

**Räumliche und zeitliche Variationen atmosphärischer
Spurengase aus bodengebundenen Messungen
mit Hilfe eines Michelson Interferometers**

**Spatial and temporal variations of atmospheric
trace gases**

Justus Notholt

**Ber. Polarforsch. 329 (1999)
ISSN 0176 - 5027**

J. Notholt

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung
D-14401 Potsdam

*Diese Arbeit wurde im Juni 1998 als Habilitationsschrift
eingereicht im Fachbereich Geowissenschaften
der Freien Universität Berlin*

Inhaltsverzeichnis

Summary	i
Zusammenfassung	1
1. Einleitung, Bedeutung atmosphärischer Spurengase	7
2. Motivation der Arbeit	9
2.1. Spurengasmessungen in der Arktis und Antarktis	9
2.2. Breitengradabhängigkeit der Spurengase	11
3. Spektroskopische Meßmethoden	14
3.1. Fernerkundungsmethoden zur Messung atmosphärischer Spurengase	14
3.2. Vorteile und Nachteile verschiedener Spektrometertypen	18
4. Experimente und ihre Auswertung	22
4.1. Experimentelle Voraussetzungen und Besonderheiten	22
4.1.1. Beschreibung der verwendeten Interferometer	22
4.1.2. Anforderungen bei Schiffsmessungen	23
4.1.3. FTIR-Messungen mit dem Mond als Lichtquelle	24
4.1.3.1. Motivation	24
4.1.3.2. Besonderheiten der Spurengasmessungen im IR mit Hilfe des Mondlichtes	25
4.2. Auswertung der IR-Spektren	28
4.2.1. Bestimmung der Säulendichten	28
4.2.2. Wahl geeigneter Anfangskonzentrationsprofile	31
4.2.3. Ableitung vertikaler Konzentrationsprofile	35
4.2.4. Besonderheiten in der Auswertung von Mondabsorptionsspektren	39
4.2.5. Diskussion der Fehlerquellen	42
4.4. Spurengasmessungen mit Hilfe der FTUV/vis-Spektroskopie	46
4.4.1. Vorbetrachtungen	46
4.4.2. Experimentelle Besonderheiten der FTUV/vis-Messungen	47
4.4.3. Messungen im sichtbaren Spektralbereich	47
4.4.4. Messungen im UV bei 308 nm	50
4.4.4.1. Ableitung der OH-Säulendichten	50
4.4.4.2. Rauschbeiträge im UV	53
4.5.4. Anwendbarkeit eines Interferometers für solare Spurengasmessungen im UV/vis	55
5. Ergebnisse zu atmosphärischen Prozessen in der Arktis	57
5.1. Spurengase mit konstantem VMR, N ₂ und CO ₂	57
5.2. Untersuchung der Vertikalbewegungen in der Stratosphäre	59

Inhaltsverzeichnis

5.3. Jahreszeitliche Variationen stratosphärischer Spurengase	60
5.4. Vergleich der Messungen mit den Ergebnissen eines 3-D- Chemietransportmodells	69
5.5. Jahreszeitliche Variationen troposphärischer Spurengase	73
5.6. Untersuchung der photochemischen Vorgeschichte	78
troposphärischer Luftmassen.	
6. Vergleich der Messungen aus der Arktis (79°N) mit	81
Beobachtungen aus der Antarktis (78°S)	
6.1. Vorbetrachtungen	81
6.2. Ergebnisse für stratosphärische Spurengase	82
6.3. Vergleich der Messungen mit den Ergebnissen eines	85
eindimensionalen Chemiemodells	
6.4. Ergebnisse für troposphärische Spurengase	86
7. Breitengradabhängigkeit der Spurengaskonzentrationen	91
7.1. Vorbetrachtungen	91
7.2. Gesamtsäulenkonzentrationen stratosphärischer Spurengase	94
7.3. Vergleich der Messungen mit den Ergebnissen eines	97
Chemietransportmodells	
7.4. Herleitung der VMR-Profile von HCl und HF	99
7.5. Gesamtsäulenkonzentrationen troposphärischer Spurengase	102
7.6. Herleitung der VMR-Profile von C ₂ H ₆ und CO	107
8. Ausblick	111
8.1. Verbesserung der Meßtechnik	111
8.1.1. Verwendung eines Teleskops	111
8.1.2. Einsatz gekühlter Schmalbandfilter	111
8.1.3. FTUV/vis Messungen	113
8.1.4. Emissionsmessungen von Spurengasen	114
8.1.5. Messungen von Aerosolen	114
8.1.6. Bestimmung des Isotopenverhältnisses	116
8.2. Bipolare Beobachtungen	116
8.3. Untersuchung dynamischer Vorgänge in der Atmosphäre	117
8.3.1. Untersuchung dynamischer Vorgänge durch	117
Spurengasmessungen vom Schiff aus	
8.3.2. Kombination von Boden- und Satellitenbeobachtungen	117
8.4. Untersuchung von langfristigen Änderungen in der	118
Zusammensetzung der Atmosphäre	
9. Danksagung	120
10. Literatur	122

Summary

Measurements of atmospheric trace gases, recorded in the Arctic at 79°N, are presented and discussed. The results obtained in the Arctic are compared with corresponding observations performed in the Antarctic by the JPL (Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology). Furthermore, trace gas measurements are presented which have been recorded during a ship cruise between 60°N and 40°S. The experiments have been performed from the ground using a high resolution Michelson interferometer. Methods have been developed to use the moon as light source during the polar night. In order to detect other trace gases of interest, absorbing in the UV/vis and not the IR, measurement techniques have been developed to detect them in the UV/vis by using an interferometer. The results for the stratospheric trace gases have been compared with suitable model calculations and could be used for a validation of the model.

The results can be summarised in the following four points:

- 1) Spectroscopic measurements and data analysis,
- 2) Seasonal variations in the Arctic at 79°N,
- 3) Comparison of the results from the Arctic with corresponding observations from the Antarctic at 78°S,
- 4) Latitudinal dependence of the trace gas concentrations between 60N and 40S.

1) All experiments have been performed using the commercial interferometers IFS120M and IFS120HR (Bruker GmbH, Karlsruhe). The solar observations allow the detection of 25 trace gases in the Arctic tropo- and stratosphere. Using the moon as light source during the polar night allow the retrieval of 16 trace gases. Due to the low IR-intensity of the moon the atmospheric and instrumental emission cannot be neglected. While the instrumental emission could be measured the atmospheric emission has been estimated. Both contributions have been considered in the analysis.

The retrieval of the trace gas concentrations has been performed using available software from other institutes which have been modified for our purposes. For the analysis an atmospheric transmission spectrum is calculated assuming the given observation conditions. The fit of the simulated spectrum to the measured ones yields the concentrations of the trace gases in the total columns. The retrieval is performed by a multiplicative scaling of the initial vmr (volume mixing ratio) profiles to fit the synthetic spectra to the measured ones.

Summary

For all trace gases the initial vmr profiles are based on midlatitude balloon observations. In order to account for vertical motions in the stratosphere the initial vmr profiles have been stretched or compressed above the tropopause prior the analysis with the help of the DOS (Degree of Subsidence) parameter. This allows to consider e.g. the subsidence in the polar regions or the uplift of airmasses in the tropics. The transformation of the initial vmr profiles was performed by analysing two long lived trace gases, HF and N₂O. The DOS parameter is helpful not only to get a suitable initial vmr profile set but allows also a quantitative determination of vertical movements in the stratosphere.

Beside the total columns for a few trace gases concentration profiles could be derived. For the cruise observations the concentration profiles for the tropospheric trace gases CO, O₃ and C₂H₆ have been retrieved in up to three layers. The stratospheric profiles could be determined for HCl, HF and O₃.

In addition to the observations in the IR measurement techniques have been developed to detect atmospheric trace gases in the UV and vis spectral range by an interferometer. In the visible O₃ and NO₂ have been measured and compared with observations in the IR, by balloons and satellite observations. Beside these, observations could have been performed in the UV at 308 nm to detect stratospheric OH. The results show that trace gas measurements can be performed by an interferometer in the UV/vis. However, for "low" resolution measurements, suitable for O₃ and NO₂, a grating spectrometer yields a better S/N (signal-to-noise) ratio. On the other side, for high resolution measurements, suitable for the detection of OH, an interferometer yields results comparable to those of grating spectrometers.

2) The use of the moon as IR-light source allows for the first time the detection of 16 trace gases from the tropo- and stratosphere during the polar night by the FTIR spectroscopy. In this way the complete seasonal cycles of the trace gases could be detected in the high Arctic. The measured seasonal cycles of HF, N₂O and CH₄, trace gases whose lifetime are long compared to transport times, are caused by dynamical processes, like the subsidence inside the polar vortex. These trace gases are therefore suitable to study vertical motions in the atmosphere. The observations show, that during the polar winter the airmasses subside continuously from October until the break up of the vortex in spring. The analysis for the winter 1992/93 to 1996/97 show, that an airparcel, originally at 25 km altitude, subsides to 18 km. This corresponds to a subsidence rate of 0.6 mm/s at 25 km altitude.

Summary

In the stratosphere the concentrations of a several trace gases are influenced by heterogeneous reactions at the surfaces of PSC's (polar stratospheric clouds), which are formed during the wintertime in the cold stratosphere. For most winters the measured total columns of HCl decrease opposite to the effect of the subsidence, causing an increase in the total columns. In February the total columns have decreased to $1.5-2.0 \times 10^{15}$ molec. cm^{-2} , only 30% of the summertime values. The decrease of HCl leads to an analogue increase of ClONO₂ with maximum values of $4.0-6.0 \times 10^{15}$ molec. cm^{-2} during the beginning of springtime. The heterogeneous conversion starts already in November, directly after the formation of the polar vortex but before the widespread distribution of PSC's. This confirms the importance of dynamically induced local PSC's areas working as flow reactors in the heterogeneous conversion of the airmasses passed.

The measured data for the stratospheric trace gases for the years 1992-1997 have been compared with the results of a 3-D chemistry transport model of the University of Cambridge (M. Chipperfield). The measured data set allows a validation of chemistry and the dynamics in the model. The model simulations have been performed with and without considering heterogeneous chemistry. For HCl, NO₂ and NO the model agrees well with the observations. In the case of HCl the model results could only be achieved by considering heterogeneous reactions on PSC's. For ClONO₂ the model underestimates the measured columns, even by considering heterogeneous chemistry. The HNO₃ total columns measured during the winter are by 50% higher than the model ones. Model simulations by a 1-D chemistry model show, that the HNO₃ increase at the beginning of the winter depends strongly on the background concentrations of the aerosols. This suggests, that the heterogeneous formation of HNO₃ on the surfaces of these aerosols is not considered to a sufficient extent in the model. For O₃ the measured data during the summer are by 20% lower than the model data. Since heterogeneous reactions on PSC's do not occur during the summer the difference between the model and the observations suggests, that either the photochemistry and/or the diabatic component of the meridional circulation is not correct in the model.

In the troposphere the total columns of a few trace gases show extreme variabilities. For example, during the winter the total columns of C₂H₂ are 10 times higher than during the summer. The variabilities are caused by the seasonal variability of their removal by OH, and the different transport times of these compounds from midlatitudes to the Arctic. In winter and spring the total columns measured agree with

Summary

observations at midlatitudes. This shows, that during this period the Arctic cannot be considered as a remote clean area.

The ratio of the columns C_2H_2/CO can be used as a measure for the photochemical history of the airmasses. The measured ratios show, that during the summer the airmasses probed are photochemically aged. On the contrary, during the wintertime the ratio indicates, that the airmasses are transported from midlatitudes to the Arctic without a significant change in their composition.

3) The observations from the Arctic have been compared with corresponding measurements from the Antarctic, performed by the JPL (Jet Propulsion Laboratory, California Institute of technology) during September/October 1986.

The results for the stratospheric trace gases show, that for the corresponding period in spring the observations in the Arctic have been performed inside and outside the vortex while in the Antarctic all measurements have been carried out inside the vortex. The total columns of HCl and NO_2 yield a continuous increase during the springtime in both hemispheres. For $ClONO_2$ a pronounced maximum is found in both hemispheres, observed in the Arctic earlier in spring and with higher columns. For HNO_3 the denitrification in the Antarctic yields by 50% lower columns compared to the Arctic.

To differentiate chemical and dynamical processes the observations have been compared with the results of a 1-D chemistry model (R. Lehmann, Alfred-Wegener-Institute). The model simulations show, that the observed differences in the total columns in both hemispheres can be explained by different assumptions on the atmospheric temperature and stability of the polar vortex. The long-term increase in the chlorine content does only have a linear effect. Therefore, it can be concluded that the observed differences in the stratospheric ozone depletion in both hemispheres are caused by differences in the dynamics of the polar vortices.

For the tropospheric trace gases the total columns from the Arctic are much higher compared to the Antarctic. For example, for C_2H_2 and C_2H_6 the measured columns are 11 and 5 times higher in the Arctic compared to the Antarctic, respectively. These differences can be explained by differences in the production rates in both hemispheres and different transport times from the source regions to the poles. It is interesting to notice, that the ratios in the total columns for both hemispheres are proportional to the lifetimes of the molecules and the measured seasonal variations of the trace gases in both hemispheres.

Summary

The ratio C_2H_2/CO , an indicator for the photochemical history of the airmasses, is up to 4 times higher in the Arctic compared to the Antarctic. This shows also, that the transport times from the source regions to the corresponding poles are shorter in the Arctic or that the source regions northern hemisphere are nearer to the poles than in the southern hemisphere.

4) The cruise measurements result in a well pronounced latitudinal dependence for the stratospheric trace gases HCl, HF and HNO_3 with minimum values in the tropics. On the contrary, $ClONO_2$ and NO_2 show a much less pronounced latitudinal variability.

For HCl and HF the concentration profiles have been derived for the upper troposphere and lower stratosphere. The relative variations of the concentration profiles as a function of the latitude agree with HALOE satellite observations. However, the absolute values of the ground based data are by 30% above the satellite data. HCl and HF both show a step in their mixing ratios around $25^\circ N$ and S, supporting the existence of the stratospheric subtropical barrier. Since HCl has tropospheric sources too and is formed already in the lower stratosphere this step in the mixing ratios is less pronounced compared to HF. The retrieved mixing ratios of HF indicate an input of stratospheric airmasses by stratospheric/tropospheric exchange processes at midlatitudes.

The comparison of the measurements with the results of a 3-D chemistry transport model of the University of Cambridge (M. Chipperfield) give a reasonable agreement for HCl/HF and HNO_3 /HF for the altitudes above 335 K. However, for the total columns the model results are by 100% higher, which can be assigned to high tropospheric HNO_3 values in the model. The cruise data therefore do not suggest high HNO_3 concentrations in the tropical troposphere and confirm the existing HNO_3/NO_x anomaly in the tropics, described in the literature.

The latitudinal variations in the total columns of the tropospheric trace gases CH_4 and N_2O are mainly caused by variations in the tropopause height and variations in the surface pressure. For CO and C_2H_6 high total columns are measured north of $40^\circ N$, corresponding to the anthropogenic sources of these compounds in the northern hemisphere. For both compounds increased columns can also be found in the tropics, caused by the tropical biomass burning.

A retrieval of the concentration profiles for CO and C_2H_6 in three atmospheric layers reveals a concentration maximum in the tropics for altitudes above 12 km. On the contrary, the total column maximum observed north of $40^\circ N$ is caused by high concentrations in the altitude

Summary

layer 0-4 km. This shows, that while in the northern hemisphere the pollutants emitted at the ground stay in the lower altitude region in the tropics the biomass burning influences the composition also in the upper troposphere and therefore might also influence the stratospheric chemistry to some extent.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Messungen atmosphärischer Spurengase vorgestellt und diskutiert, die in der Arktis bei 79°N aufgenommen wurden. Die Ergebnisse aus der Arktis wurden mit entsprechenden Messungen des JPL (Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology) aus der Antarktis verglichen. Weiterhin werden Spurengasmessungen, die während einer Schiffsexpedition zwischen 60°N und 40°S durchgeführt wurden, vorgestellt. Die Experimente wurden vom Boden aus mit Hilfe eines hochauflösenden Michelson Interferometers durchgeführt. Dabei wurden Methoden entwickelt, um während der Polarnacht die Spurengase mit dem Mond als Infrarotquelle zu vermessen. Um weitere Verbindungen zu erfassen, die sich nicht im IR, dafür aber im UV/vis (ultravioletten bzw. sichtbaren Spektralbereich) nachweisen lassen, wurden Meßmethoden zur Detektion dieser Spurengase im UV/vis mit einem Interferometer entwickelt. Die Säulendichten für die stratosphärischen Spurengase wurden mit geeigneten Modellrechnungen verglichen und zu deren Validierung benutzt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich in vier Punkten zusammenfassen:

- 1) spektroskopische Meßmethoden und Auswertung,
- 2) Ergebnisse der ganzjährigen Messungen aus der Arktis bei 79°N,
- 3) Vergleich der Beobachtungen aus der Arktis mit entsprechenden Messungen aus der Antarktis von 78°S,
- 4) Breitengradabhängigkeit der Spurengaskonzentrationen zwischen 60°N und 40°S.

Zu 1) Alle Experimente wurden mit den kommerziellen Interferometern IFS 120 M und IFS 120 HR der Firma Bruker durchgeführt. Die solaren Bodenmessungen im IR ermöglichen in der Arktis die Detektion von 25 Spurengasen in der Tropo- und Stratosphäre. Mit Hilfe des Mondes als IR-Quelle können in der Polarnacht die Konzentrationen von 16 Spurengasen erfaßt werden. Bei den Mondmessungen dürfen aufgrund der niedrigen IR-Intensität des Mondes die Emissionsbeiträge der Atmosphäre und des Instrumentes nicht vernachlässigt werden. Die Eigenemission des Instrumentes konnte gemessen werden, der Beitrag der Emission der Spurengase auf die Mondabsorptionsmessungen wurde abgeschätzt. Beide Beiträge wurden in der Auswertung berücksichtigt.

Für die Ableitung der Spurengaskonzentrationen wurden Programmpakete anderer Institute benutzt, die für unsere Anwendungen modifiziert und weiterentwickelt wurden. Für die Auswertung wird ein Transmissionsspektrum der Atmosphäre unter den Bedingungen der jeweiligen Messung berechnet. Eine Anpassung der

Zusammenfassung

simulierten an die gemessenen Atmosphärenspektren liefert die Spurengaskonzentrationen in der Gesamtsäule. Der Fit wird durchgeführt, indem die Anfangskonzentrationsprofile der Spurengase mit Hilfe multiplikativer Skalierungsfaktoren variiert werden und die berechneten Atmosphärenspektren durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die gemessenen Spektren angepaßt werden.

Bei der Auswertung wurden für alle Spurengase Anfangskonzentrationsprofile benutzt, die auf Ballonmessungen mittlerer Breiten beruhen. Zur Berücksichtigung von Vertikalbewegungen in der Stratosphäre, wurden die Konzentrationsprofile vor der Auswertung oberhalb der Tropopause mit Hilfe des DOS (Degree of subsidence) Parameters gestaucht oder gestreckt. Dadurch konnten Vertikalbewegungen in der Atmosphäre, z.B. das Absinken der Luftmassen innerhalb des Polarwirbels oder das Aufsteigen der Luftmassen in tropischen Breiten, berücksichtigt werden. Die Modifikation der Konzentrationsprofile wurde anhand der spektralen Linienform zweier langlebiger Substanzen in der Atmosphäre, HF und N₂O, bestimmt. Der DOS-Parameter stellt dabei nicht nur einen sinnvollen Parameter zur Wahl geeigneter Anfangskonzentrationsprofile dar, sondern ist auch zur quantitativen Untersuchung von Vertikalbewegungen in der Stratosphäre geeignet.

Neben den Gesamtsäulenkonzentrationen konnten bei einigen Spurengase die Konzentrationsprofile aus den gemessenen Spektren abgeleitet werden. So konnten bei den Schiffsmessungen die Konzentrationsprofile von CO, O₃ und C₂H₆ in drei Höhenschichten bestimmt werden. Bei den Stratosphären gasen wurden die Konzentrationsprofile von HCl, HF und O₃ analysiert.

In Ergänzung zu den FTIR-Beobachtungen wurden Meßmethoden entwickelt, um Spurengasmessungen auch im UV und sichtbaren Spektralbereich mit einem Interferometer durchzuführen. Im sichtbaren Spektralbereich konnten O₃ und NO₂ gemessen und mit FTIR-Messungen desselben Interferometers sowie Ballon- und Satellitenmessungen verglichen werden. Darüber hinaus gelangen im UV Messungen von OH bei 308 nm. Die Ergebnisse zeigen, daß Spurengasmessungen im UV und sichtbaren Spektralbereich mit einem Interferometer möglich sind. Allerdings liefert bei "niedriger" Auflösung, sinnvoll z.B. zur Detektion von O₃ und NO₂, ein Gitterspektrometer Spektren mit einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Wird dagegen eine hohe Auflösung benötigt, wie zur Detektion von OH, liefert ein Interferometer im Vergleich zu einem Gitterspektrometer vergleichbare Ergebnisse.

Zu 2) Die Benutzung des Mondes als IR-Lichtquelle ermöglicht erstmals Messungen der Konzentrationen von 16 Spurengasen der Strato- und Troposphäre in der Polarnacht und die Erfassung der

Zusammenfassung

Jahresgänge dieser Spurengase in der hohen Arktis mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie.

Die beobachteten jahreszeitlichen Variabilitäten von HF, N₂O und CH₄, Spurengasen, die eine im Vergleich zu Transportzeiten lange Lebensdauer besitzen, werden durch dynamische Prozesse, wie zum Beispiel das Absinken der Luftmassen innerhalb des Polarwirbels, verursacht. Diese Spurengase eignen sich somit zur Untersuchung von Transportprozessen. Es zeigt sich u.a., daß im polaren Winter die stratosphärischen Luftmassen von Oktober an kontinuierlich bis zur Auflösung des Polarwirbels im Frühjahr absinken. Die Auswertung ergibt im Mittel für die Winter 1992/93-1996/97, daß ein Luftpaket von ursprünglich 25 km Höhe im Verlauf des Winters auf etwa 18 km absinkt, entsprechend einer Absinkrate von 0.6 mm s⁻¹ in 25 km Höhe.

In der Stratosphäre werden die Konzentrationen einiger Spurengase durch heterogene Reaktionen an den Oberflächen der Partikel polarer stratosphärischer Wolken (PSCs) beeinflusst, die sich in der kalten Stratosphäre in den Wintermonaten bilden können. So nehmen in einigen Wintern die Säulendichten von HCl, entgegen dem dynamisch bedingten Anwachsen, kontinuierlich im Winter ab und erreichen im Februar Minimalwerte von 1.5-2.0x10¹⁵ Moleküle cm⁻², die nur 30 % der Sommerwerte betragen. Die Abnahme von HCl führt zu einer analogen Zunahme von ClONO₂ mit Maximalwerten um die 4.0-6.0 x10¹⁵ Moleküle cm⁻² zu Beginn des Frühjahres. Die heterogene Chlorumwandlung beginnt bereits Anfang November, direkt nach der Bildung des Polarwirbels zu einem Zeitpunkt, bei dem PSCs noch nicht großflächig in der Arktis beobachtet werden. Dies belegt die Bedeutung dynamisch bedingter, lokaler PSC Gebiete als "Durchflußreaktor" zur heterogenen Umwandlung der sie durchströmenden Luftmassen.

Die Meßergebnisse der stratosphärischen Spurengase für die Jahre 1992-1997 wurden mit den Ergebnissen des 3-D-Chemietransportmodells der Universität Cambridge (M. Chipperfield) verglichen. Der gemessene Datensatz ermöglicht eine gute Validierung der im Modell enthaltenen chemischen und dynamischen Prozesse. Die Modellrechnungen wurden sowohl unter Berücksichtigung der an PSC's stattfindenden heterogenen Reaktionen als auch ohne deren Berücksichtigung durchgeführt. Für HCl, NO₂ und NO stimmen Messung und Modell gut überein, wobei die gemessenen Variationen von HCl im Modell nur unter Einbeziehung der heterogenen Chemie nachvollzogen werden können. Für ClONO₂ liefert das Modell allerdings auch unter Berücksichtigung heterogener Reaktionen geringere Säulendichten, die aber noch im Rahmen der Meßunsicherheit liegen.

Die Messungen von HNO₃ liefern im Winter um 50% höhere Werte als das Modell, die nicht im Rahmen der Meßunsicherheit liegen. Simulationsrechnungen mit Hilfe eines eindimensionalen Chemiemodells

Zusammenfassung

zeigen, daß der HNO_3 -Anstieg zu Beginn des Winters und die Absolutwerte extrem von der Hintergrundaerosolkonzentration abhängen und legen nahe, daß die heterogene Bildung an diesen Aerosolen nicht ausreichend im Modell berücksichtigt wurde. Für O_3 liegen die Meßwerte im Sommer um 20% niedriger als bei der Simulationsrechnung. Heterogene Reaktionen an PSC's spielen im Sommer keine Rolle, so daß der Unterschied von Messung und Simulation darauf hindeutet, daß die photochemischen O_3 -Bildungs- und Abbauprozesse und/oder die diabatische Restzirkulation im Modell noch nicht richtig erfaßt werden.

In der Troposphäre zeigen die Konzentrationen einiger anthropogener Spurengase extreme Variabilitäten. So besitzt z.B. C_2H_2 im Winter/Frühjahr zehnmal höhere Säulendichten als im Sommer. Diese extremen Variabilitäten beruhen auf jahreszeitlichen Unterschieden im Abbau der Substanzen durch OH und Unterschieden in den Transportzeiten der Spurenstoffe von mittleren Breiten in die Polargebiete. Im Winter und Frühjahr stimmen die absoluten Werte der Säulendichten mit Messungen aus mittleren Breiten überein. Dies zeigt, daß im Winter/Frühjahr die Arktis nicht als Reinluftgebiet betrachtet werden kann.

Der Quotient der Säulenkonzentrationen $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}$ kann als Maß für die photochemische Vorgeschichte der Luftmassen benutzt werden. Die Ergebnisse für den Quotienten zeigen, daß es sich im Sommer um photochemisch gealterte Luftmassen handelt. Im Winter dagegen deutet der Quotient darauf hin, daß die belasteten Luftmassen unverändert von den Quellregionen bis in die hohe Arktis transportiert werden.

Zu 3) Die Messungen in der Arktis wurden mit entsprechenden Beobachtungen aus der Antarktis verglichen, die dort vom JPL (Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology) im September/Oktober 1986 durchgeführt wurden.

Die Ergebnisse für die stratosphärischen Spurengase zeigen, daß in der Arktis im Vergleichszeitraum des Frühjahres die Messungen sowohl innerhalb des Polarwirbels als auch nach seiner Auflösung durchgeführt wurden, während in der Antarktis alle Messungen innerhalb des Wirbels durchgeführt wurden. Die Ergebnisse der Säulendichten von HCl und NO_2 liefern einen kontinuierlichen Anstieg im Frühjahr in beiden Polargebieten. Für ClONO_2 ergibt sich im Frühjahr in beiden Hemisphären ein ausgeprägtes Maximum, welches aber in der Arktis früher im Jahr auftritt und doppelt so hoch ist. Für HNO_3 ergeben sich in der Antarktis aufgrund von Denitrifizierung um 50% niedrigere Säulendichten als in der Arktis.

Zur Unterscheidung chemischer und dynamischer Prozesse in beiden Polargebieten wurden die gemessenen Säulenkonzentrationen mit den Ergebnissen der Simulationsrechnungen eines eindimensionalen

Zusammenfassung

Chemiemodells (R. Lehmann, Alfred-Wegener-Institut) verglichen. Die Modellrechnungen zeigen, daß die Unterschiede in den Säulendichten alleine durch verschiedene Annahmen an die Temperatur und Stabilität des Polarwirbels simuliert werden können. Der Anstieg im Gesamtchlorgehalt der Atmosphäre besitzt nur einen nahezu linearen Einfluß. Man kann daher schlußfolgern, daß Unterschiede in der Stärke des stratosphärischen Ozonabbaus in beiden Hemisphären hauptsächlich in der Andersartigkeit der beiden Polarwirbel begründet sind.

Die Ergebnisse der Säulenkonzentrationen troposphärischer Spurengase liefern für die Arktis wesentlich höhere Werte als für die Antarktis. So werden für C_2H_2 und C_2H_6 in der Arktis elfmal bzw. fünfmal höhere Säulendichten als in der Antarktis beobachtet. Diese extremen Unterschiede in den Säulendichten lassen sich durch Unterschiede in der Produktionsintensität der Substanzen in beiden Hemisphären und unterschiedliche Transportzeiten von mittleren Breiten in die Polargebiete erklären. Interessant ist, daß sich die Verhältnisse der Säulendichten beider Hemisphären in etwa proportional zu den Lebensdauern der Spurengase in der Atmosphäre verhalten und den beobachteten jahreszeitlichen Variabilitäten in der Arktis entsprechen.

Der Quotient C_2H_2/CO , als Maß für die photochemische Vorgeschichte der Luftmassen, ist in der Arktis im Frühjahrszeitraum viermal höher als in der Antarktis. Dies belegt ebenfalls, daß die Transportzeiten der Luftmassen von den Quellregionen zu dem jeweiligen Pol in der Arktis kürzer sind als in der Antarktis bzw. daß die Quellregionen dieser Substanzen in der Südhemisphäre im Vergleich zur Nordhemisphäre weiter vom jeweiligen Pol entfernt sind.

Zu 4) Die Schiffsmessungen ergeben für die stratosphärischen Spurenstoffe HCl , HF und HNO_3 eine ausgeprägte Breitengradabhängigkeit der Säulendichten mit Minimalwerten in den Tropen. $ClONO_2$ und NO_2 zeigen nur eine geringe Breitengradabhängigkeit.

Für HCl und HF wurden die Konzentrationsprofile in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre abgeleitet. Die relativen Variationen der Konzentrationsprofile in Abhängigkeit vom Breitengrad stimmen mit HALOE-Satellitenbeobachtungen überein. Die Absolutwerte der Bodenmessungen liegen aber um 30% über den Satellitendaten. HCl und HF zeigen bei ca. $25^\circ N$ und S eine Stufe in den Mischungsverhältnissen, die die Existenz einer subtropischen Barriere in der Stratosphäre untermauert. Da HCl auch troposphärische Quellen besitzt und bereits in niedrigeren Höhenbereichen der Stratosphäre photochemisch gebildet wird, ist die Stufe in den HCl -Mischungsverhältnissen geringer ausgeprägt als bei HF . Ferner deuten die Ergebnisse der abgeleiteten Konzentrationsprofile von HF auf einen

Zusammenfassung

Eintrag stratosphärischer Luftmassen durch Stratosphären/Troposphären austauschprozesse in mittleren Breiten hin.

Ein Vergleich der Messungen mit den Ergebnissen des Chemietransportmodells der Universität Cambridge (M. Chipperfield) stimmt für den Höhenbereich oberhalb 335 K für HCl/HF und HNO₃/HF gut überein. Für die atmosphärische Gesamtsäule berechnet das Modell aber in den Tropen bis zu 100% höhere Säulenkonzentrationen an HNO₃, die auf hohe troposphärische HNO₃-Konzentrationen im Modell zurückgeführt werden. Die Schiffsmessungen liefern somit keine Anzeichen für die hohen HNO₃ Konzentrationen in der Troposphäre der Tropen und belegen die in der Literatur beschriebene HNO₃/NO_x-Anomalie in den Tropen.

Die gemessenen Variationen der Säulendichten der troposphärischen Spurengase CH₄ und N₂O werden hauptsächlich durch Änderungen der Tropopausenhöhe und Schwankungen im Bodenluftdruck bestimmt. Für CO und C₂H₆ ergeben sich hohe Säulendichten nördlich von 40 °N, entsprechend den anthropogenen Quellen dieser Substanzen in der Nordhemisphäre. Für beide Substanzen ergeben sich auch in den Tropen und Subtropen erhöhte Werte, die auf die Biomassenverbrennung in den Tropen zurückgeführt werden können.

Eine Bestimmung der Konzentrationsprofile von CO und C₂H₆ in drei Höhenschichten zeigt, daß die erhöhten Säulendichten in den Tropen und Subtropen hauptsächlich dem Höhenbereich oberhalb von 12 km zugeschrieben werden kann, während die hohen Säulendichten in der Nordhemisphäre der untersten Höhenschicht bis 4 km zugeschrieben werden können. Während in der Nordhemisphäre die anthropogen belasteten Luftmassen somit in ihrer ursprünglichen Höhenschicht verbleiben, können sie in den Tropen in die obere Troposphäre aufsteigen. Dies zeigt, daß die Biomassenverbrennung in den Tropen die Zusammensetzung in der oberen Troposphäre beeinflußt und somit auch Auswirkungen auf die Stratosphärenchemie haben könnte.

1. Einleitung, Bedeutung atmosphärischer Spurengase

Das Klima der Erde und seine Variationen werden durch die Sonneneinstrahlung, die Verteilung der Land- und Meeresoberflächen, ihre Wechselwirkung mit der Atmosphäre sowie die physikalischen und chemischen Prozesse in der Atmosphäre bestimmt (Graedel und Crutzen, 1993). Die Sonneneinstrahlung besitzt aufgrund ihrer Temperatur von 6000 K ihre maximale Intensität im sichtbaren Spektralbereich bei ca. 500 nm. Diese Strahlung wird von der Erde teilweise absorbiert, was zu einer Erwärmung der Erdoberfläche führt. Die Erde wiederum emittiert langwellige Strahlung im Infraroten, entsprechend ihrer mittleren Oberflächentemperatur von ca. 290 K.

Die Atmosphäre der Erde mit ihren Spurengasen absorbiert sowohl die von der Sonne abgestrahlte, als auch die von der Erde emittierte Strahlung. Die intensive UV-Strahlung der Sonne wird durch die Sauerstoffmoleküle und die Ozonschicht der Atmosphäre absorbiert. Durch die Absorption der solaren UV-Strahlung hat sich das Leben in seiner jetzigen Form auf den Kontinenten entwickelt. Die von der Erde emittierte IR-Strahlung wird hauptsächlich durch H₂O, CO₂ und CH₄ geschwächt. Dies bezeichnet man als natürlichen Treibhauseffekt. Ohne die langwellige Absorption würde die mittlere Temperatur auf der Erde anstatt 288 K nur 255 K betragen. Die Atmosphäre mit ihren Spurengasen beeinflusst somit in starkem Maße das Klima und die Lebensbedingungen auf der Erde. Die Biosphäre wiederum beeinflusst die Zusammensetzung der Atmosphäre z.B. über die CO₂-Emissionen aufgrund der jahreszeitlichen Variationen der Vegetation.

Anthropogene Einflüsse auf das globale Klima geschehen fast ausschließlich über die Spurengase. Hinzu kommen direkte Aerosolemissionen (z.B. Ruß) oder Änderungen der Albedo, beispielsweise durch Waldrodungen. Die Bedeutung der Spurengase läßt sich in den folgenden zwei Punkten zusammenfassen:

1. Spurengase besitzen einen direkten Einfluß auf den Strahlungshaushalt und auf das Klima der Erde. Eine Zunahme der Konzentration von Treibhausgasen, z.B. von CO₂, führt über deren Infrarotabsorption zu einer globalen Erhöhung der Temperatur in der Troposphäre. Als Folge vermutet man Änderungen der Zirkulationsmuster in der Troposphäre, d.h. der mittleren Verteilung der Hoch- und Tiefdruckgebiete auf der Erde (Graedel und Crutzen, 1993).

In der Stratosphäre vermutet man ähnliche Zusammenhänge (Shindell et al., 1998). Dort führt die Emission der Treibhausgase im infraroten Spektralbereich zu einer Abkühlung der Stratosphäre und über die damit verbundene verstärkte Bildung von PCS's (polar stratospheric clouds) zu einem erhöhten Ozonabbau in den Polargebieten. Ebenso verursacht der atmosphärische Eintrag der FCKW's

1. Einleitung

über den Anstieg des stratosphärischen Chlors einen erhöhten Ozonabbau. Die verringerte Ozonabsorption im UV führt zu einer Erniedrigung der Stratosphärentemperaturen im polaren Frühjahr. Durch die Erhöhung des meridionalen Temperaturgradienten in der Stratosphäre verstärken sich die Westwinde in der Stratosphäre was zu einer Abschwächung des meridionalen Energie- und Spurengastransportes führt.

2. Spurengase besitzen über ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften einen direkten Einfluß auf die Lebensbedingungen auf der Erde. Dazu gehört in der Troposphäre die gesamte Problematik der Luftverschmutzung. Weiterhin nimmt man an, daß durch die Abnahme des stratosphärischen Ozons die UV Belastung am Erdboden ansteigt.

Die Kenntnis der Spurengaskonzentrationen und ihrer Variabilitäten ist somit für die Untersuchung des anthropogenen Einflusses auf das globale Klima von großer Bedeutung. Eventuelle Voraussagen über zukünftige Spurengasvariationen werden aber durch die Wechselwirkung der Atmosphäre mit den Ozeanen und der Erdkruste erschwert. So dient z.B. der Ozean als Senke für CO₂ und kann damit einen allein aus der Produktion abgeschätzten CO₂-Langfristtrend in der Atmosphäre verfälschen. Weiterhin existieren auch biogene Variabilitäten atmosphärischer Spurengaskonzentrationen, wodurch eine Identifikation anthropogener Einflüsse erschwert wird. So besitzt CO₂ biogene jahreszeitliche Variationen von ca. 6 ppmv mit einem Konzentrationsminimum im Sommer.

2. Motivation der Arbeit

2.1. Spurengasmessungen in der Arktis und Antarktis

Die Atmosphäre der hohen nördlichen und südlichen Breiten unterscheidet sich wesentlich von der Atmosphäre mittlerer Breiten. In der Winterhemisphäre bildet sich in der Stratosphäre der Polarwirbel aus. Der meridionale Austausch ist dann sehr gering, und die Luftmassen innerhalb des Wirbels sind für einige Monate von denen mittlerer Breiten isoliert. Sie vermischen sich erst wieder nach der hemisphärischen Umstellung der Zirkulation im Frühjahr (Andrews et al., 1987; Labitzke und van Loon, 1992). Die eingeschlossenen Luftmassen kühlen sich in der Dunkelheit durch die thermische Abstrahlung stark ab. Unterhalb einer kritischen Kondensationstemperatur können sich Aerosole aus Wasser, Salpetersäure und/oder Eis bilden, die polaren stratosphärischen Wolken (PSC's). An diesen Aerosoloberflächen können die Spurengase HCl und ClONO₂ heterogen reagieren und Verbindungen bilden, die für den im Frühjahr beobachteten stratosphärischen Ozonabbau verantwortlich sind (Solomon, 1990).

Aufgrund der Bedeutung des stratosphärischen Ozonabbaus sind die Vorgänge in der Stratosphäre im Frühjahrszeitraum in beiden Polargebieten bei zahlreichen Meßkampagnen untersucht worden. Als Beispiele seien hier das Airborne Antarctic Ozone Experiment (AAOE) im Jahre 1987 (siehe z.B. Toon et al., 1989a) oder das European Arctic Stratospheric Ozone Experiment (EASOE) im Winter 1991/92 genannt (Pyle et al., 1994). Die im Frühjahr gemessenen Spurengaskonzentrationen müssen aber im Zusammenhang mit den gesamten jahreszeitlichen Variationen der beteiligten Spurengase interpretiert werden. Diese sind in der hohen Arktis für die meisten Spurengase unbekannt. Vor allem die im Winter stattfindenden Prozesse, beispielsweise die heterogenen Reaktionen an PSC's, beeinflussen die Zusammensetzung der Atmosphäre. In der Polarnacht wurden bisher zur Fernerkundung der Spurengase nur Emissionsmessungen im IR oder Mikrowellenbereich (z.B. Blom et al., 1994; Oelhaf et al., 1994; Crewell et al., 1994) Absorptionsmessungen im UV/vis mit dem Mond (z.B. Dobson, 1968; Mount et al., 1987; Fiedler et al., 1993) oder den Sternen (Roscoe et al., 1997) als Lichtquelle durchgeführt. Die meisten Satellitenbeobachtungen erlauben ebenfalls keine Messungen in der Polarnacht. Entweder werden die Polargebiete durch die gewählten Umlaufbahnen nicht abgedeckt, oder die Spektrometer benötigen die Sonne als Lichtquelle.

Neben den stratosphärischer Spurengase sind auch Beobachtungen troposphärischer Spurengase in der hohen Arktis von Bedeutung. Die in

2. Motivation der Arbeit

der arktischen Troposphäre gemessenen anthropogenen Spurengase stammen aus mittleren Breiten bzw. werden durch chemische Reaktionen aus Substanzen gebildet, die aus mittleren Breiten stammen. Direkte Quellen sind in der hohen Arktis kaum vorhanden. Die meisten reaktiven Spurengase in der Troposphäre werden durch OH abgebaut, dessen Konzentration hauptsächlich von der Sonnenlichtintensität abhängt. Die Konzentration an OH bestimmt die sogenannte "Oxidationskapazität" der Atmosphäre, d.h. das Vermögen der Atmosphäre, diverse Verbindungen abzubauen. Aufgrund seiner Reaktivität bezeichnet man OH auch als "Waschmittel der Atmosphäre". Die Sonnenlichtintensität, und damit die chemische Abbaurate vieler Spurengase, besitzt in der Arktis extreme jahreszeitliche Variationen. Während im Sommer die Sonne 24 Stunden über dem Horizont steht, herrscht in der Polarnacht völlige Dunkelheit.

Messungen troposphärischer Spurengaskonzentrationen in der hohen Arktis geben Auskunft über die Stärke des anthropogenen Eintrages und über den photochemischen Abbau der Substanzen während des Transportes aus den Quellregionen in die hohe Arktis. Langzeitbeobachtungen ermöglichen somit die Erfassung eventueller Änderungen der Oxidationskapazität der Atmosphäre, z.B. durch Änderungen der UV Strahlung. Da die verschiedenen Substanzen teilweise dieselben anthropogenen Quellen besitzen, aber unterschiedlich schnell durch OH abgebaut werden, können Änderungen der Quellstärke und der Oxidationskapazität durch die Messung möglichst vieler Verbindungen eventuell voneinander getrennt werden.

Die jahreszeitlichen Variationen troposphärischer Spurengase werden in der hohen Arktis bisher nur mit In-situ-Methoden gemessen (Hov et al., 1989; Stordal et al., 1993). Die Bodenmessungen können aber nicht als repräsentativ für die gesamte Troposphäre angesehen werden. Messungen der Säulenkonzentrationen ermöglichen dagegen die Erfassung der gesamten Troposphäre. Derartige Beobachtungen wurden in der hohen Arktis bislang nur an einem einzigen Tag in Spitzbergen im April 1989 durchgeführt (Adrian et al., 1992).

Eine Motivation unserer Messungen bestand darin, die jahreszeitlichen Variationen atmosphärischer Spurengase in der hohen Arktis zu erfassen. Dazu gehören besonders Spurengasmessungen während der Polarnacht. Im Kapitel 5 der vorliegenden Arbeit werden Messungen atmosphärischer Spurengase aus der hohen Arktis bei 78.9°N vorgestellt und diskutiert. Die Messungen wurden an der Koldewey-Station im Zeitraum 1992 bis 1997 im Rahmen des NDSC (Network for Detection of Stratospheric Change) durchgeführt. Die Beobachtungen des NDSC beinhalten neben den FTIR-Spurengasbeobachtungen Lidarmessungen von O₃ und Aerosolen, Mikrowellen- und UV/vis-Messungen von NO₂, O₃ und ClO sowie

2. Motivation der Arbeit

Ballonsendierungen von O₃ (Kurylo, 1991). Innerhalb des NDSC ist Ny-Ålesund eine der weltweit fünf "primary stations".

Eine Beschreibung des Experimentes und der Analyse der gemessenen Daten wird in Kapitel 4 vorgestellt. Die Messungen in der Polarnacht wurden mit dem Mond als IR-Quelle durchgeführt, wofür spezielle Meß- und Auswertemethoden entwickelt wurden. Einige Spurengase lassen sich nicht im IR, dafür aber im UV/vis nachweisen. Dazu gehören NO₃, OH oder OClO. Derartige Messungen werden bisher mit Gitterspektrometern durchgeführt. Da unsere Messungen im IR bereits mit einem Interferometer durchgeführt werden, ist es sinnvoll, den Spektralbereich auf den UV/vis Bereich auszudehnen. Ergebnisse dieser Experimente werden in Kapitel 4 vorgestellt.

In den letzten Jahren wurden komplexe Chemietransportmodelle entwickelt, um die in der Atmosphäre stattfindenden chemischen und dynamischen Prozesse besser zu verstehen und um Voraussagen treffen zu können, wie sich die Zusammensetzung der Atmosphäre aufgrund anthropogener Einträge ändert (Graedel und Crutzen, 1993). Derartige Modelle müssen durch einen Vergleich mit Messungen validiert werden. Unsere Messungen erlauben eine Validierung in der hohen Arktis für alle Jahreszeiten. In Kapitel 5 werden die gemessenen Säulenkonzentrationen für einige Spurengase der Stratosphäre mit den Ergebnissen des dreidimensionalen Chemietransportmodells der Universität Cambridge (M. Chipperfield) verglichen.

Eine derzeit wichtige Fragestellung ist, ob der in der Antarktis beobachtete stratosphärische Ozonabbau im selben Maße auch in der Arktis auftreten kann. Welchen Einfluß besitzen die Unterschiede in der Atmosphärendynamik und der chemischen Zusammensetzung auf die Ozonchemie in beiden Polarregionen? Zur Untersuchung dieser Frage wurden unsere Messungen aus der Arktis mit entsprechenden Beobachtungen des JPL (G. Toon, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology) aus der Antarktis (78°S) verglichen. Zur Differenzierung der chemischen und dynamischen Prozesse in beiden Polargebieten wurden die Messungen mit Simulationsrechnungen eines am AWI (Alfred-Wegener-Institut) benutzten eindimensionalen Chemiemodells (R. Lehmann) verglichen. Dieser Teil der Arbeit wird in Kapitel 6 vorgestellt.

2.2. Breitengradabhängigkeit der Spurengase

Die Tropen spielen bei der Zusammensetzung der gesamten Atmosphäre, einschließlich der Stratosphäre, eine entscheidende Rolle. So findet der intensivste Eintrag von Spurengasen aus der Troposphäre in die Stratosphäre in den Tropen statt. Durch hochreichende

2. Motivation der Arbeit

feuchtadiabatische Konvektion können in den Tropen die Luftmassen der Troposphäre in die Stratosphäre gelangen. Dort steigen sie bei fortgesetzter diabatischer Erwärmung weiter auf. Durch die Sonneneinstrahlung ändert sich die Zusammensetzung der Luftmassen dabei aufgrund photochemischer Reaktionen, und es entstehen z.B. aus den FCKW's die Substanzen HCl und HF (Brasseur und Solomon, 1986). Aus der tropischen Stratosphäre gelangen die Luftmassen durch die Meridionalzirkulation zu beiden Polen und sinken wieder ab. Die Zusammensetzung der polaren Stratosphäre wird somit entscheidend durch die in den Tropen stattfindenden Prozesse beeinflusst.

Austauschprozesse zwischen der Strato- und Troposphäre stellen aber auch eine effektive Senke für viele Spurenstoffe der Stratosphäre dar. So gelangen die in der Stratosphäre der Tropen gebildeten Chlor- und Fluorverbindungen durch Tropopausenfaltungen bei ungefähr 30-40 °N oder S zurück in die Troposphäre und werden dort ausgewaschen (Holton et al., 1995).

Messungen der breitenabhängigen Verteilung stratosphärischer Spurengase liefern somit Informationen über den Einfluß der Tropen auf die Spurengaszusammensetzung in der Stratosphäre, die Transportprozesse und den Stratosphären-Troposphären austausch. Die meisten Informationen über die breitenabhängige Verteilung stratosphärischer Spurengase, z.B. von HCl, HNO₃, O₃, stammen aus Satelliten- (Stolarski et al., 1991; Reber et al., 1993), Space Shuttle-Beobachtungen (Kaye und Miller, 1996) und einigen wenigen Flugzeugkampagnen (Girard et al., 1983; Toon et al., 1993). Vom Satelliten aus können die meisten Substanzen nur oberhalb von ca. 15 km erfaßt werden. Bei den Flugzeugkampagnen wurden die Säulenkonzentrationen oberhalb der Flughöhe von typischerweise 11 km gemessen. Unterhalb von 15 bzw. 11 km liegen dagegen kaum Informationen über die Breitengradabhängigkeit dieser Spurengase vor.

Neben den stratosphärischen Spurengase ist auch die Breitengradabhängigkeit troposphärischer Spurengase von großem Interesse. In der Nordhemisphäre sorgen die anthropogenen Emissionen (z.B. Emissionen durch technische Verbrennung) und biogenen Quellen (z.B. Methanemissionen der arktischen Tundra) für hohe Konzentrationen einiger klimarelevanter Spurengase. In der Südhemisphäre beeinflusst in großem Maße die Biomassenverbrennung die Zusammensetzung der Troposphäre (Levine, 1996). Die Biomassenverbrennung tritt hauptsächlich in den Tropen in der Form von Waldrodung, Energieerzeugung durch Holzverbrennung oder natürlichen Buschbränden auf (Granier et al., 1996). So stammen 40% der globalen CO-Emissionen, 45% der Ethylenemissionen (C₂H₂) und 37% der Ethanemissionen (C₂H₆) aus der Biomassenverbrennung. Man nimmt

2. Motivation der Arbeit

an, daß der Beitrag durch Waldrodung in den letzten 10 Jahren um 40% gestiegen ist (Hao et al., 1994).

Die Biomassenverbrennung besitzt starke jahreszeitliche Schwankungen mit einem Maximum im Oktober. Durch die lange Lebensdauer einiger Verbindungen können die belasteten Luftmassen unverändert über viele tausend Kilometer transportiert werden und die Zusammensetzung der Atmosphäre weit entfernt von den Quellen beeinflussen. Aufgrund der feuchtadiabatischen Konvektion in den Tropen können die Luftmassen auch in die Stratosphäre gelangen und somit die Zusammensetzung der Stratosphäre beeinflussen. Da durch die Biomassenverbrennung nicht nur Treibhausgase emittiert werden, sondern auch Spurengase, welche für die stratosphärische Ozonchemie von Bedeutung sind, z.B. CH_3Cl und CH_3Br , könnte die Biomassenverbrennung in den Tropen auch den stratosphärischen Ozonabbau beeinflussen.

Die meisten Daten über die Biomassenverbrennung und die Ausbreitung der Luftmassen in der Troposphäre wurden im Rahmen der TRACE A- und SAFARI-Kampagne gewonnen (Andreae et al., 1996). Globale Satellitenbeobachtungen existieren nur für die Gesamtsäulen von CO aus den Jahren 1981, 1984 und 1994 (Reichle et al., 1984; Neil und Gormsen, 1996). Weiterhin wurden TOMS- und SAGE-Satellitendaten benutzt, um troposphärische Ozonkonzentrationen zu berechnen (Fishman et al., 1996).

Eine weitere Fragestellung der Arbeit bestand darin, die Breitengradabhängigkeit atmosphärischer Spurengase zu erfassen. Messungen mit Hilfe der solaren FTIR Spektroskopie vom Boden aus erfassen die gesamte Atmosphäre einschließlich der freien Troposphäre und der unteren Stratosphäre. In Kapitel 7 werden Spurengasmessungen vorgestellt und diskutiert, die im Rahmen der ALBATROSS-Kampagne (Air chemistry and Lidar studies aBove the Atlantic ocean related to ozone and other TROpospheric and Stratospheric Species) an Bord der "Polarstern" im Oktober/November 1996 durchgeführt wurden. Die gemessenen Säulenkonzentrationen wurden mit den Ergebnissen des Chemietransportmodells der Universität Cambridge (M. Chipperfield) verglichen.

3. Spektroskopische Meßmethoden

3. Spektroskopische Meßmethoden

3.1. Fernerkundungsmethoden zur Messung atmosphärischer Spurengase

Fast alle in der Atmosphäre vorhandenen Spurengase besitzen Absorptionslinien im ultravioletten (UV), sichtbaren (vis), infraroten (IR) oder Mikrowellenspektralbereich, welche durch die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit den Molekülen entstehen. Die energetische Lage der Absorptionslinien hängt von den beteiligten Übergängen im Molekül ab. Reine Rotationsübergänge innerhalb eines Moleküls führen zu Spektrallinien, die im Mikrowellen- oder fernen Infrarotspektralbereich beobachtet werden können. Die energetische Lage von Schwingungs- bzw. gekoppelten Schwingungs/Rotationsübergängen liegen im IR. Elektronische Übergänge werden typischerweise im UV bzw. sichtbaren Spektralbereich beobachtet. Jedes Molekül besitzt mit seinen charakteristischen Spektrallinien einen eindeutigen "Fingerabdruck" im Spektrum, der auf der Kombination der Vielzahl von Rotations-, Schwingungs-, und elektronischen Übergängen beruht.

Spektroskopische Meßmethoden sind für die Fernerkundung der Atmosphäre besonders gut geeignet. Sie ermöglichen die Messung einer Vielzahl von Spurengasen (Rao und Weber, 1992), der atmosphärischen Temperatur, aber auch Parameter der Wolken und Aerosole in der Tropo- und Stratosphäre (Janssen, 1993). Die sogenannten aktiven Methoden, zu denen beispielsweise die Lidartechnik gehört, sollen hier nicht weiter verfolgt werden (Measures, 1983; Ansmann et al., 1997). Bei den passiven Methoden unterscheidet man zwischen Emissions- und Absorptionsmessungen.

Bei der Absorptionsspektroskopie werden unter Verwendung natürlicher oder künstlicher Lichtquellen Spektren aufgenommen. Ist die Spektralverteilung der Lichtquelle bekannt, so können aus gemessenen Transmissionsspektren die gewünschten Parameter abgeleitet werden. Als Beispiel seien Messungen im Sonnen- und Mondabsorptionsmessungen im UV erwähnt, wie sie von Dobson (1968) seit 1925 zur Bestimmung der Gesamtozonmenge durchgeführt wurden. Abbildung 2.1 zeigt den Absorptionsquerschnitt von Ozon (Röth, 1994). Der starke Gradient im Bereich der Hugginsbande läßt sich für die Bestimmung der Gesamtozonmenge in der Atmosphäre verwenden. Dazu werden die relativen Intensitäten des durch die Atmosphäre geschwächten Sonnenlichtes bei ausgewählten Wellenlängenpaaren (z.B. 305.5 nm und 325.4 nm) gemessen. Die Absorption des Ozons führt zu unterschiedlichen Intensitäten beider Wellenlängen und läßt sich zur

3. Spektroskopische Meßmethoden

quantitativen Bestimmung der Gesamt Ozonmenge in der Atmosphäre benutzen.

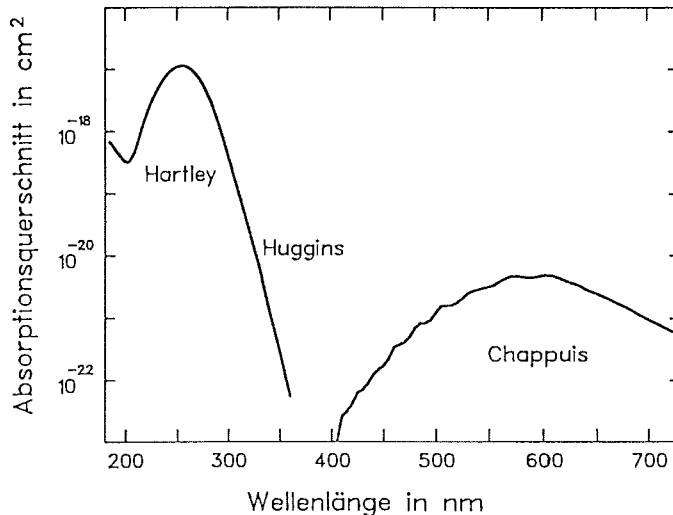


Abb. 2.1: Absorptionsspektrum von O₃ zwischen 180 und 750 nm (Röth, 1994).

Bei der Emissionsspektroskopie wird die Eigenschaft der Atmosphäre ausgenutzt, daß sie entsprechend ihrer Temperatur selbst eine Strahlungsquelle gegen den kalten Weltraum darstellt. Als Beispiel zeigt Abbildung 2.2 ein Emissionsspektrum im infraroten Spektralbereich, welches vom Flugzeug aus im Februar 1992 aufgenommen wurde (Blom et al., 1994). Die Signaturen einiger Spurengase sind gekennzeichnet.

Abbildung 2.3 gibt den Intensitätsverlauf der Planckkurve, d.h. der Intensität eines Schwarzkörpers in Abhängigkeit von der Wellenlänge für zwei Temperaturen wieder. Die Temperatur von 6000 K entspricht dabei der Oberflächentemperatur der Sonne und die Temperatur von 250 K einer mittleren Temperatur der Atmosphäre. Man erkennt deutlich, daß bei kurzen Wellenlängen, d.h. hohen Wellenzahlen, die Intensität der Sonne um ein Vielfaches höher ist als die Abstrahlung der Atmosphäre. Im langwelligen Bereich dagegen unterscheiden sich beide Kurven nur um einen Faktor von ca. 20. Auf die Anwendbarkeit spektroskopischer Methoden in der Fernerkundung bezogen bedeutet dies, daß bei kurzen Wellenlängen (fernes IR, vis oder UV) Absorptionsmessungen mit der Sonne als Lichtquelle eine höhere Intensität und somit ein besseres S/N (Signal-zu-Rauschverhältnis) als Emissionsmessungen liefern. Bei langen Wellenlängen dagegen ist der Intensitätsunterschied wesentlich geringer, so daß hier Emissions- und Absorptionsmessungen ein vergleichbares S/N liefern. Da

3. Spektroskopische Meßmethoden

Emissionsmessungen keine externe Lichtquelle benötigen und somit vielseitiger eingesetzt werden können, werden sie bei Wellenlängen oberhalb von 10 μm bevorzugt benutzt.

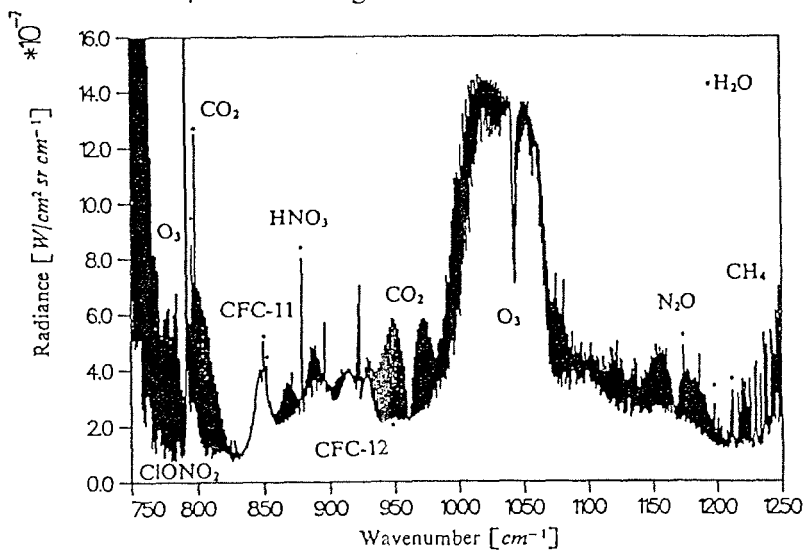


Abb. 2.2: Gemessenes Emissionsspektrum, aufgenommen im Februar 1992 vom Flugzeug aus in 6600 m Höhe bei einem Beobachtungswinkel von 5° (Blom et al., 1994). Die Signaturen einiger Spurengase sind gekennzeichnet.

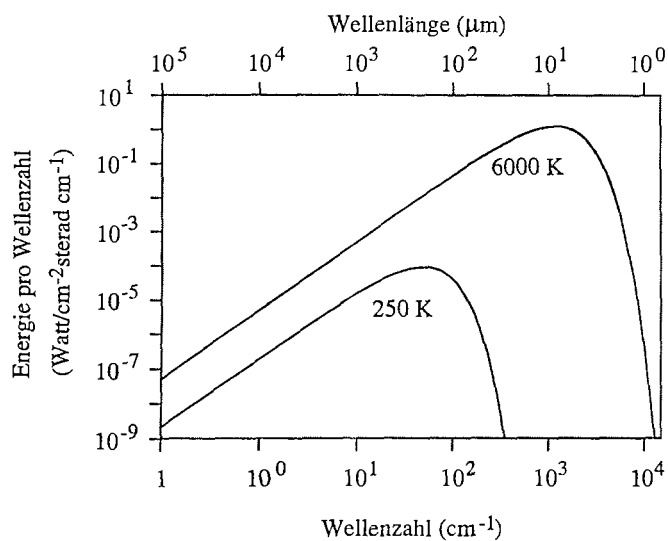


Abb. 2.3: Intensitätsverteilung der Schwarzkörperstrahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge, berechnet für zwei verschiedene Temperaturen welche in etwa der Sonnentemperatur (6000 K) und einer mittleren Atmosphärentemperatur (250 K) entsprechen.

