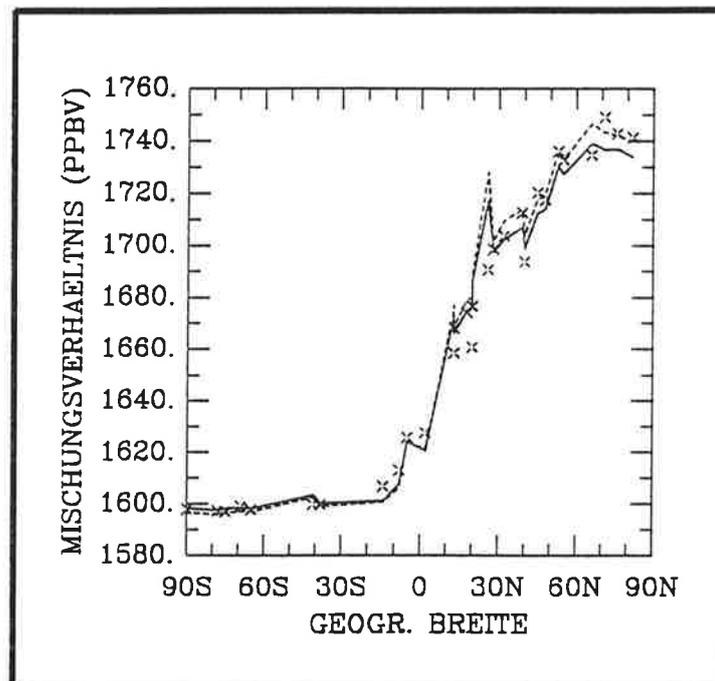




Max-Planck-Institut für Meteorologie

EXAMENSARBEIT Nr. 25



INVERSE MODELLIERUNG DES ATMOSPHÄRISCHEN
METHAN-KREISLAUFS UNTER VERWENDUNG EINES
DREI-DIMENSIONALEN MODELLS
DES TRANSPORTS UND DER CHEMIE DER TROPOSPHÄRE

VON
RALF HEIN

HAMBURG, August 1994

ISSN 0938-5177

**Inverse Modellierung des atmosphärischen Methan-Kreislaufs
unter Verwendung eines drei-dimensionalen Modells
des Transports und der Chemie der Troposphäre**

**Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich
Geowissenschaften
der Universität Hamburg**

vorgelegt von

Ralf Hein

aus

Heidelberg

Hamburg

1994

Als Dissertation angenommen vom Fachbereich Geowissenschaften der Universität Hamburg

auf Grund der Gutachten von **Prof. Dr. H. Graßl**

und **Prof. Dr. P.J. Crutzen**

Hamburg, den 06. Juli 1994

Professor Dr. Dunst
(*Sprecher des Fachbereichs Geowissenschaften*)

Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird das am Max-Planck-Institut für Meteorologie in Hamburg entwickelte drei-dimensionale atmosphärische Transportmodell TM2, gekoppelt mit einem am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz entwickelten troposphärischen Chemie-Modul, verwendet, um die Verteilungen der Mischungsverhältnisse der Spurengase Methan, Kohlenmonoxid, Ozon und der Stickoxide sowie die Konzentration der *OH*-Radikale in der Troposphäre der 80er Jahre dieses Jahrhunderts zu berechnen.

Zur Validierung der *OH*-Konzentrationen wurden die atmosphärischen Mischungsverhältnisse des Spurengases Methylchloroform modelliert. Dabei erwies sich, daß eine globale Reduzierung der berechneten *OH*-Konzentrationen um 13% zu einer optimalen Reproduktion des Anstiegs des Methylchloroform-Mischungsverhältnisses in den 80er Jahren führt. Die mit dem TM2/TC1-Modell berechneten Konzentrationen der *OH*-Radikale liegen im allgemeinen etwas höher als die von Spivakovsky *et al.* [1990] berechneten Werte. Da die von Spivakovsky *et al.* [1990] verwendete Reaktionsrate für die Reaktion von Methylchloroform mit *OH*-Radikalen nach neueren Messungen um ca. 15% nach unten korrigiert werden mußte, wäre eine entsprechende Erhöhung der *OH*-Konzentrationen von Spivakovsky *et al.* [1990] notwendig, damit sich dieselbe Lebensdauer von Methylchloroform ergibt. Insofern stimmen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit denen von Spivakovsky *et al.* [1990] sehr gut überein. Auch die räumliche und zeitliche Variation der *OH*-Konzentrationen in beiden Modellen ist ähnlich. Die berechnete Lebensdauer von Methylchloroform beträgt 6,3 Jahre, und als partielle Lebensdauer von Methan gegenüber der Abbaureaktion mit *OH* ergeben sich 12,04 Jahre.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschreibt eine Studie zur inversen Modellierung des atmosphärischen Methankreislaufs. Dabei handelt es sich um eine andauernde Studie, deren erste, vorläufige Ergebnisse vor kurzem von Hein und Heimann [1994] veröffentlicht wurden. Die vorliegende Arbeit gibt eine umfassende Darstellung der verwendeten Methode der inversen Modellierung, welche ursprünglich von Tarantola und Valette [1982a und 1982b] und Tarantola [1987] entwickelt wurde, und zwar hauptsächlich, um Epizentren von Erdbeben zu lokalisieren. In der Atmosphärenforschung wurde sie erstmals von Enting [1993] und Enting *et al.* [1993] in einer Studie zur Modellierung des Kohlenstoffkreislaufs angewendet.

In der vorliegenden Studie wird gezeigt, daß es möglich ist, mittels inverser Modellierung ein Szenario großskaliger Methanemissionen zu konstruieren, mit dem die atmosphärischen Meßdaten gut reproduziert werden können. Die Gesamthöhe aller Methanquellen kann aus den besser bekannten Senken berechnet werden. Mit den hier berechneten *OH*-Konzentrationen ergibt sich, daß 390Tg

Methan jährlich durch Reaktion mit OH -Radikalen oxidiert werden. Zusammen mit den anderen Senken (Abbau in der Stratosphäre und Aufnahme am Boden) sowie unter Berücksichtigung des Anstiegs der atmosphärischen CH_4 -Mischungsverhältnisse ergeben sich daraus notwendige Gesamtemissionen in Höhe von knapp 470 Tg Methan pro Jahr. Dieser Wert hat etwa eine Unsicherheit von $\pm 20\%$. Weitaus unsicherer sind jedoch die Beiträge einzelner Methanquellen, etwa der Reisfelder, der Biomassenverbrennung oder der natürlichen Feuchtgebiete. Mittels inverser Modellierung kann nun versucht werden, Informationen über diese Methanquellen zu gewinnen. Prinzipiell ist dies möglich, weil sich die Verteilung der Methanquellen in einer räumlichen und zeitlichen Variation des atmosphärischen CH_4 -Mischungsverhältnisses widerspiegelt. Auch aus den Isotopenverhältnissen atmosphärischen Methans lassen sich im Prinzip zusätzliche Informationen über die Methanquellen gewinnen, da diese sich in ihrer isotopischen Zusammensetzung unterscheiden.

Leider ist das inverse Problem der Bestimmung der Methanquellen aus den Beobachtungsdaten der atmosphärischen CH_4 -Mischungsverhältnisse schlecht konditioniert, das heißt kleine Unsicherheiten in den atmosphärischen Meßdaten lassen eine wesentlich größere Schwankungsbreite der Emissionen zu. Obwohl an fast dreißig mehr oder weniger gut über die Erdoberfläche verteilten Meßstationen schon seit etwa zehn Jahren kontinuierliche Messungen des atmosphärischen CH_4 -Mischungsverhältnisses mit hoher Präzision durchgeführt werden, sind dadurch nicht alle Methanquellen eindeutig festgelegt. Vielmehr wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt, daß mittels inverser Modellierung nur etwa fünf Methanquellen deutlich eingegrenzt werden können. Eine direkte und eindeutige Bestimmung sämtlicher Methanquellen mittels inverser Modellierung ist also nicht möglich. Dennoch ist eine Untersuchung des atmosphärischen CH_4 -Kreislaufs mittels inverser Modellierung sinnvoll, wenn *a priori* Information über die Höhe der verschiedenen Methanquellen einbezogen wird.

