungen sortiert zusammengefaßt.

### Der STREAM-Standard

Zur Kalibration im Flugbetrieb wird im GhOST in regelmäßigen Abständen ein mitgeführtes Kalibrationsgas gemessen. Dazu wurde im September 1994 in Jülich getrocknete Luft in einer Aluminiumdruckgasflasche (40 l, 140 bar) kryogen gesammelt [Bujok, 1998]. Diese Flasche wurde dann mit Hilfe eines sekundären Standards (vgl. Tabelle 2.4 auf Seite 45) von NOAA/CMDL (National Oceanic and Atmospheric Administration/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory) kalibriert [Nopper, 1997].

Die so ermittelten Mischungsverhältnisse der Substanzen N<sub>2</sub>O, F11 und F12 sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt. Die Werte basieren auf der international verwendeten NOAA/CMDL-Skala, die wiederum auf gravimetrisch hergestellten Standards beruht [Elkins *et al.*, 1993]. Die angegebenen Abweichungen setzen sich zusammen aus der Genauigkeit des verwendeten CMDL-Sekundärstandards und dem Fehler der Kalibration [Bujok, 1998].

Dieses Kalibrationsgas, im folgenden als STREAM-Standard bezeichnet, wurde zur Kalibrierung aller GhOST-Messungen verwendet. Für den Flugzeugeinsatz wird eine im Gerät eingebaute Gasflasche (1 l) mit dem Standard befüllt — ausreichend für etwa 50 Stunden Meßbetrieb.

*Tabelle 2.2:* Mischungsverhältnisse im STREAM-Standard nach Nopper [1997] und Bujok [1998]. Die absolute Genauigkeit ist in Klammern angegeben.

N <sub>2</sub> O [ppb]	F12 [ppt]	F11 [ppt]
303,7 (±4,9)	537,3 (±6,4)	274,2 (±3,8)

<sup>3</sup>NELSON ANALYTICAL Model 2600 Chromatography Software Revision 5.0.

## Kalibration

Für eine quantitative Auswertung der Chromatogramme wird für jeden Signal-Peak in einer analysierten Luftprobe zuerst das relative Detektorsignal  $\mathcal{S}_i$  nach Gleichung 2.1 bestimmt:

$$\mathcal{S}_i = \frac{S_i^P}{S_i^{ST}} = \frac{S_i^P(t_p)}{\frac{S_i^{ST}(t_0) \cdot (t_1 - t_p) + S_i^{ST}(t_1) \cdot (t_p - t_0)}{(t_1 - t_0)}} \quad (2.1)$$

mit

- $\mathcal{S}_i$  : relatives Detektorsignal der Substanz  $i$
- $S_i^P$  : Detektorsignal der Probe (Peakhöhe oder -fläche)
- $S_i^{ST}$  : Detektorsignal des Standards (Peakhöhe oder -fläche)
- $t_p$  : Zeit der Probenmessung  $S_i^P$
- $t_0, t_1$  : Zeiten der Standardmessungen  $S_i^{ST}(t_{0,1})$  vor und nach  $t_p$

$\mathcal{S}_i$  ist das Verhältnis des Detektorsignals  $S_i^P$  der Substanz  $i$  in der Probe zum entsprechenden Detektorsignal  $S_i^{ST}$  im gemessenen Standard. Um zeitliche Driften der Detektorempfindlichkeit zu kompensieren, wird für jede zum Zeitpunkt  $t_p$  gemessene Substanz  $i$  durch eine lineare Interpolation des Detektorsignals der beiden zeitlich benachbarten Standardmessungen  $S_i^{ST}(t_0)$  und  $S_i^{ST}(t_1)$  ein Standard-Detektorsignal  $S_i^{ST}$  ermittelt.

Als Detektorsignal  $S_i^{P,ST}$  können die Peakfläche und die Peakhöhe als quantitatives Maß verwendet werden. Für alle gemessenen Substanzen in den beiden Betriebsmodi ist die Meßpräzision bei einer Peakhöhenauswertung generell besser, als bei einer Peakflächenauswertung. Daher wurde für die Auswertung der GhOST-Messungen immer die Peakhöhe verwendet [Bujok, 1998] und dieses Verfahren wird auch im Rahmen dieser Arbeit beibehalten.

Bei der Auswertung der Meßflüge von STREAM 98 wurde zusätzliche eine Glättung der Standardmessungen nach Gleichung 2.2 durchgeführt:

$$\widehat{S}_i^{ST}(t_0) = \frac{S_i^{ST}(t_{-1}) + 2 \cdot S_i^{ST}(t_0) + S_i^{ST}(t_{+1})}{4} \quad (2.2)$$

Unter Verwendung dieses Glättungsverfahrens ist dann das entsprechende relative Detektorsignal  $\widehat{\mathcal{S}}_i$  — äquivalent zu Gleichung 2.1 — gegeben durch:

$$\widehat{\mathcal{S}}_i = \frac{S_i^P}{\frac{\widehat{S}_i^{ST}(t_0) \cdot (t_1 - t) + \widehat{S}_i^{ST}(t_1) \cdot (t - t_0)}{(t_1 - t_0)}} \quad (2.3)$$



Verhält sich für eine Substanz  $i$  das Detektorsignal linear zur Substanzmenge, so ergibt sich das Mischungsverhältnis  $\chi_i$  dieser Substanz in einer Luftprobe aus dem Produkt des relativen Detektorsignals  $\mathcal{S}_i$  bzw.  $\widehat{\mathcal{S}}_i$  und dem Mischungsverhältnis  $\chi_i^{ST}$  der Substanz im Standard:

$$\chi_i = \mathcal{S} \cdot \chi_i^{ST} \quad \text{bzw.} \quad \chi_i = \widehat{\mathcal{S}} \cdot \chi_i^{ST} \quad (2.4)$$

In der Arbeit von *Nopper* [1997] wurde die Detektorlinearität für  $\text{N}_2\text{O}$ , F11 und F12 untersucht. Dabei wurde in beiden Meßmodi des GhOST bei allen Substanzen eine leichte Nichtlinearität des relativen Detektorsignals  $\mathcal{S}$  festgestellt. Bei F11 ist die Nichtlinearität auf den ECD zurückzuführen; bei den anderen Substanzen dagegen wird die Abweichung von einem linearen Verhalten durch die NELSON-Auswertung verursacht [*Bujok*, 1998]. Bei der Peakauswertung — insbesondere bei der exponentiell abfallenden Flanke des ersten Peaks — wird bedingt durch das Integrationsverfahren das Detektorsignal systematisch unterschätzt, was sich bei sehr niedrigen Mischungsverhältnissen umso stärker bemerkbar macht und so zu einem nichtlinearen Verhalten führt.

Unter Verwendung einer Reihe von gravimetrischen Verdünnungen des STREAM-Standards wurde daher in den beiden Meßmodi für jede Substanz eine Kalibrationskurve erstellt und diese dann mit einer kubischen Regression parametrisiert [*Nopper*, 1997]. Das Mischungsverhältnis  $\chi_i$  in einer Luftprobe ergibt sich dann nach Gleichung 2.5:

$$\chi_i = \sum_{k=0}^3 A_k \cdot \widehat{\mathcal{S}}^k \quad (2.5)$$

mit

	$i$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
N <sub>2</sub> O-Modus	N <sub>2</sub> O	9,5	249,0	43,2	2,1
	F12	0	469,8	113,7	-46,2
F11-Modus	F12	0	521,1	4,3	12,0
	F11	0	388,0	-165,5	51,7

Bei den Messungen in der Troposphäre und *Untersten Stratosphäre*, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, unterschieden sich die Ergebnisse bei einer linearer Auswertung (Gl. 2.4) und bei der Auswertung mit dem kubischen Polynom (Gl. 2.5) nur um maximal 0,5%. Wie auch bei den beiden Meßkampagnen in STREAM III wurden aber alle GhOST-Messungen in dieser Arbeit mit der Nichtlinearitätskorrektur nach Gleichung 2.5 ausgewertet.

## 2.2 GhOST: Qualität der Meßdaten

Bei der Untersuchung von Meßfehlern unterscheidet man zwischen der Reproduzierbarkeit bzw. Präzision und der absoluten Genauigkeit eines Meßverfahrens. Die Reproduzierbarkeit ist der statistische Fehler einer Meßgröße. Sie ist ein Maß für die zufällige Streuung der Meßwerte um den Mittelwert. Die Reproduzierbarkeit ist damit bezeichnend für die Qualität des jeweiligen Meßverfahrens. Der statistische Standardfehler eines Meßergebnisses ergibt sich aus der Fehlerfortpflanzung aller statistischen Meßfehler nach Gauß (s. Anhang B.6). Unter der absoluten Genauigkeit einer Messung versteht man dagegen die Abweichung des Meßwertes vom wirklichen Wert. Zur Bestimmung der absoluten Genauigkeit werden zusätzlich zum statistischen Standardfehler alle systematischen Fehler des Meßverfahrens aufaddiert.

### 2.2.1 Reproduzierbarkeit der Labormessungen

Bei vielen Labormessreihen im Rahmen dieser Arbeit wurde die mittlere Reproduzierbarkeit des GhOST bei Messungen des STREAM-Standards mit Gleichung B.10 (s. Anhang B.6) bestimmt. Der statistische Standardfehler einer einzelnen Messung ist  $\delta = 0,32\%$  für den jeweils ersten Signalpeak ( $\text{N}_2\text{O}$  bzw. F12) und  $\delta = 0,42\%$  für den zweiten Peak (F12 bzw. F11).

Diese gute Reproduzierbarkeit wurde generell auch bei Messungen von Luftproben und Standards erreicht, bei denen das Mischungsverhältnis der jeweiligen Substanzen größer als 75 % des Mischungsverhältnisses im STREAM-Standard war — also bei einem relativen Detektorsignal  $\mathcal{S} > 0,75$ .

Bei im Labor gemessenen Luftproben mit sehr niedrigen Mischungsverhältnissen und einem relativen Detektorsignal  $\mathcal{S}$  zwischen 0,3 und 0,75 war die bestimmte Reproduzierbarkeit für alle Substanzen besser als 1 %. Erst bei Messungen von stratosphärischen Luftproben, bei denen das jeweilige Mischungsverhältnis unter 30 % des Mischungsverhältnisses im STREAM-Standard lag, wurde die Reproduzierbarkeit bei allen Substanzen mit über 1 % deutlich schlechter; für Messungen mit  $\mathcal{S} < 0,1$  kann der Standardfehler einer Messung sogar mehr als 5 % betragen.

Bei allen GhOST-Messungen in der *Untersten Stratosphäre*, die während den STREAM-Kampagnen durchgeführt wurden, war das relative Detektorsignal  $\mathcal{S}$  für alle Substanzen immer größer als 0,8. Für die gemessenen Luftproben wird daher, wie auch für die Messungen des STREAM-Standards, eine Reproduzierbarkeit von 0,32 % bzw. 0,42 % angenommen.

Der statistische Fehler des relativen Detektorsignals  $\hat{\mathcal{S}}_i$  errechnet sich aus den Reproduzierbarkeiten der gemessenen Luftprobe und der gemessenen Standards nach Fehlerfortpflanzung (s. Anhang B.6, Gleichung B.7) mit 0,45 % für den ersten Signalpeak bzw. 0,60 % für den zweiten.

Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Reproduzierbarkeiten unterscheiden sich nicht signifikant von der von *Nopper* [1997], *Bujok* [1998] und *Bujok et al.* [2001] angegebenen Meßpräzision des GhOST.

### 2.2.2 Absolute Genauigkeit der Kalibration

Der absolute Fehler einer GhOST-Messung ist die Summe des zuvor beschriebenen statistischen Fehlers des relativen Detektorsignals  $\widehat{S}_i$ , dem systematischen Fehler der Linearitätskorrektur (Gleichung 2.5) und dem absoluten Fehler des STREAM-Standards (s. Tabelle 2.2).

Die absolute Genauigkeit ist eine wichtige qualitative Größe, die für Vergleichsmessungen mit anderen In-situ-Geräten, für die Parametrisierung und Interpretation chemischer Modellrechnungen und zur Validierung von Satelliten-Messungen notwendig ist.

#### Linearitätskorrektur und Verdünnungsreihe

Der Fehler des nach Gleichung 2.5 berechneten Mischungsverhältnisses durch die kubische Regression ist nach *Bujok* [1998] für N<sub>2</sub>O 0,45 % und für die FCKWs F11 und F12 jeweils 0,04 %. Zur Überprüfung dieses Fehlers wurde, wie auch schon bei der Bestimmung der Nichtlinearitäten des Meßverfahrens [*Nopper*, 1997], eine Reihe von Verdünnungen einer troposphärischen Luftprobe benutzt.

Um die Linearität und die absolute Genauigkeit für die Messungen stratosphärischer Luftproben zu gewährleisten, wurde in der Arbeitsgruppe "Physik der Atmosphäre" des IMGF eine Verdünnungsreihe erstellt. Dazu wurden am 12. 1. 1999 am Taunus-Observatorium auf dem Kleinen Feldberg bei einer geeigneten Wetterlage mit westlichen Winden [vgl. *Wetter*, 1998] parallel zwei 40 l-Aluminiumgasflaschen mit Außenluft befüllt. Dabei wurde ein für kontaminationsfreie Sammlung optimierter schmiermittelfreier Kompressor [*W. Hanewacker, persönliche Mitteilung*] des Max-Planck-Instituts (MPI) für Chemie in Mainz verwendet.

In der Sammelzeit von 10.15 Uhr bis 18.30 Uhr MEZ wurden die beiden Flaschen bis zu einem Druck von 130 bar aufgedrückt. Während der Sammlung wurde durch Messung der lokalen Windrichtung sichergestellt, daß keine potentiell belastete Luft aus dem Rhein-Main-Gebiet gesammelt wurde. Während der Sammelzeit wiesen die luftchemischen Messungen der Hessischen Landesanstalt für Umwelt und Geologie (HLUG) am Taunus-Observatorium extrem niedrige Konzentrationen von Stickoxiden und Schwefeldioxid auf — ein weiterer Hinweis für unbelastete troposphärische Luft.

Während der Probennahme betrug die relative Luftfeuchte 90 %. Bei Temperaturen von -6 °C bis -8 °C entspricht das einem H<sub>2</sub>O-Mischungsverhältnis von über 300 ppm. Die Luft wurde daher mit dem Trocknungsmittel DRIERITE™ (CaSO<sub>4</sub> mit 3 % CoCl<sub>2</sub> als Farbindikator) vor und nach der Kompression getrocknet.

Da wegen der langen Sammelzeit Inhomogenitäten innerhalb der Flaschen nicht auszuschließen sind, wurden beide Flaschen nach der Sammlung zur besseren Durchmischung mehrere Tage lang gerollt.

Für die Verdünnungsreihe wurden mehrere Aluminiumgasflaschen (10 l) über mehrere Tage ausgeheizt und evakuiert. Aus einer der am Taunus-Observatorium gewonnenen Luftproben — die “Mutterflasche” (100 %) — wurden dann vier Abfüllungen hergestellt und diese dann mit synthetischer Luft “Scientific”<sup>4</sup> verdünnt. Die barometrischen Verdünnungsfaktoren wurden bei konstanten thermischen Bedingungen durch Messung des Gleichgewichtsdruckes vor und nach dem Befüllen mit synthetischer Luft bestimmt. Die so ermittelten barometrischen Verdünnungen sind 85,28 %, 69,02 %, 49,70 % und 25,19 %. Um zu gewährleisten, das durch etwaige Verunreinigungen in der synthetischen Luft die Verdünnungsfaktoren für einzelne Substanzen nicht verfälscht werden, wurde auch eine Abfüllung mit dem zur Verdünnung verwendeten Gas hergestellt (0 %). In dieser Abfüllung konnte bislang nur für Kohlenmonoxid eine signifikante Verunreinigung von über 51 ppb festgestellt werden (s. Tabelle 2.3).

*Tabelle 2.3:* Mischungsverhältnisse ausgewählter Spurengase in den zur Herstellung der Verdünnungsreihe verwendeten Gasflaschen

Abfüllung	N <sub>2</sub> O [ppb]	F12 [ppt]	F11 [ppt]	SF <sub>6</sub> [ppt]	CO [ppb]
“Mutter” (100 %)	314,8 (±0,3)	543 (±2)	287 (±1)	4,04 (±0,17)	244 (±5)
Null-Luft (0 %)	0,0	0,0	0,0	0,00	51 (±1)

Zur Überprüfung der barometrisch bestimmten Verdünnungsfaktoren der Verdünnungsreihe wurden umfangreiche Meßreihen mit verschiedenen Meßgeräten durchgeführt [vgl. *Riediger*, 2000], die entweder eine dokumentierte Linearität aufweisen (z. B. Reduktionsgaskondensator [vgl. *Wetter*, 1998]) oder deren Nichtlinearität unabhängig durch die Analyse variabler Probenmengen bestimmt werden kann [z. B. *Haase*, 1999]. Bei allen Untersuchungen konnten keine systematischen Abweichungen von den durch Druckmessung bestimmten Werten festgestellt werden [*Riediger*, 2000]. Die Ergebnisse der Druckmessungen werden daher als Verdünnungsfaktoren verwendet.

Mit der Verdünnungsreihe konnte die Linearität des ECDs im GhOST für beide Meßmodi überprüft werden. Bei einer linearen Auswertung (Gl. 2.4) zeigte der Detektor für alle gemessenen Substanzen das gleiche nichtlineare Verhalten, wie es von *Nopper* [1997] beschrieben wurde. Bei einer Auswertung mit korrigierter Nichtlinearität durch Gleichung 2.5 konnten im Rahmen der Meßfehler (Reproduzierbarkeit und Fehler der kubischen Regression) keine signifikanten Unterschiede zwischen gemessenen Mischungsverhältnissen und den durch die barometrischen Verdünnungsfaktoren errechneten Mischungsverhältnissen festgestellt werden.

<sup>4</sup>Gasgemisch der Firma Messer-Griesheim: 20,5 Vol.% Sauerstoff 5.0 und 79,5 Vol.% Stickstoff 5.0 mit extrem kleinen Verunreinigungen für Messungen im Umweltbereich

### STREAM-Standard

Der STREAM-Standard wurde während seines Einsatzes am Forschungszentrum Jülich regelmäßig gegen den zu seiner Kalibrierung verwendeten NOAA/CMDL-Standard gemessen. Für die Substanzen N<sub>2</sub>O, F11 und F12 konnte in dieser Zeit keine signifikante Drift der Mischungsverhältnisse im STREAM-Standard festgestellt werden [Bujok *et al.*, 2001].

Im Verlauf dieser Arbeit wurde der STREAM-Standard wieder mit dem gleichen CMDL-Standard verglichen, der seit 1997 am IMGF als Referenzstandard für zahlreiche langlebige Spurengase eingesetzt wird. Im Rahmen der in Tabelle 2.4 angegebenen Fehler der Meßreihe stimmt der auf dem STREAM-Standard basierende Wert mit dem nominellen Wert des CMDL hervorragend überein.

*Tabelle 2.4:* Nominelle Mischungsverhältnisse des CMDL-Standards ALM-39767 mit 1% Absolutgenauigkeit und dazu die mit GhOST und dem STREAM-Standard als Referenz ermittelten Mischungsverhältnisse

	N <sub>2</sub> O [ppb]	F12 [ppt]	F11 [ppt]
Nominell ( $\pm 1\%$ )	311,6 ( $\pm 3,1$ )	524,2 ( $\pm 5,2$ )	271,3 ( $\pm 2,7$ )
STREAM-Standard	311,6 ( $\pm 3,3$ )	525,0 ( $\pm 4,1$ )	270,4 ( $\pm 2,6$ )

Zwischen 1998 und 2000 wurden mit GhOST und dem STREAM-Standard immer wieder Behälterproben und Standards gemessen, die ebenfalls gegen den CMDL-Standard kalibriert worden sind. Dabei wurden im Rahmen der jeweiligen Meßfehler nie Abweichungen von den Absolutwerten der NOAA/CMDL-Skala festgestellt und es war auch keine signifikante Drift der drei Tracer N<sub>2</sub>O, F11 und F12 im STREAM-Standard feststellbar.

Die Abfüllung des STREAM-Standards in der internen Standardflasche des GhOST wurde außerdem regelmäßig mit der Mutterflasche verglichen. Dabei konnte für die Spurengase N<sub>2</sub>O, F11 und F12 nie ein signifikanter Unterschied zwischen der Abfüllung und dem Original festgestellt werden.

### 2.2.3 Fehlerbetrachtung: GhOST im Flugbetrieb

In der Passagierkabine eines Flugzeugs ist GhOST starken Schwankungen der Umgebungstemperatur (10–45 °C) und des Kabinendrucks (700–1030 hPa) unterworfen. Bei Tests in einer thermostatisierbaren Druckkammer konnte keine Veränderung des Detektorsignals in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck festgestellt werden [Nopper, 1997]. Systematische Driften der ECD-Meßsignale wurden dagegen bei einer Änderung der Umgebungstemperatur beobachtet. Temperaturänderungen in der Flugzeugkabine wirken sich auf die Druckminderer und Gasleitungen im Gerät aus. Damit verbunden sind kleinste Änderungen der Gasflüsse und somit der Gaschromatographie. Aber auch der isolierte und thermostatisierte Detektor zeigt eine von der Umgebungstemperatur abhängige Empfindlichkeit [Bujok *et al.*, 2001].

Bei den Messungen dieser Arbeit wurden bei dreistündigen Meßflügen temperaturabhängige Driften des Detektorsignals von 1–4 % ( $S_{N_2O}^{ST}$ ), 3–7 % ( $S_{F12}^{ST}$  in beiden Modi) und 10–25 % ( $S_{F11}^{ST}$ ) beobachtet. Bei einigen Transferflügen waren diese Driften, bedingt durch Stromunterbrechungen und Auskühlen des Geräts bei Zwischenlandungen deutlich höher, aber generell sind alle Signaldriften kleiner als 3 % pro Stunde. Solche langsamen Driften können durch bis zu acht Standardmessungen pro Stunde ohne Verschlechterung der im Labor bestimmten Genauigkeit korrigiert werden [Bujok, 1998].

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des GhOST während STREAM 98 wurde für jeden Flug folgender Test durchgeführt: Jede zweite Standardmessung wurde als Luftprobe behandelt und mit den verbleibenden Standardmessungen nach Gleichung 2.1 bzw. Gleichung 2.3 ausgewertet. Unter Verwendung der gewichteten Glättung wurde dabei generell eine bessere Reproduzierbarkeit erreicht. Mit diesem Test konnte die im Labor bestimmte Meßpräzision für alle Meßflüge während STREAM 98 bestätigt werden; für viele Flüge war die Reproduzierbarkeit deutlich besser. Die in Tabelle 2.5 angegebene Reproduzierbarkeit des GhOST ist somit als oberste Fehlergrenze anzusehen.

*Tabelle 2.5:* Meßfehler des GhOST. Die Reproduzierbarkeiten des Geräts sind als einfache ( $\sigma$ ) und doppelte Standardabweichung ( $2\sigma$ ) angegeben. Als systematische Fehler werden die Linearitätskorrektur und die Fehler der verwendeten Standards berücksichtigt.

Fehler	N <sub>2</sub> O-Modus		F11-Modus	
	N <sub>2</sub> O	F12	F12	F11
	$\sigma$		$\sigma$	
Reproduzierbarkeit	0,45%	0,60%	0,45%	0,60%
Linearitätskorrektur	0,45%	0,04%	0,04%	0,04%
STREAM-Standard	0,16%	0,15%	0,15%	0,33%
CMDL-Standard	<u>1,00%</u>	<u>1,00%</u>	<u>1,00%</u>	<u>1,00%</u>
absolute Genauigkeit	2,06%	1,79%	1,64%	1,97%
	$2\sigma$		$2\sigma$	
Reproduzierbarkeit	0,90%	1,20%	0,90%	1,20%
Linearitätskorrektur	0,45%	0,04%	0,04%	0,04%
STREAM-Standard	0,16%	0,15%	0,15%	0,33%
CMDL-Standard	<u>1,00%</u>	<u>1,00%</u>	<u>1,00%</u>	<u>1,00%</u>
absolute Genauigkeit	2,51%	2,39%	2,09%	2,57%

Die angegebene absolute Genauigkeit ist die Summe aller Fehler. Sie setzt sich zusammen aus dem statistischen Fehler der Messung (Der kombinierte Fehler der Luftprobe und der Kalibration mit internem Standard), dem systematischen Fehler der Linearitätskorrektur [Bujok, 1998], dem Kalibrationsfehler des STREAM-Standards [Bujok, 1998] und dem Absolutfehler des zur Kalibration verwendeten CMDL-Standards [Bujok et al., 2001].

## 2.2.4 Vergleichsmessungen

### Vergleichsmessung am Kryosammler

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Vergleichsmessungen mit der etablierten Laboranalytik des IMGF zur Analyse stratosphärischer Luftproben durchgeführt. Dazu wurden gaschromatographische Messungen von  $N_2O$ , F12 und F11 in kryogen gesammelten Proben von Müller [2001] verwendet. Diese wurden gegen den CMDL-Standard (vgl. Tabelle 2.4) kalibriert. Das dabei verwendete Verfahren ist für  $N_2O$ - und F12-Messungen linear, eine leichte Nichtlinearität der F11-Messungen wurde korrigiert.

Bei den Ballonflügen BII34 vom 6. 2. 1999 und BII36 vom 27. 1. 2000 in Kiruna wurde eine Auswahl an Probenbehältern mit GhOST im  $N_2O$ -Modus gemessen; beim Flug BI35 am 3. Mai 1999 in Aire sur l'Adour wurden Proben in beiden Meßmodi analysiert. Bei den aus bis zu 25 km Höhe stammenden Proben mit einem entsprechend niedrigen relativen Detektorsignal  $\mathcal{S}$  wurde die Auswertung der GhOST-Messungen mit Gleichung 2.5 durchgeführt.

Ein Vergleich der Meßergebnisse der beiden verwendeten Meßverfahren zeigte immer eine sehr gute Übereinstimmung. In dem untersuchten Meßbereich stimmen im Rahmen aller Meßfehler beider Geräte Linearität und Absolutgenauigkeit überein (s. Abbildung 2.1).

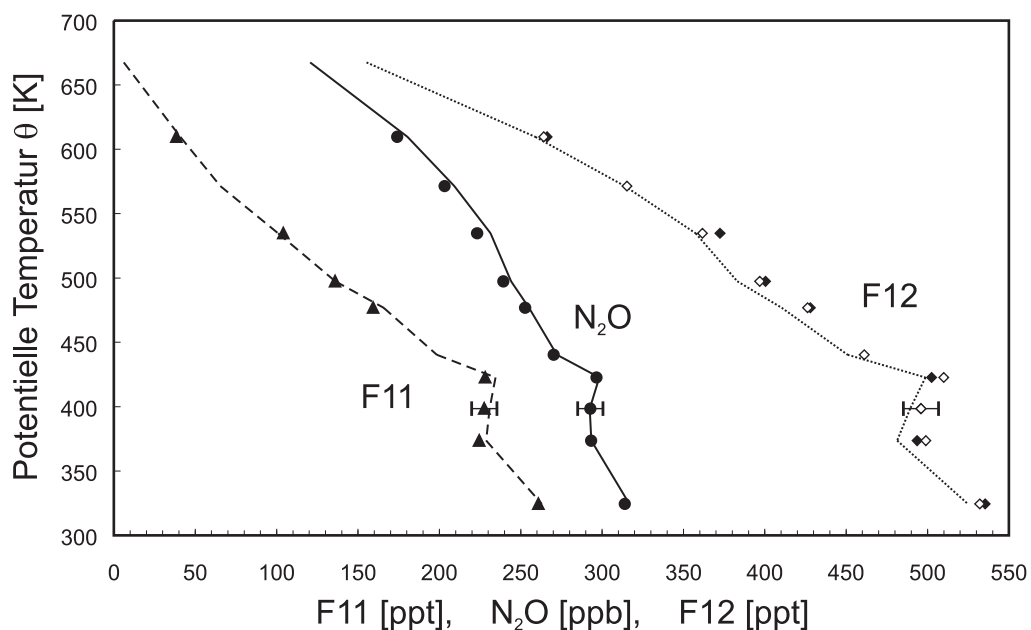


Abbildung 2.1: Mischungsverhältnisse vom Kryosammlerflug BI35 am 3. Mai 1999. Die verschiedenen Linien zeigen die F11-,  $N_2O$ - und F12-Profile nach Messungen von Müller [2001], die Symbole GhOST-Messungen im Rahmen dieser Arbeit ( $\diamond$  zeigt F12-Messungen im  $N_2O$ -Modus,  $\blacklozenge$  Messungen im F11-Modus). Die Fehlerbalken zeigen exemplarisch den kombinierten Meßfehler beider Meßverfahren.

### Verschiedene N<sub>2</sub>O-Messungen während STREAM 98

Bei den Meßflügen der STREAM 98-Kampagne wurden vom Institut für Meeres- und Atmosphärenforschung der Universität Utrecht (IMAU) Luftproben zur Messung von Kohlenwasserstoffen gesammelt. Diese wurden auch von *Haase* [1999] am GhOST im *N<sub>2</sub>O-Modus* gemessen. Die F12-Messungen konnten dabei nicht verwendet werden, da die meisten Probenbehälter mit F12 kontaminiert waren; die Ursache hierfür ist nicht bekannt.

Mit den N<sub>2</sub>O-Messungen der Behälter ließ sich die Reproduzierbarkeit des GhOST während der Kampagne überprüfen, da bei der in-situ-Messung und bei der Messung der Probenbehälter das gleiche Meßverfahren und der gleiche Standard verwendet wurden. Bei allen Flügen stimmten die in-situ-Messungen hervorragend mit den Messungen der Behälterproben überein, wie für den ersten Meßflug in Abbildung 2.2 gezeigt.

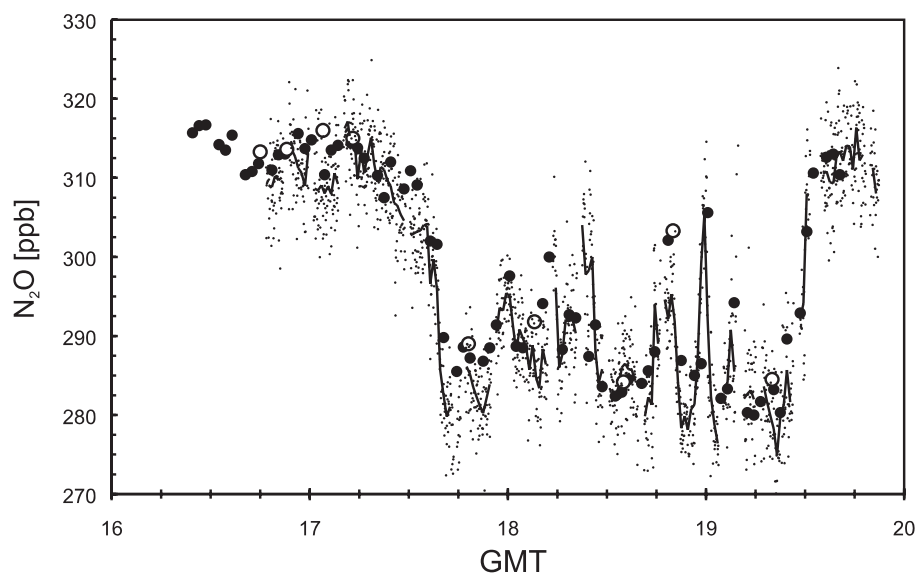


Abbildung 2.2: Meßflug Nr. 1: Vergleich von drei verschiedenen N<sub>2</sub>O-Messungen: GhOST-in-situ-Messungen (●), GhOST-Messungen der Behälterproben (○) und TDLAS-Messungen (·)

Bei den Kampagnen STREAM III und STREAM 98 kam das Diodenlaserspektrometer TRISTAR<sup>5</sup> des MPI Mainz (vgl. Abschnitt 3.1) zum Einsatz. Dieses Gerät mißt mittels Infrarotabsorption Methan, Kohlenmonoxid und N<sub>2</sub>O mit einer zeitlichen Auflösung von 1 Hz. Die Reproduzierbarkeit der N<sub>2</sub>O-Messungen beträgt 2–7 %, der Fehler des auf der NOAA/CMDL-Skala basierenden Standards 1,1 %.

Die Vergleichsmessungen der Instrumente TRISTAR und GhOST bei STREAM III [*Bujok et al.*, 2001] und STREAM 98 [*Hoor et al.*, 1999; *Hoor*, 2000] zeigen, dass beide Geräte im Rahmen aller Meßfehler übereinstimmende Ergebnisse liefern (vgl. Abbildung 2.2).

<sup>5</sup>TRISTAR=Tracer in situ TDLAS for atmospheric research



## 2.3 Motivationen für GhOST II

Bei der letzten STREAM-Meßkampagne im Sommer 1998 wurde GhOST zum letzten Mal auf einer flugzeuggestützten Plattform in der *Untersten Stratosphäre eingesetzt*. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für das SPURT-Projekt ein Nachfolgemodell entwickelt — der **GhOST II**.

Ziel der Entwicklung war ein auf den deutschen Forschungsflugzeugen *Falcon* und *Learjet* einsetzbarer in-situ GC und eine Erweiterung des Gerätes um einen weiteren gaschromatographischen Meßkanal. Nach Vorbild des am IMGF entwickelten HAGAR<sup>6</sup>, der zwei unabhängige Gaschromatographen in einem Gerät vereint [Strunk, 1999], sollten so mit dem neuen GhOST II bis zu fünf Substanzen simultan gemessen werden.

### 2.3.1 Ausbau des Geräts zur Messung von SF<sub>6</sub> und CO

Der projektierte neue GC-Kanal sollte die gleiche zeitliche Auflösung und eine vergleichbare Meßgenauigkeit wie der erste Meßkanal des GhOST erreichen. Die mit dem neuen Kanal zu messenden Tracer sollten außerdem zur Untersuchung wissenschaftlicher Fragestellungen zum Stratosphären-Troposphären-Austausch geeignet sein. Ausgehend von den Erfahrungen bei Tracer-Messungen während der STREAM 98-Kampagne (vgl. Kapitel 3 und 4) wurden als mögliche Spezies der Alterstracer SF<sub>6</sub> und der troposphärische Tracer Kohlenmonoxid ausgewählt. Beide sind für die STE-Forschung geeignet (vgl. Abschnitt 1.2) und können innerhalb von nur zwei Minuten gaschromatographisch gemessen werden [Strunk, 1999; Wetter, 1998].

### 2.3.2 SCIAMACHY-Validierung

Das IMGF ist an einem Validierungsprogramm für das satellitengestützte Instrument SCIAMACHY<sup>7</sup> beteiligt. SCIAMACHY ist ein Fernerkundungsmeßgerät zur globalen Messung atmosphärischer Spurengase, das neben zahlreichen anderen Tracern auch N<sub>2</sub>O und CO in der Troposphäre und der Stratosphäre mißt. SCIAMACHY ist am 1. März 2002 mit dem europäischen Forschungssatelliten ENVISAT<sup>8</sup> auf eine Umlaufbahn in 800 km Höhe gebracht worden. Der Satellit erreicht eine globale Abdeckung in drei Tagen; die vertikale Auflösung der SCIAMACHY-Messungen ist ca. 3 km.

Der geplante GhOST II könnte neben N<sub>2</sub>O jetzt auch CO simultan messen und Tracerdaten mit einer höheren räumlichen Auflösung liefern, als dies mit den zur Validierung vorgesehenen Messungen von bei Ballonflügen gesammelten Behälterproben möglich wäre [Müller, 2001]. Zudem wäre ein Einsatz des GhOST II zur Messung von bei Ballonflügen entnommenen stratosphärischen Luftproben denkbar.

---

<sup>6</sup>High Altitude Gas Analyser

<sup>7</sup>Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography

<sup>8</sup>Environment Satellite

## 2.4 Die Entwicklung von GhOST II

Unter Verwendung verschiedener Komponenten aus dem in-situ-GC GhOST (ECD mit Kontrolleinheit, Kapillarsäule, mechanische Druckregler, sowie verschiedene elektronische Bauteile) wurde das Nachfolgemodell GhOST II völlig neu aufgebaut. Eine vollautomatische Datenerfassung und Steuerung des Gerätes wurde nach dem Vorbild des am IMGF entwickelten HAGAR [Strunk, 1999; Riediger, 2000] mit einem Industrie-PC realisiert, der über eine flexibel konfigurierbare Software, verschiedene Interfacekarten und Relais nahezu alle Komponenten des Geräts überwacht und regelt.

Neben dem gaschromatographischen Meßkanal aus dem alten GhOST wurde ein zweiter Kanal mit zwei zusätzlichen Detektoren, einem baugleichen Fisons-ECD mit Kontrolleinheit und einem Reduktions-Gasdetektor (RGD, s. Abschnitt 2.4.3) aufgebaut.

### 2.4.1 Mechanischer Aufbau

Der in-situ-GC GhOST war für den Einsatz in einem Flugzeug vom Typ *Cessna Citation II* konzipiert. Der GC mit den Gasflaschen und die dazugehörigen elektronischen Komponenten waren fest in einem speziell angefertigten Flugzeug-Rack integriert, das in Höhe und Tiefe an die Form der Passagierkabine der Cessna angepaßt war. Die im Rack untergebrachten Komponenten hatten eine Breite von 65 cm, breiter als die im Flugzeugeinsatz üblichen 19"-Geräteeinheiten (19 Zoll = 48,26 cm). Im GhOST II dagegen wurden die Elektronik mit Steuerrechner und der 2-Kanal-GC als zwei trennbare Komponenten im universellen 19"-Rackformat aufgebaut:

Die **Elektronik-Einheit** besteht aus einem handelsüblichen 19"-Baugruppenträger mit einer Höhe von 135 mm; darin ist die gesamte Elektronik mit den im folgenden Abschnitt 2.4.2 beschriebenen Komponenten untergebracht.

Die **GC-Einheit** besteht aus einem Aluminium-Gehäuse (330 mm hoch und 410 mm tief) mit einem tragenden Zwischenboden und enthält alle Komponenten der beiden GC-Kanäle (vgl. Abbildung 2.4 auf Seite 59):

- Zwei ECD-80-Elektroneneinfangdetektoren der Firma Fisons
- Ein Reduktions-Gasdetektor (RGD) der Firma Trace Analytical.
- Ofen 1 (übernommen von GhOST): Ein isolierter Aluminiumblock mit Mantelheizleitern, der zwei Kapillarsäulen und eine Probenschleife enthält. Ein schrittmotorgetriebenes 12-Wege-Ventil (GSV1)<sup>9</sup> der Firma Valco erlaubt die Schaltung der Gasflüsse über die Probenschleife und die Kapillarsäule zum Detektor.

---

<sup>9</sup>GSV = Gas Sampling Valve (Gas-Schaltventil)

- Ofen 2: Ein zylindrischer Heizblock aus Aluminium, um den die Probenschleife und zwei je 1 m lange gepackte Säulen (1/8"-Edelstahlrohr, gefüllt mit 5Å-Molekularsieb) gewickelt sind. Ein 10-Wege-Ventil (GSV2) von Valco schaltet hier die Säulen und die Probenschleife. Der Ventilkopf des GSV2 ist mit dem Heizblock verbunden; der ganze Ofen ist in einem isolierten Kasten aus Aluminiumblech untergebracht.
- Zwei aktive Druckregelsysteme der Firma MKS, zwei mechanische Druckregler der Firma Tavco, drei Feindruckregler der Firma Fisons, sowie Drucksensoren der Firmen Setra und Keller.
- Zwei OT-3-Gasreinigungspatronen
- Gasleitungen aus Edelstahlrohr, diverse Nadelventile, sowie verschiedene 2- und 3-Wege-Magnetventile.

Die GC-Einheit hat eine abnehmbare Frontplatte, in der die für die Temperierung der Öfen notwendigen Heizregler mit Anzeige und Bedienelementen montiert sind. Aussparungen in der Frontplatte ermöglichen außerdem eine manuelle Justierung der drei Feindruckregler.

Die Elektronik-Einheit und die GC-Einheit sind rechts und links mit zwei 70 mm breiten U-Profilen aus Aluminium verbunden, mit denen das gesamte Gerät in jedem 19"-Rack montiert werden kann. Der GhOST II ragt dabei um die Breite dieser Profile aus dem Rack heraus.

Bei GhOST waren die Gasflaschen im Gerät fest eingebaut und mußten auch befüllt werden, wenn das Gerät im Flugzeug installiert ist. Aus Sicherheitsgründen wurden daher die Gasflaschen beim GhOST II nicht mehr im Gerät untergebracht und auch die Pumpe wurde extern betrieben. Dazu sind im U-Profil auf der rechten Seite des Geräts mehrere Schottverschraubungen für Probenluft, Standard, zwei Trägergasanschlüsse und ein Anschluß für die Abluft (Vent) montiert. Auch wenn der GhOST II in einem Rack integriert wird, wo ein Zugriff von der Seite nicht möglich ist, sind diese Anschlüsse in dem vorstehenden U-Profil leicht zugänglich; das Profil schützt außerdem die innenliegenden Verschraubungen.

Im Rahmen des SPURT-Projektes wurde für den Einsatz des GhOST II auf dem Learjet ein kleines Gasflaschenrack gebaut, in dem zwei Gasflaschen für Trägergas, eine Gasflasche für den Standard und eine zweistufige Membranpumpe mit Druckregelung untergebracht sind (vgl. Abbildung 2.4 auf Seite 59). Die drei Edelstahl-Gasflaschen (je 1 l, 200 bar) können einzeln ausgetauscht werden, wodurch ein Befüllen der Flaschen im Flugzeug umgangen werden kann. In die Druckminderer der Flaschen eingeschraubte Drucksensoren erlauben eine ständige Kontrolle des Flaschendruckes. Die elektrischen Anschlüsse für Pumpe und Drucksensoren sind durch Stecker auf der Rückseite der Elektronik-Einheit leicht zugänglich.

## 2.4.2 Elektronik

Die für GhOST II entwickelte vollautomatisierte Elektronik (s. Abbildung 2.3 auf der nächsten Seite) wird von einem AT96-Rechnersystem gesteuert. Die eingesetzten Interfacekarten vom Typ ADC2 und ADC3 der Firma Exxact ermöglichen dabei eine flexible Steuerung des Geräts, die Datenerfassung von bis zu drei Detektoren und zahlreicher Sensoren zur Überwachung und Regelung des Gaschromatographen.

Zusammen mit der Elektronikwerkstatt des IMGF wurden zudem zur Temperaturerfassung, zur Schaltung von unterschiedlichen Lastströmen und zur Verstärkung der Detektorsignale die Baugruppen **Temperaturkarte**, **Relaiskarte** und **Analogkarte** entwickelt; ebenso das **Verteilerboard** zur Organisation der zahlreichen Versorgungsspannungen und Signalleitungen (Detaillierte Beschreibungen der Baugruppen im Anhang C.1).

Der modulare Aufbau der Elektronik, eine einheitliche und dokumentierte Verkabelung, sowie gut zugängliche, austauschbare Komponenten erleichtern Wartung und anfallende Reparaturen.

### Stromversorgung

Der GhOST II benötigt zwei unterschiedliche Versorgungsspannungen von 28 Volt Gleichstrom (VDC) und 220 Volt Wechselstrom (VAC) bei einer maximalen Leistungsaufnahme von je 300 Watt. Die jeweiligen Stromanschlüsse befinden sich auf der Rückseite der Elektronik-Einheit; beide Anschlüsse sind im Gerät mit einer 16 Ampere-Sicherung versehen.

Die 28 VDC versorgen innerhalb der Elektronik den DC/DC-Wandler,<sup>10</sup> die Relaiskarte und das Verteilerboard. Außerdem werden die beiden Valco-Ventile (GSV1 & 2) mit 28 V betrieben.

Der DC/DC-Wandler erzeugt die 5 VDC für den AT96-Bus des Rechnersystems und  $\pm 15$  VDC. Letztere dienen als Spannungsquelle für die Analogkarte und für zahlreiche Sensoren, die am Verteilerboard angeschlossen sind. Der 28 V-Eingang und der  $\pm 15$  V-Ausgang des Wandlers wurden zusätzlich mit mehreren Kondensatoren und Spulen entstört.

Weitere Gleichspannungsquellen im Gerät sind die Analogkarte, die 10 VDC generiert und ans Verteilerboard weiterleitet, sowie ein auf dem AT96-Bus installierter DC/DC-Wandler (vgl. Abschnitt 2.5.3 auf Seite 63), der  $\pm 12$  V zur Stromversorgung der Temperaturkarte generiert und diese auf dem AT96-Bus zur Verfügung stellt.

Mit den 220 VAC werden zwei Transformatoren betrieben: Einer erzeugt drei Wechselspannungen von 9, 18,5 und 56 V für die beiden ECD-Kontrolleinheiten vom Typ ECD-800; der andere liefert 110 VAC für den RGD und 50 VAC für die ECD-Heizungen.

---

<sup>10</sup>Spannungsumwandler für Gleichstrom: Elektronisch wird eine Gleichspannung durch hochfrequente Pulse im MHz-Bereich auf eine andere Spannung umtransformiert.

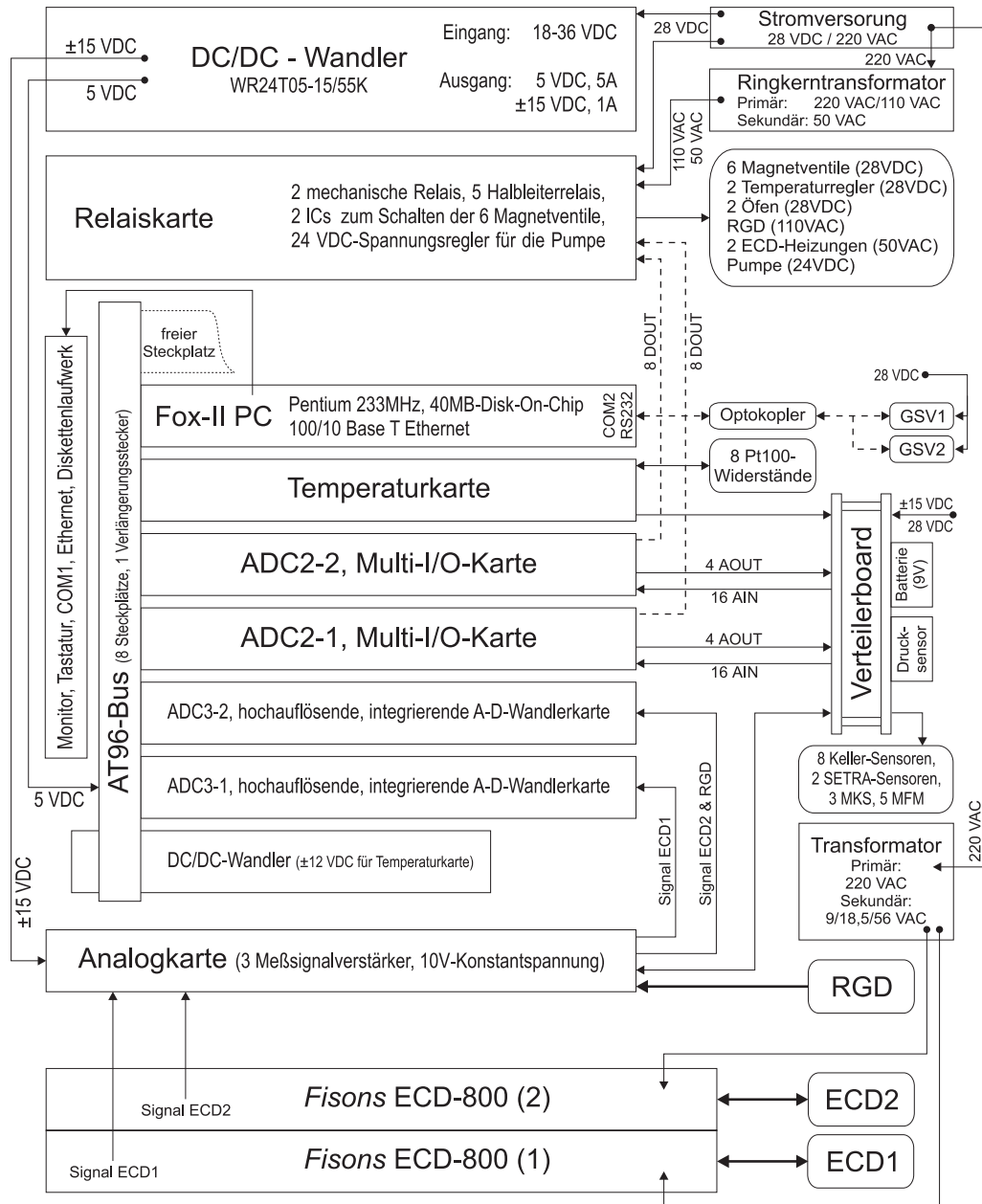


Abbildung 2.3: Blockschaltbild der GhOST II-Elektronik. Die verschiedenen Pfeile zeigen den Verlauf der Spannungsversorgungen ( $\bullet \rightarrow$ ), die Richtung der analogen ( $\rightarrow$ ) und digitalen Signale ( $--\rightarrow$ ). Die Signalkabel der Detektoren (ECDs und RGD) sind durch dickere Linien dargestellt.

## Rechnersystem

Als Steuerrechner wird ein AT96/ISA96 Industrie-PC vom Typ Fox II mit einem integrierten 10/100BaseT Ethernet-Interface verwendet. Der PC hat einen x86-kompatiblen 64-bit Mikroprozessor mit 233 MHz Systemtakt, 16 MB Arbeitsspeicher und einen internen SVGA-Grafikchip. Als Festplattenersatz kommt ein auf dem FOX II integrierter bootfähiger DiskOnChip™-Flash-Speicher mit einer Kapazität von 40 MB zum Einsatz.

Externe Anschlüsse des Rechners für einen VGA-Monitor, eine PS/2-Tastatur, eine serielle Schnittstelle (COM1) und den Netzwerkanschluß wurden auf der Frontplatte der Elektronik untergebracht. Statt einem handelsüblichen RJ45-Stecksystem wurde der Ethernet-Anschluß mit einem robusteren achtpoligen DIN-Stecker aus der HiFi-Technik realisiert. Zudem wurde ein externes 3 1/2"-Diskettenlaufwerk aufgebaut, das bei Bedarf an einer Buchse auf der Frontplatte angeschlossen werden kann. Für den Einsatz im Flugzeug wurde ein 7 m langer Kabelstrang für Monitor, Tastatur und Netzwerk zusammengestellt, um GhOST II auch von außerhalb der Passagierkabine betreiben zu können.

Der verwendete AT96-Bus mit acht Steckplätzen ist mit dem PC, mit der Temperaturkarte, mit je zwei Interfacekarten vom Typ ADC2 (Prozeßdatenerfassung und Steuerfunktionen) und vom Typ ADC3 (Datenerfassung der Detektoren), sowie einem DC/DC-Wandler bestückt (s. Abbildung 2.3 auf der vorherigen Seite und Anhang C.1 auf Seite 139).

## Signalführung

Die räumliche Anordnung aller Baugruppen in der GhOST II-Elektronik wurde so gewählt, daß eine optimale, kurze und störungsarme Signalführung erreicht wird:

Die beiden ECD-Kontrolleinheiten vom Typ ECD-800 wurden aus dem Gehäuse des Herstellers ausgebaut und in der Elektronik-Einheit neu gruppiert. Die Bedienfelder wurden auf der Frontplatte der Elektronik angebracht, die beiden ECD-800-Elektroniken konnten platzsparend übereinander angeordnet werden, die zwei Transformatoren für die ECD-Heizungen wurden durch einen Ringkerntransformator ersetzt und nur ein einziger Transformator versorgt jetzt die Elektronik der beiden ECD-Kontrolleinheiten. Durch diese Maßnahmen konnten die signalführenden Kabel im Vergleich zur Installation im GhOST um über 80 % gekürzt werden, was elektromagnetische Störungen der ECD-Signale reduziert.

Ein Trennen von Steuer-, Heiz- und Signalelektronik des RGD war konstruktionsbedingt nicht sinnvoll. Daher wurde der gesamte RGD mit Kunststoff-Verschraubungen vollständig elektrisch isoliert in der GC-Einheit aufgebaut und das RGD-Signal mit einem geschirmten Koaxialkabel zur Analogkarte in der Elektronik-Einheit geleitet.

Für den Betrieb von zwei unabhängig zu schaltenden Valco-GSVs an einer seriellen RS-232-Schnittstelle des Steuerrechners wurden jeweils die Masseleitung und die beiden Signalleitungen (Senden und Empfangen) der zwei Valco-Elektroniken parallel geschaltet und mit den komplementären Anschlüssen der COM2-Schnittstelle des Computers verbunden. Um die Massen vom AT96-Bus und vom 28 VDC-Kreislauf voneinander zu trennen, wurde außerdem ein Optokoppler eingesetzt (s. Abschnitt 2.5.3 auf Seite 63).

## Software

Das Rechnersystem des GhOST II wurde für den Betrieb mit dem für den in-situ-GC HAGAR entwickelten Softwarepaket [Riediger, 2000] konzipiert. Für die neue Temperaturkarte, die in beiden Geräten eingesetzt wird, und die für den GhOST II notwendigen Zusatzfunktionen wurde von Oliver Riediger ein überarbeitete Software-Generation (Version 030) entwickelt. Diese kann nun auf HAGAR und GhOST II gleichermaßen eingesetzt werden.

Unter dem Betriebssystem MS-DOS 6.22 kommen auf dem GhOST II das Steuerprogramm `hagar030.exe` und der Konfigurationseditor `helga030.exe` zum Einsatz; die Datenaufbereitung und -auswertung erfolgt mit dem Programm `hamlt030.exe` und dem NOAA-Chrom-Paket (s. Anhang C.2).

### 2.4.3 Der Reduktions-Gasdetektor RGD-2

Ein Reduktions-Gasdetektor mit Quecksilberoxid als Reagens wurde schon von *Seiler & Junge* [1969] zum Nachweis von Kohlenmonoxid und auch von Wasserstoff [*Schmidt*, 1978] in der Atmosphäre eingesetzt. Bei Flugzeugmessungen mit einem kontinuierlichen Meßverfahren wurde dabei für CO eine Genauigkeit von ca. 3 % [*Seiler & Warneck*, 1972] erreicht.

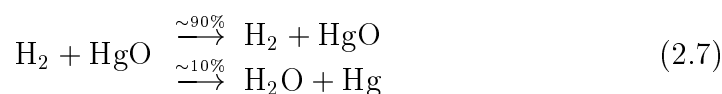
Diese Technik wurde seitdem aber nicht mehr für in-situ-Messungen auf Flugzeugen eingesetzt. Statt dessen sind Laboranalysen von gesammelten Behälter-Proben [*Hoell et al.*, 1987] und in-situ-Verfahren mit Diodenlaserspektrometern für atmosphärische CO-Messungen Standard; die erreichten Genauigkeiten variieren zwischen 5 und 10 % [*Hoell et al.*, 1987; *Hoor*, 2000].