3. Spektroskopische Meßmethoden

Zu beachten ist, das bei den Absorptionsmessungen zusätzlich zur Absorption durch die Moleküle entsprechend dem Kirchhoffschen Gesetz auch eine Emission der Moleküle auftritt, die unter Umständen nicht vernachlässigt werden kann. Dies ist z.B. bei der Verwendung des Mondes als Lichtquelle der Fall, wie in Kapitel 4 ausführlich diskutiert wird. Ebenso muß bei den Emissionsmessungen die Reabsorption der emittierten Strahlung durch andere Moleküle berücksichtigt werden. Beispielsweise müssen bei Temperaturmessungen der Atmosphäre vom Satelliten aus Emissionen und Absorptionen der Atmosphäre, die Emission der Erdoberfläche, Reflektionen der Atmosphärenstrahlung an der Erdoberfläche und die Hintergrundstrahlung des Kosmos berücksichtigt werden (Janssen, 1993).

JUNGFRAUJOCH OBSERVATIONS

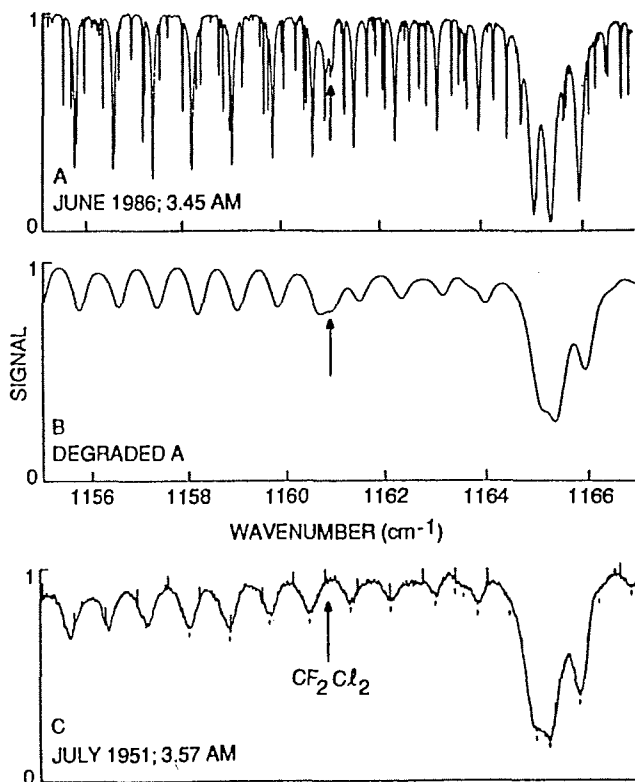


Abb. 2.4: Solare Absorptionsspektren, die am ISSJ in den Jahren 1986 (oben) und 1951 (unten) gemessen wurden (Brown et al., 1992). Das jüngere Spektrum wurde für einen Vergleich entsprechend dem 1951 aufgenommenen Spektrum in seiner Auflösung reduziert und ist in der Mitte dargestellt.

3. Spektroskopische Meßmethoden

Die Bedeutung spektroskopischer Meßmethoden in der Fernerkundung der Atmosphäre wird besonders bei der Untersuchung eventueller Langzeitänderungen deutlich. So stellen die solaren FTIR-Absorptionsmessungen vom ISSJ (International Science Station of the Jungfraujoch, 46.6 °N, 8 °O) einen einzigartigen Datenschatz dar (Brown et al., 1992). Abbildung 2.4 zeigt zwei solare Absorptionsspektren aus den Jahren 1951 und 1986. Da das untere, ältere Spektrum mit einer geringeren Auflösung aufgenommen wurde als das 1986 gemessene, wurde das jüngere für einen direkten Vergleich beider Spektren nachträglich in seiner Auflösung reduziert und ist in der Mitte dargestellt. Man erkennt deutlich, daß die Absorptionsbande bei 1161 cm^{-1} , die dem FCKW CFC-12 zugeordnet werden kann, nur in dem Spektrum von 1986 vorhanden ist. Dies ist einer der wenigen Beweise, daß vor 1951 keine FCKW's in der Atmosphäre vorhanden waren. Zu beachten ist, daß im Jahre 1951 sicherlich niemand an eine spätere Verwendung der Messungen als "Referenzspektrum" für anthropogene FCKW's dachte.

3.2. Vorteile und Nachteile verschiedener Spektrometertypen

Wichtige Beurteilungskriterien eines Spektrometers sind das maximale Auflösungsvermögen und der Lichtdurchsatz. Es läßt sich zeigen, daß das Auflösungsvermögen durch den maximalen Weglängenunterschied der interferierenden Strahlen begrenzt wird (Bell, 1972). Beispielsweise ist beim Prismenspektrometer die maximal mögliche Auflösung durch die Prismenabmessung gegeben, beim Gitterspektrometer durch die Größe des Gitters und beim Interferometer durch den maximalen Weglängenunterschied. Ein Michelson-Interferometer ermöglicht das höchste Auflösungsvermögen. Es sind kommerzielle Interferometer mit einer Auflösung von besser als 0.002 cm^{-1} erhältlich, entsprechend einem Weglängenunterschied von 5 m. Ein Prisma oder Gitter dieser Abmessungen läßt sich technisch kaum herstellen. Eine hohe Auflösung ist besonders im IR wichtig, weil die spektralen Linienbreiten sehr schmal sein können. Im UV dagegen sind die Linienbreiten wesentlich breiter, so daß die hohe Auflösung eines Interferometers keinen Vorteil darstellt.

Zu beachten ist, daß sich bei niedrigen Auflösungen die "Meßeﬃzienz" eines Michelson-Interferometers, d.h. der Bruchteil der gesamten Meßzeit, in welcher der Detektor mißt und Interferogramme aufgenommen werden, verringert (Notholt und Pfeilsticker, 1996). Das liegt daran, daß der bewegliche Spiegel vor der eigentlichen Aufnahme des Interferogramms eine Wegstrecke von ca. 1 mm benötigt, bis er sich mechanisch stabil bewegt (Abbildung 2.5). Sollen Spektren mit einer für

3. Spektroskopische Meßmethoden

ein Michelson-Interferometer relativ niedrigen Auflösung von 50 cm^{-1} aufgenommen werden (entsprechend einer Auflösung von 0.1 nm bei 500 nm), so besitzt das Interferogramm eine Länge von 0.1 mm . Der Spiegel muß aber anstatt 0.1 mm eine Wegstrecke von 1.1 mm zurücklegen, und die Meßeffizienz beträgt nur 9% . Bei einer höheren Auflösung von 0.1 cm^{-1} beträgt die Meßeffizienz dagegen über 90% .

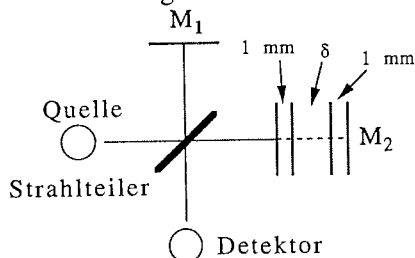


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Interferogrammaufnahme zur Demonstration der Meßeffizienz.

Der maximale Lichtdurchsatz wird durch die Abmessung des Prismas, Gitters bzw. Strahlteilers und die Anzahl der interferierenden Teilstrahlen bestimmt. Während beim Prismenspektrometer eine unendliche Anzahl von Teilstrahlen interferiert, sind dies beim Gitterspektrometer 10^3 - 10^5 , beim Fabry-Perot-Interferometer bis zu 30 und beim Michelson Interferometer 2. Bei gleichen Prismen-, Gitter- bzw. Strahlteilerabmessungen besitzt ein Interferometer somit den größten Lichtdurchsatz, gefolgt vom Fabry-Perot-Interferometer, dem Gitterspektrometer und dem Prismenspektrometer (Jacquinot, 1954; Firard und Jacquinot, 1967). Dieser sogenannte Lichtdurchsatzvorteil eines Interferometers ist wellenlängenabhängig und beträgt z.B. im Vergleich zu einem Gitterspektrometer bei 1000 cm^{-1} 100 und bei 30000 cm^{-1} ungefähr 1000. Tabelle 2.1 gibt eine Zusammenstellung der verschiedenen Spektrometereigenschaften (Bell, 1972; Gebbie, 1969).

Instrumententyp	Anzahl der Teilstrahlen	Auflösungsvermögen $\nu/\Delta\nu$
Prismenspektrometer	∞	$b \, dn/d\nu$
Gitterspektrometer	$N (\leq 10^5 - 10^6)$	$\frac{mS}{2F} \cot \theta \leq Nm$
Fabry-Perot-Interferometer	$m (\leq 10^4 - 10^6)$	$m\pi \frac{\sqrt{R}}{(1-R)}$
Zweistrahlinterferometer	2	$L\nu$

b: Basislänge des Prismas; n: Brechungsindex; N: Furchenanzahl;
 S: Blendenschlitzhöhe; m: Ordnung; F: Brennweite; θ : Rotationswinkel des Gitters;
 R: Einzelreflektionsvermögen; L: maximale Wegdifferenz; ν : Wellenzahl

Tabelle 2.1: Anzahl der interferierenden Strahlengänge und des Auflösungsvermögens für verschiedene Spektrometertypen (nach Gebbie et al., 1969; Bell, 1972).

3. Spektroskopische Meßmethoden

Der wichtigste prinzipielle Unterschied zwischen einem FTS (Fourierspektrometer) und einem dispersiven Spektrometer, z.B. einem Gitterspektrometer, besteht in der Auswirkung der unterschiedlichen Rauschquellen auf das Spektrum (Bell, 1972). Im folgenden wird der Einfluß der Rauschbeiträge auf das S/N eines Spektrum untersucht, welches entweder mit einem Interferometer oder mit einem Monochromator, z.B. mit einem Gitterspektrometer, das mit einem einzelnen Detektor ausgerüstet ist, aufgenommen wird.

Rauschen $N(\nu)$ läßt sich grob in drei Arten unterteilen, entsprechend dem Exponenten n in der Gleichung (Brault, 1985):

$$N(\nu) \sim L^n \quad (2.1)$$

Für $n=0$ ist das Rauschen unabhängig von der einfallenden Lichtintensität L . Der Fall tritt auf, wenn das Rauschen nur durch den Detektor verursacht wird. Ist das Rauschen durch die Photonstatistik gegeben, so ist es proportional zur Wurzel aus der einfallenden Lichtintensität, d.h. $n=0.5$. Für $n=1$ ist das Rauschen proportional zur einfallenden Lichtintensität. Dies kann z.B. durch Intensitätsschwankungen der Lichtquelle bzw. bei Fernerkundungsmethoden durch Turbulenzen in der Atmosphäre verursacht werden.

Bei einem dispersiven Spektrometer wird das Spektrum entsprechend der Auflösung $\delta\nu$ nacheinander in einzelnen Spektralelementen $\delta\nu$ registriert. Bei einem FTS wird dagegen der gesamte modulierte Spektralbereich $\Delta\nu$ auf einmal aufgenommen. Mit T als Gesamtmeßzeit, I als Intensität im Spektralbereich $\delta\nu$ und M als Anzahl der spektralen Kanäle ($M \delta\nu = \Delta\nu$) ist bei einem Monochromator die zeitlich integrierte Intensität für einen Kanal $\delta\nu$ proportional zu IT/M ; bei einem FTS dagegen proportional zu IT . Das Rauschen bei einem Interferometer wird aber durch die Intensität im Interferogramm ITM verursacht. Die daraus folgenden Ergebnisse für das Signal S , das Rauschen N , für S/N und das Verhältnis von S/N_{FTS} zu S/N_{Mon} bei $n=0, 0.5$ und 1 sind in der Tabelle 2.2 zusammengefaßt.

Falls das Detektorrauschen ($n=0$) dominiert, ergibt sich im Vergleich zu einem Monochromator die große Überlegenheit des Interferometers (Multiplex- oder Fellgett-vorteil, siehe Bell, 1972). Das FTS liefert ein um den Faktor \sqrt{M} besseres S/N als der Monochromator. Die Dominanz des Detektorrauschens wird im langwelligen IR und besonders im Mikrowellenbereich beobachtet. Für $n=0.5$ existiert der Multiplexvorteil nicht mehr. Interferometer und Monochromator liefern theoretisch das gleiche S/N . Dieser Fall tritt z.B. bei Messungen im UV/vis Bereich auf, wo die Detektoren ein sehr geringes Eigenrauschen besitzen. Für $n=1$ kehrt sich der Multiplexvorteil zum Nachteil um, und

3. Spektroskopische Meßmethoden

ein FTS liefert ein schlechteres S/N als ein Monochromator (siehe z.B. Hirschfeld, 1976). Heutzutage wird bei einem Gitterspektrographen durch die Verwendung von Diodenarrays mit typischerweise 1024 Einzeldetektoren das ganze Spektrum gleichzeitig aufgenommen, so daß sich bereits für $n=0.5$ der Multiplexvorteil des Interferometers zum Nachteil umkehrt. Obwohl der Multiplexvorteil eines Interferometers dann nicht vorhanden ist, existiert der Lichtdurchsatzvorteil weiterhin und kompensiert unter Umständen den Multiplexnachteil.

Instr.	S	N	S/N	N	S/N	N	S/N
n		n=0		n=0.5		n=1	
FTS	IT	\sqrt{T}	$I\sqrt{T}$	\sqrt{ITM}	$\sqrt{\frac{IT}{M}}$	$IM\sqrt{T}$	$\frac{\sqrt{T}}{M}$
Mon	$\frac{IT}{M}$	$\sqrt{\frac{T}{M}}$	$I\sqrt{\frac{T}{M}}$	$\sqrt{\frac{IT}{M}}$	$\sqrt{\frac{IT}{M}}$	$I\sqrt{\frac{T}{M}}$	$\sqrt{\frac{T}{M}}$
$\frac{(S/N)_{FTS}}{(S/N)_{Mon}}$			\sqrt{M}		1		$\frac{1}{\sqrt{M}}$

Tabelle 2.2: Berechnete Werte für das Rauschen N und das Signal-zu-Rauschverhältnis S/N eines Interferometers und eines Gitterspektrometers in Abhängigkeit von n. Die letzte Zeile gibt den Quotienten $(S/N)_{FTS}/(S/N)_{Mon}$ beider Spektrometertypen wieder.

Ein weiterer Unterschied liegt in der Interpretierbarkeit der gemessenen Werte. Ein Prismenspektrometer liefert ein direkt zu interpretierendes Ergebnis, ein Spektrum. Beim Gitterspektrometer und Fabry-Perot-Interferometer müssen eventuelle Überlappungen durch Beugungen höherer Ordnung in den Spektren berücksichtigt werden. Beim Michelson-Interferometer muß das gemessene Interferogramm zuerst fouriertransformiert werden, um ein Spektrum zu erhalten.

4. Experimente und ihre Auswertung

4. Experimente und ihre Auswertung

4.1. Experimentelle Voraussetzungen und Besonderheiten

4.1.1. Beschreibung der verwendeten Interferometer

Die Messungen in der Arktis wurden an der Koldewey-Station in Ny-Ålesund auf Spitzbergen (78.9°N, 11.9°O) durchgeführt. Von März 1992 bis Mai 1996 war das mobile Spektrometer IFS 120 M der Firma Bruker GmbH, Karlsruhe im Einsatz. Bis März 1995 war das Spektrometer in einem Container aufgebaut, seit April 1995 werden die Messungen in dem eigens für die NDSC- (Network for Detection of Stratospheric Change)-Beobachtungen errichteten Gebäude durchgeführt. Seit Juni 1996 ist dort das Laborgerät IFS 120 HR in Betrieb, und das mobile Gerät wird bei Kampagnen, z.B. Schiffsexpeditionen (siehe Kapitel 7), eingesetzt. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 4.1 gegeben.

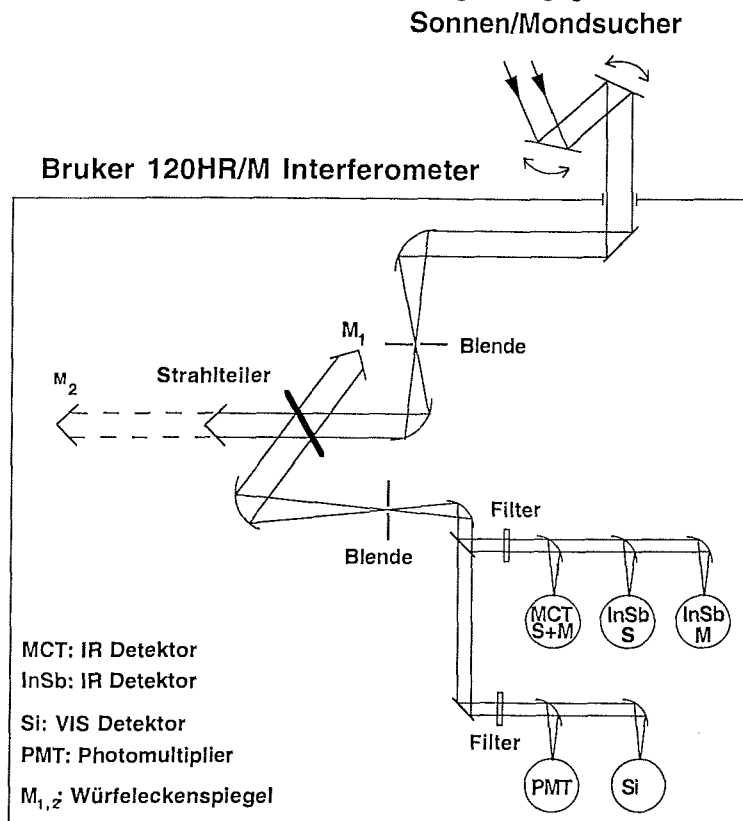


Abb. 4.1: Optischer Aufbau der für unsere Experimente benutzten Interferometer zusammen mit dem Sonnen/Mondsucher.

4. Experimente und ihre Auswertung

Bei beiden Geräten handelt es sich um Michelson-Interferometer mit einer maximalen Auflösung von 0.0038 cm^{-1} (IFS 120 M) bzw. 0.0028 cm^{-1} (IFS 120 HR). Die Auflösung ist als Kehrwert des Weglängenunterschiedes definiert. Der gesamte zu vermessende Spektralbereich wird durch die Verwendung mehrerer Interferenzfilter aufgeteilt. Einerseits wird dadurch ein besseres S/N der Spektren erzielt, andererseits kann aufgrund der Begrenzung des verfügbaren freien Rechnerspeichers die Fouriertransformation bei hoher Auflösung nur für schmale Spektralbereiche durchgeführt werden. Als Detektoren werden im IR-Bereich MCT- (Mercury Cadmium Telluride)- und InSb- (Indium Antimonid)-Halbleiterdetektoren verwendet, die mit Flüssigstickstoff auf 77 K abgekühlt werden. Im UV/vis werden Photomultiplier, Si- oder GaP-Dioden eingesetzt.

Ein Sonnensucher auf dem Dach des Gebäudes wird aktiv über eine Vierquadrantendiode gesteuert und leitet einen parallelen Lichtstrahl in das Interferometer. Die Messungen werden ohne externes Teleskop durchgeführt, so daß das Abbild der Sonne oder des Mondes auf der Eintrittsblende einen Durchmesser von nur wenigen Millimetern besitzt.

4.1.2. Anforderungen bei Schiffsmessungen

Für die Schiffsexpedition wurde das Spektrometer in einem klimatisierten Container auf dem "Helikopterdeck" der Polarstern im Heck des Schiffes, ca. 10 m über der Wasseroberfläche, montiert. Der Sonnensucher befand sich auf dem Dach des Containers. Ein Durchbruch im Containerdach erlaubt es, das Sonnenlicht in das Interferometer zu leiten und auf der Eingangsblende abzubilden. Der Scannerarm wurde parallel zum Schiffskörper montiert, so daß die Rollbewegungen des Schiffes die Interferogrammaufnahme nur geringfügig beeinflussen. Die Schiffsmotoren erzeugen Vibrationen in einem Frequenzbereich um 30 Hz. Um den Einfluß der Vibrationen auf das Interferometer zu minimieren, wurden dem Auflagegewicht und Frequenzbereich angepaßte passive Dämpfungsglieder (Barry Controls GmbH, Raunheim) verwendet.

Eine Abschätzung verdeutlicht die notwendige mechanische Stabilität eines Interferometers und seiner Montage bei einem Einsatz auf einem Schiff. Die optischen Anforderungen an die Stabilität eines Interferometers lassen sich mit Hilfe des Modulationsgrades des Interferogramms abschätzen. Es läßt sich zeigen, daß bei einem parallelen Strahlenbündel eine Differenz der Weglängenunterschiede der Randstrahlen um $\lambda/7$ eine Verringerung des Modulationsgrades um 10% bewirkt (Stroke, 1957; Murty, 1960; Katti und Singh, 1966). Wird dieser Wert als noch akzeptabel angesehen, so ergeben sich bei einem

4. Experimente und ihre Auswertung

Strahldurchmesser von 6 cm (Bruker Interferometer) und einer Wellenzahl von 2000 cm^{-1} , daß die Interferometerspiegel bzw. der Strahlteiler auf ca. 0.001° genau positioniert sein müssen. Dies belegt auch die Notwendigkeit der Benutzung von Würfeleckenspiegeln (Peck, 1948), wie sie beispielsweise bei den Hochauflösungsinterferometern der Firma Bruker verwendet werden oder einer aktiven Kontrolle und Justage der Spiegel, die von der Firma Bomem angewendet wird.

Die laterale Verschiebung der Wellenfronten auf dem Strahlteiler begrenzt ebenfalls den Modulationsgrad. Eine Abweichung der Wellenfronten um $40 \mu\text{m}$ bei 546 nm (18315 cm^{-1}) Wellenlänge bewirkt theoretisch eine Abnahme des Modulationsgrades um 10% (Murty 1960). Gilt dieser Wert noch als akzeptabel, so bedeutet das, daß sich während der Messung die Würfeleckenspiegel um maximal $40 \mu\text{m}$ auf ihrer Führungsschiene senkrecht zur Strahlrichtung bewegen dürfen.

Messungen des Modulationsgrades mit der internen Lichtquelle ergaben bei den Schiffsmessungen im IR Schwankungen im Bereich von 1-2% in Übereinstimmung mit den Beobachtungen auf Spitzbergen. Bei 308 nm dagegen schwankte der Modulationsgrad während der Schiffskampagne um ca. 50%, wohingegen in Spitzbergen die Schwankungen im Bereich von ca. 5% liegen. Daraus läßt sich folgern, daß Messungen im IR mit Hilfe eines Interferometers auch unter Schiffsbedingungen durchgeführt werden können. Für Messungen im UV reicht die mechanische Stabilität des Interferometers aber im derzeitigen Zustand nicht aus.

Die Regelgeschwindigkeit des Sonnensuchers mußte vergrößert werden, um zu gewährleisten, daß auch bei leichtem Seegang die Sonne kontinuierlich stabil auf der Eingangsblende des Spektrometers abgebildet wird. Probleme ergaben sich bei Sonnenzenitwinkeln (SZW) von $0-10^\circ$ aus folgendem Grund: Bei einem angenommenen Sonnenzenitwinkel von 0° ist die Elevation der Spiegel des Sonnensuchers weiterhin einwandfrei festgelegt, die Azimutposition aber nahezu willkürlich. Da der verwendete Sonnensucher aber für die Azimut- und Elevationspositionierung dieselbe Regelgeschwindigkeit besitzt, führen bei Sonnenzenitwinkeln von $0-10^\circ$ schon geringe Schiffsbewegungen zu Schwingungen in der Azimutregelung, so daß die Abbildung des Sonnenlichtes nicht konstant auf der Eingangsblende lag.

4.1.3. FTIR Messungen mit dem Mond als Lichtquelle

4.1.3.1. Motivation

Auf der Breite von Ny-Ålesund (78.9° N , 11.9° O) sind von Anfang Oktober bis Mitte März keine solaren Absorptionsmessungen möglich, da

4. Experimente und ihre Auswertung

die Sonne unterhalb des Horizontes ist. Gerade in der Polarnacht finden aber wichtige chemische Reaktionen statt, welche für die im Frühjahr beobachtbaren Spurengasänderungen von großer Bedeutung sind. So werden z.B. in der Polarnacht durch heterogene Reaktionen an PSC-Oberflächen in der Stratosphäre Chlorreservoirsubstanzen in aktives Chlor umgewandelt, welches nach der Rückkehr der Sonne im Frühjahr durch katalytische Reaktionen Ozon abbauen kann (Solomon, 1990).

Das Infrarotlicht des Mondes wurde bisher nur von Flaud et al. (1988) benutzt, um im Spektralbereich bei 2915 cm^{-1} die tageszeitlichen Variationen von NO_2 mit Hilfe der FTS-Technik bei einer Auflösung von 0.02 cm^{-1} zu untersuchen. Goetz und Westphal (1967) sowie Murcray et al. (1970) führten Messungen der Mondlichtintensität im IR zur Untersuchung der Struktur der Mondoberfläche durch. Diese Messungen wurden vom Boden (Goetz und Westphal, 1967) oder Ballon (Murcray et al., 1970) aus mit Gitterspektrometern bei einer Auflösung von ungefähr 7 cm^{-1} durchgeführt. Im Dezember 1992 konnten wir erstmals Spurengasmessungen mit Hilfe des Mondlichtes im gesamten IR-Spektralbereich durchführen (Notholt et al., 1993; Notholt 1994). Im folgenden Kapitel werden einige Besonderheiten in der Meßmethode vorgestellt.

4.1.3.2. Besonderheiten der Spurengasmessungen im IR mit Hilfe des Mondlichtes:

Es läßt sich abschätzen, daß diejenige Sonnenlichtintensität, die über die Reflektion an der Mondoberfläche die Erde erreicht, bis zu 5 Größenordnungen schwächer ist als die direkte, auf der Erde ankommende Sonnenlichtintensität. Dies würde im IR nur die Detektion einiger weniger, stark absorbierender Gase mit dem Mond als Lichtquelle erlauben. Da der Mond aber das Sonnenlicht absorbiert und sich dabei erwärmt, stellt er selber einen guten Temperaturstrahler im IR dar. Dies ermöglicht die Detektion einer Vielzahl von Spurengasen aus Absorptionsmessungen im IR mit dem Mond als Lichtquelle.

Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse sind für den infraroten Spektralbereich in Abbildung 4.2 dargestellt. Man erkennt, daß im Spektralbereich bis ca. 2000 cm^{-1} die Eigenstrahlung des Mondes und nicht das reflektierte Sonnenlicht den Hauptanteil an der Gesamtintensität des Mondlichtes liefert. Dies ermöglicht nicht nur, die sehr empfindlichen InSb-Detektoren für den Spektralbereich oberhalb von 1900 cm^{-1} zur Detektion von z.B. HCl oder HF einzusetzen, sondern auch unempfindlichere MCT-Detektoren für den Bereich von 700 bis 1500 cm^{-1} , wo z.B. ClONO_2 oder HNO_3 absorbieren.

4. Experimente und ihre Auswertung

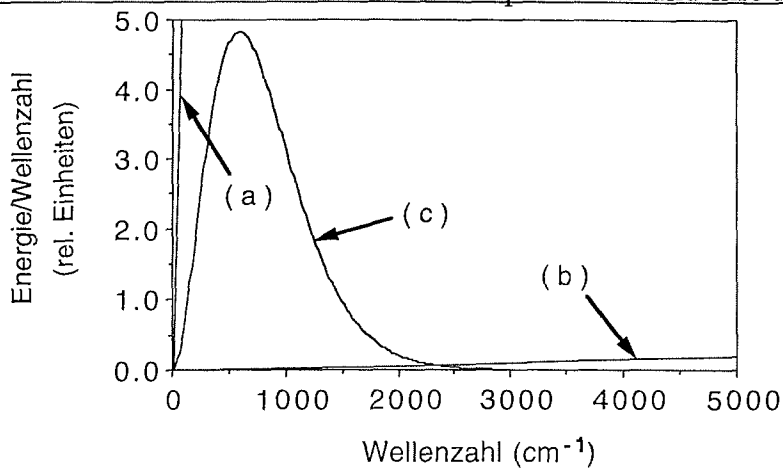


Abb. 4.2: Schwarzkörperintensitätsverteilung, berechnet für drei Temperaturen.

- (a) entspricht der auf der Erde ankommenden Sonnenstrahlung (6000 K),
(b) stellt den Teil der solaren Strahlung dar, der nach der Reflektion an der Mondoberfläche zur Erde gelangt (Kurve (a) $\times 10^{-5}$).
(c) entspricht der auf der Erde ankommenden Strahlung, die auf der Temperaturstrahlung des Mondes beruht (375 K).

Eine Analyse von Spektrallinien, welche nur in der Sonnenatmosphäre vorkommen, belegt die Behauptung, daß bis ca. 2000 cm^{-1} die Eigenstrahlung des Mondes den Hauptanteil der IR-Strahlung liefert, entsprechend Abbildung 4.2 Kurve (c). Zum Vergleich zeigt Abbildung 4.3 ein gemessenes Sonnen- und Mondabsorptionsspektrum. Das solare Spektrum zeigt zwei OH-Absorptions- und eine Mg-Emissionslinie der Sonnenatmosphäre (siehe Pfeile), die in den Mondspektren fehlen.

Die 4-Quadrantendiode zur Steuerung des Sonnen/Mondsuchers besitzt ihre maximale Empfindlichkeit bei 1000 nm (10000 cm^{-1}). Entsprechend der geringen Intensität des Mondlichtes wurde der Sonnenfolger durch den Einsatz spezieller Si-Dioden mit einem sehr geringen Leckstrom modifiziert. Da Sonne und Mond beinahe denselben Öffnungswinkel besitzen, wie bei einer Sonnen- oder Mondfinsternis ersichtlich ist, konnte die gesamte Eingangsoptik des Spektrometers unverändert für die Mondmessungen übernommen werden.

Viele wichtige Spurengase, wie HCl, N_2O oder HF, absorbieren im Spektralbereich zwischen 2700 cm^{-1} und 4100 cm^{-1} (siehe Tabelle 4.1). Damit der zwischen 1900 cm^{-1} und 6000 cm^{-1} empfindliche InSb Detektor nicht durch die Intensität der Mondemission unterhalb 2700 cm^{-1} gesättigt wird (siehe Abbildung 4.2 (c)), wurde ein optisches Hochpaßfilter mit einer Grenzwellenlänge von 2600 cm^{-1} eingesetzt. Um den Einfluß der Eigenstrahlung des Filters zu minimieren, wird dieses

4. Experimente und ihre Auswertung

innerhalb des gekühlten Detektorgehäuses montiert. Die meisten Spektren wurden mit einer Auflösung von 0.022 cm^{-1} aufgenommen. Vor der Auswertung wurden 10-20 Einzelspektren aufaddiert, was einer Gesamtmeßzeit von ca. 20 min. entspricht.

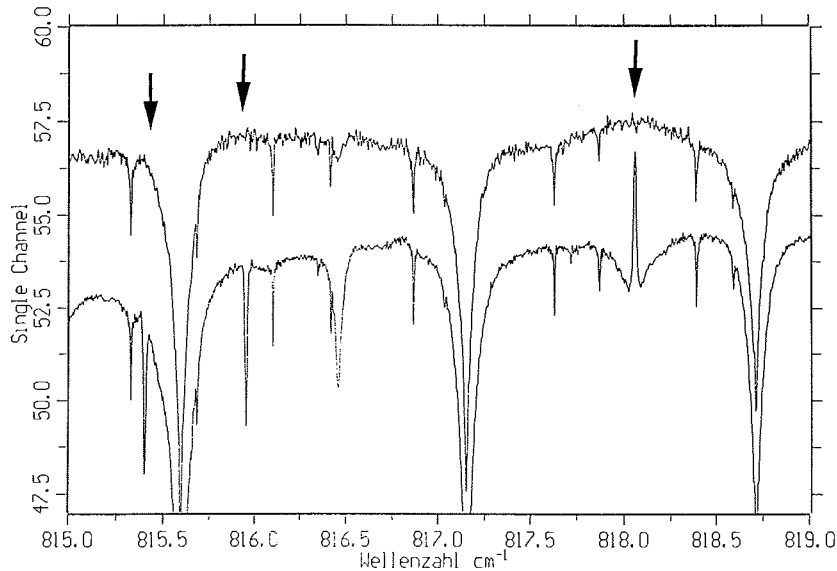


Abb. 4.3: Gemessene Mond- (oben) und Sonnenabsorptionsspektren (unten). Die OH-Absorptionslinien der Sonnenatmosphäre bei 815.4 cm^{-1} und 815.9 cm^{-1} sowie die Mg-Emissionslinie bei 818.1 cm^{-1} werden nur im solaren Spektrum beobachtet.

Nachteilig ist, daß unsere Messungen ohne externes Teleskop durchgeführt werden. Die optimale Blende besitzt bei einer Auflösung von 0.022 cm^{-1} einen Durchmesser, der ca. 50% der Abbildung des Mondes auf der Blende entspricht. Dies beschränkt den Einsatz der Mondmessungen auf einen Zeitraum von ca. 3 Tagen vor und nach dem Vollmond. Da weiterhin die Mondoberfläche bei Sonnenbestrahlung am Rande kälter ist als in der Mitte, kann dies zu einer ungleichmäßigen Intensitätsverteilung auf der Blende führen. Dadurch ist die "wirksame" Blende kleiner als die geometrische, was in der Auswertung nur schwer berücksichtigt werden kann.

Die meisten der in Tabelle 4.1 aufgeführten Spurengase wurden auch mit dem Mond als IR-Quelle detektiert. Einige Spurengase, z.B. OCS, HCN, ClO und SF₆, konnten wegen ihrer geringen Absorption, andere, z.B. NO und NO₂, aufgrund zu geringer spektraler Auflösung nicht einwandfrei aus den Mondspektren quantifiziert werden.

4. Experimente und ihre Auswertung

4.2. Auswertung der IR Spektren

4.2.1. Bestimmung der Säulendichten

Die Auswertung der Spektren zur Ableitung der Spurengaskonzentrationen beruht darauf, die gemessenen Spektren mit simulierten Spektren zu vergleichen. Unter der Annahme eines bestimmten Zustandes der Atmosphäre (d.h. einem bestimmten Druck und Temperaturprofil) wird unter Berücksichtigung des instrumentellen Einflusses ein Transmissionsspektrum der Atmosphäre berechnet. Durch die Variationen der gewünschten Parameter in der Simulation, z.B. der Spurengaskonzentrationen der absorbierenden Verbindungen, wird das gerechnete Spektrum an das gemessene angepaßt. Werden in der Anpassung die gewählten Konzentrationsprofile skaliert, erhält man die Säulenkonzentrationen der verschiedenen Spurengase. Ausführliche Beschreibungen der Algorithmen findet man bei Bolle (1982), Clough et al. (1988), v. Clarmann (1990) und Norton und Rinsland (1991).

Die von uns gemessenen Spektren wurden durch verschiedene Programme ausgewertet. Dabei wurde auf erhältliche Auswerteroutinen zurückgegriffen oder in Kooperation mit anderen Instituten gearbeitet. Der größte Teil der Auswertung wurde in Zusammenarbeit mit G. Toon (Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena) mit Hilfe des Programmpaketes GFIT durchgeführt. Einige Spektren wurden mit der am NASA Langley Research Center von C. Rinsland entwickelten Auswerteroutine SFIT analysiert (Rinsland et al., 1991a). Weiterhin konnten in Zusammenarbeit mit T. Clarmann der an der KfK entwickelte Auswertealgorithmus RAT (Retrieval of Atmospheric Trace Gas Profiles) und SCAIS benutzt werden (v. Clarmann, 1990). Zusätzlich stand das FASCOD3-Auswerteprogramm für Unix Systeme (Clough et al., 1988) und PCs (Ontar Corporation, U.S.A.) zur Verfügung. Der von uns am häufigsten verwendete Auswertealgorithmus GFIT soll kurz beschrieben werden.

GFIT wurde ursprünglich für die Analyse der ATMOS (Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy) Space Shuttle-Experimente entwickelt (Norton und Rinsland, 1991) und später für die Auswertung der Ballon- und Flugzeugmessungen des MkIV-Balloninterferometers weiterentwickelt. Das Programm berechnet unter Berücksichtigung der atmosphärischen Brechung monochromatisch durch Linie-für-Linie (Lfl)-Berechnungen ein Transmissionsspektrum der Atmosphäre in 76 Höhenschichten, von 0 bis 75 km. Die spektrale Linienform wird durch ein Voigtprofil (Drayson, 1976) approximiert. Die endliche Auflösung und der Öffnungswinkel des Spektrometers werden berücksichtigt, indem das simulierte Spektrum mit der berechneten instrumentellen Linienfunktion (Bell, 1972) gefaltet wird. Die Anpassung des simulierten

4. Experimente und ihre Auswertung

Spektrums an das gemessene Spektrum geschieht durch die Variation der Konzentrationsprofile von bis zu sechs Substanzen durch multiplikative Skalierungsfaktoren mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Zusammen mit den Säulendichten wird das Kontinuum der Spektren und eine eventuelle Wellenlängenverschiebung angepaßt. Die spektralen Daten wurden der ATMOS Datenbank entnommen (Brown et al., 1996).

Aktuelle Druck- und Temperaturprofile (pT-Profile) konnten den operationell täglich an der Koldewey-Station in Ny-Ålesund auf Spitzbergen als auch an Bord der Polarstern durchgeführten aerologischen Ballonsondierungen entnommen werden. Oberhalb des Platzpunktes des Ballons bei ca. 30 km wurden Standard pT-Profile, wie sie z.B. im FASCOD-Programm für 60°N angegeben sind, benutzt.

In Tabelle 4.1 sind alle Spurengase aufgeführt, die von uns mit Hilfe der Bodenmessungen analysiert werden konnten. Die Liste enthält neben dem zu analysierenden Gas die für die Auswertung benutzten Spektralbereiche und die interferierenden Substanzen, die simultan angepaßt wurden. Die Spurengase wurden in vier Gruppen aufgeteilt. N₂ und CO₂ von Gruppe 1 besitzen ein bekanntes und mit der Höhe nahezu konstantes VMR-Profil. Die Residuen und die ermittelten Säulendichten dieser Spurengase eignen sich zur Überprüfung einiger Meßparameter, z.B. des Sonnenzenitwinkels, der Auflösung oder der Justage und dienen als erste Anzeichen für die zu erwartende Genauigkeit der Spurengaskonzentrationen anderer Substanzen des Spektrums. Die Konzentrationsprofile von HF, N₂O und der beiden FCKW's der Gruppe 2 zeigen einen Gradienten in der unteren Stratosphäre (siehe auch Abbildung 4.4). Aufgrund ihrer Langlebigkeit eignen sich die Gase zur Untersuchung dynamischer Prozesse in der unteren Stratosphäre, wie weiter unten beschrieben. In Gruppe 3 und 4 sind die Spurengase der Troposphäre und Stratosphäre aufgeführt, die große Variabilitäten in ihren Konzentrationen zeigen. Aufgrund der Isotopenfraktionierung des Wassers und der Interferenz in den meisten Spektralbereichen werden H₂O und HDO als getrennte Moleküle ausgewertet.

Einige Substanzen können nicht vom Boden aus, sondern nur vom Flugzeug, Ballon oder Satelliten aus erfaßt werden. Dazu gehören unter anderem N₂O₅, HOCl, HCOOH oder CCl₄. Bei einigen dieser Moleküle, wie z.B. bei HCOOH (Goldman et al., 1984) oder HOCl (Toon et al., 1992a), sind die Transmissionsspektren am Boden durch troposphärische Wasserdampf- oder CO₂-Linien gesättigt. Bei anderen, wie z.B. N₂O₅ (Toon et al., 1986), sind die Absorptionsbanden sehr breit und schwach, so daß für die Auswertung ein gemessenes Sonnenreferenzspektrum benötigt wird, welches nur vom Ballon oder Satelliten aus aufgenommen werden kann.

4. Experimente und ihre Auswertung

Gruppe 1: Spurengase mit bekanntem VMR

N ₂	0.14%		2403.26-2403.86	*
		H ₂ O	2410.95-2411.55	*
			2418.35-2418.91	*
CO ₂	0.12%		2626.31-2627.05	
		H ₂ O	3161.59-3161.84	
			4885.57-4886.07	

Gruppe 2: Spurengase mit langer Lebensdauer

HF	7.6%	H ₂ O	4038.78-4039.10	
N ₂ O	2.5%	CO ₂	2441.80-2444.40	*
			2481.20-2482.50	*
		H ₂ O, CH ₄ , CH ₂ O	2806.05-2806.55	
CFC-12 (CF ₂ Cl ₂)	1.0%	H ₂ O, CO ₂	920.09-923.89	
		HDO, O ₃ , N ₂ O, H ₂ O	1160.13-1162.03	
CFC-22 (CHF ₂ Cl)	0.9%	O ₃	828.80-829.25	
CH ₄	1.1%	N ₂ O	2601.71-2604.15	
		H ₂ O, HDO, HCl, O ₃	2903.55-2904.25	
			4277.61-4278.01	

Gruppe 3: Troposphärische Spurengase

C ₂ H ₂	8.0%	O ₃ , CO ₂	766.57-766.93	
		H ₂ O	3250.31-3250.90	
C ₂ H ₆	9.8%	H ₂ O, CH ₄	2976.10-2977.10	
		H ₂ O, O ₃	2986.45-2986.93	
CH ₂ O	1.4%	CH ₄ , O ₃ , HDO, N ₂ O	2760.60-2761.20	
		CH ₄ , O ₃ , HDO, N ₂ O	2774.08-2775.52	
		CH ₄ , O ₃ , HDO, N ₂ O	2777.88-2778.92	
		CH ₄ , O ₃ , N ₂ O	2780.76-2781.66	
		CH ₄ , O ₃ , HDO, N ₂ O	2796.88-2799.13	
		CH ₄ , O ₃ , HDO	2869.44-2870.33	
		CH ₄ , O ₃ , HDO, H ₂ O, NO ₂	2914.20-2914.80	
CO	2.5%	H ₂ O, O ₃ , N ₂ O	2057.70-2057.95	*
		H ₂ O, O ₃ , N ₂ O	2069.55-2069.80	*
		O ₃	2111.00-2112.10	*
		H ₂ O, O ₃ , N ₂ O	2157.30-2159.35	*
		H ₂ O, O ₃ , N ₂ O	2157.00-2163.00	*
		CH ₄	4227.06-4227.76	
		CH ₄	4231.59-4231.77	
		CH ₄	4248.19-4248.45	
		4291.08-4291.78		
NH ₃	0.5%	CO ₂	967.10-968.00	*
SF ₆	0.8%	H ₂ O, CO ₂	946.90-948.90	*
HCN	15.0%	H ₂ O	3287.00-3287.40	
		H ₂ O	3299.42-3299.64	
		H ₂ O	3305.35-3305.75	
H ₂ O	0.6%	HCl, CH ₄	2819.00-2819.70	
		CH ₄ , HDO	2870.00-2872.20	
		CH ₄ , O ₃	3000.88-3001.53	
			3019.65-3019.95	
		CH ₄	3154.70-3155.72	
HDO	0.6%	CO ₂	2611.50-2613.28	
		CH ₄ , CO ₂	2640.40-2643.14	
OCS	4.7%	O ₃ , CO	2051.15-2055.95	*

Tabelle 4.1: Liste aller analysierten Spurengase. Die Prozentangaben beziehen sich auf den Unterschied in den abgeleiteten Säulendichten bei einer vertikalen Verschiebung der Konzentrationsprofile um 2 km (siehe Kapitel 4.2.5.). Die mit * gekennzeichneten Spektralbereiche konnten nur mit der Sonne, nicht aber mit dem Mond als Lichtquelle vermessen werden.

4. Experimente und ihre Auswertung

Gruppe 4: Stratosphärische Spurengase

HCl	11.1%	HDO, CH ₄ , H ₂ O	2727.65-2727.85
		O ₃ , HDO	2775.60-2775.92
		CH ₄	2821.41-2821.71
		CH ₄ , HDO, H ₂ O	2903.90-2904.30
		CH ₄ , H ₂ O	2923.24-2924.20
		CH ₄	2925.80-2926.10
HNO ₃	9.6%	NH ₃	867.00-869.20
			868.73-869.20
			869.20-869.60
		H ₂ O	893.50-898.00
			877.00-879.50
			867.05-870.55
H ₂ O	871.80-875.80		
NO	0.6%	solar, H ₂ O, CO ₂	1899.70-1900.20 *
		H ₂ O, CO ₂	1902.70-1903.40 *
NO ₂	8.7%	CH ₄	2888.25-2888.33 *
		H ₂ O, CH ₄	2914.58-2914.72 *
ClONO ₂	5.9%	O ₃ , CO ₂ , H ₂ O	779.71-780.71
COF ₂	3.7%	O ₃ , CH ₄ , CO ₂	1233.89-1234.61
		C ₂ H ₆ , H ₂ O, CO ₂	1951.26-1952.71
CO	50%	CO ₂ , O ₃	833-833 *
		CO ₂ , O ₃ , HDO	834-834 *
O ₃	10.0%		781.05-781.29
			782.59-782.83
			1146.40-1146.55
			3039.49-3039.77
			3039.91-3040.09

Tabelle 4.1 Fortsetzung

4.2.2. Wahl geeigneter Anfangskonzentrationsprofile

Die abgeleiteten Säulenkonzentrationen hängen bei den meisten Spurengasen von den gewählten Anfangsprofilen ab. Die Auswahl plausibler VMR-Profile ist daher für die Auswertung der Säulendichten von grundlegender Bedeutung. Für CO₂ und N₂ sind die VMR-Profile mit der Höhe nahezu konstant und bekannt. Die Profile von H₂O und O₃ konnten den Ballonsondierungen entnommen werden, wobei angemerkt werden muß, daß die Wasserdampfprofile nur in der unteren Troposphäre korrekt gemessen werden können. Der Anfangsprofilsatz der übrigen Spurengase wurde folgendermaßen bestimmt:

Als Grundlage dienen Ballonmessungen aus mittleren Breiten (Peterson und Margitan, 1995). Die Ballonprofile VMR_{ref} aller Spurengase, außer H₂O, N₂ und CO₂, sind in Abbildung 4.4 a-d dargestellt. Zur Anpassung an unsere Messungen wurde dieser Profilsatz vor der eigentlichen Auswertung, d.h. der multiplikativen Skalierung der VMR-Profile, oberhalb einer Höhe z₁ gestaucht bzw. gestreckt. Dies geschieht mit Hilfe des DOS (Degree of subsidence, siehe Toon et al., 1992b; Notholt et al., 1997a)-Parameters entsprechend Gleichung 4.1 .

4. Experimente und ihre Auswertung

$$\text{VMR}(z) = \text{VMR}_{\text{ref}}(z_t + (z - z_t) / (1 + \text{DOS})) \quad (4.1)$$

z : Höhe

z_t : Starthöhe

DOS: Degree of Subsidence

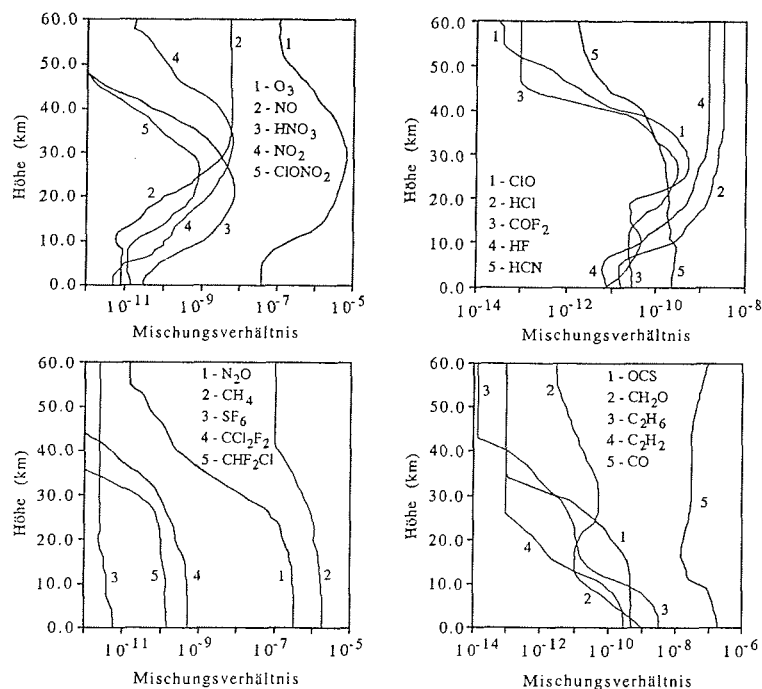


Abb. 4.4: Mischungsverhältnisse aller analysierten Spurengase, außer N_2 , CO_2 und H_2O , die als Grundlage für die in der Auswertung benutzten Anfangsprofile dienen. Die Profile beruhen auf Ballonmessungen mittlerer Breiten (Peterson und Margitan, 1995).

Dadurch werden die VMR-Profile oberhalb der Höhe z_t linear mit der Höhe gestreckt oder gestaucht. Bei einem DOS-Parameter von z.B. $\text{DOS}=0.0$ wird das Referenzprofil unverändert übernommen; bei einem DOS-Parameter von z.B. $\text{DOS}=-0.5$ sinkt ein Luftpaket von ursprünglich 25 km auf 17.5 km ab und eines von 30 km auf 20 km. Diese mit der Höhe lineare Transformation entspricht den Vertikalbewegungen in der Stratosphäre und wird durch Satelliten- (Abrams et al., 1996) und Flugzeugbeobachtungen (Toon et al., 1992b) bestätigt. Als Beispiel zeigt Abbildung 4.5 die durch Satelliten gemessene Absinkraten für O_3 , CH_4 und HCl (Abrams et al., 1996). Man erkennt deutlich, daß für alle drei Spurengase die Absinkrate oberhalb einer Höhe von ca. 10-15 km linear mit der Höhe zunimmt.

4. Experimente und ihre Auswertung

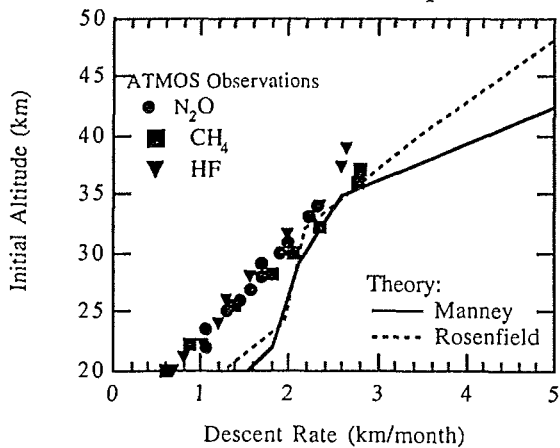


Abb. 4.5: Absinkraten für N₂O, CH₄ und HF aus ATMOS-Satellitenbeobachtungen in der Arktis verglichen mit Modellrechnungen (Abrams et al., 1996).

Der DOS-Parameter wurde anhand der Residuen von HF und N₂O bestimmt. Beide Spurengase sind relativ langlebig und besitzen gut isolierte Spektrallinien. Da beide ihren stärksten VMR-Gradienten in der unteren und mittleren Stratosphäre besitzen (Brasseur und Solomon, 1986), hängen die spektrale Linienform und damit die Residuen entscheidend von dem Stauchungsgrad der Profile in der unteren und mittleren Stratosphäre, d.h. dem DOS-Parameter ab. Die ermittelten DOS-Parameter für beide Spurengase wurden gemittelt und für alle Spurengase angewendet, d.h. die Konzentrationsprofile aller Spurengase wurden in gleicher Weise gestaucht bzw. gestreckt.

Auf diese Weise ändern sich in den einzelnen Höhenschichten die Mischungsverhältnisse der einzelnen Spurengase (tracer-tracer-relation) nicht. Die Existenz derartiger Korrelationen wird für viele langlebigen Spurengase durch Ballon- und Satellitenmessungen bestätigt (Peterson und Margitan, 1995; Abrams et al., 1996). Die Korrelationen gelten, solange die Spurengaszusammensetzung nicht durch chemische Reaktionen verändert wird. Als Beispiel zeigt Abbildung 4.6 die Korrelation zwischen HF und N₂O (aus Peterson und Margitan, 1995). Man erkennt, daß alle Meßpunkte jeweils gut auf einer Kurve liegen, obwohl die zugehörigen Messungen zu verschiedenen Jahreszeiten und bei verschiedenen Breitengraden durchgeführt wurden, wobei aber Messungen innerhalb des Polarwirbel nicht benutzt wurden.

Die Residuen der Fits von HF und N₂O zeigen nach der DOS-Transformation der VMR-Profile neben dem Rauschen keine Strukturen. Weiterhin stimmen in den meisten Fällen die durch HF und N₂O ermittelten DOS-Parameter sehr gut überein. Außerdem lieferten in nahezu allen Fällen die Residuen der Fits anderer sensibler Spurengase

4. Experimente und ihre Auswertung

z.B. von HCl, O₃ oder CH₄ mit den durch HF und N₂O bestimmten DOS-Parametern keine signifikanten Strukturen, welche auf ungeeignete VMR-Profile hindeuten würden.

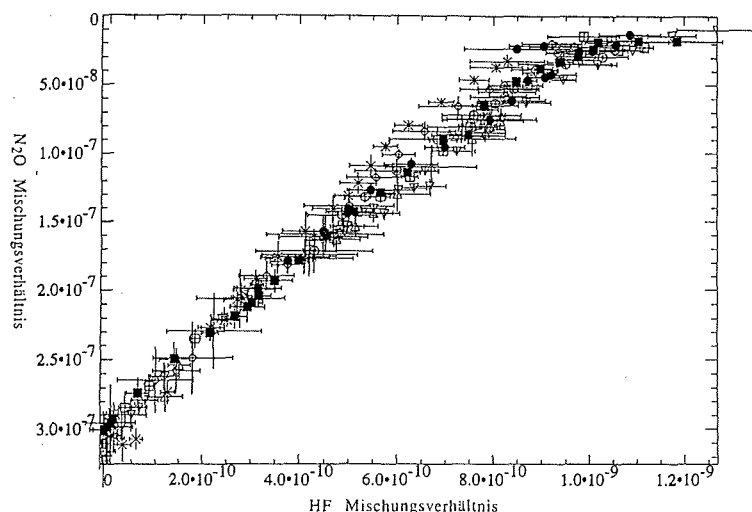


Abb. 4.6: Spurengaskorrelation von N₂O gegen HF, gemessen mit dem MarkIV-Interferometer vom Ballon aus (Peterson und Margitan, 1995).

In einigen Fällen zeigten aber die Residuen der Fits auch nach der Transformation mit Hilfe des DOS-Parameters deutliche Strukturen, die auf falsche VMR-Profile hinweisen. Dies gilt z.B. am Ende des Winters innerhalb des Polarwirbels für HCl und O₃, da beide Spurengase in einigen Höhenschichten der Stratosphäre chemisch umgewandelt wurden. Die Korrelationen dieser Spurengase mit HF und N₂O gelten dann nicht mehr. Auch innerhalb der Tropen gelten für einige Spurengase, die dort photochemisch gebildet werden, andere Korrelationen. In diesen Fällen wurden gegebenenfalls die VMR-Anfangsprofile durch die DOS-Transformation für jedes Spurengas individuell angepaßt.

Diese Transformation des Anfangsprofilsatzes wurde benutzt, um bei den Messungen aus der Arktis, Antarktis und den Schiffsexperimenten Vertikalbewegungen in der Form diabatischer oder konvektiver Prozesse zu berücksichtigen. Im Gegensatz zur Herleitung der Konzentrationsprofile, bei der, entsprechend der Anzahl der Höhenschichten, mehrere unabhängige Variablen gefittet werden, müssen bei diesem Verfahren nur der DOS-Parameter und die Gesamtsäulendichten für zwei Substanzen angepaßt werden.

4. Experimente und ihre Auswertung

4.2.3. Ableitung vertikaler Konzentrationsprofile

Zusätzlich zur Anpassung der VMR-Anfangsprofile mit Hilfe des DOS-Parameters konnten bei einigen Spurengasen die VMR-Profile bestimmt werden. Dabei wird ausgenutzt, daß die spektrale Linienbreite über einen weiten Höhenbereich hauptsächlich vom Druck und damit von der Höhe abhängt. Abbildung 4.7 gibt dafür zwei Beispiele. Für das troposphärische Spurengas N_2O ergibt sich eine andere Linienform und Halbwertsbreite als für HCl , ein Spurengas, das sein Konzentrationsmaximum in der Stratosphäre besitzt. Die Linienform der Spektren, bzw. die Residuen der Fits sensitiver Spektrallinien, können somit Informationen über die Höhenverteilung der Spurengase liefern. In den letzten Jahren wurden diverse Auswerteroutinen entwickelt, um aus FTIR-Bodenmessungen die VMR-Profile zu bestimmen (Pougatchev et al., 1995; Stiller et al., 1995; Liu et al., 1996; Wegner et al., 1997; Rinsland et al., 1998). Die Konzentrationsprofile unserer Messungen wurden mit Hilfe des SFIT2-Algorithmus (Pougatchev et al., 1995; Rinsland et al., 1998) und einer modifizierten Form des GFIT-Programms aus den Spektren abgeleitet. Beide Vorgehensweisen sollen hier kurz beschrieben werden.

SFIT2 wurde speziell für die Analyse von Spurengaskonzentrationsprofilen aus bodengebundenen Sonnenabsorptionsmessungen entwickelt. Es erlaubt die gleichzeitige Analyse von zwei Konzentrationsprofilen zusammen mit den Säulendichten der übrigen, interferierenden Substanzen, wobei mehrere Spektralbereiche verschiedener Spektren simultan benutzt werden können. Die Anpassung der simulierten an die gemessenen Spektren beruht auf der Optimal Estimation-Methode (Rodgers, 1976; 1988). Das Transmissionsspektrum wird ähnlich wie bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben in 29 Höhenschichten der Atmosphäre berechnet (Norton und Rinsland, 1991). Die spektroskopischen Parameter werden der HITRAN-Datenbank entnommen (Rothman et al., 1998).

Neben der Auflösung und der Apodisation kann auch der Effekt einer asymmetrischen Änderung der Linienform berücksichtigt werden, wie sie beispielsweise durch eine Dejustage des Interferometers oder Phasenfehler bei der Fouriertransformation entsteht (Guelachvili, 1981; Kauppinen und Saarinen, 1992).

Inwieweit es eine Auswertung ermöglicht, Informationen über Spurengaskonzentrationen aus den jeweiligen Höhen zu erhalten, kann mit Hilfe der Averagingkernels untersucht werden (Rodgers, 1990). Sie sind ein Maß für die Sensitivität eines Spurengases in den verschiedenen Höhenschichten. Formell sind sie die Ableitungen der berechneten Säulendichten in Bezug auf das gewählte Anfangsprofil und werden in

4. Experimente und ihre Auswertung

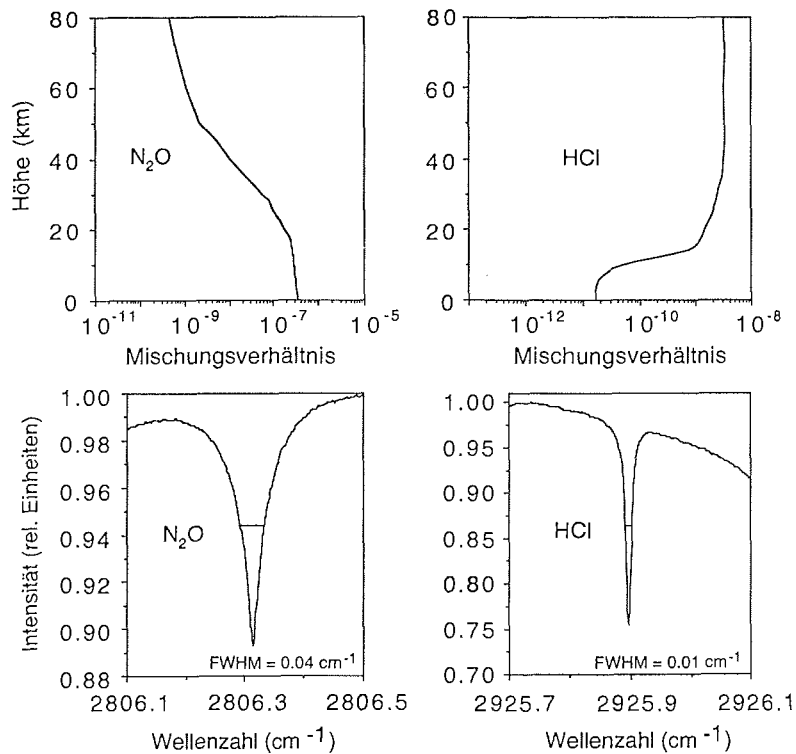


Abb. 4.7: Mischungsprofile von N_2O und HCl zusammen mit gemessenen solaren Absorptionsspektren im IR.

der SFIT2-Auswertung folgendermaßen berechnet (B. Conners, NIWA, persönliche Mitteilung).

