

# Messung stratosphärischer Spurengase für die Ozonforschung mit bodengebundener Millimeterwellenradiometrie und Infrarotspektroskopie

G. Kopp, Th. Blumenstock, A. Griesfeller, F. Hase, G. Hochschild, M. Schneider, IMK

## Einführung

Während mittlerweile alljährlich im antarktischen Frühjahr ein starker großräumiger Ozonverlust über der Antarktis durch vom Menschen in die Stratosphäre eingebrachte Chlorverbindungen beobachtet wird, zeigt sich über der Arktis aufgrund der komplexeren Topographie eine stärkere Variabilität, was die Modellierung und damit die Vorhersage des langfristigen Trends erschwert. Unklar ist auch, inwieweit der anthropogene Ozonabbau über der Arktis zur beobachteten Ozonabnahme in mittleren Breiten von einigen Prozent pro Dekade beiträgt.

Vom Menschen über Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKWs) in die Stratosphäre eingebrachtes Chlor ist normalerweise in chemisch neutralen Reservoirgasen gebunden. In der winterlichen polaren Stratosphäre wird es jedoch an der Oberfläche von Wolkenpartikeln in polaren Stratosphärenwolken (eng. „polar stratospheric clouds“, kurz PSCs) aus den Reservoirgasen freigesetzt [1]. PSCs entstehen in der unteren

Stratosphäre in Höhen von ca. 12 bis 25 km bei extrem tiefen Temperaturen unter  $-80^{\circ}\text{C}$ . Abb. 1 zeigt PSCs über Kiruna in Nordschweden im Januar 2000. Das an der Oberfläche der Wolkenpartikel freigesetzte molekulare Chlor wird am Ende der Polarnacht durch das Sonnenlicht photolysiert und es werden Chlorradikale gebildet, die über katalytische Reaktionen Ozon zerstören.

## Grundlagen der bodengebundenen Fernerkundung

Zahlreiche stratosphärische Spurengase besitzen im Millimeterwellen- und Infrarotgebiet charakteristische Spektrallinien, die von Rotations- bzw. Rotationsschwingungsübergängen herrühren. Durch Stöße mit anderen Molekülen werden diese Spektrallinien verbreitert, wobei die Linienbreite proportional zum Umgebungsdruck ist. Mathematisch beschrieben wird der Transport elektromagnetischer Strahlung durch die Atmosphäre durch die Strahlungsübertragungsgleichung.



**Abb. 1: Polare Stratosphärenwolken (PSCs) über Kiruna am 27. Januar 2000. Aufgrund ihres perlmuttartigen Erscheinungsbildes werden diese Wolken auch Perlmutterwolken genannt. An der Oberfläche der entweder aus einem Gemisch aus Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser oder aus Eiskristallen bestehenden Wolkenpartikel wird reaktives Chlor aus Reservoirgasen freigesetzt.**

### Die Strahlungsübertragungsgleichung:

$$I(h_0) = \underbrace{I(h_\infty)e^{-\tau(h_0, h_\infty)}}_{\text{Hintergrundstrahlung, durch gesamte Atmosphäre gedämpft}} + \int_{h_0}^{h_\infty} \underbrace{\alpha(h)B(T(h))}_{\text{Quellfunktion der Strahlung in der Höhe } h} \underbrace{e^{-\tau(h_0, h)}}_{\text{Dämpfung auf dem Weg zum Boden}} dh$$

$I(h_0)$  ist die am Boden gemessene Strahlungsintensität,  $I(h_\infty)$  die Hintergrundstrahlung,  $B(T(h))$  die Planckfunktion bei der Temperatur  $T$  in der Höhe  $h$ , und  $\alpha(h)$  ist der höhenabhängige Absorptionskoeffizient. Die optische Dicke  $\tau(h_0, h)$  berechnet sich gemäß

$$\tau(h_0, h) = \int_{h_0}^h \alpha(h') dh'$$

Informationen über die Höhenverteilung finden sich aufgrund der Druckverbreiterung der Spektrallinien im Absorptionskoeffizienten  $\alpha(h)$ .