In die vorgestellte Methode der inversen Modellierung können auch die Isotopenverhältnisse $^{13}CH_4/^{12}CH_4$, $^{14}CH_4/^{12}CH_4$ und $^{12}CH_3D/^{12}CH_4$ einbezogen werden. Bislang wurden allerdings nur die $^{13}C/^{12}C$ -Isotopenverhältnisse atmosphärischen Methans modelliert. Dabei zeigt sich, daß aus diesen keine signifikanten Einschränkungen des atmosphärischen Methanbudgets gewonnen werden können. Hierfür sind vor allem die hohen Unsicherheiten der Isotopenverhältnisse der einzelnen Methanquellen verantwortlich.

Vorschläge und Ideen zur Fortsetzung dieser Studie zur inversen Modellierung des atmosphärischen CH_4 -Kreislaufs und zur Verbesserung der damit bislang erzielten Resultate werden an mehreren Stellen in der vorliegenden Arbeit unterbreitet.

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	Seite 1
II. Das drei-dimensionale Transportmodell TM2	Seite 6
II.1 Grundlegende geometrische und meteorologische Eigenschaften des Transportmodells	Seite 6
Das Modellgitter	Seite 6
Horizontaler Transport	Seite 7
Vertikaler Transport	Seite 8
II.2 Modellierung des Fluorchlorkohlenwasserstoffs F11	Seite 8
Emissionsdaten	Seite 9
Photolyse	Seite 10
Die Modellgleichungen für F11	Seite 10
Optimierung der Anfangsbedingungen	Seite 11
Optimierung des Abbautermes	Seite 12
Modellierte F11-Mischungsverhältnisse	Seite 12
Interhemisphärische Austauschzeit	Seite 16
III. Die globale Chemie der Troposphäre	Seite 17
III.1 Die wichtigsten photochemischen Reaktionen in der Hintergrund-Troposphäre	Seite 17
Bildung von OH-Radikalen	Seite 17
Oxidation von Kohlenmonoxid	Seite 18
Oxidation von Methan	Seite 20
Weitere Radikal-Reaktionen	Seite 21
III.2 Numerische Integration chemischer Reaktionen	Seite 21
Transportierte und nicht transportierte Spurengase	Seite 23
Reaktionsraten und Photolyseraten	Seite 23
III.3 Trockene und nasse Deposition	Seite 25
Trockene Deposition	Seite 25
Nasse Deposition	Seite 25
III.4 Heterogener Abbau von Stickoxiden in der Nacht	Seite 27
III.5 Stickoxide, Kohlenmonoxid und Ozon in der Troposphäre der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts	Seite 28
Stickoxide	Seite 28
Kohlenmonoxid	Seite 34
Ozon	Seite 43
Methan	Seite 49
IV. Die Oxidationskapazität der Troposphäre	Seite 50

IV.1 Die berechnete Konzentration der OH-Radikale in der Troposphäre	Seite 50
IV.2 Überprüfung der berechneten OH-Konzentration mittels Modellierung von Methylchloroform	Seite 59
V. Methan in der Troposphäre	Seite 65
V.1 Die Bedeutung von Methan in der Atmosphäre	Seite 65
V.2 Die isotopische Zusammensetzung atmosphärischen Methans	Seite 66
V.3 Beschreibung der Methanquellen und -senken im einzelnen ..	Seite 68
Wiederkäuer	Seite 68
Reisfelder	Seite 69
Natürliche Feuchtgebiete	Seite 70
Mülldeponien und Abwässer	Seite 73
Biomassenverbrennung	Seite 77
Fossile Brennstoffe	Seite 77
Andere Quellen	Seite 82
Abbau durch Reaktion mit OH-Radikalen	Seite 82
Andere Senken	Seite 82
VI. Inverse Modellierung	Seite 83
Die generelle Idee inverser Modellierung	Seite 83
Die Methode von Tarantola und Valette	Seite 83
VI.1 Mathematische Beschreibung des Verfahrens zur inversen Modellierung	Seite 84
Modellgleichungen für Methan-Mischungsverhältnisse	Seite 84
Optimierung nach der Methode der kleinsten Quadrate	Seite 86
Einbeziehung der Isotopenverhältnisse	Seite 86
Lösung des Optimierungsproblems	Seite 88
VI.2 Meßdaten und a priori Annahmen	Seite 89
Modellierte Zeitperiode und Quasi-Stationaritäts-Annahme ..	Seite 89
Meßdaten der atmosphärischen Methan-Mischungsverhältnisse und -Isotopenverhältnisse	Seite 89
Zusatzbedingungen	Seite 90
Natürliche Methanquellen	Seite 90
A priori Annahmen	Seite 91
VI.3 Diskussion	Seite 93
Vergleich von a priori und a posteriori Szenario	Seite 93
Berechnete $^{13}CH_4/^{12}CH_4$ -Isotopenverhältnisse	Seite 101
Sensitivität und Kondition des Inversionsproblems	Seite 101

A priori und a posteriori Unsicherheiten	Seite 104
Informationsgehalt der Isotopendaten	Seite 104
Möglichkeiten und Grenzen inverser Modellierung	Seite 108
Literaturhinweise	Seite 111
Anhang A Lösung des Minimierungsproblems	Seite 117
Anhang B Chemische Formeln	Seite 120
Anhang C Physikalische, meteorologische und atmosphären- chemische Größen und Konstanten	Seite 121
Anhang D Einheiten und Umrechnungsfaktoren	Seite 122
Anhang E Vielfache physikalischer Einheiten	Seite 123
Anhang F Mathematische Symbole und Bezeichnungen	Seite 124
Anhang G Sonstige Abkürzungen und Symbole	Seite 125

I. Einleitung

Die Fähigkeit der Atmosphäre, in sie emittierte Spurengase zu oxidieren, ist eine ihrer wichtigsten chemischen Eigenschaften. Fast alle Oxidationsprozesse in der Troposphäre werden durch chemische Reaktion mit Hydroxylradikalen (OH) eingeleitet [Levy, 1971]. Direkte Reaktionen mit — in weitaus höherer Konzentration vorhandenem — molekularem Sauerstoff (O_2) können unter atmosphärischen Bedingungen praktisch nicht ablaufen.

Für die Chemie der Troposphäre spielen die drei Hauptbestandteile trockener Luft, Stickstoff (78,1% Volumenanteil), Sauerstoff (20,9%) und Argon (0,9%) keine entscheidende Rolle. Auch der vierthäufigste Bestandteil, das Kohlendioxid (CO_2) mit einem Mischungsverhältnis von heute ca. 350 *ppmv*, ist sehr reaktionsträge und unbedeutend für die Chemie der Atmosphäre. Hingegen ist es wichtig für das Klima auf unserem Planeten, weil es Teile der vom Erdboden abgegebenen infraroten Wärmestrahlung absorbieren kann und damit zur Aufheizung der Atmosphäre — dem sogenannten Treibhauseffekt — beiträgt. Dieser Treibhauseffekt ist eine wichtige Existenzbedingung des heutigen Lebens auf unserem Planeten, ohne den die Temperaturen an der Erdoberfläche durchschnittlich nur etwa $-15^\circ C$ betragen würden [Graßl, 1989].

Neben CO_2 und Wasserdampf sind auch Methan (CH_4), die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW's), vor allem F12 (CF_2Cl_2) und F11 ($CFCl_3$), Lachgas (Distickstoffoxid, N_2O) und Ozon (O_3) wichtige Treibhausgase. Verursacht durch menschliche Aktivitäten hat die Konzentration all dieser Gase in der Troposphäre im Verlauf der letzten beiden Jahrhunderte — in unterschiedlichem Ausmaß — zugenommen und so den natürlichen Treibhauseffekt verstärkt. Hierin ist sicherlich ein wesentlicher Grund für das während der letzten zwanzig Jahre gestiegene öffentliche Interesse an Klima- und Atmosphärenforschung zu sehen. Trotz der damit verbundenen Intensivierung dieses Forschungsgebiets in den 80er Jahren sind jedoch nach wie vor viele relevante Zusammenhänge in dem komplizierten System, das unsere Atmosphäre bildet, ungeklärt und viele Prozesse mit hohen quantitativen Unsicherheiten behaftet.