Zuerst wird das Anfangskonzentrationsprofil KON_{ref} (berechnet aus dem VMR_{ref} Profil und der Molekülanzahldichte) in einer einzelnen Höhengschicht h_i in seiner Konzentration um einen bestimmten Betrag ΔKON geändert (gestört). Aus diesem gestörten Profil wird für eine der Messung entsprechende Auflösung, Blende, SZW und einem geeigneten pT-Profil ein synthetisches Spektrum berechnet. Das synthetische Spektrum wird nun mit Hilfe von KON_{ref} als Anfangsprofil ausgewertet, und man erhält ein abgeleitetes Konzentrationsprofil $KON_{abl,i}$. Ein der Messung entsprechendes S/N wird dabei als Konvergenzkriterium in der Auswertung benutzt. Diese Prozedur wird entsprechend der Anzahl der Höhengschichten wiederholt, in dem KON_{ref} in jeder Höhengschicht i um ΔKON gestört wird und das jeweilige synthetische Spektrum unter der Annahme des ungestörten Profils KON_{ref} ausgewertet wird. Die einzelnen Averagingkerns $Aver_i(z)$ ergeben sich dann zu:

4. Experimente und ihre Auswertung

$$\text{Aver}_i(z) = (\text{KON}_{\text{abl},i}(z) - \text{KON}_{\text{ref}}(z)) / \Delta_{\text{KON}} \quad (4.2)$$

i: Höhenschicht (1-29)

Aver(z)_i: Averagingkernel der Höhenschicht i

KON_{abl,i}(z): abgeleitetes Konzentrationsprofil

KON_{ref}(z): Ausgangskonzentrationsprofil

Δ_{KON}: Änderung der Säulenkonzentration in den Schichten

Eine perfekte Messung (unendlich hohe Auflösung und kein Rauschen) und Auswertung (keine Begrenzung in der Rechengenauigkeit) besäße theoretisch in allen Höhenschichten die gleiche Empfindlichkeit, die einzelnen Averagingkernels würden sich nicht überlappen, und das Ergebnis wäre unabhängig von der Wahl der Anfangskonzentrationsprofile. So wäre bei einer perfekten Messung der Averagingkernel beispielsweise für die Höhenschicht 10-11 km eins und außerhalb überall null.

Bei einer Berechnung der Averagingkernels entsprechend einer realen Messung überlappen sich die Averagingkernels und besitzen nicht überall die gleiche Empfindlichkeit. Das bedeutet, daß die in den verschiedenen Höhen abgeleiteten Konzentrationen nicht unabhängig voneinander sind und in einigen Höhenschichten die Auswertung keine Sensitivität besitzt. Beispielsweise führt die endliche Auflösung zusammen mit der Dopplerverbreiterung dazu, daß oberhalb einer gewissen Höhe die einzelnen Averagingkernels sehr klein sind, so daß dort aus den Spektren keine Informationen über das Konzentrationsprofil erhalten werden kann und das Ergebnis vollständig durch das gewählte Anfangskonzentrationsprofil bestimmt wird.

Bei der Analyse eines gemessenen Spektrums werden mehrere Averagingkernels derart zusammengefaßt, daß die gemittelten Averagingkernels in den zu untersuchenden Höhenbereichen möglichst unabhängig voneinander sind und eine ausreichende Empfindlichkeit besitzen. Das Ergebnis für ein abgeleitetes VMR-Profil wird dann für diese gemittelten Höhenbereiche wiedergegeben. Typischerweise können insgesamt zwischen zwei und vier Höhenschichten unabhängig voneinander analysiert werden.

Abbildung 4.8 gibt als Beispiel die gemittelten Averagingkernels für ein HCl Spektrum bei 2925.9 cm⁻¹ unter der Annahme einer Auflösung von 0.0035 cm⁻¹ und einem S/N von 800. Die zugehörigen Beitragspektren der einzelnen Höhenbereiche sind im unteren Teil der Abbildung dargestellt. Man erkennt auch in den Spektren, daß sich die Teilspektren der verschiedenen Höhenbereiche unterscheiden. Entsprechend sind die gemittelten Averagingkernels für die drei Höhenschichten relativ unabhängig voneinander.

4. Experimente und ihre Auswertung

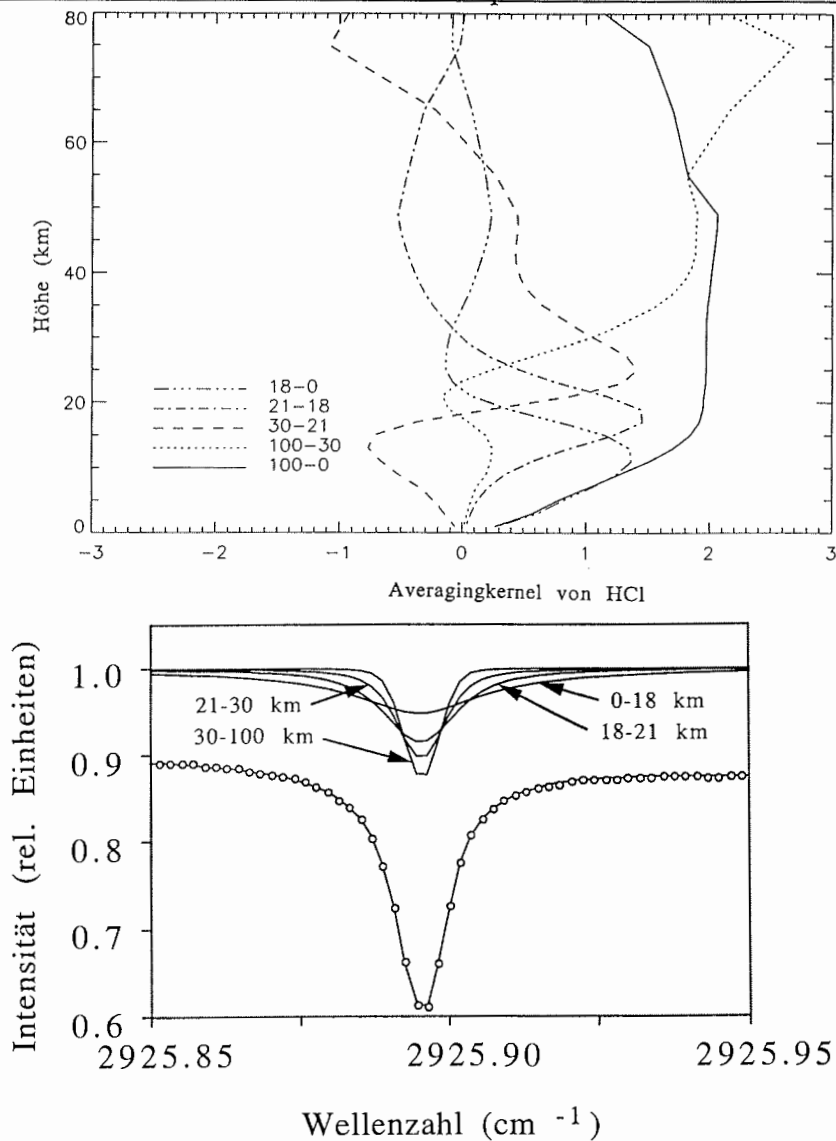


Abb. 4.8: Gemittelte Averaging Kernels der HCl Absorptionslinie bei 2925 cm^{-1} , berechnet unter der Annahme einer Auflösung von 0.0035 cm^{-1} und einem S/N von 800. Der untere Teil der Abbildung gibt als Beispiel ein gemessenes solares Spektrum im Bereich der HCl Linie zusammen mit der Simulationsrechnung und den HCl Teilspektren der drei Höhenbereiche.

Neben der Auswertung durch SFIT2 wurden einige Konzentrationsprofile mit Hilfe der GFIT-Software abgeleitet. Da GFIT ursprünglich nicht für eine derartige Auswertung gedacht war, mußte es entsprechend modifiziert werden. Dazu wurde die zu analysierende

4. Experimente und ihre Auswertung

Substanz durch mehrere "künstliche", d.h. in der Atmosphäre nicht vorhandene Spurengase ersetzt. Deren jeweilige Konzentrationsprofile entsprechen nur in den verschiedenen zu analysierenden Höhenbereichen dem VMR-Profil der Ausgangssubstanz. Außerhalb der jeweiligen Höhengschichten wurden die Konzentration gleich null gesetzt. Die Summe der Säulenkonzentrationen der "künstlichen" Spurengase entspricht somit der Summe der verschiedenen Höhenbeiträge und dem VMR-Profil des ursprünglichen Moleküls. Die spektralen Parameter wurden entsprechend den neuen Molekülen vervielfacht. Wie oben beschrieben, konnten dann die Säulenkonzentrationen der künstlichen Spurengase mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt werden, wobei jedes dieser Moleküle einen bestimmten Höhenbereich abdeckt. Ähnlich der Ableitung der Säulendichten wurden nach Möglichkeit auch die VMR-Profile in mehreren Spektralbereichen analysiert und die Ergebnisse gemittelt.

Im Gegensatz zur Optimal Estimation-Methode in SFIT2 sind bei der modifizierten GFIT-Auswertung durch die Wahl künstlicher Spurengase die einzelnen Höhengschichten vollkommen unabhängig voneinander. Das führt dazu, daß zum Erreichen einer Konvergenz nicht 29, sondern nur 2-4 Höhengschichten in der Auswertung variiert werden können. In diesen Höhengschichten ändert sich die Form der VMR-Profile bei der Anpassung nicht. Dadurch beeinflußt unter Umständen das Anfangskonzentrationsprofil bei der GFIT-Auswertung das Ergebnis in einem größeren Maße als bei SFIT2. Allgemein läßt sich zeigen, daß von allen Auswerteroutinen die Optimal Estimation die beste Auswerteroutine darstellt, unter anderem deswegen, weil sie die geringste Abhängigkeit vom Anfangskonzentrationsprofil besitzt (B. Connors, persönliche Mitteilung).

4.2.4. Besonderheiten in der Auswertung von Mondabsorptionsspektren

Aufgrund der niedrigen IR-Intensität des Mondes muß die Emission der Atmosphäre in der Auswertung der Spurengaskonzentrationen berücksichtigt werden. Da das Spektrometer bei Raumtemperatur betrieben wird, muß zusätzlich die Eigenstrahlung des Instrumentes berücksichtigt werden. Ansonsten liefert die Auswertung bei einigen Spurengasen falsche Werte.

Die verschiedenen Emissionsbeiträge wurden folgendermaßen bestimmt (Notholt, 1994). Direkt anschließend an eine Mondabsorptionssmessung wurde der Sonnen/Mondsucher um einige Grad horizontal gedreht und bei beibehaltenem Zenitwinkel eine Emissionsmessung der Himmelsstrahlung durchgeführt. Anschließend

4. Experimente und ihre Auswertung

wurde die Himmelsstrahlung noch bei einem Zenitwinkel von 0° gemessen.

Die auf diese Art gemessenen beiden Emissionsspektren zeigen bei wolkenfreiem Himmel einen schwach wellenlängenabhängigen Offset, der nahezu unabhängig vom Zenitwinkel ist und unter wolkenlosen Bedingungen bei 800 cm^{-1} ungefähr 6-8 % der Mondlichtintensität beträgt. Daraus kann man schließen, daß die Eigenstrahlung des Gerätes den Hauptanteil des gemessenen Offsets verursacht und eventuelle breitbandige Emissionen, z.B. durch Aerosole oder Wasserdampfkontinuumsbanden, somit in erster Näherung in der Auswertung vernachlässigt werden können. Der Offset wurde vor der Auswertung von den gemessenen Absorptionsspektren subtrahiert.

Werden die Emissionsspektren bei einem ausreichenden S/N aufgenommen, so erkennt man neben dem Offset zusätzlich die Emissionslinien einiger Spurengase, deren Intensität vom Zenitwinkel abhängt. Dieser atmosphärische Emissionsanteil wurde wie folgt in der Auswertung berücksichtigt (Notholt et al., 1997a).

Für jedes auszuwertende Spurengas wurde aus dem Temperatur- und jeweiligen VMR-Profil eine gewichtete Atmosphärentemperatur T_a bestimmt. Für diese Temperatur wurde die Schwarzkörperstrahlung berechnet und mit der Schwarzkörperstrahlung von $T_m=375 \text{ K}$ (Vollmond) verglichen. Aus dem Verhältnis der Intensitäten läßt sich der Emissionsbeitrag der Atmosphäre im Verhältnis zur Mondintensität berechnen und nach Gleichung 4.3 ein Korrekturfaktor bestimmen, mit dem die Säulendichten nach einer herkömmlichen Auswertung nachträglich multipliziert werden.

$$K = \frac{1}{1 - \text{Em}(\nu, T_a, T_m)} \quad (4.3)$$

Em: Emissionsbeitrag

K: Korrekturfaktor

Als Beispiel zeigt Abbildung 4.9 die berechneten Emissionsbeiträge für das troposphärische Spurengas C_2H_2 ($T_a=246 \text{ K}$) und das stratosphärische Spurengas HNO_3 ($T_a=204 \text{ K}$). Der Korrekturfaktor ergibt sich bei 776 cm^{-1} für C_2H_2 zu $1/(1-0.21)=1.27$ und bei 868 cm^{-1} für HNO_3 zu $1/(1-0.06)=1.06$.

Ein Gedankenexperiment verdeutlicht den physikalischen Sinn der Korrektur. Bei einer angenommenen gewichteten Atmosphärentemperatur von $T_a=375 \text{ K}$ hätten Atmosphäre und Mondoberfläche die gleiche Temperatur. Die Strahlung der Atmosphäre würde sich nicht von der des Mondes unterscheiden, und es könnten keinerlei Informationen über die Atmosphäre aus den Spektren abgeleitet werden. Der

4. Experimente und ihre Auswertung

multiplikative Korrekturfaktor wäre unendlich ($1/(1-1)$). Bei einer gewichteten Atmosphärentemperatur von wenigen Kelvin ($T_a \ll 375$ K) dagegen könnte der Emissionsbeitrag der Atmosphäre vernachlässigt werden, und der Korrekturfaktor beträgt ungefähr eins ($1/(1-0)$).

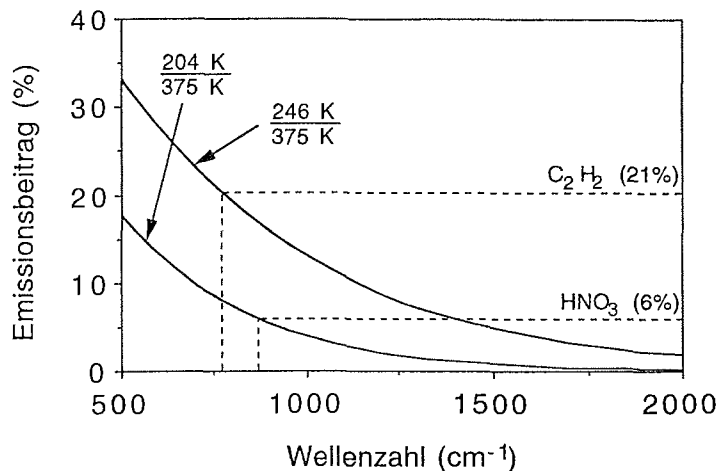


Abb. 4.9: Emissionsbeiträge für eine gewichtete Atmosphärentemperatur von 204 K, entsprechend dem stratosphärischen Spurengas HNO₃, und 246 K, entsprechend dem troposphärischen Spurengas C₂H₂, berechnet unter der Annahme einer Mondoberflächentemperatur von 375 K.

Tabelle 4.2 gibt für einige Spurengase die gewichteten Temperaturen T_a und den Korrekturfaktor bei den entsprechenden Wellenlängen wieder. Bei den Spurengasen, die unterhalb von 1500 cm⁻¹ absorbieren, werden die Säulendichten entscheidend durch den Emissionsbeitrag beeinflusst. Oberhalb von 2000 cm⁻¹ liegt der Korrekturfaktor dagegen unter 1.01. Durch die Verwendung eines derartig gewichteten Temperaturprofils wird eine zusätzliche Unsicherheit in den Ergebnissen erzeugt. Trotzdem erscheint diese einfache Korrektur ausreichend, da der Fehler für Spurengase der kalten Stratosphäre sehr klein ist und bei den meisten Troposphären gasen zusätzlich Spektralbereiche oberhalb 2000 cm⁻¹ für die Auswertung benutzt werden konnten.

Durch die störende Atmosphärenemission sind Spurengasmessungen im IR mit dem Mondlicht somit nur dann sinnvoll, wenn die Atmosphäre möglichst kalt ist. Dies zeigt, daß die hier vorgestellte Meßmethode speziell für die Polarregionen geeignet ist. In mittleren und besonders in tropischen Breiten ist die Spurengasemission der Troposphäre so groß, daß eine Auswertung für Troposphären gasen nicht sinnvoll ist (Notholt et al., 1995a).

4. Experimente und ihre Auswertung

Spurengas	T _a (K)	Wellenzahl (cm ⁻¹)	Korrekturfaktor
C ₂ H ₂	246	766	1.259
CFC-12	237	921	1.140
		1161	1.080
CFC-22	237	829	1.180
N ₂ O	237	2809	1.002
CO ₂	241	780	1.220
O ₃	209	781	1.100
		1146	1.030
ClONO ₂	196	780	1.066
HNO ₃	205	869	1.070
COF ₂	200	1234	1.020
HCl	210	2925	1.000
HF	200	4038	1.000

Tabelle 4.2: Korrekturfaktoren einiger Spurengase für die Analyse der Säulenkonzentrationen bei den Mondabsorptionsmessungen zusammen mit den Spektralbereichen und den gewichteten Atmosphärentemperaturen.

4.2.5. Diskussion der Fehlerquellen

Die in den Kapiteln 5 bis 7 angegebenen Fehlerbalken der Säulendichten repräsentieren nur die statistischen Fehler der Messungen (1σ Standardabweichung) und nicht die absoluten Fehler, z.B. aus Ungenauigkeiten in den spektralen Daten, der Atmosphärentemperatur oder der SZW. Dargestellt werden jeweils die Tagesmittelwerte. Wenn möglich, wurde jedes Spurengas in mehreren Spektralbereichen analysiert. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Spektralbereiche und Spektren wurden unter Berücksichtigung ihrer jeweiligen statistischen Fehler gemittelt und ergeben Säulendichten mit neuen, kleineren statistischen Fehlern. Einige Fehlerquellen sollen hier kurz diskutiert werden.

1. Die am häufigsten benutzten Auswertelgorithmen wurden im Rahmen der ESMOS (European Stratospheric Monitoring Stations) und NDSC-Projekte untereinander verglichen (Zander et al., 1993). Dabei wurden am ISSJ (International Scientific Station of the Jungfrauoch, 46.6°N, 8.0°O, Schweiz) gemessene Spektren von allen Arbeitsgruppen unabhängig ausgewertet und die Ergebnisse der Säulendichten verglichen. Es zeigte sich, daß alle Verfahren, einschließlich der in dieser Arbeit benutzten Programme, im Rahmen der Fehlergrenzen übereinstimmen. Differenzen ließen sich durch Unterschiede in der Einbindung der pT-Profile in die Auswertung erklären.

2. Im Rahmen von ESMOS und NDSC wurden direkte Vergleichsmessungen mit zwei Spektrometern durchgeführt, um die Genauigkeit von Säulendichtemessungen mit Hilfe der FTIR-

4. Experimente und ihre Auswertung

Spektroskopie insgesamt zu quantifizieren. In Spitzbergen wurden derartige Messungen im Sommer 1995 mit dem mobilen Interferometer des NPL (National Physics Laboratory, Teddington) und dem AWI-Spektrometer durchgeführt. Eine ausführliche Darstellung ist in der Literatur gegeben (Walsh et al., 1997). Als Beispiel zeigt Tabelle 4.3 die Ergebnisse der Säulenkonzentrationen für vier Spurengase. Weiterhin sind in Tabelle 4.4 Abschätzungen der Fehler, die sich aus Unsicherheiten im Temperaturprofil, Konzentrationsprofil und im S/N der Spektren ergeben, dargestellt. Ungenauigkeiten in den spektralen Parametern brauchen nicht berücksichtigt zu werden, da die Auswertung beider Datensätze mit den gleichen Linienparametern durchgeführt wurde. Man erkennt, daß Unsicherheiten im VMR-Profil den größten Einfluß auf die Säulendichte besitzen.

Table 1. Results of AWI-NPL Instrument Intercomparison

Data Set	NPL Column/1 × 10 ¹⁵	AWI Column/1 × 10 ¹⁵	Mean Difference ± SE	t-Test	Difference,* %
HCl set 1 (12)	5.30 ± 0.18	5.26 ± 0.14	+0.041 ± 0.024	1.6	(0.8)
HCl set 2 (16)	5.15 ± 0.21	5.30 ± 0.13	-0.157 ± 0.032	5.0	-3.0
HCl set 3 (8)	6.17 ± 0.12	6.10 ± 0.28	+0.068 ± 0.115	0.6	(1.2)
HCl set 4 (11)	5.41 ± 0.12	5.49 ± 0.12	-0.072 ± 0.040	1.8	(-1.5)
HCl set 5 (14)	6.34 ± 0.08	6.41 ± 0.12	-0.067 ± 0.023	3.0	-1.1
HF set 1 (12)	1.47 ± 0.02	1.46 ± 0.02	+0.008 ± 0.006	1.4	(0.7)
HF set 2 (12)	1.54 ± 0.04	1.52 ± 0.04	+0.020 ± 0.010	1.9	(1.3)
HF set 3 (9)	1.78 ± 0.05	1.80 ± 0.05	-0.024 ± 0.005	5.2	-1.3
HF set 5 (10)	1.67 ± 0.03	1.68 ± 0.05	-0.009 ± 0.019	0.5	(-0.6)
Data Set	NPL Column/1 × 10 ¹⁸	AWI Column/1 × 10 ¹⁸	Mean Difference ± SE	t-Test	Difference,* %
N ₂ O set 1 (12)	5.63 ± 0.14	5.64 ± 0.13	-0.004 ± 0.0012	0.3	(-0.2)
N ₂ O set 2 (16)	5.98 ± 0.20	5.98 ± 0.21	+0.005 ± 0.025	0.2	(0.0)
N ₂ O set 3 (8)	6.77 ± 0.06	6.83 ± 0.09	-0.057 ± 0.030	1.9	(-0.9)
N ₂ O set 4 (10)	5.32 ± 0.09	5.32 ± 0.11	-0.003 ± 0.019	0.2	(0.0)
N ₂ O set 5 (14)	6.55 ± 0.08	6.56 ± 0.10	-0.010 ± 0.022	0.5	(-0.2)
Data Set	NPL Column/1 × 10 ¹⁶	AWI Column/1 × 10 ¹⁶	Mean Difference ± SE	t-Test	Difference,* %
HNO ₃ set 1 (14)	1.95 ± 0.04	1.95 ± 0.06	-0.013 ± 0.021	0.6	(-0.7)
HNO ₃ set 2 (8)	1.66 ± 0.04	1.66 ± 0.05	-0.003 ± 0.018	0.2	(-0.2)
HNO ₃ set 3 (10)	2.10 ± 0.04	2.11 ± 0.04	-0.014 ± 0.011	1.2	(-0.7)
HNO ₃ set 4 (10)	1.58 ± 0.04	1.60 ± 0.02	+0.016 ± 0.018	0.9	(+1.0)
HNO ₃ set 5 (12)	2.12 ± 0.05	2.12 ± 0.05	-0.006 ± 0.021	0.3	(-0.3)

NPL, National Physical Laboratory; AWI, Alfred Wegener Institute; If $t > 1.96$, then the mean difference is also given as a percentage of the NPL column. Set 1 is May 28; sets 2 and 3 are May 30; set 4 is early hours of June 1, uses FT sonde from May 31; set 5 is June 1. The number of scans in each data set is given in parentheses. The uncertainty in each mean AWI and NPL column is the 1σ standard deviation.
*Parentheses indicate $t \leq 1.96$.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der AWI-NPL-Instrumentenvergleichskampagne (Walsh et al., 1997).

3. Eine realistische Abschätzung der durch Annahme falscher VMR-Profile in den Säulendichten verursachten Fehler ist schwierig. In einer ersten Abschätzung wurden für 2 Meßtage des Sommers 1996 die mit Hilfe der DOS-Parameter optimierten VMR-Profile im gesamten Höhenbereich um 2 km nach unten verschoben und die dann abgeleiteten Säulendichten mit den ursprünglichen verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 in Prozent angegeben. Es handelt sich dabei um dieselben Spektren, die im Rahmen der Vergleichskampagne mit dem NPL aufgenommen und unter Punkt 2 bereits diskutiert

4. Experimente und ihre Auswertung

Table 3. Uncertainties in Column Measurements of HCl, HF, N₂O, and HNO₃

Source of Uncertainty	HCl, ±1σ	HF, ±1σ	N ₂ O, ±1σ	HNO ₃ , ±1σ
Temperature profile (estimated from $\sigma_T = \pm 3$ K, $\sigma_c/c = \sigma_T (dS/dT)$)	±2.5%	±2.5%	±1.1%	±2.7%
dS/dT	0.84	0.81	0.36	0.90
Concentration profile (estimated from $\sigma_z = \pm 2$ km, $\sigma_c/c = \sigma_z (dT/dz)(dS/dT)$)	±7.0%	±4.1%	±4.6%	±5.4%
dT/dz	4.2	2.5	6.4	3.0
Finite S/N_{rms} and fitting procedure (true random)	±2%	±3%	±1%	±3%
Total day-to-day random (summed in quadrature)	±7.7%	±5.7%	±4.9%	±6.8%
Line parameters	±2%*	±2%*	±1.5%†	±7.5%*
Overall uncertainties	±9.7%	±7.7%	±6.4%	±14.3%

*Pine et al. [1985].

†Ginsun et al. [1996].

Tabelle 4.4: Berechnete Unsicherheiten einiger Parameter bei der AWI-NPL-Instrumentenvergleichskampagne (Walsh et al., 1997).

wurden. Sie ergänzen somit die Daten der Tabelle 4.5 für die anderen Spurengase. Die großen Differenzen bei einigen Spurengasen liegen in zwei Ursachen begründet:

i) Bei einer Änderung der VMR-Profile ergibt sich eine andere Wichtung des Temperaturprofils mit dem Konzentrationsprofil. Aufgrund der Abhängigkeit der Absorptionsstärke von der Temperatur (siehe Punkt 4) führt dies zu Änderungen der Säulenkonzentration.

ii) Durch die Benutzung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in der Auswertung werden große Abweichungen überproportional (quadratisch) gewichtet, so daß die Gesamtfläche der positiven Residuen nicht immer mit der negativen übereinstimmt. Dadurch ergeben sich bei einer Änderung der Residuen als Folge einer Modifikation der VMR-Profile Änderungen der Säulenkonzentrationen.

Es muß aber betont werden, daß für die meisten Spurengase die Fehler durch die Wahl falscher VMR Profile geringer als angegeben sind, da die Residuen bereits deutlich auf die Wahl eines falschen VMR-Profils hinweisen.

4. Die Absorptionsstärke eines Moleküls hängt über die Besetzungswahrscheinlichkeit der beteiligten Energieniveaus von der Temperatur ab und beeinflusst somit die berechneten Säulendichten. Eine Erhöhung der Temperatur in der Stratosphäre zwischen 20 und 30 km um 5 K führt beispielsweise in der Auswertung der O₃-Linie bei 780 cm⁻¹, zu einer Änderung der Säulenkonzentration um ca. 5%. Die Verwendung möglichst genauer Temperaturdaten in der Auswertung ist daher wichtig. Durch die Auswahl mehrerer Spektrallinien mit unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit läßt sich der Effekt der Temperaturabhängigkeit aber minimieren. Besitzen einige Linien eine negative und andere eine positive Temperaturabhängigkeit, so führt eine Mittelung der abgeleiteten Säulendichten zu einer Minimierung der Temperaturabhängigkeit.

4. Experimente und ihre Auswertung

5. Die Fehlerbalken in den Säulendichten der Mondmessungen sind erwartungsgemäß größer als die der solaren Beobachtungen. In den Fehlerbalken werden die durch die verschiedenen Emissionsbeiträge verursachten Unsicherheiten nicht berücksichtigt. Deren Ungenauigkeiten wurden folgendermaßen abgeschätzt:

- i) Der breitbandige Emissionsbeitrag der Atmosphäre, der auf der Aerosol- und Wasserdampfkontinuumsemission beruht, ist bei wolkenfreiem Himmel sehr gering, so daß dessen Fehler als vernachlässigbar abgeschätzt wird.
- ii) Die Größe des berechneten atmosphärischen Emissionsbeitrages der Spurengase hängt hauptsächlich von der berechneten gewichteten Atmosphärentemperatur ab, deren Unsicherheit auf 5 K abgeschätzt wird. Da der Korrekturbeitrag für die Troposphärengase wesentlich größer ist als für die Stratosphärengase, wird für die ersteren der Fehler auf maximal 10% und für Stratosphärengase auf 4% abgeschätzt.
- iii) Der Emissionsbeitrag des Instrumentes kann mit einer Genauigkeit von ca. 2% gemessen werden. Bei nicht zu stark absorbierenden Spektrallinien führt dies zu einem zusätzlichen Fehler in den Säulendichten von 1-2%.

Vergleiche zwischen Mond- und Sonnenabsorptionsmessungen von HNO_3 , HCl und N_2O , die im Frühjahr 1995 durchgeführt wurden, liefern eine Übereinstimmung beider Meßverfahren im Bereich von 10% (Becker et al., 1996). Weiterhin wurden an einigen Tagen Emissionsspektren zur Analyse von HNO_3 und O_3 aufgenommen und mit Mond- und Sonnenabsorptionsmessungen verglichen (Becker, 1998), wobei sich ebenfalls eine Übereinstimmung im Bereich von 10% ergab. Zusätzlich wurden bei CO_2 und O_3 die Ergebnisse der Spektralbereiche zwischen 780 und 800 cm^{-1} mit den Ergebnissen der Spektren oberhalb von 3000 cm^{-1} verglichen, bei denen keinerlei mondspezifische Korrektur nötig ist. Hier ergab sich eine Übereinstimmung im Bereich von 5%.

6. Die Fehler bei der Ableitung der Konzentrationsprofile mit Hilfe der SFIT2-Auswertung hängen von vielen Parametern ab und lassen sich nur schwer abschätzen. Pougatchev et al. (1995) haben O_3 -Profile in vier Höhengichten aus Bodenmessungen am Kitt Peak Observatorium in Arizona mit Hilfe von SFIT2 analysiert. Ein Vergleich mit Ballonmessungen und TOMS Satellitendaten ergab eine Übereinstimmung im Bereich von 15%. Ähnliche Vergleichsmessungen an der NDSC Station in Lauder, Neuseeland, lieferten eine Übereinstimmung von 7.5 % für die Höhengichten 0-12 km und 12-20 km (Pougatchev et al., 1996).

Zur Verifizierung der mit Hilfe der GFIT-Auswertung berechneten Konzentrationsprofile wurden CO_2 - und O_3 -Profile abgeleitet. Die CO_2 -Mischungsverhältnisse sind bekannt, und die O_3 -Profile konnten mit

4. Experimente und ihre Auswertung

Ballonsondierungen verglichen werden. Bei den solaren Beobachtungen und der Wahl von drei Höhenschichten stimmten die Ergebnisse für CO₂ auf ca. 10% und für O₃ auf ca. 30 % mit den wahren Profilen überein.

Bei den Schiffsmessungen konnten die Ergebnisse der SFIT2- und GFIT-Auswertung von HCl und HF für den Höhenbereich um 20 km mit HALOE-Satellitendaten (Russell III et al., 1993) verglichen werden (siehe auch Abbildung 7.10). Die relative Variation der Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit vom Breitengrad stimmt bei den Boden- und Satellitenmessungen sehr gut überein. Die Absolutwerte der Bodenmessungen liegen aber über den HALOE-Daten. Dies gilt auch für Vergleichsmessungen anderer Bodenstationen, unabhängig von der Auswertung (B. Conners, NIWA, persönliche Mitteilung). Im Höhenbereich um 20 km liefert der HALOE-Satellit stets um bis zu 50% niedrigere Werte als Bodenmessungen. Die Satellitendaten stimmen aber andererseits mit Ballonsondierungen des Mark IV Interferometers (JPL, Pasadena) gut überein. Die Ursache für diese Diskrepanz ist bisher noch nicht bekannt.

4.4. Spurengasmessungen mit Hilfe der FTUV/vis Spektroskopie

4.4.1. Vorbetrachtungen

Einige Spurengase lassen sich sowohl im IR als auch im UV/VIS detektieren. Dazu gehören O₃ oder NO₂. Andere wichtige Spurengase, wie OH, BrO oder NO₃, lassen sich nur im UV nachweisen. Die Erweiterung der FTS-Messungen auf den UV/vis-Bereich ist daher sinnvoll, um einerseits durch einen Vergleich der aus dem IR mit den aus dem UV/vis Bereich ermittelten Ergebnissen die gesamte Meßmethode zu überprüfen. Andererseits ist für ein Verständnis der in der Atmosphäre stattfindenden Prozesse die Kenntnis der Konzentration möglichst vieler Spurenstoffe wichtig.

Während für Messungen atmosphärischer Spurengase im IR fast ausschließlich Interferometer benutzt werden, sind für Messungen im UV/vis bisher nur Gitterspektrometer eingesetzt worden. FTUV/vis-Messungen atmosphärischer Spurengase wurden bisher nur im Labor (Mandin et al., 1986; Camy-Peyret, 1985) oder in der Troposphäre mit Hilfe einer künstlichen Lichtquelle (Vandaele et al., 1993) durchgeführt. Im folgenden Kapitel werden die ersten Messungen atmosphärischer Spurengase mit einem Interferometer und der Sonne als Lichtquelle vorgestellt, die wir 1994 und 1996 in Spitzbergen durchgeführt haben (Notholt und Pfeilsticker, 1996; Notholt et al., 1997b).

4. Experimente und ihre Auswertung

4.4.2. Experimentelle Besonderheiten der FTUV/vis-Messungen

Für Messungen im UV/vis müssen die Interferometer extremen optischen Anforderungen genügen. Wie bei den Schiffsmessungen in Kapitel 4.1.2 bereits diskutiert, lassen sich die Anforderungen an die Stabilität des Interferometers mit Hilfe des Modulationsgrades abschätzen. Eine Abnahme des Modulationsgrades von 10% bedingt bei einem Strahldurchmesser von 6 cm, einer Wellenlänge von 300 nm und einer Auflösung von 0.1 cm^{-1} (0.001 nm), entsprechend unseren OH-Messungen, einer Genauigkeit in der Spiegelmontage und Führung von 0.00005° (Stroke, 1957; Murty, 1960; Katti und Singh, 1966). Dieses Rechenbeispiel belegt, warum Interferometer für den UV/vis-Bereich erst seit ein paar Jahren mit ausreichender Stabilität kommerziell gefertigt werden können.

Anstatt der dielektrischen Ge- oder Si-Beschichtungen wurde für die Messungen im UV/vis ein aluminiumbeschichteter Quarzglasstrahlteiler verwendet, der bis zu einer Wellenlänge von 250 nm eine ausreichende Effizienz besitzt. Als Detektoren wurden Si-Dioden, GaP-Dioden oder Photomultiplier eingesetzt.

4.4.3. Messungen im sichtbaren Spektralbereich

Für Messungen von O_3 und NO_2 im sichtbaren Spektralbereich ist eine Auflösung von 50 cm^{-1} (1.2 nm bei 450 nm) ausreichend. Die Messungen wurden sowohl als direkte Absorptionsmessungen als auch in der Form von Zenitstreulichtmessungen durchgeführt. Da keine geeigneten Schmalbandfilter zur Verfügung standen, wurde der gesamte Spektralbereich zwischen 350 und 550 nm detektiert, entsprechend der Empfindlichkeit der benutzten GaP-Diode. Dadurch konnte der Lichtdurchsatzvorteil eines Interferometers bei weitem nicht ausgenutzt werden. Der Lichtdurchsatz betrug nur $1.2 \times 10^{-4} \text{ sr cm}^{-2}$ (0.3 mm Blende) anstatt des theoretisch möglichen Wertes von $13.0 \times 10^{-4} \text{ sr cm}^{-2}$ (10.0 mm Blende). Bei Sonnenständen zwischen 88.5° und 72.0° wurden sowohl direkte Absorptionsspektren als auch Streulichtspektren aufgenommen. Dazu wurden zwischen 20 und 50 Interferogramme aufaddiert, so daß sich Meßzeiten von 4-10 min ergeben. Die Experimente wurden als sogenannte DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)-Messungen durchgeführt. Dazu wurden Spektren bei verschiedenen Sonnenständen, d.h. bei verschiedenen Luftmassen, aufgenommen. Die Quotienten der Spektren sind nahezu frei von der Spektralverteilung der Lichtquelle und instrumentellen Einflüssen und erlauben so eine Identifizierung schwacher Atmosphärensignaturen.

4. Experimente und ihre Auswertung

Die Auswertung (Roth, 1992) ermöglicht eine simultane Anpassung des Fraunhoferreferenzspektrums, eines Ringspektrums und der Referenzspektren von O₃, NO₂, O₄ und H₂O. Die Auswertesoftware wurde ursprünglich für Gitterspektrometer konzipiert, deren Spaltfunktion der Dreiecksapodisation in der Interferogrammdomäne entspricht. Daher wurde die Dreiecksapodisation auch für unsere FTS-Messungen gewählt, obwohl sie sich in Bezug auf Linienbreite und Intensität der Nebenmaxima als eine der ungünstigsten Apodisationsfunktionen erwiesen hat, wie aus den Fillerdiagrammen ersichtlich ist (Brault, 1987; Norton und Beer, 1976; Filler, 1964).

Referenzspektren von O₃ und NO₂ wurden mit demselben Interferometer und einer 100 W Quarz-Halogenlampe als Lichtquelle aufgenommen. Für O₃ wurde eine 30 cm lange Quarzglasküvette mit O₃ gespült. Das Ozon wurde durch elektrische Funkenentladung mit einem Ozonisator (Sander, Modell 50) in einem Mischungsverhältnis von ca. 2% erzeugt. Das Referenzspektrum von NO₂ wurde in einer 5 cm langen Gaszelle aufgenommen, die mit einer Mischung aus 0.72 mbar NO₂ und Luft bei einem Gesamtdruck von 39 mbar gefüllt war.

Die Abbildungen 4.10 a und b zeigen die Residuenspektren von O₃ und NO₂ im sichtbaren Spektralbereich, d.h. die Spektren, bei denen alle oben aufgeführten Spurengase außer der gesuchten Substanz angepaßt wurden. Da beide Substanzen sowohl im IR als auch im sichtbaren Spektralbereich detektiert werden können, besteht die Möglichkeit, die unterschiedlichen Meßmethoden zu vergleichen. An den Meßtagen wurden daher auch IR-Absorptionspektren von O₃ und NO₂ aufgenommen und zusätzlich Ozonballonsondierungen durchgeführt. Die gemessenen IR-Spektren zusammen mit den Simulationen sind in den Abbildungen 4.10 c und d dargestellt. Die oberen Kurven stellen die Messungen dar, die unteren Kurven zeigen die zugehörigen Simulationen.

Zur Berechnung der Zenitsäulendichten aus den Spektren im sichtbaren Spektralbereich ist es sinnvoll, die schrägen Säulendichten als Funktion des Luftmassenfaktors darzustellen. Alle Punkte desselben Datensatzes sollten auf einer Geraden liegen. Der Anstieg entspricht der Zenitsäulendichte und der Schnittpunkt mit der Ordinate der Konzentration des bei niedrigem SZW aufgenommenen Referenzspektrums. In Abbildung 4.11 sind die Ergebnisse für die direkten Sonnenabsorptionsmessungen und Streulichtmessungen von O₃ an den 4 Beobachtungstagen wiedergegeben. Zusätzlich sind die abgeleiteten Säulendichten der IR-Messungen und die Säulendichten der Ballonaufstiege eingezeichnet.

Man erkennt, daß die Datenpunkte der Absorptionsmessungen für große Luftmassenfaktoren nicht auf einer Geraden liegen und nicht mit den übrigen Messungen übereinstimmen. Die Differenzen lassen sich

4. Experimente und ihre Auswertung

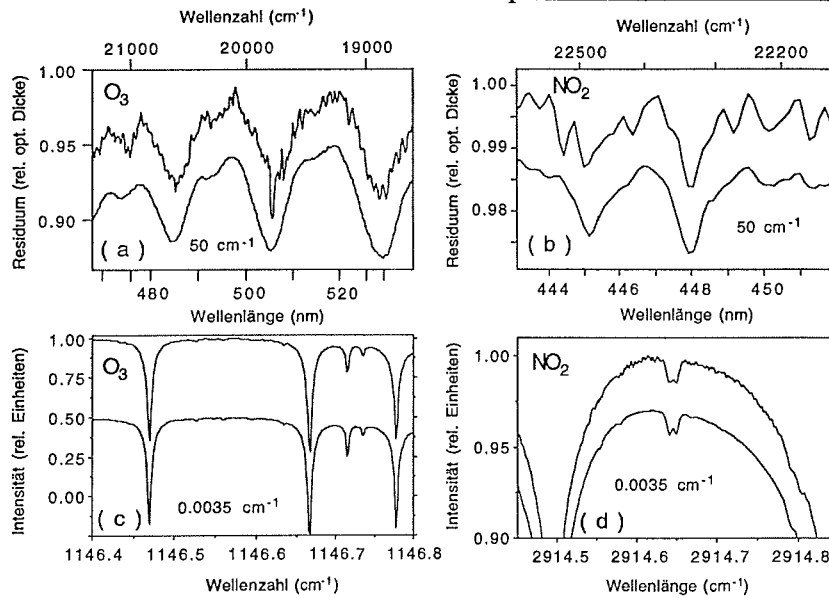


Abb. 4.10: Atmosphärische Residuenspektren für O₃ (a) und NO₂ (b) zusammen mit zugehörigen Laborspektren beider Substanzen im sichtbaren Spektralbereich. Die unteren Kurven geben die am selben Tag gemessenen IR-Absorptionsspektren im Bereich von O₃ (c) und NO₂ (d) zusammen mit den Simulationsrechnungen wieder.

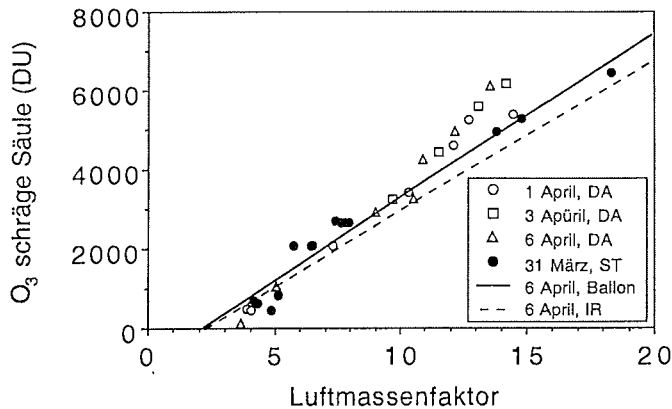


Abb. 4.11: Langley-Plot der schrägen Ozonsäulenkonzentration in Abhängigkeit vom Luftmassenfaktor. Dargestellt sind die Ergebnisse der direkten Absorptionmessungen (DA) und der Streulichtmessungen (ST). Zusätzlich sind die aus den Ballonsondierungen berechneten schrägen Säulendichten eingezeichnet.

durch Unterschiede in der stratosphärischen O₃-Konzentration erklären unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bei den niedrigen Sonnenständen von bis zu 1.5° die beprobten stratosphärischen

4. Experimente und ihre Auswertung

Luftmassen bis zu 1000 km vom Beobachtungsort entfernt sind. Die Messungen im sichtbaren Spektralbereich erfolgten bei sehr niedrigem Sonnenstand am frühen Morgen mit Blickrichtung Osten, die IR-Messungen bei hohem Sonnenstand mittags in Blickrichtung Süden und die Streulichtmessungen im Laufe des Nachmittags/Abend bei im Westen untergehender Sonne. TOMS-Satellitendaten zeigen, daß an den Meßtagen eine große räumliche Variabilität in den Ozonkonzentrationen über Spitzbergen vorhanden war.

4.4.4. Messungen im UV bei 308 nm

Ein wichtiges Molekül der Tropo- und Stratosphäre stellt OH dar. Da die terrestrischen IR-Banden zu schwach sind, läßt es sich spektroskopisch nur im UV bei 308 nm nachweisen. Resonanzfluoreszenzmessungen an Bord von Raketen oder Ballonen zeigen, daß das Konzentrationsprofil von OH bei 40 km ein Maximum mit 3.5×10^7 Moleküle cm^{-3} besitzt (Anderson, 1971). Verglichen mit einer Gesamtsäule von $4\text{-}7 \times 10^{13}$ Moleküle cm^{-2} , ist der troposphärische Beitrag von weniger als 1×10^{13} Moleküle cm^{-2} sehr gering. Die Linienbreite des stratosphärischen OH im UV liegt bei 0.0009 nm und erfordert daher eine extrem hohe spektrale Auflösung. Die schwachen terrestrischen OH-Linien interferieren mit stark absorbierenden, breiten solaren OH-Linien. Das Problem der Auswertung besteht darin, die schwachen terrestrischen OH-Linien von den stark absorbierenden OH-Linien der Sonnenatmosphäre zu trennen.

4.4.4.1. Ableitung der OH-Säulendichten

Routinemäßig werden OH-Messungen von Burnett et al. (Burnett und Burnett, 1981) seit vielen Jahren mit Hilfe des PEPSIOS-Spektrometers (Burnett und Burnett, 1983), einer Kombination aus verschiedenen Fabry-Perot-Interferometern bei vorgeschaltetem Gitterspektrometer, durchgeführt. In der Auswertung wird die erste Ableitung des gemessenen solaren Spektrums außerhalb der terrestrischen OH-Linien durch ein geeignetes Polynom gefittet. Die Differenz zwischen dem Polynom und dem gemessenen Sonnenabsorptionsspektrum wird als terrestrisches OH-Spektrum interpretiert und zur Bestimmung der Säulenkonzentration ausgewertet.

Kürzlich konnten OH-Messungen von Iwagami et al. (1995) mittels eines Doppelmonochromators und einem Diodenarray unter Ausnutzung der Dopplerverschiebung durchgeführt werden. Dazu wurden zwei Spektren aufgenommen, bei denen der Sonnensucher auf einen kleinen

4. Experimente und ihre Auswertung

Ausschnitt der Sonnenoberfläche nahe dem westlichen bzw. östlichen Sonnenrand schaut. Aufgrund der Sonnenrotation sind die gemessenen Spektren dopplerverschoben. Wird eines der beiden Spektren entsprechend der Dopplerverschiebung zurückverschoben, so sind die terrestrischen Linien in beiden Spektren um diesen Betrag versetzt. Im Quotienten beider Spektren treten die Sonnenlinien dann nicht mehr auf, die terrestrischen Linien erscheinen bei ausreichender Auflösung und Dopplerverschiebung ähnlich einer Ableitung.

Unsere OH-Messungen wurden mit dem IFS 120 HR-Interferometer bei einer Auflösung von 0.094 oder 0.12 cm^{-1} durchgeführt. Zur Begrenzung des Multiplexnachteils wurde der Spektralbereich durch ein Bandpassfilter mit 1 nm Bandbreite eingegrenzt. Die besten Ergebnisse in Bezug auf das S/N wurden bei einer Meßfrequenz von 45 kHz und einer FT Bandbreite von $0-47394 \text{ cm}^{-1}$ erzielt. Typischerweise wurden 20 Einzelspektren aufaddiert, was einer Gesamtmeßzeit von 10 min. entspricht.

Die Experimente und Auswertungen wurden auf zwei Arten durchgeführt, i) ähnlich der von Burnett et al. (1981) durchgeführten Methode und ii) wie bei Iwagami et al. (1995) beschrieben.

zu i) Die obere Kurve in Abbildung 4.12 a gibt ein gemessenes Spektrum wieder, das mit einer Auflösung von 0.12 cm^{-1} bei einem Sonnenzenitwinkel von 66° aufgenommen wurde. Die untere Kurve stellt ein berechnetes OH-Linienspektrum dar, das für dieselbe Auflösung und denselben Sonnenzenitwinkel für eine typische Zenitsäulenkonzentration von $6 \times 10^{13} \text{ Moleküle cm}^{-2}$ berechnet wurde. Man beachte die unterschiedliche Skalierung beider Kurven. Im gemessenen Atmosphärenspektrum sind die terrestrischen OH-Linien kaum zu erkennen. Abbildung 4.12 b zeigt die zweite Ableitung des Spektrums und des berechneten OH-Spektrums wieder. Die terrestrischen OH-Signaturen sind nun deutlich erkennbar und erlauben eine Quantifizierung der Säulenkonzentration.

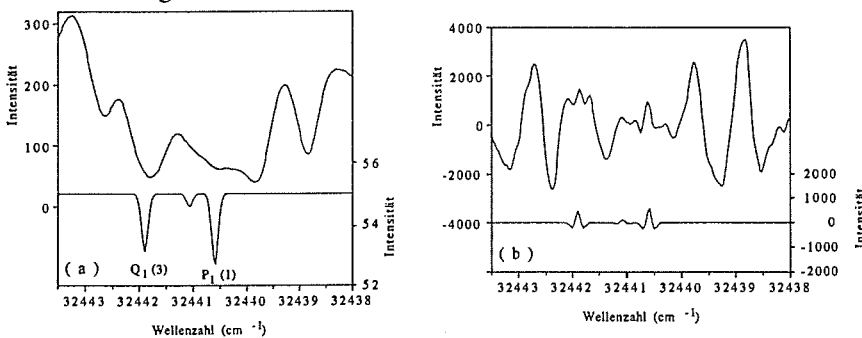


Abb. 4.12: (a) Gemessenes solares Absorptionsspektrum (oben). Der untere Teil zeigt ein berechnetes OH-Linienspektrum.
(b) Zweite Ableitung des solaren und berechneten Spektrums aus (a).

4. Experimente und ihre Auswertung

Ein Vergleich der gemessenen Linienpositionen mit den berechneten ermöglicht eine erste Überprüfung der Auswertemethode. Die solaren Linien sind gegenüber den terrestrischen Linien um den Betrag der Dopplerverschiebung verschoben. Die Dopplerverschiebung ergibt sich aus der Gravitationswirkung der Sonne, der elliptischen Bahn der Erde um die Sonne und der Erdrotation entsprechend (Burnett und Burnett, 1981; Zeilik et al., 1992):

$$\Delta v = v \cdot 10^{-6} (-2.12 - 1.69 \sin \theta - 1.55 \cos \phi \sin \delta \sin \alpha) \quad (4.4)$$

θ : mittlere Anomalie der Erdbahn

ϕ : Breitengrad

δ : Azimutwinkel des Sonnenstandes

α : Sonnenzenitwinkel

Der erste Term in Gleichung 4.4 gibt den konstanten Beitrag durch die Gravitation wieder. Der zweite Term gibt den Einfluß der Erdbahn wieder und der letzte den der Erdrotation. Bei einem Breitengrad von 79°N dominieren die ersten beiden Terme. Für unsere Sommerbeobachtungen ergibt sich im Mittel eine berechnete Dopplerverschiebung von 0.06 cm⁻¹ (1.8 x 10⁻⁴ %) in Übereinstimmung mit den Messungen.

zu ii) Abbildung 4.13 a gibt zwei Spektren wieder, die mit einer Auflösung von 0.12 cm⁻¹ bei einem Sonnenzenitwinkel von 65° aufgenommen wurden, indem der Sonnensucher auf einen kleinen Ausschnitt nahe dem westlichen bzw. östlichen Sonnenrand schaut. Man erkennt deutlich die Dopplerverschiebung beider Spektren. Da unsere Messungen ohne externes Teleskop durchgeführt wurden, besitzt die Sonne einen Durchmesser von nur 4 mm auf der Eingangsblende des Interferometers. Unsere Spektren wurden mit einer Blende von 0.8 mm Durchmesser aufgenommen. Dies entspricht nur etwa 20% des bei einer Auflösung von 0.1 cm⁻¹ möglichen Lichtdurchsatzes. Bei einer Vergrößerung der Spektrometerblende, vergrößert sich aber der als Lichtquelle benutzte Ausschnitt der Sonnenoberfläche, wodurch sich die Dopplerverschiebung beider Spektren verringert.

Nachdem eines der Spektren um den Betrag der Dopplerverschiebung zurückverschoben wurde, liefert der Quotient beider Spektren einen Ausdruck, in dem die solaren Linien nicht mehr auftauchen (Abbildung 4.13 b oben). Das dazu gehörige Referenzspektrum (unten) wurde erzeugt, indem ein berechnetes OH Linienspektrum dopplerverschoben wurde und der Quotient mit dem unverschobenen Linienspektrum gebildet wurde. Die Abbildung zeigt, daß auf diese Art eine zweifelsfreie Identifizierung des terrestrischen OH möglich ist.

4. Experimente und ihre Auswertung

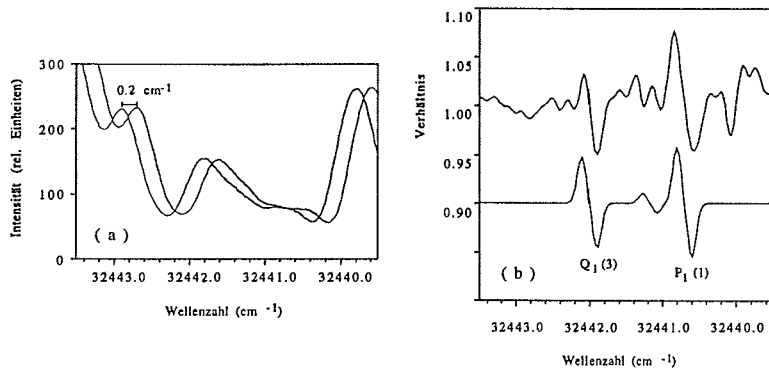


Abb. 4.13: (a): Gemessene solare Absorptionsspektren im Bereich der OH-Absorptionslinien.

(b): Quotient beider Spektren aus (a), nachdem eines der Spektren um den Betrag der Dopplerverschiebung zurückverschoben wurde. Das untere Spektrum wurde berechnet, indem der Quotient zweier simulierter OH-Linienspektren gebildet wurde, von denen eines um den Betrag der Dopplerverschiebung verschoben wurde.

4.4.4.2. Rauschbeiträge im UV

Zur Identifizierung der verschiedenen Rauschbeiträge im UV wurde das gemessene S/N mit dem berechneten verglichen entsprechend (Beer, 1992):

$$S/N = \frac{\delta\nu \Phi n_1 t}{\sqrt{n_2 + \Delta\nu n_1 t + s \Delta\nu n_1}} \quad (4.5)$$

n_1 : Anzahl der durch Lichtquelle erzeugten Elektronen ($s^{-1} (cm^{-1})^{-1}$)

n_2 : Anzahl der durch Detektorrauschen erzeugten Elektronen (s^{-1})

$\delta\nu$: Auflösung (cm^{-1})

$\Delta\nu$: Bandbreite des Filters (cm^{-1})

t : Gesamtmeßzeit des Interferogramms (s)

s : Koeffizient der Atmosphärenturbulenzen

Φ : Modulationsgrad

Der erste Term im Nenner gibt den Beitrag des Detektorrauschens wieder, welcher unabhängig von der Intensität ist ($n=0$ in Gleichung 4.5). Der mittlere Term entspricht dem Photonenrauschen ($n=0.5$), und der letzte Term beschreibt den Beitrag aus Atmosphärenturbulenzen ($n=1$). Da die interne Verstärkung eines Photomultipliers relativ gut bekannt ist, können n_1 und n_2 aus dem gemessenen Anodenstrom und dem Dunkelstrom berechnet werden. Der Modulationsgrad wurde bei der Justage zu 55 % gemessen. Mit diesen Werten kann der Turbulenzkoeffizient s und durch einen Vergleich mit den gemessenen

4. Experimente und ihre Auswertung

Spektren der Beitrag des Rauschens durch Atmosphärenturbulenzen bestimmt werden (Tabelle 4.5). Es zeigt sich, daß der Rauschbeitrag des Detektors vernachlässigbar ist, wie bei Messungen im UV zu erwarten. Da die Messungen bei wolkenlosem Himmel durchgeführt wurden, liefert das statistische Photonenrauschen den Hauptbeitrag. Der Turbulenzkoeffizient wurde zu 0.0003% bestimmt.

Tag	SZW (°)	Blende. (mm)	gem. S/N	ber. S/N Detek.	ber. S/N Phot.	ber. S/N Quelle
1.7.96	56.8	1.7	160	>10 ⁵	220	583
1.7.96	56.0	0.8	75	>10 ⁵	104	267
28.7.96	60.5	1.7	98	>10 ⁵	155	126
28.7.96	61.4	0.8	52	>10 ⁵	69	206
13.8.96	66.0	1.7	96	>10 ⁵	115	576
13.8.96	65.2	0.8	46	>10 ⁵	56	253

Tabelle 4.5: Gemessene Werte für das S/N von sechs Spektren, die bei einer Auflösung von 0.0944 cm⁻¹ und zwei verschiedenen Blenden an drei Beobachtungstagen aufgenommen wurden. Die Werte in Spalte 5 ergeben sich aus dem gemessenen Anoden- und Dunkelstrom unter Benutzung von Gleichung 4.5 bei Vernachlässigung des Detektorrauschbeitrages. Die Ergebnisse in Spalte 6 wurden unter Vernachlässigung atmosphärischer Turbulenzen berechnet. Die Werte in Spalte 7 folgen aus dem Vergleich des gemessenen S/N (Spalte 4) und den Werten aus Spalte 5 und 6.

Dieser Wert muß folgendermaßen interpretiert werden. Bei der gewählten Abtastrate des Detektors von 45 kHz und einem Faltungsbereich der FT von 0-47394 cm⁻¹ entsprechen die UV-Signale bei 33000 cm⁻¹ (308 nm) einer Frequenz von 31 kHz. Die Fluktuationen bei 31 kHz betragen somit 0.0003%. Da Atmosphärenturbulenzen hauptsächlich im Frequenzbereich 10-100 Hz auftreten (Seinfeld, 1985) und die Annahme einer 1/f Abhängigkeit bis zu 31 kHz falsch erscheint, ordnen wir diesen Rauschbeitrag Fehlern in der Abtastposition des Interferogramms zu. Man beachte, daß bei dem gewählten Faltungsbereich jeweils zwei Abtastpositionen zwischen den Lasernulldurchgängen des HeNe-Lasers interpoliert werden müssen. Der geringe Turbulenzbeitrag bestätigt somit, daß das Interferogramm auch für Messungen im UV ausreichend genau abgetastet wurde.

Der Turbulenzbeitrag kann auch bestimmt werden, indem ein gemessenes Interferogramm für zwei verschiedene Auflösungen fouriertransformiert wird. Läßt sich das Detektorrauschen vernachlässigen und berücksichtigt man, daß für zwei verschiedene Auflösungen, die auf einer Messung beruhen $\delta v_{1t_1} = \delta v_{2t_2}$ gilt, so folgt aus Gleichung 4.6:

4. Experimente und ihre Auswertung

$$\frac{(S/N)_1}{(S/N)_2} = \frac{\sqrt{\Delta v n_1 t_2 + \Delta v n_1 t_2}}{\sqrt{\Delta v n_1 t_1 + \Delta v n_1 t_1}} \quad (4.6)$$

$(S/N)_1, (S/N)_2$: gemessenes S/N der Spektren 1 und 2
 t_1, t_2 : Integrationszeit der Interferogramme

Auf diese Weise ergeben sich für s Werte von 0.0004 % in Übereinstimmung mit den oben ermittelten Zahlen.

Wie in Kapitel 3.2 diskutiert, liefert im Falle der Dominanz des Photonenrauschens ein Gitterspektrometer mit einem Diodenarray ein um den Faktor $(\Delta v/\delta v)^{1/2}$ besseres S/N als ein Interferometer. Bei unseren Experimenten wird dieser Faktor durch einen Vergleich mit den Messungen von Iwagami mit Hilfe eines Gitterspektrometers auf $1100^{1/2}$ abgeschätzt. Der Lichtdurchsatzvorteil des Interferometers, der auf $1500^{1/2}$ abgeschätzt wurde, kompensiert somit in etwa den Multiplexnachteil und führt dazu, daß bei wolkenlosem Himmel beide Geräte Spektren mit einem ähnlichen S/N liefern. Bei der Dominanz von Atmosphärenturbulenzen im Rauschen liefert aber nach Tabelle 2.2 ein Interferometer ein um den Faktor $(\Delta v/\delta v)$ schlechteres S/N als ein Gittergerät. Dies erklärt, warum mit unserem Interferometer im Gegensatz zu den Beobachtungen von Iwagami schon bei leicht bewölktem Himmel OH-Messungen aufgrund des schlechten S/N unmöglich waren.

4.4.5. Anwendbarkeit eines Interferometers für solare Spurengasmessungen im UV/vis

Die Ergebnisse der FTS-Messungen im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- i) Atmosphärische Spurengase können mit einem Michelson Interferometer und der Sonne als Lichtquelle im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich vermessen werden.
- ii) Werden Spektren geringer Auflösung benötigt, z.B. mit 50 cm^{-1} zur Detektion von O_3 oder NO_2 , beträgt die Meßeﬃzienz (der Zeitanteil, in der der Detektor Intensitäten der Lichtquelle aufnimmt) nur wenige Prozent. Bei einer hohen Auflösung, z.B. 0.1 cm^{-1} zur Detektion von OH, liegt die Meßeﬃzienz dagegen bei über 90%.
- iii) Mit der Sonne als Lichtquelle läßt sich der Lichtdurchsatzvorteil nur bei der Verwendung schmalbandiger Filter ausnutzen, da ansonsten der Detektor gesättigt ist. Die Verwendung geeigneter Filter zur Einengung des Spektralbereiches ermöglicht die Benutzung einer größeren Blende, d.h. die Ausnutzung des optimalen Lichtdurchsatzes. Dies verbessert das

4. Experimente und ihre Auswertung

erreichbare S/N ist von entscheidender Bedeutung für die solare FTUV/vis Spektroskopie.

iv) Bei den solaren Beobachtungen im UV/vis wird das Rauschen zum Teil durch Turbulenzen in der Atmosphäre verursacht. Dies führt dazu, daß sich bereits bei geringster Bewölkung (hoher Zirkus) der Multiplexvorteil zum Multiplexnachteil umkehrt und zu einem schlechteren S/N führt als bei vergleichbaren Messungen mit einem Gitterspektrometer.

v) Kann der Lichtdurchsatzvorteil eines Interferometers ausgenutzt werden, so kompensiert er teilweise die unter ii und iv genannten Nachteile.