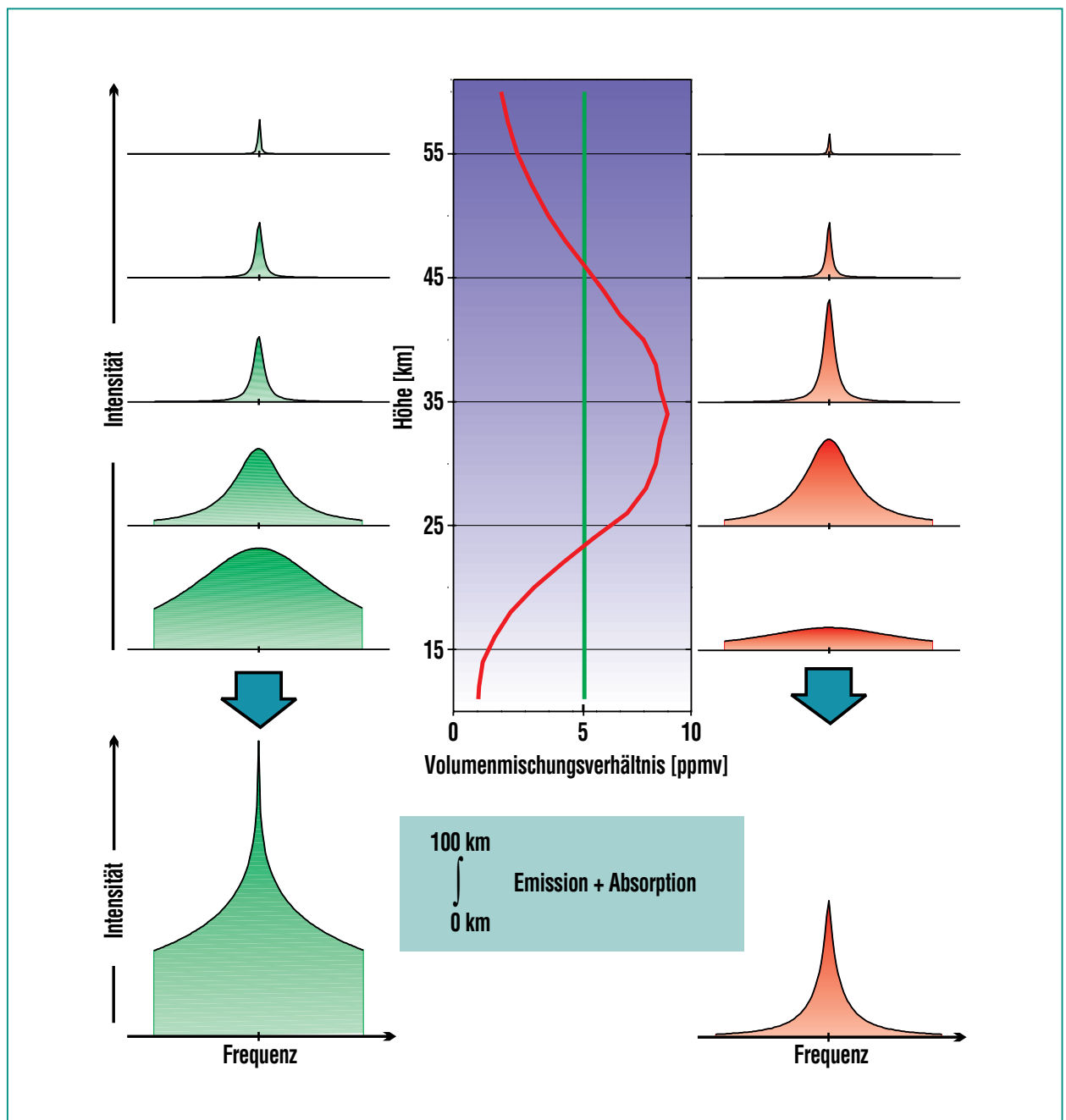


Abb. 2: Strahlungstransport durch die Atmosphäre bei Messung in Emissionsgeometrie. Aufgrund der Zunahme des Druckes zum Boden hin werden die von den Spurengasen herrührenden Spektrallinien immer stärker verbreitert. Die linke Seite zeigt die Sequenz für ein Spurengas mit konstantem Volumenmischungsverhältnis (grünes Profil), während rechts der Verlauf für ein Spurengas mit einem Maximum bei 35 km Höhe dargestellt ist (rotes Profil). Man erkennt deutlich die Abhängigkeit der einzelnen Strahlungsbeiträge vom Volumenmischungsverhältnis. Die am Boden messbaren Intensitätsspektren im unteren Teil der Abbildung stellen eine Überlagerung der einzelnen Strahlungsbeiträge dar und beinhalten in ihrer unterschiedlichen Signaturform Informationen über die Höhenverteilung des betrachteten Spurengases.