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, zur Reduzierung der Unsicherheiten des atmosphärischen Methan-Kreislaufs beizutragen. Um die wichtigste Senke atmosphärischen Methans — seine Reaktion mit den oben schon erwähnten Hydroxylradikalen — zu bestimmen, ist es notwendig, sich mit der globalen (großskaligen) Chemie der Troposphäre zu befassen.

Menschliche Aktivitäten haben während dieses Jahrhunderts weitreichende Veränderungen der troposphärischen Chemie herbeigeführt. Da dabei einige

Prozesse zu einer Erhöhung, andere zu einer Reduzierung der Konzentration der Hydroxylradikale führen, ist der Nettoänderung der globalen Oxidationskapazität der Atmosphäre im Vergleich zur vorindustriellen Zeit jedoch möglicherweise nicht allzu groß [Thompson, 1992; Crutzen und Zimmermann, 1991; Isaksen, 1988; Crutzen und Brühl, 1989].

Obwohl sich etwa 90% des in der Erdatmosphäre vorhandenen Ozons in der Stratosphäre befindet und dieses aufgrund seiner Fähigkeit, ultraviolette Strahlung zu absorbieren, eine äußerst wichtige Rolle für das Leben auf der Erdoberfläche spielt, ist Ozon auch in der Troposphäre von Bedeutung, wenngleich es dort in wesentlich geringeren Mischungsverhältnissen vorhanden ist. Denn aus ihm können durch die Reaktionen



und



die OH -Radikale entstehen, welche die Oxidationskapazität der Troposphäre im wesentlichen bestimmen. Dadurch spielt Ozon für die Chemie der Troposphäre eine zentrale Rolle. Andererseits ist Ozon aber auch ein Atemgift für viele Pflanzen und Tiere und nicht zuletzt für den Menschen. Ein zu starker Anstieg bodennaher Ozonkonzentrationen, wie er vor allem in industriell stark belasteten Gebieten bei bestimmten Wetterlagen im Sommer auftreten kann, ist deshalb keineswegs wünschenswert.

Eine Schlüsselrolle für die Chemie der Troposphäre nehmen außerdem die Stickoxide ein. Stickoxide besitzen eine Lebensdauer von nur wenigen Tagen, bevor sie tagsüber durch die Reaktion von NO_2 mit OH -Radikalen oder nachts durch die im Abschnitt III.4. beschriebenen heterogenen Prozesse auf Wolken und Aerosolen aus der Atmosphäre entfernt werden. Da die Emissionen von Stickoxiden starken räumlichen Schwankungen unterworfen sind, trifft man in der Atmosphäre Gebiete mit sehr hohen NO_x -Mischungsverhältnissen von mehreren $ppbv$ und solche mit sehr niedrigen Mischungsverhältnissen von nur einigen $pptv$ an. Als Nettoeffekt der — in der gesamten Troposphäre stattfindenden — Oxidation von Methan und Kohlenmonoxid wird Ozon gebildet, wenn viel NO_x vorhanden und zerstört, wenn wenig NO_x vorhanden ist. Auch die Anzahl der während der Oxidation eines Methan- oder CO -Moleküls gebildeten und verbrauchten OH -Radikale ist stark von der Konzentration der Stickoxide abhängig. Daher ist eine Untersuchung der Stickoxid-Bilanz von fundamentaler

Bedeutung für die gesamte Chemie der Troposphäre. In die Troposphäre gelangen Stickoxide hauptsächlich durch Emissionen am Boden, wo sie durch bakterielle Aktivitäten oder durch Verbrennungsprozesse — sofern diese genügend hohe Temperaturen entwickeln — aus dem reichlich vorhandenen Luftstickstoff entstehen.

Unter Verwendung der Ergebnisse der Modellierung der globalen Chemie der Troposphäre wird dann das Problem der Bestimmung der großflächigen Emissionen atmosphärischen Methans behandelt. Diese sind zum Teil nur recht ungenau bekannt, da der derzeitige Kenntnisstand über die Höhe der Methanemissionen aus verschiedenen Quellen zum großen Teil aus der Extrapolation einzelner Emissionsmessungen auf die gesamte Erde herrührt. Dieses Verfahren führt zwangsläufig zu mit großen Unsicherheiten behafteten Resultaten.

Ein anderer Ansatz, um Informationen über die globalen Methanquellen zu gewinnen, ist die globale Modellierung von Transport und Abbau atmosphärischen Methans. Dabei kann ein beliebiges Szenario globaler Methanquellen und -senken in ein Computermodell eingegeben werden; die modellierten Methanmischungsverhältnisse können dann auf ihre Übereinstimmung mit Beobachtungswerten hin untersucht werden. So haben z.B. Fung *et al.* [1991] in einer Synthesestudie ein globales Methanbudget konstuiert, das alle Bedingungen, die durch die atmosphärischen Beobachtungen gestellt werden, erfüllt. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Methode inverser Modellierung basiert ebenfalls auf einem Synthese-Ansatz, das heißt, daß Linearkombinationen von für einzelne Quellen modellierten Mischungsverhältnissen mit Beobachtungen verglichen werden. Sie beruht darauf, daß sich die großflächige Quellenverteilung eines Spurengases in einer zeitlichen und räumlichen Variation seines atmosphärischen Mischungsverhältnisses widerspiegelt. Im Falle von Methan kann man zusätzliche Informationen über seine Quellen aus dem Isotopenverhältnis $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ erhalten, denn verschiedene Methanquellen unterscheiden sich in ihrer isotopischen Zusammensetzung. Unter Berücksichtigung des Transports in der Atmosphäre und der — weitaus besser als die Emissionen bekannten — Senken kann dann auf die Höhe und raum-zeitliche Variation der Quellen geschlossen werden.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Methode inverser Modellierung wurde von Tarantola und Valette [1982a und 1982b] und Tarantola [1987] hauptsächlich zur Lokalisierung der Epizentren von Erdbeben entwickelt. In der Atmosphärenforschung wurde sie erstmals von Enting [1993] und Enting *et al.* [1993] in einer Studie zur Modellierung des atmosphärischen Kohlenstoff-

Kreislaufs verwendet. Im Unterschied zu Fung *et al.* [1991] erlaubt sie eine objektive Betrachtung der bei der Invertierung auftretenden Unsicherheiten.

Außerdem wurde in der vorliegenden Arbeit auch die globale Verteilung des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisses atmosphärischen Methans modelliert und in die Inversionsrechnung einbezogen.

Alle Modellrechnungen, die in der vorliegenden Arbeit vorgestellt werden, beziehen sich auf die 80er Jahre dieses Jahrhunderts.

In **Kapitel II** wird zunächst das drei-dimensionale atmosphärische Transportmodell TM2 vorgestellt. Um seine Transporteigenschaften zu testen, wird mit ihm der Anstieg der atmosphärischen Konzentration des Fluorchlorkohlenwasserstoffes F11 (CFCl_3) von 1980 bis 1989 modelliert.

In **Kapitel III** wird die Chemie der Troposphäre behandelt. Zunächst werden die im TM2/TC1-Modell¹ verwendeten photochemischen Reaktionen vorgestellt und ihre numerische Behandlung im Modell beschrieben. Anschließend wird beschrieben, wie die trockene und nasse Deposition sowie der heterogene Abbau von Stickoxiden in der Nacht im Modell berücksichtigt werden. In Kapitel III.5 werden die verwendeten Emissionsdaten beschrieben und — als erste Ergebnisse der Modellierung der troposphärischen Chemie mit dem TM2/TC1-Modell — die berechneten Mischungsverhältnisse und Budgets von Stickoxiden, Kohlenmonoxid und Ozon für die 80er Jahre des 20. Jahrhunderts vorgestellt.

Kapitel IV stellt die mit dem TM2/TC1-Modell berechneten Konzentrationen des Hydroxylradikals (OH) vor und überprüft diese anhand der Modellierung des Anstiegs der atmosphärischen Konzentration des Spurengases Methylchloroform (CH_3CCl_3).

Kapitel V beschäftigt sich mit der Rolle von Methan in der Erdatmosphäre, mit seiner isotopischen Zusammensetzung sowie seinen Quellen und Senken. In Abschnitt V.4 werden die vorhandenen Informationen über die räumliche und jahreszeitliche Variation der Methanquellen, wie sie in der dann folgenden Synthese-Studie verwendet werden, beschrieben.