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

5. Ergebnisse zu atmosphärischen Prozessen in der Arktis

Die Monatsmittel der in der Arktis gemessenen Gesamtsäulenkonzentrationen der Spurengase sind in Tabelle 5.1 wiedergegeben. Dabei wurden die Ergebnisse des gesamten Beobachtungszeitraumes März 1992 bis August 1997 ohne Berücksichtigung eventueller Langzeittrends gemittelt.

Gas		Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	Mai	Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Okt.	Nov.	Dez.
HF	x10 ¹⁵	1.84	2.00	2.26	2.51	1.84	1.81	1.73	1.73	1.73	1.78	1.77	1.61
HCl	x10 ¹⁵	3.27	2.11	3.99	5.84	6.04	6.14	5.92	5.76	5.94	5.35	5.32	3.95
ClONO ₂	x10 ¹⁵	1.78	1.58	4.14	1.84	8.83	0.13	0.11	0.61	0.61	1.32	2.03	1.99
COF ₂	x10 ¹⁴	7.27	5.48	6.26	7.15	7.52	7.46	2.74	7.55	7.13	-	3.72	12.2
HNO ₃	x10 ¹⁶	2.84	2.77	2.33	2.34	1.89	1.82	1.62	1.64	1.81	2.85	2.82	3.02
NO	x10 ¹⁵	-	-	3.29	4.48	6.49	6.76	7.67	7.23	6.25	-	-	-
NO ₂	x10 ¹⁵	4.61	2.83	1.61	4.07	5.20	5.33	5.04	4.54	3.65	4.17	1.67	3.49
O ₃	x10 ¹⁸	8.97	9.30	9.11	9.84	9.46	8.73	7.93	7.61	7.18	7.70	8.12	9.02
C ₂ H ₂	x10 ¹⁵	8.06	7.60	7.94	5.95	3.93	1.60	0.84	0.99	1.03	2.90	4.46	7.44
C ₂ H ₆	x10 ¹⁶	3.38	3.54	4.01	3.62	2.87	2.20	1.79	1.85	1.99	2.23	2.44	3.02
CO	x10 ¹⁸	2.67	2.50	2.81	2.56	2.19	1.72	1.41	-	2.07	2.24	2.19	2.48
HCN	x10 ¹⁵	6.31	4.00	3.94	4.10	4.64	4.58	4.25	4.11	9.38	4.40	5.39	5.16
CH ₂ O	x10 ¹⁵	2.80	2.77	2.89	2.99	3.56	4.11	4.68	4.19	3.28	1.96	2.40	3.30
OCS	x10 ¹⁶	-	-	1.01	1.01	1.02	1.01	1.01	9.58	9.60	-	-	-
CH ₄	x10 ¹⁹	3.45	3.44	3.48	3.43	3.55	3.53	3.52	3.58	3.58	3.47	3.52	3.39
N ₂ O	x10 ¹⁸	6.31	6.17	6.06	6.01	6.19	6.26	6.27	6.36	6.39	6.06	6.34	6.05
CFC-12	x10 ¹⁶	1.15	1.12	1.02	1.00	1.01	1.01	1.01	1.05	1.04	0.95	1.11	1.20
CFC-22	x10 ¹⁵	2.83	2.69	2.41	2.64	2.66	2.56	2.25	2.68	2.32	2.59	2.83	2.57
CO ₂	x10 ²¹	7.75	7.82	7.81	8.08	8.04	7.86	7.72	7.88	7.85	7.70	7.92	7.63
N ₂	x10 ²⁵	-	-	1.75	1.76	1.77	1.76	1.75	1.77	1.78	-	-	-
SF ₆	x10 ¹³	7.80	7.85	8.91	7.81	6.87	6.51	5.22	6.68	7.33	-	9.46	9.31
H ₂ O	x10 ²¹	6.20	3.27	7.10	8.04	12.8	22.4	37.0	30.7	27.3	6.78	6.68	7.89

Tabelle 5.1: Monatsmittelwerte (in Moleküle cm⁻²) der in Ny-Ålesund zwischen 1992-1997 gemessenen Gesamtsäulenkonzentrationen.

5.1. Spurengase mit konstantem VMR, N₂ und CO₂

Der Quotient aus den CO₂ Säulendichten und dem Bodenluftdruck ist in Abbildung 5.1 a wiedergegeben. Nach der Division der Gesamtsäulen durch den Bodenluftdruck sollten sich bei Vernachlässigung der jahreszeitlichen Variationen von CO₂ konstante Werte ergeben. Alle Meßpunkte liegen innerhalb der 1 σ Standardabweichung, wobei aber angemerkt werden muß, daß der Luftdruck aus den Ballonaufstiegen in den wenigsten Fällen exakt mit den Meßzeiten der FTIR-Beobachtungen übereinstimmt. Der Langzeitanstieg von 0.15% pro Jahr für CO₂ (WMO Report, 1995) und die jahreszeitlichen Variationen von 1.6% sind aufgrund der Kürze der

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

Meßreihe und der Streuung der Meßpunkte noch nicht sichtbar. Für N_2 ergibt sich eine ähnliche Streuung der Meßwerte.

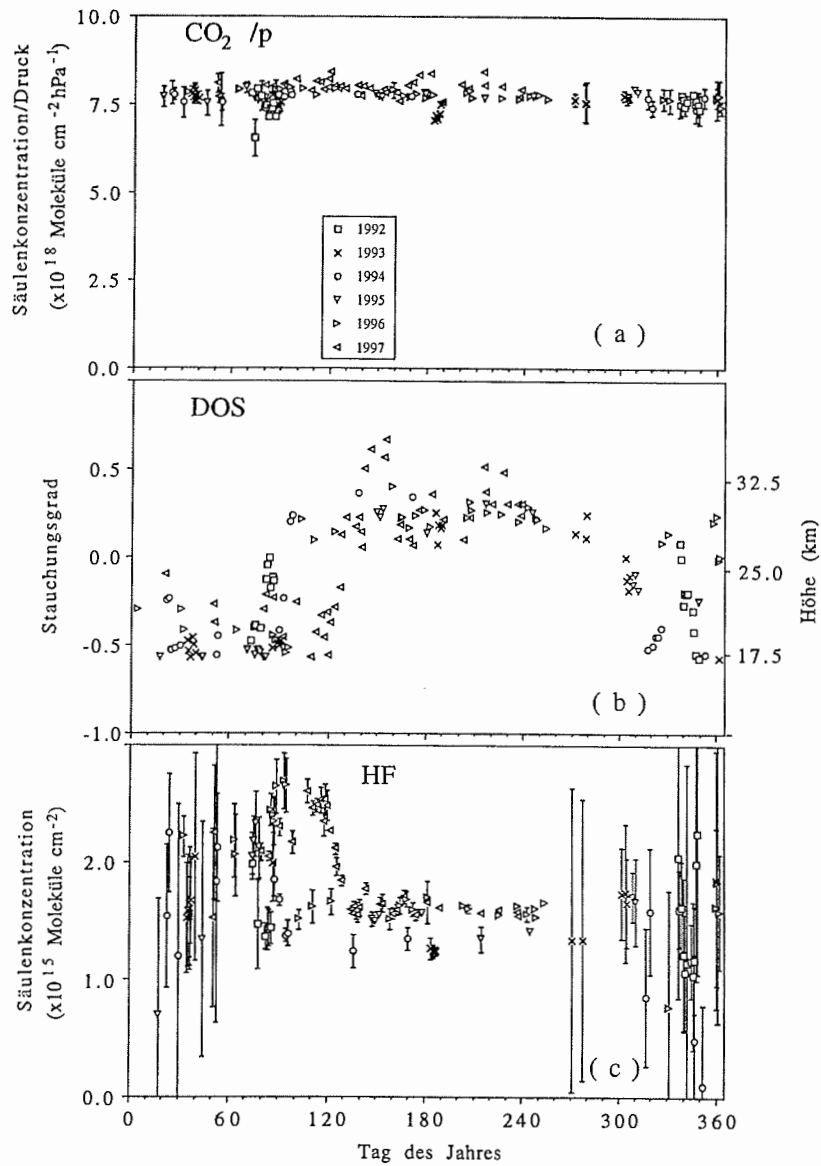


Abb. 5.1: Jahrgang des Quotienten aus den CO₂ Säulenkonzentrationen und dem Bodenluftdruck, des DOS-Parameters und der HF-Säulenkonzentration, gemessen in Ny-Ålesund zwischen 1992 und 1997.

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

5.2. Untersuchung der Vertikalbewegungen in der Stratosphäre

Im Winter und Frühjahr befinden sich die über Ny-Ålesund beprobten Luftmassen meistens innerhalb des Polarwirbels. In dieser Zeitspanne sind die arktischen Luftmassen der mittleren Stratosphäre gut isoliert von mittleren Breiten. Eine Vermischung mit Luftmassen mittlerer Breiten geschieht typischerweise im März nach der Auflösung des Polarwirbels (Labitzke und van Loon, 1991; Labitzke und van Loon, 1992; Schoeberl et al., 1992). Dies bedeutet, daß die in der Stratosphäre beobachteten Spurengasvariationen zum größten Teil auf Prozessen innerhalb des Polarwirbels beruhen.

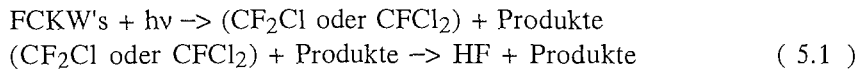
Abbildung 5.1 b gibt die jahreszeitlichen Variationen der DOS-Parameter wieder, welche aus den Residuen von HF und N₂O abgeleitet wurden. Obwohl die DOS-Werte sehr stark streuen, erkennt man einen deutlichen Jahresgang. Sie sinken vom Sommer an kontinuierlich bis zur Auflösung des Polarwirbels im Frühjahr ab und spiegeln die Absinkbewegungen der Luftmassen innerhalb des Polarwirbels wider. Zur Veranschaulichung ist auf der rechten Ordinate der Abbildung eine Höhenskala angegeben, deren Werte der Absinkbewegung eines Luftpaketes entspricht, das sich bei einem DOS Wert von 0.0 in 25 km Höhe befand. Ein Luftpaket sinkt somit im Mittel von 32.5 km im Sommer (DOS=+0.5) auf 17.5 km (DOS=-0.5) im Verlauf des Winters ab. Interessant ist, daß das Absinken der Luftmassen bereits im Oktober beobachtet wird, d.h. direkt nach der Bildung des Polarwirbels.

Die Ergebnisse des Jahres 1997 stimmen nicht mit den DOS-Werten der übrigen Jahre überein. Während in den Jahren 1992-1996 die DOS-Werte Mitte März ansteigen, wird der Anstieg 1997 erst Ende April beobachtet. Die niedrigen DOS-Werte deuten darauf hin, daß es sich um Luftmassen aus dem Polarwirbel handelt. Unsere Beobachtungen stimmen mit ECMWF-Analysen der potentiellen Wirbelstärke überein (Knudsen, 1997), die belegen, daß der Polarwirbel 1997 bis Anfang Mai über Spitzbergen beobachtet werden konnte.

Die Bodenmessungen bestätigen die Ergebnisse von Flugzeugmessungen, die im Januar und Februar 1989 über der Arktis durchgeführt wurden (Toon et al., 1992a). Aus unseren Bodenmessungen ergibt sich für den gesamten Zeitraum von Mitte Oktober bis Mitte März in 25 km Höhe eine Absinkrate von 0.6 mm s⁻¹, in guter Übereinstimmung mit 0.5 mm s⁻¹, die aus Emissionsmessungen abgeleitet wurden (Traub et al., 1995). Die Ergebnisse zeigen somit, daß der DOS-Parameter nicht nur ein sinnvoller Parameter zur Wahl geeigneter Anfangskonzentrationsprofile ist, sondern sich auch zur quantitativen Untersuchung von Vertikalbewegungen in der Stratosphäre eignet.

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

Die Säulendichten von HF sind in Abbildung 5.1 c wiedergegeben. HF entsteht hauptsächlich in der Stratosphäre der Tropen durch die Photooxidation der FCKW's (Okabe, 1978) nach:

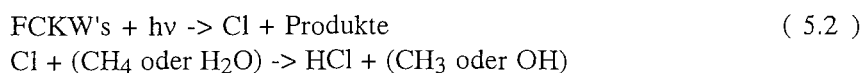


Im Vergleich zu den anthropogen verursachten Konzentrationen ist der Eintrag aus Vulkanausbrüchen sehr gering (de Angelis und Legrand, 1994). Da die Lebensdauer von HF in der Stratosphäre sehr lang ist, eignet es sich für die Untersuchung dynamisch bedingter Vertikalbewegungen in der Atmosphäre. Eine Absinkbewegung in der Stratosphäre führt zu einer Zunahme der HF-Säulendichten.

Die Ergebnisse der HF-Säulendichten bestätigen die aus den DOS-Werten, d.h. den Residuen von HF und N₂O hergeleiteten Vertikalbewegungen in der Stratosphäre. Die großen Fehlerbalken in den Wintermonaten ergeben sich durch die geringe Intensität des Mondlichtes bei 4039 cm⁻¹, wo HF analysiert wird. Für das Frühjahr 1997 ergeben sich extrem hohe Werte der Säulenkonzentrationen bis Anfang Mai, die darauf hindeuten, daß es sich um Luftmassen aus dem Polarwirbel handelt.

5.3. Jahreszeitliche Variationen stratosphärischer Spurengase

Die Säulendichten von HCl und ClONO₂ für den Beobachtungszeitraum 1992-1997 sind in Abbildung 5.2 a, b dargestellt. HCl entsteht in der Stratosphäre niederer Breiten durch die Photooxidation der FCKW's (Brasseur und Solomon, 1986) nach:



HCl besitzt aber auch Quellen in der Troposphäre und entsteht z.B. durch Biomassenverbrennung oder aus Seesalzaerosolen (Graedel und Keene, 1995). ClONO₂ entsteht in der Stratosphäre hauptsächlich aus ClO und NO₂ und wird durch Sonnenlicht in Cl und NO₃ photolysiert. Die Konzentrationen in der Troposphäre sind im Vergleich zur Gesamtsäule vernachlässigbar.

Für HCl ergeben sich im Sommer relativ hohe Werte, die im Verlauf des Winters abnehmen und im Februar ihr Minimum erreichen. ClONO₂ besitzt im Sommer sehr geringe Säulendichten, die im Winter entsprechend der Abnahme von HCl ansteigen. Die Prozesse im Winter werden durch eine Kombination aus heterogenen und photolytischen

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

Reaktionen verursacht (Solomon, 1990; WMO Report, 1995). Kühlt sich der Polarwirbel im Winter auf ca. $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab, so können aus Wasser, H_2SO_4 und/oder HNO_3 flüssige oder feste Aerosole entstehen, sogenannte PSC's (Polar stratospheric clouds, siehe z.B. Peter, 1997), an denen heterogene Reaktionen stattfinden können. Dazu gehört die Reaktion von

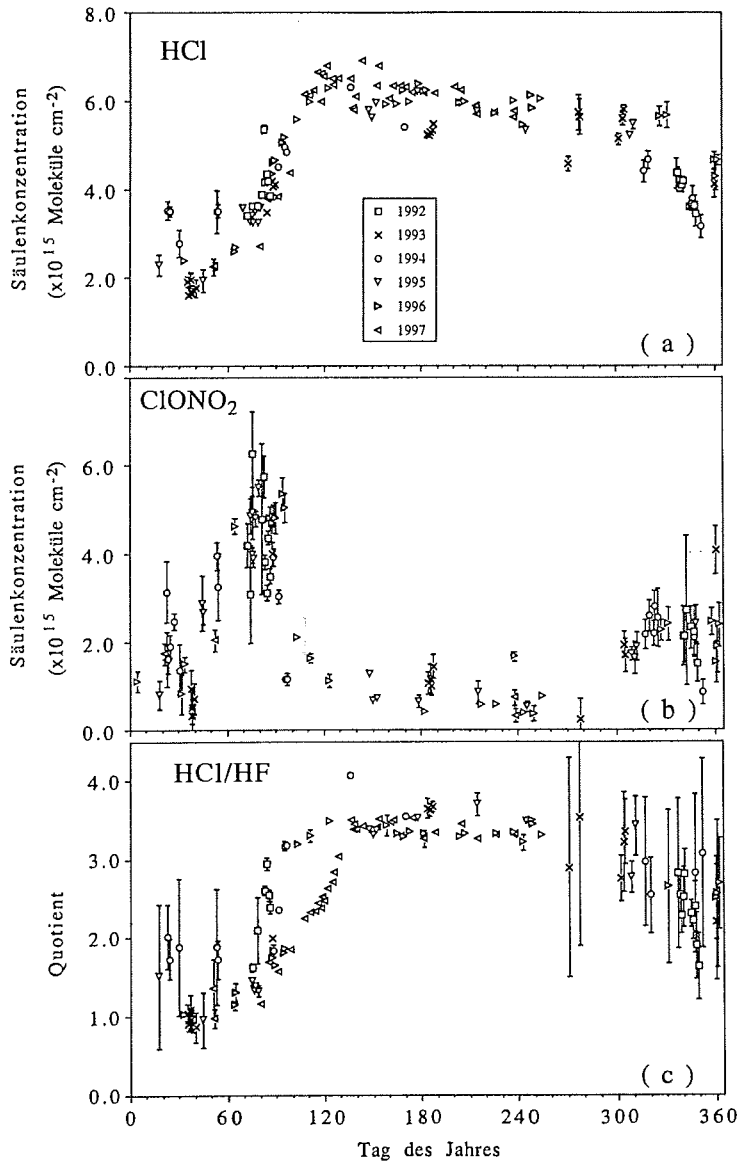
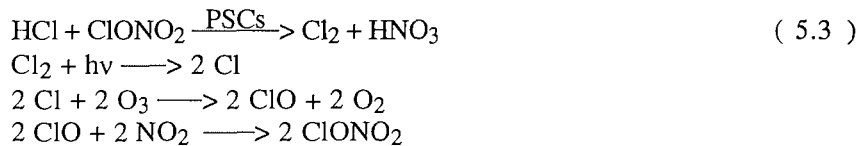


Abb. 5.2: Jahresgang der Säulenkonzentrationen von HCl , ClONO_2 und des Quotienten HCl/HF , gemessen in Ny-Ålesund zwischen 1992 und 1997.

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

HCl und ClONO₂ nach Gleichung 5.3. Gelangen die Luftmassen des Polarwirbels in Breiten, in denen noch Sonnenlicht vorhanden ist, so wird Cl₂ photolytisiert, und als Gesamtreaktion wird HCl in ClONO₂ umgewandelt.



Unsere HCl- und ClONO₂-Messungen stimmen mit den in der Arktis vorhandenen Beobachtungen gut überein. Flugzeugmessungen in der Arktis (Mankin et al., 1990; Toon et al., 1992a) liefern für Januar 1989 eine Abnahme der HCl-Säulen mit Minimalwerten innerhalb des Wirbels. Für ClONO₂ ergeben sich innerhalb des Wirbels geringe Konzentrationen, wobei die Werte zum Wirbelrand hin stark ansteigen. Boden- und Ballonmessungen bei 68°N nahe Kiruna (Adrian et al., 1991a; v. Clarmann et al., 1993; Oelhaf et al., 1994; Blumenstock et al., 1997) liefern niedrige Werte an HCl, sofern sich der Polarwirbel bis Kiruna ausdehnt. Tief innerhalb des Polarwirbels werden niedrige Säulendichten von ClONO₂ beobachtet. Im März dagegen, während der Auflösung des Polarwirbels, liefern die Bodenmessungen bei 68°N teilweise sehr hohe ClONO₂-Säulendichten in guter Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen bei 79°N.

Die Bodenmessungen ergänzen Satellitenbeobachtungen über der Arktis. Webster et al. (1993) beobachteten eine HCl Abnahme von über 90% innerhalb des Wirbels und berechnete eine ClONO₂-Abnahme von ungefähr 50% für Januar 1992. Waters et al. (1993) haben zwischen Dezember und März sehr hohe ClO-Konzentrationen beobachtet in guter Übereinstimmung mit der von uns gemessenen Abnahme der Summe der beiden Reservoirgase HCl + ClONO₂.

Neben den chemischen Prozessen beruhen die Variationen der Säulendichten stratosphärischer Substanzen auch auf Absinkbewegungen innerhalb des Polarwirbels. Einerseits verringern z.B. heterogene Reaktionen die HCl-Säulenkonzentration; andererseits führt das Absinken der Luftmassen im Polarwirbel zu einer Zunahme der Säule, so daß beide Prozesse zusammen unter Umständen zu konstanten HCl-Säulendichten führen können. Um einen Ausdruck zu erhalten, der nahezu unabhängig von Vertikalbewegungen ist, läßt sich der Quotient HCl/HF betrachten. Da HCl und HF in einer ungestörten Atmosphäre ähnliche VMR-Profile besitzen und HF in der polaren Atmosphäre kaum chemisch reagiert, stellt der Quotient HCl/HF einen Ausdruck dar, der nahezu unabhängig von Vertikalbewegungen ist (Abbildung 5.2 c). Ein Absinken der Luftmassen innerhalb des Polarwirbels führt zu einer

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

Zunahme der HF Säulendichte, so daß das Winterminimum von HCl im Quotienten HCl/HF ausgeprägter ist als bei Abbildung 5.2 a.

In Abbildung 5.2 a unterscheiden sich die HCl-Ergebnisse des Jahres 1997 kaum von den Werten vorangegangener Jahre. Im Quotienten HCl/HF dagegen ist deutlich die Sonderrolle des Jahres 1997 zu erkennen. Die Abbildung verdeutlicht, wie im Frühjahr der Jahre 1992-1996 die HCl-Säulenkonzentrationen sprunghaft mit der Auflösung des Polarwirbels durch Vermischung der arktischen Luftmassen mit Luftmassen mittlerer Breiten ansteigen. 1997 dagegen nimmt das Verhältnis langsam zu. Der Anstieg beruht in dem Jahr auf der homogenen Bildung von HCl innerhalb des Wirbels entsprechend:



Unsere Meßergebnisse liefern bereits im November eine Abnahme von HCl bei gleichzeitiger Zunahme an ClONO₂. Dies deutet darauf hin, daß die heterogene Chlorchemie bereits Anfang November beginnt, obwohl die synoptischen Temperaturen in der Stratosphäre für die Bildung von PSC's nicht kalt genug sind. Diese frühe Umwandlung zu Beginn des Winters steht in Einklang mit der Beobachtung lokaler, kleinskaliger PSCs und damit verbundenen heterogenen Reaktionen, obwohl aufgrund der synoptischen Temperaturen keine PSC's zu erwarten wären (Carslaw, 1998). Durch die Ausbreitung orographisch angeregter Schwerewellen können in der Stratosphäre lokal die Temperaturen um 10-15 K sinken und die PSC Bildungstemperatur unterschreiten. Derartig gebildete mesoskalige PSC's wurden im Winter 1995 über Norwegen durch Lidarmessungen von Carslaw et al. (1998) beobachtet. Abbildung 5.3 zeigt einen Teil der Meßergebnisse zusammen mit Modellrechnungen. Kurve a gibt die Intensität des rückgestreuten Lidarsignals als Maß für die Aerosolkonzentration an. Kurve b zeigt die daraus gemessene und berechnete Aerosoloberfläche entlang der weißen Linie in a. Kurve c gibt die berechneten Temperaturen, Kurve d die berechnete Eis- und Wasseraerosoloberfläche und Kurve e die Änderung der HCl, ClONO₂ und Cl_x Konzentration wieder.

Obwohl die Luftpakete in der Stratosphäre derartige kleinskalige PSC Regionen innerhalb weniger Minuten durchströmen, kann ein Großteil des HCl und ClONO₂ in einigen Höhenschichten bereits heterogen umgewandelt werden. Die Häufigkeit derartiger Ereignisse in der gesamten Arktis ist noch unklar, so daß der Gesamteffekt auf die Chlorchemie unbekannt ist. Unsere FTIR-Messungen zu Beginn des Winters untermauern aber die Bedeutung derartiger dynamisch induzierter PSC Gebiete als "Durchflußreaktor" für die stratosphärischen Luftmassen der Atmosphäre.

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

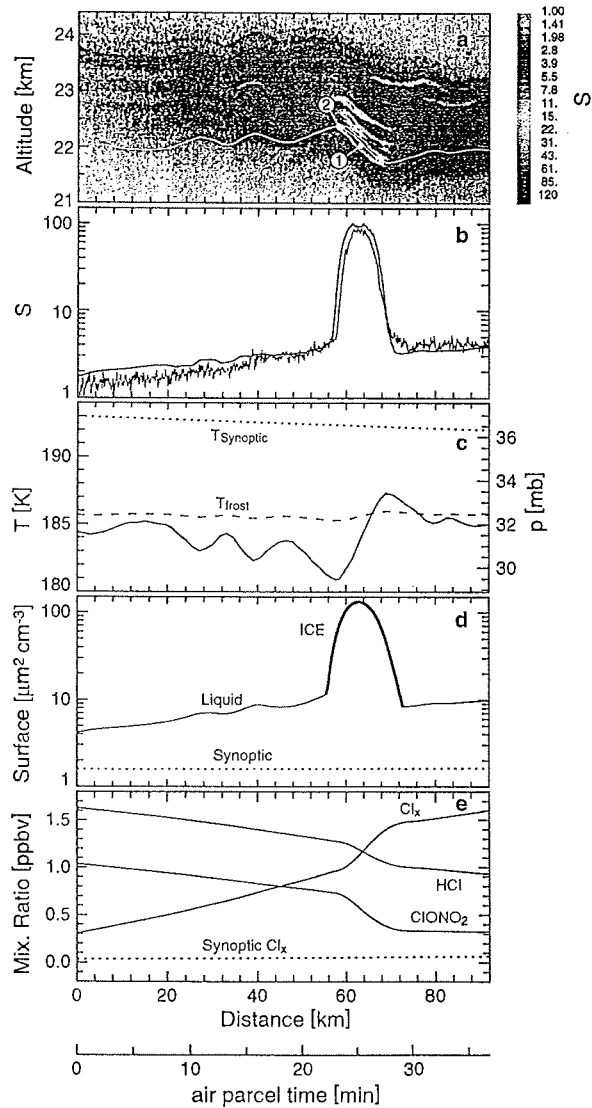


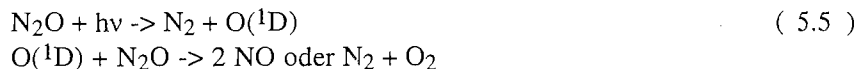
Abb. 5.3: Ergebnisse der Transall Lidarmessungen von Mountain-PSC's zusammen mit Rechnungen des Partikelwachstums und des Einflusses auf die heterogene Chemie (Carslaw et al., 1998).

- (a): Intensität des Rückstreusignals als Maß für die Aerosolkonzentration.
- (b): Gemessenes und berechnetes Rückstreusignal entlang der Linie aus (a).
- (c): Gemessene und aus ECMWF-Daten berechnete Temperaturen.
- (d): Berechnete Eis und Wasseraerosoloberfläche.
- (e): Ergebnisse des Chemiemodells für HCl, ClONO₂ und Cl_x.

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

Die gemessenen Säulendichten von NO und NO₂ sind in den Abbildung 5.4 a und b wiedergegeben. Die Mondabsorptionsspektren, mit ihren im Vergleich zu den solaren Beobachtungen niedrigeren S/N, ermöglichen aufgrund der geringen Absorption von NO und NO₂ keine sichere Quantifizierung der Säulendichten, so daß hier nur die Ergebnisse der solaren Beobachtungen gezeigt werden. Dabei ist erwähnenswert, daß Flaud et al. (1988) seinerzeit die Mondmessungen bei mittleren Breiten nur zur Detektion von NO₂ durchgeführt haben. Durch die Verwendung eines Teleskops¹ konnten aber die wärmsten Teile der Mondoberfläche auf die Eingangsapertur abgebildet und als Lichtquelle benutzt werden. Dies verbessert das S/N der Spektren und ermöglicht Mondmessungen von NO₂ im IR.

NO entsteht u.a. in der Stratosphäre aus N₂O (Brasseur und Solomon, 1986) entsprechend:



NO₂ wird durch die Photolyse von HNO₃ gebildet, steht aber auch mit NO im Gleichgewicht nach:



Die Konzentrationen beider Stoffe (Abbildung 5.4 a und b) steigen im Frühjahr an und erreichen im Sommer mit dem Sonnenhöchststand ihr Maximum in Übereinstimmung mit den oben aufgeführten Bildungsreaktionen. Der Anstieg von NO ist aus folgendem Grund wesentlich schwächer ausgeprägt als der von NO₂: Das Mischungsprofil von NO besitzt sein Maximum in größeren Höhen als das von NO₂ (siehe Abbildung 4.4), so daß NO durch heterogene Prozesse in der unteren und mittleren Stratosphäre nur unwesentlich beeinflusst wird.

Die HNO₃-Säulendichten sind in Abbildung 5.4 c dargestellt. Der troposphärische Beitrag kann im Vergleich zum stratosphärischen Anteil in den Polarregionen, im Gegensatz zu anthropogen stark belasteten Gegenden mittlerer Breiten (Finlayson-Pitts und Pitts, 1986), vernachlässigt werden. Die Säulendichten zeigen in der Arktis einen ausgeprägten Jahresgang mit Maximalwerten von 3.5×10^{16} Moleküle cm⁻² im Winter. Bei der Interpretation der Säulendichten muß aber bedacht werden, daß das Absinken der Luftmassen innerhalb des Polarwirbels ebenfalls in geringem Maße die Säulendichten beeinflusst.

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

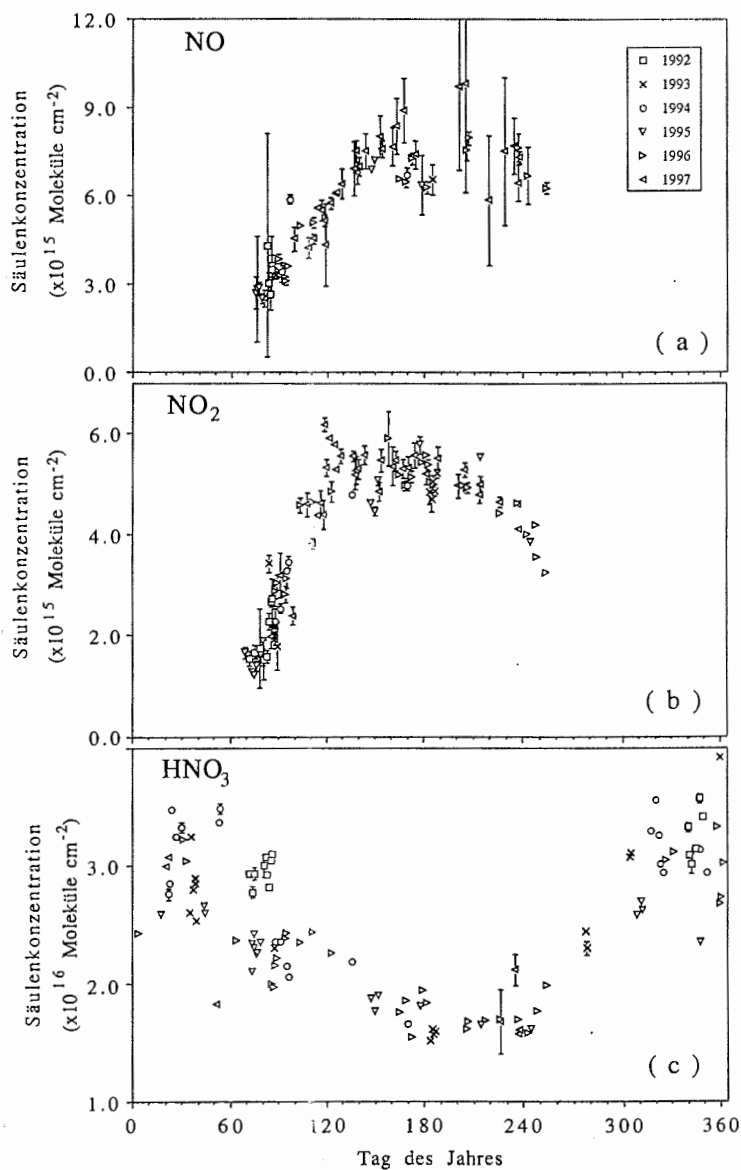


Abb. 5.4: Jahresgang der Säulenkonzentrationen von NO, NO₂ und HNO₃, gemessen in Ny-Ålesund zwischen 1992 und 1997

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

Im Sommer werden entsprechend der Photolyse (Brasseur und Solomon, 1986):



niedrige Werte beobachtet. Der Anstieg zu Beginn des Winters ergibt sich aus der Bildung aus NO_2 über NO_3 zu N_2O_5 und nachfolgender heterogener Umwandlung zu HNO_3 an den Hintergrundsulfataerosolen. Die homogene Bildung entsprechend Gleichung 5.8 kann dagegen im Vergleich zur heterogenen Bildung vernachlässigt werden.



An allen Tagen, an denen FTIR-Spurengasmessungen durchgeführt werden konnten, wurden keine PSCs durch Lidarbeobachtungen detektiert (R. Neuber, persönliche Mitteilung), so daß HNO_3 nicht in flüssiger oder fester Form vorgelegen haben kann. Festes oder flüssiges HNO_3 besitzt wesentlich breitere Spektrallinien und könnte durch unsere Messungen nicht detektiert werden.

Unsere Messungen der jahreszeitlichen Variationen von HNO_3 bei 79°N ergänzen die in der Literatur vorhandenen Daten (Goldman et al., 1988, siehe auch Abbildung 7.5; Rinsland et al., 1991b). HNO_3 zeigt eine ausgeprägte Breitengradabhängigkeit, aber keinen Langzeittrend seit den regelmäßigen Beobachtungen des Jahres 1951 (Rinsland et al., 1991b). Nördlich bzw. südlich von 45° werden schwache jahreszeitliche Variationen beobachtet mit einem Maximum während der Wintermonate. Unsere Messungen ergänzen die von Rinsland beobachtete Zunahme des Jahresganges in Abhängigkeit vom Breitengrad für die hohe Arktis. Die extrem hohen Winterwerte von 3.5×10^{16} Moleküle cm^{-2} stimmen mit Flugzeugmessungen von Toon et al. (1992a) im arktischen Winter 1989 überein. Im Gegensatz zur Arktis liefern Emissionsmessungen von HNO_3 in der Antarktis an der "South Pole Station" Maximalwerte von ungefähr 2.8×10^{16} Moleküle cm^{-2} (Van Allen et al., 1995). Dies belegt den Einfluß der Denitrifizierung auf die HNO_3 -Konzentration in der Antarktis (Solomon, 1990). In der Arktis wird die Denitrifizierung nur in geringerem Maße beobachtet (Arnold et al., 1989; Höpfner et al., 1996).

Bemerkenswert ist, daß die Säulendichten im März 1992 deutlich höhere Werte aufweisen als in den Jahren danach. Der Unterschied läßt sich auf den Ausbruch des Pinatubo im Juni 1991 zurückführen. Die hohe Aerosolkonzentration in der Stratosphäre als Folge des Vulkanausbruches führt zur verstärkten heterogenen Bildung von HNO_3 . Ein Jahr später ist die Aerosolkonzentration bereits soweit abgeklungen, daß ihre Wirkung auf die HNO_3 -Säulendaten nicht mehr zu erkennen ist.

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

Messungen in Lauder (40.5°S, 169.7°O) liefern ebenfalls erhöhte Werte der HNO₃-Säulen nach Juni 1991, die 1993 wieder auf normale Werte zurückgegangen sind (Jones et al., 1994).

Unsere Messungen liefern besonders im Winter Variabilitäten von bis zu 30% innerhalb weniger Tage, die nicht durch Unsicherheiten in der Messung und der Auswertung verursacht sein können. Tageszeitliche Variationen von bis zu 40% werden auch von Jones et al. (1994) und anderen Gruppen berichtet (Murcray et al., 1975; Rinsland et al., 1991b). Da die Lebensdauer von HNO₃ im Winter ungefähr einen Monat beträgt (Austin et al., 1986), können Luftpakete mittlerer Breiten mit ihren dort vorhandenen spezifischen HNO₃-Konzentrationen bis in die hohe Arktis gelangen. Die extremen kurzzeitigen Variabilitäten werden somit wahrscheinlich durch die Beprobung unterschiedlicher Luftmassen verursacht.

Die Ergebnisse der Ozonsäulendichten sind in Abbildung 5.5 a dargestellt. Andere Meßmethoden (Lidar, Ballonsondierungen) ermöglichen eine exakte Bestimmung der Konzentrationsprofile von O₃, so daß die FTIR-Messungen für dieses Spurengas keine Datenlücke in den Polargebieten füllen. Sie dienen aber als Ergänzung und ermöglichen eine gegenseitige Validierung der unterschiedlichen Meßmethoden. Die gemessenen FTIR-Spektren wurden sowohl unter der Annahme eines mittleren Ozonprofils und der Wahl geeigneter DOS-Parameter als auch unter Benutzung der aktuellen Ballonsondierungen für die Anfangsprofile ausgewertet. Die Ergebnisse beider Auswertungen stimmen auf ca. 5 % überein.

Die Säulendichten spiegeln den typischen Jahresgang in der Arktis wider. Die Photolyse und die Abbaureaktionen bewirken eine Abnahme der O₃-Säulenkonzentrationen während des Sommers. Im Winter dagegen nehmen die Gesamtsäulen aufgrund des Absinkens der stratosphärischen Luftmassen innerhalb des Polarwirbels und des Nachströmens ozonreicher Luft in großen Höhen stetig zu. Im Frühjahrszeitraum ergeben sich große Schwankungen, auch innerhalb eines Jahres, die auf der dynamischen Variabilität und dem stratosphärischen Ozonabbau beruhen.

Die Ozondaten alleine erlauben keine Untersuchung eventueller chemischer Abbauprozesse. Unter Zuhilfenahme der HF-Daten kann aber unterschieden werden, ob es sich um Luftmassen von innerhalb oder außerhalb des Polarwirbels handelt. Das Verhältnis O₃/HF (Abbildung 5.5 b) ist somit in erster Näherung geeignet, chemische und dynamische Vorgänge voneinander zu trennen. Da Ozon aber ein anderes VMR-Profil besitzt als HF, dürfen die Ergebnisse des Quotienten O₃/HF nur qualitativ und nicht quantitativ gedeutet werden. Im Frühjahrszeitraum der Jahre 1992-1996 steigt das Verhältnis nach dem Auflösen des Polarwirbels durch das Einfließen ozonreicher Luft mittlerer Breiten rasch an. 1997

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

besitzt das Verhältnis dagegen bis zum Tag 130 (10. Mai) sehr niedrige Werte, die man dem stratosphärischen Ozonabbau zuordnen kann (Newman et al., 1997).

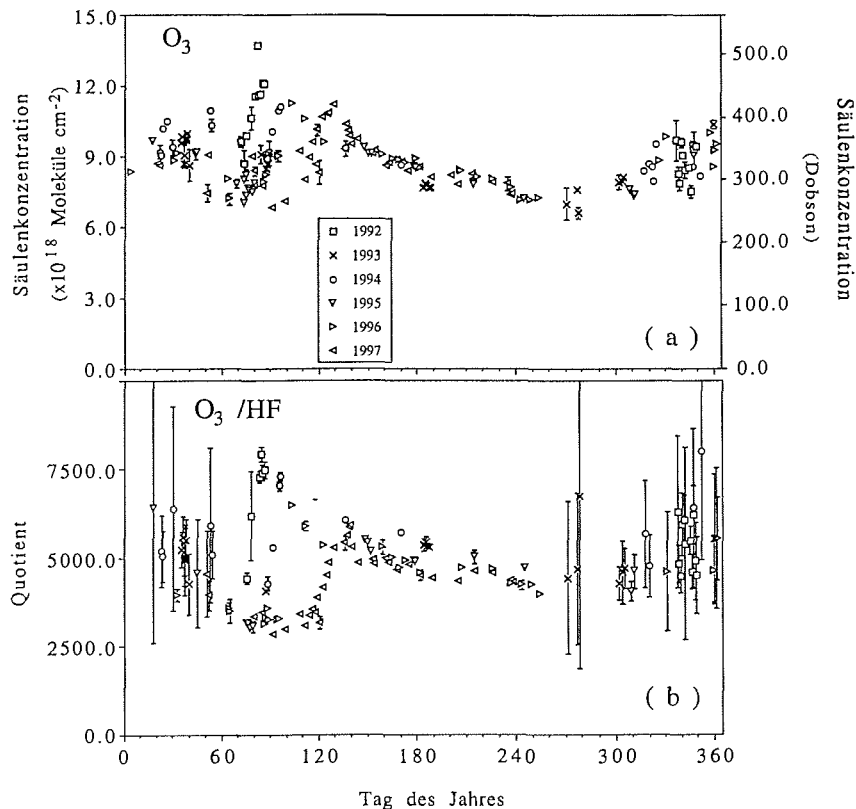


Abb. 5.5: Jahresgang der Säulenkonzentrationen von O_3 und des Quotienten O_3/HF , gemessen in Ny-Ålesund zwischen 1992 und 1997.

5.4. Vergleich der Messungen mit den Ergebnissen eines 3-D-Chemietransportmodells

Die in Ny-Ålesund gemessenen Säulendichten der Stratosphärogase wurden für die Validierung des 3-D Chemietransportmodells der Universität Cambridge benutzt. Das Modell ist ausführlich in der Literatur beschrieben (Chipperfield et al., 1993; 1997). Es berechnet die Säulenkonzentrationen oberhalb der isentropischen Höhenschicht von 335 K. Dies entspricht im Winter einer Höhe von 11 km und im Sommer etwa 10 km.

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

Der gemessene Datensatz ermöglicht eine gute Validierung der im Modell enthaltenen chemischen und dynamischen Prozesse. Die Ergebnisse der Messungen und des Modells sind für einige Substanzen in den Abbildung 5.6 und 5.7 wiedergegeben. Für HF standen leider keine Ergebnisse des 3-D-Modells zur Verfügung, so daß der Vergleich von Messung und Modell für ein in der Atmosphäre stabiles Gas nicht möglich war. Für einen direkten Vergleich mit den Modellergebnissen wurde die Auswertung für HCl, NO₂ und NO mit Hilfe der GFIT-Auswertung in zwei Höhenschichten von 0-335 K und oberhalb von 335 K durchgeführt. Die Abbildungen geben die Ergebnisse der Stratosphärenschicht wieder. Die einzige für die Auswertung geeignete ClONO₂-Bande im IR ermöglicht keinerlei Höhengauflösung, so daß in Abbildung 5.6 die Gesamtsäulen wiedergegeben sind. Da für O₃ die Modellergebnisse als Gesamtsäulen unter der Annahme einer typischen Troposphärenkonzentration berechnet wurden, sind in Abbildung 5.6 c für unsere Messungen ebenfalls die Gesamtsäulen dargestellt.

Die Simulationsrechnungen wurden sowohl unter Berücksichtigung der an PSC's stattfindenden heterogenen Reaktionen als auch ohne deren Berücksichtigung durchgeführt. In den Abbildungen von HCl und ClONO₂ sind die Ergebnisse beider Rechnungen dargestellt. Bei NO, NO₂ und HNO₃ unterscheiden sich die Ergebnisse beider Rechnungen nur unwesentlich, so daß dort nur die Modellrechnung unter Berücksichtigung heterogener Chemie dargestellt wurde.

Die Ergebnisse für HCl (Abbildung 5.6 a) liefern eine sehr gute Übereinstimmung innerhalb von 5% zwischen Messung und Simulation. Der Vergleich beider Simulationsrechnungen mit den Messungen zeigt deutlich, daß die beobachteten Variationen nur unter Einbeziehung der heterogenen Chemie erklärt werden können. Weiterhin zeigt die gute Übereinstimmung, daß neben den chemischen Reaktionen auch die dynamischen Prozesse in dem Modell richtig erfaßt werden. So erkennt man beispielsweise in den Meßdaten vom Januar 1994 einen kurzzeitigen Anstieg der HCl-Konzentration, der auf einer Verlagerung des Polarwirbels von Spitzbergen in Richtung Rußland beruht (Knudsen, 1997). Dieser Anstieg erscheint auch in der Simulation.

Für ClONO₂ (Abbildung 5.6 b) ist die Übereinstimmung nicht so gut wie für HCl, wobei aber berücksichtigt werden muß, daß die 1 σ Standardabweichung von ClONO₂ bis zu 20% der Säulenkonzentrationen beträgt. Die einzige für die Auswertung geeignete ClONO₂-Bande, interferiert mit einer stark temperaturabhängigen CO₂-Linie (Brown et al., 1996). Dadurch ergeben sich große Meßunsicherheiten, besonders bei den Messungen in der Polarnacht mit dem Mond als IR-Quelle. Insgesamt folgen die Simulationsrechnungen den Meßwerten und stimmen im Rahmen der Meßunsicherheit mit diesen überein. Ein Vergleich beider Simulationsrechnungen mit den Messungen zeigt, daß

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

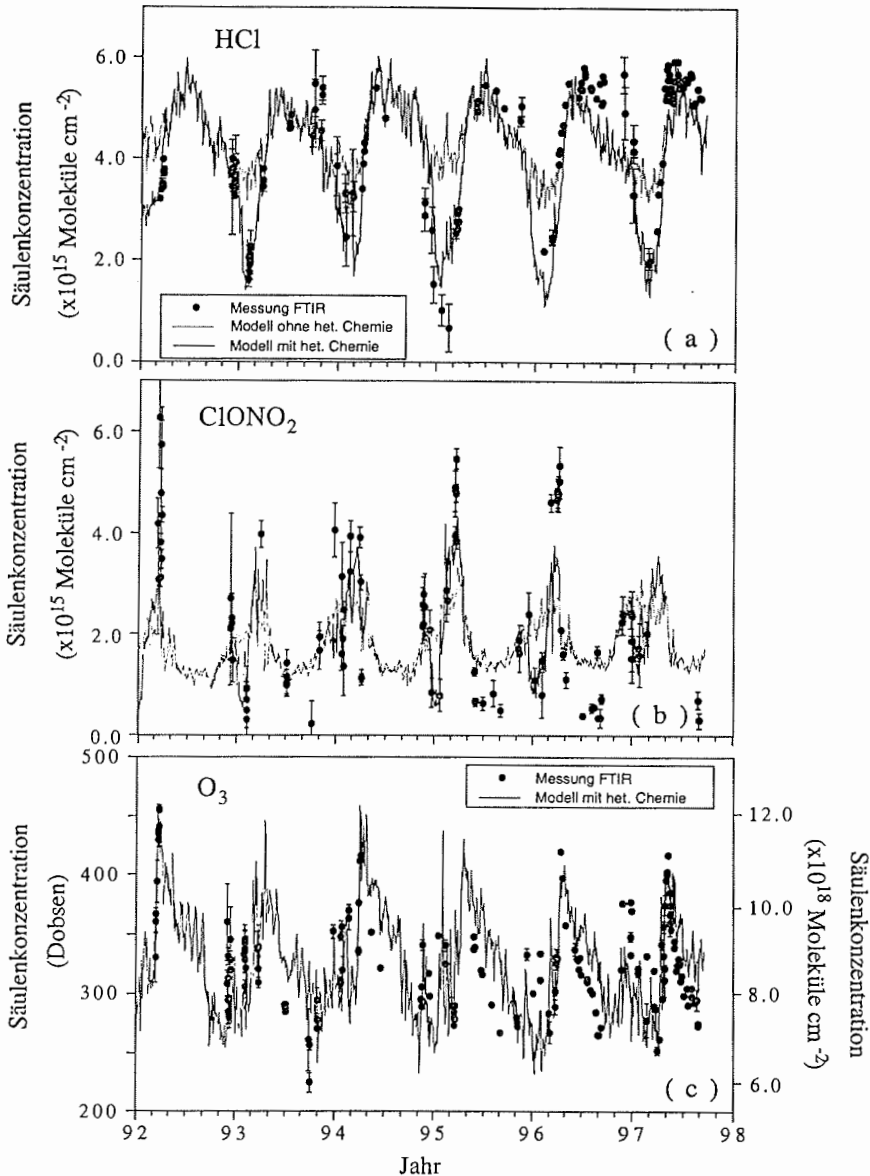


Abb. 5.6: Vergleich der gemessenen Säulenkonzentrationen von HCl, ClONO₂ und O₃ oberhalb von 335 K zusammen mit den Ergebnissen des 3-D-Chemietransportmodells der Universität Cambridge (M. Chipperfield, unveröffentlichte Daten). Bei HCl und ClONO₂ entspricht die gepunktete Kurve der Simulationsrechnung ohne Einbeziehung heterogener Reaktionen an PSC's und die durchgezogene Kurve der Modellrechnung unter Einbeziehung heterogener Reaktionen an PSC's.

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

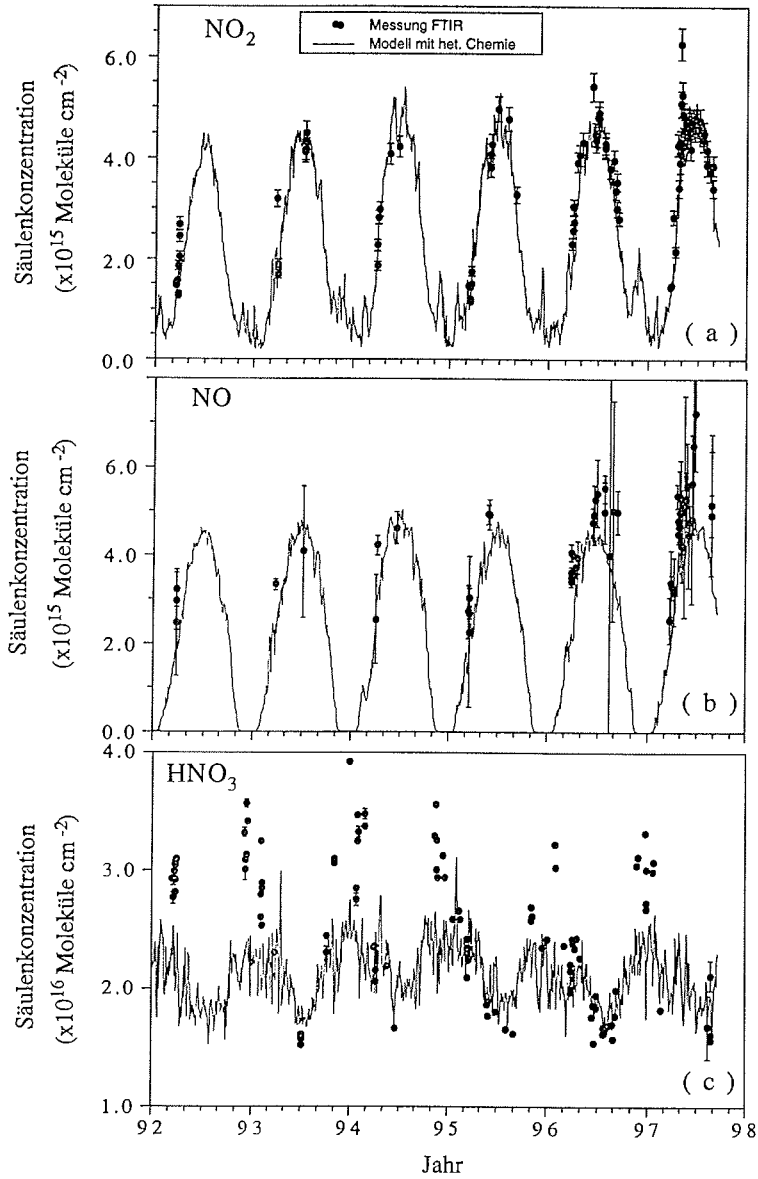


Abb. 5.7: Vergleich der gemessenen Säulenkonzentrationen von NO_2 , NO und HNO_3 oberhalb von 335 K zusammen mit den Ergebnissen des 3-D-Chemietransportmodells der Universität Cambridge (M. Chipperfield, unveröffentlichte Daten).

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

die beobachteten Variationen unter Einbeziehung der heterogenen Chemie besser beschrieben werden können.

Für O_3 (Abbildung 5.6 c) liefert das Modell im Sommer um 20 % höhere Werte als unsere FTIR-Messungen. Heterogene Reaktionen an PSC's spielen im Sommer keine Rolle, so daß der Unterschied von Messung und Simulation darauf hindeutet, daß die photochemischen O_3 -Bildungs- und Abbauprozesse und/oder die diabatische Restzirkulation, im Gegensatz zu den kurzfristigen dynamischen Variabilitäten, im Modell noch nicht richtig erfaßt werden.

Die Ergebnisse von NO_2 und NO sind in den Abbildungen 5.7 a und b wiedergegeben. Für NO_2 ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung von Messung und Simulation, bei NO liegen die Werte um ca. 15% über der Simulation. Die Konzentrationen beider Substanzen werden im Frühjahr und Sommer hauptsächlich durch die Sonnenlichtintensität bestimmt. Beide Stoffe erreichen innerhalb weniger Minuten ihre Gleichgewichtskonzentrationen und werden dadurch kaum durch die heterogene Chemie des Winters beeinflusst. Die Abweichungen für NO können derzeit nicht erklärt werden.

Die Messungen von HNO_3 (Abbildung 5.7 c) liefern im Winter um 50% höhere Werte als die Simulationsrechnungen. Dieser Unterschied läßt sich nicht durch zusätzliche Meßunsicherheiten bei den Mondmessungen, also durch den Einfluß der Emissionsbeiträge, erklären. Simulationsrechnungen auf der Grundlage eines am AWI benutzten eindimensionalen Chemiemodells (R. Lehmann) stimmen im Gegensatz zu den 3-D-Rechnungen mit den Meßergebnissen innerhalb von 20% überein. Testläufe des Modells zeigen aber, daß der HNO_3 -Anstieg zu Beginn des Winters und die Absolutwerte extrem von der stratosphärischen Hintergrundaerosolkonzentration abhängt (Notholt et al., 1996). Dies legt nahe, daß die heterogene Bildung an Hintergrundulfataerosolen nicht ausreichend in der Simulation des 3-D-Chemietransportmodells berücksichtigt wurde.

5.5. Jahreszeitliche Variationen troposphärischer Spurengase

Methan (CH_4) zählt aufgrund seiner starken IR Absorption zu den Treibhausgasen (Ramanathan et al., 1985) und beeinflusst in der Troposphäre auch die Ozonkonzentrationen (Crutzen et al., 1973). Die gemessenen jahreszeitlichen Variationen (Abbildung 5.8) beruhen auf Vertikalbewegungen in der Atmosphäre und den geringen saisonalen Variabilitäten der CH_4 Konzentration. Der Langzeitanstieg von etwa 1% pro Jahr ist in der Abbildung noch nicht zu erkennen.

Im Gegensatz zu CH_4 zeigen C_2H_6 , C_2H_2 , CO und CH_2O starke jahreszeitliche Variationen (Abbildung 5.9). Als Beispiel sind in

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

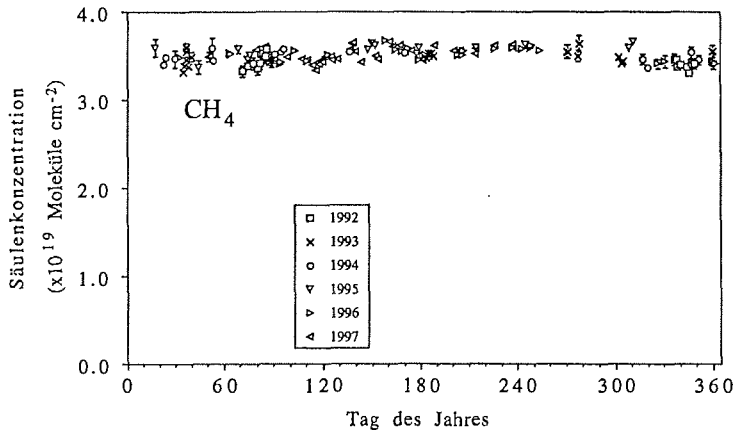


Abb. 5.8: Jahrgang der Säulenkonzentrationen von CH_4 , gemessen in Ny-Ålesund zwischen 1992 und 1997.

Abbildung 5.10 je ein Sonnen- und ein Mondabsorptionsspektrum im Bereich einer C_2H_2 -Bande wiedergegeben. Trotz der geringen Intensität des Mondlichtes erlaubt die hohe Konzentration dieser Substanz in den Wintermonaten eine einwandfreie Identifizierung. Alle vier Verbindungen werden in mittleren Breiten anthropogen gebildet und durch Oxidation mit OH abgebaut (Atkinson, 1990; Warneck, 1988). CO und CH_2O besitzen zusätzlich über die Oxidation von Methan auch biogene Quellen entsprechend:



und



Weiterhin wird CH_2O auch über die Photooxidation der NMHC (Nonmethane Hydrocarbons, Kohlenwasserstoffe außer Methan) gebildet (Warneck, 1988).

Die gemessenen saisonalen Variationen von C_2H_2 , C_2H_6 und CO beruhen vorwiegend auf den jahreszeitlich unterschiedlichen Transportzeiten von den Quellregionen in die hohe Arktis und dem Abbau durch OH. In der Troposphäre sind die Transportzeiten von

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

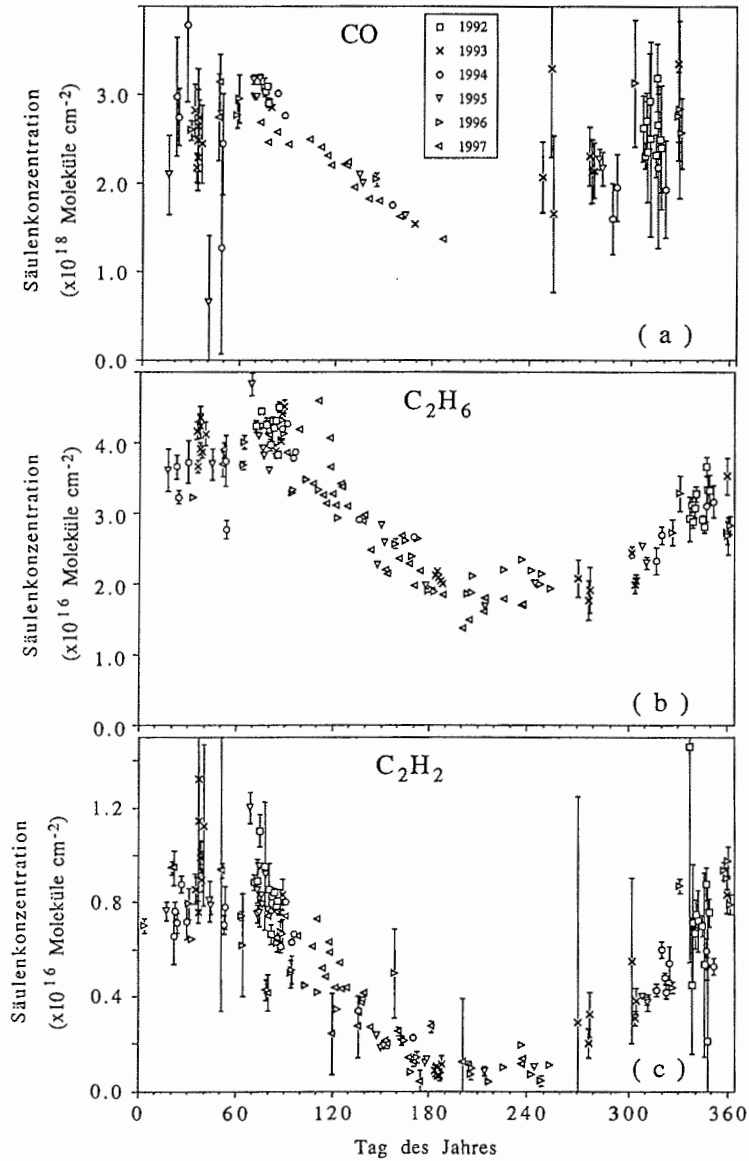


Abb. 5.9: Jahrgang der Säulenkonzentrationen von CO, C₂H₆ und C₂H₂, gemessen in Ny-Ålesund zwischen 1992 und 1997.