Wird, wie in der bodengebundenen Millimeterwellenradiometrie üblich, in Emissionsgeometrie, d.h. gegen den kalten kosmischen Hintergrund gemessen, kann die Hintergrundstrahlung vernachlässigt werden. Im Gegensatz dazu wird bei der bodengebundenen Infrarotspektroskopie üblicherweise in Absorptionsgeometrie, d.h. in die Sonne gemessen. In diesem Falle kann die Eigenemission der Atmosphäre vernachlässigt werden und die gemessenen Spektrallinien zeigen sich als Absorptionslinien im Sonnenspektrum.

Abb. 2 zeigt anhand einer Messung in Emissionsgeometrie, dass ein unterschiedliches Höhenprofil eine unterschiedliche Form der am Boden messbaren Signatur ergibt. Dies erlaubt umgekehrt Rückschlüsse auf die Höhenverteilung des betrachteten Spurengases. Aufgrund des vergleichsweise geringen Informationsgehaltes in den gemessenen Spektren müssen an die gesuchte Lösung allerdings zusätzliche Forderungen gestellt werden, um ein physikalisch sinnvolles Ergebnis zu erhalten. Dies kann z.B. eine Glattheitsbedingung sein oder die Forderung, dass die Abweichungen zu einem vorgegebenen Höhenprofil nicht allzu groß werden dürfen [2]. Auf diese Weise lassen sich Höhenprofile mit einer Höhengauflösung von bis zu 8 km für die stärksten Signaturen gewinnen.

### Messgeräte und geeignete Standorte

Das am IMK entwickelte Millimeterwellenradiometer MIRA2 misst im Frequenzbereich 268-280 GHz

und ist damit in der Lage, Ozon ( $O_3$ ), Chlormonoxid (ClO), Salpetersäure ( $HNO_3$ ) und Distickstoffoxid ( $N_2O$ ) im Höhenbereich von ca. 17-55 km zu messen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, Gesamtsäulen des troposphärischen Wasserdampfgehaltes zu ermitteln. Da für die Messungen kein direktes Sonnenlicht benötigt wird, kann der Messbetrieb rund um die Uhr, auch während der Polarnacht, aufrecht erhalten werden. Da Millimeterwellenstrahlung Wolken nahezu ungehindert durchdringt, sind Messungen auch unter vergleichsweise ungünstigen Witterungsverhältnissen möglich. Trotzdem ist bei der Wahl eines Standortes sorgfältig auf trockene Witterung mit geringer Wasserdampfgesamt säule zu achten.

Die vom IMK für bodengebundene Messungen eingesetzten Fouriertransformations-Infrarotspektrometer (FTIR) sind kommerzielle Geräte der Firma Bruker und messen im Frequenzbereich  $700-5000\text{ cm}^{-1}$ , das entspricht etwa 21-150 THz. Aufgrund des im Vergleich zur Millimeterwellenradiometrie riesigen Frequenzbereiches können zahlreiche Spurengase gleichzeitig erfasst werden. Für die Messungen wird direktes Sonnenlicht benötigt, weshalb bei Dunkelheit oder Bewölkung der Messbetrieb ruht. Profile können je nach Spurengas im Höhenbereich von etwa 5-35 km gewonnen werden, von den Konstituenten mit schwacher Signatur werden Gesamtsäulen ermittelt.

Eines der Infrarotspektrometer des IMK wird in Kiruna in Nordschweden in Kooperation mit dem dort ansässigen Institutet för Rymdfysik (IRF, Schwedisches

Institut für Weltraumphysik) und der Universität Nagoya betrieben. Die Messungen werden durchgeführt im Rahmen des Network for the Detection of Stratospheric Change (NDSC), das der Messung langfristiger Trends zahlreicher anthropogen beeinflusster stratosphärischer Spurengase dient und durch Vernetzung zahlreicher Stationen eine möglichst globale Abdeckung anstrebt.

Neben der guten Infrastruktur bietet der Standort den für die Infrarotspektroskopie wichtigen Vorteil, dass die Polarnacht relativ kurz ist und dadurch der Messbetrieb Ende Januar wieder aufgenommen werden kann. Außerdem kommen durch die Lage im Lee des Skandinavischen Rückens durch den Föhneffekt häufig trockene Luftmassen über Kiruna zu liegen, wodurch eine ausreichend hohe Transparenz der Atmosphäre gewährleistet wird.