In **Kapitel VI** wird zunächst die Methode der inversen Modellierung erläutert. Anschließend wird ein *a priori* Emissionsszenario für atmosphärisches Methan gewählt. Aus diesem wird mit der zuvor eingeführten Inversionsmethode ein verbessertes *a posteriori* Emissionsszenario (Referenzszenario)

¹ TM steht einfach für "Transport Model" und TC für "Tropospheric Chemistry"; TM2/TC1 bezeichnet die in der vorliegenden Arbeit verwendete Version des gekoppelten drei-dimensionalen Transport- und Chemiemodells

berechnet. Die mit beiden Szenarien modellierten Mischungsverhältnisse und $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Isotopenverhältnisse an den verwendeten Meßstationen werden anschließend vorgestellt und diskutiert. Auf die Erörterung der hierbei involvierten Unsicherheiten und Möglichkeiten zu ihrer weiteren Reduzierung wird dabei besonderer Wert gelegt. Zum Abschluß werden Möglichkeiten und Grenzen der hier präsentierten Methode der inversen Modellierung erörtert.

Für die Möglichkeit, mich am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz auf meine Dissertation vorbereiten zu dürfen sowie für zahlreiche, in die vorliegende Arbeit eingeflossene Ideen und Vorschläge möchte ich Prof. P.J. Crutzen herzlich danken. Mein Dank gilt ebenso Prof. H. Graßl, der mich von seiten der Universität Hamburg betreut hat, und Dr. M. Heimann, dessen Idee es war, die hier vorgestellte Methode inverser Modellierung auf das atmosphärischen Spurengas Methan anzuwenden und der diese Studie mit Rat und Tat begleitet hat. Danken möchte ich außerdem zahlreichen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der europäischen Forschungsprojekte GLOMAC² und SINDICATE³ sowie Kollegen des Max-Planck-Instituts für Chemie in Mainz, die mir in vielen persönlichen Gesprächen hilfreiche Tips und Hinweise gegeben habe, die für die Entstehung der vorliegenden Arbeit sehr hilfreich waren. Besonders möchte ich hier Dr. P. Bergamaschi, Dr. C. Brühl, Dr. F. Dentener, Dr. M. Kanakidou, Prof. J. Lelieveld, R. Sander, B. Steil und Dr. P. Zimmermann erwähnen. Dr. C. Brühl danke ich außerdem für die Berechnung der im TM2/TC1-Modell verwendeten Photolyseraten, ebenso wie Dr. F. Dentener, der die in Abschnitt III.4 beschriebenen Koeffizienten zur Beschreibung des heterogenen Abbaus von Stickoxiden in der Nacht berechnet hat. Schließlich danke ich dem Deutschen Wetterdienst in Offenbach für die Überlassung der meteorologischen Analysen des ECMWF⁴.

² Global Modeling of Atmospheric Chemistry

³ Study on the Indirect and Direct Climate Influences of Anthropogenic Trace Gas Emissions

⁴ European Center for Medium-Range Weather Forecast in Reading, GB

II. Das drei-dimensionale Transportmodell TM2

Das drei-dimensionale atmosphärische Transportmodell, welches ursprünglich von Russell und Lerner [1981] entwickelt wurde, um die Ausbreitung relativ langlebiger Spurengase (wie z.B. CO_2) zu untersuchen, wurde von Heimann und Keeling [1989] zum in der vorliegenden Arbeit verwendeten TM2-Modell weiterentwickelt [Heimann, 1994]. Es löst die Kontinuitätsgleichung für das Volumen-Mischungsverhältnis $\chi(x, t)$ eines Spurengases,

$$\frac{d}{dt}(\rho(x, t)\chi(x, t)) = Q(x, t), \quad (2.1)$$

numerisch auf einem drei-dimensionalen Gitter, welches die Atmosphäre bis zu einer Höhe von 10hPa umspannt. ρ bezeichnet hier die Anzahl der Luftmoleküle pro Volumen und Q die Netto-Volumenquellen des betrachteten Spurengases, welche sowohl vom Ort x als auch von der Zeit t abhängen.

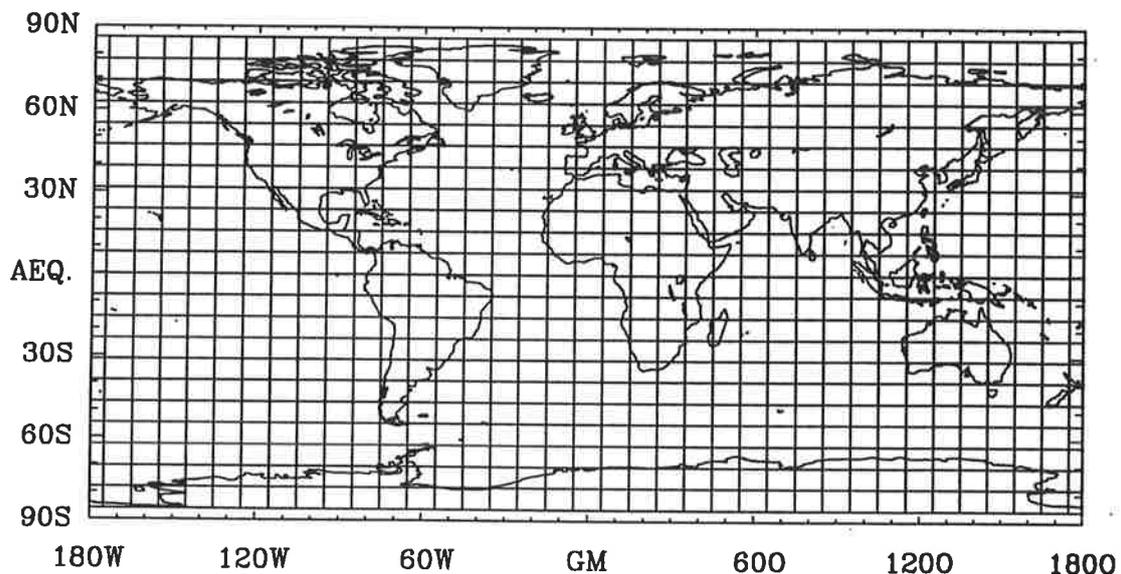


Abbildung II.1 Die horizontale Gitterstruktur des TM2-Modells

II.1. Grundlegende geometrische und meteorologische Eigenschaften des Transportmodells

Das Modellgitter

Das im TM2-Modell verwendete Gitter hat 36 Boxen in Ost-West- und 24 in Nord-Süd-Richtung; seine horizontale Auflösung beträgt 10 Längengrade

Vertikale Koordinaten des TM2-Modells

Modell- schicht	Schichtgrenze (σ)	Durchschnittlicher Druck		geopotentielle Höhe (km)
		Schichtgrenze	Schichtmitte	
		(hPa)		
	0	10		26,2
9			27	22,3
	0,061602	70		17,8
8			103	15,7
	0,143737	150		13,6
7			201	11,8
	0,25154	255		10,2
6			321	8,7
	0,390144	390		7,3
5			468	5,9
	0,554415	550		4,7
4			634	3,6
	0,728953	720		2,6
3			786	1,9
	0,86653	854		1,2
2			894	0,8
	0,948665	934		0,4
1			959	0,2
	1	984		0

Tabelle II.1 Die vertikalen Koordinaten des TM2-Modells. Die geopotentiellen Höhen wurden von Heimann und Keeling [1989] berechnet.

mal 7,83 Breitengrade (Abb. II.1). Vertikal besteht es aus 9 Schichten, wovon die beiden oberen in der Stratosphäre liegen (Tabelle II.1), und verwendet reduzierte Druck-Koordinaten (σ -Koordinaten), welche aus dem Luftdruck gemäß

$$\sigma = \frac{p - p_{top}}{p_s - p_{top}} \quad (2.2)$$

berechnet werden, wobei p_s den Oberflächenluftdruck bezeichnet und der Luftdruck am oberen Rand der Modellatmosphäre, p_{top} , 10hPa beträgt.