Ein Reduktions-Gasdetektor in Verbindung mit einem Gaschromatographen konnte am IMGF erfolgreich zur atmosphärischen Messung von CO und H<sub>2</sub> eingesetzt werden [*Wetter*, 1998]. Bei in-situ-Messungen am Taunus-Observatorium wurde dabei eine Reproduzierbarkeit von unter 1,5 % und eine Genauigkeit von 3 % erreicht. Ein baugleicher Detektor — der RGD-2 von Trace Analytical — wurde im GhOST II integriert.

Das Funktionsprinzip des RGD beruht auf der chemischen Reduktion von Quecksilberoxid (HgO): Die zu detektierenden Substanzen werden im Detektor zuerst durch ein etwa 260–280 °C heißes mit HgO gefülltes Reaktionsbett geleitet, wo durch Reduktion Quecksilberdampf (Hg) entsteht. Kohlenmonoxid wird dabei nahezu vollständig in Kohlendioxid umgewandelt und dabei eine äquivalente molare Menge Quecksilberdampf freigesetzt:



Dagegen reagieren im RGD nur etwa 10% des molekularen Wasserstoffs mit dem Quecksilberoxid. Der Detektor hat daher bei der Analyse von Wasserstoff eine etwa zehnfach niedrigere Empfindlichkeit als bei Kohlenmonoxid:



Das mit Quecksilberdampf angereicherte Gas tritt sofort nach dem Verlassen des Reaktionsbettes in die optische Zelle eines Photometers ein, in der die Absorption durch Quecksilberdampf im UV-Licht (254 nm) gemessen wird. Zwei Photodioden messen hier differentiell das Licht der UV-Lampe und das durch den Quecksilberdampf abgeschwächte Licht.

Für atmosphärische Mischungsverhältnisse von CO und H<sub>2</sub> ist das so aufbereitete Meßsignal linear proportional zur Stoffmenge der analysierten Gase [Wetter, 1998]. Verursacht durch Zeitverzögerungen bei den chemischen Reaktionen im Detektor haben die Signale der gaschromatographisch getrennten Substanzen eine leicht asymmetrische Peakform, ein sogenanntes Tailing (s. CO-Peak in der Abbildung 2.10 auf Seite 70). Um die Linearität des Signals zu gewährleisten, muß zur Auswertung der Meßsignale die Peakfläche verwendet werden [Wetter, 1998].

#### 2.4.4 SPURT-Standard

Beim Aufbau des GhOST II und während der Testkampagne im SPURT-Projekt (s. Abschnitt 2.5.2) wurde zur Kalibrierung der GC-Messungen der STREAM-Standard (Tabelle 2.2 auf Seite 39) verwendet. Die Mischungsverhältnisse der Tracer SF<sub>6</sub>, CO und H<sub>2</sub> im STREAM-Standard (Tabelle 2.6) wurden durch Kalibration gegen etablierte Standards des IMGF bestimmt.

Tabelle 2.6: SF<sub>6</sub>, CO und H<sub>2</sub> im STREAM-Standard

SF <sub>6</sub> [ppt]	CO [ppb]	H <sub>2</sub> [ppb]
4,15 <sup>a</sup>	175 <sup>b</sup>	4531 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>kalibriert gegen den LITES-Standard [Strunk, 1999; Maiss et al., 1996]

<sup>b</sup>kalibriert gegen den ALE-Standard [Wetter, 1998; Rasmussen & Lovelock, 1983]



Diese Mischungsverhältnisse sind zur Kalibration von Messungen mit GhOST II während des SPURT-Projektes nicht optimal:

Der H<sub>2</sub>-Wert im STREAM-Standard ist fast zehn mal höher als die zu erwarteten troposphärischen Mischungsverhältnisse, außerdem wird durch den extrem hohen Wasserstoffanteil keine optimale Trennung zwischen H<sub>2</sub> und CO (s. Abbildung 2.6) erreicht. Da die im STREAM-Standard noch vorhandene Gasmenge für die acht projektierten SPURT-Kampagnen bis zum Jahre 2004 knapp bemessen ist und der SF<sub>6</sub>-Gehalt durch den starken troposphärischen SF<sub>6</sub>-Trend im Laufe des Projektes zu niedrig wäre, wurde für SPURT ein neuer Standard hergestellt (s. Tabelle 2.7).

Dazu wurde eine Aluminiumgasflasche (Volumen 40 l, mit passivierter Oberfläche) zwei Tage lang evakuiert und bei ca. 80 °C ausgeheizt. Um für Messungen in der Tropopausenregion möglichst niedrige Mischungsverhältnisse zu erreichen, wurde die Flasche zuerst mit synthetischer Luft "Scientific" (vgl. Abschnitt 2.2.2) bis zu einem Druck von 7 bar befüllt. Am 21. September 2001 wurde diese Flasche dann am Taunus-Observatorium mit dem gleichen Verfahren, das bei der Herstellung der Verdünnungsreihe (s. Abschnitt 2.2.2) angewendet wurde, mit Außenluft bis auf 150 bar bedruckt. Durch die Vorlage mit synthetischer Luft wurde die gesammelte Luft so um etwa 5 % verdünnt.

Für das Befüllen wurde eine geeignete Wetterlage abgewartet: Ein Tief über der Ostsee führte saubere Polarluft auf seiner Rückseite von der Nordsee über Großbritannien und die Bretagne nach Deutschland. Lokale Westwinde verhindern dabei den regionalen Einfluß des Rhein-Main-Gebietes [Wetter, 1998]. Wegen leichtem Regen und einer hohen Luftfeuchte mußte während des Befüllens mehrfach das Trocknungsmittel gewechselt werden.

Um eine Mischung der gesammelten Luft und der synthetischen Luft zu gewährleisten, wurde die Flasche bei der Firma Messer-Griesheim gerollt. Tracer-Messungen von H<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O und F12 vor und nach dem Rollen zeigten, daß das Rollen unbedingt notwendig ist: Die Mischungsverhältnisse aller Substanzen waren nach dem Rollen 2–6 % niedriger. Beim Aufdrücken hat offenbar keine effektive Mischung zwischen der gesammelten Luft und der synthetischen Luft stattgefunden.

Tabelle 2.7: Kalibrierung des SPURT-Standards. In Klammern ist der maximale Fehler der Kalibration angegeben.

N <sub>2</sub> O [ppb]	F12 [ppt]	F11 [ppt]
298,05 (<1%)	513,81 (<1%)	251,9 (<2%)

SF <sub>6</sub> [ppt]	CO [ppb]	H <sub>2</sub> [ppb]
5,1 (<2%)	129,0 (<2%)	494 (<1%)

## 2.5 Gaschromatographie mit GhOST II

Im Verlauf der Entwicklung des GhOST II wurde die Konfiguration des gaschromatographischen Systems mehrfach geändert. Dank des modularen Aufbaus des Geräts waren bei den Umbaumaßnahmen der GC-Einheit keine Änderungen an der Elektronik-Einheit notwendig. Auch das nachfolgend beschriebene Aufgabesystem konnte praktisch unverändert beibehalten werden. In den Abschnitten 2.5.2 und 2.5.4 werden die unterschiedlichen GC-Konfigurationen dokumentiert, wie sie während der Testkampagne im April 2001 (Abschnitt 2.5.3) und bei der ersten SPURT-Kampagne im November 2001 (Abschnitt 2.5.5) zum Einsatz kamen.

### 2.5.1 Aufgabesystem

Bei GhOST war durch die Leistung der verwendeten einstufigen Pumpe der Einsatz des Gerätes auf Flughöhen von maximal 14 km beschränkt und bei dem verwendeten Aufgabesystem führte das zu spülende Volumen der Kompressionsröhre zu einem erhöhten Verbrauch von Trägergas und von internem Standard. Das Aufgabesystem im GhOST II wurde daher mit einer leistungsfähigeren zweistufige Membranpumpe und ohne eine Kompressionsröhre aufgebaut (s. Abbildung 2.4):

In einem externen Rack ist die Pumpe zusammen mit den Gasflaschen untergebracht. Die Pumpe drückt Probenluft aus dem Einlaß in den GC. Ein mechanisches Druckregelventil (Tavco) regelt dabei den Druck hinter der Pumpe; überschüssige Luft wird vom Tavco-Druckregelventil in den Auslaß (Vent) abgegeben. Eine kritische Düse (c1) verhindert durch permanenten Abfluß von Probenluft ( $<5\text{ml/min}$ ), daß aus dem Leitungsvolumen vor dem Druckregelventil Luft in den Luftprobenstrom zurückdiffundieren kann.

Mit dem 3-Wege-Magnetventil Nr. 4 kann wahlweise Probenluft oder Kalibrationsgas in den GC geleitet werden. Der Gasfluß des mitgeführten Standards wird dabei durch den Druckminderer der Gasflasche und über das Nadelventil NV1 geregelt. Als zusätzliche Sicherheit für das Kalibrationsgas und als Druckentlastung für Ventil 4 dient das 2-Wege-Ventil Nr. 3: Dieses ist normal geschlossen und wird nur bei Messungen des Standards programmgesteuert geöffnet.

Im GC werden zwei Probenschleifen mit dem durch Ventil 4 eingeleiteten Gas gespült; ein weiteres Tavco-Druckregelventil hält dabei den Druck hinter den Probenschleifen konstant (ca. 1100 hPa). Der Druck zwischen beiden Probenschleifen wird mit einem Setra-Drucksensor registriert. Vor der Injektion der Luftproben wird zuerst das Magnetventil 1 geschlossen. Wenn sich nach 2–3 Sekunden der vom Tavco regulierte Druck in den Probenschleifen äquilibriert hat, wird auch das Ventil 5 geschlossen. Das eingeschlossene Gas hat so immer den gleichen Druck, wenn durch Schalten von GSV1 und GSV2 der Inhalt der Probenschleifen auf die Säulen injiziert wird.

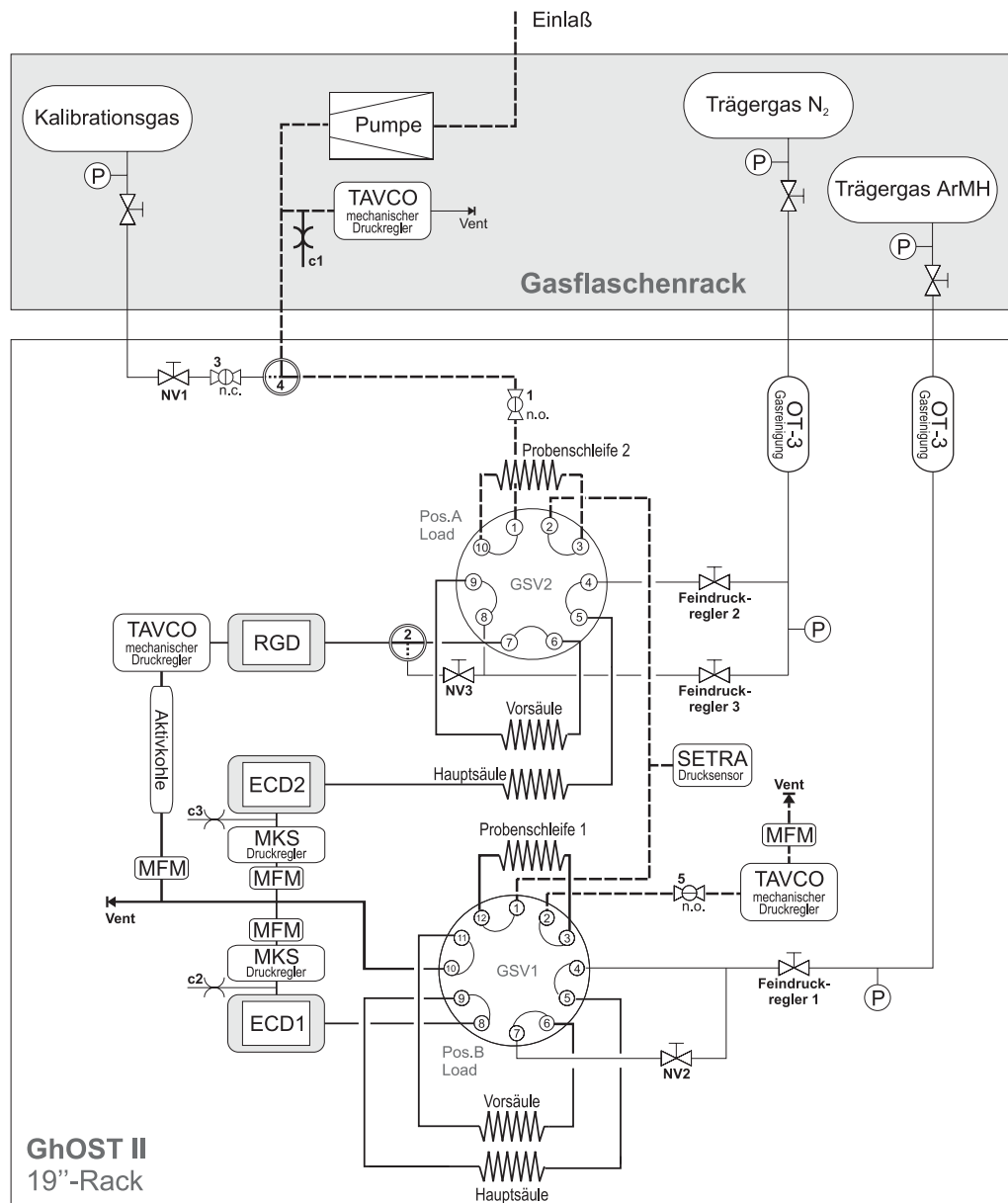


Abbildung 2.4: Verrohrungsdiagramm des GhOST II bei der Testkampagne. Abkürzungen: c1–3: kritische Düsen, MFM: Massenflußsensor, NV1–3: Nadelventile, P: Drucksensor. Die Magnetventile sind von 1 bis 5 durchnummeriert. Der Schaltzustand der 2-Wege-Ventile ohne angelegte Spannung ist mit n.o. (offen) und n.c. (geschlossen) gekennzeichnet; die durchgezogenen Linien in den 3-Wege-Ventilen zeigen die Flußrichtung im Ruhezustand, die gestrichelten bei geschaltetem Ventil.

## 2.5.2 Gaschromatographie bei der Testkampagne

Abbildung 2.4 auf der vorherigen Seite zeigt die Verrohrung des GhOST II während dem ersten Einsatz bei der Test- und Integrationskampagne im April 2001. Der Gaslauf der beiden GC-Meßkanäle wird maßgeblich durch die verschiedenen Schaltpositionen der jeweiligen GSVs bestimmt. In Abbildung 2.5 sind daher zur besseren Übersicht die Gasflüsse in Abhängigkeit der GSV-Positionen “Load” und “Inject” einzeln dargestellt:

### GSV1 und ECD1: N<sub>2</sub>O und F12

Der erste Meßkanal mit Probenschleife 1, den beiden Kapillarsäulen und dem 12-Wege-Ventil (GSV1) wurde unverändert vom GhOST übernommen: Vor der Injektion einer Probe befindet sich das GSV1 in der “Load”-Position. Die Probenschleife wird mit Probenluft bzw. Standard gespült.

Nach dem Einschließen der Probe zwischen Ventil 1 und 5 wird das GSV1 in die “Inject”-Position geschaltet und der Inhalt der Probenschleife vom Trägergas auf Vor- und Hauptsäule zum Vent geschoben. Der ECD1 wird in der Zwischenzeit mit Trägergas vom Nadelventil NV2 versorgt.

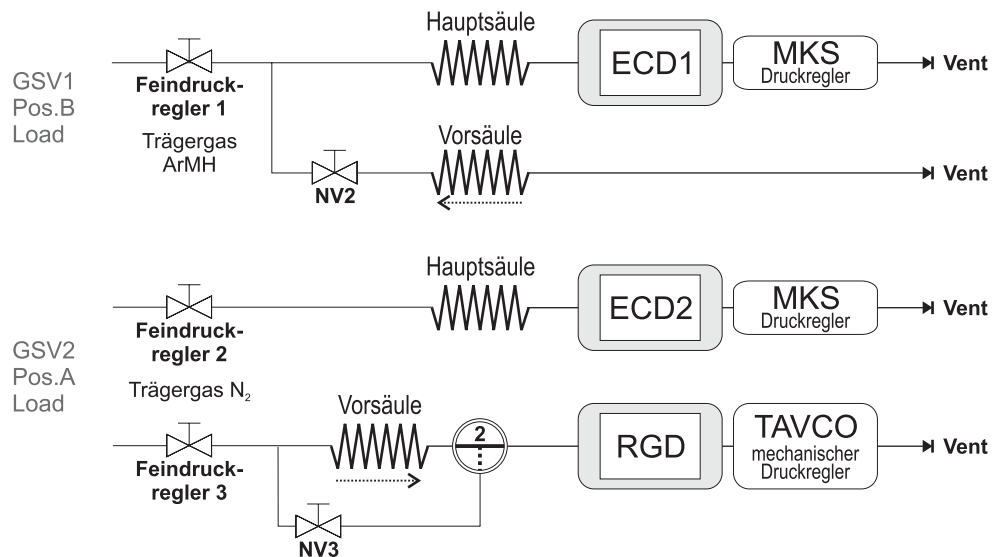
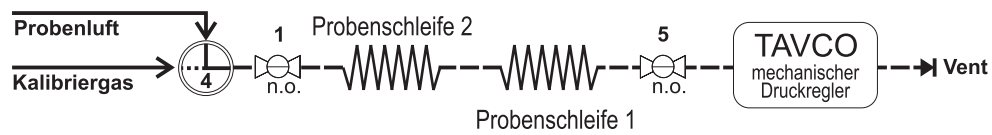
Wenn der größte Teil des Sauerstoffes aus der Probe die Hauptsäule verlassen hat, wird das GSV1 wieder zurück in die “Load”-Position geschaltet. Während die Probenschleifen wieder für die nächste Injektion gespült werden, schiebt das Trägergas den verbliebenen Sauerstoff, und nachfolgend die Tracer N<sub>2</sub>O und F12 von der Hauptsäule in den ECD1. Gleichzeitig wird der Inhalt der Vorsäule zurückgespült, um zu verhindern, daß weitere Substanzen zu einem späteren Zeitpunkt auf die Hauptsäule und in den ECD gelangen.

Im ersten Meßkanal des GhOST II sind im Rahmen der SPURT-Kampagnen nur Messungen von N<sub>2</sub>O und F12 vorgesehen. Mit der gleichen Schalttechnik ließen sich prinzipiell aber auch die Tracer F11 und F12 messen (vgl. 2.1.1). Ein typisches Chromatogramm des ersten Meßkanals im N<sub>2</sub>O-Modus zeigt der obere Teil von Abbildung 2.6 auf Seite 62, beginnend mit einer Injektion bei 0 s und dem Umschalten in die “Load”-Position nach 42 s.

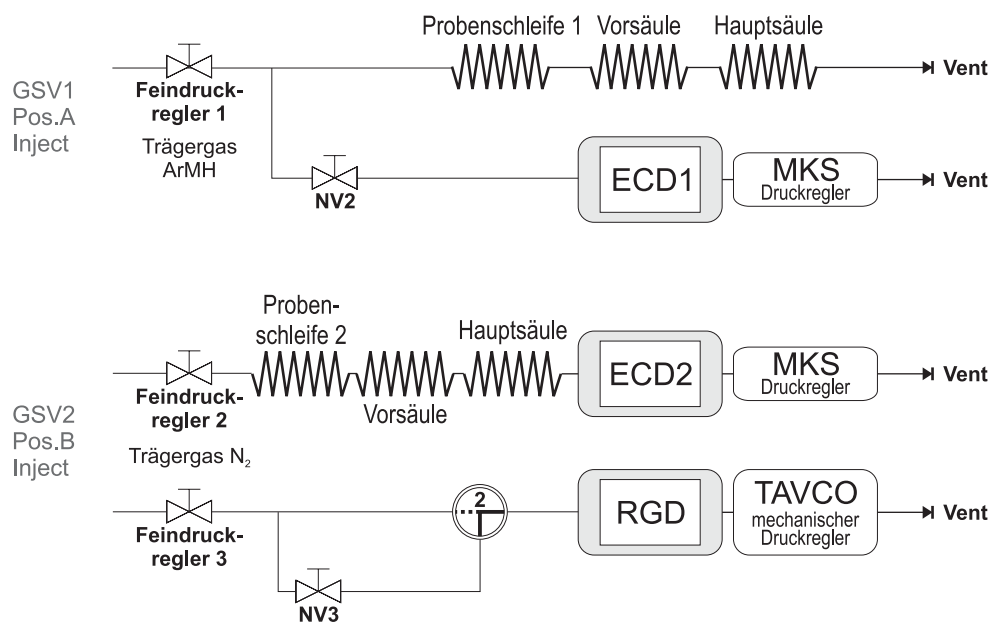
### GSV2, ECD2 und RGD: SF<sub>6</sub>, H<sub>2</sub> und CO

Im zweiten Meßkanal des GhOST II werden mit einem 10-Wege-Ventil (GSV2) eine Probenschleife, zwei gepackte Säulen und zwei unabhängige Detektoren kombiniert: Zusammen mit der Probenschleife des ersten Kanals wird die Probenschleife 2 in der “Load”-Position gespült.

Nach dem Schalten von GSV1 schaltet 1,5 s später das GSV2 in die “Inject”-Position; der Inhalt der Probenschleife wird vom Trägergas auf Vorsäule und Hauptsäule gespült. Nach dieser Injektion werden die Ventile 1 und 5 wieder geöffnet und die Probenleitung wird — noch ohne die beiden Probenschleifen — gespült. Gleichzeitig mit dem GSV2 wird Ventil 2 geschaltet, daß den RGD mit Trägergas vom Nadelventil NV3 versorgt.



(a) "Load"-Position der GSV's



(b) "Inject"-Position der GSV's

Abbildung 2.5: Flußdiagramm des GhOST II während der Testkampagne. Die Abbildung (a) zeigt die Gasflüsse in der "Load"-Position der GSV's, (b) die Flüsse in der "Inject"-Position. Die gestrichelten Pfeile in (a) markieren die Flußrichtung der Vorsäulen bei der "Inject"-Position.

Ist  $\text{SF}_6$  in der Hauptsäule angekommen, und der nachfolgende Sauerstoff noch auf der Vorsäule, wird nach 12,5 s das GSV2 wieder in die "Load"-Position zurückgeschaltet —  $\text{SF}_6$  wird jetzt vom ECD2 detektiert (s. Abbildung 2.6). Wasserstoff, der etwa zeitgleich mit dem  $\text{SF}_6$  aus der Hauptsäule in den Detektor eluiert, wird vom ECD nicht registriert.

Das CO ist noch auf der Vorsäule, wenn das GSV2 in die "Load"-Position schaltet. Ventil 2 wird dabei aber nicht sofort zurückgeschaltet, sondern erst 7 s nach dem GSV2. Der Fluß durch die Vorsäule wird dadurch kurz unterbrochen und das CO in der Säule zurückgehalten. Mit dem Ausschalten von Ventil 2 gelangt das CO von der Vorsäule zur Detektion im RGD.

Eine Minute nach der ersten Injektion durch das GSV1 wird durch die Ventile 1 und 5 wieder eine Luftprobe eingeschlossen. Das GSV2 injiziert die Probenschleife 2 auf die Vorsäule und wird unmittelbar danach zurück in die "Load"-Position geschaltet. Durch dieses Verfahren verbleibt  $\text{H}_2$  noch auf der Vorsäule,  $\text{H}_2$  und CO können nachfolgend im RGD gemessen werden (s. Abbildung 2.6).

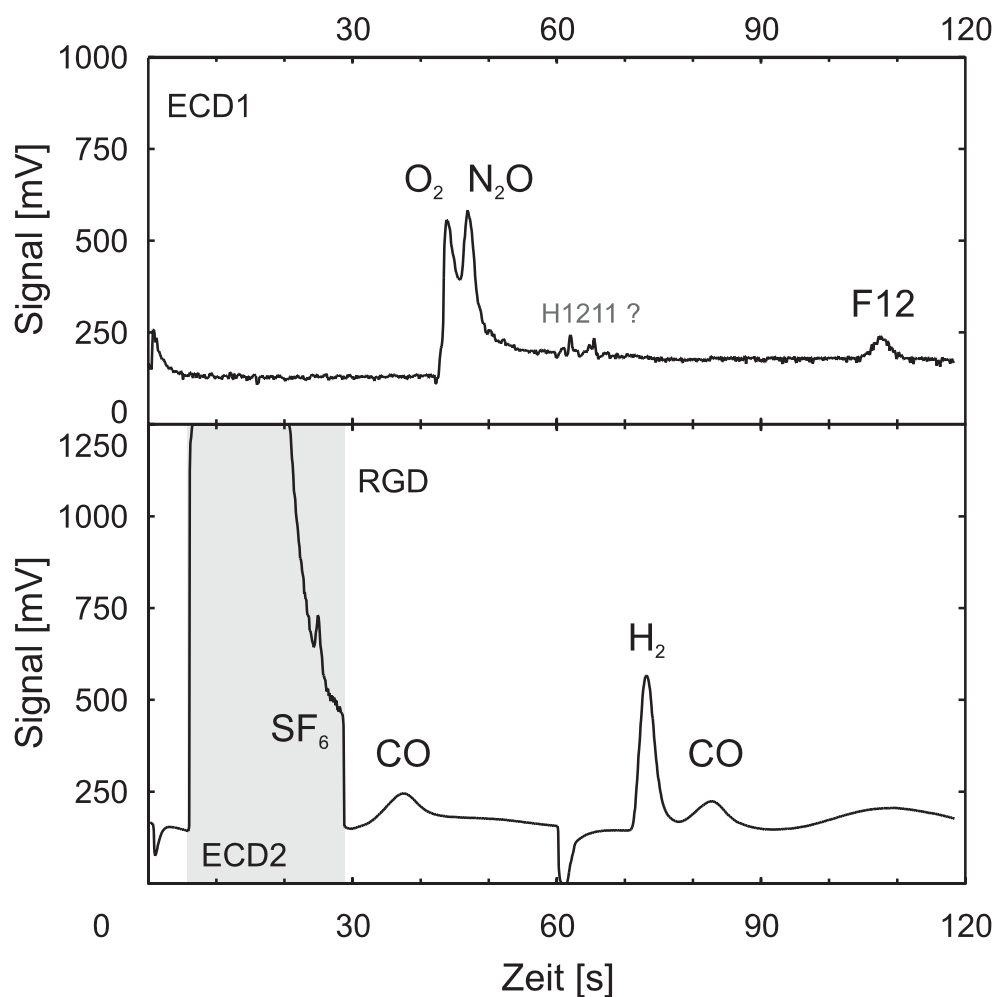


Abbildung 2.6: Typische Chromatogramme bei der Testkampagne.

### 2.5.3 Integration von GhOST II bei der Testkampagne

Während der Testkampagne vom 2. bis 7. April 2001 in Hohn/Schleswig-Holstein wurden der GhOST II und die anderen wissenschaftlichen Instrumente für die SPURT-Kampagnen erstmals auf dem Learjet 35A integriert. Nach einem erfolgreichen Testbetrieb des Instruments im Flugzeughangar am 3. April wurde der GhOST II am 4. April in der Passagierkabine des Learjets mit dem Kennzeichen D-CGFD integriert, an das interne Stromnetz angeschlossen und die Leitungen zum Einlaßsystem in einem Fenster auf der Backbordseite für Probenluft und das Vent-System installiert.

#### Massenschleifen im GhOST II

Beim anschließenden Test des Geräts traten Störungen bei der Aufzeichnung der Detektorsignale auf, für die verschiedene Masseverbindungen über den Flugzeugrumpf verantwortlich waren: Immer wenn eine der beiden Ofenheizungen vom Temperaturregler ein- oder ausgeschaltet wurde, bzw. wenn eines der GSVs geschaltet wurde, verschoben sich die von den beiden ADC3-Karten gemessenen Spannungen um bis zu 400 mV. Bei den Schaltzeitpunkten der GSVs ist im Chromatogramm kein Signalpeak der zu messenden Substanzen, so daß diese kurzen Störungen die Auswertung nicht beeinflussen. Aber durch die elektrischen Interferenzen der beiden GC-Öfen sind die Chromatogramme von einem Rauschen so überlagert, daß sie nicht auswertbar sind.

Diese Effekte wurden durch eine komplexe Massenschleife verursacht: Beim Einbau des GhOST II wird das Gerät über das Flugzeugrack mit dem Rumpf des Learjets elektrisch verbunden, und damit mit der Masse der 28 VDC-Bordspannung. Wie in Abbildung 2.7 auf der nächsten Seite gezeigt, können durch diese Massenverbindung beim Betrieb der Ofenheizungen und der GSVs Teilströme die Detektorsignale beeinflussen:

Bei jedem Heizpuls eines Temperaturreglers wird ein Halbleiterrelais auf der Relaiskarte geschlossen und im 28 VDC-Stromkreis fließt ein Strom mit bis zu 4 Ampere durch die Heizpatronen des jeweiligen Ofens. Der größte Teil dieses Stromes fließt direkt zurück zur Masse der 28 VDC-Stromversorgung. Auch beim Schalten des Schrittmotors eines GSVs können kurzzeitig bis zu 4 Ampere Strom fließen.

Beim Schalten eines GSVs und bei jedem Heizpuls fließt ein Teilstrom nicht direkt zurück zur 28 V-Masse, sondern über Masseverbindungen durch die Valco-Elektronik, über die serielle RS232-Verbindung zum PC (COM2), dann über die Verbindung mit der  $\pm 15$  V-Masse am Rechner-Bus über die Analogkarte zu den beiden ECD-Elektroniken und zu den ECDs und schließlich über die Erdung des ECDs über das Gehäuse vom GhOST II zum Flugzeugrumpf und damit zur Masse der 28 V Stromversorgung. Bedingt durch den Spannungsabfall in der Massenschleife verändern diese Teilströme das Massepotential der Operationsverstärker auf der Analogkarte gegenüber dem Potential der ECDs und verursachen so die Störungen in den von den ADC3-Karten aufgezeichneten Chromatogrammen.

Während der Testkampagne wurde das Problem durch zwei einfache Maßnahmen umgangen: Zuerst wurde die Pulsfrequenz der beiden Temperaturregler auf 10 Hz eingestellt. Die Pulsfrequenzen der Heizungen sind damit identisch mit der verwendeten Wandelrate der ADC3-Karten und die Störungen der Heizpulse werden durch die integrierende Messung der ADC3-Karte herausgefiltert.<sup>11</sup> Die massiven Störungen, die ein Auswerten der Chromatogramme verhindern, wurden so unterbunden. Schwabungen der verstärkten Detektorsignale von wenigen Millivolt mit Perioden im Minutenbereich, die durch die Pulsbreitenmodulation der PID-Temperaturregelung verursacht werden, wurden durch diese Maßnahme nicht eliminiert.

Um die Teilströme des 28 VDC Stromkreises über die Analogkarte ganz zu unterbinden, wurde daher auf der Analogkarte die Masseverbindung durch die 0 V-Leitung der  $\pm 15$  V-Spannungsversorgung durchtrennt (Markierung  $\alpha$  in Abbildung 2.7) und durch eine einfache Schaltung aus +15 V und -15 V eine "virtuelle Masse" für die Operationsverstärker der Analogkarte erzeugt.

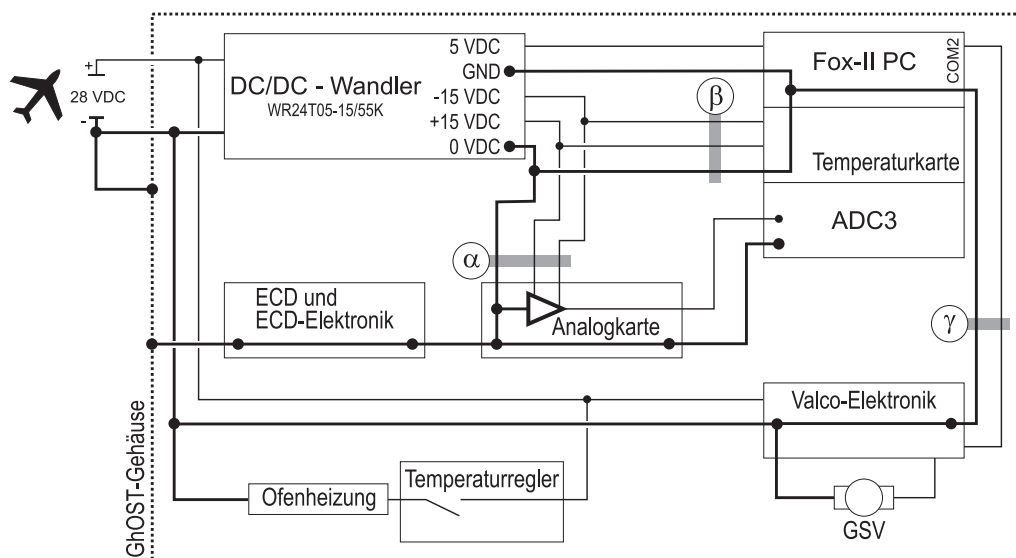


Abbildung 2.7: Schaltplan der Massenschleifen im GhOST II während der Testkampagne. Die Masseleitungen sind durch dickere Linien gekennzeichnet. Zur Vereinfachung ist nur ein Meßkanal mit einem Ofen und einer Valco-Elektronik mit GSV abgebildet.

Zur endgültigen Lösung des Masseproblems wurde nach Abschluß der Testkampagne die "virtuelle Masse" auf der Analogkarte wieder entfernt und die Masseverbindung an zwei anderen Stellen unterbrochen:

- Zuerst wurde die  $\pm 15$  VDC-Versorgung des AT96-Busses abgetrennt (Markierung  $\beta$  in Abbildung 2.7). Für die Temperaturkarte, die als einziger Verbraucher diese Spannung vom AT96-Bus bezieht, wurde

<sup>11</sup>Mit dieser Maßnahme wurden auch die Störungen der verschiedenen Heizungen im HAGAR unterdrückt [Oliver Riediger, persönliche Mitteilung, 2001]



eine Interfacekarte mit einem DC/DC-Wandler entwickelt, die aus den 5 VDC der Rechner-Stromversorgung  $\pm 12$  VDC erzeugt, und diese dann auf dem AT96-Bussystem zur Verfügung stellt. Dadurch wurde auch die Massenverbindung zwischen dem 5 VDC- und dem  $\pm 15$  VDC-Stromkreis eliminiert.

- Zur Unterbrechung der Masseverbindung des 28 V-Stromkreises mit der Masse vom AT96-Bus über die serielle Schnittstelle wurde außerdem ein handelsüblicher RS232-Optokoppler zwischen Rechner und Valco-Elektronik eingesetzt (Markierung  $\gamma$  in Abb. 2.7). Der Optokoppler selbst benötigt für die RS232-Schnittstelle zur Valco-Elektronik eine eigene, vom Rechnersystem galvanisch getrennte Spannungsversorgung. Diese wurde mit einem Spannungsteiler realisiert, der aus den 28 VDC der Valco-Versorgungsspannung eine Spannung von 12 VDC erzeugt.

### **EMV-Test und Werkstatt-Flug**

Am 5. April wurde die elektromagnetische Verträglichkeit (EMV) aller wissenschaftlicher Geräte mit der Flugzeugelektronik überprüft. GhOST II zeigte dabei keinerlei Wechselwirkungen mit der Bordelektronik. Danach fand ein weiterer EMV-Test unter Flugbedingungen statt: Während einem kurzen Werkstatt-Flug von 32 Minuten konnten dabei keine elektromagnetischen Interferenzen zwischen den wissenschaftlichen Geräten und der Bordelektronik festgestellt werden. Der GhOST II funktionierte auf diesem ersten Flug einwandfrei.

Da beim Werkstatt-Flug der Meßbetrieb ohne eine Vorwärmzeit gestartet wurde, hatten die Detektoren und Öfen am Ende des Fluges noch nicht ihre Betriebstemperaturen erreicht. Die 20 aufgezeichneten Chromatogramme waren daher quantitativ nicht auswertbar, da sich Detektorempfindlichkeit und Chromatographie während des Aufheizens ständig ändern.

### **Erster Meßflug mit GhOST II**

Am 6. April fand der zweistündige Meßflug der Testkampagne statt. Vor dem Start wurden am Boden in einer halbstündigen Vorlaufzeit alle Geräte eingeschaltet. 76 Minuten lang funktionierte GhOST II und zeichnete dabei 37 Chromatogramme auf. Am Ende der ersten Flughälfte erreichte das Flugzeug nach einem kurzen Steigflug ein höheres Flugniveau und die Heizung der Passagierkabine wurde eingeschaltet; die Klimaanlage aber war während des ganzen Fluges nicht in Betrieb. Dies führte zu einer Überhitzung im hinteren Teil der Kabine, in dem die wissenschaftlichen Geräte untergebracht sind: Innerhalb des GhOST II stieg die Lufttemperatur in nur 20 Minuten um 10 °C an. Als die unterhalb der Elektronik gemessene Lufttemperatur auf über 50 °C angestiegen war, fiel der Steuerrechner wegen Überhitzung aus, und für den restlichen Flugverlauf liegen daher keine Daten vor.

### **Bilanz: GhOST II während der Testkampagne**

GhOST II wurde auf der Testkampagne erfolgreich mechanisch und elektrisch in einem Learjet 35A integriert. Die Steuerungselektronik hat im Flugbetrieb einwandfrei funktioniert und die Detektorsignale wurden einwandfrei aufgezeichnet. Thermische Probleme werden allerdings durch die Bordheizung des Flugzeugs verursacht: Zwischen GhOST II und Kabinenwand ausströmende Heißluft führt schnell zu einer Überhitzung des gesamten Geräts.

Schwierigkeiten gab es auch mit dem Abluftsystem. Der Vent der drei Detektoren (s. Abbildung 2.4) wurde im GhOST II mit dem Vent des Aufgabesystems zusammengeführt und durch ein weiteres Tavco-Druckregelventil im Gasflaschenrack auf ca. 800 hPa druckgeregelt. Der Ausgang dieses Druckregelventils wurde dann zusammen mit dem Ausgang des Tavco-Ventils der Pumpe mit dem Auslaßsystem des Flugzeugs verbunden. Der pulsierende Luftstrom der Pumpe verursachte im gesamten Ventsystem kurzzeitige Flußschwankungen, so daß die Massenflußsensoren bei laufender Pumpe sehr variable Flüsse anzeigten. Die Massenflüsse werden hinter den Druckregelungen der Detektoren gemessen (s. Abb. 2.4) und zeigen so nur die Flußschwankungen im Ventsystem; die Druckregelungen verhinderten Flußänderungen in den Detektoren.

Im zweiten Kanal zeigten sich am Ende der ersten Flughälfte verschiedene Probleme: Das Meßsignal von ECD2 verließ im Verlauf des Steigflugs das Meßfenster der ADC3-Karte; Ursache hierfür war wahrscheinlich eine Undichtigkeit des ECDs. Auch das Meßsignal des RGD verließ das Meßfenster, weil der Fluß durch den Detektor fast zum Erliegen kam. Vermutliche Ursache hierfür war ein zu hoher Druck im Ventsystem (s.o.), so daß der Druckregeler hinter dem RGD nicht mehr einwandfrei funktionierte.

Die Chromatographie im ersten Meßkanal funktionierte im Flugbetrieb ohne Probleme, die hohe Meßgenauigkeit des GhOST wurde aber noch nicht erreicht.

#### **2.5.4 Gaschromatographie bei SPURT 1**

Nach den Erfahrungen der Testkampagne wurden vor der ersten SPURT-Meßkampagne im November 2001 umfangreiche Änderungen am GhOST II vorgenommen (vgl. Abbildung 2.8):

- Der Ofen 1 wurde völlig neu aufgebaut. Eine neue Kapillarsäule wurde in einem neu konstruierten Ofen aus Aluminium untergebracht und die Mantelheizleiter wurden durch vier Heizpatronen ersetzt.
- Das Ventsystem wurde neu angeordnet: Die Ausgänge der drei Detektoren werden zusammengefaßt und noch im Gerät durch ein Tavco-Ventil druckgeregelt. Der Vent des Aufgabesystems und die Abluft der Pumpe werden ohne Druckregelung ins Auslaßsystem des Flugzeugs geleitet.

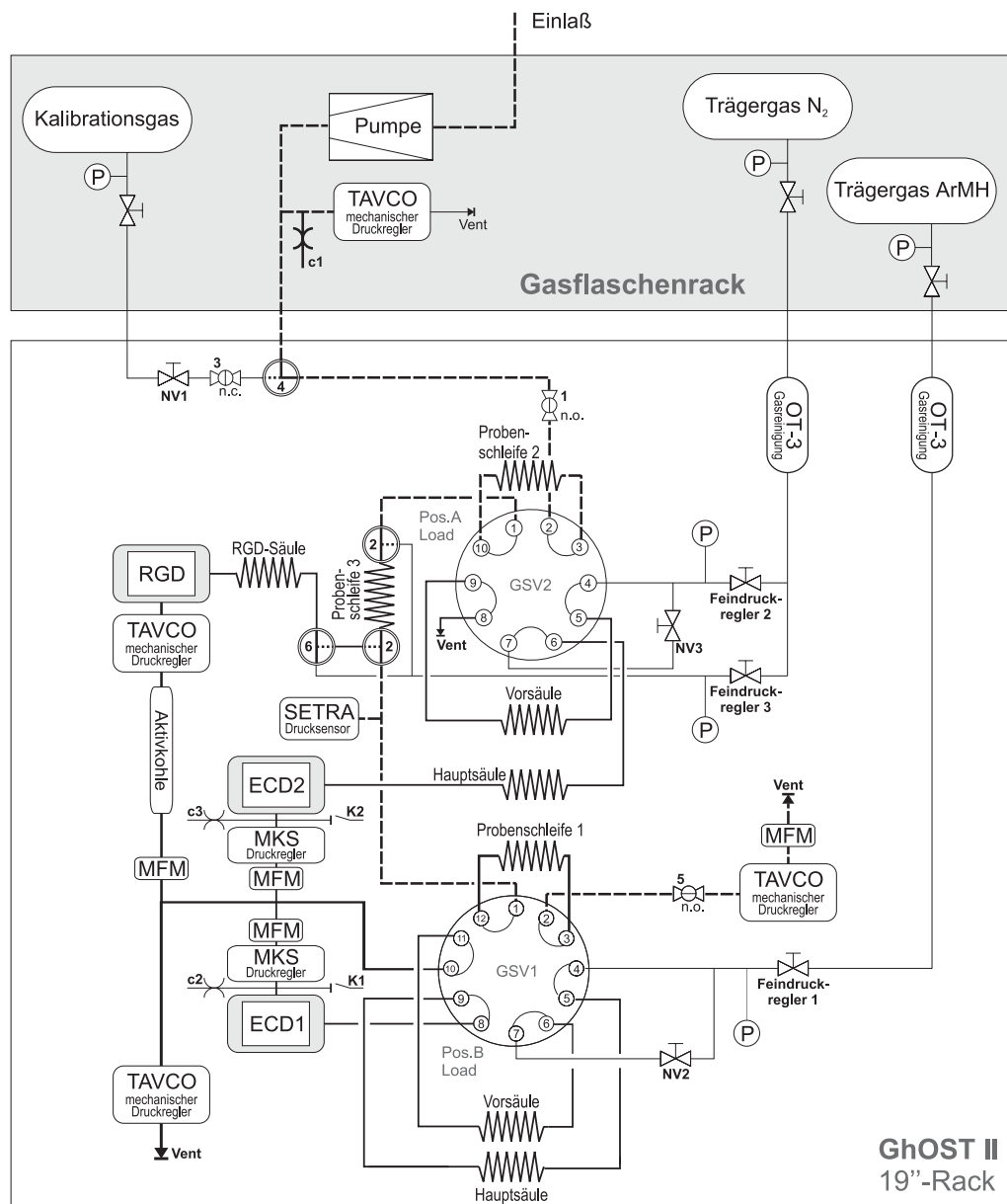


Abbildung 2.8: Verrohrungsdiagramm des GhOST II während der ersten SPURT-Kampagne. Abkürzungen: c1–3: kritische Düsen, K1–2: Knebelverschlüsse, MFM: Massenflusssensor, NV1–3: Nadelventile, P: Drucksensor. Die Magnetventile sind von 1 bis 6 durchnummeriert, zwei 3-Wege-Ventile sind parallel verschaltet (Nr. 2). Der Schaltzustand der 2-Wege-Ventile ohne angelegte Spannung ist mit n.o. (offen) und n.c. (geschlossen) gekennzeichnet; die durchgezogenen Linien in den 3-Wege-Ventilen zeigen die Flußrichtung im Ruhezustand, die gestrichelten bei geschaltetem Ventil.

- Um die Trennung von SF<sub>6</sub> und CO im zweiten Kanal zu optimieren, wurde mit einer zusätzlichen 60 cm langen gepackten Säule in einem mit Peltier-Elementen auf 20 °C geregelten isoliertem Aluminiumblock experimentiert. Damit konnten aber nicht die gewünschten Verbesserungen erreicht werden. Schließlich wurde die Gaschromatographie für die beiden Detektoren ECD2 und RGD getrennt. Mit der 60 cm langen gepackten Säule und der Peltier-Temperaturregelung wurde ein eigenständiger dritter Kanal für den RGD aufgebaut, bei dem eine dritte Probenschleife durch drei 3-Wege-Ventile geschaltet wird. Der zweite Meßkanal mit den zwei gepackten Säulen wurde wie der SF<sub>6</sub>-Kanal im HAGAR verschaltet: Die Vorsäule wird jetzt zurückgespült.
- Zusätzlich zu den kritischen Düsen c2 und c3 (vgl. Abbildungen 2.4 und 2.8), die bei geschlossenen MKS-Druckreglern einen minimalen Fluß durch die ECDs gewährleisten, wurden die Knebelverschlüsse K1 und K2 neben den Feindruckreglern auf der Gehäusefront installiert. So kann bei Bedarf der Ausgang der ECDs geöffnet werden.
- Im GC-Gehäuse unter der Elektronik und in der Frontplatte des Geräts wurden mehrere Ventilatoren zur Kühlung installiert.

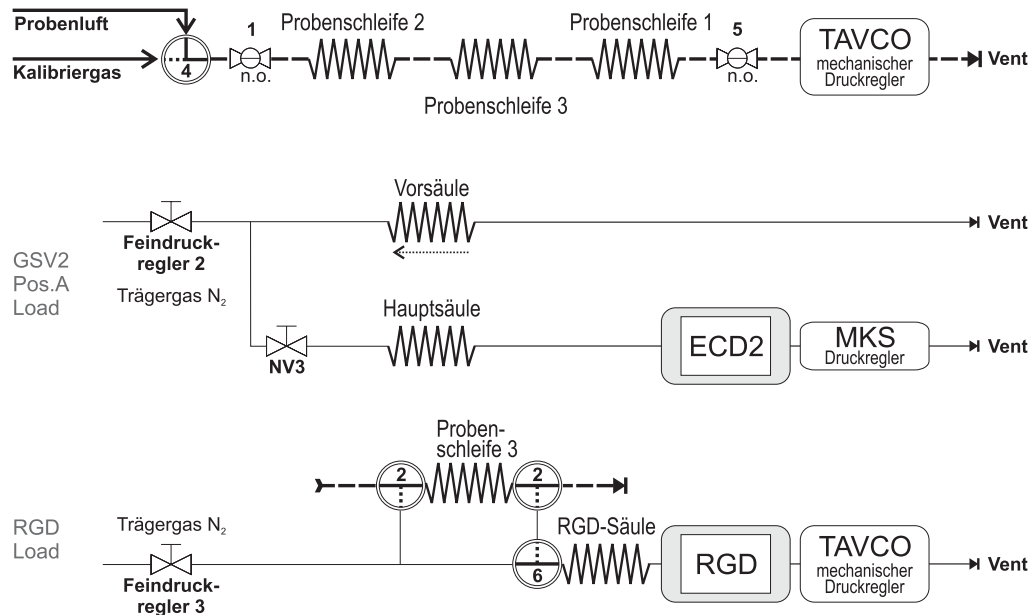
Bei der neuen Konfiguration des GhOST II wurde die Chromatographie des ersten Meßkanals nicht verändert. Der Gaslauf der beiden neuen GC-Kanäle ist in Abbildung 2.9 auf der nächsten Seite dargestellt:

### **GSV2, ECD2 und SF<sub>6</sub>**

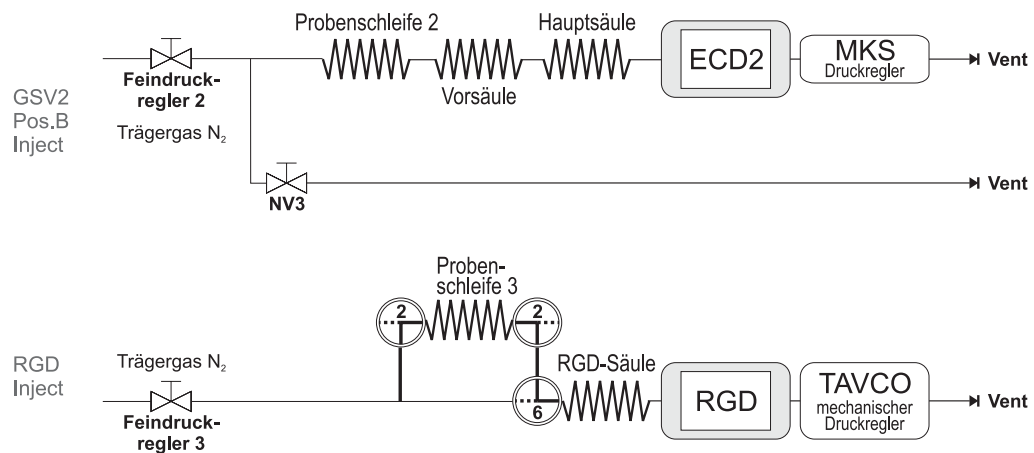
Das GSV2 schaltet die Probenschleife 2 und die beiden im Ofen 2 bei 45 °C temperierten Säulen. In der "Load"-Position werden alle drei Probenschleifen gespült. Wie in der alten Konfiguration wird zuerst das GSV1 geschaltet und eine Sekunde später wechselt das GSV2 in die "Inject"-Position. Der Inhalt der Probenschleife 2 wird auf Vor- und Hauptsäule injiziert. Das Nadelventil NV3 verhindert dabei einen zu hohen Gasverlust. Hat das SF<sub>6</sub> die Hauptsäule verlassen und ist im ECD2 detektiert worden, wird 29 Sekunden nach der Injektion das GSV2 zurück in die "Load"-Position geschaltet. Der Inhalt der Vorsäule wird in der neuen Konfiguration zurückgespült.

### **Magnetventile, RGD und CO**

Mit den zwei parallel geschalteten 3-Wege-Ventilen (Nr. 2) und dem Ventil Nr. 6 wird die Funktion eines weiteren GSVs simuliert: In der "Load"-Position wird die Probenschleife 3 gespült und Trägergas strömt durch die mit den Peltier-Elementen auf 65 °C beheizte Säule zum RGD. Um dem Inhalt von Probenschleife 3 auf die RGD-Säule zu injizieren, werden die Ventile 2 und 6 fünf Sekunden nach der Injektion durch GSV1 fünf Sekunden lang eingeschaltet; CO wird auf der RGD-Säule getrennt und kann schließlich im RGD nachgewiesen werden.



(a) "Load"-Position von GSV 2 und der Magnetventile



(b) "Inject"-Position von GSV 2 und der Magnetventile

Abbildung 2.9: Flußdiagramm des GhOST II während der ersten SPURT-Kampagne. Abbildung (a) zeigt die Gasflüsse in der "Load"-Position des GSV 2 und der Magnetventile, Abbildung (b) die Flüsse in der "Inject"-Position. Der gestrichelte Pfeil in Abbildung (a) markiert die Flußrichtung der Vorsäule bei der "Inject"-Position.

Abbildung 2.10 zeigt typische Chromatogramme, die mit GhOST II während der Meßkampagne SPURT 1 im November 2001 aufgezeichnet wurden.

In der neuen Konfiguration kann mit dem Nadelventil NV3 in beiden Schaltpositionen des GSV2 der Trägergasfluß so reguliert werden, daß im ECD2 keine starken Flußunterschiede mehr auftreten. Der  $\text{SF}_6$ -Peak sitzt nun nicht mehr auf einer steilen Flanke (s. Abbildung 2.6), was die Reproduzierbarkeit der  $\text{SF}_6$ -Messungen verbessert.

Die Chromatographie des neu eingerichteten dritten GC-Kanals unterscheidet sich deutlich von der Chromatographie während der Testkampagne: Durch die kürzere und kältere RGD-Säule ist während des zweiminütigen Zyklus nur eine CO-Messung möglich. Mit dem neuen Aufgabesystem wird auch kein Wasserstoff gemessen; vermutlich wird die Probe bei der Injektion in den drei Magnetventilen so stark verwirbelt, daß sich auf der kurzen Säule kein auswertbarer Wasserstoff-Peak ausbilden kann.

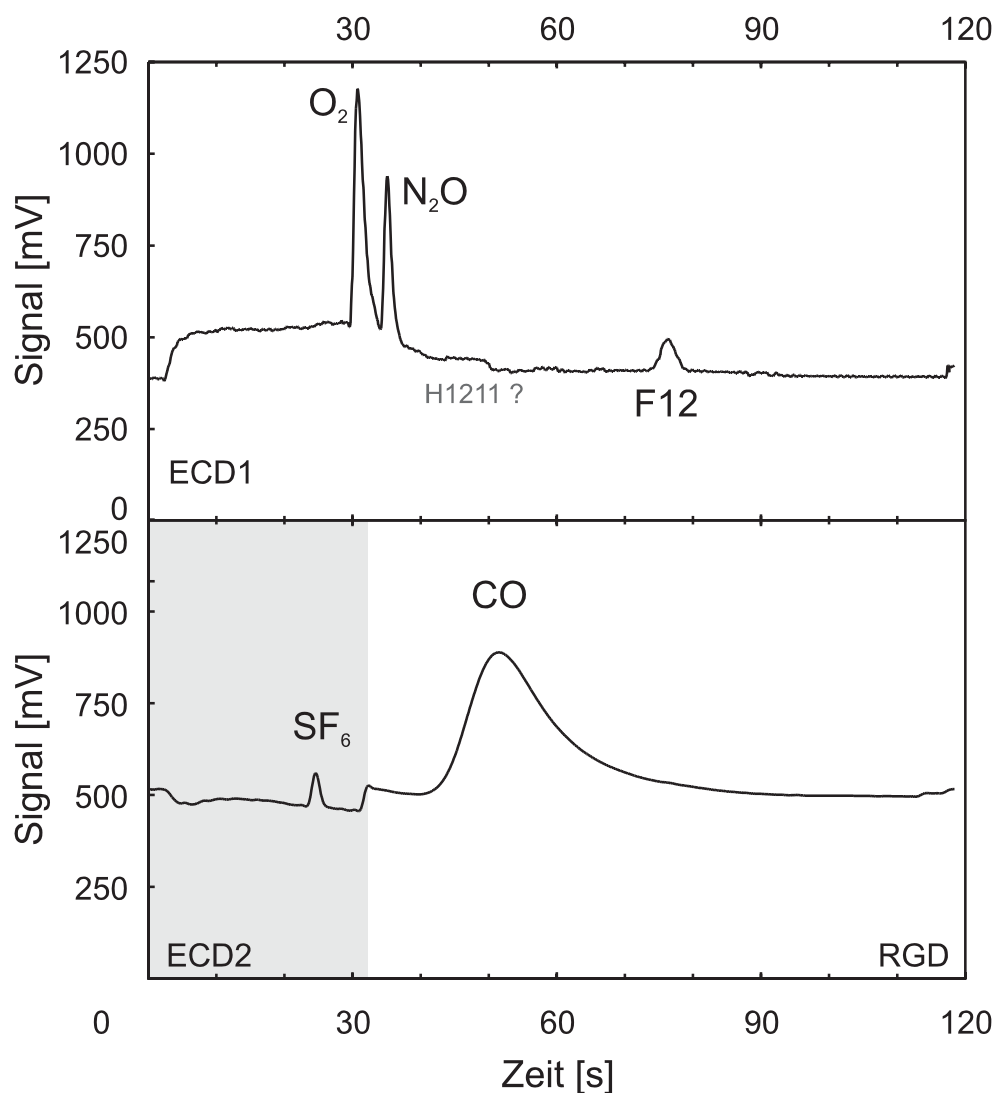


Abbildung 2.10: Typische Chromatogramme mit GhOST II während SPURT 1.