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

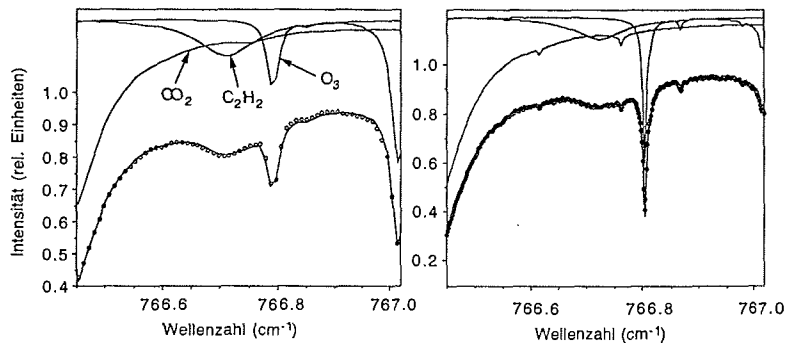


Abb. 5.10: Vergleich eines gemessenes Mond- (links) und Sonnenabsorptionsspektrums (rechts) im Bereich der C_2H_2 Absorption. Die Beitragsspektren der einzelnen Absorber sind getrennt dargestellt. Das Mondspektrum wurde mit einer Auflösung von 0.022 cm^{-1} aufgenommen, das solare Spektrum mit 0.0038 cm^{-1} .

mittleren Breiten in die Arktis im Winter wesentlich kürzer als im Sommer (Stordal et al., 1993; Isaksen et al., 1985). Gleichzeitig ist die OH-Konzentration in der Dunkelheit geringer als im Sommer. Während sich für C_2H_2 extreme jahreszeitliche Variationen mit einem W/S (Winter-zu-Sommerverhältnis) von 9 ergeben, liegen diese Werte für C_2H_6 und CO bei ungefähr 2. Die Differenz liegt in der Reaktionsgeschwindigkeit der Substanzen mit OH, d.h. der Lebensdauer begründet. Im Winter beträgt die Lebensdauer für C_2H_6 594 Tage und für C_2H_2 160 Tage (Atkinson, 1990). Im Sommer dagegen ergeben sich Lebensdauern von 87 bzw. 24 Tagen.

Bisher wurden in der hohen Arktis keine Säulendichtemessungen troposphärischer Spurengase durchgeführt, d.h. Messungen in der freien Troposphäre existieren nicht. In-situ Bodenmessungen von C_2H_2 und C_2H_6 aus Ny-Ålesund (Stordal et al., 1993) liefern ähnliche jahreszeitliche Variationen wie unsere Säulendichten.

Von Pougatchev (1992) wurden in Zvenigorod ($56^\circ N$, $37^\circ O$) bei Moskau im Frühjahr C_2H_6 Säulendichten von 5.0×10^{16} Moleküle cm^{-2} und im Herbst 1.6×10^{16} Moleküle cm^{-2} gemessen. Diese Werte liegen nur geringfügig über den von uns im Winter in der hohen Arktis gemessenen Säulendichten.

Für C_2H_2 wurden am ISSJ (International Scientific Station Jungfrauoch, Schweiz) in 3580 m Höhe im Winter 2.5×10^{15} Moleküle cm^{-2} gemessen (Zander et al., 1991). Unter Berücksichtigung eines abgeschätzten Beitrages der unteren Troposphäre von ca. 3.0×10^{15} Moleküle cm^{-2} (2.0 ppbv, Stordal et al., 1993) stimmen die Werte in etwa mit unseren Winterdaten überein. Im Sommer werden dagegen am ISSJ vergleichbar niedrige Säulenkonzentrationen wie in Spitzbergen beobachtet (ISSJ: 1.1×10^{15} Moleküle cm^{-2} ; Spitzbergen: 0.9×10^{15}

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

Moleküle cm^{-2}). Wird für den Sommerzeitraum der Troposphärenbeitrag auf 0.3×10^{15} Moleküle cm^{-2} abgeschätzt (0.2 ppbv, Stordal et al., 1993), so liefern die Messungen von Spitzbergen geringere Säulenkonzentrationen von 0.6×10^{15} Moleküle cm^{-2} . Der Unterschied der C_2H_2 -Konzentrationen zwischen dem ISSJ und Spitzbergen für den Sommer im Vergleich zum Winter stimmt mit den Lebensdauern dieser Verbindung in den verschiedenen Jahreszeiten überein.

CO -Säulendichtemessungen werden seit Jahrzehnten von Dianov-Klokov et al. durchgeführt (siehe z.B.: Dianov-Klokov und Yurganov, 1989a, b). Die in Ny-Ålesund gemessenen Säulendichten stimmen für den Winter/Frühjahrszeitraum mit Messungen aus Europa (Zvenigorod, nahe Moskau) und Sibirien überein.

CH_2O (Formaldehyd) zeigt im Gegensatz zu den drei eben diskutierten Spurengasen einen anderen Jahresgang (Abbildung 5.11). Im Sommer ist ein Maximum erkennbar mit Säulenkonzentrationen von $5-7 \times 10^{15}$ Moleküle cm^{-2} . Im Winter und Frühjahr treten starke Variationen der Säulendichten auf mit Werten zwischen $3-5 \times 10^{15}$ Moleküle cm^{-2} . In-situ-Messungen liefern für Alert, Kanada (82.5°N , 62.3°W) im Winter und Frühjahr starke Schwankungen mit Werten zwischen 30 und 700 pptv (de Serves, 1994). Außer unseren Säulendichtemessungen existieren für die Arktis nur Beobachtungen aus Kiruna, Schweden (67.5°N , 21.6°O) (Adrian et al., 1991b). Dort wurden im Januar und Februar 1990 Säulendichten zwischen 2.6 und 9.9×10^{15} Moleküle cm^{-2} gemessen. Messungen von Barbe et al. (1979) in mittleren Breiten bei 49°N ergeben Säulendichten von 5.0×10^{15} Moleküle cm^{-2} .

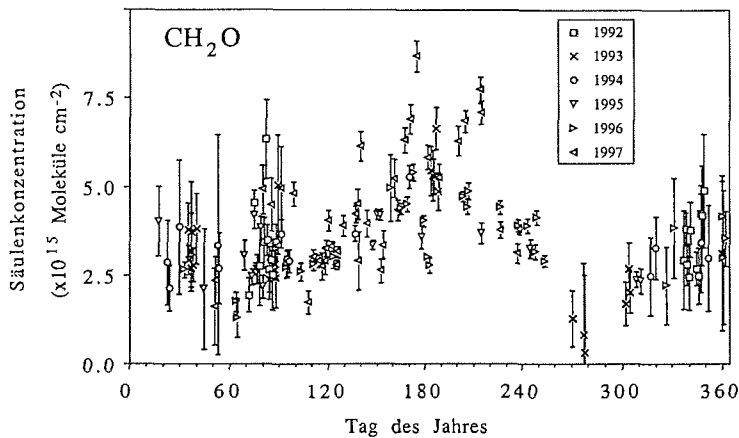


Abb. 5.11: Jahresgang der Säulenkonzentrationen von CH_2O , gemessen in Ny-Ålesund zwischen 1992 und 1997.

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

Die Lebensdauer von Formaldehyd beträgt bei Sonnenlicht nur wenige Stunden, so daß sich lokal schnell ein photochemisches Gleichgewicht einstellt und der direkte anthropogene Eintrag mittlerer Breiten in der Arktis nicht mehr nachweisbar ist. Dies ist in der hohen Arktis auch für die Wintermonate zu erwarten (Isaksen, persönliche Mitteilung). Obwohl bei dem Breitengrad von Ny-Ålesund im Winter völlige Dunkelheit herrscht, reicht die geringe Sonnenlichtintensität in gemäßigteren Breiten der Arktis aus, um CH_2O abzubauen. Das von uns gemessene Wintermaximum läßt sich somit nicht dem anthropogenen Eintrag aus mittleren Breiten zuschreiben.

Es ist zu vermuten, daß die hohen CH_2O Säulenkonzentrationen im Winter und Frühjahr durch die Photooxidation der NMHC's verursacht werden. Einerseits wird für diesen Bildungsprozess Sonnenlicht benötigt; andererseits dürfen die NMHC's aber noch nicht vollständig abgebaut sein, bevor die belasteten Luftmassen die Arktis erreichen, da sonst das gebildete CH_2O bereits abgebaut ist, bevor es die hohe Arktis erreicht. Durch die Kombination beider Prozesse ergibt sich ein Maximum im Winter/Frühjahrszeitraum.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse der Messungen troposphärischer Spurengase aus Spitzbergen und der Vergleich mit den Beobachtungen aus Europa, daß im Winter die anthropogen belasteten Luftmassen unverändert bis in die hohe Arktis gelangen. Im Winter und Frühjahr kann die Arktis daher nicht als Reinluftgebiet angesehen werden, sondern ist durch Einträge belasteter Luftmassen aus mittleren Breiten stark beeinflusst.

5.6. Untersuchung der photochemischen Vorgeschichte troposphärischer Luftmassen

C_2H_2 und CO besitzen ähnliche anthropogene Quellen in der Troposphäre, aber unterschiedliche Abbauraten durch OH. Der Quotient der Konzentrationen beider Verbindungen eignet sich dadurch zur Untersuchung der photochemischen Vorgeschichte der beprobten Luftmassen. Smyth et al. (1996) haben derartige Untersuchungen mit Hilfe von In-situ-Flugzeugmessungen im Westpazifik durchgeführt. Hohe Werte in den Mischungsverhältnissen beider Substanzen von $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}=1.5-3.0 \times 10^{-3}$ werden als frische Luftmassen interpretiert, niedrige Werte um $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}=0.5 \times 10^{-3}$ entsprechen gealterten Luftmassen. Es liegt nahe, derartige Untersuchungen auch für Säulendichtemessungen durchzuführen, um so Informationen über die photochemische Vorgeschichte der freien Troposphäre zu erhalten. Der Quotient (Abbildung 5.12) liefert ein eindeutiges Minimum in den Sommermonaten mit Werten um 0.7×10^{-3} . Im Winter dagegen werden

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

Werte bis zu 4.0×10^{-3} beobachtet. Dies zeigt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des vorherigen Kapitels, daß es sich im Sommer um photochemisch gealterte Luftmassen handelt und daß die Quellregionen dieser Substanzen weit entfernt sind. Im Winter dagegen werden die belasteten Luftmassen unverändert bis in die hohe Arktis transportiert.

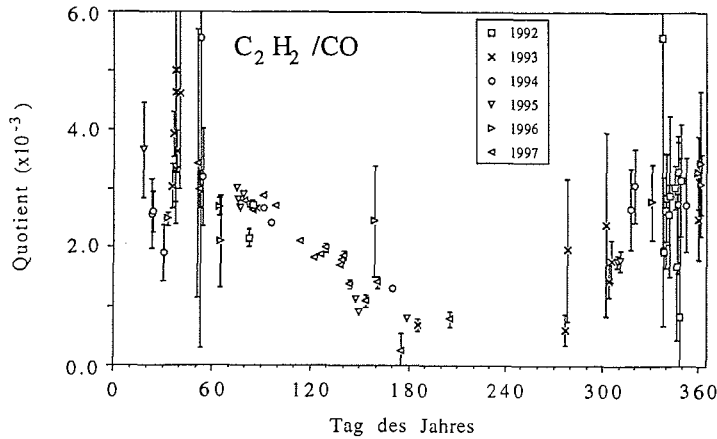


Abb. 5.12: Jahresgang des Quotienten der Säulenkonzentrationen von C_2H_2 und CO, gemessen in Ny-Ålesund zwischen 1992 und 1997.

Die Säulenkonzentrationen von CO und C_2H_2 und der Quotient C_2H_2/CO ermöglichen es somit, die photochemische Vorgeschichte der beprobten Luftmassen zu untersuchen. In Verbindung mit geeigneten Modellrechnungen sollte es möglich sein, die Oxidationskapazität der freien Atmosphäre, d.h. die Konzentration des OH Radikals, einer Substanz, die sich nur sehr aufwendig direkt messen läßt, zu bestimmen. Die Kenntnis der Oxidationskapazität ist von großer Bedeutung, da OH mit fast allen Substanzen der Troposphäre reagiert und somit die Zusammensetzung der Troposphäre entscheidend mitbestimmt. Änderungen der OH-Konzentrationen werden unter anderem durch Änderung der UV-Strahlung verursacht. Langzeitbeobachtungen in den Konzentrationen der oben genannten Verbindungen und des Quotienten C_2H_2/CO könnten somit als Indikatoren für Änderungen der Oxidationskapazität der Atmosphäre und der UV-Strahlung dienen.

Modellrechnungen dieser Art wurden bisher nur für die in Ny-Ålesund gemessenen In-situ-Bodenwerte von C_2H_2 und C_2H_6 durchgeführt (Isaksen et al., 1985). Von den Quellregionen mittlerer Breiten steigen die Luftmassen aber beim Transport in die Arktis bei Vernachlässigung von Reibung und diabatischen Prozessen in der Höhe auf, da sie sich auf Isentropen bewegen (Iverson, 1989). Ein Luftpaket,

5. Ergebnisse zu den Prozessen in der Arktis

daß sich beispielsweise bei 60°N am Erdboden befindet, ist bei 80°N in eine Höhe von ca. 1000 m aufgestiegen. In-situ-Bodenwerte können somit im Gegensatz zu Messungen der Säulenkonzentrationen nicht als repräsentativ für die gesamte Troposphäre herangezogen werden.

6. Vergleich Arktis-Antarktis

6. Vergleich der Messungen aus der Arktis (79°N) mit Beobachtungen aus der Antarktis (78°S)

6.1. Vorbetrachtungen

Zur Unterscheidung chemischer und dynamischer Prozesse in der arktischen Stratosphäre ist es sinnvoll, Messungen aus beiden Polarregionen zu vergleichen. Besonders in Bezug auf den in der Antarktis beobachteten stratosphärischen Ozonabbau ist ein solcher Vergleich von Interesse, um abzuschätzen, in wieweit derartige Vorgänge auch in der Arktis stattfinden können und welche Bedeutung den dynamischen und chemischen Einzelprozessen zukommt. Dazu wurden unsere Messungen aus Spitzbergen (79°N, 12°O) mit FTIR-Spurengasmessungen des JPL (Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena) verglichen, die an der amerikanischen Forschungsstation McMurdo (78°S, 167°O) in der Antarktis durchgeführt wurden (Notholt et al., 1997c). Ein Großteil der Messungen aus der Arktis und Antarktis wurde bereits früher, jeweils separat, ausgewertet und veröffentlicht (e.g. Farmer et al. 1987, Toon et al., 1989b; Notholt, 1994; Notholt et al., 1994). Unterschiede in den Auswerterroutinen, den benutzten Konzentrationsprofilen und spektralen Parametern erschweren aber einen Vergleich der Ergebnisse und bedingen eine gemeinsame Auswertung beider Datensätze.

Für alle Spurengase, außer H₂O und O₃ wurde ein gemeinsamer Anfangsprofilsatz gewählt. Als Grundlage dienen Ballonmessungen mittlerer Breiten (Peterson und Margitan, 1995), die durch die Wahl geeigneter DOS-Parameter transformiert wurden, wie in Kapitel 4 beschrieben. Die H₂O-Profile in beiden Polargebieten konnten den aktuellen Ballonmessungen der Stationen entnommen werden. Für die arktischen Beobachtungen konnten auch die O₃-Profile den aktuellen Ballonmessungen entnommen werden, während für die antarktischen Beobachtungen ebenfalls die Ballondaten mittlerer Breiten als Anfangsprofilsatz dienen. Da bei den Messungen aus der Antarktis die Residuen der Fits von HNO₃ und O₃ auf falsche VMR-Profile hindeuteten, wurden im Anfangsprofilsatz die Mischungsverhältnisse beider Substanzen in der unteren Stratosphäre verringert, um der Denitrifizierung und dem Ozonabbau Rechnung zu tragen. Dies führte zu einer deutlichen Verringerung, d.h. Verbesserung der spektralen Residuen beider Substanzen.

Bei der Interpretation gemessener Spurengaskonzentrationen von beiden Stationen müssen folgende Punkte beachtet werden:

- Der Polarwirbel ist in der Antarktis stabiler als in der Arktis. Daher sind die Temperaturen im antarktischen Polarwirbel im Mittel kälter als in der Arktis, was zu einer stärkeren Bildung von PSC's führt.

6. Vergleich Arktis-Antarktis

- Während in der Antarktis der Polarwirbel stabil über dem Pol zentriert liegt, zeigt er im Norden große Breitengradvariationen und dehnt sich teilweise bis in mittlere Breiten aus (e.g. Andrews et al., 1987; Schoeberl et al., 1992; Labitzke und van Loon, 1992). Dadurch gelangen die eingeschlossenen stratosphärischen Luftmassen des arktischen Polarwirbels auch im Winter in Regionen, in denen Sonnenlicht vorhanden ist.
- Der Zusammenbruch des Wirbels wird in der Antarktis später als in der Arktis beobachtet.
- Der Höhenunterschied beider Stationen beträgt 80 m, was einem Unterschied im Bodenluftdruck von 1.5% entspricht. Der Luftdruck in McMurdo lag aber im Beobachtungszeitraum um 4% niedriger als in Ny-Ålesund, was auf die größere Wirbelstärke des stratosphärischen Polarwirbels in der Antarktis zurückzuführen ist. Bei einem Vergleich der Säulenkonzentrationen troposphärischer Spurengase muß dieser Unterschied berücksichtigt werden.
- Beide Stationen sind nahezu gleichweit von den Polen entfernt (Ny-Ålesund, 78.9°N; McMurdo, 77.9°S) so daß eventuelle Breitengradabhängigkeiten nicht berücksichtigt werden müssen. Dabei muß aber berücksichtigt werden, daß die Stratosphärenchemie in stärkerem Maße durch die Lage des Polarwirbels als durch den geographischen Breitengrad bestimmt wird.
- Da in beiden Fällen Messungen des Frühjahrszeitraumes miteinander verglichen wurden, wirken sich eventuelle jahreszeitliche Variationen nicht aus.
- Für den Vergleich wurden Messungen aus der Arktis der Jahre 1992-1995 mit Messungen aus der Antarktis aus dem Jahr 1986 verglichen, so daß ein eventueller Langzeittrend der Spurengase in der Interpretation berücksichtigt werden muß. So hat der Chlorgehalt zwischen 1986 (Beobachtungen aus der Antarktis) und 1992-1995 (Arktis) um ca. 30% zugenommen (WMO Report, 1995).

6.2. Ergebnisse für stratosphärische Spurengase

Die DOS-Werte in der Arktis steigen im Winter/Frühjahr kontinuierlich von -0.55 auf 0.00 an, während in der Antarktis die Werte nur zwischen -0.45 und -0.40 variieren. Dies bedeutet, daß in der Arktis die Messungen sowohl innerhalb des Wirbels als auch nach seiner Auflösung durchgeführt wurden in Übereinstimmung mit Daten der potentiellen Wirbelstärke (Knudsen und Carver, 1994; Knudsen, 1997). In der Antarktis wurden die Messungen dagegen alle innerhalb des Wirbels durchgeführt. Da die DOS-Werte in der Arktis niedriger sind als in der Antarktis, läßt sich schlußfolgern, daß in der Arktis die

6. Vergleich Arktis-Antarktis

stratosphärischen Luftmassen stärker absinken als in der Antarktis. Dies ist konsistent mit der Beobachtung, daß die Wellenaktivität in der Nordhemisphäre größer ist als in der Antarktis. Die Wellenbrechung führt zu einem größeren Energietransport von mittleren Breiten in die Arktis, damit zu höheren Temperaturen, größeren diabatischen Abkühlraten und somit zu einem stärkeren Absinken der stratosphärischen Luftmassen im Verlauf des Winters (Holton et al., 1995).

Der Vergleich der Säulendichten stratosphärischer Spurengase beider Polargebiete ist in Abbildung 6.1 wiedergegeben. Die Ergebnisse der Antarktis wurden zur Übereinstimmung der Jahreszeiten beider Hemisphären um ein halbes Jahr verschoben. Für HNO_3 ergeben sich in der Antarktis aufgrund der Denitrifizierung wesentlich geringere Säulendichten als in der Arktis. Die größere Stabilität des antarktischen Polarwirbels führt zu tieferen Temperaturen innerhalb des Wirbels. Dadurch sind in der Antarktis häufiger die Voraussetzungen zur Bildung von PSCs-Typ II vorhanden (siehe Peter, 1997). Deren Sedimentation verringert schließlich die Konzentration an stratosphärischem HNO_3 innerhalb des Polarwirbels (e.g. Solomon, 1990).

Die Ergebnisse der Säulendichten von HCl und NO_2 zeigen im Frühjahr einen kontinuierlichen Anstieg in beiden Hemisphären. Für ClONO_2 ergibt sich im Vergleichszeitraum ein ausgeprägtes Maximum. Die niedrigen Werte von HCl zu Beginn des Frühjahres beruhen auf der heterogenen Umwandlung von HCl in aktives Chlor im Verlauf des Winters. Nach der Rückkehr der Sonne wird HNO_3 zu NO_2 photolysiert, welches mit ClO zur Bildung von ClONO_2 führt. Dieses wird langsam in HCl umgewandelt. Da die Bildung von ClONO_2 wesentlich schneller verläuft als die Umwandlung von ClONO_2 in HCl , ergibt sich ein ausgeprägter Peak von ClONO_2 und ein darauf folgender langsamer Anstieg von HCl .

Die Maximalwerte der ClONO_2 -Säulenkonzentrationen sind in der Arktis mit etwa 5×10^{15} Moleküle cm^{-2} wesentlich höher als in der Antarktis (3×10^{15} Moleküle cm^{-2}). Dies läßt sich folgendermaßen verstehen: Die Denitrifizierung in der Antarktis führt zu geringeren Konzentrationen an HNO_3 . Dadurch steht weniger NO_2 zur Bildung von ClONO_2 zur Verfügung, wodurch das ClONO_2 -Maximum in der Arktis größer ist als in der Antarktis.

Bei extrem geringen Ozonkonzentrationen zum Ende des Frühjahres würde der ClONO_2 Peak in der Antarktis noch geringer ausfallen, da dann die HCl Bildung aus Cl und CH_4 (siehe Gleichung 5.4) gegenüber der Reaktion von Cl und O_3 zu ClO und nachfolgender ClONO_2 Bildung (siehe die letzten beiden Zeilen des Gleichungssystems 5.3) dominiert. Dies wurde von Santee et al. (1996) in der Antarktis im Frühjahr 1992 beobachtet.

6. Vergleich Arktis-Antarktis

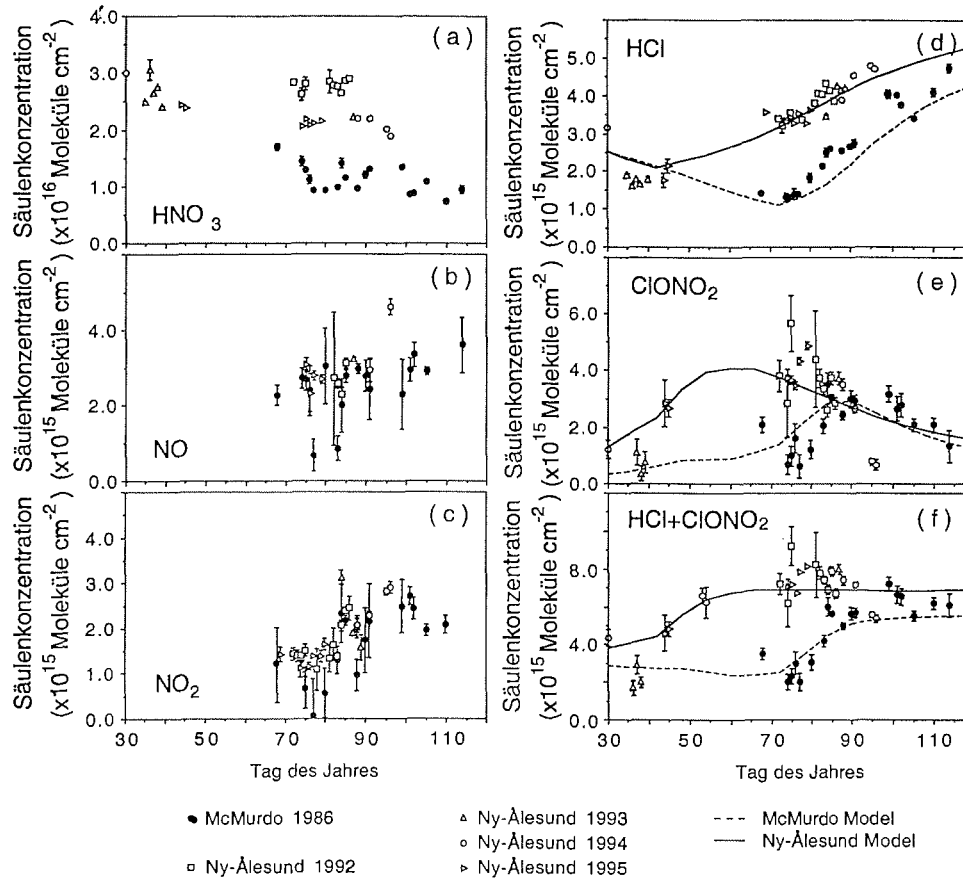


Abb. 6.1: Säulenkonzentrationen von HNO₃, NO, NO₂, HCl, ClONO₂ sowie der Summe von HCl und ClONO₂, gemessen im Frühjahr 1986 in McMurdo, Antarktis, und Ny-Ålesund, Arktis, zwischen 1992 und 1995. Für HCl, ClONO₂ und HCl + ClONO₂ sind zusätzlich die Ergebnisse des eindimensionalen Chemiemodells eingezeichnet (R. Lehmann, Alfred-Wegener-Institut). Die Beobachtungen aus der Antarktis sind für den Vergleich mit den arktischen Messungen um ein halbes Jahr versetzt dargestellt.

Die Summe von HCl und ClONO₂ zeigt im Winter und zu Beginn des Frühjahres in beiden Polargebieten sehr niedrige Werte, wobei der Anstieg in der Antarktis später beobachtet wird. Die Abnahme von HCl + ClONO₂ entspricht der Menge an gebildetem ClO und Cl₂O₂. Da beide Substanzen über katalytische Reaktionen für den stratosphärischen Ozonabbau direkt verantwortlich sind, ist die Messung der Konzentrationen der Chlorreservoirsubstanzen, HCl und ClONO₂, in beiden Polargebieten wichtig.

6. Vergleich Arktis-Antarktis

Bei den Beobachtungen in der Antarktis wurde der Spektralbereich oberhalb von 3500 cm^{-1} nicht erfaßt, so daß die Säulenkonzentrationen von HF nicht ausgewertet werden konnten. Ein Vergleich des Quotienten HF/HCl aus beiden Polarregionen, ähnlich Abbildung 5.2 war somit leider nicht möglich.

6.3. Vergleich der Messungen mit den Ergebnissen eines eindimensionalen Chemiemodells

Zur Identifizierung der für die gemessenen Unterschiede verantwortlichen Prozesse wurden Simulationsrechnungen mit Hilfe eines eindimensionalen Chemiemodells durchgeführt (R. Lehmann). Das Modell beruht auf einem chemischen Kastenmodell (e.g. Rasch et al., 1995) und wurde am AWI zur Berechnung der Gesamtsäulenkonzentrationen und den Vergleich mit den FTIR-Beobachtungen angepaßt (R. Lehmann, Alfred-Wegener-Institut). Die Modellrechnungen wurden jeweils ein halbes Jahr vor dem Beobachtungszeitraum mit dem für die FTIR-Messungen benutzten VMR-Profilsatz initialisiert. Unterschiede der Polarwirbel wurden berücksichtigt, indem im Modell die Photolysereaktionen entsprechend einer Bewegung der Luftmassen in der Antarktis zwischen 65°S und 80°S und in der Arktis zwischen 50°N und 80°N durchgeführt wurden. Weiterhin wurden für die Antarktis im Modell die heterogenen Reaktionen an PSC's einen Monat länger ermöglicht.

Die durchgezogene und unterbrochene Linie in Abbildung 6.1 geben die Ergebnisse der Simulationsrechnungen für beide Polarregionen wieder. Man erkennt, daß die Messungen mit den Simulationen im Rahmen der Meßunsicherheit übereinstimmen. Zur Identifizierung der wichtigsten Einzelprozesse wurden in einem nächsten Schritt Simulationsrechnungen mit unterschiedlichen Annahmen für die Häufigkeit der PSCs, ihrer Dauer und der Breitengradvariation des Polarwirbels durchgeführt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der Beginn des HCl-Anstieges wird beinahe vollständig durch das Auftreten der letzten PSC-Ereignisse bestimmt, d.h. durch die letzte heterogene Umwandlung von HCl an PSC-Oberflächen.
- Der HCl-Anstieg ist umso steiler, je später im Jahr der Anstieg beginnt und je geringer die Ozonkonzentration ist.
- Die Abnahme von ClONO₂ geschieht analog zum HCl-Anstieg.
- Die Höhe des ClONO₂-Peaks wird durch die Stärke der Denitrifizierung beeinflusst. Die Denitrifizierung verringert die Konzentration an NO₂, welches für die Bildung von ClONO₂ nötig ist.

6. Vergleich Arktis-Antarktis

- Die Konzentrationen an HCl und ClONO₂ hängen beinahe linear vom Gesamtchlorbudget ab (Unterschied 1986 in der Antarktis zu 1992-1995 in der Arktis).

Die Modellrechnungen zeigen, daß die Unterschiede in den Säulendichten stratosphärischer Spurengase alleine durch verschiedene Annahmen der Temperatur und Stabilität des Polarwirbels simuliert werden können. Der Anstieg im Gesamtchlorgehalt besitzt nur einen nahezu linearen Einfluß auf die stratosphärische Chlorchemie. Daraus läßt sich insgesamt schlußfolgern, daß der in der Arktis im Vergleich zur Antarktis beobachtete geringere Ozonabbau hauptsächlich auf den Unterschieden in der Stabilität der jeweiligen Polarwirbel beruht.

Ähnliche Schlußfolgerungen wurden von Douglas et al. (1996) und Santee et al. (1996) gezogen, die HALOE-Daten des UARS-Satelliten für ihre Untersuchungen des winterlichen Polarwirbels beider Hemisphären benutzt haben. Die Satellitendaten besitzen den Vorteil einer guten Höhenauflösung und globalen Abdeckung der verschiedenen Breitengrade. Von Nachteil ist, daß die Messungen von ClONO₂, HNO₃ und ClO nur für einen Zeitraum von 30 Tagen durchgeführt wurden, denen eine Unterbrechung von 35 Tagen für Beobachtungen in der anderen Hemisphäre folgte. Ferner muß berücksichtigt werden, daß bei den Sonnenokkultationsmessungen vom Satelliten aus der Breitengrad der untersuchten Luftpakete nicht konstant ist. So variiert der Breitengrad der HCl-Messungen vom HALOE-Satelliten aus im September der Antarktis bzw. im März der Arktis jeweils zwischen 50° und 80°. Dies erschwert die Differenzierung zwischen den jahreszeitlichen Variationen von den Breitengradabhängigkeiten.

6.4. Ergebnisse für troposphärische Spurengase

Die Tagesmittelwerte der Säulendichten von sechs hauptsächlich troposphärischen Spurengasen sind in Abbildung 6.2 a-f wiedergegeben. Die Ergebnisse der Antarktis wurden zur Übereinstimmung der Jahreszeiten beider Hemisphären um ein halbes Jahr verschoben. Tabelle 6.1 gibt in Spalte 2 und 3 die Mittelwerte der Säulendichten troposphärischer Spurengase für den Zeitraum März/April der Arktis bzw. September/Oktober der Antarktis wieder. Die angegebenen Unsicherheiten entsprechen den statistischen Fehlern im Untersuchungszeitraum. Für einen Vergleich der Datensätze ist in Spalte 4 der Langzeitanstieg für den Zeitraum 1986 bis 1992-1995 wiedergegeben.

Der gemessene Unterschied in den Säulenkonzentrationen der FCKWs CFC-12 (CF₂Cl₂) stimmt überein mit dem beobachteten Langzeitanstieg von 5% pro Jahr (WMO Report, 1995) und dem

6. Vergleich Arktis-Antarktis

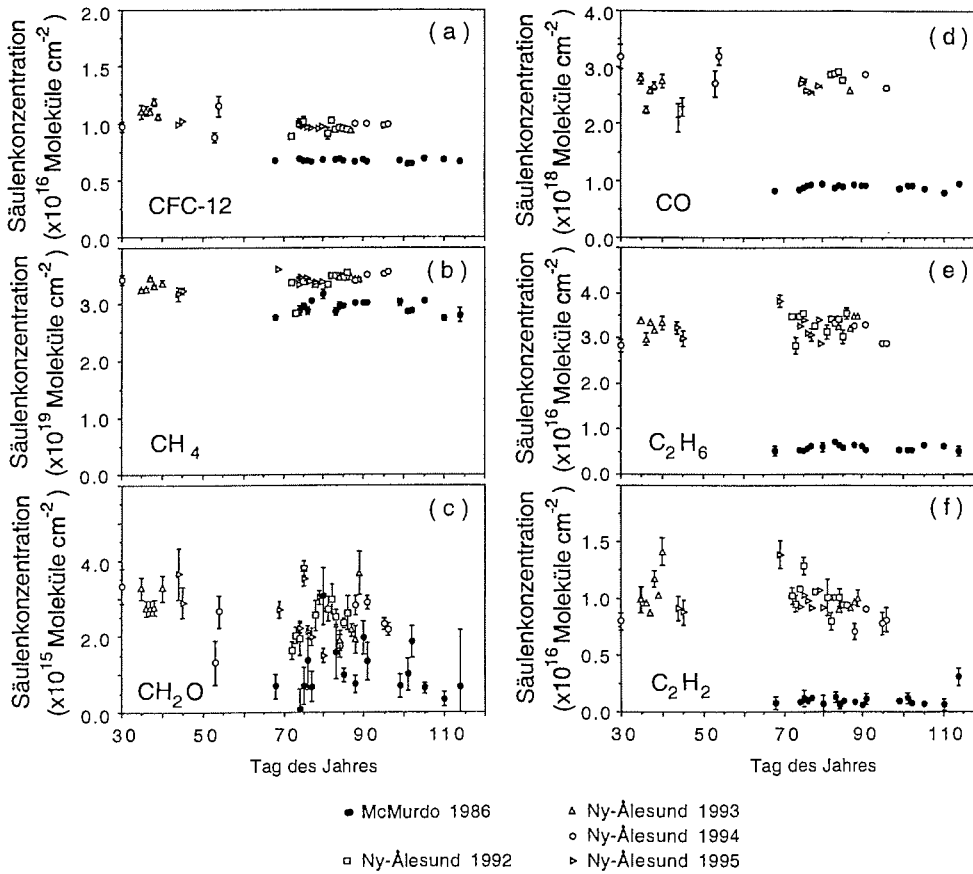


Abb. 6.2: Säulenkonzentrationen von CF_2Cl_2 (CFC-12), CH_4 , CH_2O , CO , C_2H_6 und C_2H_2 , gemessen im Frühjahr 1986 in McMurdo, Antarktis, und Ny-Ålesund, Arktis im Zeitraum 1992-1995. Die Beobachtungen aus der Antarktis sind für den Vergleich mit den arktischen Messungen um ein halbes Jahr versetzt dargestellt.

Unterschied im Bodenluftdruck. Die Lebensdauer von Methan (CH_4) in der Troposphäre ist sehr lang, so daß sich eine relativ gute Durchmischung in beiden Hemisphären ergibt. Die gemessenen Unterschiede in beiden Polarregionen (Abbildung 6.2 b) beruhen hauptsächlich auf dem Langzeitanstieg von CH_4 , welcher ca. 1 % pro Jahr beträgt (Dlugokencky et al., 1994), und dem Unterschied im Bodenluftdruck von 4%.

CO , C_2H_6 und C_2H_2 (Abbildung 6.2 d-f) besitzen in der Arktis wesentlich höhere Säulenkonzentrationen als in der Antarktis. Alle drei Substanzen werden hauptsächlich anthropogen gebildet. Die Unterschiede in den Säulenkonzentrationen beruhen überwiegend auf

6. Vergleich Arktis-Antarktis

den interhemisphärischen Unterschieden in der Produktion dieser Verbindungen. Während die Verbindungen in der Nordhemisphäre hauptsächlich durch technische Verbrennung entstehen, spielt in der Südhemisphäre die Biomassenverbrennung die wichtigste Rolle als Quelle für diese Spurengase (siehe auch Kapitel 7). Die Lebensdauern dieser Substanzen sind in den Tropen mit wenigen Wochen bis Monaten wesentlich kürzer als interhemisphärische Austauschprozesse, die in der Troposphäre Zeitskalen von einem Jahr besitzen. Daher kann ein direkter Eintrag dieser Verbindungen aus der Nordhemisphäre in die Südhemisphäre vernachlässigt werden. Die Ergebnisse stimmen mit Messungen im Rahmen der AASE II (Airborne Arctic Stratospheric Experiment) überein (Anderson et al., 1993). Die Flugzeugmessungen in der mittleren und oberen Troposphäre zeigen einen deutlichen Konzentrationsanstieg zwischen 30°S und 90°N.

Spurengas		79°N 1992-1995	78°S 1986	Langzeit- anstieg	IHV	W/S
CO ₂	(x10 ²¹)	7.69±0.08	7.24±0.12	1.03 ^a	0.99±0.02	1.00
N ₂ O	(x10 ¹⁸)	6.06±0.05	5.69±0.10	1.02 ^a	1.00±0.02	0.99
CH ₄	(x10 ¹⁹)	3.46±0.04	2.97±0.06	1.05 ^b	1.07±0.03	0.97
OCS	(x10 ¹⁵)	9.81±0.30	8.57±0.06	1.00 ^c	1.10±0.04	-
CFC-12	(x10 ¹⁵)	9.63±0.20	6.69±0.10	1.24 ^a	1.12±0.04	1.10
CFC-22	(x10 ¹⁵)	2.32±0.10	1.19±0.12	1.60 ^d	1.17±0.21	1.12
HCN	(x10 ¹⁵)	3.52±1.00	2.57±0.28	1.02 ^e	1.29±0.42	1.23
CH ₂ O	(x10 ¹⁵)	2.46±0.48	0.79±0.72	1.05 ^f	2.85±2.90	0.63
CO	(x10 ¹⁸)	2.93±0.04	0.89±0.02	1.05 ^g	3.02±0.09	1.83
C ₂ H ₆	(x10 ¹⁶)	3.16±0.05	0.60±0.03	1.06 ^h	4.78±0.28	1.90
C ₂ H ₂	(x10 ¹⁵)	9.34±0.50	0.80±0.35	1.00 ^h	11.20±5.15	8.55

a: WMO Report, 1995; b: Dlugokencky et al., 1994; c: Rinsland et al., 1992;

d: Irion et al., 1994; Zander et al., 1994; e: Mahieu et al., 1995;

f: Aufgrund der Bildung über CH₄ wurde derselbe Anstieg wie für

CH₄ angenommen; g: Yurganov et al., 1995; h: Zander et al., 1991.

Tabelle 6.1: Gemittelte Säulendichten (in Moleküle cm⁻²) der Troposphären-gase für den Beobachtungszeitraumes im Frühjahr (Tag 60-120 der Arktis bzw. 240-300 der Antarktis) zusammen mit den Interhemisphärischen Verhältnissen (IHV) und des Quotienten der Säulenkonzentrationen des Winterzeitraumes zum Sommerzeitraum (W/S) der Arktis (aus Tabelle 5.1).

Die Konzentrationen von Formaldehyd sind in Abbildung 6.2 c dargestellt. Es ergeben sich Variabilitäten von 50% in beiden Polarregionen. Im Mittel sind die Werte in der Arktis doppelt so hoch wie in der Antarktis. Abbildung 6.3 zeigt als Beispiel einen der Spektralbereiche, der für die Auswertung benutzt wurde. Man erkennt, daß sich CH₂O auch mit dem Mond als IR-Lichtquelle sicher nachweisen läßt.

Wie bereits in Kapitel 5 diskutiert, stellt sich durch die begrenzte Lebensdauer von CH₂O, die nur wenige Tage beträgt, in beiden

6. Vergleich Arktis-Antarktis

Polarregionen ein lokales photochemisches Gleichgewicht ein, so daß der direkte anthropogene Eintrag in beiden Polarregionen nicht mehr nachweisbar ist. Die Bildung über die Methanoxidation sollte aufgrund ähnlicher CH_4 - (Abbildung 6.2) und OH - (Granier et al., 1996) Konzentrationen zu ähnlichen CH_2O -Säulendichten in beiden Hemisphären führen. Man kann daher vermuten, daß der Unterschied in den CH_2O -Säulendichten auf der Photooxidation der NMHC's beruht, deren Konzentrationen in der Nordhemisphäre höher sind als in der Südhemisphäre.

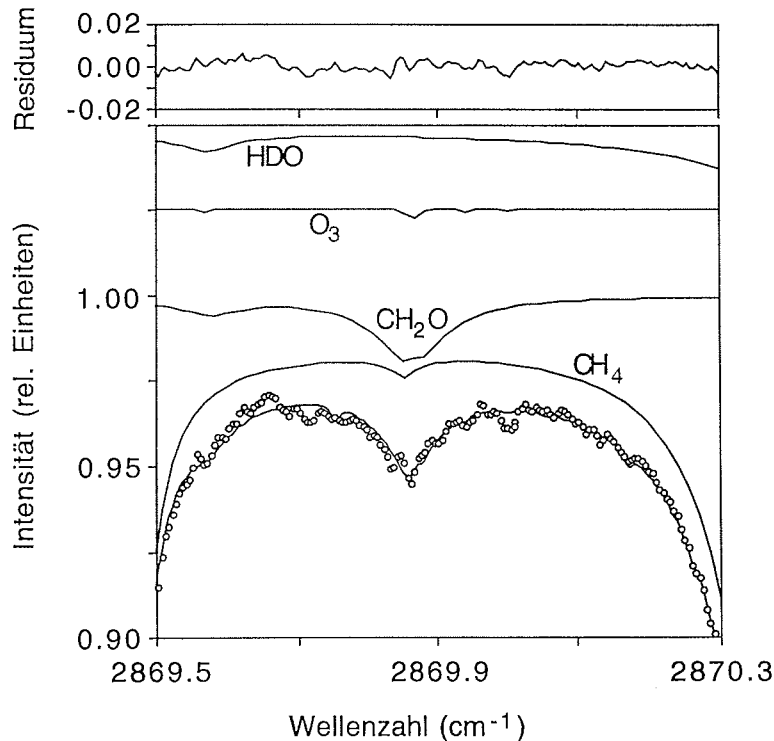


Abb. 6.3: Gemessenes Mondabsorptionsspektrum im Bereich einer CH_2O Absorption. Das Spektrum wurde bei einer Auflösung von 0.022 cm^{-1} aufgenommen. Die Beitragsspektren der einzelnen Absorber sind getrennt dargestellt.

Ähnlich wie in Kapitel 5.6 wurde das Verhältnis der Säulendichten von C_2H_2 und CO für eine Untersuchung der photochemischen Vorgeschichte der beprobten Luftmassen benutzt. Für die Arktis- und Antarktismessungen ist der Quotient in Abbildung 6.4 dargestellt. Da es sich in beiden Fällen um den Frühjahrszeitraum handelt, sind die OH -Konzentrationen vergleichbar (Granier et al., 1996). Während sich in der Arktis Werte um 4.0×10^{-3} ergeben, ist der Quotient in der Antarktis

6. Vergleich Arktis-Antarktis

deutlich niedriger bei 1.0×10^{-3} . In der Antarktis handelt es sich somit um photochemisch gealterte Luftmassen in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß in der Südhemisphäre die Quellregionen dieser Substanzen weiter vom Pol entfernt sind als in der Nordhemisphäre.

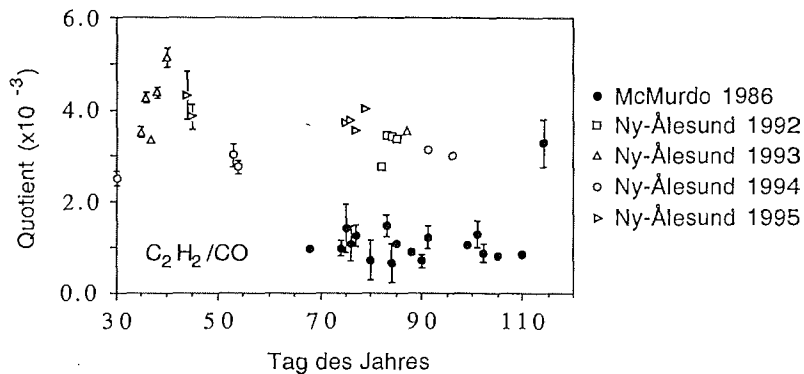


Abb. 6.4: Quotient der Säulenkonzentrationen von C₂H₂ und CO, gemessen in McMurdo, Antarktis, und Ny-Ålesund, Arktis. Die Beobachtungen aus der Antarktis sind für den Vergleich mit den arktischen Messungen um ein halbes Jahr versetzt dargestellt.

Das Verhältnis der Säulenkonzentrationen beider Polargebieten ist in der Tabelle 6.1 als IHV (Interhemisphärisches Verhältnis) angegeben, wobei in der Berechnung der Unterschied im Bodenluftdruck von 4% und die spezifischen Langzeitanstiege berücksichtigt wurden. Die IHV's werden durch die unterschiedliche Produktion in beiden Hemisphären, die Lebensdauern der Spurengase und Unterschiede in den Transportzeiten von den Quellregionen in die Polargebiete verursacht. In der Tabelle sind die Spurengase nach ansteigendem IHV aufgeführt. Man erkennt, daß die Reihenfolge der Spurengase in etwa auch ihrer Reaktivität bzw. Lebensdauer entspricht (Atkinson, 1990; Stordal, 1993). Ordnet man weiterhin aus Tabelle 5.1 die Spurengase nach der Stärke ihrer jahreszeitlichen Winter-zu-Sommer Variation (in Tabelle 6.1 angegeben als W/S), so stimmt bei den hauptsächlich anthropogen gebildeten Spurengasen CO, C₂H₆ und C₂H₂ die Reihenfolge der IHV's mit der Stärke der jahreszeitlichen Variationen überein. Für diese Verbindungen besteht somit ein direkter Zusammenhang zwischen den IHV's, den W/S's und den Lebensdauern.

7. Breitengradabhängigkeit der Spurengaskonzentrationen

7.1. Vorbetrachtungen

Die Schiffsmessungen fanden im Rahmen einer internationalen Kampagne zwischen dem 9. Oktober und 28. November 1996 an Bord des Forschungsschiffes FS "Polarstern" statt. Die Fahrtroute ging von Bremerhaven aus zuerst Richtung Norden um Island herum und entlang des 30 Längengrades nach Punta Quilla, Argentinien (Abbildung 7.1). Die Wetterbedingungen ermöglichten es, FTIR-Messungen zwischen dem 12. Oktober und 4. November 1996, d.h. zwischen 56°N und 45°S durchzuführen.

Bei der Interpretation der Ergebnisse müssen folgende Besonderheiten der Atmosphärenzirkulation und Chemie beachtet werden. Die Luftmassen der Troposphäre können in den Tropen durch feuchtadiabatische Konvektion aus der Tropopause in die Stratosphäre gelangen. Dort steigen sie bei fortgesetzter diabatischer Erwärmung weiter auf. Dieser Prozeß stellt den größten Eintrag troposphärischer Luftmassen in die Stratosphäre dar. Von den Tropen gelangen die Luftmassen durch den Meridionaltransport in der mittleren und oberen Stratosphäre in die Polargebiete, sinken ab und breiten sich in der unteren Stratosphäre wieder in Richtung Äquator aus (Brasseur und Solomon, 1986; Holton et al., 1995). Ein Teil der Luftmassen kann bereits bei einer Breite von ungefähr 30-40° durch Tropopausenfaltungen zurück in die Troposphäre gelangen. Die Zusammenhänge sind in Abbildung 7.2 schematisch dargestellt (aus Holton et al., 1995). Die Transportzeiten für derartige Prozesse liegen in der Größenordnung von einigen Monaten bis zu mehreren Jahren.

Die Konzentrationen stratosphärischer Spurengase variieren hauptsächlich mit dem Breitengrad. Änderungen in Abhängigkeit vom Längengrad sind in der Stratosphäre dagegen wesentlich schwächer ausgeprägt. Unsere Messungen stratosphärischer Spurengase nähern somit ein zonales Mittel recht gut an.

Die auf dem Atlantik gemessenen Säulenkonzentrationen troposphärischer Spurengase werden durch die in den verschiedenen Höhen vorherrschenden Windverhältnisse bestimmt. In der untersten Grenzschicht bis ungefähr 2 km dominieren die Passatwinde (Abbildung 7.3, aus Malberg, 1997), so daß die auf dem Atlantik beprobten Luftmassen aus Afrika stammen. In der Troposphäre oberhalb von ca. 10 km herrscht dagegen Westwind vor, und die untersuchten Luftmassen stammen aus Südamerika. Die ITCZ, eine Tiefdruckrinne, die im Oktober im Atlantik bei ungefähr 6°N liegt, trennt die Luftmassen der nördlichen und der südlichen Hemisphäre. Der interhemisphärische Austausch der Luftmassen dauert etwa ein bis zwei Jahre. Die während

7. Breitengradabhängigkeit

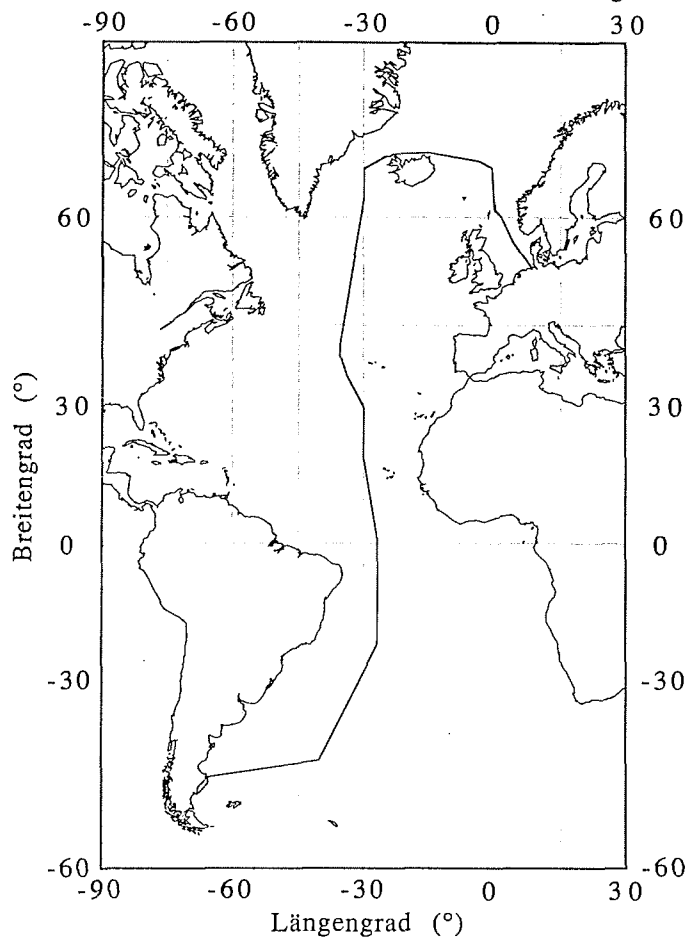


Abb. 7.1: Fahrtroute des Forschungseisbrechers "Polarstern" während der ANT-XIV/1 Expedition im Oktober/November 1996.

der Schiffsexpedition gemessenen Säulenkonzentrationen troposphärischer Spurengase werden somit durch die jahreszeitlich unterschiedlichen Einträge der Kontinente und die Stärke des chemischen Abbaus beeinflusst. Während in der Nordhemisphäre der anthropogene Eintrag in Form von technischer Verbrennung dominiert, stellt in der Südhemisphäre die Biomassenverbrennung den Haupteintrag für viele Spurengase dar.

In den Tropen und Subtropen sind die Wasserdampfkonzentrationen in der unteren Troposphäre sehr hoch. Bei unseren Bodenmessungen führt dies dazu, daß einige Spektralbereiche durch Wasserdampflinien gesättigt sind und für eine Auswertung nicht genutzt werden können. Als Beispiel sind in Abbildung 7.4 a und b zwei

7. Breitengradabhängigkeit

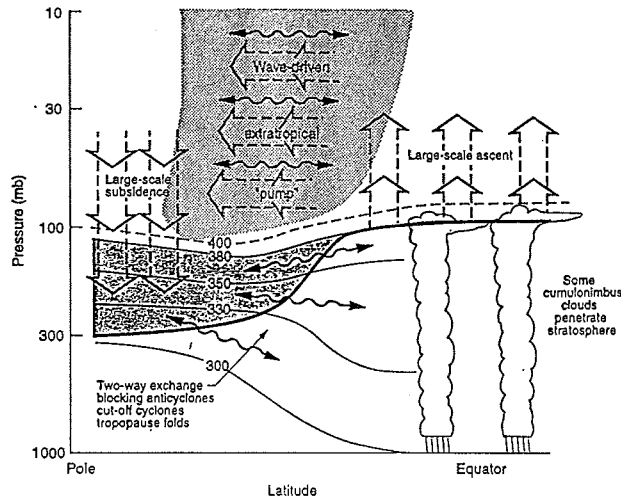


Abb. 7.2: Schematische Darstellung der Meridionalzirkulation (Holton et al., 1995).

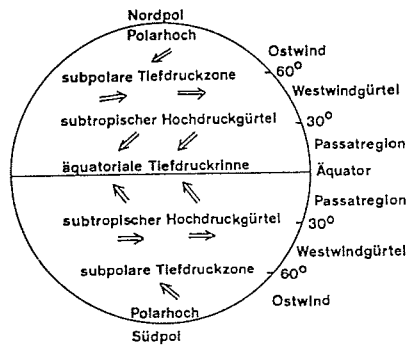


Abb. 7.3: Schema der Luftdruck- und Windgürtel auf der Erde (Malberg, 1997).

Spektren im Bereich der HF Absorptionslinie gezeigt, die bei 56°N bzw. 3°S unter ähnlichen Sonnenzenitwinkeln aufgenommen wurden. Man erkennt deutlich, daß in den warmen Tropen bei 3°S der Einfluß der H_2O -Linien wesentlich größer ist als bei 56°N . Gleichzeitig ist die HF-Säulendichte in den Tropen geringer als bei 56°N , wie später noch ausführlich diskutiert wird.

Insgesamt konnten während der Schiffsexpedition außer NO , C_2H_2 , NH_3 und ClO alle in Tabelle 4.1 aufgeführten Spurengase vermessen werden. Um eine möglichst gute Breitengradabdeckung der Spurengaskonzentrationen zu erhalten, wurde nach Möglichkeit jeder Spektralbereich morgens, mittags und abends jeweils einmal vermessen. Mittelwerte der Gesamtsäulenkonzentrationen aller Spurengase sind in

7. Breitengradabhängigkeit

Tabelle 7.1 wiedergegeben. Im folgenden werden einige Spurengase im Detail diskutiert.

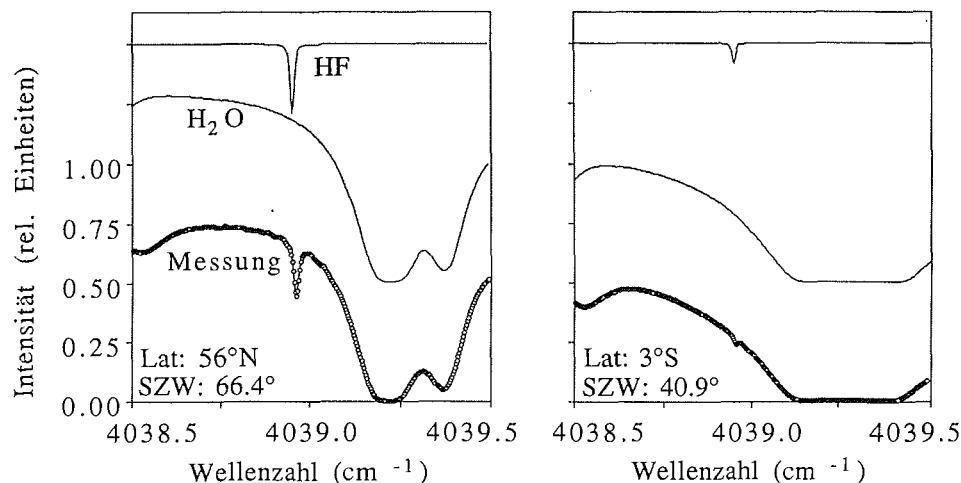


Abb. 7.4: Spektren im Bereich der HF-Absorptionslinie gemessen bei 56°N (links) und 3°S (rechts). Die Beitragsspektren von H₂O und HF sind getrennt dargestellt.

7.2. Gesamtsäulenkonzentrationen stratosphärischer Spurengase

Die Breitengradabhängigkeit der Spurengaskonzentrationen in der Stratosphäre wurde bisher nur vom Satelliten aus oder durch sporadische Flugzeugmessungen erfaßt. So wurden von Karcher et al. (1988) und Girard et al. (1983) in den Jahren 1980 bzw. 1983/1984 die Gesamtsäulendichten vom Flugzeug aus oberhalb von 11.5 km gemessen. Die Messungen erfolgten zwischen 60°N und 60°S mit Hilfe eines Gitterspektrometers bei einer Auflösung von ca. 0.1 cm⁻¹. Über dem amerikanischen Kontinent wurden bei mehreren Flugzeugexperimenten zwischen 1978 und 1980 die Säulendichten oberhalb von 12 km mit Hilfe eines FTIR-Spektrometers zwischen 70°N und dem Äquator vermessen (Coffey et al., 1981a; Mankin und Coffey, 1983). Toon et al. (1993) schließlich haben die Säulendichten verschiedener Spurengase an Bord des NASA-DC-8-Flugzeugs oberhalb von 11 km bei einigen Breitengraden zwischen 20°S und 40°N im Pazifik erfaßt.

Da sich HNO₃ im IR gut nachweisen läßt, existieren für dieses Spurengas eine Vielzahl von Meßergebnissen. Abbildung 7.5 zeigt eine Zusammenstellung der HNO₃-Säulenkonzentrationen zwischen 90°N und 90°S (aus Goldman et al., 1988).

7. Breitengradabhängigkeit

Breitengrad	56.4	43.5	33.6	24.5	15.5	7.25	-1.29	-10.7	-21.0	-28.5	
Längengrad	-32.0	-35.0	-32.3	-30.0	-29.1	-27.1	-25.7	-25.5	-25.5	-29.8	
HF	x10 ¹⁵	1.17	0.92	0.75	0.63	0.44	0.41	0.38	0.41	0.57	0.91
HCl	x10 ¹⁵	3.89	3.18	2.93	2.52	2.11	1.94	1.93	2.00	2.28	3.09
ClONO ₂	x10 ¹⁴	6.19	9.60	2.39	5.94	11.1	-	-	0.84	-	8.75
HNO ₃	x10 ¹⁶	1.53	1.01	0.89	0.73	0.53	0.38	0.43	0.43	0.64	0.95
NO ₂	x10 ¹⁵	2.54	3.07	2.27	2.70	3.03	2.22	2.74	2.31	2.10	3.39
O ₃	x10 ¹⁸	8.28	7.08	7.21	7.24	6.76	6.65	6.89	7.28	7.44	7.73
C ₂ H ₆	x10 ¹⁶	1.61	1.36	1.10	1.14	1.01	1.11	1.09	1.07	1.28	0.76
CO	x10 ¹⁸	1.98	1.88	1.57	1.54	1.60	1.76	1.90	1.78	1.66	1.36
HCN	x10 ¹⁵	-	-	-	5.34	4.82	5.28	5.77	6.13	7.20	5.76
CH ₂ O	x10 ¹⁵	2.90	4.58	1.03	5.58	6.78	8.18	6.72	5.51	3.03	5.11
OCS	x10 ¹⁶	0.94	1.06	1.03	1.07	1.07	1.07	1.05	1.06	1.02	1.08
CH ₄	x10 ¹⁹	3.52	3.58	3.59	3.62	3.58	3.56	3.57	3.58	3.57	3.50
N ₂ O	x10 ¹⁸	6.23	6.39	6.42	6.51	6.49	6.51	6.53	6.55	6.53	6.45
CFC-12	x10 ¹⁶	1.03	1.07	1.06	1.08	1.08	1.06	1.05	1.07	1.06	1.04
CFC-22	x10 ¹⁵	2.51	2.52	2.91	2.52	2.05	2.62	2.63	1.99	2.32	2.34
CO ₂	x10 ²¹	7.79	7.85	7.94	7.95	7.81	7.87	7.92	7.95	7.93	7.93
N ₂	x10 ²⁵	1.72	1.74	1.75	1.76	1.73	1.74	1.74	1.75	1.74	1.74
H ₂ O	x10 ²²	3.48	3.90	12.6	9.07	11.9	16.8	13.8	8.26	7.26	6.46

Tabelle 7.1: Mittelwerte der während der Polarsternexpedition im Oktober/November 1996 auf dem Atlantik gemessenen Gesamtsäulenkonzentrationen (in Moleküle cm⁻²).

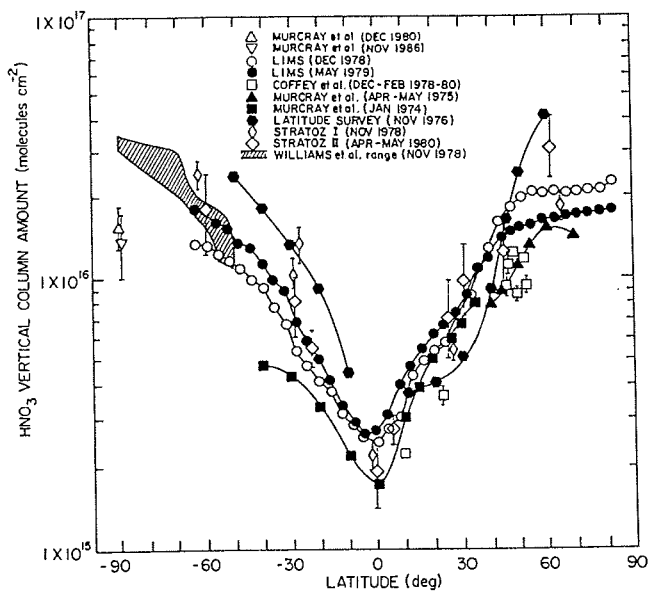


Abb. 7.5: Zusammenstellung gemessener HNO₃-Säulenkonzentrationen als Funktion des Breitengrades (Goldmann et al., 1988).