Horizontaler Transport

Die Spurengase und Luftmassen werden durch ein drei-dimensionales, zeit-abhängiges Windfeld und durch konvektive vertikale Durchmischung transportiert. Als Eingabedaten in das TM2-Modell können Winddaten benutzt werden,

die auf Beobachtungen oder auf Ergebnissen globaler Klimamodelle basieren. In der vorliegenden Arbeit wurden stets die Winddaten aus den Analysen des Europäischen Zentrums für mittelfristige Wettervorhersage (ECMWF) für das Jahr 1987 verwendet, die auf das im TM2-Modell verwendete Gitter umgerechnet und zur Sicherstellung der Massenerhaltung korrigiert wurden. Eine genauere Beschreibung dieser — der Verwendung des TM2-Modells vorgeschalteten — Umrechnung der Winddaten findet sich im Artikel von Heimann und Keeling [1989], Anhänge A und B. Numerisch wird der advective Transport nach dem "slopes scheme" durchgeführt, welches von Russell und Lerner [1981] entwickelt wurde. Hierbei wird ein Zeitschritt von vier Stunden verwendet, welcher in sieben Unterschritte in den verschiedenen Raumkoordinaten unterteilt wird, wobei vier einstündige Transportschritte in Ost-West-Richtung sowie zwei zweistündige in Nord-Süd- und ein vierstündiger in vertikaler Richtung ineinandergeschachtelt werden [Heimann und Keeling, 1989]. Dadurch wird den unterschiedlichen Größen der Komponenten der Windgeschwindigkeit, wie sie für die verschiedenen Richtungen typisch sind, Rechnung getragen. Die zeitliche Auflösung der verwendeten Winddaten beträgt zwölf Stunden, womit die wesentlichen synoptischen Wetterereignisse erfaßt werden können. Damit ist es nicht nötig, zusätzliche horizontale Diffusionsterme einzufügen, zumal das verwendete numerische Advektionsschema schon automatisch eine kleine Horizontaldiffusion liefert, wie Russell und Lerner [1981] gezeigt haben.

Vertikaler Transport

Gegenüber der von Heimann und Keeling [1989] und Heimann *et al.* [1990] beschriebenen Fassung des Modells wurde in der vorliegenden Arbeit eine Modellversion mit einem verbesserten Konvektionsschema verwendet, und zwar wird der subgridskalige vertikale Transport in Wolken hier nach dem Massenflußschema von Tiedtke [1989] parametrisiert und eine stabilitätsabhängige vertikale Diffusion gemäß Louis [1979] verwendet.

II.2. Modellierung des Fluorchlorkohlenwasserstoffs F11

Um die Transporteigenschaften des TM2-Modells zu testen, wurde der Anstieg der atmosphärischen Konzentration des Fluorchlorkohlenwasserstoffs F11 ($CFC1_3$) in den 80er Jahren dieses Jahrhunderts modelliert.

F11 ist in der Troposphäre chemisch inert und wird erst durch höherenergetische, also kurzwelligere ultraviolette Strahlung, wie sie nur bis in die Stra-

tosphäre vordringt, photolysiert. Die dabei freiwerdenden Chloratome spielen eine wichtige Rolle in der Chemie der Stratosphäre und können zur Ausdünnung der Ozonschicht beitragen, was jedoch kein Thema der vorliegenden Arbeit ist. Hier soll vielmehr die Verteilung von F11 in der Troposphäre untersucht werden. Zunächst ist festzuhalten, daß F11 wegen seiner Reaktionsträgheit eine hohe atmosphärische Lebensdauer von ca. 50 Jahren hat und sich deshalb relativ gleichmässig in der gesamten Troposphäre verteilen kann. Da es jedoch ausschließlich anthropogenen Ursprungs ist und zum weitaus größten Teil (94%) in der Nordhemisphäre emittiert wird, hinkt der Anstieg des F11-Mischungsverhältnisses in der Südhemisphäre dem in der Nordhemisphäre etwas hinterher. Die Größe dieses interhemisphärischen Gradienten und die jahreszeitliche Variabilität des Anstiegs des F11-Mischungsverhältnisses hängen wesentlich von der Intensität des interhemisphärischen Luftmassenaustauschs ab. Diesen gut zu reproduzieren, ist eine wichtige Eigenschaft eines atmosphärischen Transportmodells. Da sowohl die räumliche Verteilung als auch der zeitliche Verlauf der Höhe der F11-Emissionen relativ genau bekannt sind, ist die Modellierung von F11 für den Test von Transportmodellen gut geeignet.

Emissionsdaten

Als Eingangsdaten für das Modell wurde hier die geographische Verteilung der F11-Emissionen von Golombek und Prinn [1986] — nach linearer Interpolation auf das Gitter des TM2-Modells — verwendet. Die Gesamtemissionen pro Jahr wurden, basierend auf Produktions- und Verkaufsdaten der Chemical Manufacturers Association (CMA), von der AFEAS¹ abgeschätzt und sind in Tabelle II.2 wiedergegeben [Thronton, 1988; AFEAS, 1992; Cunnold *et al.*, 1994]. Diese Emissionsdaten stellen allerdings nicht die gesamten weltweit freigesetzten Mengen von F11 dar, da einige F11 produzierende Fabriken — vor allem aus China, der ehemaligen Sowjetunion und den Staaten Osteuropas — ihre Produktionszahlen der CMA nicht zur Verfügung gestellt haben. Hier wurde in Übereinstimmung mit Hartley und Prinn [1993] angenommen, daß die Emissionen aus nicht an die CMA berichteter Produktion ab dem Jahre 1983 10% der weltweiten F11-Emissionen ausmachen. Diese Annahme birgt sicherlich eine gewisse Unsicherheit, die aber auf das gesamte F11-Budget nur einen relativ kleinen Einfluß von der Größenordnung einiger Prozente hat. Eine neue Abschätzung der weltweiten F11-Emissionen wurde von Fisher [1993; zitiert nach Cunnold *et al.*, 1994] zusammengestellt. Nach diesen Angaben steigt der

¹ Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study

Jahr	F11-Emissionen (Gg/a)
1980	250,8
1981	248,2
1982	239,5
1983	252,8
1984	271,1
1985	280,8
1986	295,1
1987	310,6
1988	314,5
1989	265,2

Tabelle II.2 Die globalen Emissionen des Fluorchlorkohlenwasserstoffs F11 ($CFCl_3$) in den 80er Jahren; berücksichtigt ist nur die Produktion aus an die CMA berichtenden Fabriken [Thronton, 1988; AFEAS, 1992; Cunnold et al., 1994].

Anteil der weltweiten F11-Emissionen, der aus nicht an die CMA berichteter Produktion stammt, von unter 5% im Jahre 1980 kontinuierlich auf über 13% im Jahre 1989 an. Eine Modellierung des Anstiegs des atmosphärischen Mischungsverhältnisses von F11 mit diesen Emissionsdaten mit dem TM2-Modell steht allerdings bislang noch aus.

Photolyse

In der obersten Modellschicht — die sich von $10hPa$ bis $70hPa$ erstreckt — wurde die Photolyse von F11 in Form einer mittleren Photolyserate \bar{J} berücksichtigt, die gemäß

$$\bar{J} = \frac{\int_{70hPa}^{0hPa} J_{F11}[F11]dp}{\int_{70hPa}^{10hPa} [F11]dp} \quad (2.3)$$

berechnet wurde. Hierbei wurden als Photolyseraten J_{F11} und F11-Konzentrationen $[F11]$ Resultate von Rechnungen mit dem am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz entwickelten zwei-dimensionalen stratosphärischen Modell [Brühl, 1987; Brühl und Crutzen, 1989 und 1993], welches zwischen $10hPa$ und $70hPa$ sieben Modellschichten umfaßt, verwendet.

Die Modellgleichungen für F11

Die Kontinuitätsgleichung (2.1) kann man, wenn man den Modelloperator, der alle Transport- und Senkenterme einschließt, mit M bezeichnet, in der Form

$$M[\rho(x, t)\chi_{\text{model}}(x, t)] = Q(x, t) \quad (2.4)$$

schreiben. Der Senkenterm entspricht hierbei einem Abbauprozess erster Ordnung ($\bar{J}(x, t) \cdot \chi_{\text{model}}(x, t)$), wobei \bar{J} nur in der obersten Modellschicht von null verschieden ist.