### 2.5.5 Die Meßkampagne SPURT 1 mit GhOST II

Am 6. November 2001 wurde GhOST II in einem Container am Flughafen Hohn in Betrieb genommen. Am nächsten Morgen war die Lufttemperatur im Container unter 15 °C gefallen. Bei diesen niedrigen Temperaturen erwies sich das neue Ventilationssystem als so effektiv, daß die beiden ECDs ihr Solltemperatur nicht mehr erreichen konnten. Die ECDs wurden daher zusätzlich mit Glaswolle isoliert.

Am 8. November erfolgte die Integration des GhOST II im Learjet D-CGFD. Das Gerät lief nach dem Einbau ohne weitere Probleme. Dank der zusätzlichen Isolierung funktionierten beide ECDs trotz niedriger Umgebungstemperatur einwandfrei. Nur die mit den Peltier-Elementen beheizte RGD-Säule erreichte nicht ihre Maximaltemperatur von über 80 °C. Die CO-Chromatographie wurde daher für einen Betrieb bei 65 °C eingestellt.

Am 10. November fanden die ersten beiden Meßflüge — von Hohn nach Faro (Portugal), und zurück — statt. Um sicherzustellen, daß die Detektorsignale im Flugbetrieb den Meßbereich der ADC3-Karten nicht verlassen, wurde das Steuerprogramm `hagar030.exe` im graphischen Modus betrieben. Der zuständige Operateur hatte während des Fluges die Aufgabe, die Chromatogramme zu überwachen und gegebenenfalls über die Potentiometer der Analogkarte die Signalverstärkung so zu ändern, daß die Chromatogramme einwandfrei aufgezeichnet werden. Bei den Detektoren ECD1 und RGD war während der beiden Flüge keine Korrektur erforderlich, nur der Nullpunkt des ECD2-Signals mußte mehrfach nachjustiert werden. Im Verlauf des ersten Fluges brach das Potentiometer aus der Platine der Analogkarte, für den Rest der beiden Flüge gibt es daher keine Meßwerte vom ECD2.

Nach der Landung wurde zuerst die defekte Analogkarte wieder repariert. Bei einem anschließenden Testlauf des GhOST II wurde Luft aus dem Hangar gaschromatographisch analysiert. Dabei traten zwei Phänomene auf:

Die F12-Konzentration in der gemessene Luft war so hoch, daß mit GhOST II eine quantitative F12-Messung nicht mehr möglich war. Der F12-Signalpeak war so groß, daß von der ADC3-Karte nur ein Bruchteil des Signals erfaßt werden konnte. Aus der gemessenen Peakbreite konnte ein F12-Mischungsverhältnis von mindestens 50 ppb abgeschätzt werden, also zwei bis drei Größenordnungen über dem troposphärischen Mittelwert. Die Ansaugleitungen waren danach so stark mit F12 kontaminiert, das erst nach mehrfachem Spülen mit reinem Stickstoff wieder normale Messungen mit GhOST II möglich waren. Die N<sub>2</sub>O- und CO-Messungen blieben von der F12-Kontamination unbeeinflusst.

Ein weiteres Phänomen war das Auftreten strukturierter Meßsignale zwischen dem N<sub>2</sub>O-Peak und dem F12-Signal im ersten Meßkanal. Wie in den Abbildungen 2.6 und 2.10 auf den Seiten 62 und 70 zu sehen, tritt an dieser Stelle immer eine Variation des Meßsignals auf, die möglicherweise durch eine weitere, vom ECD1 detektierte Substanz verursacht wird. Bei den Messungen im Hangar wurden an genau dieser Stelle im Chromatogramm mehrere unregelmäßige Signal-Peaks von der Intensität des N<sub>2</sub>O-Signals festgestellt.

Dieses Phänomen wurde schon einmal beim Einsatz des GhOST während STREAM 98 beobachtet, und zwar auch bei Messungen von Luft in einem Flugzeughangar in Amsterdam/Niederlande. Damals stand ein großer 50l-Feuerlöscher mit dem Löschmittel Halon H1211 in unmittelbarer Nähe des Flugzeugs und H1211 wurde als mögliche Ursache für die Signale diskutiert.

Die F12-Kontamination und das neue Signal nach dem N<sub>2</sub>O-Peak traten nur bei Messungen an diesem Abend auf; die Phänomene wurden weder bei zahlreichen Messungen an den Vortagen, noch während der Testkampagne im Mai beobachtet. Nach GFD-Angaben wurden die Klimaanlage aller Flugzeuge vor der Testkampagne auf FCKW-freie Kühlmittel umgestellt und im Hangar wurden auch keine Feuerlöscher mit Halonen eingesetzt.

Zusammen mit der Maschine D-CGFD wurde allerdings an diesem Abend auch ein Learjet der Schweizer Luftwaffe mit einem Fernerkundungs-Experiment des Instituts für angewandte Physik der Universität Bern eingestellt. Die Klimaanlage dieses Flugzeuges wurde noch mit reinem F12 als Kühlmittel betrieben und an Bord befand sich auch ein Handfeuerlöscher mit H1211 [*Dietrich Feist, persönliche Mitteilung, 2001*].

Die extreme F12-Kontamination im Hangar wurde mit großer Sicherheit durch ein Ausgasen von F12 aus der Klimaanlage dieses Learjets verursacht und die strukturierten Signale nach dem N<sub>2</sub>O-Peak sind möglicherweise dem Halon H1211 zuzuordnen.

Bei den Vorbereitungen für die nächsten beiden Meßflüge zeigten sich Probleme mit den Druckminderern der Gasflaschen. Zwei Druckminderer konnten den Flaschendruck nicht mehr konstant regulieren — der reduzierte Druck stieg kontinuierlich von 2 bar auf über 20 bar an. Der Druckminderer für das Kalibrationsgas wurde durch einen neuen ersetzt. Mangels eines weiteren Ersatzteils wurde für den Betrieb des ersten Meßkanals eine halb leere Trägergasflasche eingesetzt — bei einem niedrigeren Flaschendruck war der Druckanstieg hinter dem defekten Druckminderer niedrig genug, so daß der Feindruckregler 1 (vgl. Abbildung 2.8) den überhöhten Vordruck noch konstant regeln konnte.

Am 11. November wurden dann die nächsten beiden Meßflüge — von Hohn nach Kiruna (Schweden), und zurück — durchgeführt. Bei den Detektoren ECD1 und RGD waren auch während dieser Flüge keine Korrektur erforderlich, nur das ECD2-Signal mußte mehrfach neu eingestellt werden.

Zwei weitere Probleme traten bei diesen beiden Meßflügen auf: Die auf diesen Flügen wieder eingeschaltete Bordheizung führte zu einer Überhitzung der Kabine, durch die mehrere Meßgeräte ausfielen. Der Steuerrechner des GhOST II ist trotz verbesserter Ventilation bei jedem Flug zwei mal ausgefallen, konnte aber vom Operateur immer sofort wieder gestartet werden.

Am Ende des zweiten Fluges konnte der Feindruckregler 1 durch einen Druckanstieg hinter dem defekten Druckminderer der Trägergasflasche seinen eingestellten Druck nicht halten. Mit dem ansteigenden Druck wurde die Chromatographie im ersten Meßkanal so stark beschleunigt, daß der N<sub>2</sub>O-Signalpeak zusammen mit dem Sauerstoff herausgeschnitten wurde.



### Bilanz: GhOST II während der Meßkampagne SPURT 1

Mit der neuen Konfiguration kam GhOST II bei der Meßkampagne SPURT 1 vom 6. bis 12. November 2001 zum Einsatz. Die Gaschromatographie in allen Meßkanälen und das neu angeordnete Ventsystem haben im Flugbetrieb prinzipiell funktioniert. Die Detektoren ECD1 und RGD blieben bei den Meßflügen in ihren eingestellten Meßbereichen. Das Signal von ECD2 driftet stark in Abhängigkeit vom Kabinendruck, konnte aber während des Fluges nachjustiert werden. Die mit den neuen Einstellungen erreichte Meßpräzision lag für  $\text{N}_2\text{O}$  und CO unter 1 %, für  $\text{SF}_6$  unter 2 % und für F12 bei etwa 3 %. Das Problem der Überhitzung konnte durch die Ventilatoren gemildert, aber nicht beseitigt werden. Da auch andere Instrumente Schwierigkeiten mit der Kabinentemperatur hatten, wäre eine bessere Klimatisierung der Kabine nötig, z. B. durch eine gezielte Kaltluftzufuhr von der Klimaanlage des Flugzeugs zu den wissenschaftlichen Instrumenten.

Bei SPURT 1 konnten leider keine wissenschaftlich verwertbaren Daten gewonnen werden. Wie sich bei der Auswertung der Chromatogramme und einer intensiven Untersuchung einzelner Komponenten herausstellte, war der Druckminderer der Kalibrationsgasflasche schon vor dem ersten Flug defekt. So konnte der Druck hinter dem Nadelventil NV1 (Abbildung 2.8) auf über 20 bar ansteigen und dabei das Magnetventil 4 beschädigen, das nur für einen maximalen Druck von 7 bar ausgelegt ist. Bei Messungen von atmosphärischen Luftproben hatte dies keine Konsequenzen, da das Kalibrationsgas noch durch Ventil 3 zurückgehalten wurde. Bei allen Kalibrationsmessungen dagegen wurde das Kalibrationsgas im Ventil 4 mit dem Luftstrom aus der Pumpe vermischt; eine Kalibrierung aller Meßdaten war daher nicht möglich.

Bei SPURT 1 wurde zum ersten Mal der SPURT-Standard (s. 2.4.4) eingesetzt. Eine zuvor im GhOST verwendete Edelstahl-Gasflasche wurde evakuiert und mit dem SPURT-Standard befüllt. Der Inhalt dieser Flasche wurde vor und nach der Meßkampagne mit dem SPURT-Standard verglichen. Dabei konnten für die Substanzen  $\text{N}_2\text{O}$ , F12, F11,  $\text{SF}_6$  und  $\text{H}_2$  zwischen Original und Abfüllung kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Das CO-Mischungsverhältnis in der Edelstahl-Gasflasche zeigte dagegen eine zeitliche Drift: Direkt nach der Abfüllung am 3. November wurde ein CO-Mischungsverhältnis von 129 ppb festgestellt, exakt das gleiche Mischungsverhältnis wie im SPURT-Standard (s. Tabelle 2.7); nach der Meßkampagne wurden am 14. November 134 ppb CO gemessen — fast 4 % mehr. Das CO-Mischungsverhältnis in der Aluminiumgasflasche des SPURT-Standards selbst war seit dem Rollen der Flasche stabil. Verantwortlich für eine Zunahme von CO könnte die kohlenstoffhaltige Edelstahllegierung der Gasflasche sein; so wurden auch bei anderen Probenbehältern aus Edelstahl [Fabian *et al.*, 1981; Wetter, 1998] Veränderungen des CO-Mischungsverhältnisses beobachtet. Die Drift kann zwar durch Messungen vor und nach einer Meßkampagne korrigiert werden, für zukünftige Einsätze empfiehlt es sich aber, für das Kalibrationsgas andere Gasflaschen, z. B. aus Aluminium, zu verwenden.

## 2.6 Ausblick: GhOST II in SPURT

Nach SPURT 1 wurden wieder zahlreiche Umbauten am GhOST II vorgenommen: Im Gasflaschenrack wurden die OT-3-Gasreinigungspatronen aus dem 19"-Rack integriert, die Halterungen der Gasflaschen verbessert und die Aluminium-Druckminderer der Gasflaschen durch Druckminderer aus Edelstahl ersetzt. Im GhOST II wurden beide ECDs mit thermisch isolierten Blechgehäusen umgeben, die Peltier-Elemente durch Heizpatronen ersetzt und statt des Nadelventils NV2 ein Feindruckregler verwendet.

In dieser Konfiguration konnte GhOST II schon bei zwei weiteren SPURT-Meßkampagnen im Januar und im Mai 2002 erfolgreich eingesetzt werden: Abbildung 2.11 zeigt Tracer-Messungen von GhOST II während eines Meßfluges im Januar 2002.

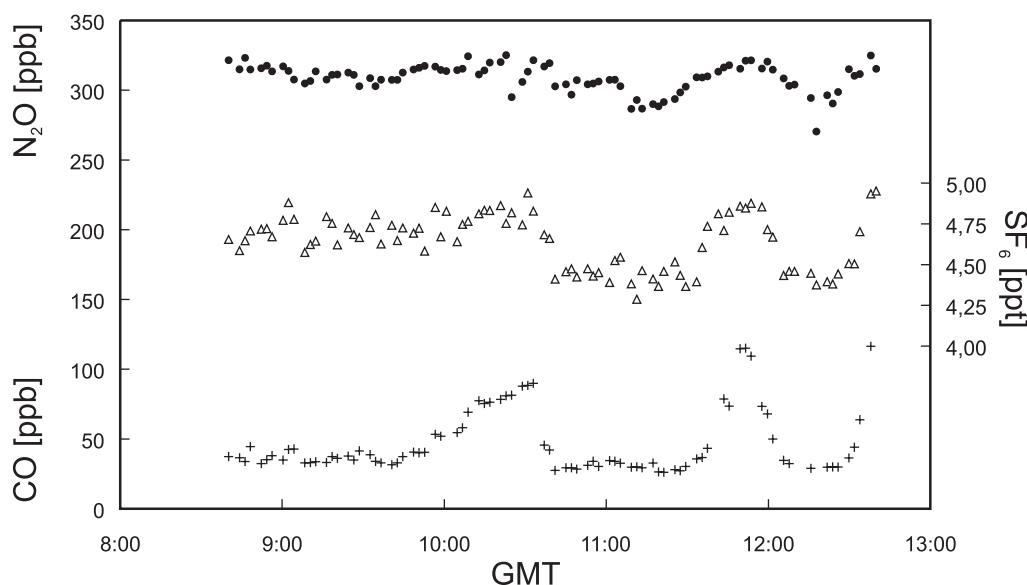


Abbildung 2.11: SPURT 2: Meßflug Nr. 5 am 19. Januar 2002 von Hohn nach Tromsø. GhOST II-Messungen von N<sub>2</sub>O (●), SF<sub>6</sub> (Δ) und CO (+) [Daten von Harald Bönisch, persönliche Mitteilung, 2002].

Bis zum Jahre 2004 sind im Rahmen von SPURT noch fünf weitere Meßkampagnen geplant, bei denen GhOST II zum Einsatz kommt. Die dabei durchgeführten in-situ Messungen chemischer Tracer in verschiedenen geographischen Breiten und zu verschiedenen Jahreszeiten könnten einen wertvollen Beitrag zur Untersuchung von Spurengasverteilungen und -variabilität, von Transportprozessen und Mischung, sowie den saisonalen und regionalen Unterschieden dieser Prozesse in der Tropopausenregion leisten.

# Kapitel 3

## STREAM 1998

Bei der einzigen Sommermeßkampagne, die im Rahmen der STREAM-Projekte I–III im Juli 1994 durchgeführt wurde (vgl. 1.4.1), konnten ungewöhnlich hohe CO-Mischungsverhältnisse in der *Untersten Stratosphäre* über Europa nachgewiesen werden, die man auf Emissionen von großflächigen Waldbränden in Kanada zurückführte [Waibel *et al.*, 1999]. Es konnte außerdem anhand von Messungen [Ström *et al.*, 1999] gezeigt werden, daß auch in mittleren Breiten konvektiver Transport von der Troposphäre in die *Unterste Stratosphäre* möglich ist.

Darauf aufbauend wurde die Meßkampagne STREAM 98 im Sommer 1998 geplant. Dabei standen die folgenden wissenschaftlichen Ziele im Mittelpunkt der flugzeuggetragenen Messungen von Spurengasen und Aerosolpartikeln in der Tropopausenregion und der *Untersten Stratosphäre*:

- Untersuchung von STE-Prozessen an der sommerlichen Polarfront in mittleren Breiten und deren Einfluß auf die chemische Zusammensetzung der *Untersten Stratosphäre*
- Konvektiver Transport von Spurengasen und Aerosolpartikel aus der planetaren Grenzschicht in die Tropopausenregion
- Untersuchung des Einflusses von Emissionen aus Biomassenverbrennung auf die Tropopausenregion

Als Operationsbasis für die meisten Meßflüge wurde Timmins (48°N, 81°W) in Ontario/Kanada ausgewählt (s. Abbildung 3.2 auf Seite 79), das leeseitig von Waldregionen mit im Sommer häufig auftretenden Waldbränden liegt. Der Standort bot zudem die Möglichkeit, den im Bereich der großen Seen eintretenden konvektiven Transport verschmutzter Luft über urbanen Ballungszentren zu untersuchen, zusammen mit den im kontinentalen Hochsommer zu erwartenden intensiven mesoskaligen Gewitterkomplexen.

STREAM 98 [Lelieveld *et al.*, 2000] wurde im Rahmen des EU-Forschungsprogramms THESEO (Third European Stratospheric Experiment on Ozone) durchgeführt [Amanatidis & Harris, 2001].

### 3.1 Instrumentierung

Als Meßplattform für STREAM 98 diente das niederländische Forschungsflugzeug Cessna Citation II PH-LAB, betrieben von dem Nationaal Lucht- en Ruimtevaartlaboratorium (NLR) und der Technischen Universität Delft. Die Citation II ist ein zweimotoriger Jet (s. Abbildung 3.1) mit einer maximalen Flughöhe von 43.000 ft (13 km), entsprechend einem Luftdruck von etwa 160 hPa. Mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 150-200 m/s und einer operativen Flugzeit von 4 Stunden hat die PH-LAB eine Reichweite von ca. 2000 km.

Die wissenschaftliche Nutzlast während STREAM 98 besteht aus verschiedenen Experimenten zur Messung langlebiger Tracer und Aerosolpartikel (vgl. Tabelle 3.1). Außerdem werden in der PH-LAB Flugdaten und meteorologische Daten aufgezeichnet. Die Instrumente sind auf mehrere Racks verteilt in der bedruckten Passagierkabine ( $\sim 765$  hPa) untergebracht und werden während der Flüge von zwei Operateuren betreut. In der umgebauten Notausstiegstür auf der Steuerbordseite befinden sich die beheizten Einlaß-Systeme für die verschiedenen Instrumente (vgl. Abb. 3.1).

*Tabelle 3.1:* Wissenschaftliche Instrumentierung auf der Cessna Citation II während STREAM 1998

Spurenstoff	Instrument/Methode	Institut
N <sub>2</sub> O, F11, F12	GhOST/Gaschromatographie	Universität Frankfurt
SF <sub>6</sub> , N <sub>2</sub> O	Behälterproben & GC	Universität Frankfurt
NMHC	Behälterproben & GC	IMAU, Utrecht
O <sub>3</sub>	Chemilumineszenz-Detektor (CLD)	IMAU, Utrecht
CO <sub>2</sub>	LI-COR/IR-Absorption	MPI für Chemie, Mainz
NO, NO <sub>y</sub>	Chemilumineszenz-Detektor (CLD)	MPI für Chemie, Mainz
N <sub>2</sub> O, CO, CH <sub>4</sub>	TRISTAR / TDLAS	MPI für Chemie, Mainz
H <sub>2</sub> O	FISH/Lyman- $\alpha$ -Floureszenz	Forschungszentrum Jülich
Aerosole	optischer Partikelzähler (OPC) Kondensationskernzähler (CPC)	Universität Stockholm
HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SO <sub>2</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	IMR-Massenspektrometer	MPI für Kernphysik, Heidelberg

Für alle Flüge in STREAM 98 wurden basierend auf den Flugdaten der Citation II und Modelldaten des ECMWF (European Center for Medium Range Weather Forecast) meteorologische Analysen und Trajektorien vom Königlich Niederländischen Meteorologischen Institut (KNMI) bereitgestellt.

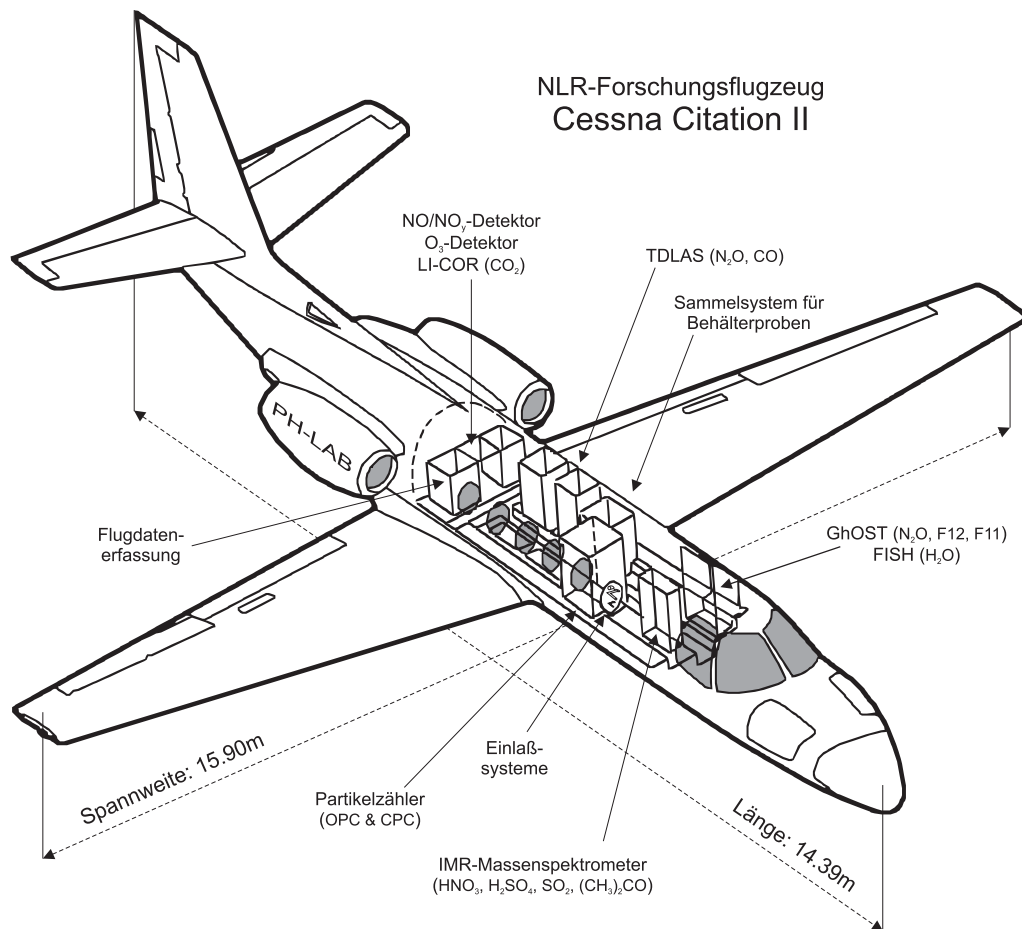


Abbildung 3.1: Das Forschungsflugzeug PH-LAB vom Typ Cessna Citation II mit den wissenschaftlichen Instrumenten der STREAM 98-Kampagne.

### 3.2 GhOST während STREAM 98

Zum Beginn von STREAM 98 wurde GhOST am 19. Juni 1998 im Hangar der TU-Delft am Amsterdamer Flughafen Schipool im *N<sub>2</sub>O-Modus* in Betrieb genommen. Dabei wurde das zuvor in Abschnitt 2.5.5 erwähnte neue Meßsignal entdeckt. Am 20. Juni erfolgte der Einbau im Flugzeug auf der Backbordseite hinter dem Pilotensitz (s. Abb. 3.1). Während STREAM 98 war es möglich den GhOST durch ein kleines Fenster im Cockpit mit einer externen Gas- und Stromversorgung zu betreiben. So konnte das Gerät auch nach dem Einbau permanent eingeschaltet bleiben.

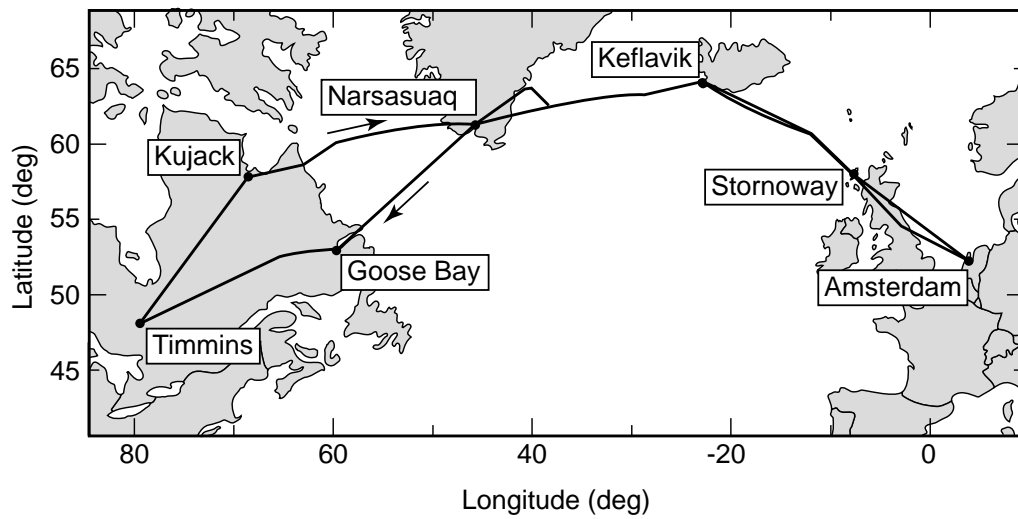
Mit einem einstündigen Testflug am 24. Juni wurde die Integration aller wissenschaftlichen Geräte abgeschlossen. Am 27. und 28. Juni erfolgte der Transfer der Citation II von Amsterdam nach Timmins in fünf Flugetappen (s. Abbildung 3.2 auf Seite 79). Während dieser Transferflüge konnten mit GhOST erfolgreich Messungen von atmosphärischem N<sub>2</sub>O und F12 durchgeführt werden.

Zwischen dem 1. und 15. Juli wurden dann von Timmins aus acht Meßflüge (s. Abbildung 3.2 auf der nächsten Seite) mit unterschiedlichen Missionszielen (s. Tabelle 3.2) ausgeführt. Nach dem achten Meßflug erfolgte dann die Umstellung des GhOST in den *F11-Modus*. Bei den fünf Transferflügen am 19. und 20. Juli zurück nach Amsterdam und bei den letzten beiden Meßflügen am 24. Juli wurden erfolgreich die Tracer F11 und F12 gemessen.

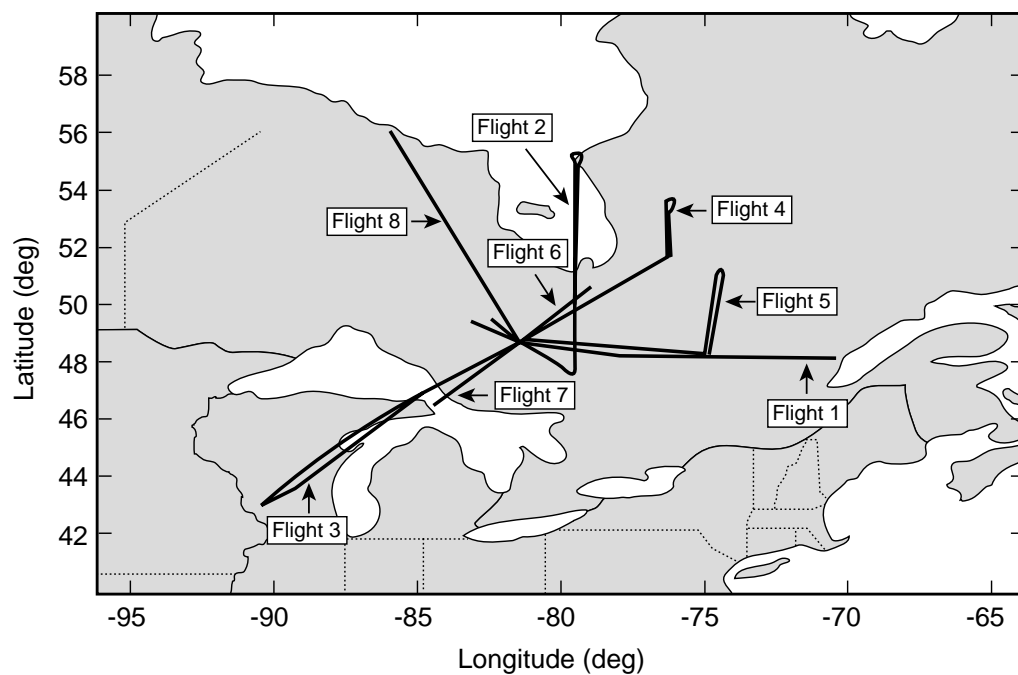
Der in-situ-GC GhOST hat bei allen Flugeinsätzen dieser Meßkampagne einwandfrei funktioniert. Bei zehn Meßflügen und zehn Transferflügen mit insgesamt 54 Flugstunden wurden über 1200 Chromatogramme aufgenommen. Zeitreihen der einzelnen Flüge mit den ausgewerteten Ergebnissen der GhOST-Messungen und den Meßdaten einiger anderer Instrumente sind in den Abbildungen A.1-A.20 im Anhang A ab Seite 117 dargestellt.

Tabelle 3.2: Durchgeführte Meß- und Transferflüge während STREAM 98

Datum	Flug	Strecke	Zielsetzung	Bemerkungen
27.6.98	Transfer Nr.1	Amsterdam → Stornoway	Überführungsflug	Flug in der Stratosphäre
27.6.98	Transfer Nr.2	Stornoway → Keflavik	Überführungsflug	Flug in der Troposphäre
28.6.98	Transfer Nr.3	Keflavik → Narsarsuaq	Überführungsflug	Flug in der Troposphäre
28.6.98	Transfer Nr.4	Narsarsuaq → Goose Bay	Überführungsflug	Flug in der Troposphäre
28.6.98	Transfer Nr.5	Goose Bay → Timmins	Überführungsflug	Flug in der Troposphäre, Tropopause gekreuzt
1.7.98	Meßflug Nr.1	Timmins ⇌ (E)	Mischung hinter Kaltfront	Flug in der Stratosphäre keine H <sub>2</sub> O-Messungen
3.7.98	Meßflug Nr.2	Timmins ⇌ Hudson Bay (N)	ungestörte Stratosphäre	Flug in der Stratosphäre
5.7.98	Meßflug Nr.3	Timmins ⇌ Great Lakes (SW)	Konvektion und Gewitter	Flug in der Troposphäre
8.7.98	Meßflug Nr.4	Timmins ⇌ östlich James Bay	Konvektion vor Kaltfront	Flug in der Stratosphäre
10.7.98	Meßflug Nr.5	Timmins ⇌ Flugkorridor (E)	Emissionen vom Flugverkehr	Flug in der Stratosphäre keine O <sub>3</sub> -Messungen
12.7.98	Meßflug Nr.6	Timmins ⇌ (NE)	Konvektion	Flug in der Troposphäre, Tropopause gekreuzt
15.7.98	Meßflug Nr.7	Timmins ⇌ Great Lakes (SW)	Subtropische Luftmassen	Flug in der Troposphäre
15.7.98	Meßflug Nr.8	Timmins ⇌ Hudson Bay(NW)	Tropopausen- faltung	Flug in der Troposphäre, Tropopause gekreuzt
19.7.98	Transfer Nr.6	Timmins → Kujak	Überführungsflug	Flug in der Stratosphäre
19.7.98	Transfer Nr.7	Kujak → Narsarsuaq	Überführungsflug	Flug in der Troposphäre
19.7.98	Transfer Nr.8	Narsarsuaq → Keflavik	Überführungsflug	Flug in der Troposphäre
20.7.98	Transfer Nr.9	Keflavik → Stornoway	Überführungsflug	Flug in der Troposphäre
20.7.98	Transfer Nr.10	Stornoway → Amsterdam	Überführungsflug	Flug in der Stratosphäre
24.7.98	Meßflug Nr.9	Amsterdam ⇌ (SE)	Ferntransport	Flug in der Troposphäre, Tropopause gekreuzt
24.7.98	Meßflug Nr.10	Amsterdam ⇌ (NE)	Ferntransport	Flug in der Stratosphäre



(a) Flugrouten der Transferflüge



(b) Die Flugrouten der 8 Meßflüge in Kanada

Abbildung 3.2: Meßgebiet der Sommerkampagne STREAM 98. Abgebildet sind die Flugrouten der Transferflüge 1–10 und der Meßflüge 1–8

## 3.3 Fallstudien

### 3.3.1 Luftmassenunterschiede in der Troposphäre

Für die acht Meßflüge in Kanada haben *Hoor* [2000] und *Fischer et al.* [2002] mit Hilfe von Messungen der Tracer  $O_3$ , CO und  $CO_2$  und mit aus ECMWF-Daten berechneten Rückwärtstrajektorien Luftmassenunterschiede in der oberen Troposphäre charakterisiert. Für die einzelnen Spurengase wurden dabei breitenabhängige Gradienten festgestellt, bedingt durch die verschiedenen Quellen- und Senkenregionen der jeweiligen Tracer. Beobachtet wurde auch, daß bei der Konvergenz zweier Luftmassen aus verschiedenen Ursprungsregionen in synoptischen Systemen scharfe Gradienten der Spurengas-Mischungsverhältnisse entlang der Luftmassengrenzen entstehen.

Bei extrem langlebigen Tracern wie  $N_2O$  und den Fluorchlormethanen F11 und F12 (vgl. Tabelle 1.5) sind die breitenabhängigen Gradienten des troposphärischen Mischungsverhältnisses nur schwach ausgeprägt [z. B. *Prinn et al.*, 2000]. Während STREAM 98 wurden in der ungestörten oberen Troposphäre der mittleren Breiten bei  $N_2O$ - und F11-Messungen mit GhOST erwartungsgemäß auch keine signifikanten Luftmassenunterschiede festgestellt. Auch für F12 wurde in der Troposphäre generell keine vom Luftmassenursprung abhängige Änderung der gemessenen Mischungsverhältnisse gefunden, mit zwei bemerkenswerten Ausnahmen — Transferflug Nr. 4 und Meßflug Nr. 7:

#### Transferflug Nr. 4

Am 28. Juni 1998 wurden auf dem Transferflug Nr. 4 von Narsarsuaq an der Südspitze Grönlands nach Goose Bay an der Ostküste Labradors beim Durchfliegen eines troposphärischen Tiefdrucksystems (s. Abbildung 3.3) ausgeprägte luftmassenabhängige Unterschiede der F12-Mischungsverhältnisse gemessen. Nach Vorgabe der Flugsicherung mußte bei diesem Flug eine Flughöhe von nur 6,1 km eingehalten werden — das niedrigste Flugniveau der ganzen Kampagne. Erst kurz vor Ende des Fluges wurde ein höheres Flugniveau von 8,6 km genehmigt.

Wetterbestimmend bei diesem Transferflug war ein Tiefdruckgebiet vor Labrador mit einem ausgeprägten Trog entlang der Kanadischen Ostküste. Nach anfänglichen Südwinden drehte der Wind entlang der Flugroute nach dem Durchfliegen der Warmfront des Systems gegen 14.40 Uhr GMT stetig nach rechts, bis beim Erreichen der Trogachse ein Ostwind vorherrschte. Im Warmsektor wurden aufgleitende Luftmassen, sowie eine stetige Zunahme der potentiellen Vorticity durch die zyklonale Strömung (s. Abbildung 3.4) festgestellt. Um 15.35 GMT erfolgte mit dem beginnendem Steigflug der Eintritt in den Kaltsektor auf der Rückseite des Troges. Beim Durchfliegen der Trogachse drehte der Wind schlagartig auf nördliche Richtungen, verbunden mit einer Absinkbewegung der Luft in dieser Region.



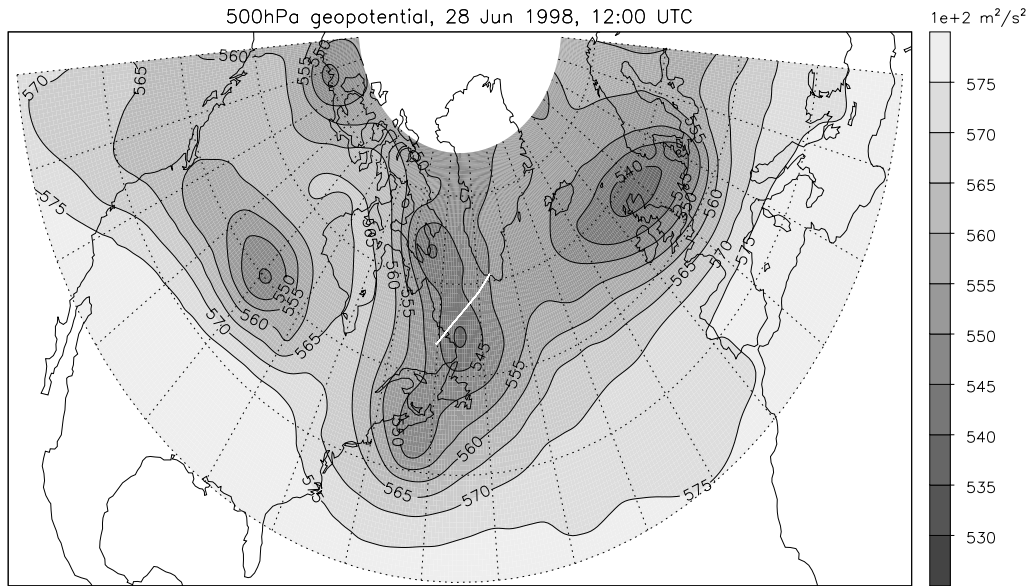


Abbildung 3.3: Absolute Topographie der 500 hPa-Druckfläche. Die weiße Linie markiert die Flugstrecke von Transferflug Nr. 4 am 28. Juni 1998.

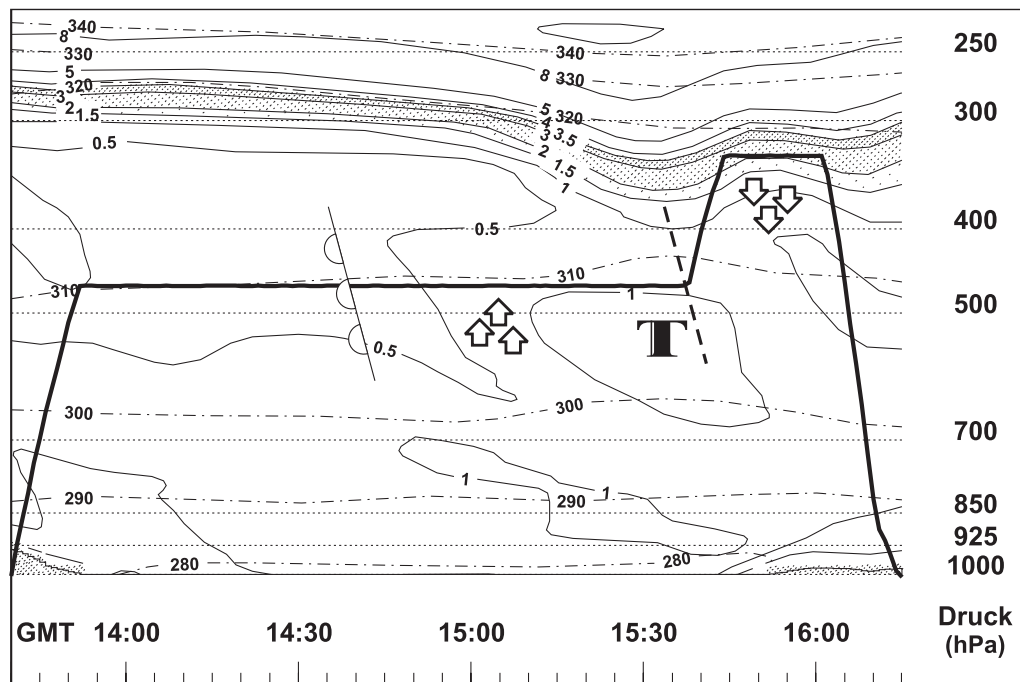


Abbildung 3.4: Transferflug Nr. 4 von Narsarsuaq nach Goose Bay: In Abhängigkeit von Zeit und Druck sind die potentielle Vorticity (—) in PVU und die potentielle Temperatur  $\theta$  (- - -) in Kelvin aufgetragen. Die dynamische Tropopause wird durch verschiedene Schattierungen zwischen 1,5 und 3,5 PVU markiert. Die Flugroute ist mit einer dicke Linie dargestellt. Die Pfeile zeigen Aufgleit- und Absinkbewegungen.

In Übereinstimmung mit der meteorologischen Situation läßt sich der Transferflug Nr. 4 in drei Abschnitte unterteilen (s. Abbildung 3.5):

**Abschnitt 1:** Vor der Warmfront wurden mit im Mittel  $528 \pm 4$  ppt die niedrigsten troposphärischen F12-Mischungsverhältnisse der gesamten Kampagne gemessen. Nach Trajektorienanalysen befand sich diese Luft zwei Tage zuvor in der planetaren Grenzschicht über dem östlichen Kanada, bevor sie auf dieses Flugniveau aufgestiegen ist. Diese Analyse steht im Einklang mit den relativ niedrigen CO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnissen, die einen Einfluß biogener CO<sub>2</sub>-Senken in der bodennahen Luftschicht vermuten lassen [Hoor, 2000].

**Abschnitt 2** (in Abb. 3.5 grau unterlegt): Mit dem Durchfliegen der Warmfront steigt das F12-Mischungsverhältnis sprunghaft um etwa 10 ppt an und bis zum Erreichen des Troges ist ein weiterer Anstieg zu beobachten. Die Rückwärtstrajektorien in diesem Abschnitt haben ihren Ursprung in der freien Troposphäre in hohen Breiten Nordamerikas. Viele der berechneten Trajektorien sind dabei fünf bis sechs Tage zuvor aus bodennahen Luftschichten aufgestiegen, was auch die unverändert niedrigen CO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse erklärt.

**Abschnitt 3:** Mit dem beginnenden Steigflug wird der Kaltsektor auf der Rückseite des Tiefs erreicht. Nach der ECMWF-Analyse wird auf dem höheren Flugniveau am Anfang und am Ende dieses Abschnitts die tiefliegende (dynamische) Tropopause (s. Abbildungen 3.4 und 3.5) kurzzeitig überschritten. Dies ist auch in den gemessenen Tracern deutlich zu sehen: Die jeweils vorletzten N<sub>2</sub>O- und F12-Messungen des Fluges zeigen deutlich niedrigere Mischungsverhältnisse; Ozonwerte mit über 100 ppb und CO<sub>2</sub>-Erhöhungen markieren den Einfluß stratosphärischer Luft. Zwischen diesen beiden Ereignissen sind die gemessenen F12-Mischungsverhältnisse allerdings mit im Mittel  $556 \pm 4$  ppt ungewöhnlich hoch; während die N<sub>2</sub>O-Mischungsverhältnisse in der Nähe der Tropopause erwartungsgemäß niedriger sind, als in der freien Troposphäre. Die Zugbahnen der berechneten Trajektorien zeigen einen nahezu isentropen Ferntransport der Luft in der oberen Troposphäre von Ostasien, über Alaska und das nördliche Kanada.

In einer bestimmten Breitenregion wie bei STREAM 98 würde man bei F12 aufgrund seiner hohen Lebenszeit eine entsprechend homogene Verteilung in der Troposphäre erwarten [Warneck, 1987; Prinn *et al.*, 2000], wie sie bei den N<sub>2</sub>O-Messungen durchweg zu sehen ist. Diese Fallstudie zeigt, daß sich im Einzelfall auch troposphärische Luftmassen durch individuelle F12-Anteile unterscheiden, mit ausgeprägten Gradienten des F12-Mischungsverhältnisses an den synoptischen Luftmassengrenzen.

Dieses hier beobachtete Phänomen ist vermutlich auf die Verteilung der troposphärischen F12-Quellen zurückzuführen. So sind die trotz Einfluß stratosphärischer Luft erhöhten F12-Mischungsverhältnisse im dritten Abschnitt mit extrem starken Quellen in Ostasien erklärbar, wo in bodennaher Luft regional über 800 ppt F12-gemessen wurde [Wang *et al.*, 1998].

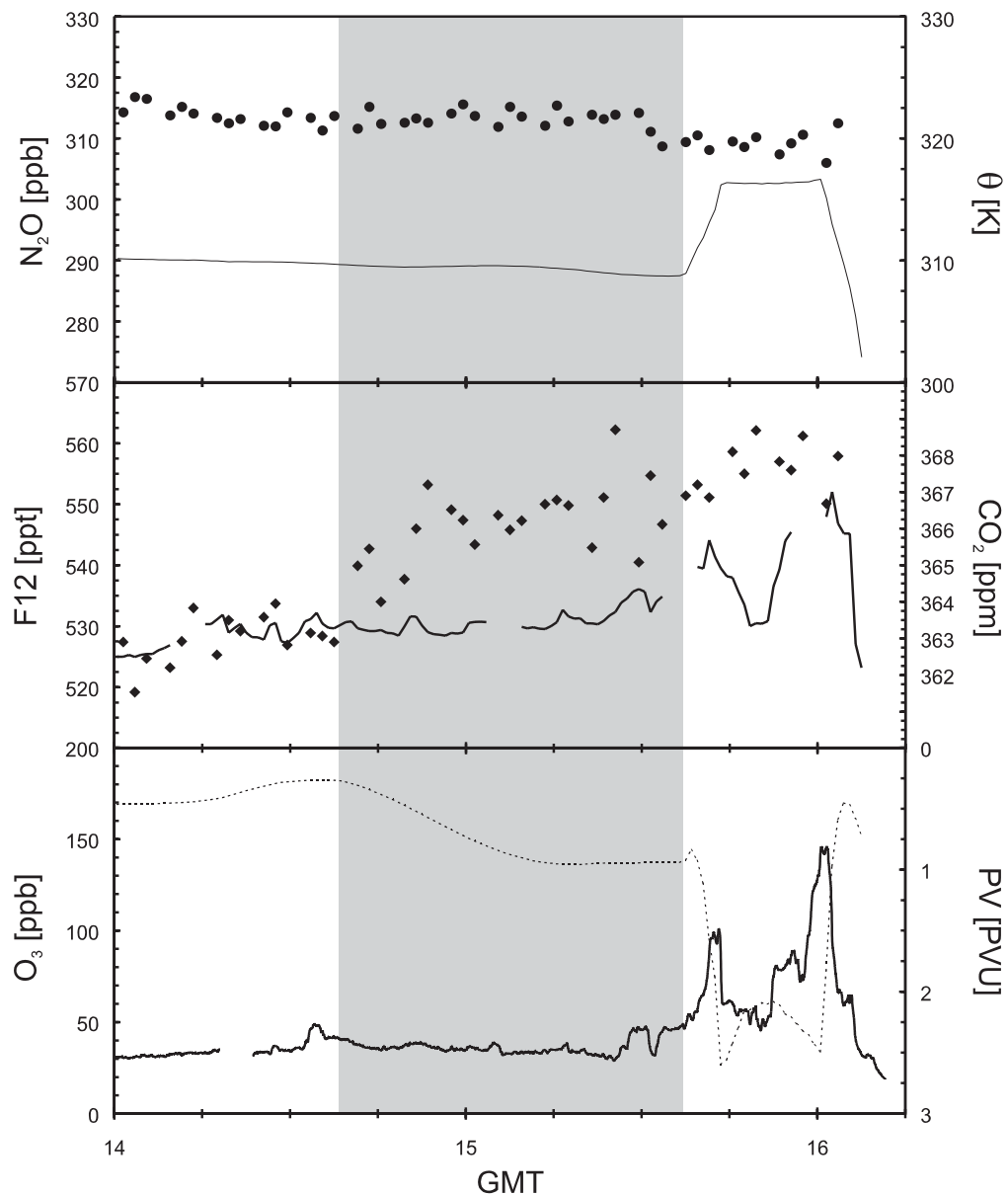


Abbildung 3.5: Transferflug Nr. 4: Gemessene Mischungsverhältnisse von  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\bullet$ ), F12 ( $\blacklozenge$ ),  $\text{CO}_2$  (—) und  $\text{O}_3$  (—), sowie aus ECMWF-Analysedaten die potentielle Temperatur  $\theta$  (—) und die potentielle Vorticity (---).

Der niedrige F12-Anteil im ersten Abschnitt des Fluges kann anhand der Trajektorien allerdings nicht erklärt werden. Durch die niedrigen Ozon- und  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen, einen hohen Wasserdampfgehalt von über 1000 ppm [Beuermann, 2000] und die troposphärischen  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnisse kann ein stratosphärischer Einfluß ausgeschlossen werden. Wie das folgende Beispiel zeigt, ist möglicherweise der Einfluß (sub)tropischer Luft die Ursache für ein niedriges troposphärisches F12-Mischungsverhältnis.

### Meßflug Nr. 7

Am 15. Juli 1998 wurde im Warmsektor eines Tiefdruckgebietes die obere Troposphäre in vier verschiedenen Höhen durchflogen. Auf den letzten drei Flugniveaus (s. Abbildung A.7 auf Seite 124: 11,9/12,5/13,1 km) wurde zwischen etwa 17.30 und 19.30 Uhr GMT ein mittleres F12-Mischungsverhältnis von  $536,7 \pm 1,4$  ppt gemessen. Die Luft in diesen drei Abschnitten stammte, wie aus Trajektorienanalysen, den niedrigen H<sub>2</sub>O-Mischungsverhältnissen und erhöhtem O<sub>3</sub> geschlossen werden kann, aus der subtropischen oberen Troposphäre nahe der Tropopausenregion [Beuermann, 2000].

Da sich die anthropogenen F12-Quellen vor allem in den gemäßigten Breiten der Nordhemisphäre konzentrieren, gibt es breitenabhängige Unterschiede in den troposphärischen F12-Mischungsverhältnissen. So fanden Prinn et al. [2000] in der Troposphäre 1998 im Mittel 0,5 % weniger F12 in den tropischen Breiten der Nordhemisphäre als in den mittleren Breiten. Auf der Südhalbkugel ist die Differenz mit 1,5–2 % sogar noch stärker ausgeprägt. Das beim Meßflug Nr. 7 gefundene troposphärische F12-Mischungsverhältnis ist nun um 3,4 ppt bzw. 0,6 % niedriger als das bei STREAM 98 ermittelte troposphärische Mittel in den gemäßigten Breiten (vgl. Abschnitt 3.4.1), was auf einen tropischen Ursprung der untersuchten Luftmasse schließen läßt.

Die Trajektorienanalysen und verschiedene Tracermessungen ergeben ein konsistentes Bild, das die gefundenen F12-Mischungsverhältnisse erklärt: Luftmassen aus der oberen Troposphäre der Tropen und Subtropen, sowie aus dem Bereich der Innertropischen Konvergenzzone (ITCZ), wurden am Subtropenjet gemischt und dann innerhalb von drei Tagen isentrop vom östlichen Pazifik nach Nordamerika verfrachtet [Lelieveld et al., 2000].

Auf dem ersten Flugniveau dieses Fluges in einer Höhe von 11,2 km wurde zwischen 16.45–17.20 Uhr GMT dagegen eine Luftmasse mit ganz unterschiedlichen Eigenschaften durchflogen: Niedrige N<sub>2</sub>O- und F12-Mischungsverhältnisse, sowie Ozonmessungen mit über 120 ppb weisen auf die Einmischung stratosphärischer Luft hin. In Übereinstimmung mit den chemischen Tracern belegen auch die für diesen Abschnitt berechneten Rückwärtstrajektorien einen Transport aus der *Untersten Stratosphäre* in die Troposphäre [Fischer et al., 2002; Lange et al., 2001].

### 3.3.2 STE an einer Tropopausenfalte

Der **Meßflug Nr. 8** führte am gleichen Tag wie der zuvor beschriebene Meßflug hinter der Kaltfront eines Tiefs über der Hudson Bay nach Norden, wo nach Modellvorhersagen eine tiefe Tropopausenfaltung erwartet wurde. Auf dem Hinflug in 7,6 km Höhe wurden in der Troposphäre hohe CO-Mischungsverhältnisse von über 160 ppb und erhöhte Konzentrationen verschiedener Kohlenwasserstoffe [Fischer et al., 2002] gemessen. Diese starken Verschmutzungen der mittleren Troposphäre standen sehr wahrscheinlich in Verbindung mit gemeldeten Waldbränden nördlich des Lake Superior.

Beim Steigflug vor dem nördlichen Wendepunkt des Fluges wurde über der westlichen Hudson Bay eine tiefe Intrusion stratosphärischer Luft erreicht; in Abbildung 3.6 als dunkles Band extrem trockener Luft zu erkennen. Die meteorologische Modellanalyse in Abbildung 3.7 zeigt an dieser Stelle eine ausgeprägte Tropopausenfalte, bei der die lokale Tropopause um etwa 2 km auf eine Höhe von 8 km abgesunken ist. Die Modelldaten stimmen hervorragend mit den verschiedenen Tracermessungen überein: Innerhalb der Falte wurde mit über 350 ppb O<sub>3</sub>, unter 20 ppb CO, 10 ppm H<sub>2</sub>O, sowie weniger als 290 ppb N<sub>2</sub>O und 490 ppt F12 eindeutig eine stratosphärische Luftmasse durchflogen. Die fast übergangslose Änderung der gemessenen Mischungsverhältnisse (s. Abbildung A.8 auf Seite 125) zeigt eine scharfe Trennung zweier Luftmassen ohne sichtbare Mischungseffekte.