Weiterhin können an den Bergen Wellenbewegungen angeregt werden, die sich bis in die Stratosphäre ausbreiten. Diese sog. Leewellen können lokal zu einer Temperaturabsenkung und damit zur verstärkten Bildung von PSCs führen. Deshalb erweist sich der Messstandort Kiruna als günstig für die Untersuchung dieser für den anthropogenen Ozonabbau entscheidenden Wolkenform.

Aufgrund dieser Vorzüge wurden zwischen 1996 und 2001 auch insgesamt fünf Messkampagnen mit dem Millimeterwellenradiometer MIRA2 im Winter und Frühjahr am IRF durchgeführt. Die gleichzeitigen Messungen von FTIR und MIRA2 am gleichen Messstandort stellten die gefundenen Ergebnis-



Abb. 3: Links: Das Periskop von MIRA 2 (vorne) und der Sonnensucher des FTIR (hinten) auf dem Dach des IRF in Kiruna. Rechts: Der Messcontainer des FTIR auf Teneriffa. Beide Messstandorte bieten aufgrund der hohen Transparenz der Atmosphäre ausgezeichnete Voraussetzungen für bodengebundene Messungen.

se auf eine breitere Datenbasis und gaben durch Kombination der Datensätze ein detaillierteres Bild des stratosphärischen Geschehens [3]. Die linke Seite von Abb. 3 zeigt einen Blick auf das Dach des IRF. Im Vordergrund zu sehen ist das Periskop von MIRA2, weiter im Hintergrund der Sonnensucher des FTIR.

Ein weiteres Infrarotspektrometer wird vom IMK im Rahmen des NDSC in Kooperation mit der spanischen meteorologischen Gesellschaft am Izaña Observatorium auf Teneriffa betrieben. Dieser auf 2367 m ü. d. M. gelegene Standort bietet durch seine geringe Luftfeuchte und wolkenlosen Himmel an nahezu 80% aller Tage ausge-

zeichnete Voraussetzungen für Infrarotspektroskopie. Außerdem ermöglicht es Teneriffa als subtropischer Standort, Austauschprozesse zwischen den Tropen, in denen ein Großteil des stratosphärischen Ozons gebildet wird, und den mittleren Breiten zu untersuchen. Die rechte Seite von Abb. 3 zeigt den FTIR-Messcontainer auf Teneriffa.