Um den F11-Anstieg in den 80er Jahren zu modellieren, wird die Modellösung $\chi_{\text{model}}(x, t)$ von Gleichung (2.4) als Summe eines Vielfachen der Lösung $\chi_{\text{hom.}}(x, t)$ der homogenen Gleichung

$$M[\rho(x, t)\chi_{\text{hom.}}(x, t)] = 0 \quad \text{mit } \chi_{\text{model}}(x, 0) = 100\text{pptv} \quad (2.5)$$

und der Lösung $\chi_{\text{inhom.}}(x, t)$ der inhomogenen Gleichung

$$M[\rho(x, t)\chi_{\text{inhom.}}(x, t)] = Q(x, t) \quad \text{mit } \chi_{\text{model}}(x, 0) = 0 \quad (2.6)$$

dargestellt, also gilt

$$\chi_{\text{model}}(x, t) = \alpha \cdot \chi_{\text{hom.}}(x, t) + \chi_{\text{inhom.}}(x, t). \quad (2.7)$$

Die Anwendung dieser Methode ist möglich, da sowohl der Transportteil des Modelloperators des TM2-Modells als auch der hier als Senkenterm verwendete Abbauprozess erster Ordnung linear bezüglich des Mischungsverhältnisses eines Spurengases sind, also die Gleichung

$$M[a\chi_1 + b\chi_2] = aM[\chi_1] + bM[\chi_2] \quad (2.8)$$

für beliebige reelle Koeffizienten a und b sowie beliebige Mischungsverhältnisse χ_1 und χ_2 erfüllt ist.

Optimierung der Anfangsbedingungen

Der Koeffizient α aus Gleichung (2.7) wird nun so bestimmt, daß die Summe der gewichteten quadratischen Differenzen von Modellösung und Beobachtungsdaten

$$S := \sum_j s_j^{-2} (\chi_{\text{model},j} - \chi_{\text{obs},j})^2 \quad (2.9)$$

minimal wird. $\chi_{\text{obs},j}$ sind hierbei die Monatsmittelwerte der Beobachtungsdaten des F11-Mischungsverhältnisses aus dem ALE/GAGE²-Meßnetz [Cunnold *et al.*, 1994; Hartley *et al.*, 1994], wobei j über alle Meßstationen und alle Monate des betrachteten Zeitraums (also der 80er Jahre), für welche Beobachtungsdaten vorliegen, läuft. s_j^2 bezeichnet die angegebene empirische Varianz des Beobachtungswertes $\chi_{\text{obs},j}$. Als Beobachtungswerte wurden hierbei die unter "unverschmutzten" Bedingungen gemessenen Daten verwendet und über die beiden verwendeten Meßmethoden (Silikon- und Porasilsäule) gemittelt.

² Atmospheric Lifetime Experiment/Global Atmospheric Gases Experiment

Optimierung des Abbauterms

Zur Optimierung des Abbauterms wurde ein globaler Skalierungsfaktor λ für die Photolyseraten $\bar{J}(x, t)$ eingeführt. Dieser wurde nun so bestimmt, daß die mittlere quadratische Differenz S von Modelllösung und Beobachtungsdaten minimiert wird. Dafür wurden zunächst Modellläufe mit drei verschiedenen Werten von λ durchgeführt. Der optimale Skalierungsfaktor wurde aus diesen drei Werten für λ und $S(\lambda)$ nach der Methode der inversen parabolischen Interpolation (siehe z.B. [Press *et al.*, 1989] S. 283–286) bestimmt. In unserem Fall ergab sich als optimales λ ein Wert von

$$\lambda_{opt} = 0,85, \quad (2.10)$$

d.h. die optimierte Photolyserate ist um 15% niedriger als es sich durch die Mittelung (2.3) ergibt. In Anbetracht der groben vertikalen Auflösung des verwendeten Modells in der oberen Troposphäre und in der Stratosphäre ist dies als eine geringe Abweichung zu betrachten.

Modellierte F11-Mischungsverhältnisse

Im Mittel weicht die optimierte Modelllösung von den Beobachtungsdaten an den ALE/GAGE-Stationen um lediglich 2,8 pptv ab. Die für das Jahr 1989 berechnete atmosphärische Lebensdauer von F11 beträgt 59,0 Jahre und liegt damit nur geringfügig höher als die von Cunnold *et al.* [1994] aus dem Trend der Beobachtungsdaten von Juli 1978 bis Juni 1991 für das Jahr 1985 berechnete F11-Lebensdauer von 55^{+17}_{-11} a.

Abb. II.2a-e zeigt den mit optimierten Photolyseraten $\lambda_{opt} \cdot \bar{J}(x, t)$ modellierten Anstieg der F11-Mischungsverhältnisse an den ALE/GAGE-Meßstationen im Vergleich zu den Beobachtungsdaten, wobei für jede Station links die absoluten und rechts die um ihren linearen Trend bereinigten Daten abgebildet sind. In den trendbereinigten Daten sind neben den saisonalen auch die Einflüsse langfristiger Trendschwankungen aufgrund der in den verschiedenen Jahren unterschiedlichen F11-Produktionsmengen zu erkennen. Die Korrelationskoeffizienten zwischen den trendbereinigten Modell- und Beobachtungsdaten liegen — mit Ausnahme von Barbados — zwischen 0,51 (Samoa) und 0,70 (Oregon), was auf eine recht gute Beschreibung der saisonalen Schwankungen der atmosphärischen Zirkulation, insbesondere des interhemisphärischen Austauschs, im TM2-Modell schließen läßt. Barbados ist, weil es in der Nähe der inner-tropischen Konvergenzzone (ITCZ) liegt und deshalb unter wechselndem Einfluß nord- bzw. südhemisphärischer Luftmassen steht, schwerer zu modellieren.

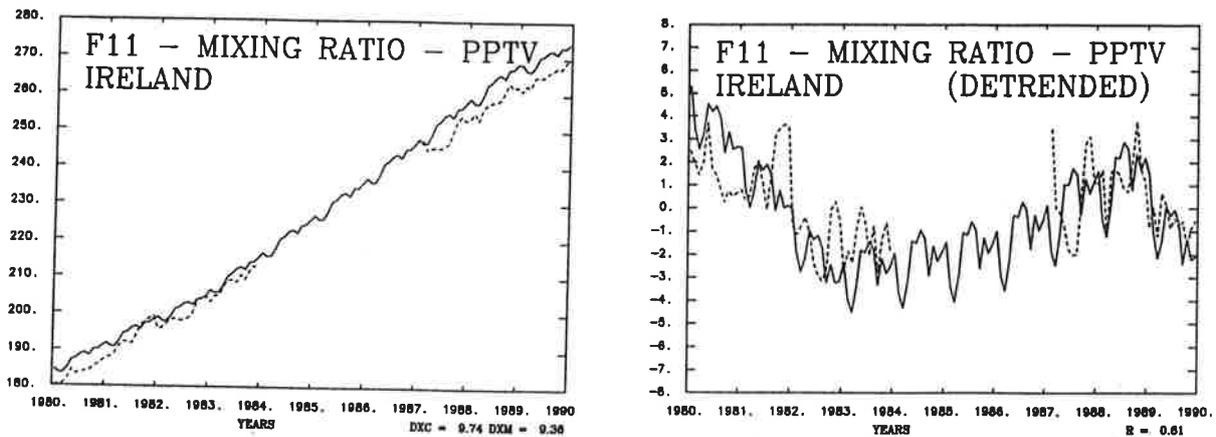


Abbildung II.2a Der Anstieg des atmosphärischen Mischungsverhältnisses des FCKW's F11 ($CFCl_3$) von Januar 1980 bis Dezember 1989 im Vergleich von Modellrechnung (durchgezogene Linien) und Meßwerten (gestrichelte Linien) an der Reinfluftstation des ALE/GAGE-Meßnetzes in Irland. Links sind die absoluten und rechts die trendbereinigten Daten zu sehen. Mischungsverhältnisse sind in der Einheit pptv angegeben.