Nach dem Verlassen der Falte gegen 0:30 Uhr GMT verlief der Rückflug in 9,8 km Höhe in der Troposphäre, immer knapp unterhalb der lokalen Tropopause. Erst kurz vor dem Ende des Fluges wurde um 1:40 Uhr GMT nochmals die Tropopause erreicht, die an dieser Stelle durch eine weitere Tropopausenfalte abgesenkt war. Diese zweite Falte erstreckte sich in einer Höhe von 10–13 km (Abbildung 3.7) und ist auf dem Satellitenbild in Abbildungen 3.6 als breites Band mit trockener stratosphärischer Luft zu erkennen.

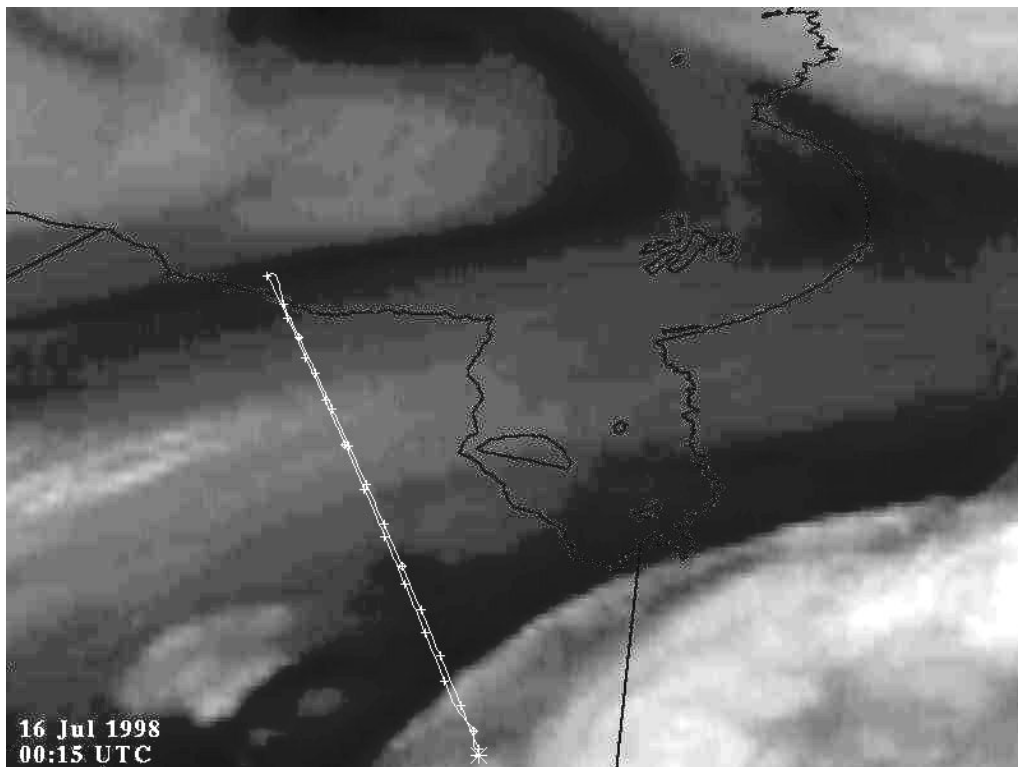


Abbildung 3.6: Wasserdampf-Satellitenbild zur Zeit des nördlichen Umkehrpunktes von Meßflug Nr. 8 über der Hudson Bay. Dunkle Regionen zeigen trockene (stratosphärische) Luft; helle Regionen feuchte Luft.

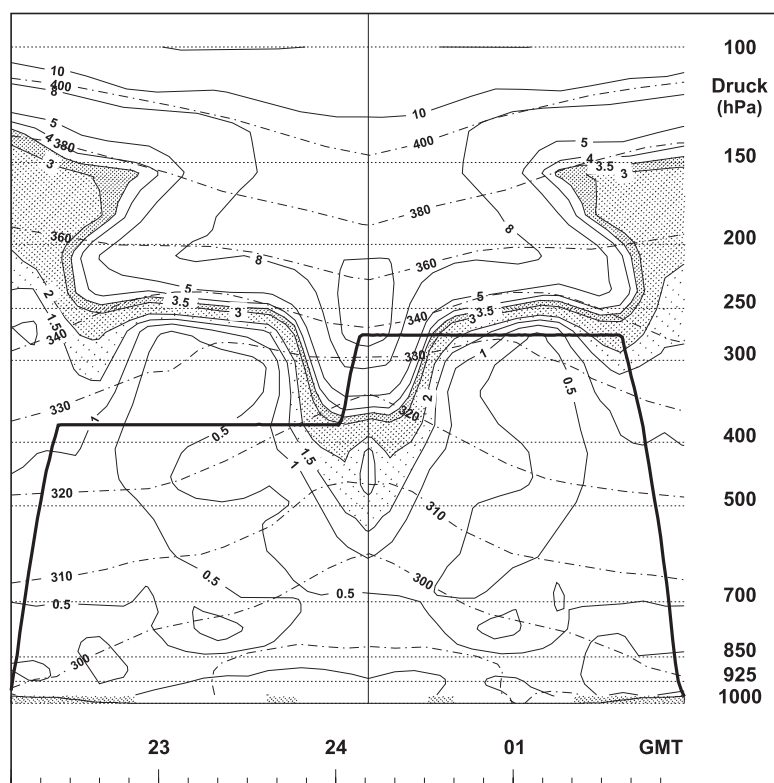


Abbildung 3.7: Meßflug Nr. 8: PV (—) und potentielle Temperatur  $\theta$  (- · -). Die dynamische Tropopause ist schattiert dargestellt. Die vertikale Linie markiert den Wendepunkt des Fluges.

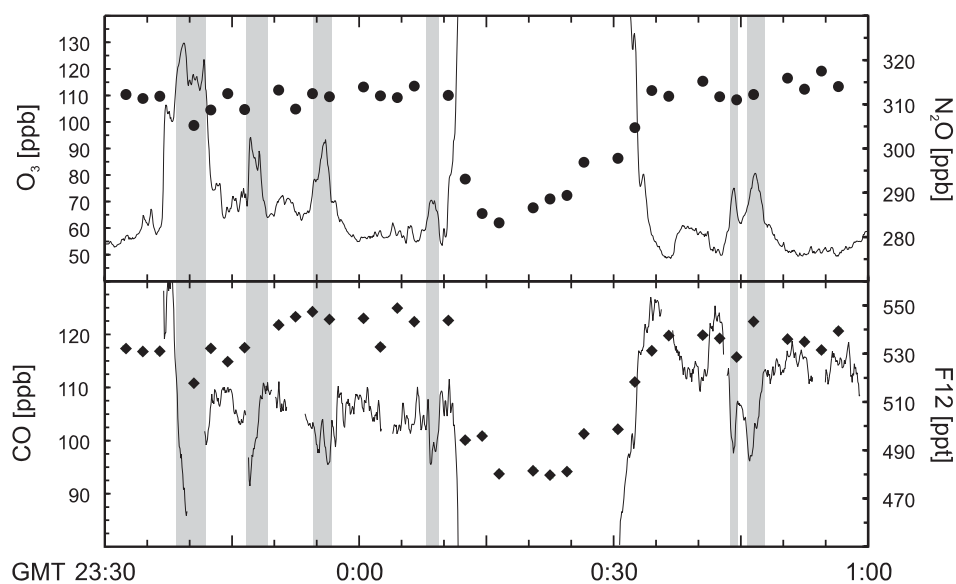


Abbildung 3.8: Meßflug Nr. 8: Mischungsverhältnisse von  $O_3$ , CO,  $N_2O$  (●) und F12 (◆). Grau unterlegt sind kleine stratosphärische Filamente vor und nach dem Durchfliegen der Tropausenfalte.

### Mischung in der Tropopausenregion

In der analysierten Tropopausenfalte ist stratosphärische Luft etwa 2 km in die Troposphäre abgesunken. Die Isentropen (Abb. 3.7) schneiden im Bereich der Falte die dynamische Tropopause fast im rechten Winkel — eine isentrope Mischung (vgl. Abschnitt 1.3.1) zwischen Stratosphäre und Troposphäre wäre hier möglich. Im weiteren Verlauf ist bei der Auflösung der Falte ein Eintrag stratosphärischer Luft in die Troposphäre hinein denkbar, oder umgekehrt kann bei einer Zurückbildung der Falte die isentrop eingemischte troposphärische Luft in die Stratosphäre gelangen.

Einen Hinweis für Mischungsprozesse zeigen die in Abbildung 3.8 dargestellten Tracermessungen unmittelbar vor und nach dem Durchfliegen der Tropopause: Kleinskalige Strukturen mit einer horizontalen Ausdehnung von weniger als 30 km zeigen erhöhte  $O_3$ -Mischungsverhältnisse und eine Antikorrelation von  $O_3$  und CO; ein Hinweis auf Einmischung stratosphärischer Luft in einer troposphärischen Umgebung [Hoor *et al.*, 2002; Hoor, 2000]. Die zeitliche Auflösung der GhOST-Messungen reicht für eine Untersuchung dieses kleinräumigen Phänomens nicht aus. Nur in der ersten und am stärksten ausgeprägten Struktur ist eine signifikante Abnahme der  $N_2O$ - und F12-Mischungsverhältnisse zu sehen.

Die in den Ozon-Messungen beobachteten Strukturen konnten mit der Hilfe von RDF<sup>1</sup>-Rechnungen von *Beuermann* [2000] eindeutig Filamenten mit stratosphärischem Ursprung zugeordnet werden. Bei den so ermittelten Strukturen handelt es sich um vertikal tief in die Troposphäre reichende stratosphärische Intrusionen in der Form langgezogener Bänder, gekennzeichnet durch hohe (stratosphärische) PV-Werte. Solche Filamente werden nach *Appenzeller et al.* [1996] als *Streamer* bezeichnet. Abgeschnürt vom stratosphärischen Reservoir vergrößert sich dabei die Kontaktfläche zwischen der im Streamer eingeschlossenen stratosphärischen Luft und der Troposphäre, bevor der Streamer in der Troposphäre innerhalb weniger Tage erodiert und die stratosphärische Luft irreversibel in die Troposphäre einmischt.

### 3.3.3 Konvektion in der Tropopausenregion

Ein Ziel von STREAM 98 war die Untersuchung konvektiven Transports aus der planetaren Grenzschicht in die Tropopausenregion. Bei verschiedenen Meßflügen in Gebieten mit Konvektion (s. Tabelle 3.2) konnte aber nur vereinzelt Transport von Luft aus bodennahen Schichten in die obere Troposphäre nachgewiesen werden [Lelieveld *et al.*, 2000]. Bei dem Meßflug Nr. 3 scheiterte der Versuch, tiefe Konvektion bis in die *Unterste Stratosphäre* durch einen mesoskaligen konvektiven Komplex [Poulida *et al.*, 1996] zu untersuchen, da die Tropopause, durch Konvektion auf über 14 km angehoben, außer Reichweite der Citation II lag.

---

<sup>1</sup>Reverse-Domain-Filling, Lagrangesche Modelltechnik, s. Abschnitt 1.4

### Meßflug Nr. 5

Nur bei Meßflug Nr. 5 wurden am 10. Juli 1998 Hinweise für den Einfluß troposphärischer Konvektion auf die *Unterste Stratosphäre* beobachtet. Ziel dieses Fluges waren Messungen im Nordatlantischen Flugkorridor. Zuerst wurde von Timmins aus in 10,7 km Höhe parallel zu den Hauptflugrouten nach Westen geflogen, um dann den Korridor in Richtung Norden zu kreuzen. Dabei wurde der Kaltsektor eines Tiefdrucksystems über Quebec (Abb. 3.9) in Richtung Westen und der Trog dieses Systems in Richtung Norden durchquert. Der Rückflug erfolgte auf der gleichen Strecke, nur in 11,9 km Höhe.

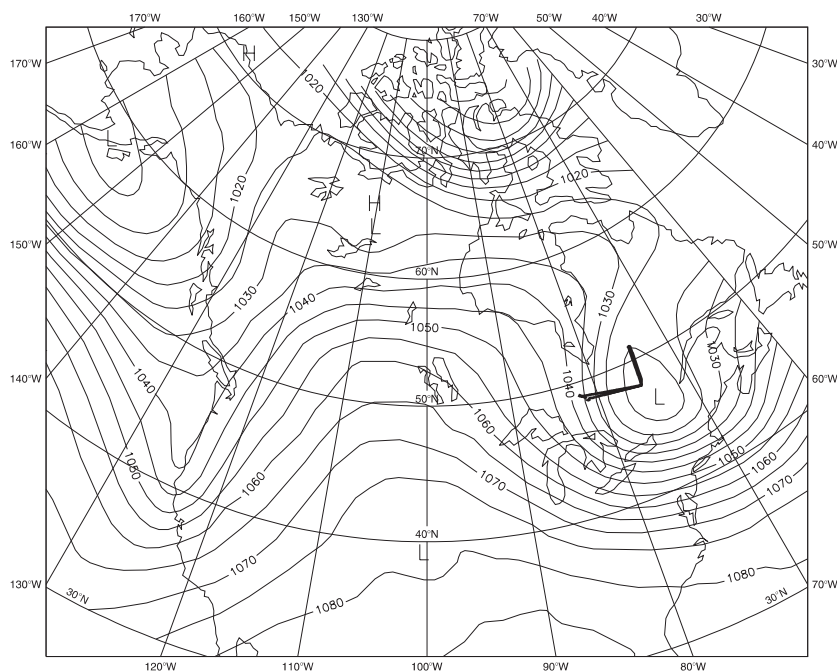


Abbildung 3.9: Absolute Topographie der 250 hPa-Druckfläche. Schwarze Linien markieren die Flugstrecke von Meßflug Nr. 5 am 10. Juli 1998.

Abgesehen von den Auf- und Abstiegsphasen verlief der ganze Meßflug Nr. 5 innerhalb der *Untersten Stratosphäre*. In Abhängigkeit von Meteorologie und Flughöhe waren dabei in den vier Flugabschnitten oberhalb der Tropopause (Abbildung 3.10) unterschiedliche Phänomene zu beobachten (vgl. Abbildung A.5 auf Seite 122):

**Abschnitt 1** (20:38–21:14 GMT): Im Flugverlauf wurden mehrfach bis zu 10 km hoch reichende isolierte Cumulonimben überflogen, ein konvektiver Eintrag troposphärischer Luft konnte aber nicht festgestellt werden: Die gemessenen Mischungsverhältnisse von  $N_2O$ , F12, CO und  $H_2O$  kennzeichnen eindeutig Luftmassen stratosphärischer Herkunft. Bei Messungen von ultrafeinen Kondensationskernen ( $0,006\text{--}0,018\ \mu\text{m}$ ) wurden für stratosphärische Verhältnisse allerdings hohe Anzahldichten von über  $700\ \text{cm}^{-3}$  festgestellt; nach *de Reus et al.* [1999] ein Hinweis für eine durch Konvektion induzierte adiabatische Hebung in der *Untersten Stratosphäre*.



**Abschnitt 2** (21:14–21:53 GMT): Erhöhte Mischungsverhältnisse aller gemessenen Tracer, mit über 75 ppb CO und 70 ppm H<sub>2</sub>O, zeigen deutlich eine Mischung von troposphärischer und stratosphärischer Luft. Die kompakte Korrelation der verschiedenen Tracer untereinander ist ein Hinweis für eine eher langsame Mischung in der Tropopausenregion, eine tiefe Konvektion aus der bodennahen Grenzschicht kann als Ursache ausgeschlossen werden. Die lokale Tropopause in diesem Abschnitt ist aber vermutlich durch diabatische Prozesse über die vom ECMWF-Modell vorhergesagte Höhe hinaus angehoben worden [Lelieveld *et al.*, 2000], so daß die in diesem Abschnitt analysierte Luft wahrscheinlich aus der Tropopausenregion stammte.

**Abschnitt 3** (21:53–22:32 GMT): Alle Tracermessungen zeigen die Eigenschaften einer rein stratosphärischen Luftmasse — wie bei einer potentiellen Temperatur von 360 K und über 8 PVU zu erwarten.

**Abschnitt 4** (22:32–23:08 GMT): Wie in Abschnitt 1 wurden auch hier mehrere hochreichende Konvektionszellen überquert, die diesmal sogar bis 11 km hoch reichten. Zeitgleich ist am Anfang des Abschnitts bei wiederum erhöhter Anzahldichte der Kondensationskerne eine leichte Erhöhung der Tracer N<sub>2</sub>O, F12 und CO<sub>2</sub> zu beobachten, was ebenfalls für eine adiabatische Hebung innerhalb der *Untersten Stratosphäre* spricht.

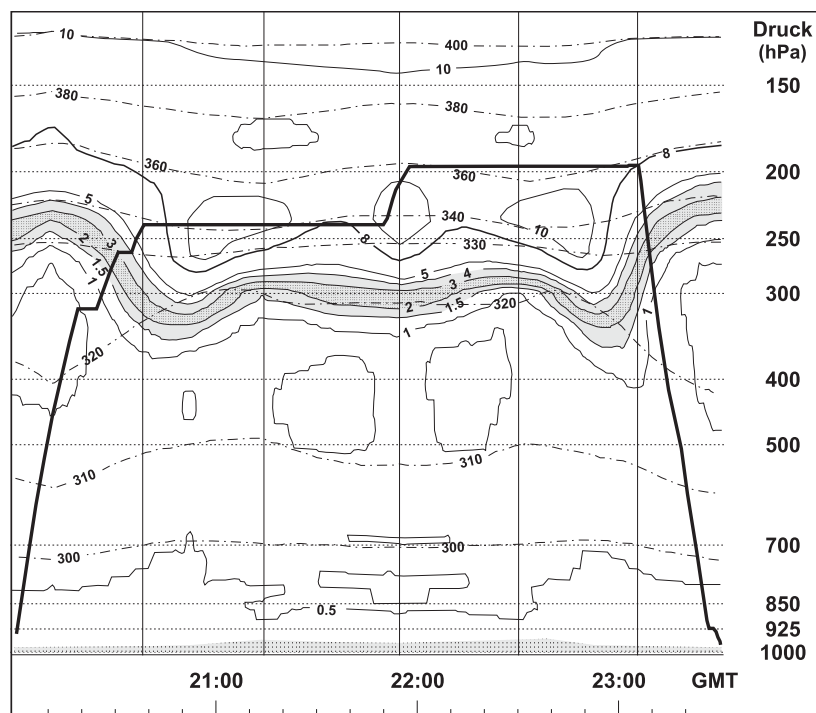


Abbildung 3.10: Meßflug Nr. 5: PV (—) und potentielle Temperatur  $\theta$  (---). Die dynamische Tropopause wird durch verschiedene Schattierungen zwischen 1,5 und 4 PVU markiert. Vertikale Linien begrenzen die einzelnen Flugabschnitte.

## 3.4 Ergebnisse

### 3.4.1 Langlebige Tracer in der Troposphäre

#### Mittlere troposphärische Mischungsverhältnisse

Tabelle 3.3 zeigt die bei STREAM 98 gemessenen mittleren Mischungsverhältnisse der langlebigen Spurengase N<sub>2</sub>O, F12 und F11 in der freien Troposphäre des Meßgebietes. Berücksichtigt wurden die Daten der Meßflüge Nr. 1–6 und Nr. 8, sowie der Transferflüge Nr. 1–10; die bei Meßflug Nr. 7 gemessenen (sub)tropischen Luftmassen (s. Abschnitt 3.3.1) wurden nicht verwendet. Um stratosphärische Messungen auszuschließen, wurden zur Berechnung nur Werte gewählt, bei denen die mit ECMWF-Modellanalysen ermittelte zugehörige potentielle Vorticity weniger als 2 PVU beträgt.

Die berechneten mittleren troposphärischen Mischungsverhältnisse der Spurengase N<sub>2</sub>O und F11 stimmen hervorragend mit den globalen Mittelwerten von 1998 nach IPCC [2001] überein. Das gefundene mittlere F12-Mischungsverhältnis ist um etwa 1,3 % höher als der globale Mittelwert, was sich durch den Einfluß der dominanten F12-Quellen in den mittleren Breiten der Nordhemisphäre erklärt [Prinn *et al.*, 2000].

*Tabelle 3.3:* Mittlere troposphärische Mischungsverhältnisse langlebiger Tracer während STREAM 98. Zum Vergleich die globalen Mittelwerte von 1998 nach IPCC [2001]. Die angegebenen Fehlergrenzen sind die 1 $\sigma$ -Standardabweichungen des berechneten Mittelwertes; der statistische Meßfehler der GhOST-Messungen (1 $\sigma$ ; s. Tabelle 2.5) wurde nach Gleichung B.13 (Anhang B.7 auf Seite 137) subtrahiert.

	N <sub>2</sub> O [ppb]	F12 [ppt]	F11 [ppt]
<i>STREAM 98</i>	313,5 ( $\pm 1,1$ )	540,1 ( $\pm 3,7$ )	266,7 ( $\pm 1,8$ )
<i>IPCC [2001]</i>	314	533	268

#### Variabilität langlebiger Tracer

Junge [1974] beschreibt mit der empirischen Relation

$$\overline{\sigma_{\chi}} / \bar{\chi} = 0,14 / \tau \quad (3.1)$$

das Verhältnis von atmosphärischer Lebenszeit  $\tau$  und der Variabilität eines Spurengases, beschrieben durch die relative Standardabweichung  $\overline{\sigma_{\chi}} / \bar{\chi}$  des mittleren Mischungsverhältnisses  $\bar{\chi}$ . Diese Relation gilt nur unter den Voraussetzungen, daß die Gesamtvariabilität durch die Variabilität der Quellen verursacht wird und daß die Messungen zur Bestimmung des mittleren Mischungsverhältnisses  $\bar{\chi}$  quellenfern erfolgen.

Tabelle 3.4 zeigt für die bei STREAM 98 gemessenen Tracer  $\text{N}_2\text{O}$ , F12 und F11 die gefundene Variabilität der troposphärischen Mischungsverhältnisse und die daraus mit Gleichung 3.1 berechnete Lebenszeit  $\tau$ . Zum Vergleich sind die jeweiligen Lebenszeiten nach *IPCC* [2001] und die daraus mit der Gleichung 3.1 berechnete zu erwartende Variabilität angegeben.

Tabelle 3.4: Variabilität langlebiger Tracer während STREAM 98.

	$\text{N}_2\text{O}$		F12		F11	
	$\frac{\sigma_\chi}{\bar{\chi}}$	$\tau$ [a]	$\frac{\sigma_\chi}{\bar{\chi}}$	$\tau$ [a]	$\frac{\sigma_\chi}{\bar{\chi}}$	$\tau$ [a]
<i>STREAM 98</i>	$\pm 0,37\%$	38 <sup>a</sup>	$\pm 0,68\%$	21 <sup>a</sup>	$\pm 0,69\%$	20 <sup>a</sup>
<i>IPCC</i> [2001]	$\pm 0,12\%$ <sup>b</sup>	120	$\pm 0,14\%$ <sup>b</sup>	100	$\pm 0,31\%$ <sup>b</sup>	45

<sup>a</sup>Lebenszeit  $\tau$  berechnet aus der Variabilität nach Gl. 3.1

<sup>b</sup>Erwartete Variabilität, berechnet in Abhängigkeit von  $\tau$  nach Gl. 3.1

Die Variationsbreite der bei STREAM 98 gemessenen troposphärischen Mischungsverhältnisse der Tracer  $\text{N}_2\text{O}$ , F12 und F11 ist, wie bei extrem langlebigen Spurengasen zu erwarten, sehr niedrig; die gefundene Variabilität, und die nach Gleichung 3.1 aus der Lebenszeit abgeleitete Variabilität sind in der gleichen Größenordnung. Durch die inverse Relation zwischen Lebenszeit und Variabilität führen aber schon kleine Änderungen und Fehler in der Bestimmung der Variationsmaße oder der Meßfehler zu stark unterschiedlichen Ergebnissen. Dies gilt insbesondere für Spurengase mit großen atmosphärischen Lebenszeiten, bei denen der statistische Meßfehler einzelner Messungen oft größer als die natürliche Variabilität des Gases ist. Daher dürfen die hier errechneten Absolutwerte nicht überbewertet werden.

Eine mit  $\pm 0,14\%$  vergleichbar niedrige Variationsbreite des  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnisses fanden *Collins et al.* [1996] bei Messungen in der oberen Troposphäre. Die niedrige Variabilität wird mit der gleichmäßigen Verteilung schwacher und flächenhafter  $\text{N}_2\text{O}$ -Quellen weltweit und den damit verbundenen schwach ausgeprägten längen- und breitenabhängigen Gradienten der troposphärischen  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnisses erklärt.

Die ermittelten relativen Variationsbreiten von F11 und F12 sind nahezu identisch. Fast gleiche Variabilitäten von troposphärischem F11 und F12 wurde auch im Sommer 1990 bei Messungen über dem östlichen Kanada festgestellt [*Jobson et al.*, 1999]. Da aber die atmosphärische Lebenszeit von F12 mit 100 Jahren mehr als doppelt so hoch ist als die Lebenszeit von F11, würde man nach Gleichung 3.1 eine Variabilität des troposphärischen Mischungsverhältnisses erwarten, die nur etwa halb so groß ist. Auch im Vergleich mit  $\text{N}_2\text{O}$ , dem mit 120 Jahren eine ähnlich lange Lebenszeit zugeschrieben wird, ist die Variabilität von F12 mehr als doppelt so hoch.

$\text{N}_2\text{O}$ , F11 und F12 haben eine gemeinsame Senke, den photochemischen Abbau in der Stratosphäre. Die erhöhte Gesamtvariabilität des F12 in der Troposphäre, relativ zu den anderen beiden langlebigen Tracern, ist

vermutlich auf den Einfluß der troposphärischen F12-Quellen zurückzuführen: Während der F11-Anteil in der Atmosphäre inzwischen langsam abnimmt, stieg das F12-Mischungsverhältnis 1998 bei etwa 75 % höheren Emissionsraten als F11 immer noch in der Troposphäre an [Prinn *et al.*, 2000]. Ein Jahrzehnt nach dem Montrealer Protokoll gibt es regional [z. B. Wang *et al.*, 1998] und lokal konzentriert (vgl. Abschnitt 2.5.5) immer noch starke F12-Quellen.

Während STREAM 98 wurde bei einzelnen Flugabschnitten innerhalb von homogen gemischten Luftmassen in der Troposphäre eine verschwindend geringe F12-Variabilität beobachtet, die sich nicht mehr vom statistischen Meßfehler des GhOST unterscheiden läßt — zum Beispiel im ersten und dritten Abschnitt des Transferfluges Nr. 4 oder beim gesamten Meßflug Nr.3 (s. Abbildung A.3). Auch dies kann als Hinweis auf regional unterschiedliche F12-Emissionen interpretiert werden (s. Abschnitt 3.3.1).

### 3.4.2 Unterste Stratosphäre und Tropopausenregion

#### Chemische und dynamische Tropopause

Die Abbildung 3.11 auf der nächsten Seite zeigt Vertikalprofile der mit GhOST bei STREAM 98 gemessenen langlebigen Tracer  $N_2O$ , F12 und F11. Als Höhenkoordinate dient die aus ECMWF-Analysen ermittelte potentielle Vorticity.

Oberhalb von 2 PVU ist in den mittleren  $N_2O$  und F12-Profilen eine Abnahme der gemessenen Mischungsverhältnisse zu sehen; in dieser Höhe ist die Untergrenze der chemischen Tropopause anzusetzen. Oberhalb von 4 PVU markieren steilere Gradienten den Eintritt in die *Unterste Stratosphäre* und damit die Obergrenze der chemischen Tropopause. Im F11-Profil, das nur Daten von den Transferflügen von Timmins nach Amsterdam und den beiden letzten Meßflügen enthält, ist dagegen ein scharfer Übergang von Troposphäre und Stratosphäre bei 3 PVU zu erkennen.

Zwischen 4 und 9 PVU ist bei allen drei Tracern mit zunehmender PV eine kontinuierliche Abnahme zu beobachten. In der *Untersten Stratosphäre* oberhalb von 9 PVU zeigen nahezu konstante Mischungsverhältnisse ein Reservoir mit Luft aus der unteren Stratosphäre, die nicht durch Austauschprozesse mit der Troposphäre beeinflusst wurde. In Tabelle 3.5 sind die mittleren Mischungsverhältnisse aus diesem Höhenbereich zusammengefaßt:

*Tabelle 3.5:* Mittlere Mischungsverhältnisse langlebiger Tracer in der *Untersten Stratosphäre* ( $PV > 9$  PVU, außerhalb der Mischungsschicht) während STREAM 98. Die Werte in Klammern geben die  $1\sigma$ -Variabilität an.

$N_2O$ [ppb]		F12 [ppt]		F11 [ppt]				
Mittelwert	Median	Mittelwert	Median	Mittelwert	Median			
286,8	( $\pm 3,5$ )	286,5	484,3	( $\pm 7,5$ )	483,9	224,3	( $\pm 2,3$ )	224,8

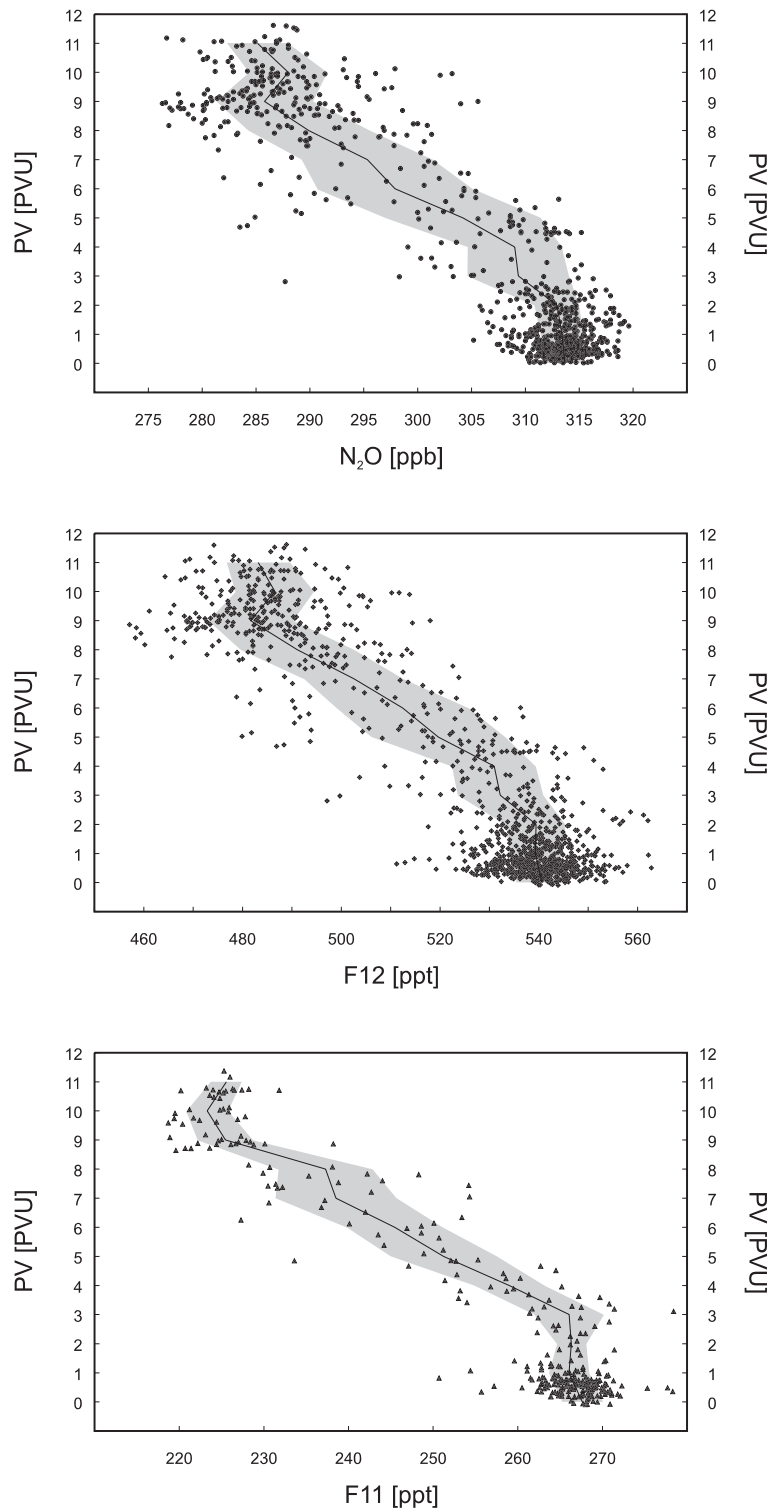


Abbildung 3.11: Vertikalprofile der Mischungsverhältnisse von  $N_2O$ , F12 und F11 gegen die potentielle Vorticity. Die Geraden (–) zeigen das mittlere Vertikalprofil, die grauen Bereiche markieren den  $1\sigma$ -Bereich vom mittleren Profil.

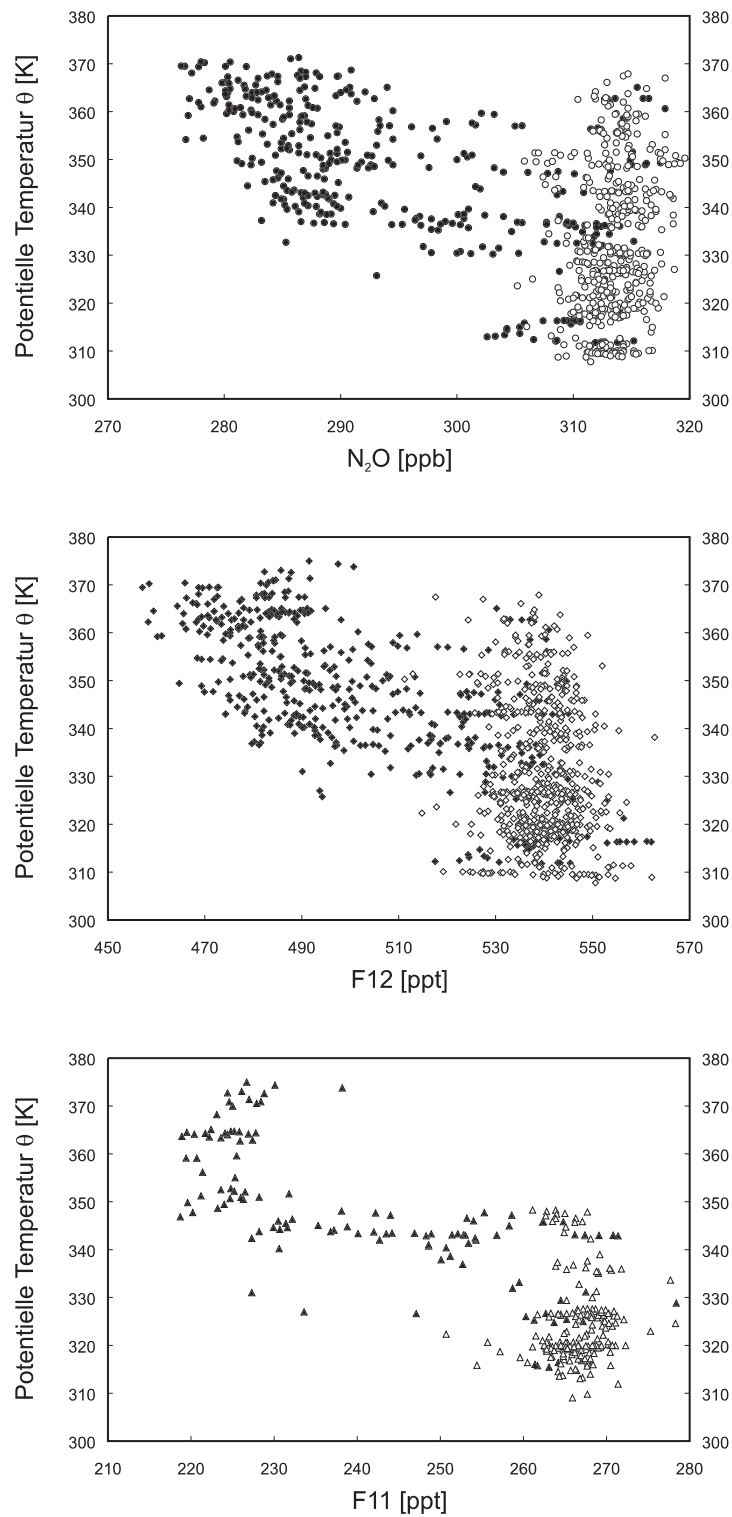


Abbildung 3.12: Vertikalprofile der Mischungsverhältnisse von  $N_2O$ , F12 und F11 gegen die potentielle Temperatur  $\theta$ . Messungen mit einer potentiellen Vorticity unter 2 PVU sind mit offenen Symbolen dargestellt, Werte mit über 2 PVU durch ausgefüllte Symbole.

Ergebnisse der verschiedenen Tracer- und Aerosolmessungen während STREAM 98 [Lelieveld *et al.*, 2000; Hoor, 2000] zeigen zusammen mit den GhOST-Messungen in der Tropopausenregion ein konsistentes Bild: Oberhalb einer potentiellen Vorticity von 2–3 PVU zeigen Ozon-Werte mit über 80 ppb, eine deutliche Abnahme von Tracern mit troposphärischen Quellen und das Fehlen von großen Partikeln (Durchmesser  $> 0,2 \mu\text{m}$ ) den Beginn der chemischen Tropopause. Bis zu einer potentiellen Vorticity von 4 PVU ist bei vielen Tracern ein nicht zu vernachlässigender troposphärischer Einfluß sichtbar — die Obergrenze der chemischen Tropopause lag bei STREAM 98 in der Regel bei etwa 4 PVU.

In den Zeitreihen der Meßflüge war generell ein konsistenter Verlauf der Tracermessungen und der Absolutwerte der analysierten potentiellen Vorticity zu beobachten (s. Anhang A). Kleinere Differenzen zwischen Tracerstrukturen und PV sind vermutlich durch die begrenzte horizontale Auflösung der ECMWF-Modelldaten begründet ( $1,125^\circ \times 1,125^\circ$ , entsprechend etwa 100 km); aber selbst kleinräumige Strukturen mit einer Größe von nur wenigen Kilometern (vgl. Abschnitt 3.3.1) werden von den auf die Flugroute interpolierten PV-Werten qualitativ gut wiedergegeben.

### Hinweise auf Mischung

Die Tracerverteilungen relativ zur potentiellen Vorticity in Abbildung 3.11 zeigen eine Mischungsschicht in der *Untersten Stratosphäre* [Hoor *et al.*, 2002; Fischer *et al.*, 2000, 2001], bei der Luftmassen aus einem troposphärischen Reservoir unterhalb 2 PVU mit photochemisch gealterten Luftmassen aus der unteren Stratosphäre gemischt wird. Konsistente Hinweise auf eine vertikal ausgedehnte Mischungsschicht in der *Untersten Stratosphäre* während STREAM 98 wurden auch anhand von CO/O<sub>3</sub>-Korrelationen [Hoor *et al.*, 2002] belegt. Eine detailliertere Untersuchung dieser Mischungsschicht wird anhand von Tracer-Korrelationen im Abschnitt 4.2 behandelt.

Abbildung 3.12 zeigt Vertikalprofile der Tracer N<sub>2</sub>O, F12 und F11 mit der potentiellen Temperatur  $\theta$  als Höhenkoordinate. Wie in der Abbildung zuvor ist in der *Untersten Stratosphäre* eine Abnahme der gemessenen Mischungsverhältnisse mit zunehmender Höhe zu beobachten. Auffällig ist hier, daß troposphärische Mischungsverhältnisse auf Isentropen von über 360 K nicht nur unterhalb der dynamischen Tropopause, sondern auch oberhalb 2 PVU in der *Untersten Stratosphäre* anzutreffen sind.

Gleiche Mischungsverhältnisse langlebiger Tracer auf gleichen isentropen Flächen, die die dynamische Tropopause kreuzen, sind ein möglicher Hinweis für isentrope Mischung über die Tropopause hinweg (vgl. Abschnitt 1.3.1). Bemerkenswert bei den Messungen von STREAM 98 im Hochsommer ist, daß der Einfluß troposphärischer Luft bis hinauf zur 360 K-Isentrope reicht. Nach Dethof *et al.* [2000] ist dies mit isentropischer Mischung an der subtropischen Tropopause zu erklären, die im Sommer durch schwächere PV-Gradienten eine stärkere Mischung zuläßt.

### 3.4.3 Das mittlere Alter in der Untersten Stratosphäre

Im Rahmen einer Arbeit von *Haase* [1999] wurden  $\text{SF}_6$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in der Luft von 44 Behälterproben gemessen, die vom IMAU während der STREAM 98-Kampagne gesammelt wurden. Die  $\text{N}_2\text{O}$ -Messungen wurden dabei mit GhOST durchgeführt; wegen einer F12-Kontamination in einigen Behältern wurden die F12-Messungen nicht verwertet. Die gemessenen  $\text{SF}_6$ -Mischungsverhältnisse sind in den Zeitreihen der Meßflüge (s. Anhang A) dargestellt.

Mit dem gemessenen  $\text{SF}_6$ -Mischungsverhältnis wurde von *Haase* [1999] aus dem zeitlichen Bezug zum globalen  $\text{SF}_6$ -Mittelwert nach *Geller et al.* [1997] das mittlere Alter  $\Gamma_{\text{SF}_6}$  berechnet. Abbildung 3.13 zeigt das so berechnete mittlere Alter in Abhängigkeit des  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnisses der jeweiligen Behälterproben.

Bei den troposphärischen Behälterproben wird mit -3 bis -5 Monaten ein negatives Alter errechnet. Da bei der Altersbestimmung der globale  $\text{SF}_6$ -Mittelwert verwendet wird und sich auf der Nordhemisphäre etwa 95 % der  $\text{SF}_6$ -Quellen befinden [*Maiss et al.*, 1996], ist der gemessene troposphärische  $\text{SF}_6$ -Anteil erwartungsgemäß höher als das globale Mittel — und das berechnete Alter somit negativ (vgl. Abschnitt 3.4.3).

Für die analysierten Proben aus der *Untersten Stratosphäre* — mit  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnissen unter 295 ppb — wurde ein mittleres Alter  $\Gamma_{\text{SF}_6}$  von 0,5 bis 2,4 Jahren ermittelt; der Mittelwert  $\overline{\Gamma_{\text{SF}_6}}$  beträgt  $1,60 \pm 0,4$  Jahre. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Altersbestimmung von *Hoor et al.* [2002], die bei STREAM 98 in der *Untersten Stratosphäre* durch  $\text{CO}_2$ -Messungen ein maximales mittleres Alter  $\Gamma_{\text{CO}_2}$  von  $2 \pm 0,5$  Jahren ermittelten.

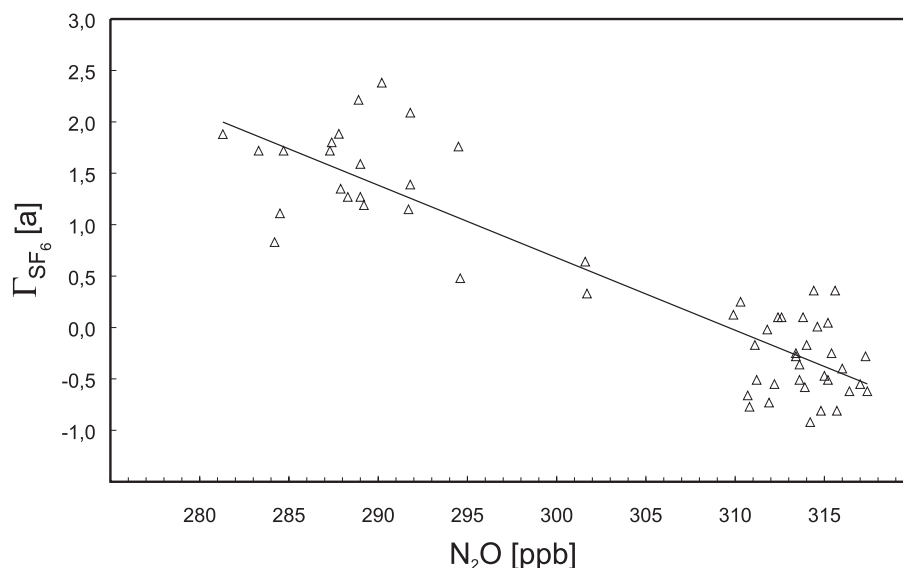


Abbildung 3.13: Das mittlere Alter  $\Gamma_{\text{SF}_6}$  während STREAM 98. Das aus den  $\text{SF}_6$ -Messungen berechnete Alter  $\Gamma_{\text{SF}_6}$  korreliert mit  $\text{N}_2\text{O}$ -Messungen.



Das errechnete mittlere Alter in der *Untersten Stratosphäre* gibt Aufschluß über den Ursprung der gemessenen Luftmassen bei STREAM 98. Ein mittleres Alter von ca. 2 Jahren ist typisch für die untere Stratosphäre (20–30 km) der mittleren Breiten [z. B. *Andrews et al.*, 2001]. Zusammen mit den niedrigen Mischungsverhältnissen der langlebigen Tracer  $\text{N}_2\text{O}$ , F12 und F11 (s. Abschnitt 3.4.2) zeigt das mittlere Alter von 1,6 bis 2 Jahren einen dominanten Einfluß der aus der unteren Stratosphäre stammenden Luft, die im Rahmen der Brewer-Dobson-Zirkulation in die *Unterste Stratosphäre* absinkt.

Die  $\text{SF}_6$ -Messungen zeigen aber auch, daß die adiabatische Einmischung von troposphärischen Luftmassen eine Rolle bei der Spurengaszusammensetzung in der *Untersten Stratosphäre* spielt: Bei einzelnen Behälterproben<sup>2</sup>, die in Bereichen der Untersten Stratosphäre mit isentroper Einmischung troposphärischer Luftmassen gesammelt wurden [*Hoor et al.*, 2002], konnte ein mittleres Alter von unter einem Jahr festgestellt werden.

---

<sup>2</sup>z. B.: Die sechste Probe bei Meßflug Nr. 1, s. Abbildung A.1 auf Seite 118



# Kapitel 4

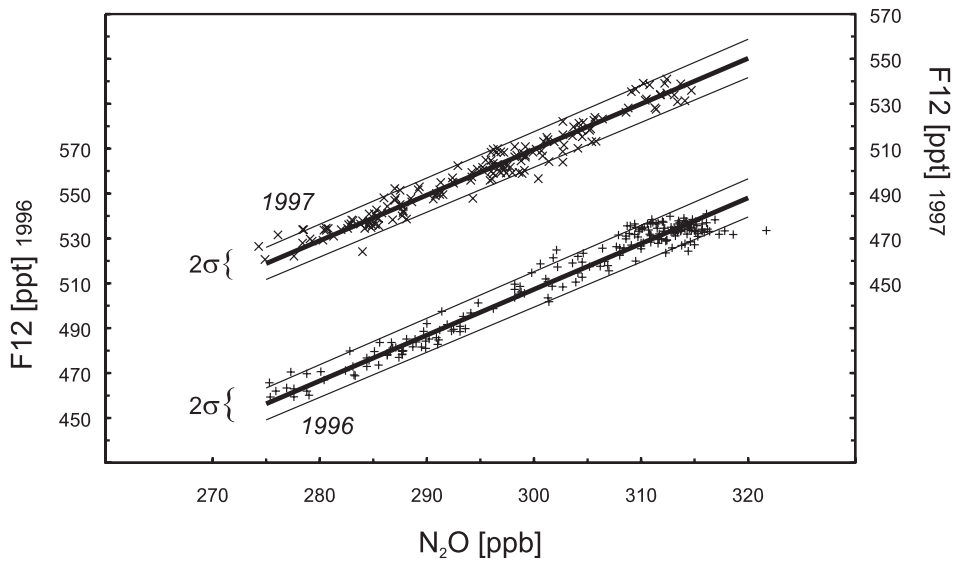
## Tracer/Tracer-Korrelationen

Die durch komplexe Transportprozesse verursachte hohe räumliche und zeitliche Variabilität von atmosphärischen Spurengaskonzentrationen erschwert oft die Interpretation von gemessenen Spurengasverteilungen. Anstelle von Eulerschen Koordinaten vereinfachen Untersuchungen mit der potentiellen Temperatur oder der potentiellen Vorticity als Koordinaten beispielsweise den Vergleich von Tracermessungen zu verschiedenen Zeitpunkten und Orten, da diese Größen für viele Tage erhalten bleiben. Andere konservative Größen, wie zum Beispiel das Mischungsverhältnis eines extrem langlebigen Tracers wie  $N_2O$ , eignen sich als Referenz für Transportprozesse, die sich über längere Zeiträume von mehreren Jahren erstrecken.

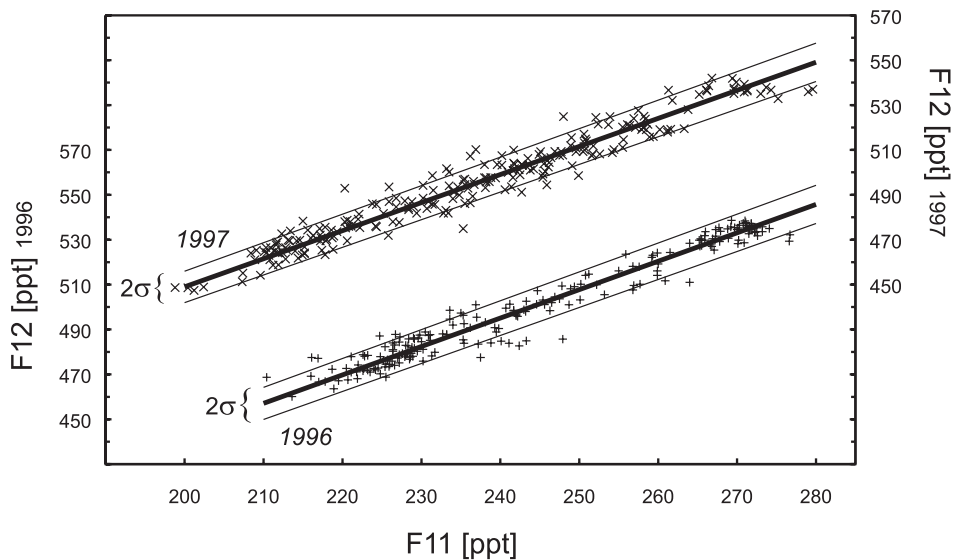
Die simultan gemessenen Mischungsverhältnisse verschiedener langlebiger Tracer sind daher auch untereinander durch einfache, zum Teil lineare, Beziehungen verknüpft: Sind die lokalen Lebenszeiten zweier Spurengase größer als die Zeitskalen des quasi-horizontalen Transports, verlaufen ihre jeweiligen Flächen gleichen Mischungsverhältnisses parallel zueinander. Die Korrelation zweier solcher Tracer zeigt eine kompakte Kurve [Holton, 1986a,b]. Ist bei den korrelierten Tracern die lokale Lebenszeit zudem auch noch größer als die vertikale Transportzeit, zeigen die simultan gemessenen Mischungsverhältnisse einen linearen Zusammenhang [Plumb & Ko, 1992].

Tracer/Tracer-Korrelationen können so zur Unterscheidung dynamischer und chemischer Prozesse verwendet werden. Durch die Korrelation mit einem Tracer mit bekannter Lebenszeit können die atmosphärische Lebenszeiten verschiedener Spurengase abgeschätzt werden [z. B. Plumb & Ko, 1992; Volk et al., 1997]. Über Abweichungen von Tracer/Tracer-Korrelationen lassen sich chemische Effekte wie katalytischer Ozonabbau [z. B. Proffitt et al., 1990], langfristige Trends [z. B. Engel et al., 1998] oder Mischungsprozesse [z. B. Waugh et al., 1997; Plumb et al., 2000] bestimmen.

Abbildung 4.1 auf der nächsten Seite zeigt Korrelationen von mit GhOST simultan gemessenen Mischungsverhältnissen verschiedener langlebiger Tracer. Bei den untersuchten Tracern sind die lokalen Lebenszeiten um ein Vielfaches größer als die horizontalen und vertikalen Transportzeiten, und der nach Plumb & Ko [1992] erwartete lineare Zusammenhang ist erfüllt.



(a) Korrelationen von  $N_2O$ - und F12-Messungen aus '96 und '97.



(b) Korrelationen von F11- und F12-Messungen aus '96 und '97.

Abbildung 4.1: Korrelationen von  $N_2O$ - und F12-Mischungsverhältnissen (a) und von F11- und F12-Mischungsverhältnissen (b) aus GhOST-Messungen in der *Untersten Stratosphäre* während der STREAM-Kampagnen in den Jahren 1996 (+) und 1997 (x) [Bujok, 1998]. Die Meßdaten und die Regressionsgeraden mit den zugehörigen  $2\sigma$ -Konfidenzintervallen sind für die beiden Jahre getrennt abgebildet, mit jeweils einer eigenen, vertikal verschobenen Ordinate.

## 4.1 Korrelationen langlebiger Tracer

### 4.1.1 Korrelationen von $N_2O$ , F11 und F12 mit Ozon

Ozon hat im Vergleich zu den langlebigen Tracern  $N_2O$ , F11 und F12 eine deutlich kürzere Lebenszeit von etwa 100 Tagen in der unteren Stratosphäre und von über 3 Jahren in der *Untersten Stratosphäre* [Solomon *et al.*, 1985]. Diese Lebenszeit ist deutlich größer als die Zeitskalen der quasi-horizontalen Transportprozesse und, innerhalb der *Untersten Stratosphäre*, auch größer als die Zeitskalen des vertikalen Transports. Erwartungsgemäß sind die Korrelationen der während STREAM 98 mit GhOST gemessenen  $N_2O$ -, F11- und F12-Mischungsverhältnisse mit Ozon kompakt und linear (s. Abbildung 4.2). In Tabelle 4.1 sind die Regressionskoeffizienten für die verschiedenen Tracer-Korrelationen zusammengefaßt.

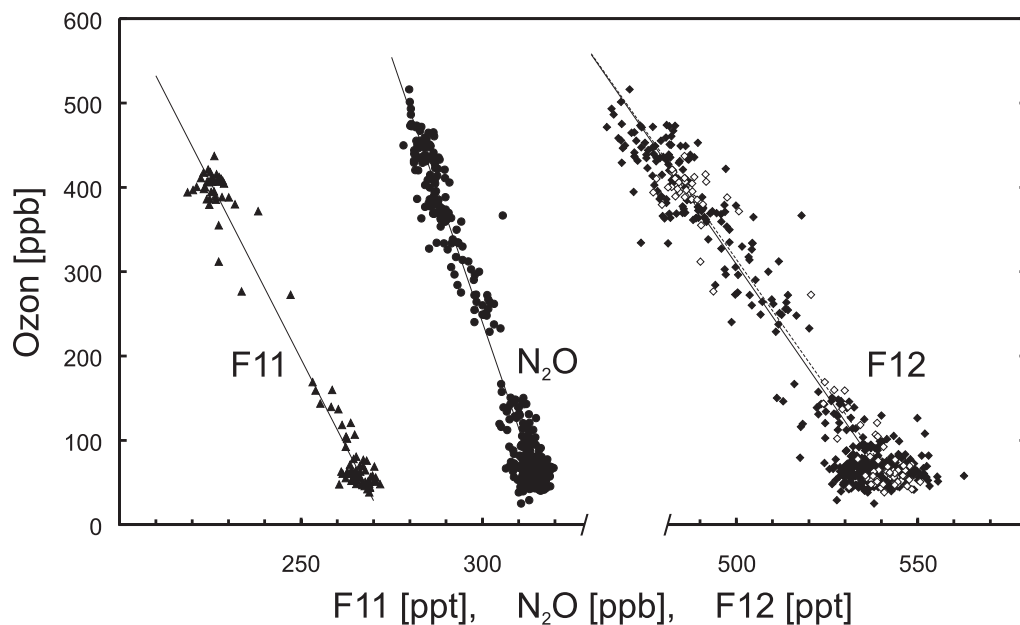


Abbildung 4.2: Korrelation der mit GhOST gemessenen  $N_2O$ -, F11- und F12-Mischungsverhältnisse mit Ozon während STREAM 98. Die Linien zeigen symmetrische Regressionsgeraden. Die  $\blacklozenge$ -Symbole zeigen F12-Messungen im  $N_2O$ -Modus, die zugehörige Regressionsgerade ist mit einer durchgezogenen Linie (—) dargestellt. Die  $\diamond$ -Symbole zeigen F12-Messungen im F11-Modus, eine gestrichelte Linie (---) zeigt hier die Regressionsgerade.