7. Breitengradabhängigkeit

Die an Bord der Polarstern im Oktober/November 1996 gemessenen Säulenkonzentrationen von HCl, HF und HNO₃ als Funktion des Breitengrades sind in Abbildung 7.6 dargestellt. HCl und HF besitzen minimale Säulendichten in den Tropen, die zu den Polen hin ansteigen. Beide Spurengase entstehen hauptsächlich in der Stratosphäre niedriger Breiten durch die Photooxidation der FCKW's (Brasseur und Solomon, 1986; siehe Gleichung 5.1 und 5.2). Das diabatische Absinken der

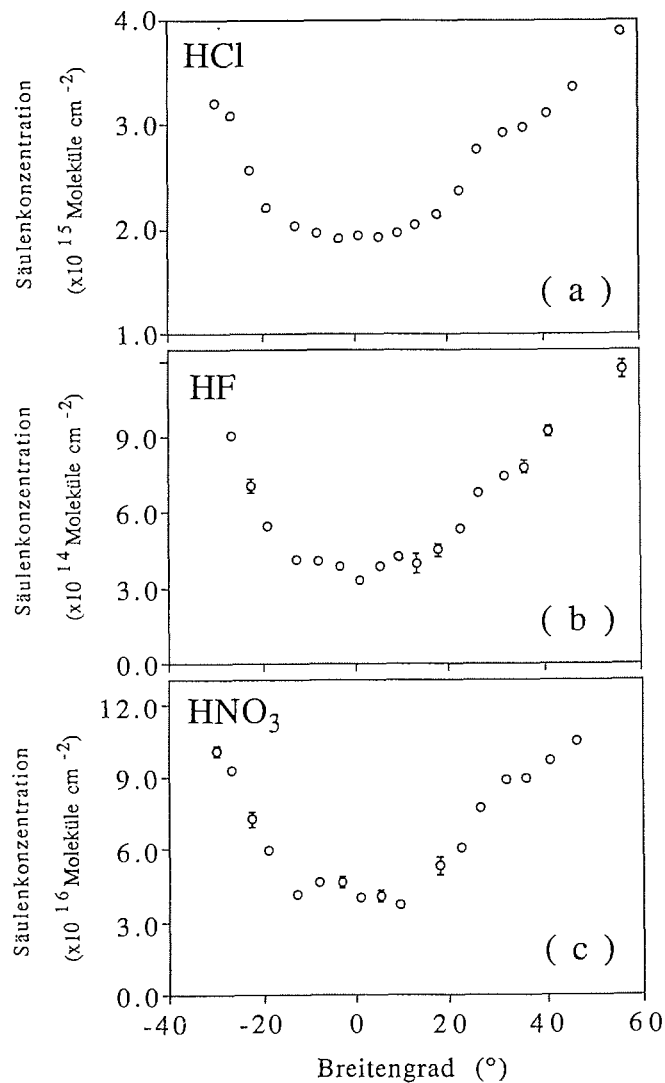


Abb. 7.6: Breitengradvariation der Säulenkonzentrationen von HCl, HF und HNO₃, gemessen im Oktober/November 1996 an Bord der Polarstern auf dem Atlantik.

7. Breitengradabhängigkeit

Luftmassen beim Transport zu den Polen erhöht die Säulenkonzentration beider Spurengase. Für die Säulendichten von HNO_3 ergibt sich eine ähnliche Abhängigkeit wie für HCl und HF . Die Ergebnisse der Schiffsmessungen stimmen mit den oben erwähnten Flugzeugmessungen überein.

7.3. Vergleich der Messungen mit den Ergebnissen eines Chemietransportmodells

Die gemessenen Säulendichten der stratosphärischen Spurengase wurden mit den Ergebnissen des Chemietransportmodells der Universität Cambridge (Chipperfield et al., 1997) verglichen. Da die 3-D-Modellergebnisse nicht zur Verfügung standen konnten nur die Resultate der 2-D-Rechnungen für den Vergleich benutzt werden. Abbildung 7.7 a gibt als Beispiel das Verhältnis HCl/HF und $\text{HNO}_3/10\times\text{HF}$ für die Säulenkonzentrationen oberhalb von 335 K wieder. Die potentielle Temperatur von 335 K entspricht in mittleren Breiten ungefähr 11 km und in den Tropen ca. 8 km Höhe. Für diesen Vergleich mit den Modellrechnungen wurden die Spektren in zwei Höhenschichten analysiert.

Das Modell liefert für beide Quotienten eine gute Übereinstimmung mit den Messungen. Die aus den Schiffsmessungen berechneten Quotienten stimmen auch mit den Ergebnissen der Flugzeugbeobachtungen von 1992 über dem Pazifik (G. Toon, persönliche Mitteilung) gut überein (Abbildung 7.7 a). Die Messungen der anderen Gruppen wurden zu unterschiedlichen Jahreszeiten durchgeführt und besitzen große Variabilitäten, so daß eine Breitengradabhängigkeit der Quotienten nicht eindeutig erkennbar ist.

Abbildung 7.7 b zeigt die beiden Quotienten für die gesamte Atmosphärenschicht von 0-100 km. Für HCl/HF stimmen Messung und Simulation weiterhin gut überein. Für HNO_3/HF liefert die Simulationsrechnung aber ein ausgeprägtes Maximum in den Tropen, welches in unseren Messungen nicht auftritt. In der Simulation wird das Maximum den hohen HNO_3 -Konzentrationen in der oberen Troposphäre zugeschrieben (M. Chipperfield, persönliche Mitteilung).

Die Diskrepanz zwischen Messung und Modell stimmt mit der Beobachtung von Seinfeld (1998) überein, daß globale Chemietransportmodelle dazu tendieren, für die obere Troposphäre höhere HNO_3 Konzentrationen zu berechnen, als die Messungen zeigen. Der Prozeß wird auch als HNO_3/NO_x -Anomalie in der Literatur beschrieben (Chatfield, 1994). Seinfeld nimmt an, daß in der kalten oberen Troposphäre HNO_3 an Zirrus-Eiswolken kondensiert und mit den Aerosolen wieder in niedrigere Höhen gelangt, wo es letztendlich

7. Breitengradabhängigkeit

ausgewaschen wird. Ein derartiger Prozeß ähnelt der in der Stratosphäre der Polargebiete beobachteten Denitrifizierung (Solomon, 1990). Man könnte diesen Vorgang daher als "Troposphärische Denitrifizierung in den Tropen" bezeichnen. Da sich dadurch der Eintrag von NO_x in die Stratosphäre ändert, kann dieser Prozeß die gesamte Stratosphärenchemie in entscheidendem Maße beeinflussen.

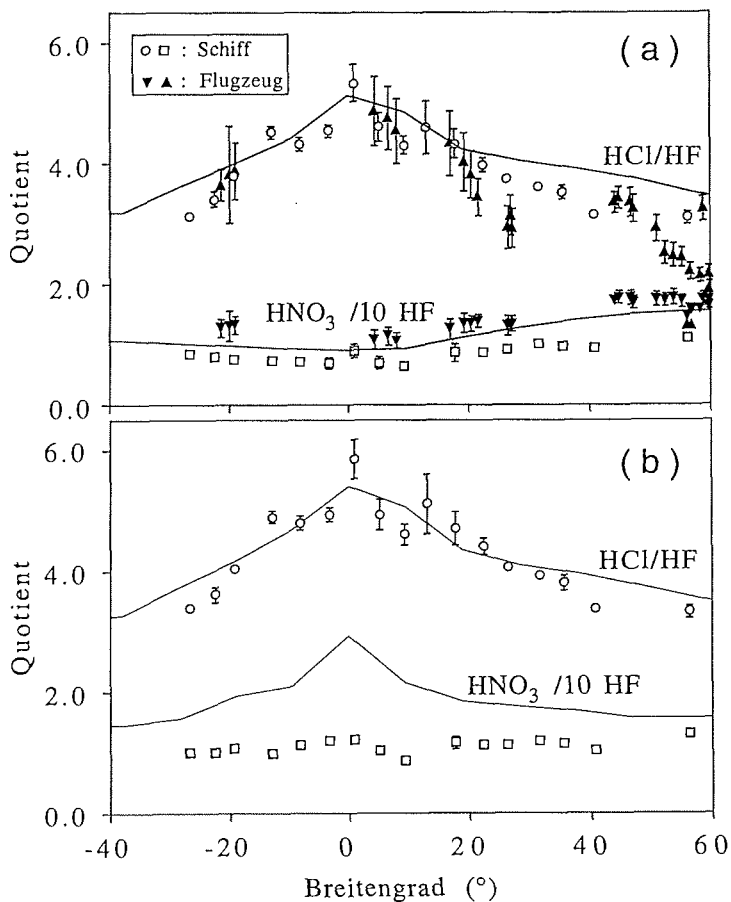


Abb. 7.7: Breitengradvariation der Quotienten HCl/HF und $\text{HNO}_3/10 \times \text{HF}$, gemessen im Oktober/November 1996 an Bord der Polarstern auf dem Atlantik. Zusätzlich sind die Ergebnisse der 2-D-Simulationsrechnungen dargestellt (Chipperfield et al., 1997). Abbildung (a) gibt die Ergebnisse der Höhenschicht oberhalb von 335 K wieder. In Abbildung (b) sind beide Quotienten für die gesamte Atmosphärensäule dargestellt. Abbildung (a) enthält weiterhin die Ergebnisse von Flugzeugmessungen im Pazifik oberhalb 11 km des Jahres 1992 (G. Toon, persönliche Mitteilung).

7. Breitengradabhängigkeit

7.4. Herleitung der VMR Profile von HCl und HF

Neben den Gesamtsäulendichten wurden für HCl und HF zusätzlich die VMR-Profile mit Hilfe der SFIT2-Auswertung bestimmt. Als Anfangsprofile dienten die mit Hilfe der GFIT-Auswertung und der DOS-Transformation modifizierten VMR-Profile. Als Beispiel zeigt Abbildung 7.8 die gemittelten Averagingkerns für drei aufeinanderfolgende Höenschichten von jeweils 5 km Dicke. Die Abbildung zeigt, daß sich die Konzentrationen der einzelnen Höenschichten überlappen und somit nicht unabhängig voneinander sind. Dies muß bei der Interpretation berücksichtigt werden.

Zum Vergleich wurden die Spektren auch mit Hilfe der für die Profilanalyse modifizierten GFIT-Auswertung in drei Höenschichten analysiert. Dazu wurde die Auswertung iterativ durchgeführt, wobei die mittlere Höenschicht, für die eine Breite von 5 km gewählt wurde, von 10 km in der ersten Auswertung bis 20 km in der letzten Auswertung anstieg. Die Ergebnisse stimmen mit den Resultaten der SFIT-Auswertung überein.

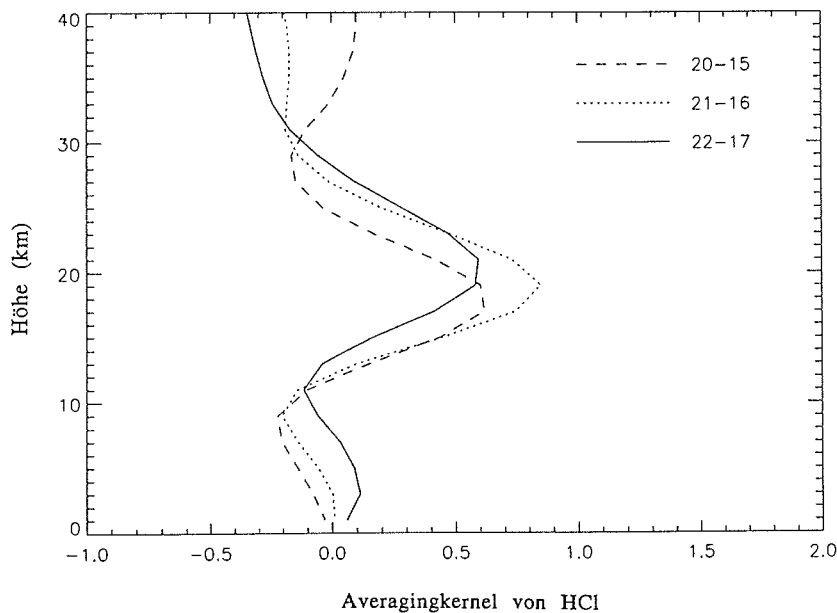


Abb. 7.8: Gemittelte Averagingkerns von HCl für drei aufeinanderfolgende Höhenbereiche. Die Averagingkerns wurden unter der Annahme der HCl-Absorptionslinie bei 2925 cm^{-1} , einer Auflösung von 0.0035 cm^{-1} und einem S/N von 800 berechnet.

Für einige Höenschichten sind in Abbildung 7.9 die Mischungsverhältnisse dargestellt. Man erkennt, daß die Einzelkurven zu

7. Breitengradabhängigkeit

den Polen hin ansteigen. Dies entspricht dem Absinken der Luftmassen beim Meridionaltransport. Der Anstieg der Mischungsverhältnisse zu den Polen hin stimmt mit der gemessenen Abnahme der Gesamtsäulenkonzentrationen überein. Weiterhin zeigen die HCl- und HF-Werte in der Abbildung bei ca. 25°N und S einen Sprung in den Mischungsverhältnissen, der auch in den Gesamtsäulenkonzentrationen (Abbildung 7.6) bereits ersichtlich ist und im folgenden noch diskutiert wird.

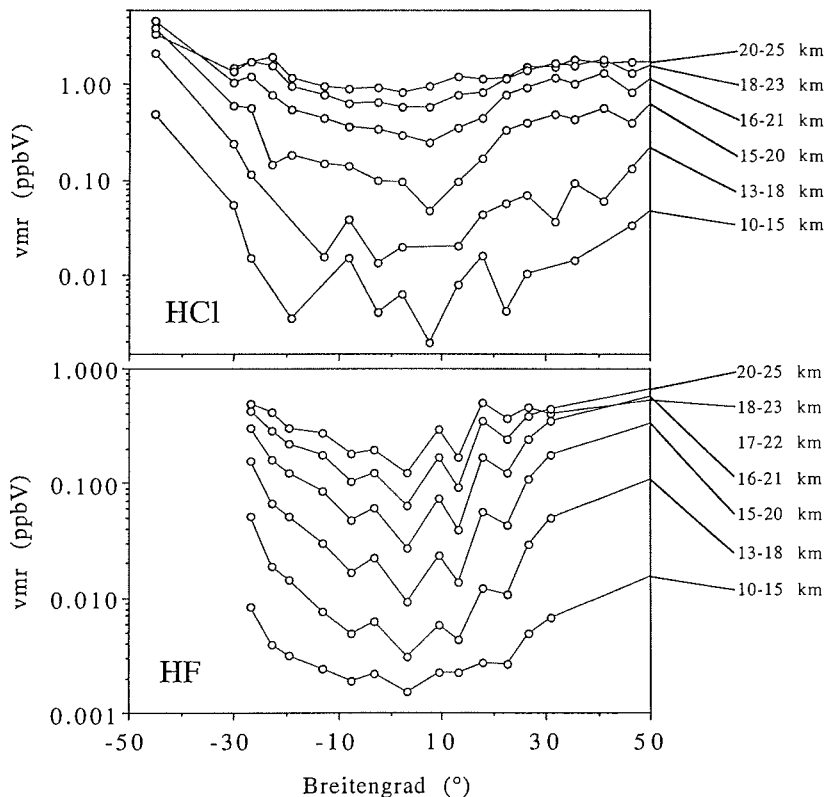


Abb. 7.9: Breitengradvariation einiger aus den Spektren abgeleiteten Mischungsverhältnissen von HCl und HF, gemessen im Oktober/November 1996 an Bord der Polarstern auf dem Atlantik.

Die Ergebnisse unserer Schiffsmessungen sind in Abbildung 7.10 zusammen mit HALOE-Satellitendaten (Russell III et al., 1993) vom Oktober/November 1997 als Isolinien konstanter Mischungsverhältnisse dargestellt. Da nur für wenige Positionen entlang der Schiffsroute im Beobachtungszeitraum HALOE-Daten zur Verfügung standen, beruht der Datensatz der Satellitenbeobachtungen auf dem zonalen Mittel des Zeitraumes Oktober 1996. Die Abbildung enthält weiterhin die

7. Breitengradabhängigkeit

Tropopausenhöhe, die aus den täglich auf dem Schiff gestarteten Ballonsondierungen berechnet wurden. Wie bereits in Kapitel 4.2.5 diskutiert, stimmen die relativen Variationen der Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit vom Breitengrad von Boden- und Satellitenmessungen sehr gut überein. Die Absolutwerte der Bodenmessungen liegen aber um 30% über den HALOE-Daten.

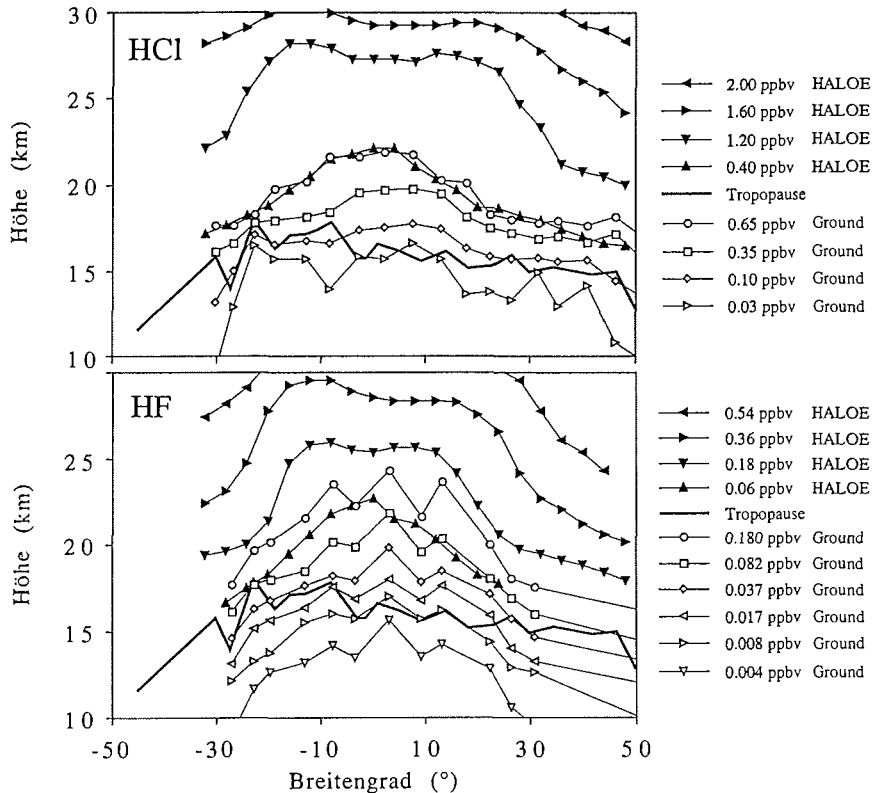


Abb. 7.10: Isolinien konstanter Mischungsverhältnisse zusammen mit HALOE-Satellitendaten (J. Russell III, 1993; UARS-HALOE-Datenbank des WWC) und der aus den Ballonsondierungen berechneten Tropopausenhöhe.

Die Satellitenmessungen werden durch die bodengebundenen Schiffsmessungen sehr gut ergänzt. Die Breitengradabhängigkeit beider Substanzen wird durch den HALOE-Satelliten oberhalb von 100 mbar (ungefähr 17 km) erfasst. Unsere Bodmessungen ermöglichen die Bestimmung der VMR-Profile bis ca. 23 km. Die Benutzung beider Datensätze ermöglicht es, ein umfassenderes Bild der Chemie und Dynamik der Atmosphäre aufzustellen.

Der in Abbildung 7.9 beobachtete Sprung in den Mischungsverhältnissen bei 25°N und S ist auch in den Isolinien klar

7. Breitengradabhängigkeit

erkennbar. Ein Vergleich mit der Tropopausenhöhe zeigt, daß der Sprung nicht durch Variationen in der Tropopause verursacht wird. Der Anstieg der Isolinien in den Tropen läßt sich durch die Kombination der Bildungsprozesse beider Substanzen zusammen mit der globalen Zirkulation in der Stratosphäre erklären. Bei dem Aufsteigen der Luftmassen in den Tropen werden die FCKW's photochemisch abgebaut, und es bilden sich HCl und HF mit ihren mit der Höhe ansteigenden Konzentrationsprofilen. Die an HCl bzw. HF angereicherten Luftmassen gelangen zu den Polen, sinken dort ab und fließen in der unteren Stratosphäre zurück zum Äquator. Nach Holton et al. (1995) und Mote et al. (1996) existiert in der Stratosphäre bei ungefähr 25°N bzw. S eine Transportbarriere, die sogenannte Subtropenbarriere, welche einen Austausch von Luftmassen über die Barriere hinaus verhindert. Dadurch können die an HCl und HF reichen Luftmassen nicht in die untere Stratosphäre der Tropen zurückfließen. Die Mischungsverhältnisse beider Spurengase sind daher bei gleichen Höhen in den Tropen geringer als außerhalb der Transportbarriere in Übereinstimmung mit unseren Messungen.

Für HF ist der Gradient ausgeprägter als für HCl. Dies läßt sich dadurch erklären, daß HF in größeren Höhen der Atmosphäre photochemisch gebildet wird als HCl. Zusätzlich besitzt HCl auch Quellen in der Troposphäre. Die Ergebnisse der Boden- und Satellitenmessungen deuten darauf hin, daß die Subtropenbarriere direkt über der Tropopause bei ungefähr 25°N und 25°S beginnt und bis in eine Höhe von ca. 25 km reicht.

Die Isolinien von HF deuten auch in der Troposphäre auf höhere Konzentrationen außerhalb von 25-30 °N bzw. S hin. HF besitzt keine direkten Quellen in der Troposphäre, so daß ein Stratosphären-Troposphären-austausch in mittleren Breiten als Ursache für die beobachteten Konzentrationen angenommen wird. Da HF in der Troposphäre relativ schnell ausgewaschen wird und bei ca. 30 °N und S die Luftmassen durch die Hadley-Zirkulation aufsteigen (Malberg, 1997), werden innerhalb von 25-30° N und S geringere HF-Konzentrationen gemessen als außerhalb. Es muß aber beachtet werden, daß sich die Höhenschichten in der Auswertung überlappen, so daß die abgeleiteten Mischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre teilweise durch Mischungsverhältnisse aus größeren Höhen beeinflusst werden.

7.5. Gesamtsäulenkonzentrationen troposphärischer Spurengase

Die Gesamtsäulendichten einiger Spurengase der Troposphäre sind in Abbildung 7.11 und 7.12 dargestellt. Die Säulenkonzentrationen von

7. Breitengradabhängigkeit

CH_4 (Abbildung 7.11 a) werden hauptsächlich durch Vertikalbewegungen der Luftmassen und den Bodenluftdruck beeinflusst. Im Vergleich dazu können die interhemisphärischen Unterschiede vernachlässigt werden. CO weist im Gegensatz zu CH_4 eine ausgeprägte Breitengradabhängigkeit auf (Abbildung 7.11 b). CO besitzt auch unter intensiver Sonneneinstrahlung eine Lebensdauer von einigen Wochen, so daß diese Verbindung während des Transportes auf den Atlantik nur in geringem Maße chemisch abgebaut wird. Es ergeben sich in der Nordhemisphäre höhere Werte, die auf dem anthropogenen Eintrag der Kontinente beruhen. In den Tropen der Südhemisphäre wird für CO ein Maximum in den Säulendichten beobachtet, das der Biomassenverbrennung in den Tropen zugeschrieben werden kann (Crutzen et al., 1979).

Vergleichbare Messungen troposphärischer Säulenkonzentrationen auf dem Atlantik wurden bisher nur mit Hilfe niedrig auflösender Gitterspektrometer in den Jahren 1970-1985 zur Detektion von CO und CH_4 durchgeführt (Dianov-Klokov et al., 1989a, b). Globale CO -Messungen wurden nur für einige Monate der Jahre 1981, 1984 und 1994 mit Hilfe des MAPS-Spektrometers an Bord des Space Shuttle erfaßt (Reichle et al., 1984, Neil und Gormsen, 1996). Die Ergebnisse der Schiffsmessungen von Dianov-Klokov et al. (1989a) stimmen mit unseren Werten überein. Sowohl die hohen Werte in der Nordhemisphäre als auch das Maximum in den Tropen tritt bei den Messungen der Jahre 1970-1985 mit ähnlichen Absolutwerten auf. Daraus kann man folgern, daß im Oktoberzeitraum der Jahre 1974-1996 keine signifikanten Änderungen der CO -Konzentrationen sowohl in der Nord- als auch der Südhemisphäre aufgetreten sind.

Abbildung 7.11 b zeigt neben unseren Schiffsmessungen die Ergebnisse der Satellitenbeobachtungen vom Oktober 1994 (V. S. Conners, unveröffentlichte Daten). Man erkennt, daß in den Tropen um bis zu 100 % höhere Werte als bei unseren Schiffsmessungen beobachtet werden. Im Gegensatz dazu stimmen die Ergebnisse der früheren MAPS-Beobachtungen vom Oktober 1984 (Neil und Gormsen, 1996) mit unseren Messungen von 1996 gut überein.

Um die Ergebnisse verschiedener Jahre miteinander vergleichen zu können, muß die jeweilige Intensität der Biomassenverbrennung berücksichtigt werden. Auskunft über die Stärke der Biomassenverbrennung in den Tropen geben Feuerstatistiken, wie sie aus Satellitenbeobachtungen erstellt werden (Malingreau und Gregoire, 1996). Tabelle 7.2 gibt vorläufige Ergebnisse über die Feuerstatistik in Südamerika wieder, ausgedrückt als abgebrannte Fläche (P. Artaxo, persönliche Mitteilung). Man erkennt deutlich, daß die Biomassenverbrennung 1994 wesentlich intensiver war als in den

7. Breitengradabhängigkeit

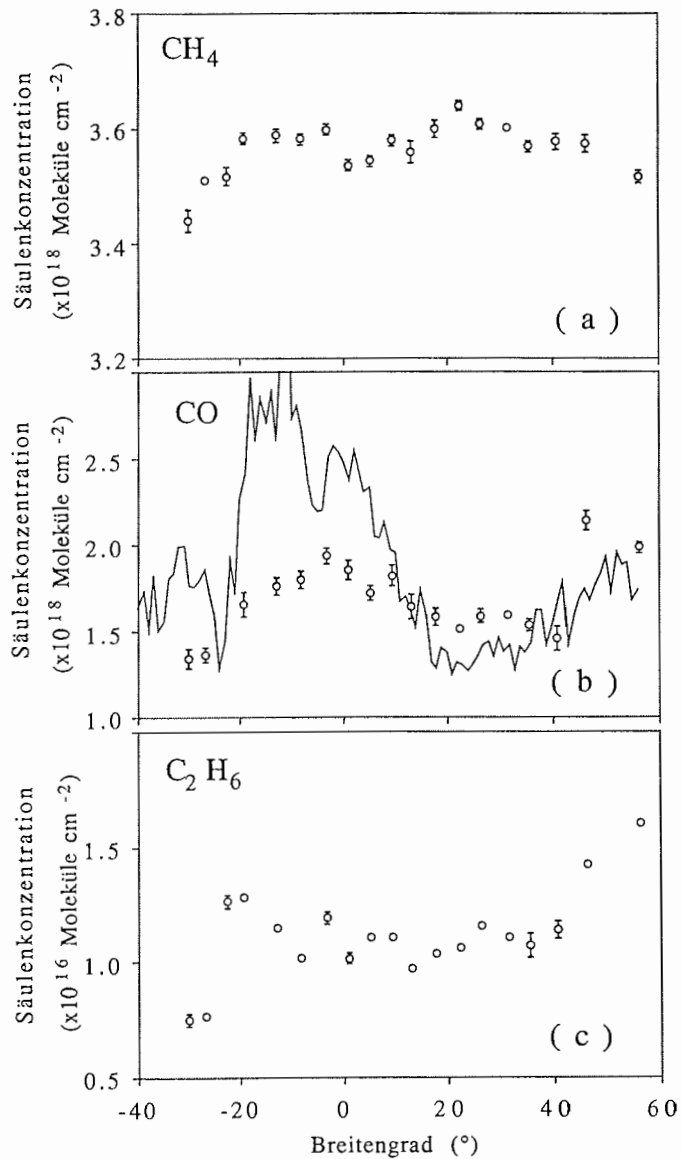


Abb. 7.11: Breitengradvariation der Säulenkonzentrationen von CH_4 , CO und C_2H_6 , gemessen im Oktober/November 1996 an Bord der Polarstern auf dem Atlantik. Für CO sind zusätzlich die Ergebnisse der MAPS-Satellitensondierungen vom Oktober 1994 (V. S. Connors, unveröffentlichte Daten) eingetragen.

7. Breitengradabhängigkeit

Jahren davor und im Jahr danach. Unter der Annahme, daß 1996 ähnliche Werte wie 1995 beobachtet werden, ist es nicht verwunderlich, daß die MAPS Satellitenbeobachtungen deutlich höhere Werte liefern als unsere Messungen. Dies zeigt auch, daß wenige Einzelbeobachtungen, z.B. die MAPS-Messungen von 1984 und 1994, nicht als Grundlage zur Erstellung eines Trends benutzt werden dürfen.

Zeitraum	Fläche (km ²)
1988-1989	17860
1989-1990	13810
1990-1991	11130
1991-1992	13786
1992-1994	14896
1993-1995	29059
1994-1996	18161

Tabelle 7.2: Abgebrannte Waldfläche (in km²) in Südamerika, berechnet aus Satellitenmessungen (P. Artaxo, persönliche Mitteilung).

Die Messungen von C₂H₆ (Abbildung 7.11 c) zeigen eine ähnliche Breitengradabhängigkeit wie CO: hohe Werte nördlich von 40°N und ein Maximum in den Tropen der Südhemisphäre. Beide Substanzen besitzen in der Troposphäre über die anthropogene Produktion und die Biomassenverbrennung ähnliche Quellen und vergleichbare Lebensdauern wie CO in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen.

Für CH₂O (Abbildung 7.12 a) ergeben sich große Variabilitäten und ein Maximum in den Tropen. Durch die kurze Lebensdauer dieser Substanz von wenigen Stunden kann in der marinen Troposphäre der direkte anthropogene Eintrag von den Kontinenten vernachlässigt werden, und es dominiert die Bildung über die Oxidation von CH₄ und der NMHC's. Da die Formaldehydbildung von der Sonnenlichtintensität abhängt, erwartet man ein Konzentrationsmaximum in den Tropen in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen.

In-situ-Messungen über dem Atlantik ergeben Werte von 200 pptv zwischen 30°S und 40°N (Lowe und Schmidt, 1983), die bei 60°N auf 100 pptv absinken. An Bord der Polarstern wurden während der Kampagne In-situ-Bodenmessungen von CH₂O durchgeführt (R. Weller, Alfred-Wegener-Institut). Die Ergebnisse dieser Beobachtungen sind zusätzlich in Abbildung 7.12 a dargestellt (R. Weller, unveröffentlichte Daten). Für den Vergleich mit den Säulenkonzentrationen wurden die In-situ-Daten unter der Annahme einer CH₂O-Schichtdicke von 9 km in Säulenkonzentrationen umgerechnet. Die Annahme bedeutet, daß innerhalb der Schicht das Mischungsverhältnis den In-situ-Daten

7. Breitengradabhängigkeit

entspricht und oberhalb null ist. Beide Beobachtungsmethoden liefern eine ähnliche Breitengradabhängigkeit, wobei nördlich von 40°N die Säulendichtemessungen über den In-situ-Beobachtungen liegen. Der Vergleich zeigt, daß in den Tropen und Subtropen die Annahme einer Schichtdicke von 9 km sinnvoll ist. Der Unterschied nördlich von 40°N deutet darauf hin, daß dort die Schichtdicke größer als 9 km ist.

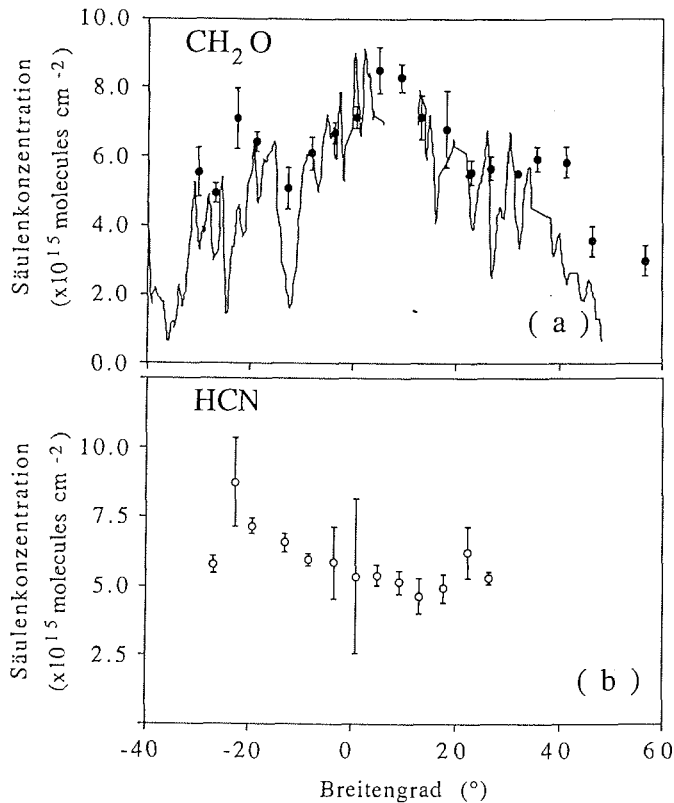


Abb. 7.12: Breitengradvariation der Säulenkonzentrationen von CH₂O und HCN, gemessen im Oktober/November 1996 an Bord der Polarstern auf dem Atlantik. Für CH₂O sind zusätzlich die Ergebnisse von In-situ-Messungen (R. Weller, Alfred-Wegener-Institut, unveröffentlichte Daten) dargestellt, wobei eine Schichtdicke von 9 km angenommen wurde.

Als weiteres Spurengas zeigt Abbildung 7.12 b die Säulenkonzentrationen von HCN. Diese Substanz läßt sich nur sehr schwer detektieren, und spektroskopische Beobachtungen im IR stellen eine der wenigen Meßmethoden dieser Substanz dar (Coffey et al., 1981b; Mahieu et al., 1995). HCN entsteht biogen durch landwirtschaftliche Produktion bzw. Biomassenverbrennung und

7. Breitengradabhängigkeit

anthropogen, z.B. bei der Herstellung von Koks (Mahieu et al., 1995). Die Lebensdauer in der Atmosphäre ist sehr lang und beträgt zwischen ein und fünf Jahren (Cicerone und Zellner, 1983). Messungen der Breitengradabhängigkeit dieses Spurengases existieren nicht.

Unsere Schiffsmessungen liefern höhere Werte in der Südhemisphäre als in der Nordhemisphäre. Die Ergebnisse und der Vergleich mit der Breitengradabhängigkeit von CO und C₂H₆ deuten darauf hin, daß die Biomassenverbrennung für die auf dem Atlantik gemessenen hohen HCN-Konzentrationen in den Tropen der Südhemisphäre verantwortlich ist.

7.6. Herleitung der VMR-Profile von C₂H₆ und CO

Zusätzlich zu den Gesamtsäulen wurden bei CO, C₂H₆ und O₃ die VMR-Profile mit Hilfe der SFIT2-Auswertung aus den IR-Spektren abgeleitet. Für die Interpretation wurden drei Höhenschichten ausgewählt, 0-4 km, 4-12 km und oberhalb von 12 km. Abbildung 7.13 zeigt die gemittelten Averagingkernels für CO. Man erkennt, daß die gemittelten Averagingkernels relativ unabhängig voneinander sind und eine Analyse in drei Höhenschichten erlauben.

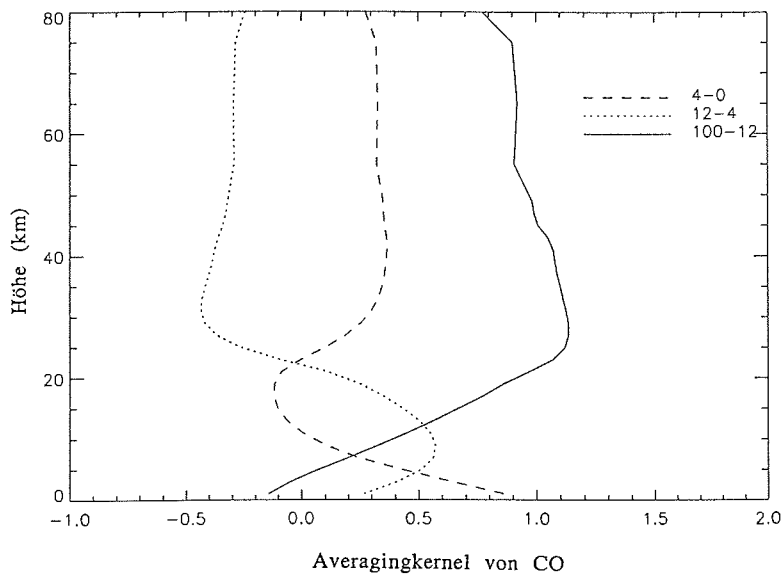


Abb. 7.13: Gemittelte Averagingkernels von CO für drei Höhenbereiche. Die Averagingkernels wurden unter der Annahme der CO-Absorptionslinie bei 2057.0 cm⁻¹, einer Auflösung von 0.01 cm⁻¹ und einem S/N von 500 berechnet.

7. Breitengradabhängigkeit

Die Ergebnisse für CO und C₂H₆ sind in Abbildung 7.14 und 7.15 dargestellt. Die Abbildungen liefern für beide Spurengase eine ähnliche Breitengradabhängigkeit in der Troposphäre. In der Nordhemisphäre ergibt sich ein Maximum in der unteren Höhengschicht. In den Tropen der Südhemisphäre dagegen werden die höchsten Konzentrationen oberhalb von 12 km beobachtet.

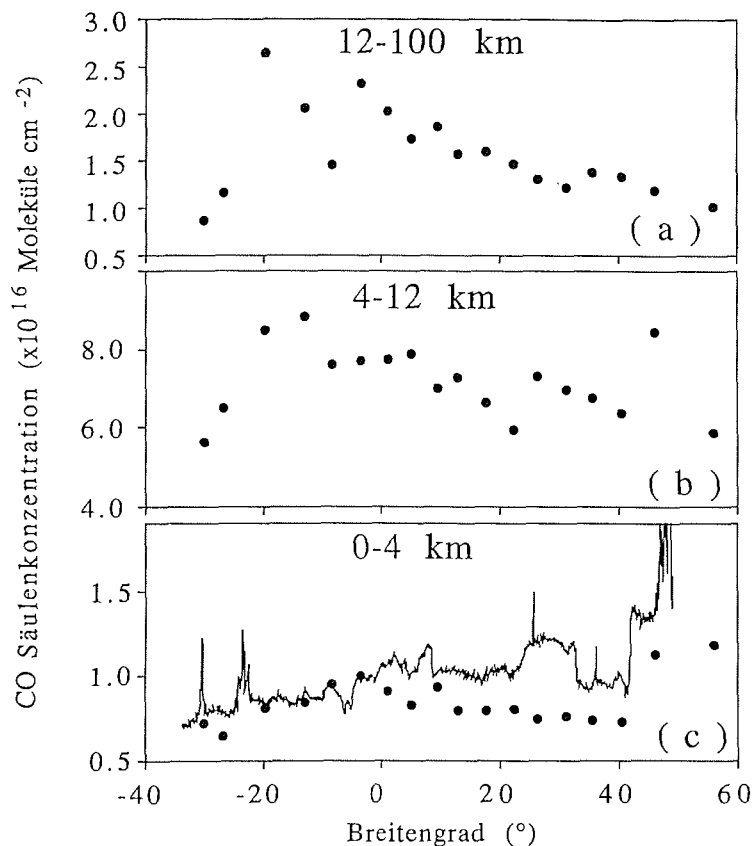


Abb. 7.14: Abgeleitete Säulenkonzentrationen von CO in drei Höhengschichten, gemessen im Oktober/November 1996 an Bord der Polarstern auf dem Atlantik. Zum Vergleich sind für die unterste Höhengschicht die Ergebnisse von In-situ-Messungen (T. Brauers, FZ Jülich, unveröffentlichte Daten) eingetragen, wobei eine Schichtdicke von 4 km angenommen wurde.

Die während der Polarsternkampagne gemessenen CO-In-situ-Bodenwerte (Gautrois, KZ Jülich) eignen sich für einen Vergleich mit den aus den FTIR-Messungen abgeleiteten Mischungsverhältnissen. In Abbildung 7.14 (c) sind diese Daten zusätzlich eingetragen (Gautrois,

7. Breitengradabhängigkeit

unveröffentlichte Daten), wobei die In-situ-Daten unter der Annahme einer Schichtdicke von 4 km in Säulenkonzentrationen umgerechnet wurden. Die Ergebnisse stimmen in der Südhemisphäre gut überein. In der Nordhemisphäre liegen die In-situ-Daten dagegen über den Säulenkonzentrationen. Dies deutet darauf hin, daß die Schichtdicke geringer als 4 km ist.

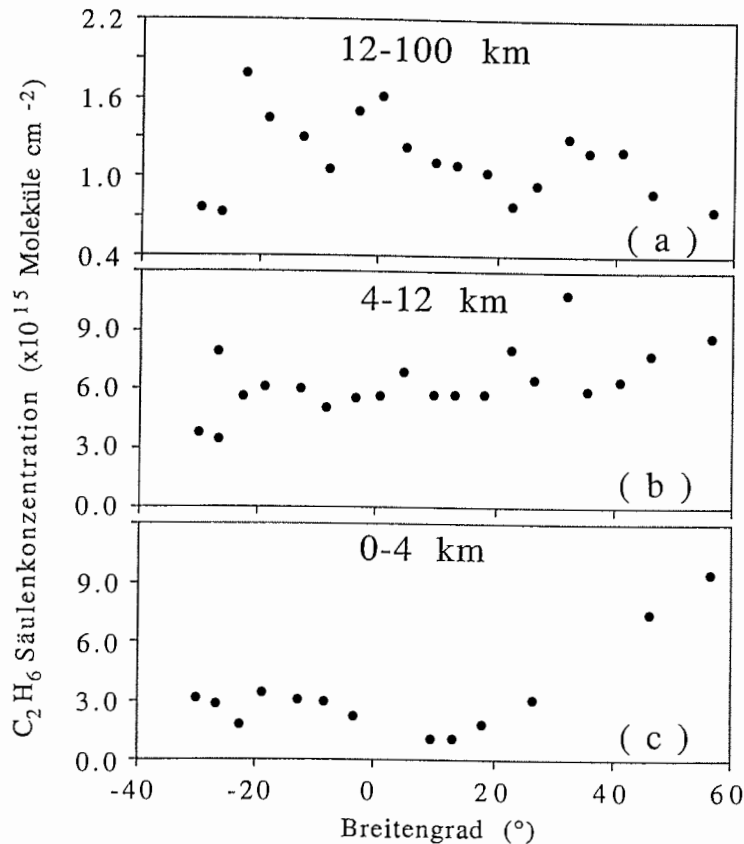


Abb. 7.15: Abgeleitete Säulenkonzentrationen von C_2H_6 in drei Höhenschichten, gemessen im Oktober/November 1996 an Bord der Polarstern auf dem Atlantik.

Man könnte vermuten, daß die hohen CO -Bodenwerte in der Nordhemisphäre durch das Schiff selber verursacht wurden, d.h. das FTIR-Spektrometer mißt beispielsweise die Abgasfahne des Schiffes. Da aber Messungen der Säulenkonzentrationen bei allen früheren Beobachtungen von Dianov-Klokov et al. (1989a) hohe Werte in der Nordhemisphäre aufweisen, kann dieser Effekt ausgeschlossen werden.

7. Breitengradabhängigkeit

Die aus den FTIR-Spektren abgeleiteten groben CO- und C₂H₆-Profile zeigen, daß in der Nordhemisphäre die anthropogen belasteten Luftmassen in der unteren Troposphäre von den Kontinenten auf den Atlantik transportiert werden. Der Vergleich mit den CO-In-Situ-Daten weist darauf hin, daß die Höhenschicht sogar geringer als 0-4 km ist. Beim Transport der Luftmassen von den Quellregionen der Kontinente auf den Atlantik verbleiben die Luftmassen somit in der ursprünglichen Höhenschicht. Oberhalb von 12 km werden dagegen die höchsten CO- und C₂H₆-Konzentrationen in den Tropen beobachtet. Die Biomassenverbrennung in den Tropen beeinflusst somit die Zusammensetzung in der oberen Troposphäre.

Da die Luftmassen in den Tropen auch in die Stratosphäre gelangen, kann die Biomassenverbrennung auch die Stratosphärenchemie beeinflussen. Die eben diskutierten Verbindungen besitzen im Vergleich zu den Zeitskalen, in denen die Luftmassen in die Stratosphäre gelangen, kurze Lebensdauern. Es werden aber durch die Biomassenverbrennung auch Verbindungen gebildet, die beispielsweise direkt in die stratosphärische Ozonchemie eingreifen. Dazu gehört z.B. Methylchlorid, CH₃Cl, welches in der Stratosphäre entsprechend Gleichung 7.1 photolytisch wird (Brasseur und Solomon, 1986; Graedel und Keene, 1995).



Das dabei gebildete Chlor kann durch katalytische Reaktionen O₃ abbauen.

8. Ausblick

In der Arbeit wurden die Möglichkeiten und Grenzen in der Anwendung bodengebundener Absorptionsmessungen mit Hilfe eines Interferometers dargelegt. Im folgenden werden einige Punkte diskutiert, bei denen eine Erweiterung der Meßtechnik oder die Untersuchung weiterer geophysikalischer Fragestellungen möglich und sinnvoll erscheint.

8.1. Verbesserung der Meßtechnik

8.1.1. Verwendung eines Teleskopes

Sämtliche Messungen wurden ohne externes Teleskop durchgeführt. Die Verwendung eines Teleskopes vergrößert die Möglichkeiten sowohl in der Anwendung der Mond- als auch UV/vis-Messungen. Bei den Mondmessungen könnten mit Hilfe eines Teleskops die helleren, d.h. wärmeren Bereiche der Mondoberfläche als IR-Quelle benutzt werden, wodurch sich das S/N der Spektren verbessern würde (siehe Kapitel 4.1.3.2. und Flaud et al., 1988). Weiterhin ließe sich der Meßzeitraum verlängern, da sich bei der Verwendung eines Teleskops das Abbild des Mondes auf der Eingangsblende vergrößern würde, und dadurch auch Messungen bei Mondphasen unterhalb der Halbmondphase durchgeführt werden könnten.

Bei den UV-Messungen unter Ausnutzung der Dopplerverschiebung kann im derzeitigen Zustand nicht die maximale Blende benutzt werden, da dann die Dopplerverschiebung beider Spektren aufgrund des geringen Durchmessers der Sonne auf der Eingangsblende zu gering ist (Kapitel 4.4.4.1). Durch die Verwendung eines Teleskops könnte eine größere Blende benutzt werden, wodurch sich das S/N der Spektren vergrößern würde.

8.1.2. Einsatz gekühlter Schmalbandfilter

Bei den Spurengasmessungen im IR verbessert die Benutzung von gekühlten Schmalbandfiltern das S/N der Spektren aus folgenden Gründen:

i) Bei der Verwendung eines MCT-Detektors wird das Rauschen überwiegend durch den Detektor und die Photonenstatistik erzeugt ($n=0$ bzw. $n=0.5$ in Gleichung 4.5). Wird der Spektralbereich eingeengt, so verbessert sich, bei Dominanz des Photonenrauschens, nach Gleichung 4.5 das S/N der Spektren um einen Faktor $\sqrt{(\Delta v_{\text{breit}}/\Delta v_{\text{schmal}})}$ mit

8. Ausblick

Δv_{breit} : Spektralbereich ohne Filter, Δv_{schmal} : Spektralbereich mit Schmalbandfilter. Dabei wird vorausgesetzt, daß bei dem Einsatz eines Filters durch die Wahl einer größeren Blendenöffnung die Anzahl der einfallenden Photonen konstant bleibt. Da bei Messungen mit einem MCT-Detektor und der Sonne als IR-Quelle die optimale Blende (siehe z.B. Beer, 1992) meistens nicht benutzt werden kann, ohne den Detektor zu übersteuern, kann bei der Wahl von Schmalbandfiltern die Blende vergrößert werden, so daß die gemessene Intensität konstant bleibt.

ii) Außerhalb seiner Durchlaßkurve emittiert ein Filter mit einem Emissionskoeffizienten der nahezu eins beträgt. Befindet sich das Filter hinter dem Strahlteiler, so wird die Strahlung nicht durch das Interferometer moduliert und erscheint nicht als Intensitätsoffset im Spektrum. Die Strahlung wird aber vom Detektor registriert und trägt zum Rauschen im Spektrum bei.

Dieser Strahlungsbeitrag kann im langwelligen IR nicht vernachlässigt werden. In einem Interferometer gelangen nur ca. 10-20 % der einfallenden Strahlung als modulierte Strahlung zum Detektor, so daß die Sonnenstrahlung in einem schmalen Spektralbereich unter Umständen dieselbe Gesamtintensität wie die störende und zum Rauschen beitragende langwellige Emission eines bei Raumtemperatur betriebenen Filters besitzt. Durch den Einbau des Filters in das gekühlte Detektorgehäuse (77 K) verringert sich dieser Emissionsbeitrag drastisch.

Die Verwendung gekühlter Schmalbandfilter im langwelligen IR verbessert somit deutlich das S/N der Spektren und ermöglicht damit unter Umständen die Detektion weiterer Spurengase. Ein für derartige Versuche geeignetes Spurengas ist ClO. Diese Verbindung gilt als eine der Schlüsselsubstanzen des stratosphärischen Ozonabbaus und wird bisher routinemäßig nur mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie gemessen (Crewell et al., 1994; de Zafra et al., 1994). ClO besitzt auch im IR einige schwache Absorptionslinien bei 830 cm^{-1} und konnte in den letzten Jahren auch im IR detektiert werden (Notholt et al., 1995b; Bell, et al., 1996). Die jetzigen Nachweisgrenzen erlauben aber nur für hohe Konzentrationen, z.B. innerhalb des Polarwirbels, eine sichere Quantifizierung der Säulendichten.

Erste Testmessungen mit einem gekühlten Schmalbandfilter wurden im Mai 1998 in Potsdam mit dem mobilen IFS 120M durchgeführt. Dabei wurde ein Filter für den Bereich $820\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$ eingesetzt (Barr Assoc., UK). Ein gemessenes Spektrums im Bereich einer der ClO-Linien ist in Abbildung 8.1 dargestellt. Das Spektrum wurde bei einer Auflösung von 0.0038 cm^{-1} unter Verwendung der Norton Beer Week Apodisation innerhalb von 50 min. mit einem MCT-Detektor (EG&G) aufgenommen. Die ClO-Linie ist gekennzeichnet. Bemerkenswert ist, daß das Spektrum ein S/N von ungefähr 10000 besitzt. Eine erste

Analyse des Spektrums liefert eine Säulenkonzentration von 2.6×10^{14} Molekülen cm^{-2} . Das Spektrum zeigt deutlich, daß es möglich ist, mit Hilfe solarer FTIR-Absorptionsmessungen die Konzentrationen von ClO in einer "ungestörten" Atmosphäre zu vermessen.

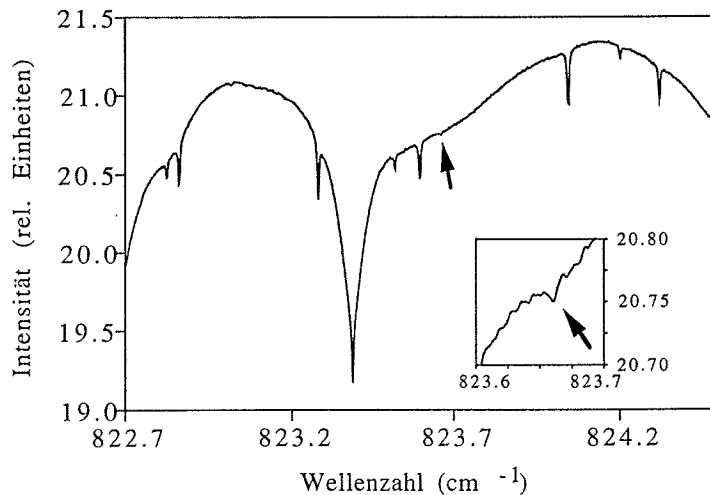


Abb. 8.1: Solares Absorptionsspektrum im Bereich einer ClO-Linie, daß mit Hilfe eines gekühlten Schmalbandfilters aufgenommen wurde. Ein Ausschnitt ist zusätzlich vergrößert dargestellt.

8.1.3. FTUV/vis-Messungen

Die FTUV/vis-Spurengasmessungen sind methodisch noch nicht vollständig ausgeschöpft. Einige wichtige Substanzen, die sich nur im UV/vis nachweisen lassen, werden bisher nur mit Gitterspektrometern erfaßt. Dazu gehören z.B. NO_3 , OCIO oder BrO (Sanders et al., 1987; Carroll et al., 1989; Fiedler et al., 1993). In Kapitel 4.4 der Arbeit wurde dargelegt, daß O_3 , NO_2 und OH mit Hilfe der FTUV/vis Spektroskopie und der Sonne als Lichtquelle vermessen werden konnten. Dies legt den Versuch nahe, auch die oben genannten Substanzen im UV/vis mit Hilfe eines Interferometers zu detektieren.

Als eine der ersten zu untersuchenden Substanzen würde sich NO_3 anbieten. Bei Messungen mit dem Mond als Lichtquelle und bei Mondzenitwinkeln von 84° ergeben sich Absorptionen von ca. 0.3% (Sanders et al., 1987), die sich auch mit einem Interferometer detektieren lassen sollten.

8.1.4. Emissionsmessungen von Spurengasen

Um die Meßlücken zwischen den Mondperioden zu schließen, bietet sich die Emissionsspektroskopie an (Fischer, 1992; Blom et al., 1994). Obwohl bodengebundene Emissionsmessungen mit einem ungekühlten Spektrometer nur die Detektion weniger Spurengase ermöglichen, können doch einige wichtige Verbindungen, wie z.B. HNO_3 , O_3 oder verschiedene FCKW's, detektiert werden (Van Allen et al., 1995). Derartige Messungen wurden an der Koldewey Station auf Spitzbergen mit den kommerziellen Spektrometern IFS120 M und 120 HR mit Erfolg durchgeführt (Becker, 1998). Ein Vergleich mit Sonnen- und Mondabsorptionsmessungen liefert eine gute Übereinstimmung im Bereich von ca. 5% (Becker et al., 1996). Im jetzigen Zustand ist die Auswertung aber sehr zeitaufwendig, so daß keine großen Datenmengen analysiert werden können. Durch eine Erweiterung der Auswertung sollte es möglich sein, die Analyse der Spektren zu automatisieren und die Emissionsmessungen in der Polarnacht in Ergänzung zu den Mondabsorptionsmessungen als Routinemessungen in die arktischen Beobachtungen zu integrieren.

8.1.5. Messungen von Aerosolen

i) Neben den Spurengasmessungen ermöglichen Emissionsmessungen aufgrund der absoluten photometrischen Kalibrierung auch die Erfassung der Aerosolemission. Aus dieser läßt sich unter gewissen Annahmen die optische Dicke des Aerosol ableiten. Erste Testmessungen haben wir in Spitzbergen 1996 durchgeführt (Becker, 1998). Dadurch konnte die optische Dicke troposphärischer Aerosole in der Polarnacht, der Arctic Haze (Shaw, 1995), im IR vermessen werden. Als Beispiel zeigt Abbildung 8.2 ein gemessenes Emissionsspektrum zusammen mit zwei verschiedenen Simulationsrechnungen, die mit und ohne einen Aerosolbeitrag berechnet wurden. Man erkennt deutlich den spektralen Offset, welcher der Aerosolemission zugeschrieben werden kann.

Die Kombination der Aerosolmessungen im IR mit Beobachtungen im UV/vis (solare Photometermessungen, siehe z.B. Herber et al., 1996) ermöglicht Untersuchungen der spektralen Eigenschaften der Aerosole im gesamten Spektrum vom IR bis ins UV. Da Aerosole einen Einfluß auf den Treibhauseffekt haben und ihre Strahlungseigenschaften in Modellrechnungen noch nicht richtig erfaßt werden, sind derartige Messungen von großer Bedeutung.

ii) Neben der Untersuchung optisch dünner Aerosole können mit Hilfe der Emissions- und Streulichtspektroskopie auch größere Teilchen,

8. Ausblick

z.B. Wolkentropfen, untersucht werden. Derartige Experimente werden beispielsweise vom Flugzeug aus durchgeführt (Armbruster und Fischer, 1995). Die Kombination aus Boden- und Flugzeugmessungen ermöglicht es, die spektralen Eigenschaften von Wolken genauer zu untersuchen. Erste Testmessungen wurden im Winter 1997/98 in Berlin/Potsdam durchgeführt.

iii) Gelänge es, auch Absorptionsmessungen ähnlich den Emissionsmessungen zu kalibrieren, könnten eventuell optisch dünne Aerosole in der Tropo- und Stratosphäre im mittleren IR mit Hilfe von Absorptionsmessungen untersucht werden, wobei die optische Dicke die direkte Meßgröße darstellt. Satellitenbeobachtungen, bei denen ein gemessenes Sonnenspektrum außerhalb der Erdatmosphäre als Referenz benutzt werden kann, zeigen z.B. nach dem Ausbruch des Pinatubo 200 cm^{-1} breite Absorptionsspektren mit einer Verringerung der Transmission um bis zu 60%, die den stratosphärischen Sulfataerosolen zugeordnet werden können (Rinsland et al., 1994).

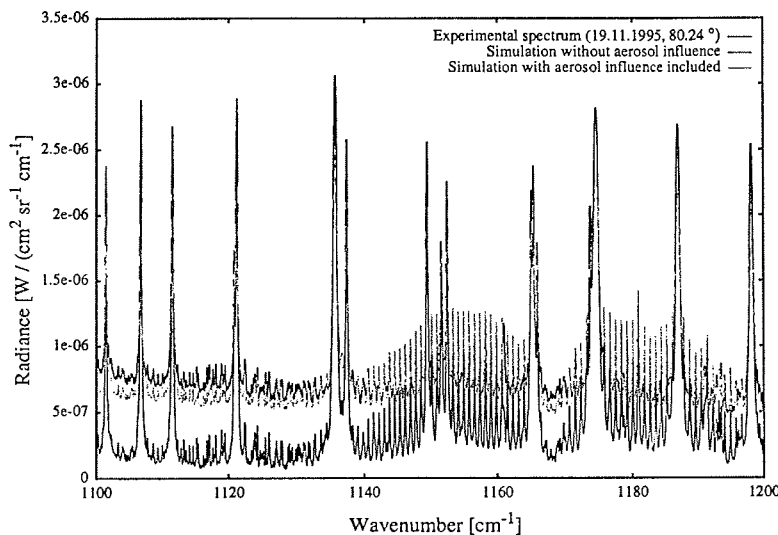


Abb. 8.2: Vergleich eines gemessenen (oben) mit zwei simulierten Emissionsspektren, berechnet mit (oben) und ohne (unten) Aerosolbeitrag (Becker, 1997).

Die Verwendung eines geeichten Schwarzkörperstrahlers zur Kalibrierung mit Temperaturen von typischerweise wenigen hundert Grad C liegt aber weit unterhalb der Sonnentemperatur, wodurch die notwendige Extrapolation sehr ungenau wird. Derzeit wird in Zusammenarbeit mit der Spektrometerfirma Bruker versucht, die Nichtlinearität der Detektoren durch geeignete Meßtechniken exakt zu

erfassen um die Interferogramme nach der Messung zu korrigieren. Dadurch ließen sich Detektoren eventuell ausreichend genau über einen großen Intensitätsbereich kalibrieren, was für eine Extrapolation notwendig ist. Mit Hilfe eines absolut kalibrierten Detektors könnten dann aus gemessenen IR Spektren Spurengaskonzentrationen zusammen mit den Aerosolen ausgewertet werden.

8.1.6. Bestimmung des Isotopenverhältnisses

FTIR-Messungen ermöglichen aufgrund ihrer hohen Auflösung bei einigen Substanzen die getrennte Analyse der verschiedenen Isotope atmosphärischer Spurengase (Rinsland et al., 1985). In Spitzbergen haben wir derartige Messungen zur Analyse des stratosphärischen Isotopenverhältnisses von Ozon durchgeführt (Meier und Notholt, 1996; Meier, 1997).

Ein Vorteil spektroskopischer Methoden gegenüber massenspektroskopischen Messungen besteht darin, daß verschiedene Isotope gleicher Massenzahl in den IR-Spektren unter Umständen unterschiedliche Linienpositionen besitzen und daher spektroskopisch zu trennen sind. So konnten bei unseren Experimenten die Isotopomere $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ getrennt ausgewertet werden, welche massenspektroskopisch nicht trennbar sind.