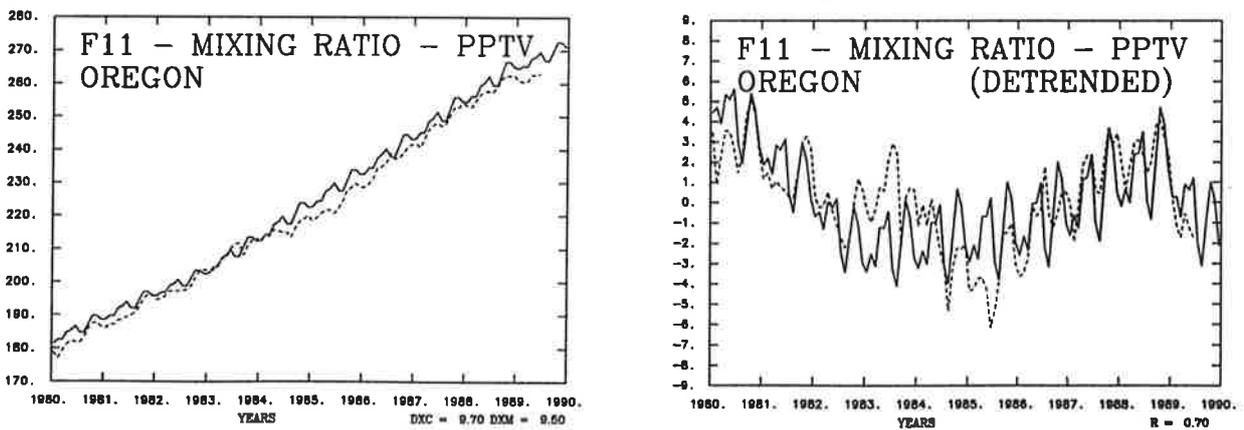


Abbildung II.2b wie II.2a, aber für die Meßstation in Oregon

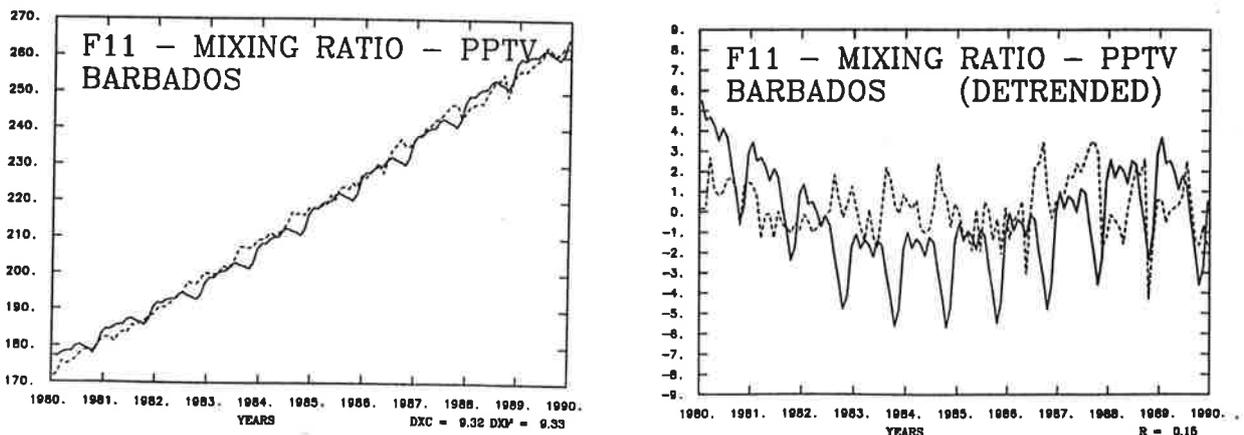


Abbildung II.2c wie II.2a, aber für die Meßstation in Barbados

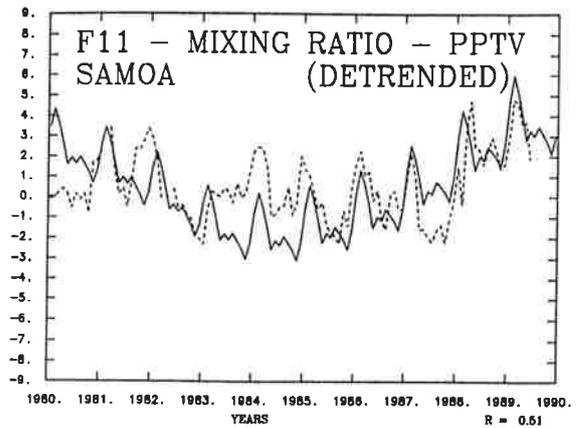
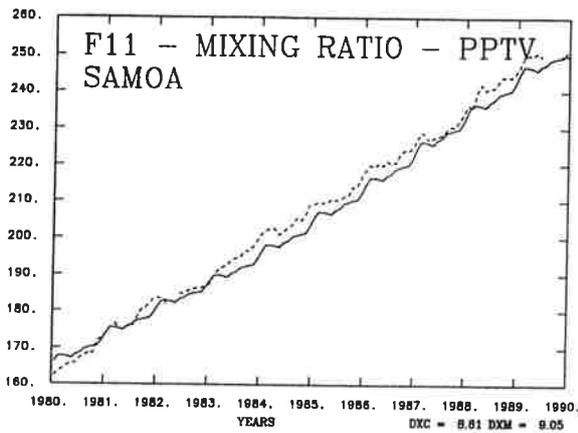


Abbildung II.2d wie II.2a, aber für die Meßstation in Samoa

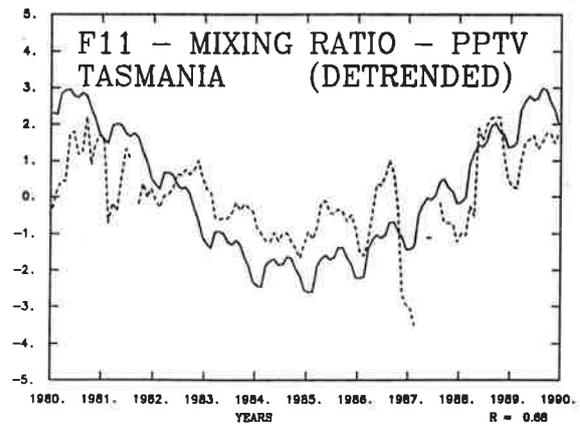
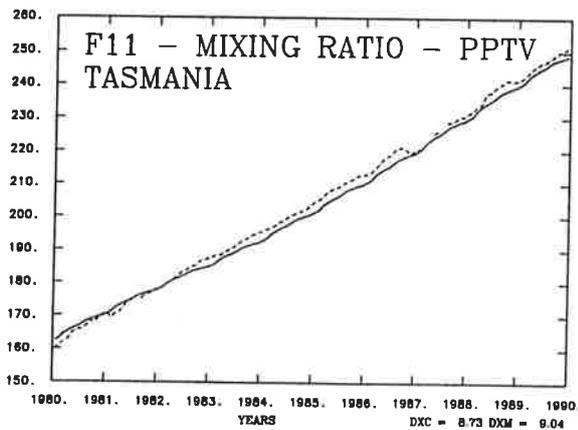


Abbildung II.2e wie II.1a, aber für die Meßstation in Tasmanien

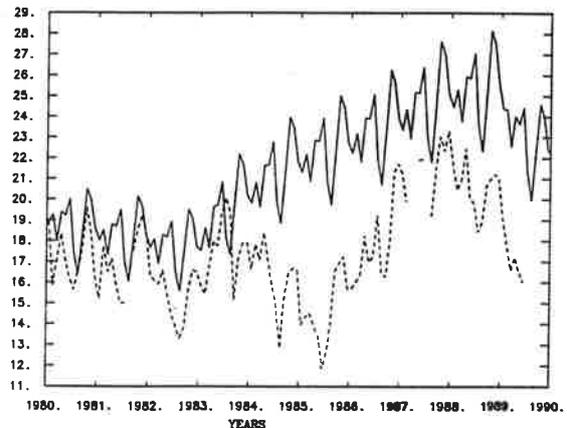
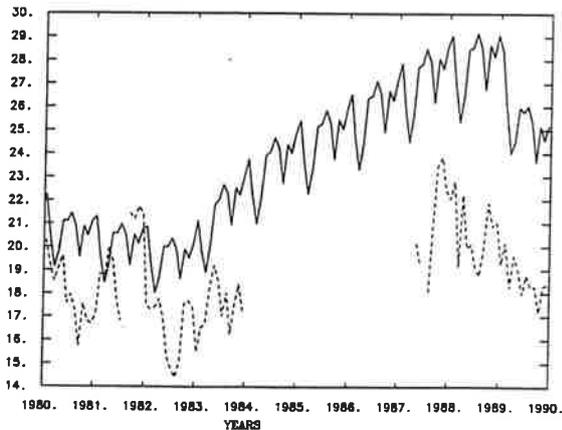


Abbildung II.3 Die Differenz des atmosphärischen Mischungsverhältnisses des FCKW's F11 (CFCl_3) von Januar 1980 bis Dezember 1989 zwischen den ALE/GAGE-Meßstationen in Irland und Tasmanien (links) bzw. Oregon und Tasmanien (rechts) im Vergleich von Modellrechnung (durchgezogene Linien) und Meßwerten (gestrichelte Linien). Einheit: pptv.