Die Stratosphäre ist für Ozon eine Quellregion, während die FCKWs und  $N_2O$  dort ihre Senke haben. Daraus resultiert die beobachtete Antikorrelation. In der tropischen Stratosphäre — der primären  $O_3$ -Quellregion — bildet sich eine starke negative Steigung aus, die in der unteren Stratosphäre während des Transports in mittlere und hohe Breiten durch den chemischen Abbau von Ozon immer weiter abflacht [Bregman *et al.*, 2000].

Gelangt Luft aus der unteren Stratosphäre in die *Unterste Stratosphäre*, können anhand der saisonal und meridional unterschiedlichen Steigungen der  $O_3$ -Korrelation unterschiedliche Transportwege identifiziert werden.

*Tabelle 4.1:* Korrelationen und Regressionen langlebiger Tracer mit Ozon während STREAM 98: Korrelationskoeffizient  $r_{xy}$ , Bestimmtheitsmaß  $B_{xy}$ , Achsenabschnitt  $b$  und Steigung  $m$  aus der linearen Regression.

Tracer $y(x)$	Flüge	$m$	$b$	$r_{xy}$	$B_{xy}$ [%]
$O_3$ (F11) F11 ( $O_3$ )	Flüge 9–10	-8,40047 [ppb/ppt] -0,11904 [ppt/ppb]	2296,5 [ppb] 273,4 [ppt]	-0,99	97%
$O_3$ (N <sub>2</sub> O) N <sub>2</sub> O ( $O_3$ )	Flüge 1–8	-12,57051 [ppb/ppb] -0,07955 [ppb/ppb]	4011,1 [ppb] 319,1 [ppb]	-0,98	96%
$O_3$ (F12) F12 ( $O_3$ )	Flüge 1–8	-6,21766 [ppb/ppt] -0,16083 [ppt/ppb]	3417,5 [ppb] 549,6 [ppt]	-0,96	93%
$O_3$ (F12) F12 ( $O_3$ )	Flüge 9–10	-6,09671 [ppb/ppt] -0,16402 [ppt/ppb]	3363,0 [ppb] 551,6 [ppt]	-0,98	97%

Die Steigung der bei STREAM 98 ermittelten  $N_2O/O_3$ -Korrelationsgeraden von -12,6 ist vergleichbar mit Messungen in mittleren Breiten im Mai 1996 (s. Tabelle 4.2). Messungen in hohen Breiten im Januar 1997 zeigen dagegen deutlich steilere Steigungen, was auf ozonreiche, jüngere Luftmassen schließen läßt. Mit der Auflösung des polaren Vortex gelangt im Frühjahr photochemisch prozessierte ozonarme Luft in die *Unterste Stratosphäre*, was das Abflachen der Steigung im März 1997 erklärt [Hoor, 2000]. Die extrem niedrigen Steigungen der  $N_2O/O_3$ -Korrelationsgeraden bei Messungen in mittleren Breiten zeigen, daß die aus der Auflösung des Polarwirbels stammenden Luftmassen bis in den Sommer hinein die Spurengasverteilung in den mittleren Breiten beeinflussen [Bregman *et al.*, 2000]. Das bei STREAM 98 aus  $SF_6$ -Messungen abgeleitete hohe mittlere Alter von 1,6 Jahren (vgl. Abschnitt 3.4.3) unterstützt dieses Ergebnis. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß auch Mischung mit (ozonarmer) Luft aus der Troposphäre zu dem Abflachen der Steigung beiträgt.

*Tabelle 4.2:* Regressionskoeffizienten der  $N_2O/O_3$ -Korrelationen für verschiedene Meßkampagnen nach Hoor [2000] und Beuermann [2000]

Kampagne	Jahr	Monat	Region	$m$	$b$
STREAM III	1996	Mai	50°N – 60°N	-10,2 [ppb/ppb]	3270 [ppb]
POLSTAR	1997	Januar	65°N – 80°N	-23,7 [ppb/ppb]	7521 [ppb]
STREAM III	1997	März	65°N – 80°N	-15,4 [ppb/ppb]	4899 [ppb]

### 4.1.2 Simultane Tracer-Messungen mit GhOST

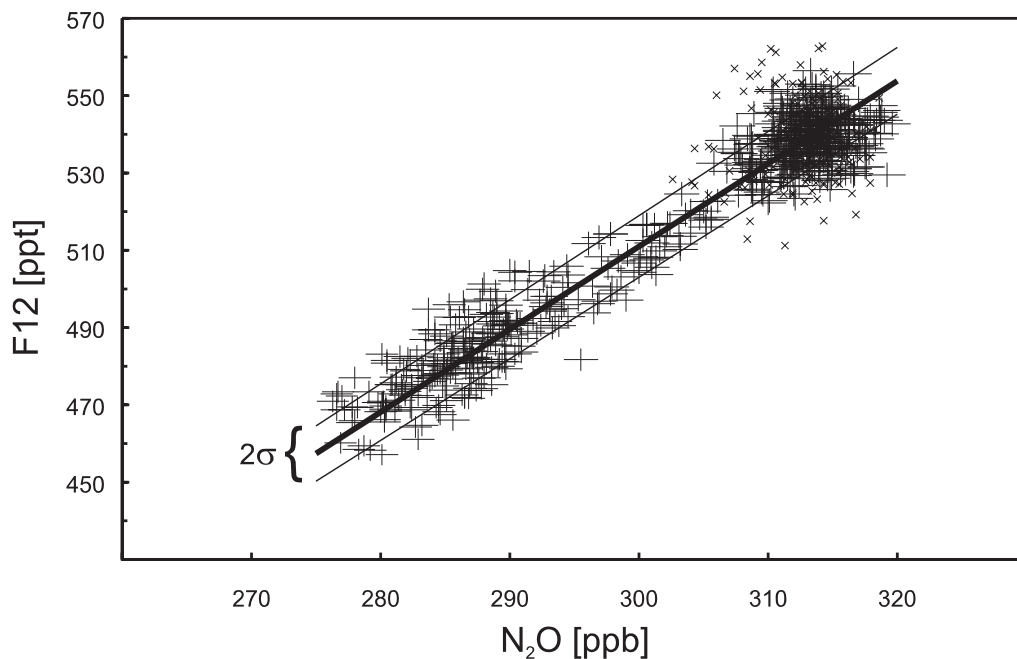


Abbildung 4.3: Korrelation von gemessenen  $N_2O$ - und F12-Mischungsverhältnissen während STREAM 98. Die  $1\sigma$ -Präzision der einzelnen Messung wird durch die Größe der +-Symbole mit 0,45% für  $N_2O$  (-) und 0,6% für F12 (|) dargestellt. Die bei der Regression nicht verwendeten Daten (Transferflüge Nr. 2-4 und Meßflug Nr. 7) sind mit einem  $\times$  abgebildet. Die Regressionsgerade wird zusammen mit dem zugehörigen  $2\sigma$ -Konfidenzintervall dargestellt.

Die Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen Korrelationen langlebiger Tracer der simultanen GhOST-Messungen im  $N_2O$ -Modus und  $F11$ -Modus während STREAM 98. Wie bei den beiden STREAM III-Kampagnen in den Jahren 1996 und 1997 (s. Abbildung 4.1) sind die gefundenen Korrelationen kompakt und linear. Die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Regressionsparameter (vgl. Anhang B.8) aller Tracer/Tracer-Korrelationen der GhOST-Messungen von STREAM-III und STREAM 98 sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt.

Bei der Regressionsrechnung der  $N_2O$ /F12-Korrelation wurden nur die Daten der Meßflüge Nr. 1–6 und Nr. 8, sowie die beiden Transferflüge Nr. 1 und Nr. 5 verwendet. Meßflug Nr. 7 und die Transferflüge Nr. 2–4 wurden bei der Berechnung ausgelassen, um den Einfluß von (sub)tropischen Luftmassen auf das Ergebnis auszuschließen (vgl. Abschnitt 3.3.1).

Trotz einer kompakten linearen Korrelation (vgl. Tabelle 4.3) fällt bei der  $N_2O$ /F12-Korrelation in Abbildung 4.3 eine erhöhte Streuung der korrelierten Tracer auf, die bei früheren Kampagnen (s. Abb. 4.1), und auch bei der F11/F12-Korrelation (Abb. 4.4) dieser Kampagne nicht beobachtet wurde. Diese erhöhte Variabilität wird in Abschnitt 4.3 eingehend untersucht.

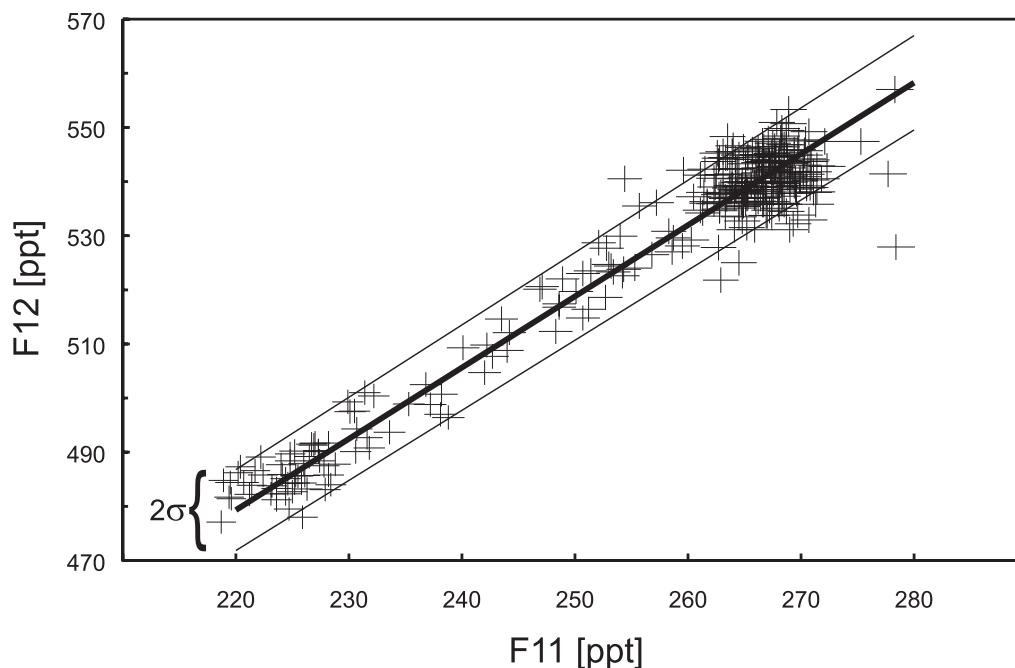


Abbildung 4.4: Korrelation von gemessenen F11- und F12-Mischungsverhältnissen während STREAM 98. Die  $1\sigma$ -Präzision der einzelnen Messung wird durch die Größe der +-Symbole mit 0,6% für F11 (-) und 0,45% für F12 (|) dargestellt. Die Regressionsgerade ist mit dem zugehörigen  $2\sigma$ -Konfidenzintervall abgebildet.

Tabelle 4.3: Tracer-Korrelationen und -Regressionen während STREAM 96-98: Korrelationskoeffizient  $r_{xy}$ , Bestimmtheitsmaß  $B_{xy}$ , Achsenabschnitt  $b$  und Steigung  $m$  aus der linearen Regression. Bei den Messungen von STREAM 98 wurden nur die Daten der Messflüge Nr. 1-6 und Nr. 8-10, sowie die Transferflüge Nr. 1 und Nr. 5-10 berücksichtigt.

Tracer $y(x)$	Kampagne [Jahr]	$m$	$b$	$r_{xy}$	$B_{xy}$ [%]
F12 (N <sub>2</sub> O)	1998	2,14199 [ppt/ppb]	-131,6 [ppt]	0,97	94%
N <sub>2</sub> O (F12)		0,46686 [ppb/ppt]	61,5 [ppb]		
F12 (N <sub>2</sub> O)	1997	2,03138 [ppt/ppb]	-99,8 [ppt]	0,98	95%
N <sub>2</sub> O (F12)		0,49228 [ppb/ppt]	49,1 [ppb]		
F12 (N <sub>2</sub> O)	1996	2,03910 [ppt/ppb]	-104,5 [ppt]	0,98	96%
N <sub>2</sub> O (F12)		0,49041 [ppb/ppt]	51,2 [ppb]		
F12 (F11)	1998	1,31593 [ppt/ppb]	189,8 [ppt]	0,97	95%
F11 (F12)		0,75992 [ppb/ppt]	-144,2 [ppb]		
F12 (F11)	1997	1,25163 [ppt/ppb]	198,6 [ppt]	0,97	95%
F11 (F12)		0,79896 [ppb/ppt]	-158,7 [ppb]		
F12 (F11)	1996	1,26707 [ppt/ppb]	191,0 [ppt]	0,98	95%
F11 (F12)		0,78922 [ppb/ppt]	-150,7 [ppb]		



In beiden Meßmodi des GhOST wird neben  $N_2O$  und F11 immer F12 nachgewiesen. Über die gefundenen linearen Zusammenhänge der Tracer/Tracer-Korrelation ist es nun möglich, aus den gemessenen F12-Mischungsverhältnissen die jeweils nicht nachgewiesene Substanz,  $N_2O$  oder F11, zu berechnen. Für die Transferflüge Nr. 6–10 und die beiden Meßflüge Nr. 9 und 10 konnten so mit GhOST-Messungen auch  $N_2O$ -Mischungsverhältnisse ermittelt werden. Wie bei den Vergleichsmessungen in Abschnitt 2.2.4 auf Seite 48 wurden die berechneten  $N_2O$ -Werte mit TRISTAR-Messungen und mit  $N_2O$ -Messungen der Behälterproben verglichen (s. Abbildung 4.5). Die aus der Tracer/Tracer-Korrelation berechneten  $N_2O$ -Werte stimmen im Rahmen aller Meßfehler hervorragend mit den beiden anderen  $N_2O$ -Messungen überein.

Somit stehen neben den im *F11-Modus* durchgeführten GhOST-Messungen von F11 und F12 auch approximierete  $N_2O$ -Mischungsverhältnisse zur Verfügung; was insbesondere für die Meßflüge Nr. 9 und 10 vorteilhaft ist, da hier keine  $N_2O$ -Messungen von TRISTAR vorliegen.

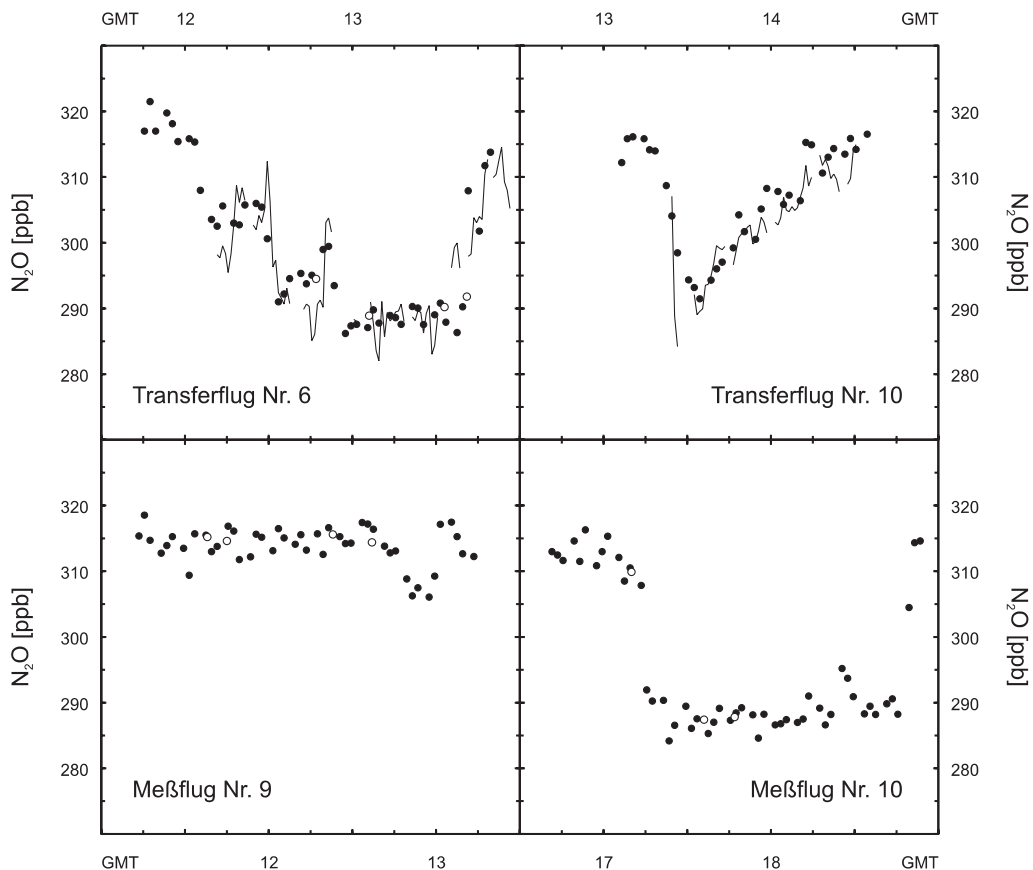


Abbildung 4.5: Nach Tabelle 4.3 berechnete  $N_2O$ -Mischungsverhältnisse (●) von den Transferflügen Nr. 6 und Nr. 10, sowie den Meßflügen Nr. 9 und Nr. 10. Zum Vergleich die  $N_2O$ -Mischungsverhältnisse der Behälterproben (○) und Minutenmittelwerte der TRISTAR-Messungen (—)

### 4.1.3 Langlebige Tracer: Trend 1996–1998

Die troposphärischen Mischungsverhältnisse der langlebigen Spurengase  $N_2O$ , F11 und F12 unterliegen unterschiedlichen langfristigen Trends [IPCC, 2001, vgl. Tabelle 1.5 auf Seite 19], die sich erwartungsgemäß auch auf die Korrelationen dieser Tracer in der *Untersten Stratosphäre* auswirken.

Abbildung 4.6 zeigt die Tracer/Tracer-Korrelationen und Regressionsgeraden von GhOST-Messungen der STREAM 98-Kampagne im Vergleich mit den Regressionsgeraden von früheren STREAM-Kampagnen in den Jahren 1996 und 1997 (vgl. Tabelle 4.3).

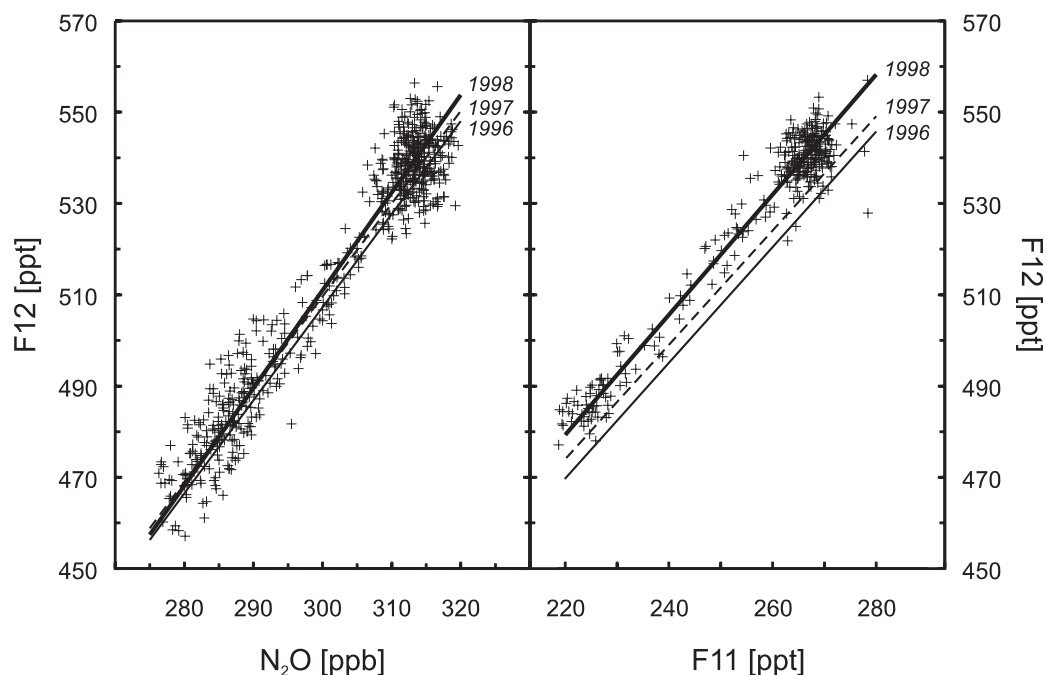


Abbildung 4.6: Tracer/Tracer-Korrelationen der simultanen GhOST-Messungen von STREAM 98 in beiden Meßmodi; zusammen mit den Regressionsgeraden der Tracer/Tracer-Korrelationen aus den Jahren 1996–1998.

Die zeitlichen Änderungen in beiden Korrelationen — mit einer zunehmenden Steigung der Regressionsgeraden und einer Verschiebung der korrelierten Wertepaare zu höheren F12-Werten — werden durch die relativ zu  $N_2O$  und F11 dominierende Zunahme der troposphärischen F12-Mischungsverhältnisse bestimmt.

Dies ist vor allem in der F11/F12-Korrelation deutlich sichtbar, da der gegenläufige, negative F11-Trend die zeitliche Änderung der Korrelation noch verstärkt.

## 4.2 Mischung in der Untersten Stratosphäre

Für kompakt korrelierte langlebige Tracer mit nicht-linearen, gekrümmten Korrelationen zeigen *Waugh et al.* [1997], daß auch Mischungsprozesse zu linearen Beziehungen führen (sog. "Mischungslinien"). Wenn Luftmassen aus unterschiedlichen stratosphärischen Reservoirs, beispielsweise Luft aus dem polaren Vortex und Luft aus den mittleren Breiten, gemischt werden, dann verbinden lineare Mischungslinien die verschiedenen Punkte der gekrümmten Korrelation [*Plumb et al.*, 2000].

Langlebige Tracer, deren Quellen und Senken in Troposphäre und Stratosphäre diametral verteilt sind, weisen stark gekrümmte Korrelationen im Bereich der Tropopause auf; lineare Verbindungen zwischen korrelierten troposphärischen und stratosphärischen Tracer-Paaren weisen dann auf Mischungsprozesse an der Tropopause hin. So identifizierten *Fischer et al.* [2000] und *Hoor et al.* [2002] anhand von CO/O<sub>3</sub>-Korrelationen eine Mischungsschicht über der lokalen Tropopause.

### F12/H<sub>2</sub>O-Korrelation

Eine weitere Untersuchungsmöglichkeit für Mischungsprozesse bietet die F12/H<sub>2</sub>O-Korrelation. Wie in Abschnitt 3.4 gezeigt, wurde bei STREAM 98 in troposphärischen Luftmassen ein konstantes F12-Mischungsverhältnis von  $540,1 \pm 1,7$  ppt gemessen. Oberhalb der dynamischen Tropopause wurde eine kontinuierliche Abnahme des Mischungsverhältnisses beobachtet und bei Messungen mit einer potentiellen Vorticity größer 9 PVU wurde in der *Untersten Stratosphäre* ein Reservoir mit  $484,3 \pm 7,5$  ppt F12 gefunden.

Der Wasserdampfgehalt in der Troposphäre ist dagegen sehr variabel, mit Maximalwerten von bis zu 4 %<sub>Vol.</sub> und einem Minimum an der Tropopause der mittleren Breiten zwischen 50 und 80 ppm [*Tuck et al.*, 1997]. In der freien *Untersten Stratosphäre* wird ein nahezu invariantes H<sub>2</sub>O-Mischungsverhältnis von 4–5 ppm beobachtet [*Dessler et al.*, 1995].

Ohne Stratosphären-Troposphären-Austauschprozesse an der lokalen Tropopause würde man bei der Korrelation der beiden Tracer eine klare Trennung von stratosphärischen Wertepaaren mit invariantem H<sub>2</sub>O-Mischungsverhältnis und abnehmendem F12, und troposphärischen Wertepaaren mit konstantem F12 und variablem Wasserdampf erwarten — in Abbildung 4.7 durch die grau unterlegten Bereiche gekennzeichnet.

Wie erwartet findet man die durch PV und O<sub>3</sub>-Mischungsverhältnis als troposphärische Messungen charakterisierten Wertepaare (+) in dem hellgrauen Segment. Eine Ausnahme bilden die Meßwerte vom Meßflug Nr. 7 (×), die bei troposphärischem F12 extrem niedrige H<sub>2</sub>O-Mischungsverhältnisse aufweisen (6–8 ppm). Den niedrigen Wasserdampfgehalt dieser Luft (sub)tropischer Herkunft (vgl. 3.3.1) erklärt *Beuermann* [2000] durch Austrocknung in der kälteren subtropischen Tropopausenregion.

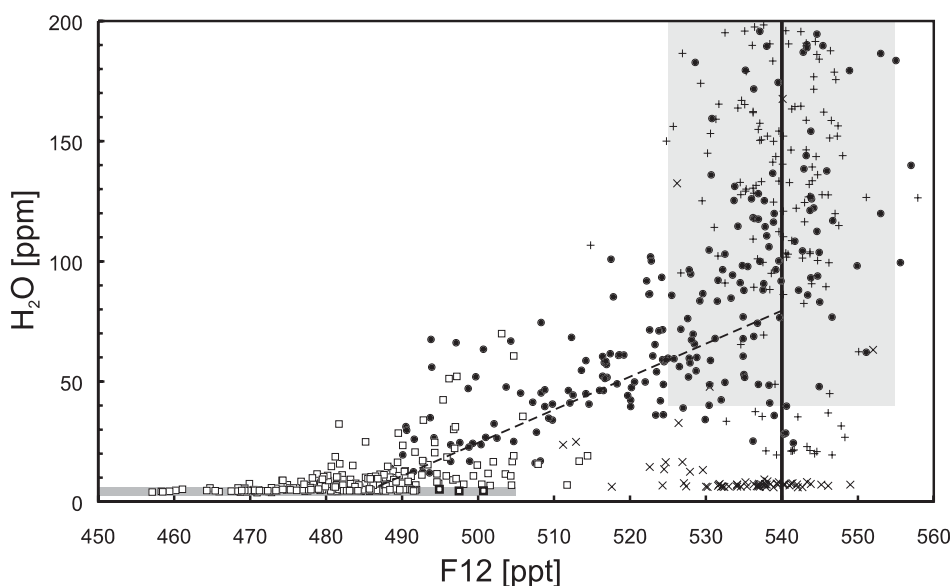


Abbildung 4.7: Korrelation von  $\text{H}_2\text{O}$  und F12 gemessen mit FISH und GhOST. Troposphärische Meßwerte mit  $\text{O}_3$ -Mischungsverhältnissen unter 80 ppb oder einer PV kleiner 2 PVU sind mit einem + dargestellt, Meßwerte aus der freien *Untersten Stratosphäre* mit über 9 PVU oder mehr als 300 ppb  $\text{O}_3$  mit einem □. Meßdaten aus der *Untersten Stratosphäre*, die diese Kriterien nicht erfüllen, sind mit einem • gekennzeichnet. Die Meßwerte vom Meßflug Nr. 7 (subtropische Luft) sind mit einem × dargestellt. Grau unterlegte Bereiche markieren die zu erwartenden Meßwerte in der oberen Troposphäre (hellgrau) und in der freien *Untersten Stratosphäre* (dunkelgrau,  $\text{H}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnis zwischen 3,5 und 6 ppm). Die durchgezogene Linie zeigt das mittlere F12-Mischungsverhältnis in der Troposphäre, die gestrichelte Linie die Mischung zwischen troposphärischer Luft und Luft aus der *Untersten Stratosphäre*.

Meßwerte, die mit über 300 ppb  $\text{O}_3$  oder über 9 PVU eindeutig stratosphärischen Charakter haben (□) treten gehäuft in dem dunkelgrau markierten Segment auf, aber viele dieser Wertepaare zeigen schon durch ein erhöhtes Wasserdampf-Mischungsverhältnis einen Einfluß troposphärischer Luft. Zusammen mit den Werten, die anhand ihres  $\text{O}_3$ -Gehalts und ihrer PV nicht als reine troposphärische oder stratosphärische Luft charakterisiert werden können (•), liegen diese Wertepaare zwischen den beiden grau markierten Segmenten, der als Mischungsbereich interpretiert wird.

Eine kompakte Mischungslinie ist hier nicht sichtbar; bei der Vielzahl der Messungen, über einen Monat verteilt, kann vielmehr von einer regelmäßigen Einmischung troposphärischer Luftmassen mit jeweils unterschiedlichen  $\text{H}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnissen ausgegangen werden. Je nach Tiefe des Stratosphären-Troposphären-Austausches variiert auch das F12-Mischungsverhältnis in der *Untersten Stratosphäre*, was die Breite des Mischungsbereichs erklärt.

### Die Mischungsschicht in der Untersten Stratosphäre

In Übereinstimmung mit Untersuchungen von *Hoor* [2000], *Beuermann* [2000] und *Lange* [2001] kann aus der F12/H<sub>2</sub>O-Korrelation und den Korrelationen von langlebigen Tracern mit der potentiellen Vorticity und der potentiellen Temperatur (s. Abschnitt 3.4.2) auf eine Mischungsschicht in der *Untersten Stratosphäre* geschlossen werden, in der sich der Einfluß troposphärischer Luftmassen nachweisen läßt.

Bei den Meßflügen in Kanada erstreckte sich die Mischungsschicht bis hin zu den höchsten Isentropen von  $\theta > 360$  K, während sie bei den Transferflügen zurück nach Amsterdam und den letzten beiden Meßflügen nur bis auf eine Höhe von etwa 345 K in die *Unterste Stratosphäre* hineinreichte.

Mögliche Mechanismen für den beobachteten Eintrag troposphärischer Luft in die *Unterste Stratosphäre* in mittleren Breiten sind:

- Isentrope Mischung (vgl. 1.3.1) an baroklinen Störungen entlang der Polarfront — z. B. bei Tropopausenfalten (Flug Nr. 8) und synoptischen Tiefdruckgebilden (Flug Nr. 2 und 5; Transferflug Nr. 4)
- Isentrope Mischung über die subtropische Tropopause [*Chen*, 1995; *Hintsa et al.*, 1998] — beispielsweise bei den Meßflügen Nr. 1 und 7. Bei Flug Nr. 1 identifizierten *Hoor et al.* [2002] über verschiedene Mischungslinien in der CO/O<sub>3</sub>-Korrelation die isentrope Einmischung an der subtropischen Tropopause und der Polarfront.
- Konvektiver Transport [*Poulida et al.*, 1996]. Bei den Meßflügen Nr. 3, 4 und 6 konnte in der Nähe konvektiver Systeme keine Einmischung durch Konvektion in die *Unterste Stratosphäre* beobachtet werden. Einen Einfluß konvektiver Prozesse auf die Mischungsschicht kann aber nicht ausgeschlossen werden, wie die Fallstudie in Abschnitt 3.3.3 zeigt.

Im Vergleich mit den früheren Meßkampagnen in den Monaten Januar, März und Mai, bei denen nur eine maximale isentrope Höhe der Mischungsschicht von 340–345 K mit STE an der Polarfront festgestellt wurde [*Hoor et al.*, 2002; *Fischer et al.*, 2000; *Bujok*, 1998], konnte bei STREAM 98 isentropen STE zwischen 340–360 K nachgewiesen werden, wie er von Modellstudien von *Dethof et al.* [2000] aufgrund schwächerer Transportbarrieren an der subtropischen Tropopause im Hochsommer vorhergesagt wird.

Trotz der nachgewiesenen troposphärischen Einmischung wurde bei STREAM 98 in der *Untersten Stratosphäre* ein durch SF<sub>6</sub>- und CO<sub>2</sub>-Messungen und aus der N<sub>2</sub>O/O<sub>3</sub>-Korrelation abgeleitetes hohes mittleres Alter von ein bis zwei Jahren gefunden. Ein direktes Absinken aus der unteren Stratosphäre ( $\theta > 380$  K) kann durch die abgeflachte N<sub>2</sub>O/O<sub>3</sub>-Korrelation (s. Abschnitt 4.1.1) ausgeschlossen werden [*Bregman et al.*, 2000]. Im Einklang mit den sehr niedrigen Mischungsverhältnissen der Tracer N<sub>2</sub>O, F11, F12 und CO, die in der *Untersten Stratosphäre* gefunden wurden, sind gealterte Luftmassen aus dem winterlichen polaren Vortex vermutlich die Ursache für das hohe mittlere Alter.

### 4.3 Variabilität in der Untersten Stratosphäre

Bei der N<sub>2</sub>O/F12-Korrelation der Tracermessungen von STREAM 98 wurde eine erhöhte Variabilität der korrelierten Spurengase bemerkt (s. Abbildung 4.3), die bei den früheren Kampagnen nicht beobachtet werden konnte. Daraufhin wurde die Variabilität aller mit GhOST ermittelten Tracer/Tracer-Korrelationen untersucht.

Für jede Korrelation wurde, ausgehend von den statistischen Meßfehlern der beiden jeweils simultan gemessenen Tracer (vgl. Tabelle 2.5 und Anhang B.6), ein Konfidenzintervall auf dem 2 $\sigma$ -Niveau errechnet. Bei einer idealen linearen Korrelation der beiden simultan gemessenen Spurengase müßten demnach 95,44 % aller Meßwertpaare innerhalb dieses Intervalls liegen, und nur 4,56 % außerhalb.

Bei den jeweiligen N<sub>2</sub>O/F12- und F11/F12-Korrelationen der beiden Meßkampagnen von 1996 und 1997 (Abbildung 4.1) lagen nur 3–6,5 % aller Meßwerte außerhalb des 2 $\sigma$ -Konfidenzintervalls; die untersuchten Meßwertpaare zeigen im Rahmen der Meßfehler eine ideale lineare Korrelation. Auch bei der F11/F12-Korrelation von STREAM 98 (s. Abbildung 4.4) konnte unter Berücksichtigung der Meßfehler eine ideale lineare Korrelation in der *Untersten Stratosphäre* festgestellt werden. Zwar zeigt der gesamte Datensatz mit über 8 % eine leicht höhere Variabilität (s. Tabelle 4.4), doch wird diese nur von troposphärischen Meßwerten verursacht, bei denen ein quellnaher Einfluß eines Spurengases nicht ausgeschlossen werden kann. Bei den Meßwertpaaren aus der *Untersten Stratosphäre* ist dagegen eine ideale lineare Korrelation gegeben.

Die N<sub>2</sub>O/F12-Korrelation von STREAM 98 zeigt dagegen eine erhöhte Variabilität, die nicht mehr mit der Meßunsicherheit des GhOST erklärt werden kann (s. Tabelle 4.4). Die Meßwertpaare aus der Troposphäre und der Unteren Stratosphäre zeigen gleichermaßen eine starke, symmetrische Streuung um die Regressionsgerade.

*Tabelle 4.4:* Variabilität bei Korrelationen langlebiger Tracer in der *Untersten Stratosphäre* bei STREAM 98. Nicht berücksichtigt wurden der Meßflug Nr. 7 und die Transferflüge Nr. 2–4.

Anzahl der Meßwerte	N <sub>2</sub> O/F12	F11/F12
gesamt	625	323
außerhalb des 2 $\sigma$ - Konfidenzintervalls	162 25,9 %	26 8,1 %
PVU > 2	336	124
außerhalb des 2 $\sigma$ - Konfidenzintervalls	89 26,5 %	2 1,6 %

### Analyse der erhöhten Variabilität in der $N_2O$ /F12-Korrelation

Da die gefundene erhöhte Variabilität nur bei Messungen im  $N_2O$ -Modus aufgetreten ist, muß zuerst ein Fehler des Meßgeräts oder der angenommenen Fehlergrenzen ausgeschlossen werden:

- Die Möglichkeit, daß die statistischen Meßfehler zu niedrig abgeschätzt worden sind, ist sehr unwahrscheinlich. Die Meßqualität wurde für jeden Flug anhand der Reproduzierbarkeit der Standardmessungen überprüft. Dabei wurden nie größere Meßfehler gefunden, als die in Tabelle 2.5 angegebenen.
- Bei der Korrelation simultan mit GhOST gemessener Tracer ist eher ein kleinerer Gesamtfehler zu erwarten, da sich einige statistische Fehler, wie Variation der Probenmenge oder Änderungen der ECD-Empfindlichkeit, auf die relativen Meßsignale beider Tracer quantitativ gleich auswirken, so daß die Korrelation davon nicht beeinflusst wird. So sind die Tracer/Tracer-Korrelationen von STREAM III — auch die im  $N_2O$ -Modus durchgeführten — und die F11/F12-Korrelation bei STREAM 98 in der *Untersten Stratosphäre* kompakter, als man vom Meßfehler her erwarten würde.

Kann ein Meßfehler ausgeschlossen werden, muß die erhöhte Streuung auf die erhöhte Variabilität eines, oder beider gemessener Tracer in der *Untersten Stratosphäre* zurückzuführen sein. Um die Ursache für diese Variabilität zu finden, wurden zuerst die Meßwertpaare identifiziert, die außerhalb des gewählten  $2\sigma$ -Konfidenzintervalls liegen. Diese Meßwerte wurden dann mit Modelldaten und verschiedenen Tracermessungen verglichen, die Eigenschaften der zugehörigen Rückwärtstrajektorien analysiert, und die Zeitreihen der Meßwertpaare mit der meteorologischen Situation entlang der Flugrouten verglichen:

- Es wurden keine signifikanten Zusammenhänge zwischen erhöhter Variabilität und verschiedenen dynamischen Größen aus Modelldaten, wie z. B. vertikale Windgeschwindigkeit oder potentieller Vorticity, gefunden. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß die Variabilität durch subskalige dynamische Prozesse verursacht wird, die nicht vom Modell aufgelöst werden (vgl. Fallstudien der Meßflüge Nr. 5 und Nr. 8 im Abschnitt 3.3).
- Erhöhte Variabilität in der *Untersten Stratosphäre* wurde fast nur oberhalb einer potentiellen Temperatur von 335–370 K gefunden.
- Ein Zusammenhang zwischen erhöhter Variabilität in der *Untersten Stratosphäre* und dem Ursprung der zugehörigen Rückwärtstrajektorie konnte nicht gefunden werden. Bei den troposphärischen Wertepaaren konnte dagegen eine erhöhte Variabilität bei Einmischung stratosphärischer Luft durch Rückwärtstrajektorien belegt werden.

- Bei der Untersuchung der Zeitreihen wurde festgestellt, daß die erhöhte Variabilität in der *Untersten Stratosphäre* nur beschränkt auf einzelne Flugabschnitte aufgetreten ist:
  - Flug Nr. 1: Während des gesamten Fluges oberhalb der 340 K-Isentrope wurde eine erhöhte Variabilität festgestellt. In diesem Flugabschnitt wurde Einmischung von troposphärischer Luft an der subtropischen Tropopause und der Polarfront nachgewiesen [Hoor *et al.*, 2002; Hoor, 2000].
  - Flug Nr. 2: In der Mischungsschicht oberhalb 340 K wurde in der Nähe einer Front bei der Annäherung an die Tropopause zwischen 20 und 21 Uhr GMT eine ansteigende Variabilität beobachtet.
  - Flug Nr. 4: In allen vier Flugabschnitten über einer Frontalzone wurde in der Mischungsschicht oberhalb 340 K erhöhte Variabilität beobachtet.
  - Flug Nr. 5 (vgl. 3.3.3): In der Mischungsschicht oberhalb 340 K wurden in den Abschnitten 1 und 4 erhöhte Variabilitäten beobachtet; auf dem niedrigen Flugniveau permanent, auf dem hohen nur vereinzelt.

### Schlußfolgerung

Streng genommen gilt der lineare Zusammenhang, der nach Modellrechnungen von *Plumb & Ko* [1992] für die N<sub>2</sub>O/F12-Korrelation besteht, nur für die untere Stratosphäre. In der *Untersten Stratosphäre* kann sich durch direkte Einmischung von quellennaher Luft aus der Troposphäre mit unterschiedlich korrelierten Meßwertpaaren die lineare Korrelation verfälschen. Unterschiedliche Korrelationen sind durch breitenabhängige Unterschiede (s. Abschnitt 3.3.1), oder durch Trendverschiebungen der Korrelation (s. Abschnitt 4.1.3) denkbar.

Vermutlich ist die in Abschnitt 3.4.1 beschriebene Variabilität der troposphärischen F12-Mischungsverhältnisse für die beobachtete Variabilität der Korrelation in der *Untersten Stratosphäre* verantwortlich. Da dieser Effekt nur bei den Flügen im ersten Teil der Kampagne beobachtet wurde, könnte auf die unterschiedliche vertikale Ausdehnung der Mischungsschicht in der *Untersten Stratosphäre* bei STREAM 98 zurückzuführen sein:

Bei den Meßflügen über Kanada reichte diese Mischungsschicht bis über die 360 K-Isentrope hinaus und ermöglichte so die Mischung zwischen drei verschiedenen Reservoirs: Der *Untersten Stratosphäre*, der Troposphäre in den mittleren Breiten (mit Mischung an der Polarfront) und der subtropischen Troposphäre (mit Mischung am Subtropenjet).

Bei den Transferflügen zurück nach Europa und den beiden letzten Meßflügen reichte die Mischungsschicht nur bis unterhalb 340 K, so daß keine Einmischung subtropischer Luftmassen in die *Unterste Stratosphäre* möglich war — die gefundene Korrelation zeigt daher keine erhöhte Variabilität.



# Kapitel 5

## Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum besseren Verständnis von Stratosphären-Troposphären-Austauschprozessen liefern und die Verteilung von langlebigen Spurengasen in den beiden atmosphärischen Kompartimenten Troposphäre und Stratosphäre untersuchen.

### STREAM 98

Dazu wurde bei einer Meßkampagne im Sommer 1998 im Rahmen des von der EU geförderten Forschungsprojektes STREAM 98 der flugzeuggetragene Gaschromatograph GhOST an Bord einer Cessna Citation II der TU Delft in Höhen bis 13 km eingesetzt. Dabei konnten bei zwanzig Meß- und Transferflügen über Kanada, dem Atlantik und Westeuropa umfangreiche Messungen der langlebigen Spurengase  $N_2O$ , F11 und F12 in der oberen Troposphäre und der *Untersten Stratosphäre* durchgeführt werden.

Unter Flugbedingungen wurde mit GhOST während der Kampagne eine Reproduzierbarkeit ( $1\sigma$ ) von besser als 0,6 % und eine absolute Genauigkeit von besser als 2 % für alle nachgewiesenen Spurengase erreicht. Diese hohe Meßpräzision konnte durch zahlreiche Vergleichsmessungen mit anderen Meßgeräten und Meßverfahren — im Flugbetrieb und im Labor — sichergestellt werden; die Linearität des Geräts wurde zudem mit Hilfe einer barometrisch hergestellten Verdünnungsreihe untersucht.

Die mit GhOST während STREAM 98 gewonnenen Meßwerte wurden zusammen mit Meßergebnissen und Modelldaten von den am Projekt beteiligten Arbeitsgruppen zur Untersuchung von Spurengasverteilungen und Stratosphären-Troposphären-Austauschprozessen herangezogen:

- Analysiert wurden Verteilung und Variabilität von  $N_2O$ , F11 und F12 in der Troposphäre der mittleren Breiten. Neben den generell homogenen Verteilungen aller langlebigen Spurengase wurden bei F12 in einzelnen Fällen signifikante Luftmassenunterschiede festgestellt, die wahrscheinlich auf die regional unterschiedlichen anthropogenen Quellen in der Troposphäre zurückgeführt werden kann.

- Mit berechneten Vertikalprofilen aller GhOST-Messungen konnte die Verteilung von  $N_2O$ , F11 und F12 in der *Untersten Stratosphäre* untersucht werden; dabei wurden Hinweise auf isentropen Luftmassenaustausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre gefunden.
- In zwei Fallstudien konnten Austausch- und Mischungsprozesse in der Tropopausenregion bei Tropopausenfaltungen und durch den Einfluß von Konvektion untersucht werden.
- Mit Hilfe von verschiedenen Tracer/Tracer-Korrelationen wurden Transportprozesse in der *Untersten Stratosphäre* und die Austauschschicht oberhalb der Tropopause analysiert.
- Über die berechneten Tracer/Tracer-Korrelationen der simultanen GhOST-Messungen konnten für die im zweiten Teil von STREAM 98 durchgeführten GhOST-Messungen im *F11-Modus* approximierete  $N_2O$ -Mischungsverhältnisse für die *Unterste Stratosphäre* ermittelt und mit anderen in-situ Messungen überprüft werden.
- Im Vergleich mit GhOST-Messungen aus früheren Arbeiten zeigten die analysierten Korrelationen der Tracer  $N_2O$ , F11 und F12 eine stetige Veränderung in der *Untersten Stratosphäre*, was auf die unterschiedlichen langfristigen troposphärischen Trends dieser Spurengase zurückzuführen ist.
- Die innerhalb der sommerlichen *Untersten Stratosphäre* über dem Nordamerikanischen Kontinent untersuchten  $N_2O$ /F12-Korrelationen zeigten eine ungewöhnlich hohe Variabilität. Diese erhöhte Variabilität wird vermutlich durch komplexe isentrope Austauschprozesse zwischen der *Untersten Stratosphäre* und der Troposphäre an der Polarfront und an der subtropischen Tropopause verursacht.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Spurengasmessungen mit GhOST zeigen zusammen mit den Meßergebnissen von *Haase* [1999], *Hoor* [2000], *Beuermann* [2000] und *Lange* [2001] während STREAM 98 ein konsistentes Bild der Mischungsschicht in der *Untersten Stratosphäre*:

Durch effektive isentrope Einmischung von troposphärischen Luftmassen an der Polarfront und an der subtropischen Tropopause entstand 1998 in der *Untersten Stratosphäre* im Sommer eine bis zu potentiellen Temperaturen von über 360 K reichende Austauschschicht oberhalb der Tropopause.

Entgegen dem Einfluß troposphärischer Luftmassen wurde bei Messungen innerhalb dieser Mischungsschicht ein hohes mittleres Alter von bis zu zwei Jahren gefunden, welches vermutlich auf photochemisch gealterte Luftmassen aus dem aufgelösten winterlichen polaren Vortex zurückzuführen ist.

## GhOST II

Aufbauend auf den Erfahrungen bei STREAM 98 wurde für das vom BMBF geförderte Projekt SPURT im Rahmen dieser Doktorarbeit der in-situ-Gaschromatograph GhOST II entwickelt. Unter Beibehaltung der gaschromatographischen Komponenten von GhOST wurden zur Messung der Spurengase SF<sub>6</sub> und CO zwei zusätzliche Detektoren integriert und zahlreiche technische Verbesserungen durchgeführt.

Für die vollautomatische rechnergestützte Elektronik zur Steuerung des neuen Gerätes wurden zusammen mit der institutseigenen Elektronikwerkstatt verschiedene Baugruppen zur Signalführung und -verarbeitung, zur Temperaturmessung und zur Ansteuerung von Leistungskomponenten entwickelt.

Während einer Testkampagne im April 2001 wurde GhOST II erfolgreich mechanisch und elektrisch auf einem Learjet 35A integriert und kam bei zwei Meßflügen der Meßkampagne SPURT 1 im November 2001 zum Einsatz.

Mit GhOST II wurde in dieser Arbeit ein neues Instrument für die flugzeuggestützte in-situ Messungen der langlebigen Spurengase N<sub>2</sub>O, F12, SF<sub>6</sub> und CO aufgebaut. Im Rahmen einer laufenden Promotionsarbeit im SPURT-Projekt sollen nun mit GhOST II bei sieben weiteren Meßkampagnen von den Subtropen bis hin zur Arktis und zu verschiedenen Jahreszeiten Messungen in der Tropopausenregion durchgeführt werden, um die Spurengasverteilung und -variabilität, Transport, Mischung, sowie die saisonalen und regionalen Unterschiede dieser Prozesse zu untersuchen.

Die dabei durchgeführten N<sub>2</sub>O- und CO-Messungen könnten zudem bei der Validierung des satellitengestützten Fernerkundungsmeßgerätes SCIAMACHY verwendet werden und auch ein Einsatz des GhOST II zur Messung von bei Ballonflügen entnommenen stratosphärischen Luftproben ist geplant.

Es bleibt zu hoffen, daß die wissenschaftlichen Ergebnisse dieser Arbeit helfen, einzelne Fragestellungen in der aktuellen Forschung der komplexen dynamischen und chemischen Prozesse in der Tropopausenregion zu beantworten und neue Fragen aufzuwerfen. Darüber hinaus dürften die im Rahmen der Projekte STREAM 98 und SPURT entwickelten und optimierten Meßtechniken für weitere Studien im Umfeld der stratosphärischen Chemie und Dynamik von großem praktischen Nutzen sein.



# Anhang A

## STREAM 1998: Meßdaten

In diesem Kapitel sind die Meßdaten des GhOST und verschiedener anderer Instrumente, sowie Flugdaten und ECMWF-Modelldaten für die einzelnen Flüge während STREAM 98 graphisch dargestellt.

Die Abbildungen A.1 bis A.8 zeigen die Ergebnisse der acht wissenschaftlichen Flüge in Kanada. Zeitreihen der fünf Transferflüge von Amsterdam nach Timmins und zurück sind in den Abbildungen A.9 bis A.13 und A.14 bis A.18 dargestellt und die Abbildungen A.19 und A.20 zeigen Ergebnisse der letzten beiden wissenschaftlichen Flüge in Holland.

Die Abbildungen A.1 bis A.20 zeigen die in der Legende angegebenen Daten gegen die Flugzeit (GMT). Wendepunkte der Flugrouten sind durch vertikale Linien markiert. Bis auf drei Ausnahmen sind die Datensätze vollständig: Für Flug 1 am 1. Juli 1998 (Abbildung A.1) stehen keine in-situ Wasserdampfmessungen des FISH zur Verfügung; stellvertretend sind hier die Wasserdampf-Mischungsverhältnisse aus den ECMWF-Daten abgebildet. Bei Flug 5 am 10. Juli 1998 (Abbildung A.5) liegen keine O<sub>3</sub>-Messungen vor. Am Ende von Transferflug Nr. 5 fiel die Aufzeichnung der Flugdaten aus; die Flughöhe wurde für diesen Teil des Fluges aus den Aufzeichnungen der Piloten rekonstruiert, aber die PV aus ECMWF-Daten fehlt hier.