Unsere Messungen dienten der Untersuchung der Ozonbildungsprozesse in der arktischen Stratosphäre. In-situ-Messungen zeigen, daß O_3 in der Atmosphäre um bis zu 40% gegenüber dem natürlichen Isotopenverhältnis von O_2 angereichert ist, was mit den bekannten Ozonbildungsprozessen nicht erklärt werden kann (Mauersberger, 1981). In der Troposphäre könnten derartige Messungen bei einigen Verbindungen dazu dienen, die anthropogenen und biogenen Quellen der Spurengase zu unterscheiden.

8.2. Bipolare Beobachtungen

Der in Kapitel 6 vorgestellte Vergleich von Messungen aus beiden Polarregionen wurde nur für den Frühjahrszeitraum durchgeführt, da Messungen zu anderen Jahreszeiten nicht zur Verfügung standen. In Kapitel 5 wurde die Bedeutung ganzjähriger Beobachtungen in der Arktis zur Untersuchung der komplizierten chemischen und dynamischen Vorgänge der Tropo- und Stratosphäre dargelegt.

Im Rahmen des NDSC werden an der neuseeländischen Station Arrival Heights in der Antarktis (78°S) seit einigen Jahren FTIR-Spurengasmessungen durchgeführt. Die Station befindet sich nur wenige

8. Ausblick

Kilometer von der amerikanischen Station McMurdo entfernt (siehe Kapitel 6). Seit Mai 1998 können dort auch Spurengasmessungen mit dem Mond als IR-Lichtquelle durchgeführt werden, so daß ganzjährig Messungen möglich sind. Erste Ergebnisse dieser Beobachtungen liegen jetzt vor (S. Woods, NIWA, persönliche Mitteilung). Es liegt nahe, den in Kapitel 6 vorgestellten Vergleich für ganzjährige Beobachtungen fortzusetzen, um die chemischen und dynamischen Vorgänge in der Atmosphäre beider Polargebiete genauer zu untersuchen.

8.3. Untersuchung dynamischer Prozesse in der Atmosphäre

8.3.1. Untersuchung dynamischer Vorgänge durch Spurengasmessungen vom Schiff aus

In Kapitel 7 konnte gezeigt werden, daß es mit Hilfe von FTIR Spurengasmessungen vom Boden aus möglich ist, dynamische Vorgänge in der oberen Tropo- und unteren Stratosphäre zu untersuchen. Derartige Beobachtungen sind von großer Bedeutung für die gesamte Atmosphärenchemie und Dynamik. Dazu gehören z.B. Untersuchungen der Subtropenbarriere oder des Stratosphären/Troposphären austausches.

Es ist geplant, derartige Messungen fortzusetzen, z.B. bei der Polarsternexpedition ANT-XVII/1 im Winter 1999/2000. Dabei könnten, wie bei 8.1.2. beschrieben, Schmalbandfilter eingesetzt werden, um das S/N in ausgewählten Spektralbereichen zu verbessern. Die Messungen sollten sich dann auf die Spektralbereiche konzentrieren, in denen die Spurengase absorbieren, welche für die Untersuchung dynamischer Effekte von Bedeutung sind, z.B. HCl oder HF. Dadurch könnte eine verbesserte Höhenauflösung der abgeleiteten Mischungsprofile und somit genauere Informationen über die dynamischen Vorgänge erreicht werden. Weiterhin sollten derartige Messungen zu verschiedenen Jahreszeiten durchgeführt werden, um die Variabilitäten der Subtropenbarriere zu erfassen.

8.3.2. Kombination von Boden- und Satellitenbeobachtungen

Die Kombination aus Boden- und Satellitenbeobachtungen hat sich zur Untersuchung dynamischer Vorgänge in den Tropen und Subtropen als sehr sinnvoll erwiesen (Kapitel 7). Während mit Hilfe der Bodenmessungen bei einigen Verbindungen grobe Konzentrationsprofile bis ca. 20 km erhalten werden können, ermöglichen es die Satellitenbeobachtungen, die Profile ab ca. 15 km zu vermessen. Die gemeinsame Interpretation der Satelliten- und Bodenmessungen

ermöglicht es chemische und dynamische Vorgänge in der unteren Stratosphäre und oberen Troposphäre besser zu untersuchen.

In der hohen Arktis ermöglichen einige Satelliten die Messung der Spurengaskonzentrationen (z.B. TOMS, Heath et al., 1975; GOME, Burrows et al., 1992; UARS, Dessler et al., 1998). Da die meisten Satelliteninstrumente aber die Sonne als Lichtquelle benötigen, können in der hohen Arktis keine ganzjährigen Spurengasmessungen durchgeführt werden. Mit dem Start des polumlaufenden ENVISAT-Satelliten im Jahre 1999 ergeben sich Möglichkeiten der Kombination von Boden- und Satellitenbeobachtungen. An Bord des Satelliten werden sich verschiedene Spektrometer befinden, welche eine Vielfalt atmosphärischer Spurengase in Absorption und Emission vom IR- bis in den UV-Bereich vermessen. Bei vielen Spurengase wird es möglich sein, die Konzentrationsprofile zu bestimmen. Als Beispiel seien hier das MIPAS-Interferometer (Reading und Rast, 1992) und der SCIAMACHY-Gitterspektrograph (Burrows und Chance, 1992) genannt. Das MIPAS-Interferometer soll die Konzentrationsprofile verschiedener Spurengase und die Temperatur aus IR-Emissionsmessungen vermessen. Mit Hilfe des SCIAMACHY-Spektrographen sollen mit Hilfe des rückgestreuten Sonnenlichtes sowie durch direkte Sonnen- und Mondabsorptionsmessungen die Gesamtsäulen und Profile einiger Spurengase sowie Aerosole erfaßt werden.

8.4. Untersuchung von langfristigen Änderungen in der Zusammensetzung der Atmosphäre

Ein Ziel der Bodenmessungen im Rahmen des NDSC ist die Beobachtung von langfristigen Änderungen der Zusammensetzung der Stratosphäre (Kurylo, 1991). Bei einigen Verbindungen, wie HCl oder HF ist der Langzeitanstieg von 3 bzw. 7% bereits in unseren Meßdaten ersichtlich. Der bisherige Datensatz von sechs Jahren erlaubt aber noch keine sichere Quantifizierung langfristiger Trends. In den kommenden Jahren erscheint es aber mit Verlängerung des Datensatzes sinnvoll, Langzeitänderungen in der Zusammensetzung der Stratosphäre zu untersuchen.

Derartige Untersuchungen sollten auch die troposphärischen Spurengase beeinhalteten. Wie in Kapitel 5 diskutiert, sind Änderungen der Konzentrationen troposphärischer Spurengase unter Umständen Indikatoren für Änderungen der Oxidationskapazität der Atmosphäre, welche wiederum unter anderem von der UV-Strahlung abhängt. Ein erster Vergleich der N₂O Säulenkonzentrationen vom ISSJ mit In-situ-Bodenmessungen ergibt unterschiedliche Langzeittrends (R. Zander,

8. Ausblick

persönliche Mitteilung). Dies deutet eventuell auf Änderungen der Tropopausenhöhe oder der UV-Strahlung hin.

9. Danksagung

Mein größter Dank gilt dem früheren Leiter unserer Arbeitsgruppe in Potsdam, Dr. H. Gernandt, für die Unterstützung und die Vielzahl an kritischen Diskussionen und Kommentaren in den letzten Jahren. Weiterhin möchte ich besonders Dr. R. Weller vom AWI in Bremerhaven danken, nicht nur für unveröffentlichte CH₂O-In-Situ-Daten von der ALBATROSS-Schiffskampagne, sondern vor allen Dingen für die zahlreiche Anregungen und wertvollen Diskussionen. Auch unser jetziger Leiter der Arbeitsgruppe, Prof. Dr. Dethloff, hat durch hilfreiche Diskussionen zum Gelingen des gesamten Vorhabens beigetragen. Ihm sei hier herzlich gedankt.

Frau Prof. Dr. K. Labitzke und Herrn Prof. Dr. J. Fischer von der FU Berlin danke ich für die wohlwollende Förderung der Arbeit. Herrn Prof. Dr. Augstein als Sektionsleiter der Physik I des AWI danke ich für die gesamte Unterstützung der letzten 7 Jahre, seit ich im AWI beschäftigt bin. Ebenso sei Herrn Prof. Dr. Schrems vom AWI Bremerhaven für vielfältige Unterstützungen gedankt, besonders in Bezug auf die Schiffskampagnen an Bord der Polarstern.

Für die zahlreichen Diskussionen und die Unterstützung innerhalb der Arbeitsgruppe danke ich Dr. M. Rex, Dr. R. Neuber, Dr. P. von der Gathen und Dr. R. Lehmann. Dr. Lehmann danke ich weiterhin für die Modellrechnungen mit Hilfe des 1-D-Modells beim Vergleich der Messungen aus der Arktis mit den Ergebnissen der Antarktis. Weiterhin sei allen Mitarbeitern, die direkt bei den FTS-Messungen beteiligt waren, an dieser Stelle gedankt. Dazu gehören Dr. E. Becker, Dr. A. Meier, H. Schütt, I. Beninga, C. Weinzierl, J. Warming und U. Schwarz. Umfangreiche Hilfe erhielt ich am AWI auch durch unsere Rechnergruppe, Herrn E. Claudius, H. Gericke und U. Eggert, und unsere Bibliothekarin, Frau Sass.

Ein Großteil der Auswertung wurde am JPL (Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena) während zweier mehrwöchiger Aufenthalte durchgeführt. Herrn Dr. G. Toon danke ich für die Einladungen, die finanzielle Unterstützung bei beiden Aufenthalten, für zahlreiche Diskussionen und die Hilfe bei den Modifikationen, die nötig waren, die Auswerterroutine an unsere Datensätze anzupassen.

Am Langley Research Center (NASA Hampton) konnte ich die während der Schiffsexpedition gemessenen Spektren mit Hilfe der SFIT2-Auswertung analysieren. Herrn Dr. C. Rinsland und Dr. N. Pougatchev danke ich nicht nur für die gemeinsame Auswertung, sondern auch für die Einladung, die finanzielle Unterstützung und zahlreiche Diskussionen und Anregungen.

9. Danksagung

Der DFG danke ich für die finanzielle Unterstützung des Forschungsaufenthaltes am NIWA (National Institute of Water and Atmospheric Research, Lauder, Neuseeland). Weitere finanzielle Unterstützung erfuhr ich während des Aufenthaltes auch vom NIWA selbst. Den Herren Dr. N. Jones, Dr. S. Woods und P. Johnston, B. McNamara und J. Robinson vom NIWA danke ich für zahlreiche Diskussionen und Hilfen während meines Aufenthaltes in Lauder. Besonders Herrn Dr. B. Conners sei für die zahlreichen Diskussionen über Auswertelgorithmen zur Analyse von Konzentrationsprofilen gedankt.

Der Firma Bruker sei für die kostenlose Leihgabe eines Spektrometers und Solartrackers gedankt. Stellvertretend seien Dr. A. Keens und Herr J. Gast genannt.

Dr. M. Chipperfield (Universität Cambridge) danke ich für die Berechnung und Bereitstellung der Ergebnisse des 2-D und 3-D-Chemietransportmodells für unsere Messungen in Spitzbergen und entlang der Fahrtroute der "Polarstern". V. S. Conners (NASA Langley Research Center, Hampton) stellte unveröffentlichte CO-Daten des MAPS-Satellitenspektrometers vom Oktober 1994 zur Verfügung. Von P. Artaxo (Instituto de Fisica, Universidade de Sao Paulo) erhielt ich die Liste der Satellitendaten über die Feuerstatistik in den Tropen der letzten Jahre. M. Gautrois und Dr. R. Koppmann (Institut für Atmosphärenchemie, FZ Jülich) danke ich für unveröffentlichte CO-Daten der ALBATROSS-Schiffskampagne. Dr. W. Bell und Dr. C. P. Walsh vom NPL (National Physics Laboratory, Teddington) danke ich für die interessante Zusammenarbeit bei den AWI-NPL-Vergleichsmessungen in Spitzbergen.

In der Anfangsphase meiner Beschäftigung mit FTIR-Spurengasmessungen erfuhr ich wertvolle Unterstützung durch Dr. T.v. Clarmann und Dr. G. Stiller vom Institut für Meteorologie und Klimaforschung der KFK, Karlsruhe. Ihnen und dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. H. Fischer, sei an dieser Stelle gedankt.

Frau H. Henschel sei herzlich gedankt für das mühevoll Korrekturlesen in letzter Minute. Vielen weiteren, hier nicht genannten Kollegen des Alfred-Wegener-Institutes in Potsdam und Bremerhaven gilt mein herzlicher Dank für die gesamte Unterstützung während der letzten Jahre.

Zuletzt sei H. Notholt für die gesamte Unterstützung und Rücksichtnahme gedankt sowie Gerda, Clara und Christine für all die Abwechslung.

10. Literatur

- Abrams, M.C., G.L.Manne, M.R.Gunson, M.M.Abbas, A.Y.Chang, A.Goldman, F.W.Irion, H.A.Michelsen, M.J.Newchurch, C.P.Rinsland, R.J.Salawitch, G.P.Stiller, and R.Zander, Trace gas transport in the Arctic vortex inferred from ATMOS ATLAS-2 observations during April 1993, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2345-2348, 1996.
- Adrian, G.P., T.Blumenstock, H.Fischer, L.Gerhardt, T.Gulde, H.Oelhaf, P.Thomas, O.Trieschmann, Column amounts of trace gases derived from ground-based measurements with MIPAS during CHEOPS III, *Geophys. Res. Lett.*, 18, 783-786, 1991a.
- Adrian, G. P., T.Blumenstock, H.Fischer, L.Gerhardt, T.Gulde, H.Oelhaf, P. Thomas, and O.Trieschmann, Column amounts of trace gases derived from ground based IR-spectroscopic measurements in the north polar winter, Proceedings of the First European Workshop on Polar Stratospheric Ozone, 3-5 October 1990, Schliersee FRG, Air Pollution Research Report 34, Commission of the European Communities, Ed. J. pp. 25-28, 1991b.
- Adrian, G. P., T. Blumenstock, H. Fischer, E. Frank, T. Gulde, H. Oelhaf, P. Thomas, and O. Trischmann, Column amounts and some information on the vertical distribution of trace gases in the late north polar winter 1990, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96, 272, 1992.
- Anderson, J.G., Rocket measurements of OH in the mesosphere, *J. Geophys. Res.*, 76, 7820-7824, 1971.
- Anderson, B.E., J.E.Collins, G.W.Sachse, G.W.Whiting, D.R.Blake, and F. S. Rowland, AASE-II, Observations of trace carbon species distributions in the mid to upper troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 2539-2542, 1993.
- Andreae, M.O., J.Fishman, J.Lindesay, The Southern Tropical Atlantic Region Experiment (STARE): Transport and Atmospheric Chemistry near the Equator-Atlantic (TRACE A) and Southern African Fire-Atmosphere Research Initiative (SAFARI): An introduction, *J. Geophys. Res.*, 101, 23519-23520, 1996.
- Andrews, D., J.Holton, C.Leavy, Middle atmosphere dynamics, Academic Press, London, 1987.
- Ansmann, A., R.Neuber, P.Rairoux, U.Wandinger, Herausgeber, Advances in atmospheric remote sensing with Lidar, Selected papers of the 18th International Laser Radar Conference (ILRC), Berlin, 22-26 July 1996, Springer, Berlin, 1997.
- Armbruster, W., J.Fischer, Multispectral airborne measurements over clouds, *Adv. Space Res.*, 16, 51-54, 1995.
- Arnold, F., H.Schlager, J.Hoffmann, P.Metzinger, S.Spreng, Evidence for stratospheric nitric acid condensation from balloon and rocket measurements in the Arctic, *Nature*, 342, 493-497, 1989.
- Attkison, R., Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review, *Atm. Environ.*, 24A, 1-41, 1990.

10. Literatur

- Austin, J., R.R.Garcia, J.M.Russell III, S.Solomon, A.F.Tuck, On the stratospheric photochemistry of nitric acid, *J. Geophys. Res.*, 5, 5447, 1986.
- Barbe, A., P. Marche, C. Secroun, and P. Jouve, Measurements of tropospheric and stratospheric H₂CO by an infrared high resolution technique, *Geo. Pys. Res. Lett.*, 6, 463-465, 1979.
- Becker, E., A. Meier, J. Notholt, Comparison of ground-based FTIR trace gas measurements with the sun, the moon and in IR emission, *Air pollution research report 56*, Edt.: J. A. Pyle, N. R. P. Harris, G. T. Amanatidis, *Polar Stratospheric ozone*, Luxembourg, ISBN 92-827-5722-6, pp. 335-339, 1996.
- Becker, E., FTIR-Emissionspektroskopische Untersuchungen der arktischen Atmosphäre, Dissertation, *Berichte zur Polarforschung*, 272, 1998.
- Beer, R., *Remote sensing by Fourier Transform Spectroscopy*, Wiley & Sons, New York, 1992.
- Bell, R.J., *Introductory Fourier transform spectroscopy*, Academic press, New York, 1972.
- Bell, W., C.Paton-Walsh, T.D.Gardiner, P.T.Woods, N.R.Swann, N.A.Martin, L.Donohoe, M.P.Chipperfield, Measurements of stratospheric chlorine monoxide (ClO) from groundbased FTIR observations, *J. Atm. Chem.*, 24, 285-297, 1996.
- Blumenstock, T., H.Fischer, A.Friedle, F.Hase, P.Thomas, Column amounts of ClONO₂, HCl, HNO₃, and HF from ground-based FTIR measurements made near Kiruna, Sweden, in late winter 1994, *J. Atm. Chem.*, 26, 311-321, 1997.
- Blom, C.E., H.Fischer, N.Glatthor, T.Gulde, M.Höpfner, Airborne measurements during the European Arctic Stratospheric Ozone Experiment column amounts of HNO₃ and O₃ derived from FTIR emission sounding, *Geophys. Res. Letters*, 21, 1351-1354, 1994.
- Bolle, H.-J., Radiation and energy transport in the earth atmosphere system, in: *The handbook of Environmental chemistry*, Herausgeber: O. Hutzinger, Springer Verlag, Berlin, 131-303, 1982.
- Brasseur, G., S.Solomon, *Aeronomy of the middle atmosphere*, Reidel Publishing, Dordrecht, 1986.
- Brault, J., Fourier Transform Spectroscopy, in: *High Resolution in Astronomy*, Proceedings of the Fifteenth Advanced Course of the Swiss Society of Astronomy and Astrophysics, Saas-Fee, Herausgeber: A.O.Benz, M.C.E.Huber, M.Mayor, Observatoire de Geneve, Souverny, 1985.
- Brault, J.W., High precision Fourier transform spectrometry: The critical role of phase correction, *Mikrochim. Acta*, III, 215-227, 1987.
- Brown, L.R., C.B.Farmer, C.P.Rinsland, R.Zander, Remote sensing of the atmosphere by high resolution infrared absorption spectroscopy, in: *Spectroscopy of the earth's atmosphere and interstellar medium*, Herausgeber: K.N.Rao und A.Weber, Academic press, San Diego, 97-151, 1992.

10. Literatur

- Brown, L.R., M.R.Gunson, R.A.Toth, F.W.Irion, and C.P.Rinland, The 1995 Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy (ATMOS) Linelist, *Appl. Optics*, 35, 2828-2848, 1996.
- Burnett, C.R., E. B. Burnett, Spectroscopic Measurements of the Vertical Column Abundance of Hydroxyl (OH) in the Earth's Atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 86, 5185-5202, 1981.
- Burnett, C.R., E. B. Burnett, OH Pepsios, *Appl. Opt.*, 22, 2887-2892, 1983.
- Burrows, J.P., K.V.Chance, SCIAMACHY and GOME: the scientific objectives, *SPIE Optical Methods in Atmospheric Chemistry*, 1715, 502-512, 1992.
- Camy Peyret, C., J.-M.Flaud, J.-Y.Mandin, J.-P.Chevillard, J.W.Brault, D.A.Ramsey, M.Vervloet, J.Chauville, *J. Molec. Spectros.*, 113, 208, 1985.
- Carroll, M.A., R.W.Sanders, S.Solomon, A.L.Schmeltekopf, Visible and near-ultraviolet spectroscopy at McMurdo station, Antarctica, 6. Observations of BrO, *J. Geophys. Res.*, 94, 16633-16638, 1989.
- Carlsaw K.S., M.Wirth, A.Tsias, B.P.Luo, A.Dörnbrack, M.Leutbecher, H.Volkert, W.Renger, J.T.Bacmeister, E.Reimer, Th.Peter, Increased stratospheric ozone depletion due to mountain-induced atmospheric waves, *Nature*, 391, 675-678, 1998.
- Chatfield, R.B., Anomalous HNO₃/NO_x ratio of remote tropospheric air: Conversion of nitric acid to formic acid and NO_x?, *Geophys. Res. Letters*, 21, 2705-2708, 1994.
- Chipperfield M.P., D.Cariolle, P.Simon, R.Ramaroson, D.Lary, A three-dimensional modeling study of trace species in the Arctic lower stratosphere during winter 1989-1990, *J. Geophys. Res.*, 98, 7199-7218, 1993.
- Chipperfield M.P., M.Burton, W.Bell, C.P.Walsh, T.Blumenstock, M.T.Coffey, J.W.Hannigan, W.G.Mankin, B.Galle, E.Mahieu, R.Zander, J.Notholt, B.Sen, G.C.Toon, On the use of HF as a reference for stratospheric observations, *J. Geophys. Res.*, 102, 12901-12919, 1997.
- Cicerone, R.J., R.Zellner, The atmospheric chemistry of hydrogen cyanide (HCN), *J. Geophys. Res.*, 88, 10689-10696, 1983.
- v. Clarman, T., Die Bestimmung von Mischungsverhältnissen stratosphärischer Spurengase aus Emissionsspektren im infraroten Spektralbereich, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Report No. KfK 4698, Karlsruhe, ISSN 0303-4003, 1990.
- v. Clarman, T., H.Fischer, F.Friedl-Vallon, A.Linden, H.Oelhaf, C.Piesch, M.Seefeldner, Retrieval of stratospheric O₃, HNO₃ and ClONO₂ profiles from 1992 MIPAS-B Limb emission spectra: Method, results, and error analysis, *J. Geophys. Res.*, 98, 20495-20506, 1993.
- Clough, S.A., F.X.Kneizys, G.P.Anderson, E.P.Shettle, J.H.Chetwynd, L.W.Abreu, L.A.Hall, R.D.Worsham, FASCOD3: Spectral simulation in: *Proceedings of the International Radiation Symposium*, Deebak Publishing, Lille Frankreich, Herausgeber: J.Lenoble und J.F.Geley, 1988.

10. Literatur

- Coffey, M.T., W.G.Mankin, A.Goldman, Simultaneous spectroscopic determination of the latitudinal, seasonal, and diurnal variability of stratospheric N_2O , NO , NO_2 , and HNO_3 , *J. Geophys. Res.*, 86, 7331-7341, 1981a.
- Coffey, M.T., W.G.Mankin, R.J.Cicerone, Spectroscopic detection of stratospheric hydrogen cyanide, *Science*, 214, 333-335, 1981b.
- Crewell, S., K.Künzi, H.Nett, T.Wehr, Aircraft measurements of ClO and HCl during EASOE, *Geophys. Res. Letters*, 21, 1267-1270, 1994.
- Crutzen P. J., A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere, *Pure Appl. Geophys.*, 106-108, 1385-1399, 1973.
- Crutzen, P.J., L.E.Heidt, J.P.Krasnec, W.H.Polloc, W.Seiler, Biomass burning as a source of atmospheric trace gases CO , H_2 , N_2O , NO , CH_3Cl , and COS , *Nature*, 282, 253-356, 1979.
- de Serves, C., Gas phase formaldehyde and peroxide measurements in the Arctic atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 99, 25391-25398, 1994.
- de Zafra, R.L., L.K.Emmons, J.M.Reeves, D.T.Shindell, An overview of millimeter-wave spectroscopic measurements of chlorine monoxide at Thule, Greenland, February-March 1992: Vertical profiles, diurnal variation, and long-term trends, *Geophys. Res. Letters*, 21, 1271-1274, 1994.
- de Angelis, M., M. Legrand, Origins and variations of fluoride in Greenland precipitation, *J. Geophys. Res.*, 99, 1157-1172, 1994.
- Dessler, A.E., M.D.Burrage, J.-U.Grooss, J.R.Holton, J.L.Lean, S.T.Massie, M.R.Schoeberl, A.R.Douglass, C.H.Jackman, Selected science highlights from the first 5 years of the upper atmospheric research satellite (UARS), *Rev. Geophysics*, 36, 183-210, 1998.
- Dianov-Klokov, V. I. and L. N. Yurganov, E.I.Grechko, A.V.Dzhola, Spectroscopic Measurements of Atmospheric Carbon Monoxide and Methane. 1: Latitudinal distribution, *J. Atm. Chem.*, 8, 139-151, 1989a.
- Dianov-Klokov, V. I. and L. N. Yurganov, Spectroscopic Measurements of Atmospheric Carbon Monoxide and Methane. 2: Seasonal Variations and Long-Term Trends, *J. Atm. Chem.*, 8, 153-164, 1989b.
- Dlugokencky, E.J., L.P.Steele, P.M.Lang, and K.A.Masarie, The growth rate and distribution of atmospheric methane, *J. Geophys. Res.*, 99, 17021- 17043, 1994.
- Dobsen, G.M.B., Forty years' research on atmospheric ozone at Oxford: A history, *Appl. Opt.*, 7, 387-405, 1968.
- Douglass, A.R., M.R.Schoeberl, R.S.Stolarski, J.W.Waters, J.M.Russell III, A. E. Roche, and S. T. Massie, Interhemispheric differences in springtime production of HCl and $ClONO_2$ in the polar regions, *J. Geophys. Res.*, 100, 13967-13978, 1996.
- Drayson, J.L., Rapid computation of the Voigt function, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 16, 611-614, 1976.

10. Literatur

- Farmer, C.B., G.C.Toon, P.W.Schaper, J.-F.Blavier, L.L.Lowes, Stratospheric trace gases in the spring 1986 Antarctic stratosphere, *Nature*, 329, 126-130, 1987.
- Fiedler, M., H.Frank, T.Gomer, M.Hausmann, K.Pfeilsticker, U.Platt, Groundbased spectroscopic measurements of stratospheric NO₂ and OClO in Arctic winter 1989/90, *Geophys. Res. Letters*, 20, 963-966, 1993.
- Filler, A.S., Apodisation and interpolation in Fourier-transform spectroscopy, *J. Opt. Soc. Am.*, 52, 762-767, 1964.
- Finlayson-Pitts, B.J., J.N.Pitts Jr., Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- Firard, A., P. Jacquinet, in: *Advanced Optical Techniques*, A.C.S. Van Hell, Herausgeber, North Holland Publ., p. 71-109, 1967.
- Fischer, H., Remote sensing of atmospheric trace constituents using Fourier Transform Spectroscopy, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96, 306-314, 1992.
- Fishman, J., V.G.Brockett, E.V.Browell, W.B.Grant, Tropospheric ozone derived from TOMS/SBUV measurements during Trace A, *J. Geophys. Res.*, 101, 24069-24082, 1996.
- Flaud, J.-M., C.Camy-Peyret, J.W.Brault, C.P.Rinsland, D.Cariolle, Nighttime and daytime variation of atmospheric NO₂ from ground based infrared measurements, *Geophys. Res. Lett.*, 15, 261-264, 1988.
- Gebbie, H.A. Fourier transform versus grating spectroscopy, *Appl. Opt.*, 8, 501-504, 1969.
- Girard, A., G.Fergant, L.Gramont, O.Lado-Bordowsky, J.Laurent, S.Le-Boiteux, M.P.Lemaitre, N.Louisnard, Latitudinal distribution of ten stratospheric species deduced from simultaneous spectroscopic measurements, *J. Geophys. Res.*, 88, 5377-5392, 1983.
- Goetz, A.F.H., J.A.Westphal, A method for obtaining differential 8-13 μ spectra of the moon and other extended objects, *Appl. Opt.*, 6, 1981-1983, 1967.
- Goldman, A., F.H.Murcray, D.G.Murcray, C.P.Rinsland, A search for formic acid in the upper troposphere: a tentative identification of the 1105 cm⁻¹ ν_6 band in high-resolution balloon-borne solar absorption spectra, *Geophys. Res. Lett.*, 11, 307-310, 1984.
- Goldman, A., F.J.Murcray, F.H.Murcray, D.G.Murcray, C.P.Rinsland, Quantification of several atmospheric gases from high resolution infrared solar spectra obtained at the south pole in 1980 and 1986, *Mikrochim. Acta*, 409-415, 1988.
- Graedel, T.E., P.J.Crutzen, *Chemie der Atmosphäre*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1993.
- Graedel, T.E., W.C.Keene, Tropospheric budget of reactive chlorine, *Global Biogeochem. Cycles*, 9, 47-77, 1995.

10. Literatur

- Granier, C., W.M.Hao, G.Brasseur, J.-F.Müller, Land-use practices and biomass burning: Impact on the chemical composition of the atmosphere, in: Biomass burning and global change, Vol 1, Herausgeber: J.S.Levine, MIT Press, Cambridge, MA, 1996.
- Guelachvili, G., Distortions in Fourier spectra and diagnosis, in: Spectrometric Techniques, Vol. II, 1-62, Academic Press, New York, 1981.
- Hao, W.M., M.-H.Liu, D.E.Ward, Impact of deforestation on biomass burning in the tropics, in: Proceedings of global climate change: Science, policy and mitigation strategies, Herausgeber: C.V.Mathai und G.Stensland, Air and Waste Management Association, 273-278, 1994.
- Heath, D.F., A.J.Krueger, H.A.Roeder, B.D.Henderson, The Solar Backscatter Ultraviolet and Total Ozone Mapping Spectrometer (SBUV/TOMS) for NIMBUS G, Opt. Engineering, 14, 323-331, 1975.
- Herber, A., L.W.Thomason, K.Dethloff, P.Viterbo, V.F.Radionov, U.Leiterer, Volcanic perturbation of the atmosphere in both polar regions: 1991-1994, J. Geophys. Res., 101, 3921-3928, 1996.
- Hirschfeld, T., The implications of fluctuation noise in multiplex spectroscopy, Appl. Spectr., 30, 234-236, 1976.
- Holton, J.R., P.H.Haynes, M.E.McIntyre, A.R.Douglass, R.B.Rood, L.Pfister, Stratosphere-troposphere exchange, Rev. Geophys., 33, 403-439, 1995.
- Höpfner, M., C.E.Blom, T.Blumenstock, H.Fischer, T.Gulde, Evidence for the removal of gaseous HNO₃ inside the Arctic polar vortex in January 1992, Geophys. Res. Letters, 23, 149-152, 1996.
- Hov, Ø, N.Schmidbauer, M.Oehme, Light hydrocarbons in the Norwegian Arctic, Atmos. Environ., 23, 2471-2482, 1989.
- Irion, F.W., M.Brown, G.C.Toon, M.R.Gunson, Increase in atmospheric CHF₂Cl (HCFC-22) over Southern California from 1985 to 1990, Geophys. Res. Letters, 21, 1723-1726, 1994.
- Isaksen, I.S.A., O.Hov, S.A.Penkett, and A.Semb, Model analysis of the measured concentration of organic gases in the Norwegian Arctic, J. Atm. Chem., 3, 3-27, 1985.
- Iverson, T., Numerical modelling of the long range atmospheric transport of sulphur dioxide and particulate sulphate to the Arctic, Atmos. Environ., 23, 2571-2596, 1989.
- Iwagami, N., S.Inomata, and T.Ogawa, "Doppler Detection of Hydroxyl Column Abundance in the Middle Atmosphere", J. Atm. Chem., 20, 1-15, 1995.
- Janssen, M.A., Herausgeber, Atmospheric remote sensing by microwave radiometry, John Wiley & sons, Canada, 1993.
- Jacquinet, P., The luminosity of spectrometers with prisms, gratings, or Fabry-Perot etalons, 1954.

10. Literatur

- Jones, N.B., M.Koike, W.A.Mathews, B.M.McNamara, Southern hemisphere mid-latitude seasonal cycle in total column nitric acid, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 593-596, 1994.
- Karcher, F., M.Amodei, G.Armand, C.Besson, B.Dufour, G.Froment, J.P.Meyer, Simultaneous measurements of HNO₃, NO₂, HCl, O₃, N₂O, CH₄, H₂O and CO and their latitudinal variations as deduced from air-borne infrared spectrometry, *Ann. Geophys.*, 4, 425-443, 1988.
- Katti, P.K., K.Singh, A note on the surface accuracy and alignment of the end mirrors in a Michelson interferometer, *Appl. Opt.*, 5, 1962-1963, 1966.
- Kauppinen, J., P.Saarinen, Line-shape distortions in misaligned cube corner interferometers, *Appl. Opt.*, 31, 69-74, 1992.
- Kaye, J.A., T.L.Miller, The ATLAS series of shuttle missions, *Geophys. Res. Letters*, 23, 2285-2288, 1996.
- Knudsen, B.M., G.D.Carver, Accuracy of the isentropic trajectories calculated for the EASOE campaign, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1199-1202, 1994.
- Knudsen, B.M., NADIR Datenbank, NILU, 1997.
- Kurylo, M.J., The global network for the detection of stratospheric change, *SPIE* 1491, 168-178, 1991.
- Labitzke, K., H.van Loon, Some complications in determining trends in the stratosphere, *Adv. Space Res.*, 11, 321-330, 1991.
- Labitzke, K. H.van Loon, *Klimatologie der mittleren Atmosphäre: Beobachtungen bis 80 km Höhe*, *Promet*, 2-4, Deutscher Wetterdienst, Offenbach, 45-57, 1992.
- Levine, J.S., Herausgeber, *Biomass burning and global change*, Vol 1 und 2, MIT Press, Cambridge, MA, 1996.
- Liu X., F.J.Murcray, D.G.Murcray, J.M.Russell III, Comparison of HF and HCl vertical profiles from ground-based high-resolution infrared solar spectra with Halogen Occultation Experiment observations, *J. Geophys. Res.*, 101, 10.175-10.181, 1996.
- Lowe, D. C., U. Schmidt, Formaldehyde (HCHO) measurements in the nonurban atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 88, 10844-10858, 1983.
- Mahieu, E., C.P. Rinsland, R. Zander, P. Demoulin, L. Delbouille, and G. Roland, Vertical Column Abundances of HCN Deduced from Ground-Based Infrared Solar Spectra: Long-Term Trend and Variability, *J. Atm. Chem.*, 20, 299-310, 1995.
- Mahieu, E., R.Zander, L.Delbouille, P.Demoulin, G.Roland, C.Servais, Observed trends in total vertical column abundances of atmospheric gases from IR solar spectra recorded at the Jungfraujoch, *J. Atmos. Chem.*, 28, 227-243, 1997.
- Malberg, H., *Meteorologie und Klimatologie, Eine Einführung*, Springer Berlin, 1997.

10. Literatur

- Malingreau, J.P., J.-M.Gregoire, Developing a global vegetation fire monitoring system for global change studies: A framework, in: Biomass burning and global change, Vol 1, Herausgeber: J.S.Levine, MIT Press, Cambridge, MA, 1996.
- Mandin, J.-Y., J.-P.Chevillard, C.Camy-Peyret, J.-M.Flaud, J.W.Brault, J. Molec. Spectros., 116, 167, 1986.
- Mankin, W.G., M.T.Coffey, Latitudinal distributions and temperal changes of stratospheric HCl and HF, J. Geophys. Res., 88, 10776-10784, 1983.
- Mankin, W.G., M.T.Coffey, A.Goldman, Airborne measurements of stratospheric constituents over the Arctic in the winter of 1989, Geophys. Res. Lett., 17, 473-476, 1990.
- Mauersberger, K., Measurement of heavy ozone in the atmosphere, Geophys. Res. Letters, 8, 935-937, 1981.
- Measures, R.M., Laser remote sensing, John Wiley & Sons, New York, 1983.
- Meier, A., Determiration of atmospheric trace gas amounts and corresponding natural isotopic ratios by means of ground-based FTIR spectroscopy in the high Arctic, Dissertation, Berichte zur Polarforschung, 236, 1997.
- Meier, A., J.Noeholt, Determiration of the isotopic abundances of heavy O₃ as observed in arctic ground-based FTIR spectra, Geophys. Res. Lett., 23, 511-554, 1996.
- Mote, P.W., K.H.Rosenlof, M.E.McIntyre, E.S.Carr, J.C.Gille, J.R.Holton, J.S.Kinnersley, H.C.Pumphrey, J.M.Russell III, J.W.Waters, An atmospheric tape recorder: The imprint of tropical tropopause temperatures on stratospheric water vapour, J. Geophys. Res., 101, 3989-4006, 1996.
- Mount, G.H., R.W.Sanders, A.L.Schmeltekopf, S.Solomon, Visible spectroscopy at McMurdo, Antarctica; 1. Overview and daily variations of NO₂ and O₃, austral spring, 1986, J. Geophys. Res., 92, 8320-8328, 1987.
- Murcray, F.H., D.G.Murcray, W.J.Williams, Infrared emissivity of lunar surface features; 1. Balloon-borne observations, J. Geophys. Res., 75, 2662-2669, 1970.
- Murcray, D.G., D.B.Barker, J.N.Brooks, A.Goldman, W.J.Williams, Seasonal and latitudinal variations of the stratospheric concentrations of HNO₃, Geophys. Res. Lett., 2, 223-225, 1975.
- Murty, M.V.R.K., Some more aspects of the Michelson interferometer with cube corners, J. Opt. Soc. Am., 50, 7-10, 1960.
- Neil, D.O., B.B. Gormsen, Refined analysis of MAPS 1984 global carbon monoxide measurements, in: Biomass burning and global change, Vol 1, Herausgeber: J.S.Levine, MIT Press, Cambridge, MA, 1996.
- Newman, P.A., J.A.Gleason, R.D.McPeters, R.S.Stolarski, Anomalously low ozone over the Arctic, Geophys. Res. Letters, 24, 2689-2692, 1997.
- Norton, R.H., R.Beer, New apodisation functions for Fourier spectrometry, J. Opt. Soc. Am., 66, 259-264, 1976.

10. Literatur

- Norton R.H., C.P.Rinsland, *ATMOS data processing and science analysis methods*, *Appl. Opt.*, 30, 389-400, 1991.
- Notholt, J., R. Neuber, O. Schrems, T. v. Clarmann, Stratospheric trace gas concentrations in the Arctic polar night derived by FTIR-spectroscopy with the moon as IR light source, *Geophys. Res. Letters*, 20, 2059-2062, 1993.
- Notholt, J., The moon as light source for FTIR measurements of stratospheric trace gases during the polar night: Application for HNO₃ in the Arctic, *J. Geophys. Res.*, 99, 3607-3614, 1994.
- Notholt, J., T.v.Clarmann, G.P.Adrian, O.Schrems, Ground-based FTIR measurements of ClONO₂ column amounts in the Arctic, *Geophys. Res. Letters*, 21, 1359-1362, 1994.
- Notholt, J., I. Beninga, O. Schrems, Shipborne FTIR measurements of atmospheric trace gases on a south (33 °S) to North (53 °N) Atlantic traverse, *Appl. Spectr.*, 49, 1525-1527, 1995a.
- Notholt, J., A.Meier, S.Peil, Total column densities of tropospheric and stratospheric trace gases in the undisturbed Arctic summer atmosphere, *J. Atm. Chem*, 20, 311-332, 1995b.
- Notholt, J., R. Lehmann, A. Meier, E. Becker, Seasonal cycles of stratospheric HCl, ClONO₂, HNO₃ and NO₂ in the Arctic during winter 1994/95 compared to previous winters, *Air pollution research report 56*, Edt.: J. A. Pyle, N. R. P. Harris, G. T. Amanatidis, *Polar Stratospheric ozone*, Luxembourg, ISBN 92-827-5722-6, pp. 249-254, 1996.
- Notholt, J., K.Pfeilsticker, Stratospheric trace gas measurements in the near UV and visible spectral range with the sun as light source using a Fourier transform spectrometer, *Appl. Spectr.*, 50, 583-587, 1996.
- Notholt J., G.C.Toon, F.Stordal, S.Solberg, N.Schmidbauer, E.Becker, A.Meier, B.Sen, Seasonal variations of atmospheric trace gases in the high Arctic at 79°N, *J. Geophys. Res.*, 102, 12855-12861, 1997a.
- Notholt, J., H. Schütt, A. Keens, Solar absorption measurements of stratospheric OH in the UV with a Fourier-transform spectrometer *Appl. Optics*, 78, 833-841, 1997b.
- Notholt J., G.C.Toon, R.Lehmann, B.Sen, J.-F.Blavier, Comparison of Arctic and Antarctic trace gas column abundances from ground-based FTIR spectrometry, *J. Geophys. Res.*, 102, 12863-12869, 1997c.
- Oelhaf, H., T.v.Clarmann, H.Fischer, F.Friedl-Vallon, Ch.Fritzsche, A.Linden, Ch.Piesch, M.Seefeldner, W.Völker, Stratospheric ClONO₂ and HNO₃ profiles inside the Arctic vortex from MIPAS-B limb emission spectra obtained during EASOE, *J. Geophys. Res.*, 21, 1263-1266, 1994.
- Okabe, H., *Photochemistry of small molecules*, Wiley & Sons, New York, 1978.
- Peck, E.R., Theory of the corner-cube interferometer, *J. Opt. Sos. Am.*, 38, 1015-1024, 1948.

10. Literatur

- Peter, T., Microphysics and heterogeneous chemistry of polar stratospheric clouds, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48, 785-822, 1997.
- Peterson, D.B., J.M. Margitan, Upper atmospheric satellite Correlative measurement program (UARS-CMP) balloon data atlas, NASA, Washington, DC 20546-0001, 1995.
- Pougatchev, N. S., High resolution IR spectroscopic measurements of atmospheric trace gases total column content above Zvenigorod, Poster presented at the: Quadrennial Ozone Symposium, Charlottesville VA, 1992.
- Pougatchev, N.S., B.J.Connor, C.P.Rinsland, Infrared measurements of the ozone vertical distribution above Kitt Peak, *J. Geophys. Res.*, 108, 16.689-16.697, 1995.
- Pougatchev, N.S., B.J.Connor, N.B.Jones, C.P.Rinsland, Validation of ozone profile retrievals from ground-based solar spectra, *Geophys. Res. Letters*, 23, 1637-1640, 1996.
- Pyle, J.A., N.R.Harris, J.C.Farman, F.Arnold, G.Braathen, R.A.Cox, P.Faucon, R.L.Jones, G.Megie, A.O.Neill, U.Platt, J-P.Pommereau, F.Stordal, An Overview of the EASOE campaign, *Geophys. Res. Letters*, 21, 1191-1194, 1994.
- Rao, K.N., A.Weber, Herausgeber, Spectroscopy of the earth's atmosphere and interstellar medium, Academic press, San Diego, 1992.
- Ramanathan V. R. J. Cicerone, H. B. Singh, and J. T. Kiehl, Trace gas trends and their potential role in climate change, *J. Geophys. Res.*, 90, 5547- 5566, 1985.
- Rasch, P.J., B.A.Boville, G.P.Brasseur, A three-dimensional general circulation model with coupled chemistry for the middle atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 100, 9041-9071, 1995.
- Reading, C.J., M.Rast, The European Space Agency's contribution to atmospheric chemistry, *SPIE Optical Methods in Atmospheric Chemistry*, 1715, 490-501, 1992.
- Reber, C.A., C.E.Trevathan, R.J.McNeal, M.R.Luther, The Upper Atmospheric Research Sattelite (UARS) Mission, *J. Geophys. Res.*, 98, 10643-10647, 1993.
- Reichle, H.G., Jr, V.S.Connors, J.A.Holland, W.D.Hypes, H.A.Wallio, J.C.Casas, B.B.Gormsen, M.S.Saylor, W.D.Hesketh, Middle and upper tropospheric carbon monoxide mixing ratios as measured by a satellite-borne remote sensing during November 1981, *J.Geophys. Res.*, 91, 10865-10887, 1984.
- Rinsland, C.P., V.Malathy Devi, J.-M.Flaud, C.Camy-Peyret, M.A.H.Smith, G.M.Stokes, Identification of ^{18}O -Isotopic lines of ozone in infrared ground-based solar absorption measurements, *J. Geophys. Res.*, 90, 10719-10725, 1985.
- Rinsland, C.P., J.S.Levine, A.Goldman, N.D.Sze, M.K.W.Ko, D.W.Johnson, Infrared measurements of HF and HCl total column abundances above Kitt Peak, 1977-1990: Seasonal cycles, long term increases, and comparison with model calculations, *J. Geophys. Res.*, 96, 15523-15540, 1991a.
- Rinsland, C.P., R.Zander, P.Demoulin, Ground-based infrared measurements of HNO_3 total column abundances: Long-term trends and variability, *J. Geophys. Res.*, 96, 9379-9389, 1991b.

10. Literatur

- Rinsland, C.P., R.Zander, E.Mahieu, P.Demoulin, A.Goldman, D.H.Ehhalt, and J.Rudolph, Ground-based measurements of carbonyl sulphide total column abundance: Long term trends and variability, *J. Geophys. Res.*, 97, 5995-6002, 1992.
- Rinsland, C.P., G.K.Yue, M.R.Gunson, R.Zander, M.C.Abrams, Mid-infrared extinction by sulfate aerosols from the Mt Pinatubo eruption, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 52, 241-252, 1994.
- Rinsland, C.P., N.B.Jones, B.J.Connor, J.A.Logan, N.S.Pougatchev, A.Goldman, F.J.Murcray, T.M.Stephen, A.S.Pine, R.Zander, E.Mahieu, P.Demoulin, Northern and southern hemisphere ground-based infrared spectroscopic measurements of tropospheric carbon monoxide and ethane, *J. Geophys. Res.*, eingereicht, 1998.
- Rodgers, C.D., Retrieval of atmospheric temperature and composition from remote measurements of thermal radiation, *Rev. Geophys.* 14, 609-624, 1976.
- Rodgers, C.D. Information content of ozone retrieval algorithms, in: Report of the international ozone trends panel 1988, Vol. I, WMO Report No. 18, 109-177, 1988.
- Rodgers, C.D., Characterization and error analysis of profiles retrieved from remote sounding measurements, *J. Geophys. Res.*, 5587-5595, 1990.
- Roscoe, H.K., W.H.Taylor, J.D.Evans, A.M.Tait, R.Freshwater, D.Fish, E.K.Strong, R.L.Jones, Automated ground-based star-pointing UV-visible spectrometer for stratospheric measurements, *Appl. Optics*, 36, 6069-6075, 1997.
- Roth, A., Bodengebundene Fernerkundung von Spurengasen der arktischen Stratosphäre mit der Methode der UV/vis-Spektroskopie, Dissertation, Universität Mainz, 1992.
- Röth, E.-P., Ozonloch Ozonsmog, Grundlagen der Ozonchemie, Meyers Forum B.I.-Taschenbuchverlag, Mannheim, 1994.
- Rothman, L.S., C.P.Rinsland, A.Goldman, S.T.Massie, D.P.Edwards, J.-M.Flaud, A.Perrin, C.Camy-Peyret, V.Dana, J.-Y.Mandin, J.Schroeder, A.McCann, R.R.Gamache, R.B.Watson, K.Yoshino, K.V.Chance, K.W.Jucks, L.R.Brown, V.Nemtchinov, P.Varanasi, The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (Hitran atmospheric workstation): 1996 edition, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, eingereicht, 1998.
- Russell III, J., L.L.Gordley, J.H.Park, S.Roland Drayson, W.Donald Hesketh, R.J.Cicerone, A.F.Tuck, J.E.Frederick, J.E.Harris, P.J.Crutzen, The Halogen Occultation Experiment, *J. Geophys. Res.*, 98, 10777-10797, 1993.
- Sanders, R.W., S.Solomon, G.H.Mount, M.W.Bates, A.L.Schmeltekopf, Visible spectroscopy at McMurdo, Antarctica, 3. Observations of NO₃, *J. Geophys. Res.*, 92, 8339-8342, 1987.
- Santee, M.L., L.Froidevaux, G.L.Manney, W.G.Read, J.W.Waters, M.P.Chipperfield, A.E.Roche, J.B.Kumer, J.L.Mergenthaler, and J.M.Russell III, Chlorine deactivation in the lower stratosphere polar regions during late winter: Results from UARS, *J. Geophys. Res.*, 101, 18835-18859, 1996.

10. Literatur

- Schoeberl, M. R., L. R. Lait, P. A. Newman, and J. E. Rosenfield, The Structure of the Polar Vortex, *J. Geophys. Res.*, 97, 7859-7882, 1992.
- Seinfeld, J.H., Atmospheric chemistry and physics of air pollution, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- Seinfeld, J.H., Clouds, contrails and climate, *Nature*, 837-838, 1998.
- Shaw, G.E., The Arctic haze phenomenon, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 76, 2403-2413, 1995.
- Shindell, D.T., D.Rind, P.Lonergan, Increased polar stratospheric ozone losses and delayed eventual recovery owing to increasing greenhouse-gas concentrations, *Nature*, 392, 589-592, 1998.
- Smyth, S., J.Bradshaw, S.Sandholm, S.Liu, S.McKeen, G.Gregory, B.Anderson, R.Talbot, D.Blake, S.Rowland, E.Browell, M.Fenn, J.Merrill, S.Bachmeier, G.Sachse, J.Collins, D.Thornton, D.Davis, H.Singh, Comparison of free tropospheric western Pacific air mass classification schemes for the PEM-West A experiment, *J. Geophys. Res.*, 101, 1743-1762, 1996.
- Solomon, S., Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion, *Nature*, 347, 347-454, 1990.
- Stiller, G.P., T.v.Clarmann, A.Wegner, M.Baumann, E.Frank, H.Oelhaf, Retrieval of tropospheric versus stratospheric partitioning of HCl from ground-based MIPAS FTIR spectra, *J. Quant. Spectros. Radiat. Trans.*, 54, 899-912, 1995.
- Stordal, F. S.Solberg, N.Schmidbauer, Ø.Hov, Hydrocarbons in the Arctic: Observations on the Zeppelin mountain in Ny-Ålesund, Proceedings 5th Int. Symposium on Arctic Air Chem., Copenhagen 1992, Rep. No. 70/93, Roskilde Dänemark, 1993.
- Stolarski, R.S., P.Bloomfield, R.McPeters, J.Herman, Total ozone trends deduced from Nimbus 7 TOMS Data, *Geophys. Res. Letters*, 18, 1015-1018, 1991.
- Stroke, G.W., Photoelectric fringe signal information and range in interferometers with moving mirrors, *J. Opt. Soc. Am.*, 47, 1097-1103, 1957.
- Toon, G.C., C.B.Farmer, R.H.Norton, Detection of stratospheric N₂O₅ by infrared remote sounding, *Nature*, 319, 570-571, 1986.
- Toon, G.C., C.B.Farmer, P.W.Schaper, J.-F.Blavier, L.L.Lowes, Ground-based infrared measurements of tropospheric source gases over Antarctica during the 1986 austral spring, *J. Geophys. Res.*, 94, 11613-11624, 1989.
- Toon, G. C., C. B. Farmer, L. L. Lowes, P. W. Shaper, J.-F.Blavier, R.Norton, Infrared aircraft measurements of stratospheric composition over Antarctica during September 1987, *J. Geophys. Res.*, 94, 16571-16596, 1989.
- Toon, G.C., C.B.Farmer, P.W.Schaper, L.L.Lowes, R.H.Norton, Composition measurements of the 1989 Arctic winter stratosphere by airborne infrared solar absorption spectroscopy, *J. Geophys. Res.*, 97, 7939-7961, 1992a.

10. Literatur

- Toon, G. C., C. B. Farmer, P. W. Shaper, L. L. Lowes, and R. Norton, Evidence for subsidence in the 1989 Arctic winter stratosphere from airborne infrared composition measurements, *J. Geophys. Res.*, 97, 7963-7970, 1992b.
- Toon, G.C., J.-F.Blavier, J.N.Solario, J.T.Szeto, Airborne observations of the composition of the 1992 tropical stratosphere by FTIR solar absorption spectrometry, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 2503-2506, 1993.
- Traub, W. A., K. W. Jucks, D. G. Johnson, and K. V. Chance, Subsidence of the arctic stratosphere determined from thermal emission of hydrogen fluoride, *J.Geophys.Res.*, 100, 11261-11267, 1995.
- Van Allen, R., X.Liu, F.Murcraay, Seasonal variation of atmospheric nitric acid over the South Pole in 1992, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 49-52, 1995.
- Vandaele, A.C., M.Carleer, R.Colin, P.Simon, Long path monitoring of tropospheric O₃, NO₂, H₂CO and SO₂, in: *Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium 1992*, NASA Conference Publication 3266, Herausgeber: R.D.Hudson, University of Maryland, 166, 1993.
- Walsh, C.P., W.Bell, T.Gardiner, N.Swann, P.Woods, J.Noeholt, H.Schütt, B.Galle, W.Arlander, J.Mellqvist, An uncertainty budget for ground-based Fourier transform infrared column measurements of HCl, HF, N₂O, and HNO₃ deduced from results of side-by-side instrument intercomparisons, *J. Geophys. Res.*, 102, 8867-8873, 1997.
- Warneck, *Chemistry of the natural atmosphere*, Academic Press, San Diego, 1988.
- Waters, J.W., L.Froidevaux, W.G.Read, G.L.Manney, L.S.Elson, D.A.Flower, R.F.Jarnet, R.S.Harwood, Stratospheric ClO and ozone from microwave limb sounder on the upper atmospheric research satellite, *Nature*, 362, 597-602, 1993.
- Webster, C.R., R.D.May, D.W.Tooney, L.M.Avallone, J.G.Anderson, P.Newman, L.Lait, M.R.Schoeberl, J.W.Elkins, K.R.Chan, Chlorine chemistry on polar stratospheric cloud particles in the Arctic winter, *Science*, 261, 1130-1134, 1993.
- Wegner, A., G.P.Stiller, T.v.Clarmann, O.Trieschmann, H.Fischer, E.Reimer, Variation of tropospheric HCl amounts over Northern Sweden, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 849-852, 1997.
- WMO Report No. 37, *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994*, Genf, Schweiz, 1995.
- Yurganov, L. N., E. I. Grechko, A. V. Dzhola, Carbon monoxide and total ozone in Arctic and Antarctic regions: seasonal variations, long-term trends and relationships, *Sci. Total Environ.*, 160/1661, 831-840, 1995.
- Zander R., Rinsland C.P., Ehhalt D.H., Rudolph J., Demoulin P., Vertical column abundances and seasonal cycle of acetylene, C₂H₂, above the Jungfraujoch station, derived from IR solar observations, *J. Atm. Chem.*, 13, 359-372, 1991.
- Zander. R., P.Demoulin, E.Mahieu, G.P.Adrian, C.P.Rinsland, A.Goldman, ESMOS II/NDSC-IR spectral fitting algorithms: Intercomparison exercise, *Proceedings of ASA Workshop 1993*, Reims, Frankreich, Univ. of Reims Champagne, Ardenne, pp. 7-12, 1993.

10. Literatur

Zander R., Mahieu E., Demoulin P., Rinsland C.P., Weisenstein D.K., Secular evolution of the vertical column abundances of CHCLF₂ (HCFC-22) in the earths atmosphere inferred from ground-based IR solar observations at the Jungfraujoch and at Kitt-Peak, and comparison with model-calculations, J. Atmos. Chem., 18, 129-148, 1994.

Zeilik, M., S.A.Gregory, E.v.P.Smith, Introductory Astronomy and Astrophysics, Saunders College Publ., Fort Worth, 1992.