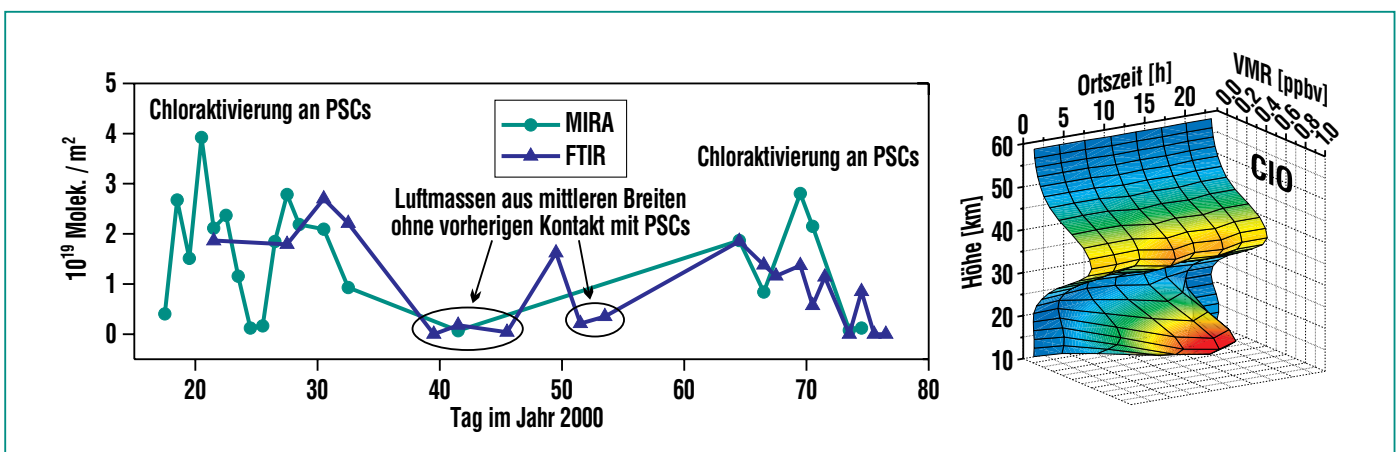


Abb. 4: ClO-Messungen von MIRA 2 und dem FTIR in Kiruna im Winter 1999/2000. Links: Gesamtsäulen von ClO um die Mittagszeit von Mitte Januar bis Mitte März 2000. Im Januar und März konnte an zahlreichen Tagen Chloraktivierung durch Kontakt der beobachteten Luftmassen mit PSCs gemessen werden. Mitte Februar wurden bevorzugt Luftmassen aus niedrigeren Breiten ohne vorherigen Kontakt mit PSCs beobachtet. Gegen Ende der Zeitreihe ist durch die verstärkte Bindung von ClO in Reservoirgasen die Tendenz zu niedrigeren Gesamtsäulen zu erkennen. Rechts: Sequenz der von MIRA 2 am 11. März 2000 gemessenen ClO-Profile. Deutlich zeigt sich der Tagesgang um 20 km Höhe aufgrund der Photolyse des bei Nacht gebildeten Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Dimers durch die Sonneneinstrahlung.

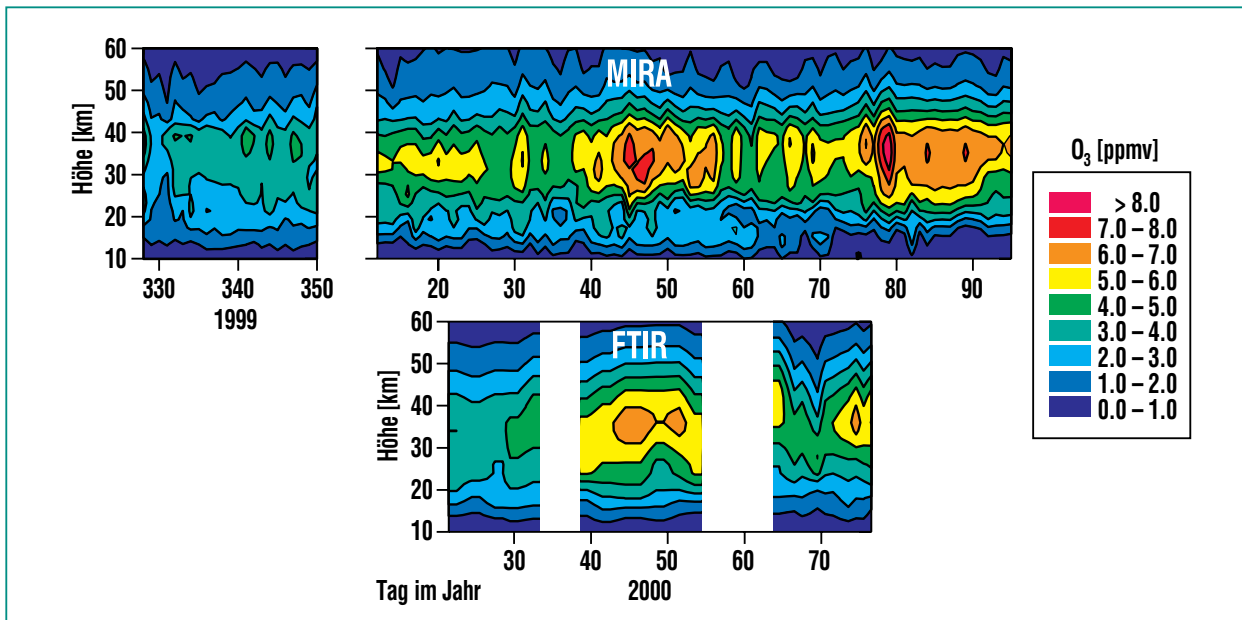


Abb. 5: Zeitliche Entwicklung von Ozon im Winter 1999/2000 über Kiruna, gemessen von MIRA 2 (oben) und dem FTIR (unten). Die starke Variabilität in der mittleren Stratosphäre bei etwa 35 km Höhe ist auf dynamische Effekte zurückzuführen. Der anthropogene Ozonabbau um 20 km Höhe ist in dieser Darstellung nur schwer zu erkennen.