### Legende

Daten	Quelle	Einheit	Darstellung	Abbildungen
N <sub>2</sub> O	GhOST	ppb	•	A.1-A.13
F12	GhOST	ppt	◆	alle
F11	GhOST	ppt	▲	A.14-A.20
SF <sub>6</sub>	Behälterproben	ppt	△	A.1-A.13
Flughöhe	Flugdaten	km	—	alle
N <sub>2</sub> O	TRISTAR	ppb	----	A.1-A.13
CO	TRISTAR	ppb	—	A.1-A.13
H <sub>2</sub> O	FISH	ppm	----	A.1-A.13
O <sub>3</sub>	CLD	ppb	—	A.1-A.13
PV	ECMWF	PVU	----	alle

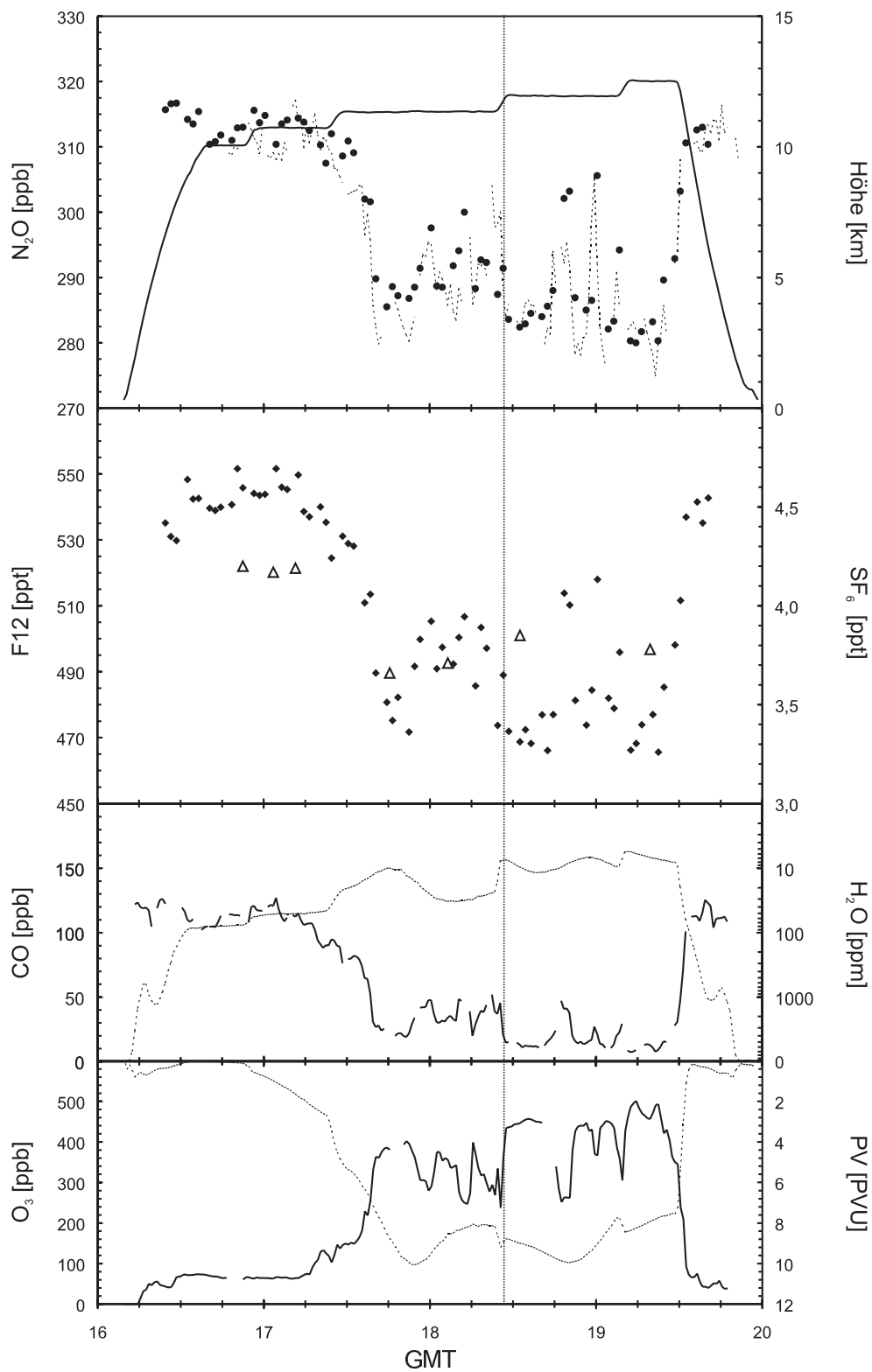


Abbildung A.1: Zeitreihen für Meßflug Nr.1 am 1. Juli 1998

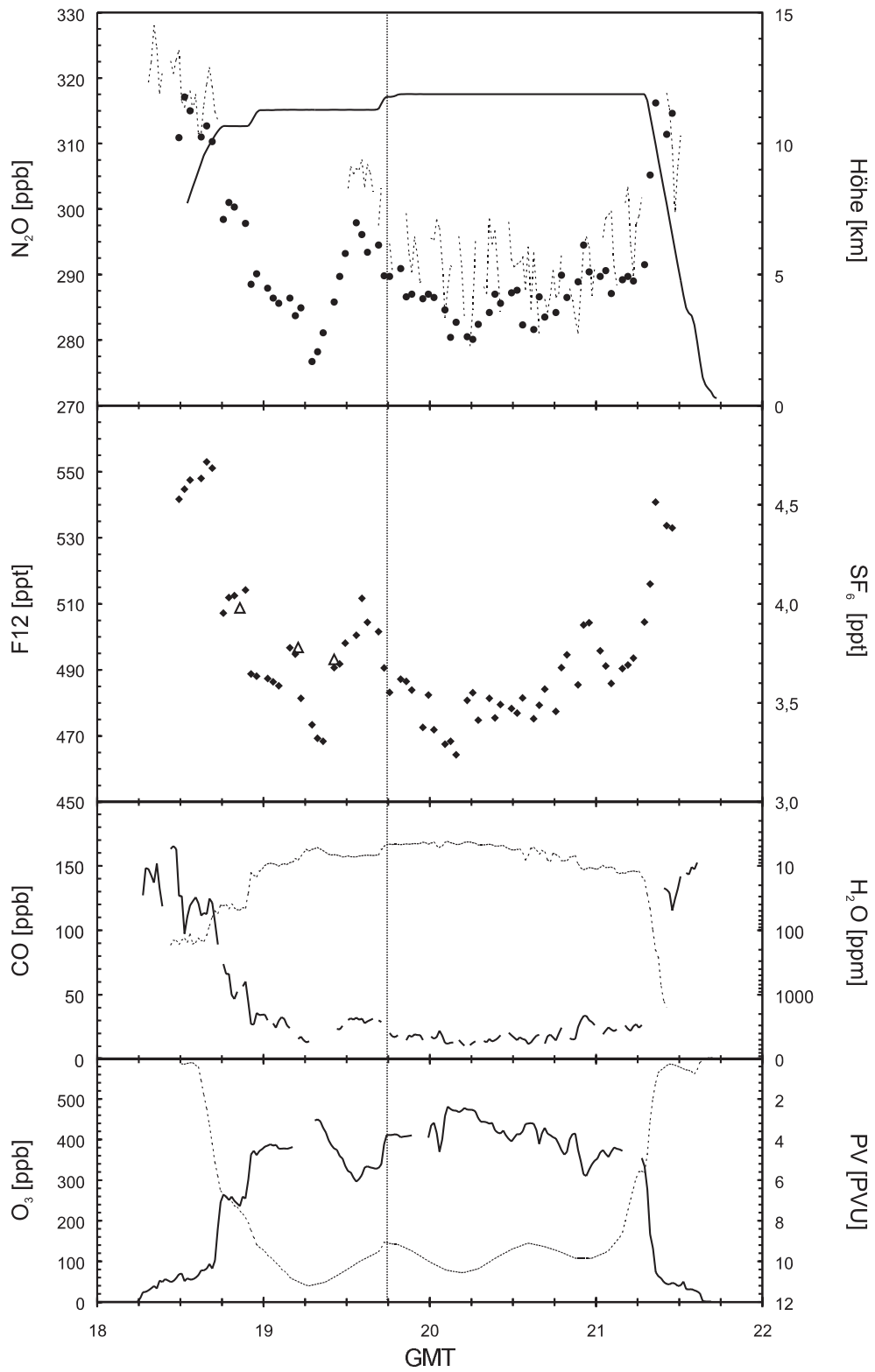


Abbildung A.2: Zeitreihen für Meßflug Nr.2 vom 3. Juli 1998

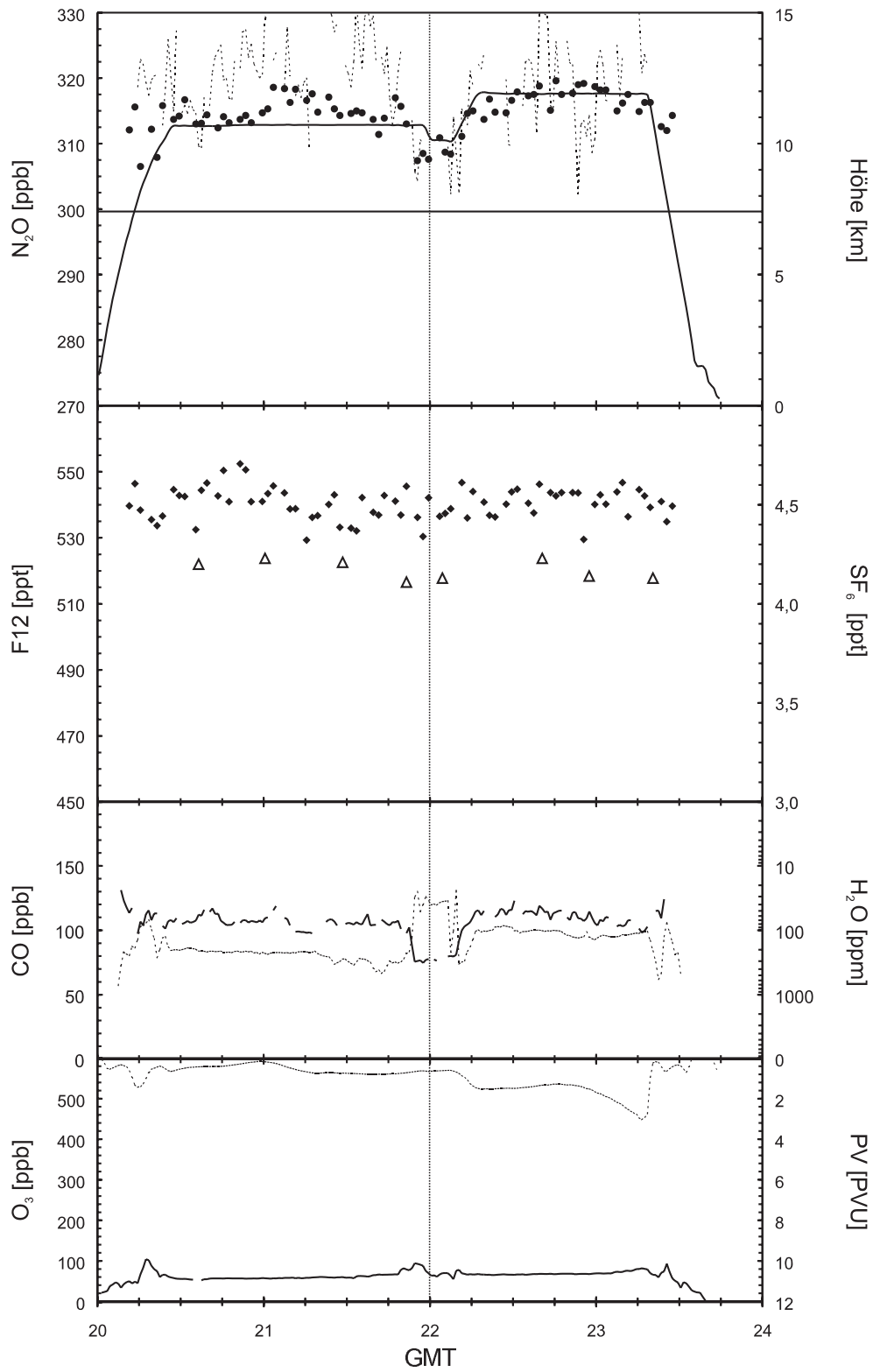


Abbildung A.3: Zeitreihen für Meßflug Nr.3 vom 5. Juli 1998



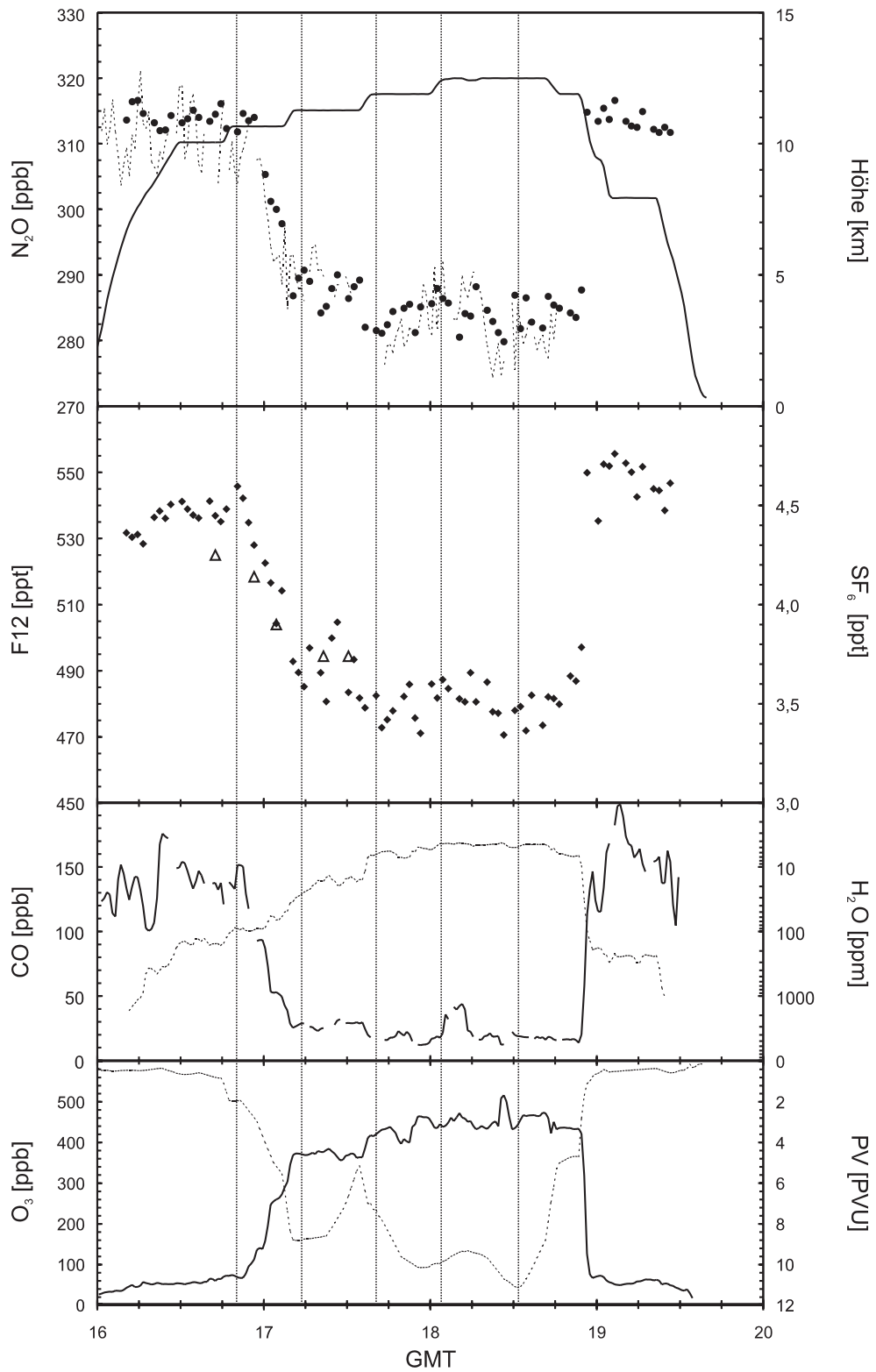


Abbildung A.4: Zeitreihen für Meßflug Nr.4 vom 8. Juli 1998

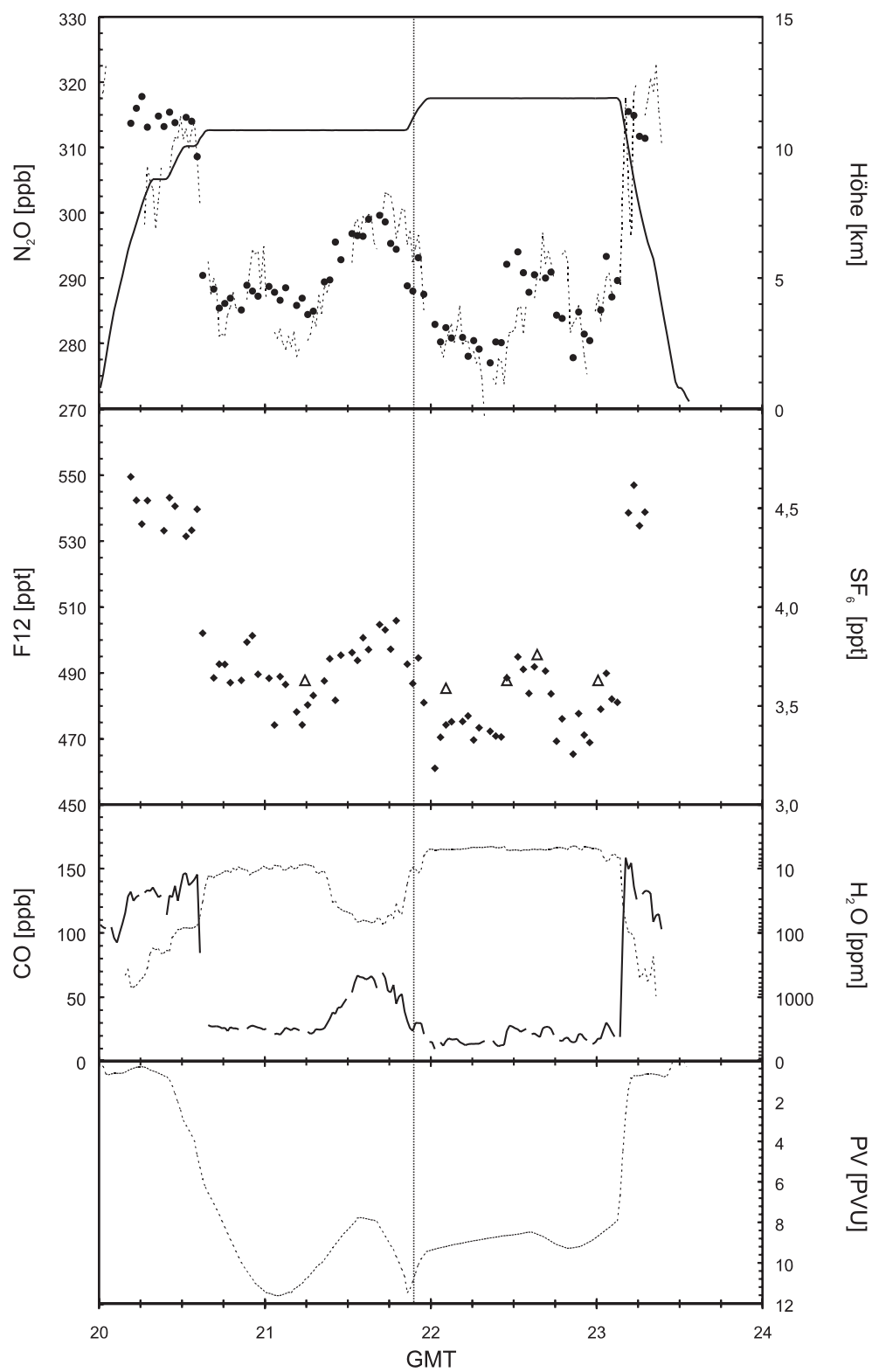


Abbildung A.5: Zeitreihen für Meßflug Nr.5 vom 10. Juli 1998

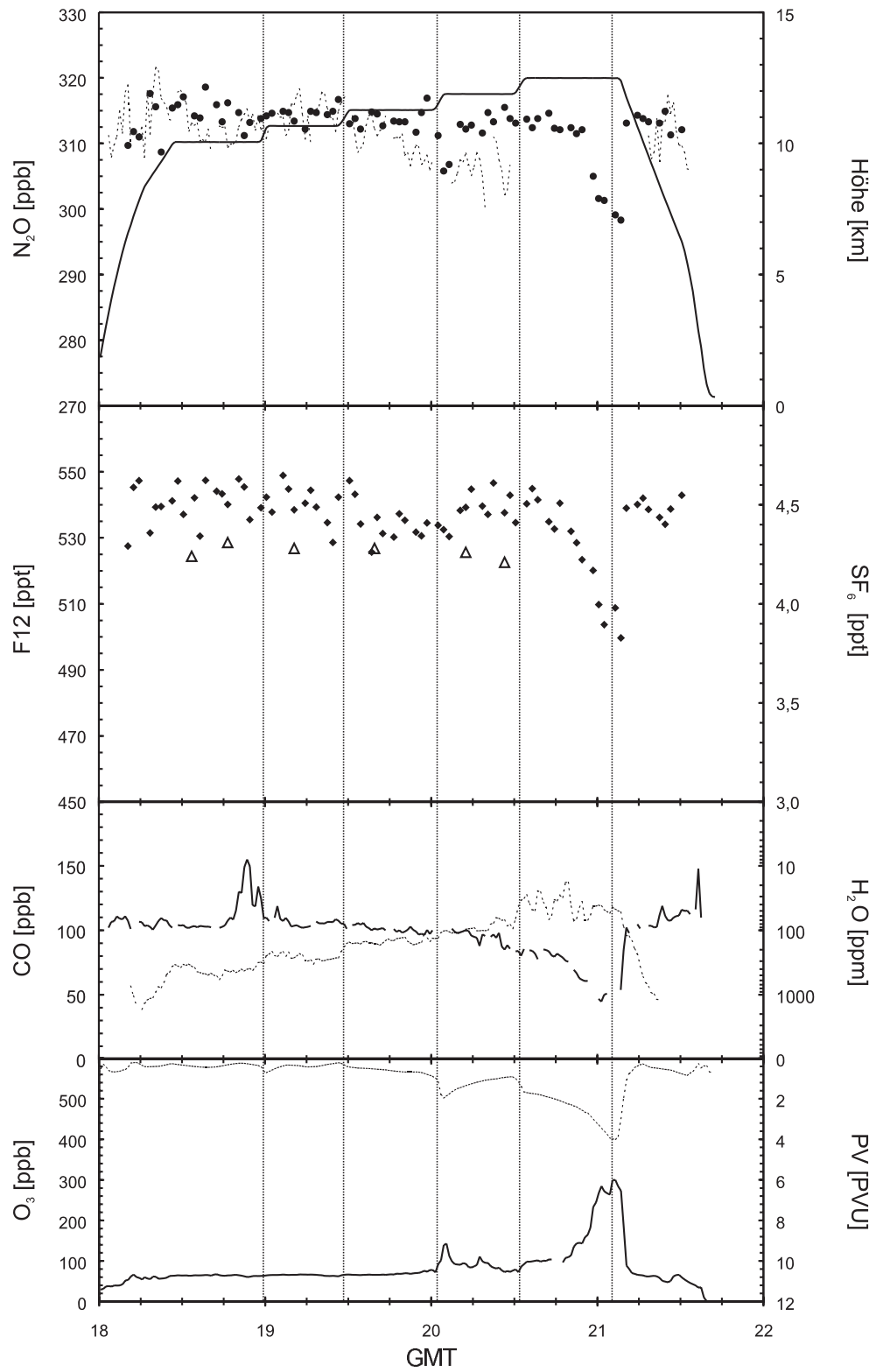


Abbildung A.6: Zeitreihen für Meßflug Nr.6 vom 12. Juli 1998

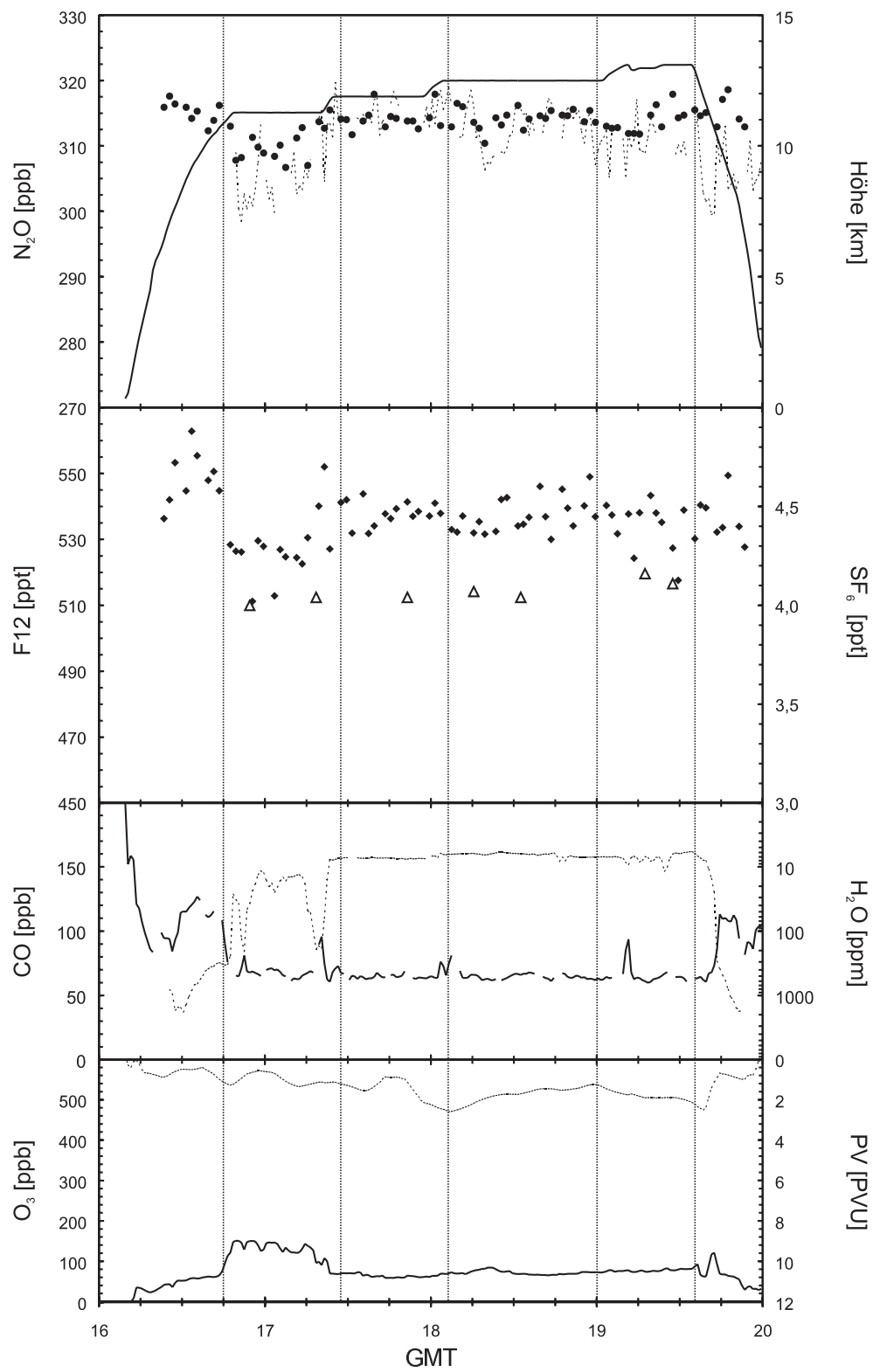


Abbildung A.7: Zeitreihen für Meßflug Nr.7 vom 15. Juli 1998

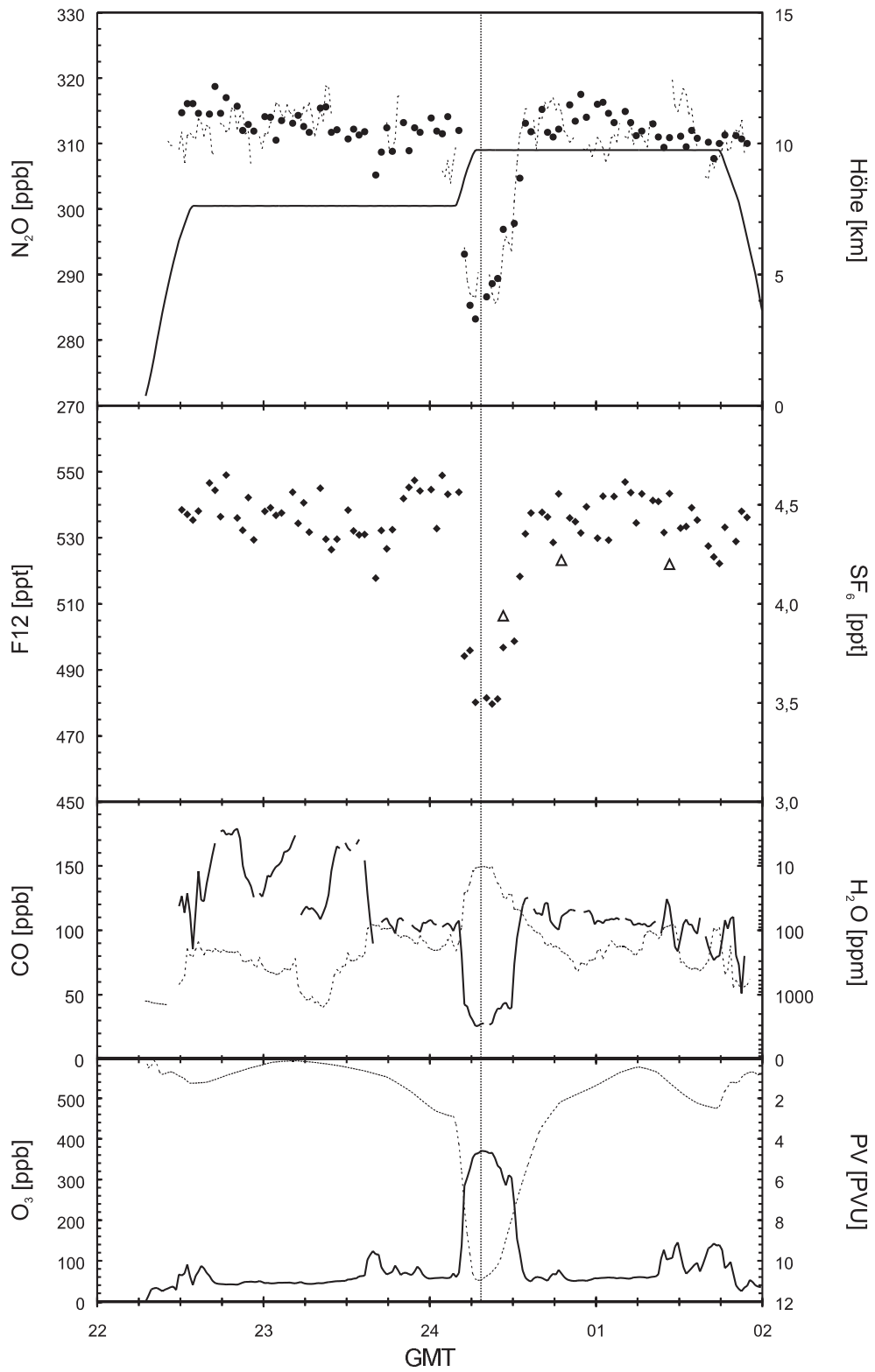


Abbildung A.8: Zeitreihen für Meßflug Nr.8 vom 15. Juli 1998

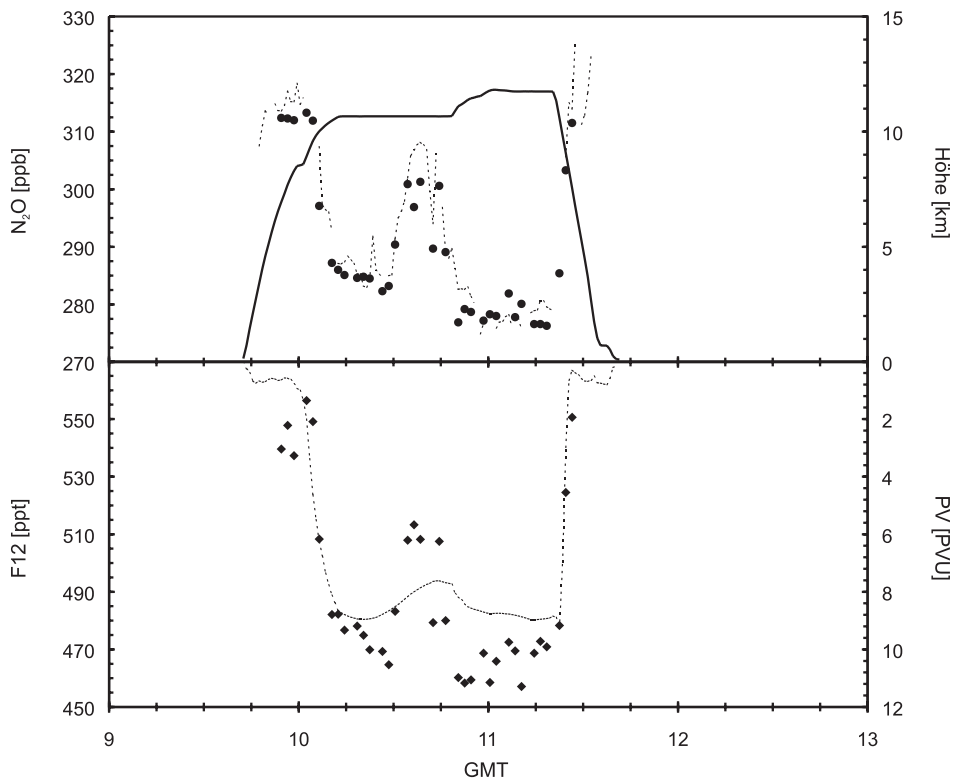


Abbildung A.9: Zeitreihen für Transferflug Nr.1 vom 27. Juni 1998

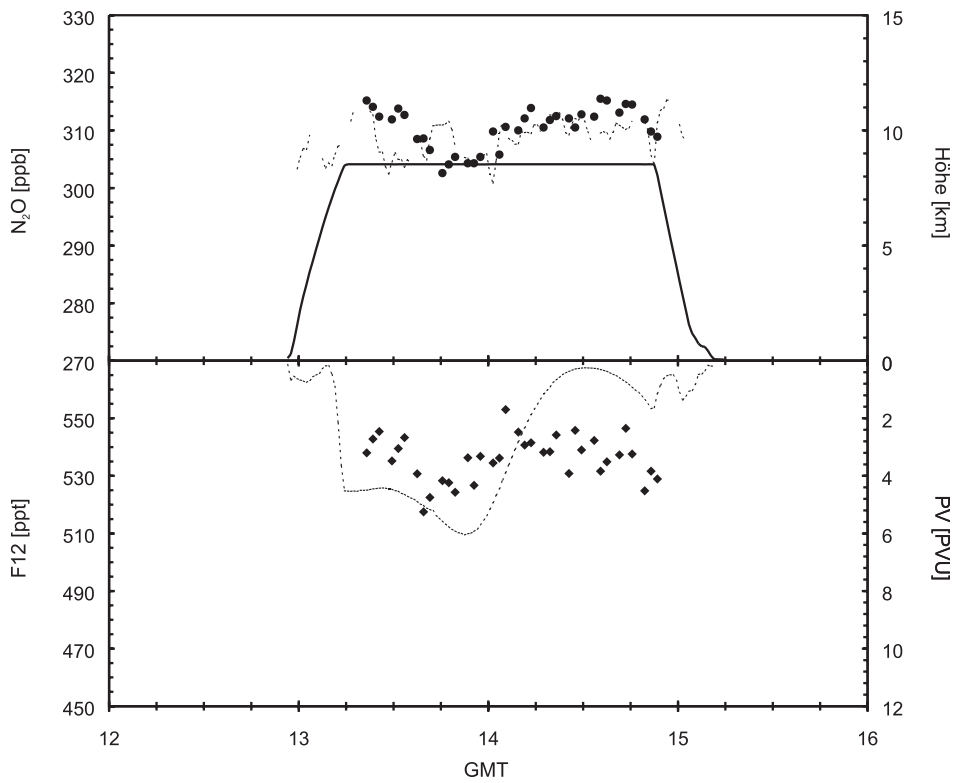


Abbildung A.10: Zeitreihen für Transferflug Nr.2 vom 27. Juni 1998

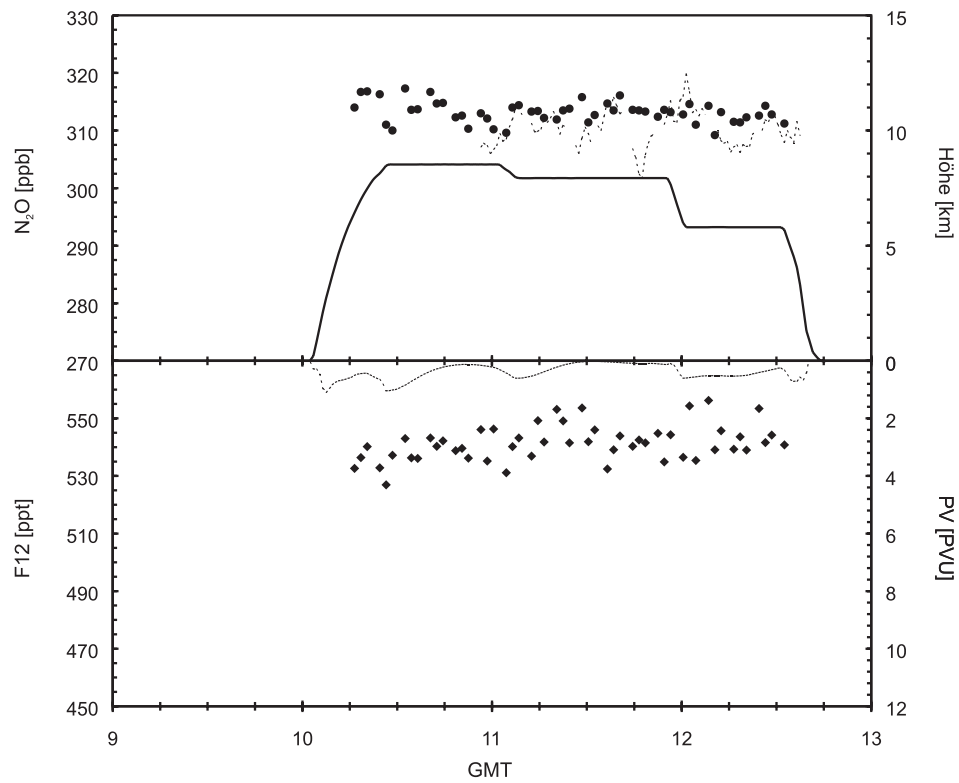


Abbildung A.11: Zeitreihen für Transferflug Nr.3 vom 28. Juni 1998

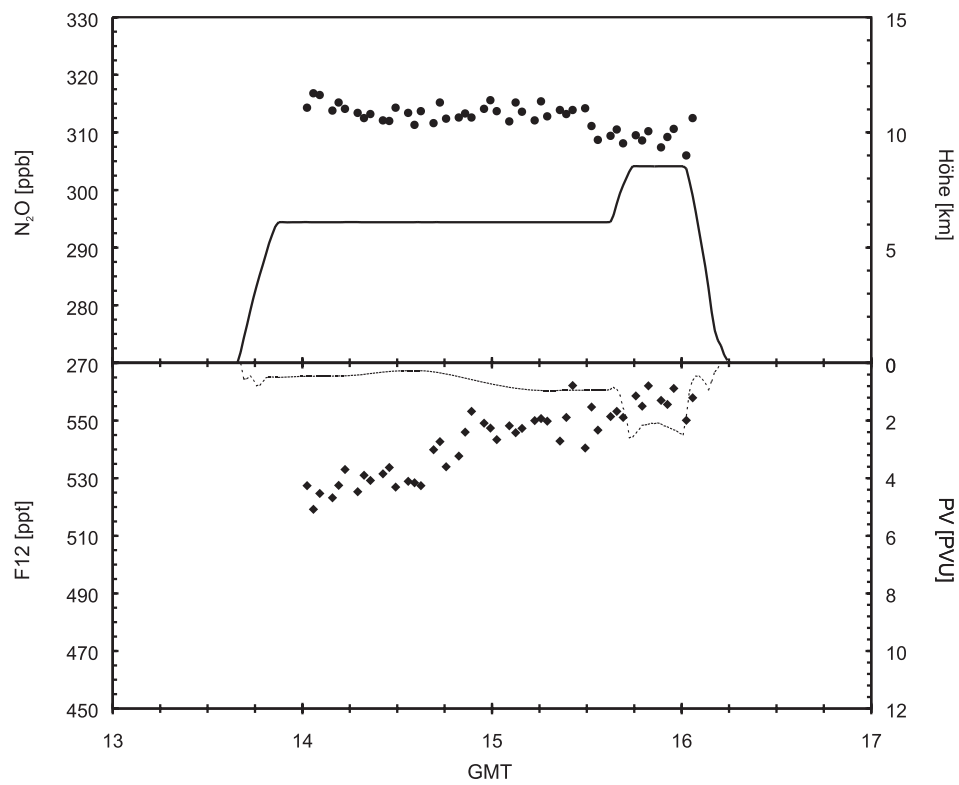


Abbildung A.12: Zeitreihen für Transferflug Nr.4 vom 28. Juni 1998

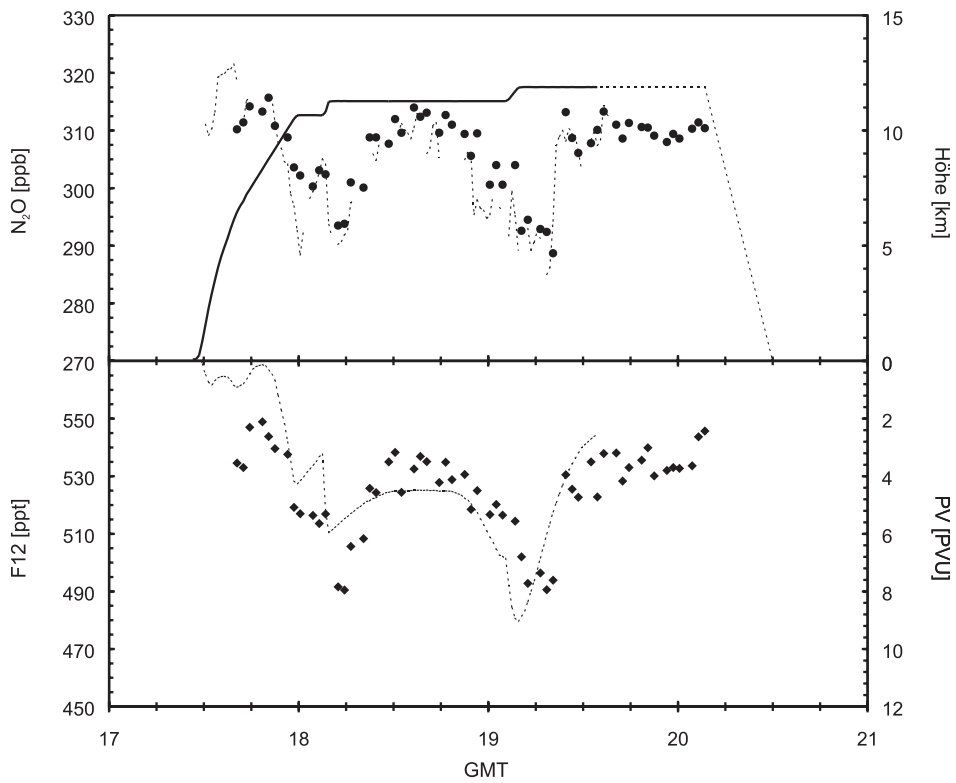


Abbildung A.13: Zeitreihen für Transferflug Nr.5 vom 28. Juni 1998

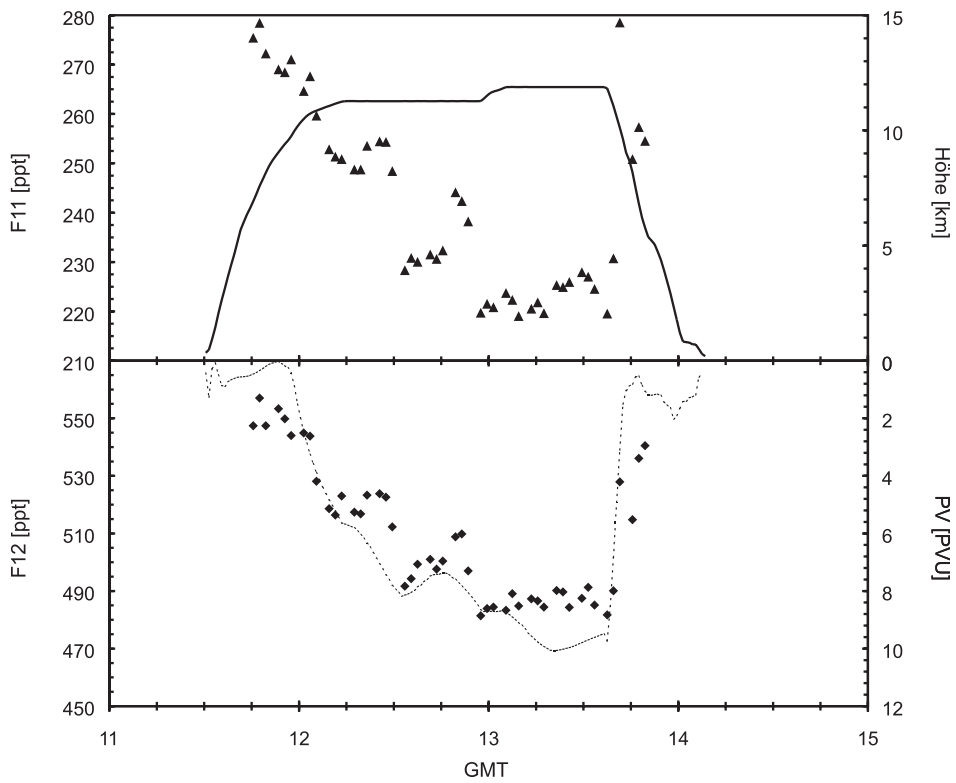


Abbildung A.14: Zeitreihen für Transferflug Nr.6 vom 19. Juli 1998



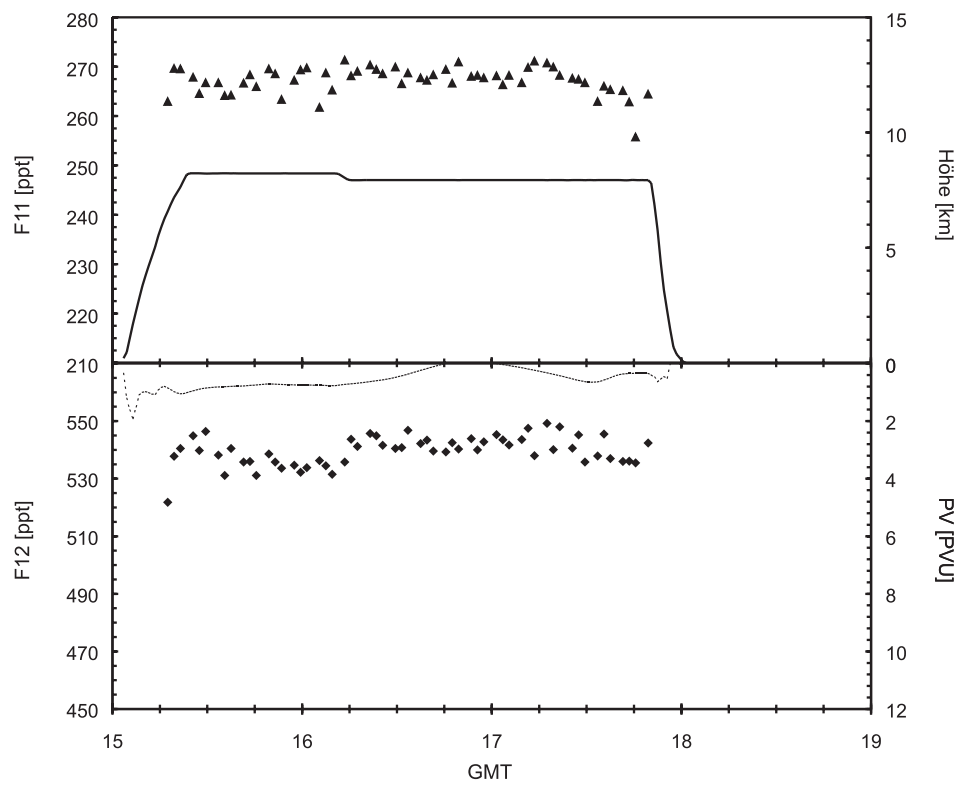


Abbildung A.15: Zeitreihen für Transferflug Nr.7 vom 19. Juli 1998

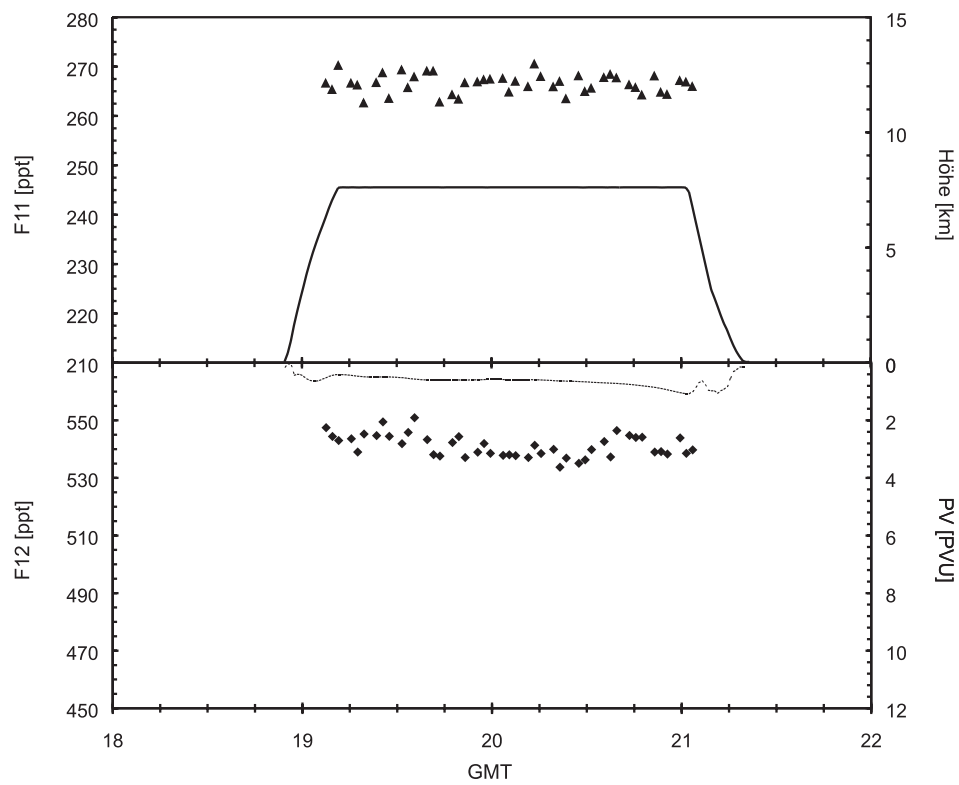


Abbildung A.16: Zeitreihen für Transferflug Nr.8 vom 19. Juli 1998

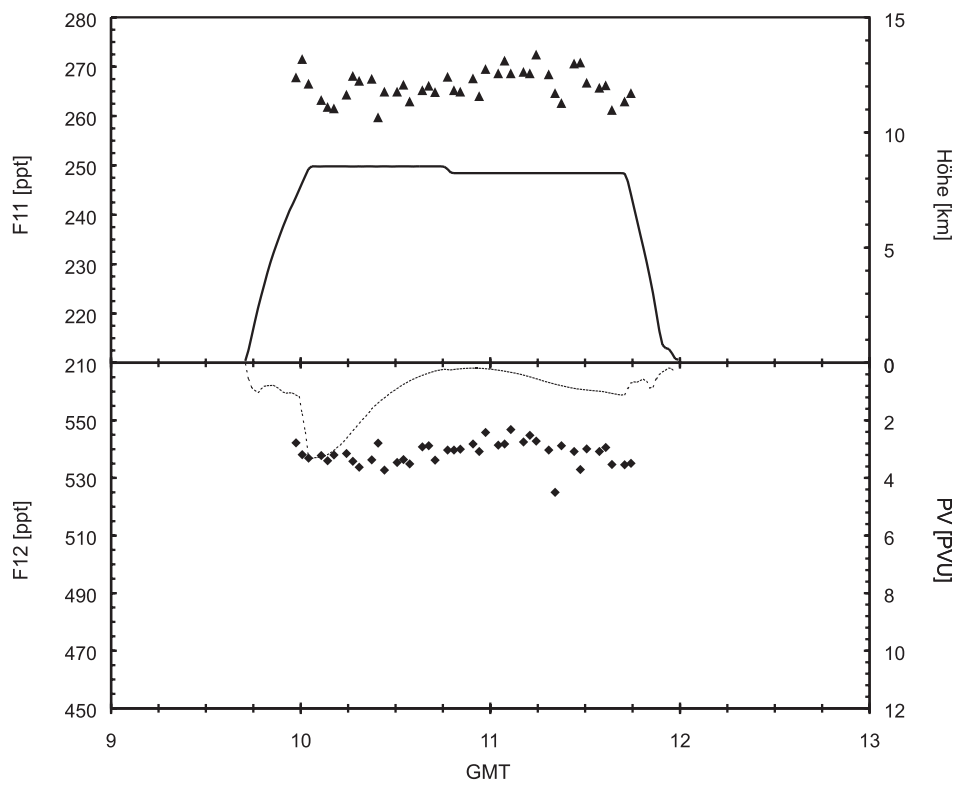


Abbildung A.17: Zeitreihen für Transferflug Nr.9 vom 20. Juli 1998

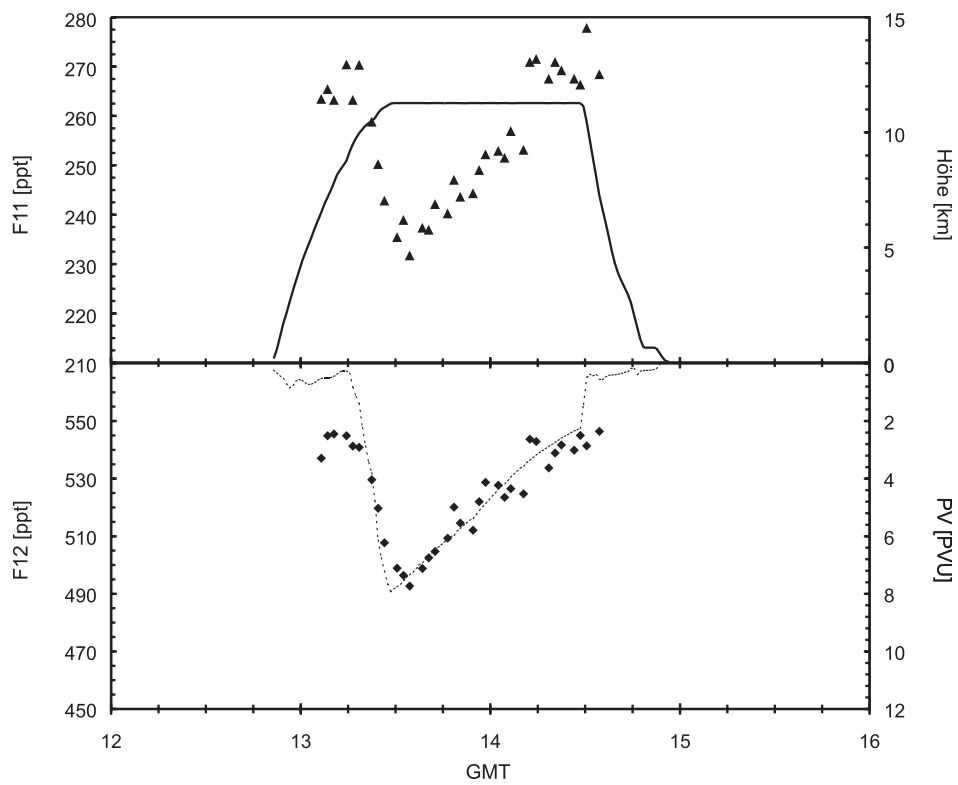


Abbildung A.18: Zeitreihen für Transferflug Nr.10 vom 20. Juli 1998

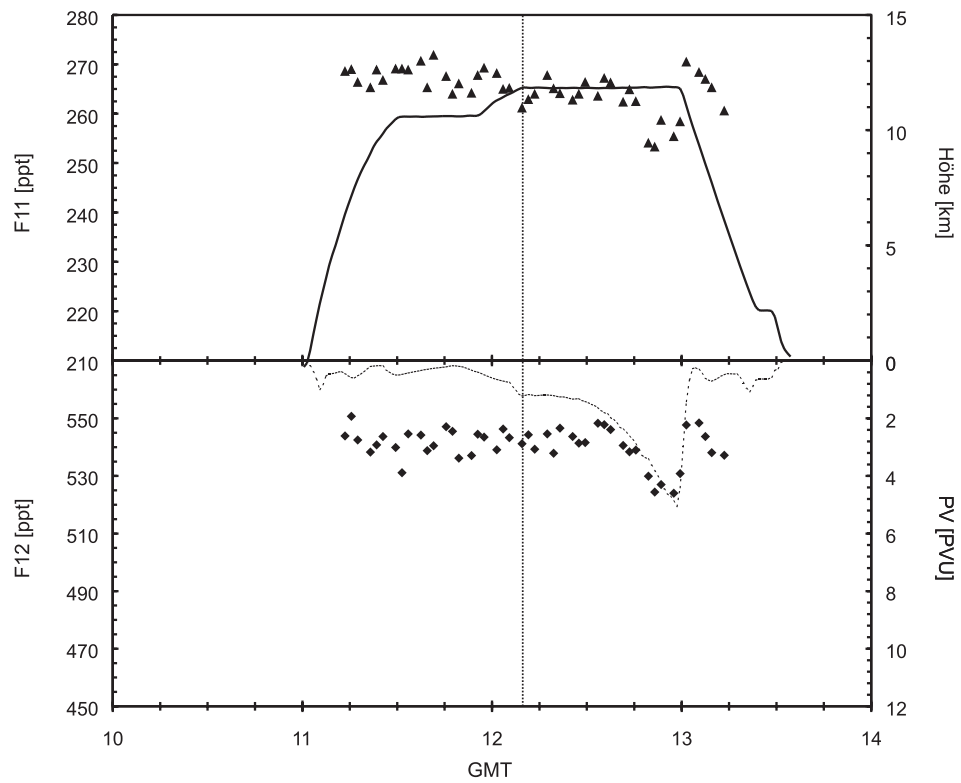


Abbildung A.19: Zeitreihen für Meßflug Nr.9 vom 24. Juli 1998

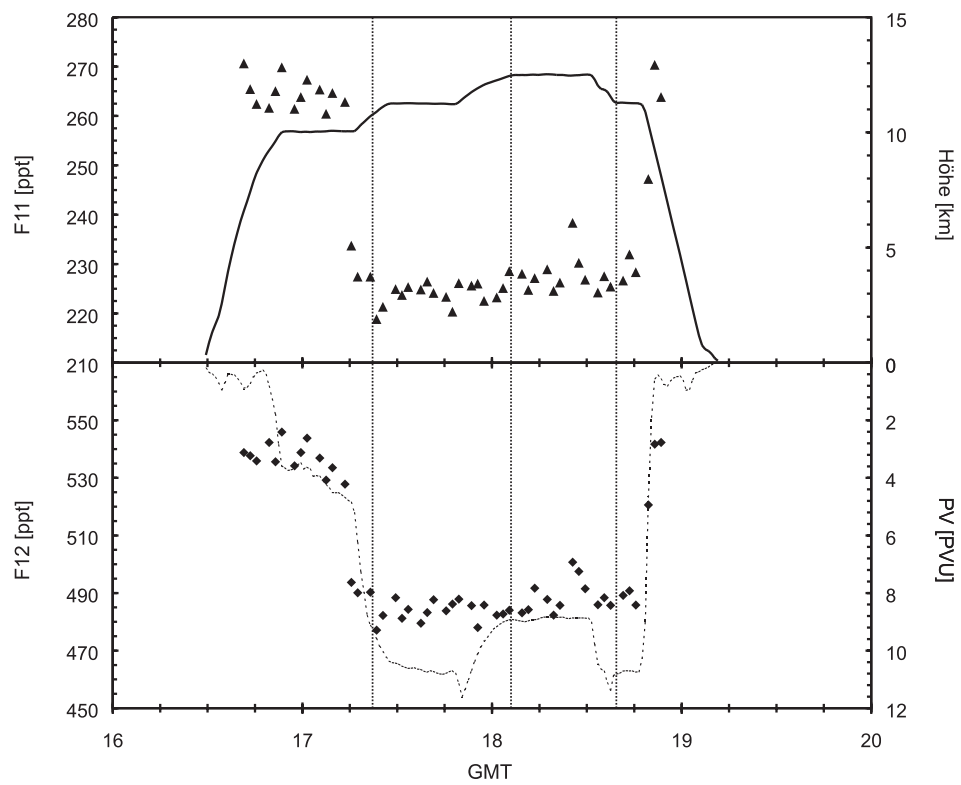


Abbildung A.20: Zeitreihen für Meßflug Nr.10 vom 24. Juli 1998



# Anhang B

## Theoretische Grundlagen

### B.1 Potentielle Vorticity

Die potentielle Vorticity (PV) nach *Ertel* [1942] ist ein Maß für die Wirbelstärke einer Luftmasse. Die potentielle Vorticity verknüpft Drehimpuls- und Massenerhaltung [*Hoskins*, 1985] und kann für isentrope Koordinaten folgendermaßen definiert werden [*Holton*, 1992]:

$$PV = (\zeta_\theta + f) \left( -g \frac{\partial \theta}{\partial p} \right) \quad (\text{B.1})$$

mit

- $\zeta_\theta$  : vertikale Komponente der relativen Vorticity auf einer isentropen Fläche
- $f$  : Coriolis-Parameter(=  $2 \cdot \Omega \cdot \sin \varphi$ )
- $\Omega$  : Frequenz der Erdrotation
- $\varphi$  : geographische Breite
- $g$  : Erdbeschleunigung
- $\theta$  : potentielle Temperatur
- $p$  : Druck

Die Einheit der potentiellen Vorticity im SI-System ergibt sich dann als  $10^{-6} \text{ K m}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1 \text{ PVU}$  (Potential Vorticity Unit). Auf der Nordhemisphäre ist die PV positiv definiert, auf der Südhemisphäre negativ. Die potentielle Vorticity ist das Produkt der absoluten Vorticity ( $\zeta_\theta + f$ ) und der isentropen Massendichte  $-g \partial \theta / \partial p$ . Die isentrope Massendichte ist wiederum ein Maß für die Schichtungsstabilität der Atmosphäre [*DWD*, 1990]. Durch die thermische Schichtung der Atmosphäre bedingt (s. Abbildung 1.1) nimmt die Schichtungsstabilität oberhalb der Tropopause mit der Höhe zu. Dadurch steigt in gleichem Maße der Betrag der PV (vgl. 1.1.3 und 1.2.5).