Folgende Hefte der Reihe „Berichte zur Polarforschung“ sind bisher erschienen:

- **Sonderheft Nr. 1/1981** – „Die Antarktis und ihr Lebensraum“
Eine Einführung für Besucher – Herausgegeben im Auftrag von SCAR
- **Heft Nr. 1/1982** – „Die Filchner-Schelfeis-Expedition 1980/81“
zusammengestellt von Heinz Köhnen
- **Heft Nr. 2/1982** – „Deutsche Antarktis-Expedition 1980/81 mit FS „Meteor““
First International BIOMASS Experiment (FIBEX) – Liste der Zooplankton- und Mikronektonnetzfänge
zusammengestellt von Norbert Klages
- **Heft Nr. 3/1982** – „Digitale und analoge Krill-Echolot-Rohdatenerfassung an Bord des Forschungsschiffes „Meteor““ (im Rahmen von FIBEX 1980/81, Fahrtabschnitt ANT III), von Bodo Morgenstern
- **Heft Nr. 4/1982** – „Filchner-Schelfeis-Expedition 1980/81“
Liste der Planktonfänge und Lichtstärkemessungen
zusammengestellt von Gerd Hubold und H. Eberhard Drescher
- **Heft Nr. 5/1982** – „Joint Biological Expedition on RRS 'John Biscoe', February 1982“
by G. Hempel and R. B. Heywood
- **Heft Nr. 6/1982** – „Antarktis-Expedition 1981/82 (Unternehmen ‚Eiswarte‘)“
zusammengestellt von Gode Gravenhorst
- **Heft Nr. 7/1982** – „Marin-Biologisches Begleitprogramm zur Standorterkundung 1979/80 mit MS ‚Polarstern‘ (Pre-Site Survey)“ – Stationslisten der Mikronekton- und Zooplanktonfänge sowie der Bodenfischerei
zusammengestellt von R. Schneppenheim
- **Heft Nr. 8/1983** – „The Post-Fibex Data Interpretation Workshop“
by D. L. Cram and J.-C. Freytag with the collaboration of J. W. Schmidt, M. Mall, R. Kresse, T. Schwinghammer
- **Heft Nr. 9/1983** – „Distribution of some groups of zooplankton in the inner Weddell Sea in summer 1979/80“
by I. Hempel, G. Hubold, B. Kaczmaruk, R. Keller, R. Weigmann-Haass
- **Heft Nr. 10/1983** – „Fluor im antarktischen Ökosystem“ – DFG-Symposium November 1982
zusammengestellt von Dieter Adelung
- **Heft Nr. 11/1983** – „Joint Biological Expedition on RRS 'John Biscoe', February 1982 (II)“
Data of micronekton and zooplankton hauls, by Uwe Piatkowski
- **Heft Nr. 12/1983** – „Das biologische Programm der ANTARKTIS-I-Expedition 1983 mit FS ‚Polarstern‘“
Stationslisten der Plankton-, Benthos- und Grundscheppnetzefänge und Liste der Probennahme an Robben und Vögeln, von H. E. Drescher, G. Hubold, U. Piatkowski, J. Plötz und J. Voß
- **Heft Nr. 13/1983** – „Die Antarktis-Expedition von MS ‚Polarbjörn‘ 1982/83“ (Sommerkampagne zur Atka-Bucht und zu den Kraul-Bergen), zusammengestellt von Heinz Köhnen
- **Sonderheft Nr. 2/1983** – „Die erste Antarktis-Expedition von FS ‚Polarstern‘ (Kapstadt, 20. Januar 1983 – Rio de Janeiro, 25. März 1983)“, Bericht des Fahrtleiters Prof. Dr. Gotthilf Hempel
- **Sonderheft Nr. 3/1983** – „Sicherheit und Überleben bei Polarexpeditionen“
zusammengestellt von Heinz Köhnen
- **Heft Nr. 14/1983** – „Die erste Antarktis-Expedition (ANTARKTIS I) von FS ‚Polarstern‘ 1982/83“
herausgegeben von Gotthilf Hempel
- **Sonderheft Nr. 4/1983** – „On the Biology of Krill *Euphausia superba*“ – Proceedings of the Seminar and Report of the Krill Ecology Group, Bremerhaven 12. - 16. May 1983, edited by S. B. Schnack
- **Heft Nr. 15/1983** – „German Antarctic Expedition 1980/81 with FRV ‚Walther Herwig‘ and RV ‚Meteor“ – First International BIOMASS Experiment (FIBEX) – Data of micronekton and zooplankton hauls
by Uwe Piatkowski and Norbert Klages
- **Sonderheft Nr. 5/1984** – „The observatories of the Georg von Neumayer Station“, by Ernst Augstein
- **Heft Nr. 16/1984** – „FIBEX cruise zooplankton data“
by U. Piatkowski, I. Hempel and S. Rakusa-Suszczewski
- **Heft Nr. 17/1984** – Fahrtbericht (cruise report) der ‚Polarstern‘-Reise ARKTIS I, 1983“
von E. Augstein, G. Hempel und J. Thiede
- **Heft Nr. 18/1984** – „Die Expedition ANTARKTIS II mit FS ‚Polarstern‘ 1983/84“,
Bericht von den Fahrtabschnitten 1, 2 und 3, herausgegeben von D. Fütterer
- **Heft Nr. 19/1984** – „Die Expedition ANTARKTIS II mit FS ‚Polarstern‘ 1983/84“,
Bericht vom Fahrtabschnitt 4, Punta Arenas-Kapstadt (Ant-II/4), herausgegeben von H. Köhnen
- **Heft Nr. 20/1984** – „Die Expedition ARKTIS II des FS ‚Polarstern‘ 1984, mit Beiträgen des FS ‚Valdivia‘
und des Forschungsflugzeuges ‚Falcon 20‘ zum Marginal Ice Zone Experiment 1984 (MIZEX)“
von E. Augstein, G. Hempel, J. Schwarz, J. Thiede und W. Weigel
- **Heft Nr. 21/1985** – „Euphausiid larvae in plankton from the vicinity of the Antarctic Peninsula,
February 1982“ by Sigrid Marschall and Elke Mizdalski
- **Heft Nr. 22/1985** – „Maps of the geographical distribution of macrozooplankton in the Atlantic sector of
the Southern Ocean“ by Uwe Piatkowski
- **Heft Nr. 23/1985** – „Untersuchungen zur Funktionsmorphologie und Nahrungsaufnahme der Larven
des Antarktischen Krills *Euphausia superba* Dana“ von Hans-Peter Marschall

- Heft Nr. 24/1985** – „Untersuchungen zum Periglazial auf der König-Georg-Insel Südshetlandinseln/ Antarktika. Deutsche physiogeographische Forschungen in der Antarktis. – Bericht über die Kampagne 1983/84“ von Dietrich Barsch, Wolf-Dieter Blümel, Wolfgang Flügel, Roland Mäusbacher, Gerhard Stäblein, Wolfgang Zick
- * **Heft Nr. 25/1985** – „Die Expedition ANTARKTIS III mit FS ‚Polarstern‘ 1984/1985“ herausgegeben von Gotthilf Hempel.
 - * **Heft Nr. 26/1985** – „The Southern Ocean“; A survey of oceanographic and marine meteorological research work by Hellmer et al.
Heft Nr. 27/1986 – „Spätpleistozäne Sedimentationsprozesse am antarktischen Kontinentalhang vor Kapp Norvegia, östliche Weddell-See“ von Hannes Grobe
 - Heft Nr. 28/1986** – „Die Expedition ARKTIS III mit ‚Polarstern‘ 1985 mit Beiträgen der Fahrtteilnehmer, herausgegeben von Rainer Gersonde
 - * **Heft Nr. 29/1986** – „5 Jahre Schwerpunktprogramm ‚Antarktisforschung‘ der Deutschen Forschungsgemeinschaft.“ Rückblick und Ausblick. Zusammenge stellt von Gotthilf Hempel, Sprecher des Schwerpunktprogramms
 - Heft Nr. 30/1986** – „The Meteorological Data of the Georg-von-Neumayer-Station for 1981 and 1982“ by Marianne Gube and Friedrich Obleitner
 - Heft Nr. 31/1986** – „Zur Biologie der Jugendstadien der Notothenioidei (Pisces) an der Antarktischen Halbinsel“ von A. Kellermann
 - Heft Nr. 32/1986** – „Die Expedition ANTARKTIS IV mit FS ‚Polarstern‘ 1985/86“ mit Beiträgen der Fahrtteilnehmer, herausgegeben von Dieter Fütterer
 - Heft Nr. 33/1987** – „Die Expedition ANTARKTIS-IV mit FS ‚Polarstern‘ 1985/86 – Bericht zu den Fahrtabschnitten ANT-IV/3-4“ von Dieter Karl Fütterer
 - Heft Nr. 34/1987** – „Zoogeographische Untersuchungen und Gemeinschaftsanalysen an antarktischen Makroplankton“ von U. Piatkowski
 - Heft Nr. 35/1987** – „Zur Verbreitung des Meso- und Makrozooplanktons in Oberflächenwasser der Weddell See (Antarktis)“ von E. Boysen-Ennen
 - Heft Nr. 36/1987** – „Zur Nahrungs- und Bewegungsphysiologie von *Salpa thompsoni* und *Salpa fusiformis*“ von M. Reinke
 - Heft Nr. 37/1987** – „The Eastern Weddell Sea Drifting Buoy Data Set of the Winter Weddell Sea Project (WWSP)“ 1986 by Heinrich Hoerber und Marianne Gube-Lehnhardt
 - Heft Nr. 38/1987** – „The Meteorological Data of the Georg von Neumayer Station for 1983 and 1984“ by M. Gube-Lehnhardt
 - Heft Nr. 39/1987** – „Die Winter-Expedition mit FS ‚Polarstern‘ in die Antarktis (ANT V/1-3)“ herausgegeben von Sigrid Schnack-Schiel
 - Heft Nr. 40/1987** – „Weather and Synoptic Situation during Winter Weddell Sea Project 1986 (ANT V/2) July 16 - September 10, 1986“ by Werner Rabe
 - Heft Nr. 41/1988** – „Zur Verbreitung und Ökologie der Seegurken im Weddellmeer (Antarktis)“ von Julian Gutt
 - Heft Nr. 42/1988** – „The zooplankton community in the deep bathyal and abyssal zones of the eastern North Atlantic“ by Werner Beckmann
 - Heft Nr. 43/1988** – „Scientific cruise report of Arctic Expedition ARK IV/3“ Wissenschaftlicher Fahrtbericht der Arktis-Expedition ARK IV/3, compiled by Jörn Thiede
 - Heft Nr. 44/1988** – „Data Report for FV ‚Polarstern‘ Cruise ARK IV/1, 1987 to the Arctic and Polar Fronts“ by Hans-Jürgen Hirche
 - Heft Nr. 45/1988** – „Zoogeographie und Gemeinschaftsanalyse des Makrozoobenthos des Weddellmeeres (Antarktis)“ von Joachim Voß
 - Heft Nr. 46/1988** – „Meteorological and Oceanographic Data of the Winter-Weddell-Sea Project 1986 (ANT V/3)“ by Eberhard Fahrbach
 - Heft Nr. 47/1988** – „Verteilung und Herkunft glazial-mariner Gerölle am Antarktischen Kontinentalrand des östlichen Weddellmeeres“ von Wolfgang Oskierski
 - Heft Nr. 48/1988** – „Variationen des Erdmagnetfeldes an der GvN-Station“ von Arnold Brodscholl
 - * **Heft Nr. 49/1988** – „Zur Bedeutung der Lipide im antarktischen Zooplankton“ von Wilhelm Hagen
 - Heft Nr. 50/1988** – „Die gezeitenbedingte Dynamik des Ekström-Schelfeises, Antarktis“ von Wolfgang Kobarg
 - Heft Nr. 51/1988** – „Ökomorphologie nototheniider Fische aus dem Weddellmeer, Antarktis“ von Werner Ekau
 - Heft Nr. 52/1988** – „Zusammensetzung der Bodenfauna in der westlichen Fram-Straße“ von Dieter Piepenburg
 - * **Heft Nr. 53/1988** – „Untersuchungen zur Ökologie des Phytoplanktons im südöstlichen Weddellmeer (Antarktis) im Jan./Febr. 1985“ von Eva-Maria Nöthig
 - Heft Nr. 54/1988** – „Die Fischfauna des östlichen und südlichen Weddellmeeres: geographische Verbreitung, Nahrung und trophische Stellung der Fischarten“ von Wiebke Schwarzbach
 - Heft Nr. 55/1988** – „Weight and length data of zooplankton in the Weddell Sea in austral spring 1986 (Ant. V/3)“ by Elke Mizdalski
 - Heft Nr. 56/1989** – „Scientific cruise report of Arctic expeditions ARK IV/1, 2 & 3“ by G. Krause, J. Meinke und J. Thiede

- Heft Nr. 57/1989** – „Die Expedition ANTARKTIS V mit FS ‚Polarstern‘ 1986/87“
Bericht von den Fahrtabschnitten ANT V/4-5 von H. Miller und H. Oerter
- * **Heft Nr. 58/1989** – „Die Expedition ANTARKTIS VI mit FS ‚Polarstern‘ 1987/88“
von D. K. Fütterer
- Heft Nr. 59/1989** – „Die Expedition ARKTIS V/1a, 1b und 2 mit FS ‚Polarstern‘ 1988“
von M. Spindler
- Heft Nr. 60/1989** – „Ein zweidimensionales Modell zur thermohalinen Zirkulation unter dem Schelfeis“
von H. H. Hellmer
- Heft Nr. 61/1989** – „Die Vulkanite im westlichen und mittleren Neuschwabenland, Vestfjella und Ahlmannryggen, Antarktika“ von M. Peters
- * **Heft Nr. 62/1989** – „The Expedition ANTARKTIS VII/1 and 2 (EPOS I) of RV ‚Polarstern‘ in 1988/89“, by I. Hempel
- Heft Nr. 63/1989** – „Die Eisalgenflora des Weddellmeeres (Antarktis): Artenzusammensetzung und Biomasse sowie Ökophysiologie ausgewählter Arten“ von Annette Bartsch
- Heft Nr. 64/1989** – „Meteorological Data of the G.-v.-Neumayer-Station (Antarctica)“ by L. Helmes
- Heft Nr. 65/1989** – „Expedition Antarktis VII/3 in 1988/89“ by I. Hempel, P. H. Schalk, V. Smetacek
- Heft Nr. 66/1989** – „Geomorphologisch-glaziologische Detailkartierung des arid-hochpolaren Borgmassivet, Neuschwabenland, Antarktika“ von Karsten Brunk
- Heft Nr. 67/1990** – „Identification key and catalogue of larval Antarctic fishes“, edited by Adolf Kellermann
- Heft Nr. 68/1990** – „The Expedition Antarktis VII/4 (Epos leg 3) and VII/5 of RV ‚Polarstern‘ in 1989“, edited by W. Arntz, W. Ernst, I. Hempel
- Heft Nr. 69/1990** – „Abhängigkeiten elastischer und rheologischer Eigenschaften des Meereises vom Eisgefüge“, von Harald Hellmann
- Heft Nr. 70/1990** – „Die beschalten benthischen Mollusken (Gastropoda und Bivalvia) des Weddellmeeres, Antarktis“, von Stefan Hain
- Heft Nr. 71/1990** – „Sedimentologie und Paläomagnetik an Sedimenten der Maudkuppe (Nordöstliches Weddellmeer)“, von Dieter Cordes
- Heft Nr. 72/1990** – „Distribution and abundance of planktonic copepods (Crustacea) in the Weddell Sea in summer 1980/81“, by F. Kurbjewit and S. Ali-Khan
- Heft Nr. 73/1990** – „Zur Frühdiagenese von organischem Kohlenstoff und Opal in Sedimenten des südlichen und östlichen Weddellmeeres“, von M. Schlüter
- Heft Nr. 74/1990** – „Expeditionen ANTARKTIS-VIII/3 und VIII/4 mit FS ‚Polarstern‘ 1989“
von Rainer Gersonde und Gotthilf Hempel
- Heft Nr. 75/1991** – „Quartäre Sedimentationsprozesse am Kontinentalhang des Süd-Orkey-Plateaus im nordwestlichen Weddellmeer (Antarktis)“, von Sigrun Grünig
- Heft Nr. 76/1990** – „Ergebnisse der faunistischen Arbeiten im Benthal von King George Island (Südschettlandinseln, Antarktis)“, von Martin Rauschert
- Heft Nr. 77/1990** – „Verteilung von Mikroplankton-Organismen nordwestlich der Antarktischen Halbinsel unter dem Einfluß sich ändernder Umweltbedingungen im Herbst“, von Heinz Klöser
- Heft Nr. 78/1991** – „Hochauflösende Magnetostratigraphie spätquartärer Sedimente arktischer Meeresgebiete“, von Norbert R. Nowaczyk
- Heft Nr. 79/1991** – „Ökophysiologische Untersuchungen zur Salinitäts- und Temperaturtoleranz antarktischer Grünalgen unter besonderer Berücksichtigung des β -Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP) - Stoffwechsels“, von Ulf Karsten
- Heft Nr. 80/1991** – „Die Expedition ARKTIS VII/1 mit FS ‚Polarstern‘ 1990“, herausgegeben von Jörn Thiede und Gotthilf Hempel
- Heft Nr. 81/1991** – „Paläoglazialogie und Paläozeanographie im Spätquartär am Kontinentalrand des südlichen Weddellmeeres, Antarktis“, von Martin Melles
- Heft Nr. 82/1991** – „Quantifizierung von Meereseigenschaften: Automatische Bildanalyse von Dünnschnitten und Parametrisierung von Chlorophyll- und Salzgehaltsverteilungen“, von Hajo Eicken
- Heft Nr. 83/1991** – „Das Fließen von Schelfeisen - numerische Simulationen mit der Methode der finiten Differenzen“, von Jürgen Determann
- Heft Nr. 84/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII/1-2, 1989 mit der Winter Weddell Gyre Study der Forschungsschiffe ‚Polarstern‘ und ‚Akademik Fedorov‘“, von Ernst Augstein, Nikolai Bagriantsev und Hans Werner Schenke
- Heft Nr. 85/1991** – „Zur Entstehung von Unterwassereis und das Wachstum und die Energiebilanz des Meereises in der Atka Bucht, Antarktis“, von Josef Kipfstuhl
- Heft Nr. 86/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII mit FS ‚Polarstern‘ 1989/90. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-VIII/5“, von Heinz Miller und Hans Oerter
- Heft Nr. 87/1991** – „Scientific cruise reports of Arctic expeditions ARK VI/1-4 of RV ‚Polarstern‘ in 1989“, edited by G. Krause, J. Meincke & H. J. Schwarz
- Heft Nr. 88/1991** – „Zur Lebensgeschichte dominanter Copepodenarten (*Calanus finmarchicus*, *C. glacialis*, *C. hyperboreus*, *Metridia longa*) in der Framstraße“, von Sabine Diel

- Heft Nr. 89/1991** – „Detaillierte seismische Untersuchungen am östlichen Kontinentalrand des Weddell-Meereres vor Kapp Norvegia, Antarktis“, von Norbert E. Kaul
- Heft Nr. 90/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII mit FS ‚Polarstern‘ 1989/90. Bericht von den Fahrtabschnitten ANT-VIII/6-7“, herausgegeben von Dieter Karl Fütterer und Otto Schrems
- Heft Nr. 91/1991** – „Blood physiology and ecological consequences in Weddell Sea fishes (Antarctica)“, by Andreas Kunzmann
- Heft Nr. 92/1991** – „Zur sommerlichen Verteilung des Mesozooplanktons im Nansen-Becken, Nordpolarmeer“, von Nicolai Mumm
- Heft Nr. 93/1991** – „Die Expedition ARKTIS VII mit FS ‚Polarstern‘, 1990. Bericht vom Fahrtabschnitt ARK VII/2“, herausgegeben von Gunther Krause
- Heft Nr. 94/1991** – „Die Entwicklung des Phytoplanktons im östlichen Weddellmeer (Antarktis) beim Übergang vom Spätwinter zum Frühjahr“, von Renate Scharek
- Heft Nr. 95/1991** – „Radioisotopenstratigraphie, Sedimentologie und Geochemie jungquartärer Sedimente des östlichen Arktischen Ozeans“, von Horst Bohrmann
- Heft Nr. 96/1991** – „Holozäne Sedimentationsentwicklung im Scoresby Sund, Ost-Grönland“, von Peter Marienfeld
- Heft Nr. 97/1991** – „Strukturelle Entwicklung und Abkühlungsgeschichte von Heimefrontfjella (Westliches Dronning Maud Land/Antarktika)“, von Joachim Jacobs
- Heft Nr. 98/1991** – „Zur Besiedlungsgeschichte des antarktischen Schelfeis am Beispiel der Isopoda (Crustacea, Malacostraca)“, von Angelika Brandt
- Heft Nr. 99/1992** – „The Antarctic ice sheet and environmental change: a three-dimensional modelling study“, by Philippe Huybrechts
- **Heft Nr. 100/1992** – „Die Expeditionen ANTARKTIS IX/1-4 des Forschungsschiffes ‚Polarstern‘ 1990/91“ herausgegeben von Ulrich Bathmann, Meinhard Schulz-Baldes, Eberhard Fahrbach, Victor Smetacek und Hans-Wolfgang Hubberten
 - Heft Nr. 101/1992** – „Wechselbeziehungen zwischen Schwermetallkonzentrationen (Cd, Cu, Pb, Zn) im Meerwasser und in Zooplanktonorganismen (Copepoda) der Arktis und des Atlantiks“, von Christa Pohl
 - Heft Nr. 102/1992** – „Physiologie und Ultrastruktur der antarktischen Grünalge *Prasiola crispera* ssp. *antarctica* unter osmotischem Stress und Austrocknung“, von Andreas Jacob
 - Heft Nr. 103/1992** – „Zur Ökologie der Fische im Weddellmeer“, von Gerd Hubold
 - Heft Nr. 104/1992** – „Mehrkanaelige adaptive Filter für die Unterdrückung von multiplen Reflexionen in Verbindung mit der freien Oberfläche in marinen Seismogrammen“, von Andreas Rosenberger
 - Heft Nr. 105/1992** – „Radiation and Eddy Flux Experiment 1991 (REFLEX I)“, von Jörg Hartmann, Christoph Kottmeier und Christian Wamser
 - Heft Nr. 106/1992** – „Ostracoden im Epipelagial vor der Antarktischen Halbinsel - ein Beitrag zur Systematik sowie zur Verbreitung und Populationsstruktur unter Berücksichtigung der Saisonalität“, von Rüdiger Kock
 - Heft Nr. 107/1992** – „ARCTIC '91: Die Expedition ARK-VIII/3 mit FS ‚Polarstern‘ 1991“, von Dieter K. Fütterer
 - Heft Nr. 108/1992** – „Dehnungsbeben an einer Störungszone im Ekström-Schelfeis nördlich der Georg-von-Neumayer-Station, Antarktis. – Eine Untersuchung mit seismologischen und geodätischen Methoden“, von Uwe Nixdorf.
 - Heft Nr. 109/1992** – „Spätquartäre Sedimentation am Kontinentalrand des südöstlichen Weddellmeeres, Antarktis“, von Michael Weber.
 - Heft Nr. 110/1992** – „Sedimentfazies und Bodenwasserstrom am Kontinentalhang des norwestlichen Weddellmeeres“, von Isa Brehme.
 - Heft Nr. 111/1992** – „Die Lebensbedingungen in den Sofekanalchen des antarktischen Meeres“, von Jürgen Weissenberger.
 - Heft Nr. 112/1992** – „Zur Taxonomie von rezenten benthischen Foraminiferen aus dem Nansen Becken, Arktischer Ozean“, von Jutta Wollenburg.
 - Heft Nr. 113/1992** – „Die Expedition ARKTIS VIII/1 mit FS ‚Polarstern‘ 1991“, herausgegeben von Gerhard Kattner.
 - **Heft Nr. 114/1992** – „Die Gründungsphase deutscher Polarforschung, 1865 - 1875“, von Reinhard A. Krause.
 - Heft Nr. 115/1992** – „Scientific Cruise Report of the 1991 Arctic Expedition ARK VIII/2 of RV ‚Polarstern‘ (EPOS II)“, by Eike Racher.
 - Heft Nr. 116/1992** – „The Meteorological Data of the Georg-von-Neumayer-Station (Antarctica) for 1988, 1989, 1990 and 1991“, by Gert König-Langlo.
 - Heft Nr. 117/1992** – „Petrogenese des metamorphen Grundgebirges der zentralen Heimefrontfjella (westliches Dronning Maud Land / Antarktis)“, von Peter Schulze.
 - Heft Nr. 118/1993** – „Die mafischen Gänge der Shackleton Range / Antarktika: Petrographie, Geochemie, Isotopengeochemie und Paläomagnetik“, von Rüdiger Hotten.
 - **Heft Nr. 119/1993** – „Gefrierschutz bei Fischen der Polarmeere“, von Andreas P. A. Wöhrmann.
 - **Heft Nr. 120/1993** – „East Siberian Arctic Region Expedition '92: The Laptev Sea - its Significance for Arctic Sea-Ice Formation and Transpolar Sediment Flux“, by D. Dethleff, D. Nürnberg, E. Reimnitz, M. Saarlo and Y. P. Sacchenko. – „Expedition to Novaja Zemlja and Franz Josef Land with RV ‚Dalnie Zelentsy““, by D. Nürnberg and E. Groth.

- **Heft Nr. 121/1993** – „Die Expedition ANTARKTIS X/3 mit FS ‚Polarstern‘ 1992“, herausgegeben von Michael Spindler, Gerhard Dieckmann und David Thomas
- Heft Nr. 122/1993** – „Die Beschreibung der Korngestalt mit Hilfe der Fourier-Analyse: Parametrisierung der morphologischen Eigenschaften von Sedimentpartikeln“, von Michael Diepenbroek.
- **Heft Nr. 123/1993** – „Zerstörungsfreie hochauflösende Dichteuntersuchungen mariner Sedimente“, von Sebastian Gerland.
- Heft Nr. 124/1993** – „Umsatz und Verteilung von Lipiden in arktischen marinen Organismen unter besonderer Berücksichtigung unterer trophischer Stufen“, von Martin Graeve.
- Heft Nr. 125/1993** – „Ökologie und Respiration ausgewählter arktischer Bodenfischarten“, von Christian F. von Dorrien.
- Heft Nr. 126/1993** – „Quantitative Bestimmung von Paläoumweltparametern des Antarktischen Oberflächenwassers im Spätquartier anhand von Transferfunktionen mit Diatomeen“, von Ulrich Zielinski
- Heft Nr. 127/1993** – „Sedimenttransport durch das arktische Meereis: Die rezente lithogene und biogene Materialfracht“, von Ingo Wollenburg.
- Heft Nr. 128/1993** – „Cruise ANTARKTIS X/3 of RV ‚Polarstern‘: CTD-Report“, von Marek Zwierz.
- Heft Nr. 129/1993** – „Reproduktion und Lebenszyklen dominanter Copepodenarten aus dem Weddellmeer, Antarktis“, von Frank Kurbjeweit
- Heft Nr. 130/1993** – „Untersuchungen zu Temperaturregime und Massenhaushalt des Filchner-Ronne-Schelfeises, Antarktis, unter besonderer Berücksichtigung von Antriebs- und Abschmelzprozessen“, von Klaus Grosfeld
- Heft Nr. 131/1993** – „Die Expedition ANTARKTIS X/5 mit FS ‚Polarstern‘ 1992“, herausgegeben von Rainer Gersonde
- Heft Nr. 132/1993** – „Bildung und Abgabe kurzketziger halogenierter Kohlenwasserstoffe durch Makroalgen der Polarregionen“, von Frank Laturnus
- Heft Nr. 133/1994** – „Radiation and Eddy Flux Experiment 1993 (REFLEX II)“, by Christoph Kottmeier, Jörg Hartmann, Christian Wamser, Axel Bocher, Christof Lüpkes, Dietmar Freese and Wolfgang Cohrs
- **Heft Nr. 134/1994** – „The Expedition ARKTIS-IX/1“, edited by Hajo Eicken and Jens Meincke
- Heft Nr. 135/1994** – „Die Expeditionen ANTARKTIS X/6-8“, herausgegeben von Ulrich Bathmann, Victor Smetacek, Hein de Baar, Eberhard Fahrbach und Gunter Krause
- Heft Nr. 136/1994** – „Untersuchungen zur Ernährungsökologie von Kaiserpinguinen (*Aptenodytes forsteri*) und Königspinguinen (*Aptenodytes patagonicus*)“, von Klemens Pütz
- **Heft Nr. 137/1994** – „Die Känozoische Vereisungsgeschichte der Antarktis“, von Werner U. Ehrmann
- Heft Nr. 138/1994** – „Untersuchungen stratosphärischer Aerosole vulkanischen Ursprungs und polare stratosphärischer Wolken mit einem Mehrwellenlängen-Lidar auf Spitzbergen (79° N, 12° E)“, von Georg Beyerle
- Heft Nr. 139/1994** – „Charakterisierung der Isopodenfauna (Crustacea, Malacostraca) des Scotia-Bogens aus biogeographischer Sicht: Ein multivariater Ansatz“, von Holger Winkler.
- Heft Nr. 140/1994** – „Die Expedition ANTARKTIS X/4 mit FS ‚Polarstern‘ 1992“, herausgegeben von Peter Lemke
- Heft Nr. 141/1994** – „Satellitenaltimetrie über Eis – Anwendung des GEOSAT-Altimeters über dem Ekströmisen, Antarktis“, von Clemens Heidland
- Heft Nr. 142/1994** – „The 1993 Northeast Water Expedition. Scientific cruise report of RV ‚Polarstern‘ Arctic cruises ARK IX/2 and 3, USCG ‚Polar Bear‘ cruise NEWP and the NEWLand expedition“, edited by Hans-Jürgen Hirche and Gerhard Kattner
- Heft Nr. 143/1994** – „Detaillierte refraktionsseismische Untersuchungen im inneren Scoresby Sund Ost-Grönland“, von Notker Fechner
- Heft Nr. 144/1994** – „Russian-German Cooperation in the Siberian Shelf Seas: Geo-System Laptev Sea“, edited by Heidemarie Kassens, Hans-Wolfgang Hubberten, Sergey M. Pryamikov and Rüdiger Stein
- **Heft Nr. 145/1994** – „The 1993 Northeast Water Expedition. Data Report of RV ‚Polarstern‘ Arctic Cruises IX/2 and 3“, edited by Gerhard Kattner and Hans-Jürgen Hirche.
- Heft Nr. 146/1994** – „Radiation Measurements at the German Antarctic Station Neumayer 1982 - 1992“, by Torsten Schmidt and Gerd König-Langlo.
- Heft Nr. 147/1994** – „Krustenstrukturen und Verlauf des Kontinentalrandes im Weddell-See / Antarktis“, von Christian Hübscher.
- Heft Nr. 148/1994** – „The expeditions NORILSK/TAYMYR 1993 and BUNGER OASIS 1993/94 of the AWI Research Unit Potsdam“, edited by Martin Melles.
- ** **Heft Nr. 149/1994** – „Die Expedition ARCTIC '93. Der Fahrtabschnitt ARK-IX/4 mit FS ‚Polarstern‘ 1993“, herausgegeben von Dieter K. Fütterer.
- Heft Nr. 150/1994** – „Der Energiebedarf der Pygoscelis-Pinguine: eine Synopse“, von Boris M. Culik.
- Heft Nr. 151/1994** – „Russian-German Cooperation: The Transdrift I Expedition to the Laptev Sea“, edited by Heidemarie Kassens and Valeriy Y. Karpiy.
- Heft Nr. 152/1994** – „Die Expedition ANTARKTIS-X mit FS ‚Polarstern‘ 1992. Bericht von den Fahrtabschnitten / ANT-X / 1a und 2“, herausgegeben von Heinz Müller.
- Heft Nr. 153/1994** – „Aminosäuren und Huminstoffe im Stickstoffkreislauf polarer Meere“, von Ulrike Hubberten.
- Heft Nr. 154/1994** – „Regional and seasonal variability in the vertical distribution of mesozooplankton in the Greenland Sea“, by Claudio Richter.

- Heft Nr. 155/1995** – „Benthos in polaren Gewässern“, herausgegeben von Christian Wiencke und Wolf Arntz.
- Heft Nr. 156/1995** – „An adjoint model for the determination of the mean oceanic circulation, air-sea fluxes and mixing coefficients“, by Reiner Schlitzer.
- Heft Nr. 157/1995** – „Biochemische Untersuchungen zum Lipidstoffwechsel antarktischer Copepoden“, von Kirsten Fahl.
- **Heft Nr. 158/1995** – „Die Deutsche Polarforschung seit der Jahrhundertwende und der Einfluß Erich von Drygalskis“, von Cornelia Lüdecke.
 - Heft Nr. 159/1995** – „The distribution of $\delta^{18}\text{O}$ in the Arctic Ocean: Implications for the freshwater balance of the halocline and the sources of deep and bottom waters“, by Dorothea Bauch.
 - **Heft Nr. 160/1995** – „Rekonstruktion der spätquartären Tiefenwasserzirkulation und Produktivität im östlichen Südatlantik anhand von benthischen Foraminiferenvergesellschaftungen“, von Gerhard Schmiedl.
 - Heft Nr. 161/1995** – „Der Einfluß von Salinität und Lichtintensität auf die Osmolytkonzentrationen, die Zellvolumina und die Wachstumsraten der antarktischen Eisdiatomeen *Chaetoceros* sp. und *Navicula* sp. unter besonderer Berücksichtigung der Aminosäure Prolin“, von Jürgen Nothnagel.
 - Heft Nr. 162/1995** – „Meereistransportiertes lithogenes Feinmaterial in spätquartären Tiefseesedimenten des zentralen östlichen Arktischen Ozeans und der Framstraße“, von Thomas Letzig.
 - Heft Nr. 163/1995** – „Die Expedition ANTARKTIS-XI/2 mit FS ‚Polarstern‘ 1993/94“, herausgegeben von Rainer Gersonde.
 - Heft Nr. 164/1995** – „Regionale und altersabhängige Variation gesteinsmagnetischer Parameter in marinen Sedimenten der Arktis“, von Thomas Frederichs.
 - Heft Nr. 165/1995** – „Vorkommen, Verteilung und Umsatz biogener organischer Spurenstoffe: Sterole in antarktischen Gewässern“, von Georg Hanke.
 - Heft Nr. 166/1995** – „Vergleichende Untersuchungen eines optimierten dynamisch-thermodynamischen Meereismodells mit Beobachtungen im Weddellmeer“, von Holger Fischer.
 - Heft Nr. 167/1995** – „Rekonstruktionen von Paläo-Umweltparametern anhand von stabilen Isotopen und Faunen-Vergesellschaftungen planktischer Foraminiferen im Südatlantik“, von Hans-Stefan Niebler
 - Heft Nr. 168/1995** – „Die Expedition ANTARKTIS XII mit FS ‚Polarstern‘ 1993/94. Bericht von den Fahrtabschnitten ANT XII/1 und 2“, herausgegeben von Gerhard Kattner und Dieter Karl Fütterer
 - Heft Nr. 169/1995** – „Medizinische Untersuchung zur Circadianrhythmik und zum Verhalten bei Überwinterern auf einer antarktischen Forschungsstation“, von Hans Wortmann
 - Heft-Nr. 170/1995** – DFG-Kolloquium: Terrestrische Geowissenschaften – Geologie und Geophysik der Antarktis.
 - Heft Nr. 171/1995** – „Strukturentwicklung und Petrogenese des metamorphen Grundgebirges der nördlichen Heimfrontfjella (westliches Dronning Maud Land/Antarktika)“, von Wilfried Bauer.
 - Heft Nr. 172/1995** – „Die Struktur der Erdkruste im Bereich des Scoresby Sund, Ostgrönland: Ergebnisse refraktionseismischer und gravimetrischer Untersuchungen“, von Holger Mandler.
 - Heft Nr. 173/1995** – „Paläozoische Akkretion am paläopazifischen Kontinentalrand der Antarktis in Nordvictorialand – P-T-D-Geschichte und Deformationsmechanismen im Bowers Terrane“, von Stefan Matzer.
 - Heft Nr. 174/1995** – „The Expedition ARKTIS-X/2 of RV ‚Polarstern‘ in 1994“, edited by Hans-W. Hubberten
 - Heft Nr. 175/1995** – „Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR 1994“, edited by Christine Siebert and Gmlitry Bolshiyarov.
 - Heft Nr. 176/1995** – „Russian-German Cooperation: Laptev Sea System“, edited by Heidemarie Kassens, Dieter Piepenburg, Jörn Thiede, Leonid Timokhov, Hans-Wolfgang Hubberten and Sergey M. Priamikov.
 - Heft Nr. 177/1995** – „Organischer Kohlenstoff in spätquartären Sedimenten des Arktischen Ozeans: Terrigener Eintrag und marine Produktivität“, von Carsten J. Schubert
 - Heft Nr. 178/1995** – „Cruise ANTARKTIS XII/4 of RV ‚Polarstern‘ in 1995: CTD-Report“, by Jüri Sildam.
 - Heft Nr. 179/1995** – „Benthische Foraminiferenfaunen als Wassermassen-, Produktions- und Eisdriftanzeiger im Arktischen Ozean“, von Jutta Wollenburg.
 - Heft Nr. 180/1995** – „Biogenopal und biogenes Barium als Indikatoren für spätquartäre Produktivitätsänderungen am antarktischen Kontinentalhang, atlantischer Sektor“, von Wolfgang J. Bonn.
 - Heft Nr. 181/1995** – „Die Expedition ARKTIS X/1 des Forschungsschiffes ‚Polarstern‘ 1994“, herausgegeben von Eberhard Fahrbach.
 - Heft Nr. 182/1995** – „Laptev Sea System: Expeditions in 1994“, edited by Heidemarie Kassens.
 - Heft Nr. 183/1996** – „Interpretation digitaler Parasound Echolotaufzeichnungen im östlichen Arktischen Ozean auf der Grundlage physikalischer Sedimenteigenschaften“, von Uwe Bergmann.
 - Heft Nr. 184/1996** – „Distribution and dynamics of inorganic nitrogen compounds in the troposphere of continental, coastal, marine and Arctic areas“, by Maria Dolores Andrés Hernández.
 - Heft Nr. 185/1996** – „Verbreitung und Lebensweise der Aphroditen und Polynoiden (Polychaeta) im östlichen Weddellmeer und im Lazarevmeer (Antarktis)“, von Michael Stiller.
 - Heft Nr. 186/1996** – „Reconstruction of Late Quaternary environmental conditions applying the natural radionuclides ^{230}Th , ^{10}Be , ^{231}Pa and ^{235}U : A study of deep-sea sediments from the eastern sector of the Antarctic Circumpolar Current System“, by Martin Frank.
 - Heft Nr. 187/1996** – „The Meteorological Data of the Neumayer Station (Antarctica) for 1992, 1993 and 1994“, by Gert König-Langlo and Andreas Herber.
 - Heft Nr. 188/1996** – „Die Expedition ANTARKTIS-XI/3 mit FS ‚Polarstern‘ 1994“, herausgegeben von Heinz Müller und Hannes Grobe.
 - Heft Nr. 189/1996** – „Die Expedition ARKTIS-VII/3 mit FS ‚Polarstern‘ 1990“, herausgegeben von Heinz Müller und Hannes Grobe

- Heft Nr. 190/1996** – "Cruise report of the Joint Chilean-German-Italian Magellan 'Victor Hensen' Campaign in 1994", edited by Wolf Arntz and Matthias Gorny.
- Heft Nr. 191/1996** – „Leitfähigkeits- und Dichtemessung an Eisbohrkernen“, von Frank Wilhelms.
- Heft Nr. 192/1996** – „Photosynthese-Charakteristika und Lebensstrategie antarktischer Makroalgen“, von Gabriele Weykam.
- Heft Nr. 193/1996** – „Heterogene Reaktionen von N_2O_5 und Hbr und ihr Einfluß auf den Ozonabbau in der polaren Stratosphäre“, von Sabine Seisel.
- Heft Nr. 194/1996** – „Ökologie und Populationsdynamik antarktischer Ophiuroiden (Echinodermata)“, von Corinna Dahm.
- Heft Nr. 195/1996** – „Die planktische Foraminifere *Neogloboquadrina pachyderma* (Ehrenberg) im Weddellmeer, Antarktis“, von Doris Berberich.
- Heft Nr. 196/1996** – „Untersuchungen zum Beitrag chemischer und dynamischer Prozesse zur Variabilität des stratosphärischen Ozons über der Arktis“, von Birgit Heese.
- Heft Nr. 197/1996** – „The Expedition ARKTIS-XI/2 of 'Polarstern' in 1995“, edited by Gunther Krause.
- Heft Nr. 198/1996** – „Geodynamik des Westantarktischen Riftsystems basierend auf Apatit-Spaltspuranalysen“, von Frank Lisker.
- Heft Nr. 199/1996** – „The 1993 Northeast Water Expedition. Data Report on CTD Measurements of RV 'Polarstern' Cruises ARKTIS IX/2 and 3“, by Gerion Budéus and Wolfgang Schneider.
- Heft Nr. 200/1996** – „Stability of the Thermohaline Circulation in analytical and numerical models“, by Gerrit Lohmann.
- Heft Nr. 201/1996** – „Trophische Beziehungen zwischen Makroalgen und Herbivoren in der Potter Cove (King George-Insel, Antarktis)“, von Katrin Iken.
- Heft Nr. 202/1996** – „Zur Verbreitung und Respiration ökologisch wichtiger Bodentiere in den Gewässern um Svalbard (Arktis)“, von Michael K. Schmid.
- Heft Nr. 203/1996** – „Dynamik, Rauigkeit und Alter des Meereises in der Arktis – Numerische Untersuchungen mit einem großskaligen Modell“, von Markus Harder.
- Heft Nr. 204/1996** – „Zur Parametrisierung der stabilen atmosphärischen Grenzschicht über einem antarktischen Schelfeis“, von Dörthe Handorf.
- Heft Nr. 205/1996** – „Textures and fabrics in the GRIP ice core, in relation to climate history and ice deformation“, by Thorsteinn Thorsteinsson.
- Heft Nr. 206/1996** – „Der Ozean als Teil des gekoppelten Klimasystems: Versuch der Rekonstruktion der glazialen Zirkulation mit verschiedenen komplexen Atmosphärenkomponenten“, von Kerstin Fieg.
- Heft Nr. 207/1996** – „Lebensstrategien dominanter antarktischer Oithonidae (Cyclopoida, Copepoda) und Oncaeidae (Poecilostomatoida, Copepoda) im Bellingshausenmeer“, von Cornelia Metz.
- Heft Nr. 208/1996** – „Atmosphäreinfluß bei der Fernerkundung von Meereis mit passiven Mikrowellenradiometern“, von Christoph Oelke.
- Heft Nr. 209/1996** – „Klassifikation von Radarsatellitendaten zur Meereiserkennung mit Hilfe von Line-Scanner-Messungen“, von Axel Bochert.
- Heft Nr. 210/1996** – „Die mit ausgewählten Schwämmen (Hexactinellida und Demospongiae) aus dem Weddellmeer, Antarktis, vergesellschaftete Fauna“, von Kathrin Kunzmann.
- Heft Nr. 211/1996** – „Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR 1995 and the Expedition KOLYMA 1995“, by Dima Yu. Bolshiyarov and Hans-W. Hubberten.
- Heft Nr. 212/1996** – „Surface-sediment composition and sedimentary processes in the central Arctic Ocean and along the Eurasian Continental Margin“, by Ruediger Stein, Gennadij I. Ivanov, Michael A. Levitan, and Kirsten Fahl.
- Heft Nr. 213/1996** – „Gonadenentwicklung und Eiproduktion dreier *Calanus*-Arten (Copepoda): Freilandbeobachtungen, Histologie und Experimente“, von Barbara Niehoff.
- Heft Nr. 214/1996** – „Numerische Modellierung der Übergangszone zwischen Eisschild und Eisschelf“, von Christoph Mayer.
- Heft Nr. 215/1996** – „Arbeiten der AWI-Forschungsstelle Potsdam in Antarktika, 1994/95“, herausgegeben von Ulrich Wand.
- Heft Nr. 216/1996** – „Rekonstruktion quartärer Klimaänderungen im atlantischen Sektor des Südpolarmeeres anhand von Radiolarien“, von Uta Brathauer.
- Heft Nr. 217/1996** – „Adaptive Semi-Lagrange-Finite-Elemente-Methode zur Lösung der Flachwassergleichungen: Implementierung und Parallelisierung“, von Jörn Behrens.
- Heft Nr. 218/1997** – „Radiation and Eddy Flux Experiment 1995 (REFLEX III)“, by Jörg Hartmann, Axel Bochert, Dietmar Freese, Christoph Kottmeier, Dagmar Nagel and Andreas Reuter.
- Heft Nr. 219/1997** – „Die Expedition ANTARKTIS-XII mit FS 'Polarstern' 1995. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-XII/3, herausgegeben von Wilfried Jokat und Hans Oerter.
- Heft Nr. 220/1997** – „Ein Beitrag zum Schwerfeld im Bereich des Weddellmeeres, Antarktis. Nutzung von Altimetermessungen des GEOSAT und ERS-1“, von Tilo Schöne.
- Heft Nr. 221/1997** – „Die Expeditionen ANTARKTIS-XII/1-2 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1995/96“, herausgegeben von Ulrich Bathmann, Mike Lukas und Victor Smetacek.
- Heft Nr. 222/1997** – „Tectonic Structures and Glaciomarine Sedimentation in the South-Eastern Weddell Sea from Seismic Reflection Data“, by László Oszkó.

Heft Nr. 223/1997 – „Bestimmung der Meereisdicke mit seismischen und elektromagnetisch-induktiven Verfahren“, von Christian Haas.

Heft Nr. 224/1997 – „Troposphärische Ozonvariationen in Polarregionen“, von Silke Wessel.

Heft Nr. 225/1997 – „Biologische und ökologische Untersuchungen zur kryopelagischen Amphipodenfauna des arktischen Meereises“, von Michael Poltermann.

Heft Nr. 226/1997 – „Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XI/1 of RV 'Polarstern' in 1995“, edited by Eike Rächor.

Heft Nr. 227/1997 – „Der Einfluß kompatibler Substanzen und Kryoprotektoren auf die Enzyme Malatdehydrogenase (MDH) und Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase (G6P-DH) aus *Acrosiphonia arctica* (Chlorophyta) der Arktis“, von Katharina Kück.

Heft Nr. 228/1997 – „Die Verbreitung epibenthischer Mollusken im chilenischen Beagle-Kanal“, von Katrin Linse.

Heft Nr. 229/1997 – „Das Mesozooplankton im Laptevmeer und östlichen Nansen-Becken - Verteilung und Gemeinschaftsstrukturen im Spätsommer“, von Hinrich Hanssen.

Heft Nr. 230/1997 – „Modell eines adaptierbaren, rechnergestützten, wissenschaftlichen Arbeitsplatzes am Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung“, von Lutz-Peter Kurdelski.

Heft Nr. 231/1997 – „Zur Ökologie arktischer und antarktischer Fische: Aktivität, Sinnesleistungen und Verhalten“, von Christopher Zimmermann.

Heft Nr. 232/1997 – „Persistente chlororganische Verbindungen in hochantarktischen Fischen“, von Stephan Zimmermann.

Heft Nr. 233/1997 – „Zur Ökologie des Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP)-Gehaltes temperierter und polarer Phytoplanktongemeinschaften im Vergleich mit Laborkulturen der Coccolithophoride *Emiliania huxleyi* und der antarktischen Diatomee *Nitzschia lecontei*“, von Doris Meyerdieter.

Heft Nr. 234/1997 – „Die Expedition ARCTIC '96 des FS 'Polarstern' (ARK XIII) mit der Arctic Climate System Study (ACSYS)“, von Ernst Augstein und den Fahrtteilnehmern.

Heft Nr. 235/1997 – „Polonium-210 und Blei-210 im Südpolarmeer: Natürliche Tracer für biologische und hydrographische Prozesse im Oberflächenwasser des Antarktischen Zirkumpolarstroms und des Weddellmeeres“, von Jana Friedrich.

Heft Nr. 236/1997 – „Determination of atmospheric trace gas amounts and corresponding natural isotopic ratios by means of ground-based FTIR spectroscopy in the high Arctic“, by Arndt Meier.

Heft Nr. 237/1997 – „Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR/SEVERNAYA ZEMLYA 1996“, edited by Martin Melles, Birgit Hagedorn and Dmitri Yu. Bolshiyarov.

Heft Nr. 238/1997 – „Life strategy and ecophysiology of Antarctic macroalgae“, by Iván M. Gómez.

Heft Nr. 239/1997 – „Die Expedition ANTARKTIS XIII/4-5 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1996“, herausgegeben von Eberhard Fahrbach und Dieter Gerdes.

Heft Nr. 240/1997 – „Untersuchungen zur Chrom-Speziation in Meerwasser, Meereis und Schnee aus ausgewählten Gebieten der Arktis“, von Heide Giese.

Heft Nr. 241/1997 – „Late Quaternary glacial history and paleoceanographic reconstructions along the East Greenland continental margin: Evidence from high-resolution records of stable isotopes and ice-rafted debris“, by Seung-II Nam.

Heft Nr. 242/1997 – „Thermal, hydrological and geochemical dynamics of the active layer at a continuous permafrost site, Taymyr Peninsula, Siberia“, by Julia Boike.

Heft Nr. 243/1997 – „Zur Paläoozeanographie hoher Breiten: Stellvertreterdaten aus Foraminiferen“, von Andreas Mackensen.

Heft Nr. 244/1997 – „The Geophysical Observatory at Neumayer Station, Antarctica, Geomagnetic and seismological observations in 1995 and 1996“, by Alfons Eckstaller, Thomas Schmidt, Viola Graw, Christian Müller and Johannes Røgenhagen.

Heft Nr. 245/1997 – „Temperaturbedarf und Biogeographie mariner Makroalgen - Anpassung mariner Makroalgen an tiefe Temperaturen“, von Bettina Bischoff-Bäsmann.

Heft Nr. 246/1997 – „Ökologische Untersuchungen zur Fauna des arktischen Meereises“, von Christine Friedrich.

Heft Nr. 247/1997 – „Entstehung und Modifizierung von marinen gelösten organischen Substanzen“, von Berit Kirchoff.

Heft Nr. 248/1997 – „Laptev Sea System: Expeditions in 1995“, edited by Heidemarie Kassens.

Heft Nr. 249/1997 – „The Expedition ANTARKTIS XIII/3 (EASIZ I) of RV 'Polarstern' to the eastern Weddell Sea in 1996“, edited by Wolf Arntz and Julian Gutt.

Heft Nr. 250/1997 – „Vergleichende Untersuchungen zur Ökologie und Biodiversität des Mega-Epibenthos der Arktis und Antarktis“, von Andreas Starmans.

Heft Nr. 251/1997 – „Zeitliche und räumliche Verteilung von Mineralvergesellschaftungen in spätquartären Sedimenten des Arktischen Ozeans und ihre Nützlichkeit als Klimaindikatoren während der Glazial/Interglazial-Wechsel“, von Christoph Vogt.

Heft Nr. 252/1997 – „Solitäre Ascidien in der Potter Cove (King George Island, Antarktis). Ihre ökologische Bedeutung und Populationsdynamik“, von Stephan Kühne.

Heft Nr. 253/1997 – „Distribution and role of microprotozoa in the Southern Ocean“, by Christine Klaas.

Heft Nr. 254/1997 – „Die spätquartäre Klima- und Umweltgeschichte der Bunge-Oase, Ostantarktis“, von Thomas Kulbe.

Heft Nr. 255/1997 – "Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XIII/2 of RV 'Polarstern' in 1997", edited by Ruediger Stein and Kirsten Fahl.

Heft Nr. 256/1998 – „Das Radionuklid Tritium im Ozean: Meßverfahren und Verteilung von Tritium im Südatlantik und im Weddellmeer“, von Jürgen Süttenfuß.

Heft Nr. 257/1998 – „Untersuchungen der Saisonalität von atmosphärischem Dimethylsulfid in der Arktis und Antarktis“, von Christoph Kleefeld.

Heft Nr. 258/1998 – „Bellingshausen- und Amundsenmeer: Entwicklung eines Sedimentationsmodells“, von Frank-Oliver Nitsche.

Heft Nr. 259/1998 – "The Expedition ANTARKTIS-XIV/4 of RV 'Polarstern' in 1997", by Dieter K. Fütterer.

Heft Nr. 260/1998 – „Die Diatomeen der Laptevsee (Arktischer Ozean): Taxonomie und biogeographische Verbreitung“, von Holger Cremer

Heft Nr. 261/1998 – „Die Krustenstruktur und Sedimentdecke des Eurasischen Beckens, Arktischer Ozean: Resultate aus seismischen und gravimetrischen Untersuchungen“, von Estella Weigelt.

Heft Nr. 262/1998 – "The Expedition ARKTIS-XIII/3 of RV 'Polarstern' in 1997", by Gunther Krause.

Heft Nr. 263/1998 – „Thermo-tektonische Entwicklung von Oates Land und der Shackleton Range (Antarktis) basierend auf Spaltspuranalysen“, von Thorsten Schäfer.

Heft Nr. 264/1998 – „Messungen der stratosphärischen Spurengase ClO, HCl, O₃, N₂O, H₂O und OH mittels flugzeuggetragener Submillimeterwellen-Radiometrie“, von Joachim Urban.

Heft Nr. 265/1998 – „Untersuchungen zu Massenhaushalt und Dynamik des Ronne Ice Shelves, Antarktis“, von Astrid Lambrecht.

Heft Nr. 266/1998 – "Scientific Cruise Report of the Kara Sea Expedition of RV 'Akademic Boris Petrov' in 1997", edited by Jens Matthiessen and Oleg Stepanets.

Heft Nr. 267/1998 – „Die Expedition ANTARKTIS-XIV mit FS ‚Polarstern‘ 1997. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-XIV/3“, herausgegeben von Wilfried Jokat und Hans Oerter.

Heft Nr. 268/1998 – „Numerische Modellierung der Wechselwirkung zwischen Atmosphäre und Meereis in der arktischen Eisrandzone“, von Gerit Birnbaum.

Heft Nr. 269/1998 – "Katabatic wind and Boundary Layer Front Experiment around Greenland (KABEG '97)", by Günther Heinemann.

Heft Nr. 270/1998 – "Architecture and evolution of the continental crust of East Greenland from integrated geophysical studies", by Vera Schindwein.

Heft Nr. 271/1998 – "Winter Expedition to the Southwestern Kara Sea - Investigations on Formation and Transport of Turbid Sea-Ice", by Dirk Dethleff, Per Loewe, Dominik Weiel, Hartmut Nies, Gesa Kuhlmann, Christian Bahe and Gennady Tarasov.

Heft Nr. 272/1998 – „FTIR-Emissionsspektroskopische Untersuchungen der arktischen Atmosphäre“, von Edo Becker.

Heft Nr. 273/1998 – „Sedimentation und Tektonik im Gebiet des Ägulhas Rückens und des Ägulhas Plateaus („SETA-RAP“)“, von Gabriele Uenzelmann-Neben.

Heft Nr. 274/1998 – "The Expedition ANTARKTIS XIV/2", by Gerhard Kattner.

Heft Nr. 275/1998 – „Die Auswirkung der 'NorthEastWater'-Polynya auf die Sedimentation von NO-Grönland und Untersuchungen zur Paläo-Ozeanographie seit dem Mittelweichsel“, von Hanne Notholt.

Heft Nr. 276/1998 – „Interpretation und Analyse von Potentialfelddaten im Weddellmeer, Antarktis: der Zerfall des Superkontinents Gondwana“, von Michael Stüding.

Heft Nr. 277/1998 – „Koordiniertes Programm Antarktisforschung“. Berichtskolloquium im Rahmen des Koordinierten Programms „Antarktisforschung mit vergleichenden Untersuchungen in arktischen Eisgebieten“, herausgegeben von Hubert Miller.

Heft Nr. 278/1998 – „Messung stratosphärischer Spurengase über Ny-Ålesund, Spitzbergen, mit Hilfe eines bodengebundenen Mikrowellen-Radiometers“, von Uwe Raffalski.

Heft Nr. 279/1998 – "Arctic Paleo-River Discharge (APARD). A New Research Programme of the Arctic Ocean Science Board (AOSB)", edited by Ruediger Stein.

Heft Nr. 280/1998 – „Fernerkundungs- und GIS-Studien in Nordostgrönland“ von Friedrich Jung-Rothenhäusler.

Heft Nr. 281/1998 – „Rekonstruktion der Oberflächenwassermassen der östlichen Laptevsee im Holozän anhand von aquatischen Palynomorphen“, von Martina Kunz-Pirring.

Heft Nr. 282/1998 – "Scavenging of ²³¹Pa and ²³⁰Th in the South Atlantic: Implications for the use of the ²³¹Pa/²³⁰Th ratio as a paleoproductivity proxy", by Hans-Jürgen Walter.

Heft Nr. 283/1998 – „Sedimente im arktischen Meereis - Eintrag, Charakterisierung und Quantifizierung“, von Frank Lindemann.

Heft Nr. 284/1998 – „Langzeitanalyse der antarktischen Meereisbedeckung aus passiven Mikrowellendaten“, von Christian H. Thomas.

Heft Nr. 285/1998 – „Mechanismen und Grenzen der Temperaturanpassung beim Pierwurm *Arenicola marina* (L.)“, von Angela Sommer.

Heft Nr. 286/1998 – „Energieumsätze benthischer Filtrierer der Potter Cove (King George Island, Antarktis)“, von Jens Kowalke.

Heft Nr. 287/1998 – "Scientific Cooperation in the Russian Arctic: Research from the Barents Sea up to the Laptev Sea", edited by Eike Racher.

- Heft Nr. 288/1998** – „Alfred Wegener. Kommentiertes Verzeichnis der schriftlichen Dokumente seines Lebens und Wirkens“, von Ulrich Wutzke.
- Heft Nr. 289/1998** – „Retrieval of Atmospheric Water Vapor Content in Polar Regions Using Spaceborne Microwave Radiometry“, by Jungang Miao.
- Heft Nr. 290/1998** – „Strukturelle Entwicklung und Petrogenese des nördlichen Kristallgürtels der Shackleton Range, Antarktis: Proterozoische und Ross-orogene Krustendynamik am Rand des Ostantarktischen Kratons“, von Axel Brommer.
- Heft Nr. 291/1998** – „Dynamik des arktischen Meereises - Validierung verschiedener Rheologieansätze für die Anwendung in Klimamodellen“, von Martin Kreyscher.
- Heft Nr. 292/1998** – „Anthropogene organische Spurenstoffe im Arktischen Ozean, Untersuchungen chlorierter Biphenyle und Pestizide in der Laptevsee, technische und methodische Entwicklungen zur Probenahme in der Arktis und zur Spurenstoffanalyse“, von Sven Utschakovski.
- Heft Nr. 293/1998** – „Rekonstruktion der spätquartären Klima- und Umweltgeschichte der Schirmacher Oase und des Wohlthat Massivs (Ostantarktika)“, von Markus Julius Schwab.
- Heft Nr. 294/1998** – „Besiedlungsmuster der benthischen Makrofauna auf dem ostgrönländischen Kontinentalhang“, von Klaus Schnack.
- Heft Nr. 295/1998** – „Gehäuseuntersuchungen an planktischen Foraminiferen hoher Breiten: Hinweise auf Umweltveränderungen während der letzten 140.000 Jahre“, von Harald Hommers.
- Heft Nr. 296/1998** – „Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XIII/1 of RV 'Polarstern' in 1997“, edited by Michael Spindler, Wilhelm Hagen and Dorothea Stübing.
- Heft Nr. 297/1998** – „Radiometrische Messungen im arktischen Ozean - Vergleich von Theorie und Experiment“, von Klaus-Peter Johnsen.
- Heft Nr. 298/1998** – „Patterns and Controls of CO₂ Fluxes in Wet Tundra Types of the Taimyr Peninsula, Siberia - the Contribution of Soils and Mosses“, by Martin Sommerkorn.
- Heft Nr. 299/1998** – „The Potter Cove coastal ecosystem, Antarctica. Synopsis of research performed within the frame of the Argentinean-German Cooperation at the Dallmann Laboratory and Jubany Station (Kind George Island, Antarctica, 1991 - 1997)“, by Christian Wiencke, Gustavo Ferreyra, Wolf Arntz & Carlos Rinaldi.
- Heft Nr. 300/1999** – „The Kara Sea Expedition of RV 'Akademik Boris Petrov' 1997: First Results of a Joint Russian-German Pilot Study“, edited by Jens Matthiessen, Oleg V. Stepanets, Ruediger Stein, Dieter K. Fütterer, and Eric M. Galimov.
- Heft Nr. 301/1999** – „The Expedition ANTARKTIS XV/3 (EASIZ II)“, edited by Wolf E. Arntz and Julian Gutt.
- Heft Nr. 302/1999** – „Sterole im herbstlichen Weddellmeer (Antarktis): Großräumige Verteilung, Vorkommen und Umsatz“, von Anneke Mühlbach.
- Heft Nr. 303/1999** – „Polare stratosphärische Wolken: Lidar-Beobachtungen, Charakterisierung von Entstehung und Entwicklung“, von Jens Biele.
- Heft Nr. 304/1999** – „Spätquartäre Paläoumweltbedingungen am nördlichen Kontinentalrand der Barents- und Kara-See. Eine Multi-Parameter-Analyse“, von Jochen Knies.
- Heft Nr. 305/1999** – „Arctic Radiation and Turbulence Interaction Study (ARTIST)“, by Jörg Hartmann, Frank Albers, Stefania Argentinini, Axel Bocher, Ubaldo Bonafé, Wolfgang Cohrs, Alessandro Conidi, Dietmar Freese, Teodoro Georgiadis, Alessandro Ippoliti, Lars Kaleschke, Christof Lüpkes, Uwe Malxner, Giangiuseppe Mastrantonio, Fabrizio Ravegnani, Andreas Reuter, Giuliano Trivellone and Angelo Viola.
- Heft Nr. 306/1999** – „German-Russian Cooperation: Biogeographic and biostratigraphic investigations on selected sediment cores from the Eurasian continental margin and marginal seas to analyze the Late Quaternary climatic variability“, edited by Robert R. Spielhagen, Max S. Barash, Gennady I. Ivanov, and Jörn Thiede.
- Heft Nr. 307/1999** – „Struktur und Kohlenstoffbedarf des Makrobenthos am Kontinentalhang Ostgrönlands“, von Dan Seiler.
- Heft Nr. 308/1999** – „ARCTIC '98: The Expedition ARK-XIV/1a of RV 'Polarstern' in 1998“, edited by Wilfried Jokat.
- Heft Nr. 309/1999** – „Variabilität der arktischen Ozonschicht: Analyse und Interpretation bodengebundener Millimeterwellenmessungen“, von Björn-Martin Sinnhuber.
- Heft Nr. 310/1999** – „Rekonstruktion von Meereisdrift und terrigenem Sedimenteintrag im Spätquartär: Schwermineralassoziationen in Sedimenten des Laptev-See-Kontinentalrandes und des zentralen Arktischen Ozeans“, von Marion Behrends.
- Heft Nr. 311/1999** – „Parameterisierung atmosphärischer Grenzschichtprozesse in einem regionalen Klimamodell der Arktis“, von Christoph Abegg.
- Heft Nr. 312/1999** – „Solare und terrestrische Strahlungswechselwirkung zwischen arktischen Eisflächen und Wolken“, von Dietmar Freese.
- Heft Nr. 313/1999** – „Snow accumulation on Ekströmsen, Antarctica“, by Elisabeth Schlosser, Hans Oerter and Wolfgang Graf.
- Heft Nr. 314/1999** – „Die Expedition ANTARKTIS XV/4 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1998“, herausgegeben von Eberhard Fahrbach.
- Heft Nr. 315/1999** – „Expeditions in Siberia in 1998“, edited by Volker Rachold.
- Heft Nr. 316/1999** – „Die postglaziale Sedimentationsgeschichte der Laptevsee: schwermineralogische und sedimentpetrographische Untersuchungen“, von Bernhard Peregovich.
- Heft-Nr. 317/1999** – „Adaption an niedrige Temperaturen: Lipide in Eisdiatomeen“, von Heidi Lehmal.
- Heft-Nr. 318/1999** – „Effiziente parallele Lösungsverfahren für elliptische partielle Differentialgleichungen in der numerischen Ozeanmodellierung“, von Natalja Rakowsky.

- Heft-Nr. 319/1999** – „The Ecology of Arctic Deep-Sea Copepods (Euchaetidae and Aetideidae). Aspects of their Distribution, Trophodynamics and Effect on the Carbon Flux“, by Holger Auel.
- Heft-Nr. 320/1999** – „Modellstudien zur arktischen stratosphärischen Chemie im Vergleich mit Meßdaten“, von Veronika Eyring.
- Heft-Nr. 321/1999** – „Analyse der optischen Eigenschaften des arktischen Aerosols“, von Dagmar Nagel.
- Heft-Nr. 322/1999** – „Messungen des arktischen stratosphärischen Ozons: Vergleich der Ozonmessungen in Ny-Ålesund, Spitzbergen, 1997 und 1998“, von Jens Langer.
- Heft-Nr. 323/1999** – „Untersuchung struktureller Elemente des südöstlichen Weddellmeeres / Antarktis auf der Basis mariner Potentialfelddaten“, von Uwe F. Meyer.
- Heft-Nr. 324/1999** – „Geochemische Verwitterungstrends eines basaltischen Ausgangsgesteins nach dem spätpleistozänen Gletscherrückzug auf der Taimyrhalbinsel (Zentralsibirien) - Rekonstruktion an einer sedimentären Abfolge des Lama Sees“, von Stefanie K. Harwart.
- Heft-Nr. 325/1999** – „Untersuchungen zur Hydrologie des arktischen Meereises - Konsequenzen für den kleinskaligen Stofftransport“, von Johannes Freitag.
- Heft-Nr. 326/1999** – „Die Expedition ANTARKTIS XIV/2 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1998“, herausgegeben von Eberhard Fahrbach.
- Heft-Nr. 327/1999** – „Gemeinschaftsanalytische Untersuchungen der Harpacticoidenfauna der Magellanregion, sowie erste similaritätsanalytische Vergleiche mit Assoziationen aus der Antarktis“, von Kai Horst George.
- Heft-Nr. 328/1999** – „Rekonstruktion der Paläo-Umweltbedingungen am Laptev-See-Kontinentalrand während der beiden letzten Glazial/Interglazial-Zyklen anhand sedimentologischer und mineralogischer Untersuchungen“, von Claudia Müller.
- Heft-Nr. 329/1999** – „Räumliche und zeitliche Variationen atmosphärischer Spurengase aus bodengebundenen Messungen mit Hilfe eines Michelson Interferometers“, von Justus Notholt.

* vergriffen/out of print.

** nur noch beim Autor/only from the author.