### Messungen von ClO

Chlormonoxid (ClO) spielt eine Schlüsselrolle beim anthropogenen Ozonabbau, weshalb hier beispielhaft Messergebnisse dieses Spurengases vom Winter 1999/2000 in Kiruna gezeigt werden. Im linken Teil der Abb. 4 sind die jeweils um die Mittagszeit gemessenen Gesamtsäulen dargestellt, die eine im allgemeinen gute Übereinstimmung zwischen beiden Messgeräten zeigen. Die auftretenden Abweichungen sind im wesentlichen auf apparative Einflüsse wie z.B. Rauschen zurückzuführen. Die Ergebnisse zeigen Schwankungen des ClO-Gesamtsäulengehaltes aufgrund dynamischer und chemischer Einflüsse. Der rechte Teil der Abbildung zeigt die von MIRA 2 am 11. März 2000 gemessene Zeitreihe von ClO. Da MIRA 2 in der

Lage ist, mit einer zeitlichen Auflösung von etwa drei Stunden rund um die Uhr ClO zu messen, zeigt sich der typische Tagesgang um 20 km Höhe aufgrund der Bildung des Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Dimers in der Nacht und seiner Photolyse am nächsten Morgen nach Sonnenaufgang [4].

### Messungen von Ozon

Abb. 5 zeigt die aus den Messungen beider Geräte gewonnenen Zeitreihen von Ozon. Deutlich sind die hauptsächlich durch dynamische Prozesse verursachten Konzentrationsschwankungen in der mittleren Stratosphäre zu erkennen. Da der anthropogene Ozonabbau in der unteren Stratosphäre in diesen Zeitreihen nur schwer zu erkennen ist, zeigt Abb. 6 die Ozonabbauprofile, die durch Mittelung der Profile von Januar und März, Korrektur um dynamische

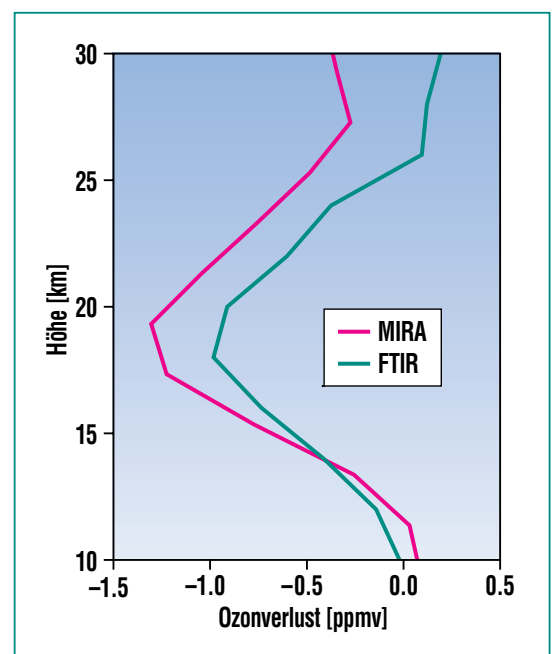


Abb. 6: Ozonverlust über Kiruna von Januar bis März 2000. Die Abweichungen zwischen beiden Kurven beruhen hauptsächlich auf der unterschiedlichen Höhenauflösung der verwendeten Messgeräte

Effekte und anschließende Differenzenbildung gewonnen wurden. Die Unterschiede zwischen beiden Kurven lassen sich mit der unterschiedlichen Höhenauflösung beider Messgeräte erklären. Es wird deutlich, dass sich der Ozonabbau hauptsächlich auf den Höhenbereich zwischen 15 und 25 km erstreckt. In der stratosphärischen Säule ergibt sich ein anthropogener Ozonverlust von fast 18 %.

### Ausblick

Die FTIR-Messungen in Kiruna und auf Teneriffa werden in Zukunft zur Satellitenvalidierung genutzt, z.B. für den am 1. März 2002 gestarteten ENVISAT. Weiterhin werden die beiden Infrarotspektrometer auch in Zukunft routinemäßig Messungen im Rahmen des NDSC an den bisherigen Standorten durchführen. Das Millimeterwellenradiometer MIRA 2

wird künftig dauerhaft auf dem Pico Espejo in Venezuela stationiert sein und dort ebenfalls der Validierung von ENVISAT dienen. Es wird angestrebt, diesen Standort als erste primäre tropische NDSC-Station zu etablieren.

### Literatur

- [1] P. J. Crutzen, F. Arnold,  
*Nature*, 324, 651-655, 1986.
- [2] M. Kuntz,  
*KfK-Bericht Nr. 5421*, 1993
- [3] G. Kopp, H. Berg, Th. Blumenstock,  
H. Fischer, F. Hase, G. Hochschild,  
M. Höpfner, W. Kouker,  
Th. Reddmann, R. Ruhnke,  
U. Raffalski, Y. Kondo,  
*akzeptiert zur Veröffentlichung im  
Journal of Geophysical Research*,  
2001
- [4] L. T. Molina, M. J. Molina,  
*J. Phys. Chem.*, 91, 433-436, 1987