## B.2 Potentielle Temperatur

Die potentielle Temperatur  $\theta$  ist die Temperatur, die ein Luftpaket annimmt, wenn es trockenadiabatisch auf Meeresebene gebracht wird.

$$\theta = T \cdot \left( \frac{p_0}{p} \right)^{\left( \frac{c_p - c_v}{c_p} \right)} \quad (\text{B.2})$$

mit

- $\theta$  : potentielle Temperatur
- $T$  : Temperatur der Luftmasse
- $p$  : aktueller Luftdruck
- $p_0$  : Standardluftdruck auf Meeresebene
- $c_p$  : spezifische Wärme bei konstantem Druck
- $c_v$  : spezifische Wärme bei konstantem Volumen

Die potentielle Temperatur  $\theta$  steigt in der Regel streng monoton mit der Höhe an. Flächen gleicher potentieller Temperatur werden als **Isentropen** bezeichnet. Bei adiabatischen Prozessen wandert ein Luftpaket immer entlang der Isentropen. Betrachtet man den quasihorizontalen Transport einer Luftmasse ohne diabatische Prozesse, dann ist die potentielle Temperatur  $\theta$  eine geeignete alternative Höhenkoordinate [*Crutzen & Freie, 1997*].

## B.3 Mischungsverhältnis

Das Mischungsverhältnis ist das dimensionslose Verhältnis von Teilchenzahl, Masse oder Volumen einer Substanz in einem Luftquantum zu Teilchenzahl, Masse oder Volumen der restlichen Luft. Spurengase werden häufig in den Mischungsverhältnissen ppm (Teile pro Million), ppb (Teile pro Milliarde) oder ppt (Teile pro Billion) angegeben:

- ppm : 1 Teilchen pro  $10^6$  Luftmoleküle  
(engl.: parts per million, SI:  $\mu\text{mol mol}^{-1}$ )
- ppb : 1 Teilchen pro  $10^9$  Luftmoleküle  
(engl.: parts per billion, SI:  $\text{nmol mol}^{-1}$ )
- ppt : 1 Teilchen pro  $10^{12}$  Luftmoleküle  
(engl.: parts per trillion, SI:  $\text{pmol mol}^{-1}$ )

## B.4 Atmosphärische Lebenszeit $\tau$

Die atmosphärische Lebenszeit  $\tau$  ist die Zeit, in der die Gesamtmasse  $M_x$  (in Tg) einer Substanz  $x$  in der Atmosphäre durch die mittlere Senkenstärke  $\bar{S}$  (in Tg/a) vollständig aus der Atmosphäre entfernt wird [Warneck, 1987; IPCC, 2001]:

$$\tau = \frac{M_x}{\bar{S}} \quad (\text{B.3})$$

## B.5 FCKW-Codierung

Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe wurden lange Zeit von der Industrie unter den Handelsnamen Freon oder Frigen (Gase für die Klima- und Kältetechnik) vertrieben. Um ihre chemische Zusammensetzung vor den Konkurrenzunternehmen zu verschleiern, wurden die unterschiedlichen halogenierten Kohlenwasserstoffe mit zwei- und dreistelligen Zahlen verschlüsselt, die aus der chemischen Summenformel des jeweiligen Stoffes ermittelt wurden:

$$Fxyz \quad \text{oder} \quad \text{Freon-}xyz \quad (\text{B.4})$$

mit

$$\begin{aligned} x &= \langle \text{Anzahl der Kohlenstoff-Atome (C)} \rangle - 1 \\ y &= \langle \text{Anzahl der Wasserstoff-Atome (H)} \rangle + 1 \\ z &= \langle \text{Anzahl der Fluor-Atome (F)} \rangle \end{aligned}$$

Die verbleibenden freien Bindungen sind mit Chloratomen (Cl) besetzt. Bei halogeniertem Methan (1 C-Atom:  $x=0$ ) wird die führende Null weggelassen.

Neben Bezeichnungen wie F12 — oder Freon-12 nach dem ursprünglichen Handelsnamen — gibt es auch die international üblichen Akronyme CFC (engl: chlorofluorocarbon) für vollhalogenierte FCKWs und HCFC für teilhalogenierte FCKWs mit mindestens einem H-Atom ( $y \geq 2$ ).

### Beispiele:

$$\begin{aligned} \text{F11 (CFC-11)} &= \text{CCl}_3\text{F} & : & \quad x = 1 - 1 = \mathbf{0}; \quad y = 0 + 1 = \mathbf{1}; \quad z = \mathbf{1} \\ \text{F12 (CFC-12)} &= \text{CCl}_2\text{F}_2 & : & \quad x = 1 - 1 = \mathbf{0}; \quad y = 0 + 1 = \mathbf{1}; \quad z = \mathbf{2} \\ \text{F113 (CFC-113)} &= \text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3 & : & \quad x = 2 - 1 = \mathbf{1}; \quad y = 0 + 1 = \mathbf{1}; \quad z = \mathbf{3} \\ \text{F140 (HCFC-140)} &= \text{CH}_3\text{CCl}_3 & : & \quad x = 2 - 1 = \mathbf{1}; \quad y = 3 + 1 = \mathbf{4}; \quad z = \mathbf{0} \end{aligned}$$

## B.6 Fehlerrechnung

Der Fehler eines Meßwertes [Stöcker, 1985] ist die Abweichung  $\pm\Delta x$  vom wahren Wert  $x'$ .

$$\text{absoluter Fehler} : \pm\Delta x \quad (\text{B.5})$$

$$\text{relativer Fehler} : \pm\delta x = \pm\frac{\Delta x}{x'} \cdot 100\% \quad (\text{B.6})$$

Der relative Gesamtfehler  $\delta E$  einer Funktion  $E(a \cdot b \cdot \dots)$ , die vom Produkt verschiedener unabhängiger fehlerbehafteter Größen (a, b, ...) abhängt, errechnet sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Gauß:

$$\pm\delta E = \pm\sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2 + \dots} = \pm\sqrt{(\delta a)^2 + (\delta b)^2 + \dots} \quad (\text{B.7})$$

Die **Standardabweichung**  $\sigma$  der Meßwerte  $x_i$  ist die mittlere quadratische Abweichung aller  $x_i$  vom arithmetischen Mittelwert  $\bar{x}$ . Die Standardabweichung einer Meßreihe mit den Werten  $x_i$  ergibt den mittleren Fehler der Einzelmessung mit:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{B.8})$$

Bestimmt man aus einer Meßreihe den Mittelwert  $\bar{x}$  einer Größe, so ist der mittlere Fehler dieses Mittelwertes:

$$\bar{\sigma}_x = \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_i^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{B.9})$$

Die relativen Standardfehler von Meßwert und Mittelwert ergeben sich aus den Gleichungen B.8 und B.9 mit:

$$\delta x = \frac{\sigma_x}{\bar{x}} \quad ; \quad \delta \bar{x} = \frac{\bar{\sigma}_x}{\bar{x}} \quad (\text{B.10})$$

Gehorcht die Streuung aller Meßwerte  $x_i$  um ihren Mittelwert  $\bar{x}$  einer standardisierten Normalverteilung [Schönwiese, 1985], dann liegen bei den mit  $\sigma_x$  und  $\bar{\sigma}_x$  beschriebenen Fehlern 68,26% aller Meßwerte  $x_i$  innerhalb des Intervalls  $\bar{x} \pm \sigma_x$ . Die *einfache* Standardabweichung  $\sigma$  wird zur Beschreibung statistischer experimenteller Meßfehler standardmäßig verwendet. Für eine konservativere Fehlerabschätzung kann auch die *doppelte* Standardabweichung  $2\sigma$  verwendet werden. Bei den gleichen Voraussetzungen liegen dann 95,44% aller Meßwerte  $x_i$  innerhalb  $\bar{x} \pm 2 \cdot \sigma_x$ .



## B.7 Varianz

Das Quadrat der Standardabweichung  $\sigma$  heißt **Varianz** [Schönwiese, 1985].

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_i^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (\text{B.11})$$

Aus der Additivitätseigenschaft der Varianz [Schönwiese, 1985] folgt für zwei stochastisch unabhängige Größen  $x$  und  $y$  [Bosch, 1995]:

$$\sigma_{x+y}^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 \quad (\text{B.12})$$

$$\text{und folglich ist } \sigma_x = \sqrt{\sigma_{x+y}^2 - \sigma_y^2} \quad (\text{B.13})$$

## B.8 Korrelation und Regression

Mit Meßunsicherheiten behaftete zusammengehörige Parameter  $x_i$  und  $y_i$  (z. B. die gleichzeitig gemessenen Mischungsverhältnisse zweier Substanzen) werden mit Hilfe der **Korrelation** auf statistische Zusammenhänge untersucht [Schönwiese, 1985; Stöcker, 1985]. Einen linearen Zusammenhang für das Meßwertpaar  $(x_i, y_i)$  beschreibt der **Korrelationskoeffizient**  $r_{xy}$  nach Pearson:

$$r_{xy} = \frac{\varsigma_{xy}}{\sqrt{\varsigma_x \cdot \varsigma_y}} \quad (\text{B.14})$$

mit

$$\begin{aligned} \varsigma_x &= \sigma_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_i^n (x_i - \bar{x})^2 \\ \varsigma_y &= \sigma_y^2 = \frac{1}{n-1} \sum_i^n (y_i - \bar{y})^2 \\ \varsigma_{xy} &= \frac{1}{n-1} \sum_i^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \\ &= \frac{1}{n-1} \sum_i^n x_i \cdot y_i - \frac{\sum_i^n x_i \cdot \sum_i^n y_i}{n} \end{aligned}$$

Der Korrelationskoeffizient  $r_{xy}$  mit  $-1 \leq r_{xy} \leq 1$  hat folgende Eigenschaften:

- $r_{xy} = \pm 1$  : exakte lineare Korrelation von  $x$  und  $y$
- $r_{xy} = 0$  : kein linearer Zusammenhang zwischen  $x$  und  $y$
- $r_{xy} > 0$  : positiv-lineare Beziehung zwischen  $x$  und  $y$
- $r_{xy} < 0$  : negativ-lineare Beziehung zwischen  $x$  und  $y$
- $r_{xy} = r_{yx}$  : die lineare Korrelation ist symmetrisch

Zur Interpretation einer Korrelationsanalyse wird häufig das Quadrat des Korrelationskoeffizienten, das **Bestimmtheitsmaß**  $B_{xy}$  verwendet:

$$B_{xy} = r_{xy}^2 \quad \text{bzw.} \quad B_{xy} = r_{xy}^2 \cdot 100\% \quad (\text{B.15})$$

Diese Maßzahl beschreibt die relative erklärte Varianz:  $B_{xy}\%$  der beobachteten Varianz der abhängigen Größe  $y$  kann durch die Varianz der unabhängigen Größe  $x$  erklärt werden. Die restlichen  $(1 - B_{xy})\%$  sind eine nicht erklärte Varianz der abhängigen Größe  $y$ .

Bei der **Regression** wird versucht, die systematischen Zusammenhänge zwischen den Parametern  $x_i$  und  $y_i$  funktional darzustellen. Bei der linearen Regression wird mit der Methode der kleinsten Quadrate (Minimalprinzip nach Gauß) eine Gerade

$$y = f(x) = mx + b \quad (\text{B.16})$$

berechnet, bei der die Summe der Abstandsquadrate  $(\varsigma_x, \varsigma_y)$  minimal ist.

Weisen die Meßunsicherheiten der beiden Parameter  $x$  und  $y$  eine vergleichbare Größenordnung auf, ist die Summe der Quadrate der Abweichungen in  $y$ -Richtung und in  $x$ -Richtung gleichzeitig zu minimieren [*Hartung et al.*, 2002]. Die Steigung  $b$  der Regressionsgeraden ist dann:

$$m = \frac{-A + \sqrt{r_{xy}^2 + A^2}}{r_{xy}} \quad (\text{B.17})$$

mit

$$A = \frac{1}{2} \cdot \left( \sqrt{\frac{\varsigma_x}{\varsigma_y}} - \sqrt{\frac{\varsigma_y}{\varsigma_x}} \right)$$

Der Achsenabschnitt  $a$  errechnet sich aus den Mittelwerten der Parameter  $x$  und  $y$  und dem Regressionskoeffizient  $b$ :

$$b = \bar{y} - b \cdot \bar{x} \quad (\text{B.18})$$

Diese spezielle lineare Regression ist symmetrisch, d. h. die Umkehrfunktion von  $y = f(x)$  ist gleich der Funktion  $x = f(y)$ .

# Anhang C

## GhOST II: Technik

### C.1 Elektronische Komponenten

#### C.1.1 Multifunktionskarte ADC2

Zwei Interfacekarten vom Typ ADC2 der Firma Exxact werden im GhOST II zur Prozeßdatenerfassung und zur Steuerung verschiedener Komponenten verwendet (s. Abbildung 2.3). Diese Karten sind, wie auch die ADC3-Interfacekarten, für das AT96-Bussystem ausgelegt. Der Funktionsumfang der Karten ist in Tabelle C.1 zusammengefaßt.

Über die digitalen Ausgänge der beiden ADC2-Karten wird die Relaiskarte gesteuert (s. C.1.4). Von den verfügbaren acht analogen Ausgängen sind drei zur Sollwert-Steuerung der MKS-Druckregler vorgesehen, einer steuert auf der Analogkarte den Signalausgang von RGD und ECD2. Die übrigen vier analogen Ausgänge stehen auf dem Verteilerboard frei zur Verfügung (s. Abb. C.1). Die 32 analogen Eingänge dienen zur Meßwerterfassung der verschiedenen Druck- und Massenflußsensoren, der MKS-Druckregler, dem Ausgangssignal der Temperaturkarte und der 9 V-Batterie (Konstantspannung zur Kontrolle der A/D-Wandlung). Die Setra-Drucksensoren und die Temperaturkarte werden dabei differentiell, alle anderen gegen die Masse der Karte gemessen. Das Steuerprogramm `hagar030.exe` registriert die Meßdaten der beiden ADC2-Karten mit einer zeitlichen Auflösung von 1 Hz.

*Tabelle C.1:* Funktionsumfang einer ADC2-Karte.

Anzahl	Funktion	Bemerkungen
16	analoge Eingänge, 12 bit	einzelwählbar zwischen Messung gegen Masse oder differentiell; acht verschiedene Spannungsbereiche von 0 V...+0,6125 V bis -10 V...+10 V
4	analoge Ausgänge 12 bit	0...10 V
4	digitale Eingänge	(im GhOST II nicht verwendet)
8	digitale Ausgänge	max. 500 mA
1	Zähler	(im GhOST II nicht verwendet)

### C.1.2 Analog-Digital-Wandler ADC3

Zur Aufzeichnung der analogen Meßsignale der Detektoren ECD1, ECD2 und RGD kommen zwei Analog-Digital-Wandlerkarten (A-D-Converter) vom Typ ADC3 zum Einsatz. Sie bieten in verschiedenen Meßbereichen eine Auflösung von 16 bit bei variabler Integrationszeit. Von den 16 verfügbaren Meßkanälen der ADC3-Karten wird aber nur je einer genutzt, um die für die Analyse der Chromatogramme notwendige hohe zeitliche Auflösung und eine möglichst lange Integrationszeit zur Rauschunterdrückung zu erreichen.

Der verwendete Meßbereich bei beiden ADC3-Karten im GhOST II ist 0 V...+1,25 V. Die Karten werden bei einer Wandelrate — also die Anzahl von Datenpunkten pro Sekunde — von 10 Hz betrieben, was eine maximale Integrationszeit der Detektorsignale von 70 ms erlaubt. Die Detektorsignale werden dabei differentiell, und von der Stromversorgung der ADC3-Karte galvanisch getrennt, gewandelt.

Bei jedem Start eines neuen Chromatogramms werden die ADC3-Karten synchronisiert und schreiben dann die Meßdaten in einen internen Datenpuffer. Am Ende des Chromatogramms werden die Daten (ca. 1,8 kB pro Karte und Chromatogramm) vom Rechner ausgelesen.

### C.1.3 Verteilerboard

Das Verteilerboard besteht aus zwei zweiseitigen Platinen, die über Pfostenstecker miteinander verbunden sind (vgl. Abbildungen C.1 und C.2 auf den Seiten 143 und 144). Auf dem Verteilerboard werden die verschiedenen Versorgungsspannungen und Signale vieler elektronischer Komponenten des GhOST II zusammengeführt. So ist es möglich jedes Bauteil (Drucksensoren, Druckregler, Massenflusssensoren, etc.) mit nur einer Steckverbindung anzuschließen, die die Stromversorgung und alle Meß- und Steuersignale der Komponente beinhaltet. Die Meß- und Steuersignale — allesamt Spannungen — werden vom Verteilerboard über Flachbandkabel an die beiden ADC2-Karten weitergeleitet (vgl. Abbildung 2.3 auf Seite 53).

Auf dem Verteilerboard selbst ist ein einfacher Drucksensor zur Messung des Umgebungsluftdrucks untergebracht. Ein Drehschalter mit drei Schaltpositionen, der sich an der Gehäusefront des GhOST II befindet, ist über eine Steckverbindung an das Verteilerboard angeschlossen. Über einen Spannungsteiler (Abbildung C.1) werden aus 10 V — je nach Position des Drehschalters — die Spannungen 0 V, 2,5 V und 5 V erzeugt und auf einem analogen Eingang einer ADC2-Karte registriert. Das Steuerprogramm `hagar030.exe` fragt zum Beginn jedes neuen Chromatographie-Zyklus so die Position des Drehschalters ab und wechselt je nach Schaltposition die Betriebsart des GhOST II. Drei mögliche Betriebsarten sind dabei mit dem Konfigurationseditor `helga030.exe` frei konfigurierbar. Für den Einsatz in SPURT wurden Einstellungen für Meßbetrieb, Kalibrationsmessungen oder Standby eingerichtet.

### C.1.4 Relaiskarte

Die Relaiskarte (vgl. Abbildungen 2.3 und C.3) dient zur Ansteuerung von Leistungskomponenten im GhOST II. Die Baugruppe selbst wird mit 28VDC betrieben und schaltet außerdem die Wechselspannungen 110 VAC und 50 VAC aus der Primär- und Sekundärspule des Ringkerntransformators. Intern wird für die Logikbaugruppen mittels Linearregler eine Spannung von 5 VDC erzeugt und ein transistorgesteuerter Spannungsregler generiert aus den 28 VDC durch Pulsweitenmodulation die 24 VDC für die Pumpe.

Über die digitalen Ausgänge der beiden ADC2-Karten gesteuert schalten die in Tabelle C.2 aufgezählten Bauteile die Lastströme für bis zu sechs Magnetventile, die Pumpe, die beiden ECD-Heizungen, den RGD, sowie die beiden Watlow-Temperaturregler. Die Logikausgänge der beiden Temperaturregler wiederum steuern über zwei Halbleiterrelais auf der Relaiskarte die Heizströme der beiden GC-Öfen.

Auch zur Schaltung des ECD-Heizstromes wurden ursprünglich Halbleiterrelais verwendet (s. Abb. C.3). Diese leiten aber erst bei Spannungsdifferenzen von 1–2 V, was bei Wechselstrom zu einer verlängerten Nulldurchgangszeit führt. Die Heizungsregelung auf der ECD-800-Platine arbeitet mit einem Nulldurchgangsschalter und dieser ließ mit den verwendeten Relais nur noch die positiven Halbwellen des Heizstromes durch. Die effektive Heizspannung wurde um die Hälfte, die Heizleistung auf ein Viertel reduziert.

Tabelle C.2: Funktionen der Relaiskarte

Bauteile	Arbeitsspannung	Verbraucher
2 ICs	28 VDC	6 Magnetventile
1 Spannungsregler	24 VDC	Pumpe
2 mechanische Relais	50 VAC	2 ECD-Heizungen
1 Halbleiterrelais	110 VAC	RGD
2 Halbleiterrelais	28 VDC	2 Watlow-Temperaturregler
2 Halbleiterrelais	28 VDC	2 GC-Öfen

### C.1.5 Analogkarte

Die Analogkarte (vgl. Abbildungen 2.3 und C.4) dient zur Verstärkung und Verteilung der Detektor-Signale (ECDs und RGD). Die Baugruppe wird mit  $\pm 15$  VDC betrieben. Über Potentiometer einstellbare analoge Verstärker ermöglichen für jeden Detektor eine Verstärkung um einen Faktor 1–100 und eine Nullpunktsverschiebung des Signals.

Das verstärkte Signal des ECD1 wird direkt an eine ADC3-Karte ausgegeben; die andere ADC3-Karte erhält wahlweise das verstärkte Signal des RGD oder des ECD2. Dies wird über einen analogen Spannungs-Ausgang einer ADC2 gesteuert, der über das Verteilerboard mit der Analogkarte verbunden ist: Bei einer anliegenden Spannung von 5 V leitet die Analogkarte

das Signal vom ECD2 zur ADC3 und das RGD-Signal via Verteilerboard auf einen analogen Eingang (12 bit Auflösung) einer ADC2; bei einer Spannung von 0 V wird das RGD-Signal mit einer höheren Auflösung aufgezeichnet und das Signal vom ECD2 zur ADC2 geleitet.

Auf der Analogkarte wird zudem aus  $\pm 15\text{V}$  eine stabilisierte Spannung von 10 V zum Betrieb der Massen-Flußsensoren (MFM) generiert und an das Verteilerboard weitergeleitet.

### C.1.6 Temperaturkarte

Die Temperaturkarte (vgl. Abbildung C.5) ist eine AT96-buskompatible Interfacekarte und dient zur Messung von Temperaturen an bis zu 30 Meßstellen in bis zu 4 Meßbereichen. Die benötigten Versorgungsspannungen von 5 VDC und  $\pm 12\text{--}15\text{ VDC}$  bezieht die Temperaturkarte über die entsprechenden AT96-Busleitungen.

Als Meßwertaufnehmer werden Temperaturwiderstände eingesetzt. Für jeden Sensor kann eine von vier möglichen Kennlinien ausgewählt werden, die durch eine Kombination von jeweils drei Widerständen festgelegt wird. Die im GhOST II eingesetzten Karten sind für Pt100-Temperaturwiderstände und die in Tabelle C.3 angegebenen Meßbereiche ausgelegt.

Tabelle C.3: Meßbereiche der Temperaturkarte

Bereich	Min. Temperatur	Max. Temperatur
0	-20°C	100°C
1	-20°C	400°C
2	-100°C	100°C
3	nicht bestückt	

Die Karte erzeugt eine Referenzspannung (ca. 5V) zur Messung der Pt100-Widerstände, verwendet zwei Multiplexer für die Auswahl der Sensoren, sowie einen Multiplexer zur Auswahl der vier verschiedenen Meßbereiche. Das Ausgangssignal ist eine die Temperatur repräsentierende Ausgangsspannung (0–5 V), die im GhOST II an eine ADC2-Wandlerkarte weitergeleitet und dort differentiell gemessen wird. Die Auswahl der Meßstelle und eines von vier Meßbereichen erfolgt über ein Steuerwort von den Programmen `hagar030.exe` und `helga030.exe`, ausgegeben auf dem AT96-Bus.

Die 30 Sensorkanäle der Temperaturkarte müssen einzeln kalibriert werden. Der Konfigurationseditor `helga030.exe` enthält dafür ein automatisches Kalibrationsprogramm, das durch die Messung von drei Festwiderständen, die Temperaturen innerhalb des gewählten Meßbereichs simulieren, eine quadratische Kalibrationskurve errechnet. Dazu wird ein einfaches Testgerät eingesetzt, bei dem die verschiedenen Festwiderstände mit einem Drehschalter ausgewählt werden.



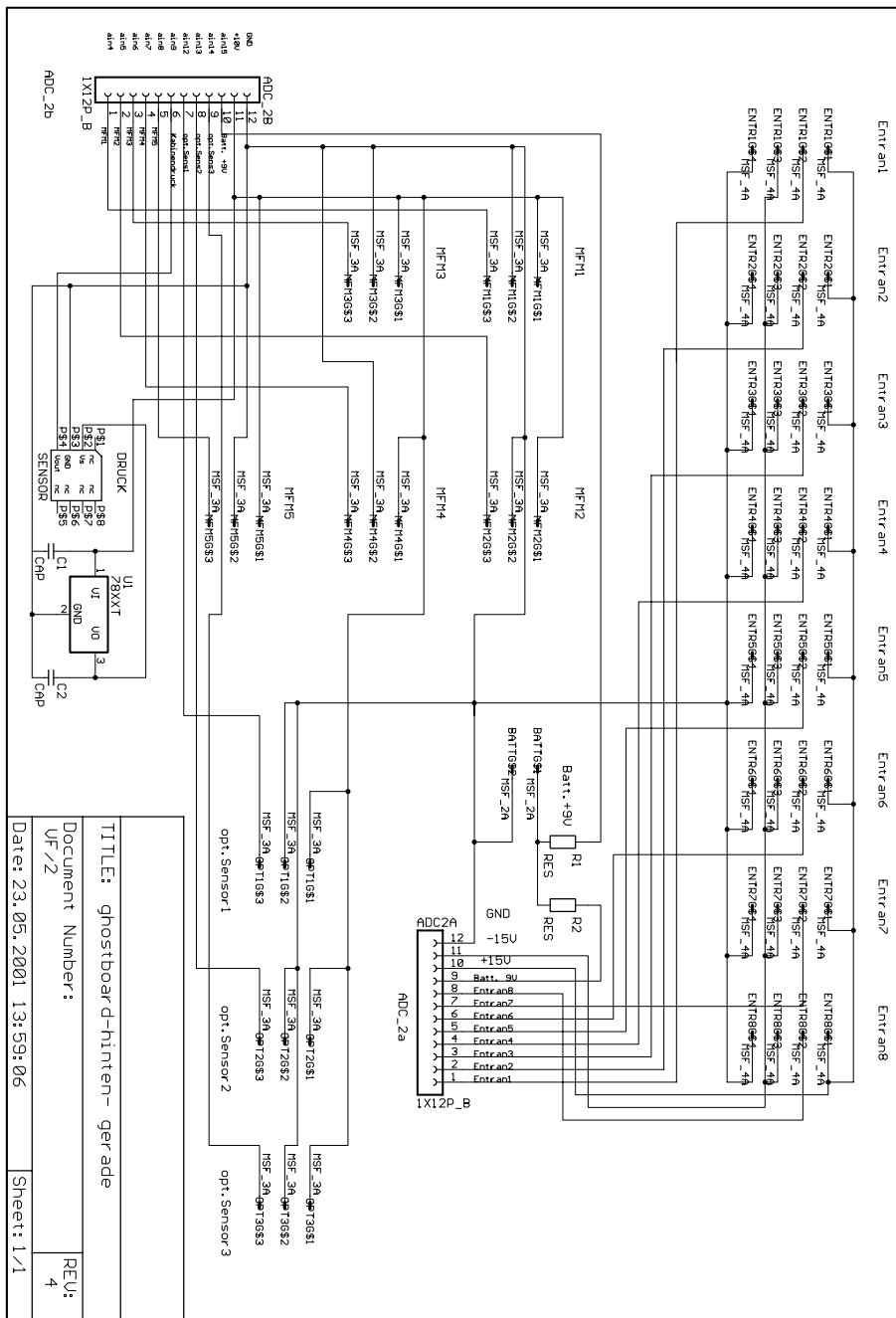


Abbildung C.2: Schaltplan der Rückseite des Verteilerboards.



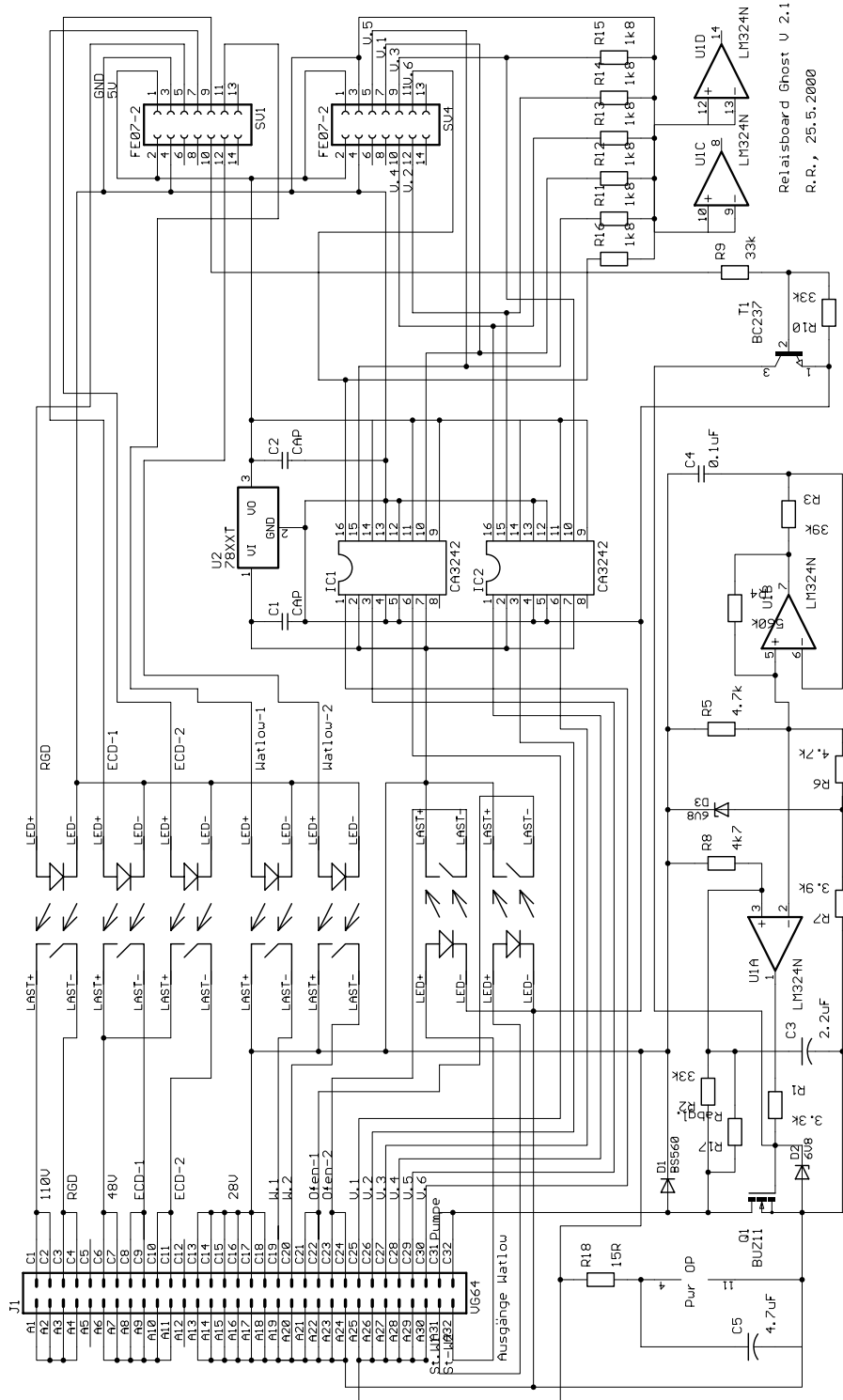


Abbildung C.3: Schaltplan der Relaiskarte.

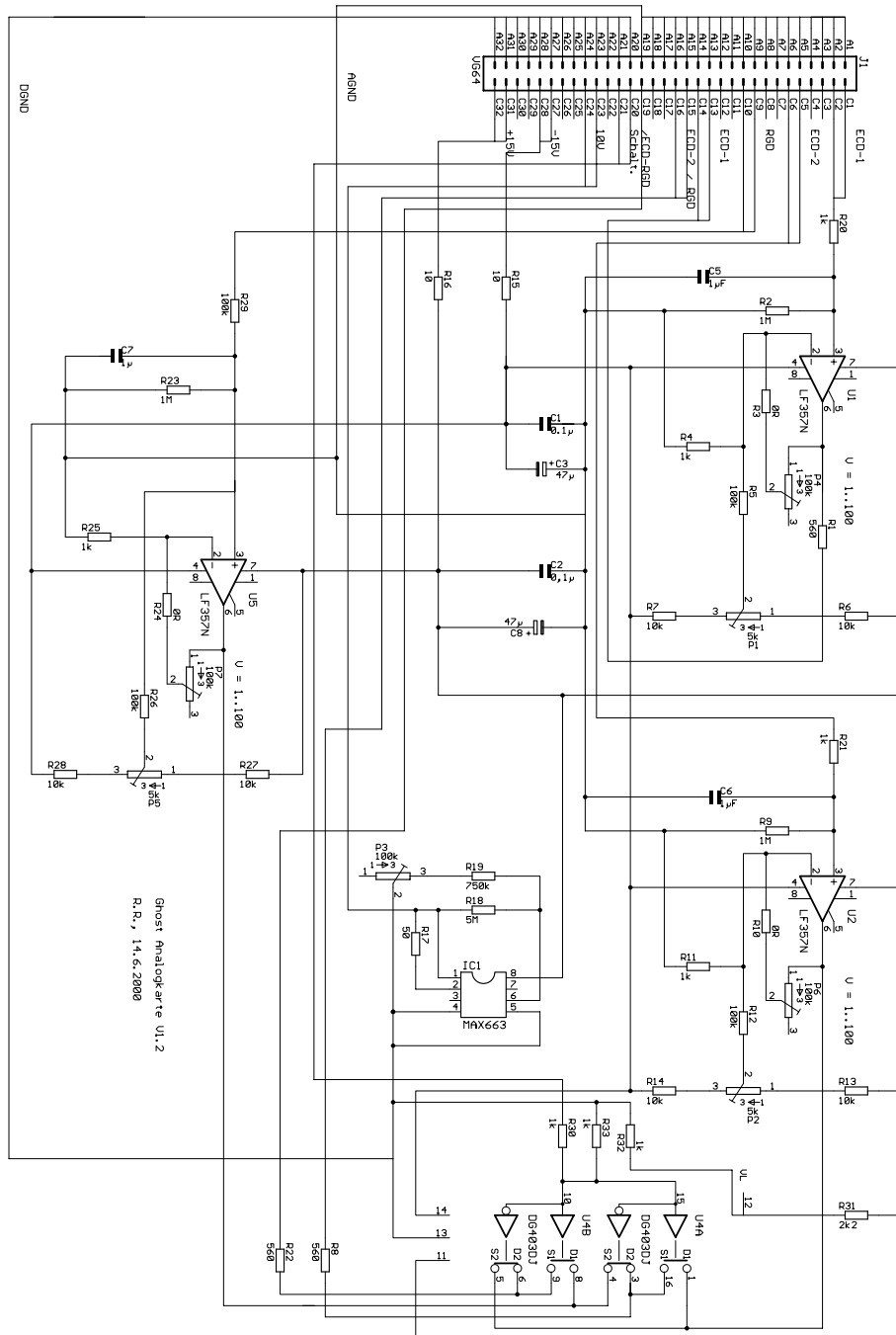


Abbildung C.4: Schaltplan der Analogkarte.

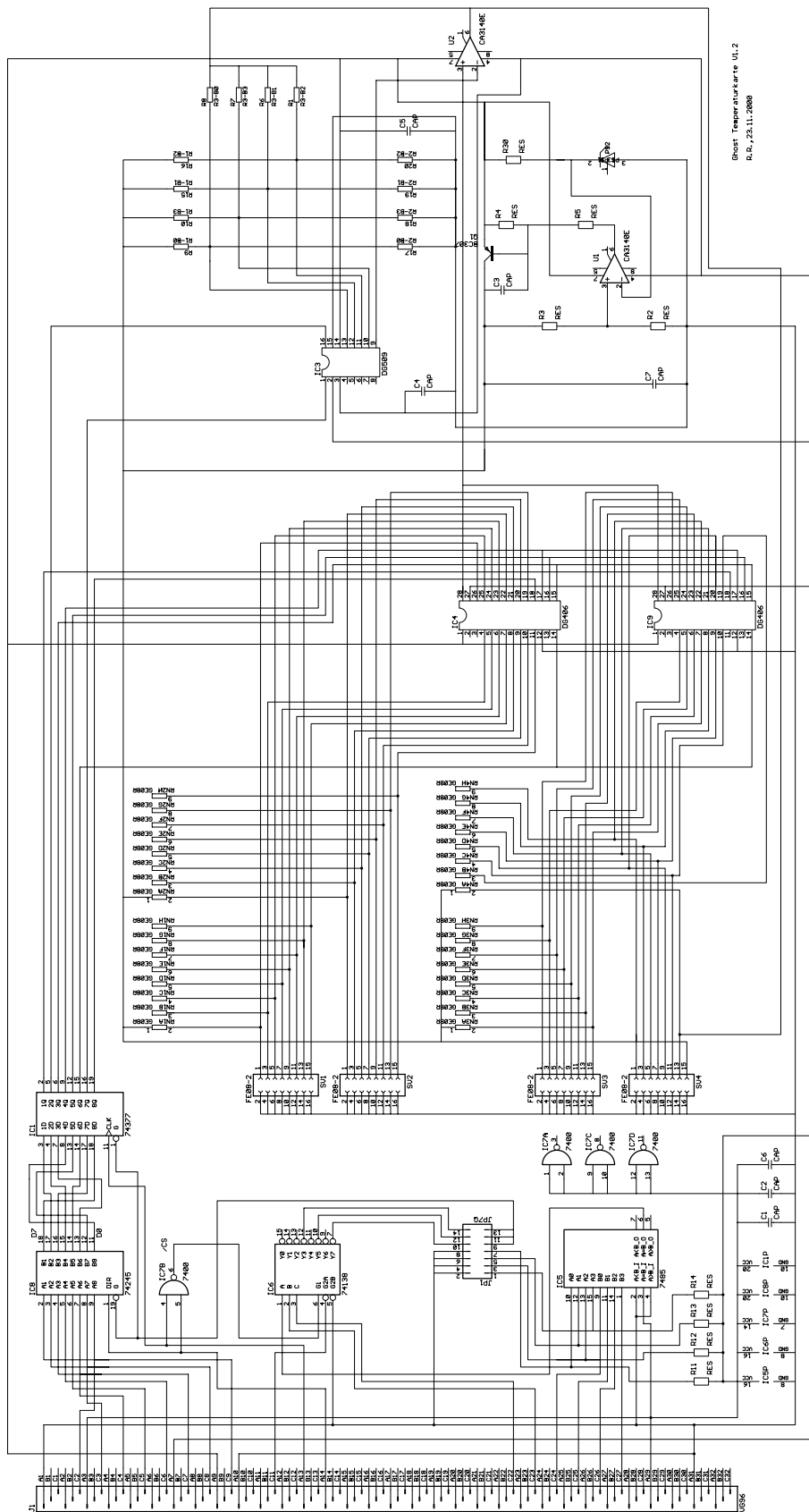


Abbildung C.5: Schaltplan der Temperaturkarte.

## C.2 Software

### **hagar030.exe**

Das Programm **hagar030.exe** ist für die vollautomatische Steuerung und zur Überwachung des GhOST II zuständig. Es schaltet die GSVs und die analogen bzw. digitalen Ausgänge der ADC2-Karten; zeichnet die Chromatogramme und die *Housekeeping*-Daten (dazu gehören alle von den ADC2-Interfacekarten gemessenen Werte, die Schaltstellungen aller Ventile und Relais, sowie die analogen Ausgänge und der Betriebsmodus des Steuerprogramms) in regelmäßigen Programmzyklen auf. Beim GhOST II ist die Länge eines solchen Chromatographie-Zyklus zwei Minuten.

Das Steuerprogramm unterscheidet verschiedene Betriebszustände, die durch eine jeweils frei konfigurierbare Befehlssequenz eingeleitet werden. Beim GhOST II werden drei Betriebsmodi über einen Drehschalter an der Gehäusefront (s. Abschnitt C.1.3 auf Seite 140) eingestellt:

1. Standby: Die Säulenöfen und Detektoren werden auf Betriebstemperatur gehalten, alle Ventile stehen in ihrer Grundstellung, es wird keine Chromatographie betrieben und nur die Housekeeping-Daten werden aufgezeichnet.
2. Kalibrationsmodus: Das Programm durchläuft kontinuierlich die eingestellten Schaltzyklen und mißt dabei das angeschlossene Kalibriergas.
3. Meßmodus: Die Pumpe läuft permanent. Nach einem konfigurierbaren Flugplan werden in den kontinuierlich laufenden Programmzyklen Außenluft und Kalibriergas gaschromatographisch analysiert.

Durch verschiedene Überwachungsfunktionen kann auch programmgesteuert ein *Shutdown*-Modus aktiviert werden. Das Instrument schaltet sich dabei soweit wie möglich ab. So kann eine mögliche Beschädigung der Detektoren oder Säulen durch Überhitzung oder durch mangelndes Trägergas vermieden werden. Nur durch ein gezieltes Beenden des Steuerprogramms und einen Neustart kann dieser Modus verlassen werden.

Für den Laborbetrieb und zur Einstellung des Gaschromatographen kann **hagar030.exe** optional in einem graphischen Modus betrieben werden. Dabei stehen drei wählbare Bildschirmdarstellungen zur Verfügung: Zwei bieten eine graphische Darstellung der Chromatogramme, die von den jeweiligen ADC3-Interfacekarten aufgezeichnet werden. Auf jeder dieser Seiten können bis zu 30 konfigurierbare Anzeigen für Meßwerte der verschiedenen Sensoren und der Schaltstellungen aller Ventile eingeblendet werden. Die dritte Bildschirmdarstellung stellt alle Ein- und Ausgänge dar, die von den ADC2- und ADC3-Karten erfaßt oder gesteuert werden.

Im graphischen Modus besteht außerdem die Möglichkeit, über die PC-Tastatur jede Schaltmöglichkeit der ADC2-Karten und die Schaltung der GSVs manuell zu steuern. Eine Einstellung der Gaschromatographie läßt sich so mit **hagar030.exe** komfortabel durchführen.

### **helga030.exe**

Der Konfigurationseditor `helga030.exe` erzeugt und bearbeitet die für den Betrieb von `hagar030.exe` benötigten Konfigurations- und Kalibrationsdateien. Mit `helga030.exe` können folgende Einstellungen von Hardware und Software vorgenommen werden:

- Adressen aller verwendeten AT96-Bus-Interfacekarten.
- Konfiguration der digitalen Ausgänge der ADC2-Karten und der angeschlossenen GSVs.
- Nutzung, Meßbereich und quadratische Kalibrationsfunktionen aller analogen Ein- und Ausgänge der ADC2-Karten.
- Nutzung, Meßbereich und quadratische Kalibrationsfunktionen der Temperaturkarte. Ein automatisches Kalibrationsprogramm für die Meßkanäle der Temperaturkarte ist in `helga030.exe` integriert.
- Zeitliche Abfolge der Schaltbefehle in einem Chromatographiezyklus.
- Flugpläne für die verschiedenen Betriebsarten, die die Abfolge der Kalibrations- und Außenluftmessungen festlegen.
- Überwachungsfunktionen: Werden einstellbare Schwellenwerte bei den Meßkanälen einer ADC2- oder der Temperaturkarte über- oder unterschritten, können wahlweise analoge und digitale Ausgänge bzw. GSVs geschaltet oder der Betriebsmodus gewechselt werden (so wird z. B. der Shutdown-Modus aktiviert, wenn der Druck in einer Trägergasflasche und der Vordruck am Feindruckregler zu niedrig sind.)

### **hamlt030.exe und das NOAA-Chrom-Paket**

Das Programm `hamlt030.exe` erzeugt aus den von `hagar030.exe` binär gespeicherten Daten Textdateien im ASCII-Format. Diese Textdateien können anschließend mit dem NOAA-Chrom-Paket ausgewertet werden:

Das bei NOAA/CMDL entwickelte NOAA-Chrom ist ein flexibles Chromatographie-System, basierend auf einer Makrosprache des Datenauswertungsprogramms *Igor Pro* von WaveMetrics [Strunk, 1999; Riediger, 2000]. Mit NOAA-Chrom können die Chromatogramme graphisch dargestellt, mit verschiedenen Verfahren geglättet und integriert werden. Umfangreiche Funktionen von NOAA-Chrom ermöglichen auch die Kalibration der Außenluft-Messungen mit den Kalibrations-Messungen, die Berechnung der gemessenen Mischungsverhältnisse, sowie die automatisierte Darstellung von Chromatographie- und Housekeeping-Daten.

## C.3 Komponenten im GhOST II

Bauteil / Modell	Details	Hersteller / Vertrieb
<b>AT96-Bus PC</b>		
AT96-FOX-2	Pentium 233 MHz 40MB Disk-On-Chip 10/100 Base T-Ethernet	Lippert Automationstechnik Hans-Thoma-Str. 11 68163 Mannheim
AT96-BUS8Z-1	Busrückwand mit 8 Slots	
<b>DC/DC-Wandler</b>		
WR24T05-15/55K	Eingang: 18–36 VDC Ausgang: +5 VDC; 5 A Ausgang: ±15 VDC; 1 A	Ultimate Renaissance GmbH Dr.-Aigner-Str.13 92224 Amberg
<b>Druckminderer</b>		
Alpha	Aluminium	GasTech Gastechnik GmbH Stahlbaustraße 7 a+b 44577 Castrop-Rauxel
Tescom 04-1A3AGGNN-Z	Edelstahl	WSM Präzisionsarmaturen Robert-Bosch-Str. 3 85296 Rohrbach
<b>Druckregler</b>		
MKS 640A13TS1V12V	Absolutdruckregelung inkl. Baratron, Regelelektronik und Proportionalventil	MKS Instruments GmbH Schatzbogen 43 81829 München
TAVCO 2391243-21-9	Regelbereich: 15 ±0,5 PSI 1/4" NPT Innengewinde	TAVCO, Inc. 20500 Prairie Street Chatsworth, CA 91311, USA
<b>Drucksensor</b>		
Keller PA-21 /80077MOD 300	0–300 bar über 1bar absolut 1/8" NPT Außengewinde Eingang 13–28 VDC Ausgang 0–10 VDC	Keller Druckmesstechnik Schwarzwaldstr.17 79798 Jestetten
Keller PA-21 /80400MOD 10	0–10 bar absolut 1/8" NPT Außengewinde Eingang 13–28 VDC Ausgang 0–10 VDC	
Setra 205-5	0-25 psi absolut 1/4" NPT Innengewinde Eingang 18–30 VDC Ausgang 0–5 VDC	SETRA / Synotech GmbH Franzosenberg 9 52441 Linnich
<b>ECD</b>		
ECD80	Elektroneneinfangdetektor	Fisons / ThermoQuest Boschring 12
ECD800	Kontrolleinheit für ECD80	63329 Egelsbach

Bauteil / Modell	Details	Hersteller / Vertrieb
<b>Elektrik &amp; Elektronik</b>		
Steckverbinder		RS Components GmbH
Kabel		Hessenring 13 b
Rackmaterial		64546 Mörfelden-Walldorf
elektronische Bauteile		
RS232-Optokoppler		Farnell GmbH
Ringkerntransformator		Grünwalder Weg 30 82041 Deisenhofen
		Conrad Electronic GmbH Klaus-Conrad-Str. 2 92530 Werneberg-Köblitz
		Bürklin OHG Schillerstr. 41 80336 München
<b>Feindruckregler</b>		
PRV 16	Aluminium	Fisons / ThermoQuest
PRV 20/3	Messing	Boschring 12 63329 Egelsbach
Porter 4000-AMVS-60	Aluminium	WSM Präzisionsarmaturen Robert-Bosch-Str. 3 85296 Rohrbach
<b>Flußsensor</b>		
AWM3100V	0-200 ml/min Eingang 10 VDC Ausgang 1-5 VDC	Honeywell / Farnell GmbH Grünwalder Weg 30 82041 Deisenhofen
AWM3300V	0-1000 ml/min Eingang 10 VDC Ausgang 1-5 VDC	
<b>Gase</b>		
ArMH (ECD)	Argon 4.8	95 Vol.%
	Methan 3.5 (FCKW < 1ppb)	5 Vol.%
N <sub>2</sub> (ECD)	Stickstoff 5.0 (FCKW < 1ppb)	60486 Frankfurt
Synthetische Luft ("Scientific")	Sauerstoff 5.0	20,5 Vol.%
	Stickstoff 5.0	79,5 Vol.%
<b>Gasflasche</b>		
B 1	Edelstahlflasche (1 Liter) mit Prüfgasanschluß	GasTech Gastechnik GmbH Stahlbaustraße 7 a+b 44574 Castrop-Rauxel
795.16720 (40 Liter)	aus Aluminium-Knetlegierung TRG 801/802 und MGI-Spez.	Messer Griesheim GmbH Fritz-Klatte-Str. 6
795.16520 (10 Liter)	TÜV / 200-300 Bar Prüfgasanschluß nach DIN 477 aus Messing	65933 Frankfurt

Bauteil / Modell	Details	Hersteller / Vertrieb
<b>GSV</b>		
VALCO ET212UWEX	2-Pos.-12Wege Ventil mit mikroelektr. Antrieb	VALCO / Macherey-Nagel Neumann-Neander-Str. 6-8 52313 Düren
VALCO ET210UWEX	2-Pos.-10Wege Ventil mit mikroelektr. Antrieb	
<b>Heizpatrone</b>		
KMFE0040C011A	28 VDC, 30 W	Watlow Electric GmbH Lauchwasenstr. 1 76709 Kronau
<b>Interfacekarten</b>		
iPROC-AT96 ADC3 (16 Bit)	integrierender AD-Wandler Sonderversion mit internem Datenpuffer	exxact GmbH Rheinstr. 7 41836 Hückelhoven
iMULTI-AT96 ADC2 (12 Bit)	Multifunktions Interfacekarte 16 analoge Eingänge 4 analoge Ausgänge Digital: je 8 Ein- und Ausgänge 4 Zählereingänge	
<b>Isoliermaterial</b>		
DOTHERM PD DOGLAS ELOFLEX		DO THERM GmbH & Co. KG Hesslingsweg 65-67 44309 Dortmund
<b>Kapillarsäulen</b>		
CP7516 CP7517	PLOT Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCl 10m PLOT Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCl 25m	Varian Deutschland GmbH Alsfelder Str. 6 64289 Darmstadt
<b>Leiterplatten</b>		
	Doppelseitige Leiterplatten mit Bohrungen	SchiBe Elektronik Mühlenstr. 9 78050 Villingen
<b>Lüfter</b>		
8414NGH 414H	80x80x25mm/24VDC/79m <sup>3</sup> /h 40x40x20mm/24VDC/13,5m <sup>3</sup> /h	Scheffel elektrotech. Vertrieb Siemensstr. 62 70839 Gerlingen
<b>Magnetventile</b>		
Serie 3	2-Wege- und 3-Wege-Ventile 24 VDC	General Valve / Parker 19 Gloria Lane Fairfield, NJ 07004, USA
<b>Molekularsieb</b>		
Part# 5605	gewaschenes Molekularsieb 5 Å, 80/100 mesh	Alltech Deutschland GmbH Esmarchstraße 6 23795 Bad Segeberg



Bauteil / Modell	Details	Hersteller / Vertrieb
<b>Pumpe</b>		
PM15706-84.3	2stufige Membranpumpe 24 VDC Ventilkopf aus Aluminium Membran & Ventile: EPDM	KNF Neuberger GmbH Alter Weg 3 79112 Freiburg
<b>Reduktions-Gasdetektor</b>		
RGD-2		Trace Analytical / SAES Getters GmbH Geroldsteiner Str. 1 50937 Köln
<b>Teflonschläuche</b>		
FEP-Schlauch	Außendurchmesser 3/16" und 1/4"	Novodirect GmbH Am Storchennest 24 77694 Kehl
<b>Temperaturregler</b>		
935A-1CC1-000G	Eingang: 24–28 VDC Logigausgang 5 VDC	Watlow Electric GmbH Lauchwasenstr. 1 76709 Kronau
<b>Trägergasreinigung</b>		
OT3-2	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O-Filter	ict Handels-GmbH Benzstr. 3 61352 Bad Homburg  Agilent Technologies Hewlett-Packard-Str.8 76337 Waldbronn
<b>Verrohrung &amp; Verschraubung</b>		
Swagelok	Edelstahl, Teflon, Nylon	B.E.S.T. Ventil+Fitting GmbH Robert-Bosch-Str. 20 63477 Maintal
Valco	Edelstahl	VALCO / Macherey-Nagel Neumann-Neander-Str. 6–8 52313 Düren



# Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr(e) (lat.: annus)
AC	Wechselspannung (engl.: alternating current)
ADC2	PC-Interfacekarte zur Gerätesteuerung und Meßdatenerfassung der Fa. Exxact
ADC3	PC-Interfacekarte zur hochauflösenden (16bit) Meßdatenerfassung der Fa. Exxact
AFO 2000	Atmosphärenforschung 2000 (BMBF-Projekt)
ALE	Atmospheric Lifetime Experiment
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
$B_{xy}$	Bestimmtheitsmaß [%]
Cb	Cumulonimbus
CFC	<u>chlorofluorocarbon</u> (engl. Bezeichnung für Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoff)
CLD	Chemilumineszenz-Detektor
CMDL	Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
DC	Gleichspannung (engl.: direct current)
d	Tag(e) (lat.: dies)
ECD	Elektroneneinfangdetektor (engl.: Electron Capture Detector)
ECMWF	Europäisches Zentrum für mittelfristige Wettervorhersage (engl. European Center for Medium Range Weather Forecast)
EMV	elektromagnetische Verträglichkeit
ENVISAT	ENVIronment SATellite
ESA	Europäische Weltraum Organisation (European Space Agency)
EU	Europäische Union
$f$	Coriolis-Parameter
F11	Freon-11 (CCl <sub>3</sub> F)
F12	Freon-12 (CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )
FCKW	Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoff
FISH	Fast In-situ Hygrometer (Forschungszentrum Jülich)

ft	Fuß (engl.: foot), im Flugverkehr übliches Höhenmaß mit 1 ft(12 Zoll) = 0,3048 m
<i>g</i>	Erdbeschleunigung
GFD	Gesellschaft für Flugzieldarstellung
GhOST (II)	<b>G</b> as <b>ch</b> romatograph for the <b>O</b> bservation of <b>S</b> tratospheric <b>T</b> racers (II)
GC	Gaschromatograph / Gaschromatographie
GCM	Globales Zirkulationsmodell (engl.: Global Circulation Model)
GMT	Greenwich Mean Time
GSV	Gas-Schaltventil (engl.: Gas Sampling Valve)
GWP	Globales Treibhauspotential (engl.: Global Warming Potential)
h	Stunde(n) (lat.: hora)
H1211	Halon 1211 (CF <sub>2</sub> ClBr)
H <sub>2</sub>	molekularer Wasserstoff
H <sub>2</sub> O	Wasser
HAGAR	High Altitude Gas Analyser
HLUG	Hessische Landesanstalt für Umwelt und Geologie
IC	Integrierter Schaltkreis (engl. integrated circuit)
IMAU	Institute for Marine and Atmospheric Research Utrecht, Niederlande
IMGF	Institut für Meteorologie und Geophysik der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (Programm der Vereinten Nationen und der WMO)
ITCZ	Innertropische Konvergenzzone (engl.: intertropical convergence zone)
KNMI	Königlich Niederländisches Meteorologisches Institut (Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut)
LRT	Lapse-rate Tropopause (engl.: Temperaturgradient-Tropopause)
LS	Lowermost Stratosphere (Unterste Stratosphäre)
MCC	mesoscale convective complex (Mesoskaliger konvektiver Komplex)
MFM	Massen-Flußsensor (engl. mass flow meter)
MPI	Max-Planck-Institut
N <sub>2</sub> O	Distickstoffoxid, "Lachgas"
NLR	Nationales Luft- und Raumfahrtlaboratorium, NL (Nationaal Lucht- en Ruimtevaartlaboratorium)
Ni <sup>63</sup>	radioaktives Nickel <sup>63</sup> -Isotop
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration, Boulder, Colorado, USA
O <sub>3</sub>	Ozon
<i>p</i>	Druck

ppb	Mischungsverhältnis, 1 ppb entspricht 1 Teilchen pro $10^9$ Luftmoleküle (engl.: parts per billion)
ppm	Mischungsverhältnis, 1 ppm entspricht 1 Teilchen pro $10^6$ Luftmoleküle (engl.: parts per million)
ppt	Mischungsverhältnis, 1 ppt entspricht 1 Teilchen pro $10^{12}$ Luftmoleküle (engl.: parts per trillion)
PSC	Polare Stratosphärische Wolke (engl.: Polar Stratospheric Cloud)
PV	Potentielle Vorticity
PVU	Potential Vorticity Unit ( $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K kg}^{-1} = 1 \text{ PVU}$ )
$r_{xy}$	Korrelationskoeffizient nach Pearson
RDF	Reverse-Domain-Filling
RGD-2	Reduction Gas Detector 2
SCIAMACHY	Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography
SF <sub>6</sub>	Schwefelhexafluorid
SPURT	SPURenstofftransport in der Tropopausenregion
STE	Stratosphere-Troposphere Exchange (Stratosphären-Troposphären-Austausch)
STREAM	Stratosphere-Troposphere Experiment by Aircraft Measurements
STT	Stratosphere-Troposphere Transport (Transport von der Stratosphäre in die Troposphäre)
$T$	(absolute) Temperatur [K]
TDLAS	Tunable Diode Laser Absorption Spectrometer
THESEO	Third European Stratospheric Experiment on Ozone
TRISTAR	Tracer in situ TDLAS for atmospheric research
TST	Troposphere-Stratosphere Transport (Transport von der Troposphäre in die Stratosphäre)
UT	Upper Troposphere (Obere Troposphäre)
WMO	World Meteorological Organisation
$\Gamma$	mittleres Alter [a]
$\zeta_\theta$	relative Vorticity auf isentropen Flächen
$\theta$	potentielle Temperatur [K]
$\sigma$	Standardabweichung
$\bar{\sigma}$	Standardabweichung des Mittelwertes
$\tau$	Lebenszeit [a]
$\varphi$	geographische Breite
$\chi_i$	Mischungsverhältnis der Substanz $i$
$\Omega$	Frequenz der Erdrotation



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Aufbau der unteren und mittleren Atmosphäre. . . . .	4
1.2	Schema der stratosphärischen Zirkulation. . . . .	7
1.3	Stratosphären-Troposphären-Austausch. . . . .	13
1.4	Globale Trends von troposphärischem F11 und F12 . . . . .	18
1.5	Das Alters-Konzept nach <i>Kida</i> [1983]. . . . .	20
1.6	Wasserdampf und Potentielle Vorticity in der Tropopausenregion	23
1.7	Entwicklungsstadien einer Zyklone. . . . .	26
1.8	Querschnitt einer Tropopausenfalte. . . . .	27
1.9	Trajektorien von Luftpaketen aus einer Tropopausenfalte. . . .	27
2.1	Mischungsverhältnisse vom Kryosammlerflug BI35 . . . . .	47
2.2	Meßflug Nr. 1: Vergleich von drei verschiedenen N <sub>2</sub> O-Messungen.	48
2.3	Blockschaltbild der GhOST II-Elektronik. . . . .	53
2.4	Verrohrungsdiagramm des GhOST II bei der Testkampagne. . .	59
2.5	Flußdiagramm des GhOST II bei der Testkampagne. . . . .	61
2.6	Typische Chromatogramme bei der Testkampagne. . . . .	62
2.7	Schaltplan der Massenschleifen im GhOST II. . . . .	64
2.8	Verrohrungsdiagramm des GhOST II während SPURT 1. . . . .	67
2.9	Flußdiagramm des GhOST II während SPURT 1. . . . .	69
2.10	Typische Chromatogramme mit GhOST II während SPURT 1.	70
2.11	SPURT 2: Meßflug Nr. 5 am 19. Januar 2002. . . . .	74
3.1	Das Forschungsflugzeug Cessna Citation II. . . . .	77
3.2	Meßgebiet der Sommerkampagne STREAM 98. . . . .	79
3.3	Absolute Topographie der 500 hPa-Druckfläche. . . . .	81
3.4	Transferflug Nr. 4: PV und potentielle Temperatur. . . . .	81
3.5	Transferflug Nr. 4: N <sub>2</sub> O, $\theta$ , F12, CO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> und PV. . . . .	83
3.6	Meßflug Nr. 8: Wasserdampf-Satellitenbild. . . . .	85
3.7	Meßflug Nr. 8: PV und potentielle Temperatur. . . . .	86
3.8	Meßflug Nr. 8: O <sub>3</sub> , CO, N <sub>2</sub> O und F12. . . . .	86
3.9	Absolute Topographie der 250 hPa-Druckfläche. . . . .	88
3.10	Meßflug Nr. 5: PV und potentielle Temperatur. . . . .	89
3.11	Vertikalprofile von N <sub>2</sub> O, F12 und F11 gegen PV . . . . .	93
3.12	Vertikalprofile von N <sub>2</sub> O, F12 und F11 gegen $\theta$ . . . . .	94
3.13	Das mittlere Alter während STREAM 98. . . . .	96

---

4.1	Tracer-Korrelationen von Messungen aus '96 und '97. . . . .	100
4.2	Korrelationen langlebiger Tracer mit Ozon. . . . .	101
4.3	Korrelation von N <sub>2</sub> O- und F12-Messungen. . . . .	103
4.4	Korrelation von F11- und F12-Messungen. . . . .	104
4.5	Berechnete und gemessene N <sub>2</sub> O-Mischungsverhältnisse. . . . .	105
4.6	Tracer/Tracer-Korrelationen in den Jahren 1996–1998. . . . .	106
4.7	Korrelation von H <sub>2</sub> O und F12. . . . .	108
A.1	STREAM Meßflug-Nr.1. . . . .	118
A.2	STREAM Meßflug-Nr.2. . . . .	119
A.3	STREAM Meßflug-Nr.3. . . . .	120
A.4	STREAM Meßflug-Nr.4. . . . .	121
A.5	STREAM Meßflug-Nr.5. . . . .	122
A.6	STREAM Meßflug-Nr.6. . . . .	123
A.7	STREAM Meßflug-Nr.7. . . . .	124
A.8	STREAM Meßflug-Nr.8. . . . .	125
A.9	STREAM Transferflug-Nr.1. . . . .	126
A.10	STREAM Transferflug-Nr.2. . . . .	126
A.11	STREAM Transferflug-Nr.3. . . . .	127
A.12	STREAM Transferflug-Nr.4. . . . .	127
A.13	STREAM Transferflug-Nr.5. . . . .	128
A.14	STREAM Transferflug-Nr.6. . . . .	128
A.15	STREAM Transferflug-Nr.7. . . . .	129
A.16	STREAM Transferflug-Nr.8. . . . .	129
A.17	STREAM Transferflug-Nr.9. . . . .	130
A.18	STREAM Transferflug-Nr.10. . . . .	130
A.19	STREAM Meßflug-Nr.9. . . . .	131
A.20	STREAM Meßflug-Nr.10. . . . .	131
C.1	Schaltplan der Vorderseite des Verteilerboards. . . . .	143
C.2	Schaltplan der Rückseite des Verteilerboards. . . . .	144
C.3	Schaltplan der Relaiskarte. . . . .	145
C.4	Schaltplan der Analogkarte. . . . .	146
C.5	Schaltplan der Temperaturkarte. . . . .	147



# Tabellenverzeichnis

1.1	Dynamik der Troposphäre und Stratosphäre . . . . .	5
1.2	Tropopausendefinitionen . . . . .	11
1.3	Massenfluß über die 100 hPa-Fläche . . . . .	14
1.4	Chemische Unterschiede zwischen Troposphäre und Stratosphäre	17
1.5	Eigenschaften langlebiger Spurengase . . . . .	19
1.6	STREAM-Projekte . . . . .	32
2.1	Optimale Geräteparamter des GhOST . . . . .	37
2.2	Mischungsverhältnisse im STREAM-Standard . . . . .	39
2.3	Mischungsverhältnisse in der Verdünnungsreihe . . . . .	44
2.4	Mischungsverhältnisse des CMDL-Standards . . . . .	45
2.5	Meßfehler des GhOST . . . . .	46
2.6	SF <sub>6</sub> , CO und H <sub>2</sub> im STREAM-Standard . . . . .	56
2.7	SPURT-Standard . . . . .	57
3.1	STREAM 1998: Wissenschaftliche Instrumentierung . . . . .	76
3.2	Durchgeführte Meß- und Transferflüge während STREAM 98 .	78
3.3	Troposphärische Mischungsverhältnisse während STREAM 98	90
3.4	Variabilität langlebiger Tracer . . . . .	91
3.5	Mischungsverhältnisse in der Untersten Stratosphäre . . . . .	92
4.1	Korrelationen langlebiger Tracer mit Ozon . . . . .	102
4.2	N <sub>2</sub> O/O <sub>3</sub> -Korrelationen . . . . .	102
4.3	Korrelationen und Regressionen während STREAM 96-98 . . .	104
4.4	Variabilität in der Untersten Stratosphäre . . . . .	110
C.1	Funktionsumfang einer ADC2-Karte. . . . .	139
C.2	Funktionen der Relaiskarte . . . . .	141
C.3	Meßbereiche der Temperaturkarte . . . . .	142



# Literaturverzeichnis

- Ahlheim, K.-H. (Hg.). *Meyers kleines Lexikon Meteorologie*. Meyers Lexikonredaktion, Mannheim, 1987.
- Amanatidis, G. T. & N. R. P. Harris. European Research in the Stratosphere, 1996-2000: Advances in our understanding of the ozone layer during THESEO. scientific assessment, European Commission, EUR 19867, 2001.
- Andrews, A. E., K. A. Boering, B. C. Daube, S. C. Wofsy, M. Loewenstein, H. Jost, J. R. Podolske, C. R. Webster, R. L. Herman, D. C. Scott, G. J. Flesch, E. J. Moyer, J. W. Elkins, G. S. Dutton, D. F. Hurst, F. L. Moore, E. A. Ray, P. A. Romashkin & S. E. Strahan. Mean ages stratospheric air derived from in situ observations of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O. *J. Geophys. Res.*, *106*, 32 295–32 314, 2001.
- Appenzeller, C. & H. C. Davies. Structure of stratospheric intrusions into the troposphere. *Nature*, *358*, 570–572, 1992.
- Appenzeller, C., H. C. Davies & W. A. Norton. Fragmentation of stratospheric intrusions. *J. Geophys. Res.*, *101*, 1435–1456, 1996.
- Beekmann, M., G. Ancellet & G. Mégie. Climatology of tropospheric ozone in southern Europe and its relation to potential vorticity. *J. Geophys. Res.*, *99*, 12 841–12 853, 1994.
- Bethan, S., G. Vaughan & S. J. Reid. A comparison of ozone and thermal tropopause heights and the impact of tropopause definition on quantifying the ozone content of the troposphere. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, *122*, 929–944, 1996.
- Beuermann, J. *Einfluss von Transportprozessen auf die Wasserdampfverteilung in der Tropopausenregion*. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, 2000.
- Bosch, K. *Elementare Einführung in die Wahrscheinlichkeitsrechnung*. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 6. Aufl., 1995.
- Brasseur, G. & S. Solomon. *Aeronomy of the Middle Atmosphere*. Dordrecht, Holland, 1986.

- Bregman, A., J. Lelieveld, M. M. P. van den Broek, P. C. Siegmund, H. Fischer & O. Bujok. N<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub> relationship in the lowermost stratosphere: A diagnostic for mixing processes as represented by a three-dimensional chemistry-transport model. *J. Geophys. Res.*, 105, 17 279–17 290, 2000.
- Bregman, A., P. F. J. van Velthoven, F. G. Wienold, H. Fischer, T. Zenker, A. Waibel, A. Frenzel, F. Arnold, G. W. Harris, M. J. A. Bolder & J. Lelieveld. Aircraft measurements of O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, and N<sub>2</sub>O in the winter Arctic lower stratosphere during the Stratosphere-Troposphere Experiment by Aircraft Measurements (STREAM) 1. *J. Geophys. Res.*, 100, 11 245–11 260, 1995.
- Bregman, B., P.-H. Wang & J. Lelieveld. Chemical ozone loss in the tropopause region on subvisible ice clouds, calculated with a chemistry-transport model. *J. Geophys. Res.*, 107(D3), 4032, 10.1029/2001JD000 761, 2002.
- Brewer, A. W. Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 75, 351–363, 1949.
- Bujok, O. *In-situ-Messung langlebiger Spurengase in der untersten Stratosphäre: Entwicklung und Anwendung einer flugzeuggestützten gaschromatographischen Nachweismethode*. Dissertation, Rheinische Friedrich Wilhelms-Universität Bonn, 1998.
- Bujok, O., V. Tan, E. Klein, R. Bauer, A. Engel & U. Schmidt. In-situ measurements of long-lived tracers in the tropopause region: a novel automated airborne gas chromatograph. *Proceedings of the 1996 Quadrennial Ozone Symposium L'Aquila, Italy*, 1996.
- Bujok, O., V. Tan, E. Klein, R. Nopper, R. Bauer, A. Engel, M.-T. Gerhards A. Afchine, D. S. McKenna, U. Schmidt, F. G. Wienold & H. Fischer. GHOST – A Novel Airborne Gas Chromatograph for In Situ Measurements of Long-Lived Tracers in the Lower Stratosphere: Method and Applications. *J. Atmos. Chem.*, 39, 37–64, 2001.
- Butchart, N. & A. A. Scaife. Removal of chlorofluorocarbons by increased mass exchange between the stratosphere and troposphere in a changing climate. *Nature*, 410, 799–801, 2001.
- Butler, J. H., M. Battle, M. L. Bender, S. A. Montzka, A. D. Clarke, E. S. Saltzman, C. M. Sucher, J. P. Severinghaus & Elkins. A record of atmospheric halocarbons during the twentieth century from polar firn air. *Nature*, 399, 749–755, 1999.
- Chanin, M.-L. Report of the 9<sup>th</sup> Session of the SPARC Scientific Steering Group. Newsletter No. 18, Stratospheric Processes And their Role in Climate, Verrières-le-Buisson, Frankreich, 2002.

- Chen, P. Isentropic cross-tropopause mass exchange in the extratropics. *J. Geophys. Res.*, *100*, 16 661–16 673, 1995.
- Collins, J. E. J., G. W. Sachse, B. E. Anderson, R. C. Harriss, K. B. Bartlett, S. Sandholm, L. O. Wade, L. G. Burney & G. F. Hill. Airborne nitrous oxide observations over the western Pacific Ocean: September–October 1991. *J. Geophys. Res.*, *101*, 1975–1984, 1996.
- Conway, T. J., P. P. Tans, L. S. Waterman, K. W. Thoning, D. R. Kitzis, K. A. Masarie & N. Zhang. Evidence for interannual variability of the carbon cycle from the National Oceanic and Atmospheric Administration/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Global Air Sampling Network. *J. Geophys. Res.*, *99*, 22 831–22 855, 1994.
- Crutzen, P. J. The influence of nitrogen oxide on the atmospheric ozone content. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, *96*, 320–325, 1970.
- Crutzen, P. J. & P. C. Freie. Converting potential temperature to altitude in the stratosphere. *EOS Trans. AGU*, *78*, 1997.
- Danielsen, E. F. Stratospheric-tropospheric exchange based on radioactivity, ozone and potential vorticity. *J. Atmos. Sci.*, *25*, 502–518, 1968.
- Danielsen, E. F., R. S. Hipskind, S. E. Gaines, G. W. Sachse, G. L. Gregory & G. F. Hill. Three-dimensional analysis of potential vorticity associated with tropopause folds and observed variations of ozone and carbon monoxide. *J. Geophys. Res.*, *92*, 2103–2111, 1987.
- Dessler, A. E., E. J. Hints, E. M. Weinstock, J. G. Anderson & K. R. Chan. Mechanism controlling water vapor in the lower stratosphere: “A tale of two stratospheres”. *J. Geophys. Res.*, *100*, 23 167–23 172, 1995.
- Dessler, A. E. & S. C. Sherwood. On the control of stratospheric humidity. *Geophys. Res. Lett.*, *27*, 2513–2516, 2000.
- Dessler, A. E. & S. C. Sherwood. A Model for Transport across the Tropical Tropopause. *J. Atmos. Sci.*, *58*, 765–779, 2001.
- Dethof, A., A. O’Neill & J. Slingo. Quantification of isentropic mass transport across the dynamical tropopause. *J. Geophys. Res.*, *105*, 12 279–12 293, 2000.
- Dobson, G. M. B., D. Harrison & J. Lawrence. Measurements of the amount of ozone in the Earth’s atmosphere and its relation to other geophysical conditions. *Proc. Roy. Soc. London, A*, 456–486, 1929.
- DWD (Hg.). *Leitfäden für die Ausbildung im Deutschen Wetterdienst. Nr.1 Allgemeine Meteorologie*. Deutscher Wetterdienst, Offenbach, 3. Aufl., 1987.

- DWD (Hg.). *Leitfäden für die Ausbildung im Deutschen Wetterdienst: Nr.8 Synoptische Meteorologie*. Deutscher Wetterdienst, Offenbach, 2. Aufl., 1990.
- Elkins, J. W., D. W. Fahey, J. M. Gilligan, G. S. Dutton, T. J. Baring, C. M. Volk, R. E. Dunn, R. C. Myers, S. A. Montzka, P. R. Wamsley, A. H. Hayden, J. H. Butler, T. M. Thompson, T. H. Swanson, E. J. Dlugokencky, P. C. Novelli, D. F. Hurst, J. M. Lobert, S. J. Ciciora, R. J. McLaughlin, T. L. Thompson, R. H. Winkler, P. J. Fraser, L. P. Steele & M. P. Lucarelli. Airborne gas chromatograph for in-situ measurements of long-lived species in the upper troposphere and lower stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, *23*, 347–350, 1996.
- Elkins, J. W., T. M. Thompson, T. H. Swanson, J. H. Butler, B. D. Hall, S. O. Cummings, D. A. Fisher & A. G. Raffo. Decrease in the growth rates of atmospheric chlorofluorocarbons 11 and 12. *Nature*, *364*, 780–783, 1993.
- Engel, A., U. Schmidt & D. McKenna. Stratospheric trends of CFC-12 over the past two decades: Recent observational evidence of declining growth rates. *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 3319–3322, 1998.
- Ertel, H. Ein neuer hydrodynamischer Wirbelsatz. *Meteor. Z.*, *59*, 277–281, 1942.
- Fabian, P., R. Borchers, G. Flentje, W. A. Matthews, W. Seiler, H. Giehl, K. Bunse, F. Müller, U. Schmidt, A. Volz, A. Khedim & F. J. Johnen. The Vertical Distribution of Stable Trace Gases at Mid-latitudes. *J. Geophys. Res.*, *86*, 5179–5184, 1981.
- Farman, J., B. G. Gardiner & J. D. Shankin. Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction. *Nature*, *315*, 207–210, 1985.
- Fischer, H., D. Brunner, G. W. Harris, P. Hoor, J. Lelieveld, D. S. McKenna, J. Rudolph, H. A. Scheeren, P. Siegmund, H. Wernli, J. Williams & S. Wong. Synoptic tracer gradients in the upper troposphere over central Canada during the Stratosphere-Troposphere experiments by aircraft measurements 1998 summer campaign. *J. Geophys. Res.*, *107*(D8), 4064, 10.1029/2000JD000312, 2002.
- Fischer, H., P. Hoor & J. Lelieveld. Seasonal Variation of Extratropical Cross-tropopause Transport Inferred from Chemical Tracer Measurements. Newsletter No. 17, Stratospheric Processes And their Role in Climate, Verrières-le-Buisson, Frankreich, 2001.
- Fischer, H., F. G. Wienold, P. Hoor, O. Bujok, C. Schiller, P. Siegmund, M. Ambaum, H. A. Scheeren & J. Lelieveld. Tracer correlations in the northern high latitude lowermost stratosphere: Influence of cross-tropopause mass exchange. *Geophys. Res. Lett.*, *27*, 97–100, 2000.

- Geller, L. S., J. W. Elkins, J. M. Lobert, A. D. Clarke, J. H. Butler & R. C. Myers. Tropospheric SF<sub>6</sub>: Observed latitudinal distribution and trends, derived from emissions and interhemispheric exchange time. *Geophys. Res. Lett.*, 24, 675–678, 1997.
- Gottwald, W. *GC für Anwender*, Bd. 3 von *Die Praxis der instrumentellen Analytik*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1. Aufl., 1995.
- Gouget, H., G. Vaughan, A. Marenco & H. G. J. Smit. Decay of a cut-off low and contribution to stratosphere-troposphere exchange. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 126, 1117–1141, 2000.
- Graedel, T. E. & P. J. Crutzen. *Chemie der Atmosphäre*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1994.
- Haase, H.-P. *Untersuchungen zur Verteilung von SF<sub>6</sub> in der Troposphäre und der untersten Stratosphäre*. Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, 1999.
- Hadley, G. Concerning the cause of the General Trade-Winds. *Philos. Trans. XXXIX, London*, 1735.
- Hall, T. M. & R. A. Plumb. Age as a diagnostic of stratospheric transport. *J. Geophys. Res.*, 99, 1059–1070, 1994.
- Harnisch, J. & A. Eisenhauer. Natural CF<sub>4</sub> and SF<sub>6</sub> on Earth. *Geophys. Res. Lett.*, 25, 2401–2404, 1998.
- Harris, N. R. P., M. Guirlet & G. T. Amanatidis (Hg.). *Stratospheric ozone 1999, Proceedings of the fifth European symposium*, Air pollution research report 73. European Commission, 2000.
- Hartung, J., B. Elpelt & K.-H. Klösener. *Statistik*. Oldenbourg, München, 13. Aufl., 2002.
- Haynes, P. & T. Shepherd. Report on the SPARC Tropopause Workshop. Newsletter No. 17, Stratospheric Processes And their Role in Climate, Verrières-le-Buisson, Frankreich, 2001.
- Haynes, P. H., C. J. Marks, M. E. McIntyre, T. G. Shepherd & K. P. Shine. On the “downward control” of extratropical diabatic circulations by eddy-induced mean zonal forces. *J. Atmos. Sci.*, 48, 651–678, 1991.
- Haynes, P. H. & E. Shuckburgh. Effective diffusivity as a diagnostic of atmospheric transport 1. Stratosphere. *J. Geophys. Res.*, 105, 22 777–22 794, 2000a.
- Haynes, P. H. & E. Shuckburgh. Effective diffusivity as a diagnostic of atmospheric transport 2. Troposphere and lower stratosphere. *J. Geophys. Res.*, 105, 22 795–22 810, 2000b.

- Hints, E. J., K. A. Boering, E. M. Weinstock, J. G. Anderson, B. L. Gary, L. Pfister, B. C. Daube Jr., S. C. Wofsy, M. Loewenstein, J. R. Podolske, J. J. Margitan & T. P. Bui. Troposphere-to-stratosphere transport in the lowermost stratosphere from measurements of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and O<sub>3</sub>. *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 2655–2658, 1998.
- Hoell, J. M., G. L. Gregory, D. S. McDougal, G. W. Sachse, G. F. Hill, E. P. Condon & R. A. Rasmussen. Airborne intercomparison of carbon monoxide measurement techniques. *J. Geophys. Res.*, *92*, 2009–2119, 1987.
- Hoerling, P. H., T. K. Schaak & A. J. Lenzen. Global objective tropopause analysis. *Mon. Weather Rev.*, *119*, 1816–1831, 1991.
- Hoinka, K. P. Statistics of the global tropopause. *Mon. Weather Rev.*, *126*, 3303–3325, 1998.
- Holloway, T., H. Levy II & P. Kasibhatla. Global distribution of carbon monoxide. *J. Geophys. Res.*, *D10*, 12 123–12 147, 2000.
- Holton, J. R. A dynamically based transport parametrization for one-dimensional photochemical models of the stratosphere. *J. Geophys. Res.*, *91*, 2681–2686, 1986a.
- Holton, J. R. Meridional Distribution of Stratospheric Constituents. *J. Atmos. Sci.*, *43*, 1238–1242, 1986b.
- Holton, J. R. *An introduction to Dynamic Meteorology*. Academic Press, Inc., San Diego, 3. Aufl., 1992.
- Holton, J. R., P. H. Haynes, M. E. McIntyre, A. R. Douglass, R. B. Rood & L. Pfister. Stratosphere-Troposphere Exchange. *Reviews of Geophysics*, *33*, 403–439, 1995.
- Hoor, P. *Flugzeuggetragene Spurengasmessungen in der Tropopausenregion: Implikationen für den Spurentransport in der untersten Stratosphäre*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2000.
- Hoor, P., H. Fischer, L. Lange, J. Lelieveld & D. Brunner. Seasonal variations of a mixing layer in the lowermost stratosphere as identified by the CO-O<sub>3</sub> correlation from in situ measurements. *J. Geophys. Res.*, *107*(D5), 4044, 10.1029/2000JD000 289, 2002.
- Hoor, P., H. Fischer, S. Wong, A. Engel & T. Wetter. Intercomparison of airborne N<sub>2</sub>O measurements using tunable diode laser absorption spectroscopy and in situ gas chromatography. *Application of Tunable Diode and Other Infrared Sources for Atmospheric Studies and Industrial Processing Monitoring II, Proc. of SPIE*, *3758*, 109–115, 1999.



- Hoskins, B. J. On the use and significance of isentropic potential vorticity maps. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, *111*, 877–946, 1985.
- Hoskins, B. J. Towards a PV- $\theta$  view of the general circulation. *Tellus*, *43AB*, 27–35, 1991.
- IPCC. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Cambridge University Press, New York, 2001. Edited by J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell and C. A. Johnson.
- Jobson, B. T., S. A. McKeen, D. D. Parrish, F. Fehsenfeld, D. R. Blake, A. H. Goldstein, S. M. Schauffler & J. W. Elkins. Trace gas mixing ratio variability versus lifetime in the troposphere and stratosphere: Observations. *J. Geophys. Res.*, *104*, 16 091–16 113, 1999.
- Junge, C. E. Residence time and variability of tropospheric trace gases. *Tellus*, *26*, 477–488, 1974.
- Khalil, M. A. K. & R. A. Rasmussen. The global cycle of carbon monoxide: Trends and mass balance. *Chemosphere*, *20*, 227–242, 1990.
- Khalil, M. A. K. & R. A. Rasmussen. Nitrous Oxide from Coal-Fired Power Plants: Experiments in the Plumes. *J. Geophys. Res.*, *97*, 14 645–14 649, 1992.
- Kida, H. General Circulation of Air Parcels and Transport Characteristics Derived from a Hemispheric GCM, Part 2, Very Long-Term Motions of Air Parcels in the Troposphere and Stratosphere. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, *61*, 510–522, 1983.
- Kritz, M. A., S. W. Rosner, E. F. Danielsen & H. B. Selkirk. Air Mass Origins and Troposphere-to-Stratosphere Exchange Associated With Mid-Latitude Cyclogenesis and Tropopause Folding Inferred from  $^7\text{Be}$  Measurements. *J. Geophys. Res.*, *96*, 17 405–17 414, 1991.
- Kunz, H. & P. Speth. Variability of Near-Ground Ozone Concentrations During Cold Front Passages – a Possible Effect of Tropopause Folding Events. *J. Atmos. Chem.*, *28*, 77–95, 1997.
- Labitzke, K. G. *Die Stratosphäre*. Springer Verlag, Berlin, 1. Aufl., 1999.
- Lange, L. *Aircraft-borne trace gas measurements during the STREAM 98 campaign*. Dissertation, Universität Utrecht, Niederlande, 2001.
- Lange, L., P. Hoor, G. Helas, H. Fischer, D. Brunner, B. Scheeren, J. Williams, S. Wong, K.-H. Wohlfrom, F. Arnold, J. Ström, R. Krejci, J. Lelieveld & M. O. Andreae. Detection of lightning-produced NO in the midlatitude upper troposphere during STREAM 1998. *J. Geophys. Res.*, *106*, 27 777–27 785, 2001.

- Lelieveld, J., A. Bregman, H. A. Scheeren, J. Ström, K. S. Carslaw, H. Fischer, P. C. Siegmund & F. Arnold. Chlorine activation and ozone destruction in the northern lowermost stratosphere. *J. Geophys. Res.*, *104*, 8201–8213, 1999a.
- Lelieveld, J., B. Bregman, F. Arnold, V. Bürger, P. J. Crutzen, H. Fischer, A. Waibel, P. Siegmund & P. F. J. van Velthoven. Chemical perturbation of the lowermost stratosphere through exchange with the troposphere. *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 603–606, 1997.
- Lelieveld, J., H. Fischer, F. Arnold, H. Kelder & J. Ström. Final report of STREAM project to the European Commission. Contract EV5-CT93-0319, 1996.
- Lelieveld, J., H. Fischer, F. Arnold, J. Ström, H. Kelder & C. Schiller. Final report of STREAM project to the European Commission. Contract ENV4-CT95-0155, 1999b.
- Lelieveld, J., J. A. Mulder, P. van Velthoven, H. Fischer, G. Helas, F. Arnold, U. Schmidt, C. Schiller & J. Ström. Final report of Stratosphere-Troposphere Experiments by Aircraft Measurements: Project to the European Commission. Contract ENV4-CT97-0544, 2000.
- Liljequist, G. H. & K. Cehak. *Allgemeine Meteorologie*. Vieweg, Braunschweig, 3., überarbeitete und erweiterte Aufl., 1984.
- Lu, R., C. Lin, R. Turco & A. Arakawa. Cumulus transport of chemical tracers 1. Cloud-resolving model simulations. *J. Geophys. Res.*, *105*, 10 001–10 021, 2000.
- Maiss, M., L. P. Steele, R. J. Francey, P. J. Fraser, R. L. Langenfelds, N. B. A. Trivett & I. Levin. Sulfur Hexafluoride – A Powerful New Atmospheric Tracer. *Atm. Environ.*, *30*, 1621–1629, 1996.
- McIntyre, M. E. & T. N. Palmer. Breaking planetary waves in the stratosphere. *Nature*, *305*, 593–600, 1983.
- Müller, M. *Untersuchungen stratosphärischer Transportprozesse mittels der Verteilung langlebiger Spurengase*. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, 2001.
- Montzka, S. A., J. H. Butler, J. W. Elkins, T. M. Thompson, A. D. Clarke & L. T. Lock. Present and future trends in the atmospheric burden of ozone-depleting halogens. *Nature*, *398*, 690–694, 1999.
- Montzka, S. A., J. H. Butler, R. C. Myers, T. M. Thompson, T. H. Swanson, A. D. Clarke, L. T. Lock & J. W. Elkins. Decline in the Tropospheric Abundance of Halogen from Halocarbons: Implications for Stratospheric Ozone Depletion. *Science*, *272*, 1318–1322, 1996.

- Nopper, R. *Charakterisierung eines In-situ Gaschromatographen zur Messung langlebiger Spurengase in der Stratosphäre*. Diplomarbeit, Gerhard Mercator-Universität - Gesamthochschule Duisburg, 1997.
- Pan, L., S. Solomon, W. Randel, J.-F. Lamarque, P. Hess, J. Gille, E.-W. Chiou & M. P. McCormick. Hemispheric asymmetries and seasonal variations of the lowermost stratospheric water vapor and ozone derived from SAGE II data. *J. Geophys. Res.*, *102*, 28 177–28 184, 1997.
- Parton, W. J., E. A. Holland, S. J. Del Grosso, M. D. Hartman, R. E. Martin, A. R. Mosier, D. S. Ojima & D. S. Schimel. Generalized model for NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O emissions from soils. *J. Geophys. Res.*, *106*, 17 403–17 419, 2001.
- Plumb, R. A. A “tropical pipe” model of stratospheric transport. *J. Geophys. Res.*, *101*, 3957–3972, 1996.
- Plumb, R. A. & M. K. W. Ko. Interrelations between Mixing Ratios of Long-Lived Stratospheric Constituents. *J. Geophys. Res.*, *97*, 10 145–10 156, 1992.
- Plumb, R. A., D. W. Waugh & M. P. Chipperfield. The effect of mixing on tracer relationships in the polar vortices. *J. Geophys. Res.*, *105*, 10 047–10 062, 2000.
- Poulida, O., R. R. Dickerson & A. Heymsfield. Stratosphere-troposphere exchange in a midlatitude mesoscale convective complex 1. Observations. *J. Geophys. Res.*, *101*, 6823–6836, 1996.
- Price, J. D. & G. Vaughan. The potential for stratosphere-troposphere exchange in cut-off-low systems. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, *119*, 343–365, 1993.
- Prinn, R. G., R. F. Weiss, P. J. Fraser, P. G. Simmonds, D. M. Cunnold, F. N. Alyea, S. O’Doherty, P. Salameh, B. R. Miller, J. Huang, R. H. J. Wang, D. E. Hartley, C. Harth, L. P. Steele, G. Sturrock, P. M. Midgley & A. McCulloch. A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE. *J. Geophys. Res.*, *105*, 17 751–17 792, 2000.
- Proffitt, M. H., J. J. Margitan, K. K. Kelly, M. Loewenstein, J. R. Podolske & K. R. Chan. Ozone loss in the Arctic polar vortex inferred from high-altitude aircraft measurements. *Nature*, *347*, 31–36, 1990.
- Rasmussen, R. A. & J. E. Lovelock. The atmospheric lifetime experiment 2: calibration. *J. Geophys. Res.*, *88*, 8369–8378, 1983.
- Ray, E. A., F. L. Moore, J. W. Elkins, G. S. Dutton, D. W. Fahey, H. Vömel, S. J. Oltmans & K. H. Rosenlof. Transport into the Northern Hemisphere lowermost stratosphere revealed by in situ tracer measurements. *J. Geophys. Res.*, *104*, 26 565–26 580, 1999.

- de Reus, M., J. Ström, P. Hoor, J. Lelieveld & C. Schiller. Particle production in the lowermost stratosphere by convective lifting of the tropopause. *J. Geophys. Res.*, *104*, 23 935–23 940, 1999.
- Riediger, O. *Entwicklung und Einsatz eines flugzeuggetragenen Instrumentes zur in-situ-Messung langlebiger Spurengase in der Stratosphäre*. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, 2000.
- Rosenlof, K. H. Seasonal cycle of the residual mean circulation in the stratosphere. *J. Geophys. Res.*, *100*, 5173–5191, 1995.
- Rosenlof, K. H. & J. R. Holton. Estimates of the stratospheric residual circulation using the downward control principle. *J. Geophys. Res.*, *98*, 10 465–10 479, 1993.
- Rowland, F. S. & M. Molina. Chlorofluoromethanes in the environment. *Rev. Geophys.*, *13*, 1–35, 1975.
- Schmidt, U. The latitudinal and vertical distribution of molecular hydrogen in the troposphere. *J. Geophys. Res.*, *83*, 941–946, 1978.
- Schmidt, U., A. Engel & M. Volk. Ist der globale Ozonabbau gestoppt? *Forschung Frankfurt*, S. 11–19, 2001.
- Schmidt, U. & A. Khedim. In Situ Measurements of Carbon Dioxide in the Winter Arctic Vortex and at Midlatitudes: An Indicator of the 'Age' of Stratospheric Air. *Geophys. Res. Lett.*, *18*, 763–766, 1991.
- Schönwiese, C.-D. *Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler*. Gebrüder Bornträger, Berlin, 1985.
- Schoeberl, M. R., L. R. Lait, P. A. Newman & J. E. Rosenfield. The structure of the Polar Vortex. *J. Geophys. Res.*, *97*, 7859–7882, 1992.
- Schwarzkopf, M. D. & V. Ramaswamy. Radiative effects of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, halocarbons and the foreign-broadened H<sub>2</sub>O continuum: A GCM experiment. *J. Geophys. Res.*, *104*, 9467–9488, 1999.
- Seiler, W. & C. Junge. Decrease of carbon monoxide mixing ratio above the polar tropopause. *Tellus*, *21*, 447–449, 1969.
- Seiler, W. & P. Warneck. Decrease of the Carbon Monoxide Mixing Ratio at the Tropopause. *J. Geophys. Res.*, *77*, 3204–3214, 1972.
- Seo, K.-H. & P. B. Kenneth. A climatology of isentropic cross-tropopause exchange. *J. Geophys. Res.*, *106*, 28 159–28 172, 2001.
- Shapiro, M. A. Turbulent Mixing within Tropopause Folds as a Mechanism for the Exchange of Chemical Constituents between the Stratosphere and Troposphere. *J. Atmos. Sci.*, *37*, 994–1004, 1980.

- Sigmond, M., J. Meloen & P. C. Siegmund. Stratosphere-troposphere exchange in an extratropical cyclone, calculated with a Lagrangian method. *Ann. Geophysicae*, 18, 573–582, 2000.
- Simmonds, P. G. Direct determination of ambient carbon dioxide and nitrous oxide with a high temperature  $^{63}\text{Ni}$  electron-capture detector. *Journal of Chromatography*, 166, 593–598, 1978.
- Solomon, S. Stratospheric Ozone Depletion: A Review of Concepts and History. *Reviews of Geophysics*, 37, 275–316, 1999.
- Solomon, S., R. R. Garcia & F. Stordal. Transport Processes and Ozone Perturbations. *J. Geophys. Res.*, 90, 12 981–12 989, 1985.
- Stöcker, H. *Taschenbuch mathematischer Formeln und moderner Verfahren*. Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt am Main, 2. Aufl., 1985.
- Steinbrecht, W., H. Claude, U. Köhler & K. P. Hoinka. Correlations between tropopause height and total ozone: Implications for long-term changes. *J. Geophys. Res.*, 103, 19 183–19 192, 1998.
- Stenchikov, G., R. R. Dickerson, K. Pickering, W. Ellis, B. Doddridge, S. Kondragunta, O. Poulida, J. Scala & W.-K. Tao. Stratosphere-troposphere exchange in a midlatitude mesoscale convective complex 2. Numerical simulations. *J. Geophys. Res.*, 101, 6837–6851, 1996.
- Stohl, A. A 1-year Lagrangian “climatology” of airstreams in the Northern Hemisphere troposphere and lowermost stratosphere. *J. Geophys. Res.*, 106, 7263–7279, 2001.
- Strahan, S. E. Climatologies of lower stratospheric  $\text{NO}_y$  and  $\text{O}_3$  and correlations with  $\text{N}_2\text{O}$  based on in situ observations. *J. Geophys. Res.*, 104, 30 463–30 480, 1999.
- Ström, J., H. Fischer, J. Lelieveld & F. Schröder. In situ measurements of microphysical properties and trace gases in two cumulonimbus anvils over western Europe. *J. Geophys. Res.*, 104, 12 221–12 226, 1999.
- Strunk, M. *An Experimental Study on the Mean Age of Stratospheric Air*. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, 1999.
- Strunk, M., A. Engel, U. Schmidt, T. Wetter, I. Levin & H. Glatzel-Mattheier.  $\text{CO}_2$  and  $\text{SF}_6$  as stratospheric age tracers: consistency and the effect of mesospheric  $\text{SF}_6$ -loss. *Geophys. Res. Lett.*, 27, 341–344, 2000.
- Sutton, R. T., H. MacLean, R. Swinbank, A. O’Neill & F. W. Taylor. High resolution stratospheric tracer fields estimated from satellite observations using lagrangian trajectory calculations. *J. Atmos. Sci.*, 51, 2995–3005, 1994.

- Tuck, A. F., D. Baumgardner, K. R. Chan, J. E. Dye, J. W. Elkins, S. J. Hovde, K. K. Kelly, M. Loewenstein, J. J. Margitan, R. D. May, J. R. Podolske, M. H. Proffitt, K. H. Rosenlof, W. L. Smith, C. R. Webster & J. C. Wilson. The Brewer-Dobson circulation in the light of high altitude in situ aircraft observations. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 123, 1–69, 1997.
- UNEP. Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer. United Environmental Programme, Nairobi, 1987.
- Vömel, H., S. J. Oltmans, B. J. Johnson, F. Hasebe, M. Shiotani, M. Fujiwara, N. Nishi, M. Agama, J. Cornejo, F. Paredes & H. Enriquez. Balloon-borne observations of water vapor and ozone in the tropical upper troposphere and lower stratosphere. *J. Geophys. Res.*, 107(D14), 4021, 10.1029/2001JD000 707, 2002.
- Volk, C. M., J. W. Elkins, D. W. Fahey, G. S. Dutton, J. M. Gilligan, M. Loewenstein, J. R. Podolske, K. R. Chan & M. R. Gunson. Evaluation of source gas lifetimes from stratospheric observations. *J. Geophys. Res.*, 102, 25 543–25 564, 1997.
- Volk, C. M., J. W. Elkins, D. W. Fahey, R. J. Salawitch, G. S. Dutton, J. M. Gilligan, M. H. Proffitt, M. Loewenstein, J. R. Podolske, K. Minschwaner & K. R. Margitan, J. J. Chan. Quantifying Transport Between the Tropical and Mid-Latitude Lower Stratosphere. *Science*, 272, 1763–1768, 1996.
- Waibel, A. E., H. Fischer, F. G. Wienold, P. C. Siegmund, B. Lee, J. Ström, J. Lelieveld & P. J. Crutzen. Highly elevated carbon monoxide concentrations in the upper troposphere and lowermost stratosphere at northern latitudes during the STREAM II summer campaign in 1994. *Chemosphere: Global Change Science*, 1, 233–248, 1999.
- Wang, J.-L., C.-J. Chang & Y.-H. Lin. Concentration distributions of anthropogenic halocarbons over a metropolitan area. *Chemosphere*, 36, 2391–2400, 1998.
- Warneck, P. *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Bd. 41 von *International Geophysics Series*. Academic Press, Inc., San Diego, 1987.
- Waugh, D. R., R. A. Plumb, J. W. Elkins, D. W. Fahey, B. K. A., G. S. Dutton, C. M. Volk, E. Keim, R.-S. Gao, B. C. Daube, S. C. Wofsy, M. Loewenstein, J. R. Podolske, K. R. Chan, M. H. Proffitt, K. K. Kelly, P. A. Newman & L. R. Lait. Mixing of polar vortex air into middle latitudes as revealed by tracer-tracer scatterplots. *J. Geophys. Res.*, 102, 13 119–13 134, 1997.
- Wernli, H. & M. Bourqui. A Lagrangian “one-year climatology” of (deep) cross-tropopause exchange in the extratropical Northern Hemisphere. *J. Geophys. Res.*, 107(D2), 4021, 10.1029/2001JD000 812, 2002.

- Wetter, T. *Eine Untersuchung zur Charakterisierung der zeitlichen Variabilität der luftchemischen Bedingungen am Taunus-Observatorium: Messungen des CO- und H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses im Winter 1996/97*. Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, 1998.
- Wetter, T., A. Engel, O. Riediger & U. Schmidt. STREAM: Airborne measurements of the long-lived tracers N<sub>2</sub>O, CFC-12 and CFC-11. In *Harris et al.* [2000].
- Wirth, V. Thermal versus dynamical tropopause in upper-tropospheric balanced flow anomalies. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 126, 299–317, 2000.
- WMO. WMO-Bulletin. Vol. 6, 136, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 1957.
- WMO. Atmospheric Ozone: 1985. Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 16, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 1986.
- WMO. Scientific assessment of ozone depletion: 1994. Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 37, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 1995.
- WMO. Scientific assessment of ozone depletion: 1998. Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 44, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 1999.
- Zahn, A., C. A. M. Brenninkmeijer, M. Maiss, D. H. Scharffe, P. J. Crutzen, M. Hermann, J. Heintzenberg, A. Wiedensohler, H. Güsten, G. Heinrich, H. Fischer, J. W. M. Cuijpers & P. F. J. van Velthoven. Identification of extratropical two-way troposphere-stratosphere mixing based on CARIBIC measurements of O<sub>3</sub>, CO, and ultrafine particles. *J. Geophys. Res.*, 105, 1527–1535, 2000.
- Zahn, A., R. Neubert, M. Maiss & U. Platt. Fate of long-lived trace species near the Northern Hemispheric tropopause: Carbon dioxide, methane, ozone, and sulfur hexafluoride. *J. Geophys. Res.*, 104, 13 923–13 942, 1999.





# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Meteorologie und Geophysik der Johann Wolfgang Goethe-Universität unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Prof. Dr. Ulrich Schmidt durchgeführt, dem ich für die interessante und aktuelle Themenstellung, deren Bearbeitung mir große Freude bereitet hat, danken möchte.

Herrn Prof. Dr. Jos Lelieveld danke ich für die freundliche Übernahme des zweiten Gutachtens zu dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Andreas Engel für die gute Zusammenarbeit während der Entwicklung von GhOST II und bei zahlreichen Meßkampagnen. Unsere vielen Diskussionen über Gaschromatographie und die Chemie in der *Untersten Stratosphäre* trugen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Herzlichst danken möchte ich auch Dr. Oliver Riediger, für seine Unterstützung bei STREAM 98 in Kanada und für seine Hilfe bei allen Computer- und Software-Problemen.

Harald Bönisch danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit bei SPURT 1 und wünsche ihm viel Erfolg bei seiner Arbeit mit GhOST II.

Die Entwicklung von GhOST II wäre ohne die technische Hilfe von Vera Fischer und Rainer Rossberg aus der Elektronikwerkstatt und von Holger Röppischer und Robert Röder von der feinmechanischen Werkstatt nicht möglich gewesen. Vielen Dank!

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe "Physik der Atmosphäre" möchte ich für die gute Arbeitsatmosphäre und die stete Unterstützung während dieser Arbeit danken: Dem HAGAR-Team mit Anja Werner, Katja Ivanova, Martin Strunk und Michael Volk; Hans-Peter Haase für die SF<sub>6</sub>-Messungen bei STREAM 98 und das gemeinsame Gasflaschenrollen; Graeme Handisides und Ulrich Bundke für Hilfe mit L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X und bei Computerfragen; Melanie Müller, Ute Buchholz, Martin Steinbacher, Xiaobin Xu, Heinz Bingemer; und nicht zuletzt unseren beiden Sekretärinnen Frau Stickler-Schmidt und Frau Lidzba.

Bedanken möchte ich mich des weiteren bei allen Beteiligten der Meßkampagnen STREAM 98 und SPURT. Besonderer Dank geht an Dominik Brunner, das Mainzer *STREAM-Team* mit Peter Hoor, Lutz Lange und Horst Fischer, an die Jülicher Kollegen Oliver Bujok, Jürgen Beuermann und Cornelius Schiller, die Piloten und die Bodencrew von TU Delft und GFD, sowie an Rolf, Harald und Dieter von enviscope.

An dieser Stelle möchte ich der Hermann Willkomm-Stiftung meinen Dank aussprechen, die durch ihre finanzielle Unterstützung die Anschaffung des Reduktions-Gasdetektors RGD-2 ermöglicht hat.

Ich danke meinen Eltern, meiner Schwester Monika und meinem Onkel Gustav, die mir während meines Studiums und während meiner Promotion, insbesondere in den hektischen Kampagnenzeiten, ein wichtiger Rückhalt waren.

Bis zum Mond und zurück — danke ich Dorothee für ihre Geduld in schwierigen Zeiten.

# Lebenslauf

Name: Thomas Wetter  
Geburtsdatum: 12. April 1971  
Geburtsort: Bad Homburg  
Nationalität: deutsch  
Familienstand: ledig

Juni 1990 **Kaiserin-Friedrich-Schule Bad Homburg v. d. H.**  
Abitur

September 1990 – **St. Stephanus - Nieder-Eschbach**  
November 1991 Zivildienst im kath. Kindergarten

1991 – 1998 **Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt**  
Studium der Meteorologie

Oktober 1993 Vordiplom Meteorologie

1991 – 1994 **Bischöfliches Institut für Kirchenmusik, Mainz**  
Studium der Kirchenmusik

Oktober 1994 Abschluss: Kirchenmusiker-Prüfung C

August 1996 – **Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt**  
April 1998 Institut für Meteorologie und Geophysik  
Diplomarbeit: *Eine Untersuchung zur Charakterisierung der zeitlichen Variabilität der luftchemischen Bedingungen am Taunus-Observatorium: Messungen des CO- und H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses im Winter 1996/97*  
Betreuer: Prof. Dr. U. Schmidt

Dezember 1998 Abschluss: Diplom-Meteorologe  
Nebenfächer: Astrophysik, Physische Geographie

Mai 1998 – **Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt**  
Oktober 2002 Institut für Meteorologie und Geophysik  
Dissertation: *Spurengasmessungen in der Tropopausen-region zur Charakterisierung von Stratosphären-Troposphären-Austauschprozessen*  
Betreuer: Prof. Dr. U. Schmidt



EVENTUALLY, OUR SUN WILL GROW COLD AND GO OUT.  
WHEN THAT HAPPENS, IT WON'T JUST TAKE US.  
IT WILL TAKE MARILYN MONORE, LAO-TZU, EINSTEIN, MOROBUTO,  
AND BUDDY HOLLY AND ARISTOPHENES.  
THEN ALL OF THIS,  
ALL OF THIS WAS FOR NOTHING, UNLESS WE GO TO THE STARS.

— **J. Michael Straczynski**  
*Babylon 5 (1993)*