Diese Veränderungen der Lage der ITCZ sind zudem interannualen Schwankungen unterworfen, die hier nicht berücksichtigt wurden, da ja nur die Winddaten eines spezifischen Jahres, nämlich von 1987, verwendet wurden. Die Differenz der F11-Mischungsverhältnisse zwischen den nord- und südhemisphärischen Meßstationen ist im Modell größer als in den Beobachtungsdaten. Ende der 80er Jahre ist diese Überschätzung mit 25 bis 35% größer als zu Beginn der 80er Jahre, wo sie maximal 10% beträgt. Allerdings ist diese Überschätzung der interhemisphärischen Differenz der F11-Mischungsverhältnisse bei Vergleich der Werte aus Oregon und Tasmanien deutlich geringer als bei Vergleich der Daten aus Irland und Tasmanien (Abb. II.3). Zudem ist sie erheblichen unregelmäßigen Fluktuationen unterworfen. Diese Diskrepanz zwischen Modell und Beobachtungen läßt auf eine im Modell überschätzte interhemisphärische Austauschzeit oder eine im Modell überschätzte interhemisphärische Differenz der F11-Netto-Quellen schließen. Letztere könnte zwei Ursachen haben:

1. Im Modell könnte der Anteil der Emissionen in der Südhemisphäre unterschätzt worden sein. In der Tat mag dieser Anteil im Verlauf der 80er Jahre etwas angestiegen sein. Nach Berechnungen von D. Hartley betrug er 1989 8,2% (gegenüber 5,5% im Jahre 1980, die in der vorliegenden Arbeit für die ganze Zeit bis 1989 als konstant angenommen wurden). Damit läßt sich eine Überschätzung der interhemisphärischen Differenz der F11-Mischungsverhältnisse um 6% für das Ende der 80er Jahre erklären.
2. Die im Modell angenommenen F11-Gesamtemissionen könnten insgesamt zu hoch sein. Die oben beschriebene Optimierung des Abbauterms würde dann zu einer ebenfalls überschätzten Abbaurate führen. Die Lebensdauer von F11 müßte also in Wirklichkeit höher sein als der hier berechnete Wert von 59 Jahren. Stratosphärische Modelle, welche die Photolyseraten von F11 in einem Strahlungsmodul explizit berechnen, ergeben als F11-Lebensdauer zwischen 46 und 80 Jahren [Brühl *et al.*, 1993, und dort zitierte Arbeiten von Fisher *et al.*, 1990, und Isaksen *et al.*, 1992]. Falls der extrem hohe Wert von 80 Jahren zutrifft, betrüge die Überschätzung des F11-Abbaus im TM2-Modell ca. 16Gg/a, dies entspricht ca. 5% der F11-Emissionen. Also kann hiermit eine Überschätzung der interhemisphärischen Differenz der F11-Mischungsverhältnisse um maximal 5% erklärt werden.

Eine weitere Ursache für die aufgetretenen Unterschiede zwischen Modell und Beobachtungen könnte in einer inkorrekten Berechnung der interhemisphärischen Differenzen der F11-Mischungsverhältnisse bestehen. Da diese nicht direkt beobachtbar sind, können sie nur aus den vorhandenen Beobachtungs-

werten ermittelt werden. Die beiden nördlichen ALE/GAGE-Meßstationen (Irland und Oregon) liegen aber ungünstigerweise in relativer Nähe zu großen F11-Emissionsgebieten. Daher spiegeln weder die dort gemessenen noch die für diese Orte im Modell berechneten Daten die mittleren nordhemisphärischen F11-Mischungsverhältnisse vollkommen korrekt wieder.

Interhemisphärische Austauschzeit

Aus der Masse M_N eines Spurengases, welche sich in der Nordhemisphäre befindet, und der Masse M_S desselben Spurengases, die sich in der Südhemisphäre befindet, sowie dem Nettofluß $\Phi_{N \rightarrow S}$ dieses Spurengases über den Äquator, kann man seine durch

$$\tau := \frac{M_N - M_S}{\Phi_{N \rightarrow S}} \quad (2.11)$$

definierte interhemisphärische Austauschzeit berechnen [Prather *et al.*, 1987]. τ hängt im wesentlichen von den Transporteigenschaften der Atmosphäre ab, aber auch von der Verteilung des Spurengases innerhalb beider Hemisphären, hauptsächlich in den Tropen, wo der interhemisphärische Austausch stattfindet. Nur wenn man die beiden Hemisphären als jeweils gut durchmischte Box betrachtet, ist die interhemisphärische Austauschzeit eine von Eigenschaften des betrachteten Spurengases unabhängige Größe.

Die mit dem TM2-Modell für F11 berechnete interhemisphärische Austauschzeit beträgt 1,15 Jahre. Sie stimmt damit gut mit dem von Heimann und Keeling [1989] mit einer älteren Version des TM2-Modells für ^{85}Kr ermittelten Wert von 1,3 bzw. 1,2 Jahren ³ überein. Auch der von Jacob *et al.* [1987] mit einem drei-dimensionalen Transport- und Chemiemodell ebenfalls für ^{85}Kr berechnete Wert von 1,1 Jahren und die von Crutzen *et al.* [1993] mit dem MOGUNTIA-Modell für F11 berechnete interhemisphärische Austauschzeit von 1,02 Jahren sind nur geringfügig kleiner als der in der vorliegenden Arbeit berechnete Wert.

³ Die beiden unterschiedlichen Werte resultieren aus verschiedenen Parametrisierungen der Konvektion im Modell. Heimann und Keeling [1989] geben an, daß die ihnen vorliegenden ^{85}Kr -Meßdaten auf eine gegenüber ihrem Modellresultat etwas kürzere interhemisphärische Austauschzeit hinweisen.

III. Die globale Chemie der Troposphäre

Das hier verwendete TM2/TC1-Modell zieht insgesamt 25 chemische Gasphasenreaktionen in Betracht, um die Photochemie der "Hintergrund"-Troposphäre zu beschreiben und insbesondere eine realistische räumliche und zeitliche Verteilung der *OH*-Radikale, welche die Oxidationskapazität der Troposphäre bestimmt, zu berechnen. Diese Reaktionen werden in Abschnitt III.1 vorgestellt. Es handelt sich dabei um exakt dieselben Reaktionen, wie sie von Crutzen und Zimmermann [1991] im am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz entwickelten drei-dimensionalen troposphärischen Transport- und Chemiemodell MOGUNTIA¹ verwendet wurden. Es dürfte klar sein, daß damit die Chemie der Troposphäre nicht erschöpfend behandelt wird, sondern lediglich die für die globale Skala allerwichtigsten Reaktionen in Betracht gezogen werden. Hier nicht berücksichtigte Spurengase, wie z.B. höhere Kohlenwasserstoffe und Schwefelverbindungen, und deren chemische Reaktionen haben zumindest in einigen Regionen der Erde erhebliche Auswirkungen auf die chemische Zusammensetzung der Troposphäre, deren Erforschung sich jedoch erst im Anfangsstadium befindet (siehe z.B. [Kanakidou *et al.*, 1991 und 1993; Langner und Rodhe, 1991]). Ähnliches gilt für die Wolken, welche vielfältige Auswirkungen auf die Chemie der Troposphäre haben (siehe z.B. Lelieveld *et al.* [1990]), die hier nicht umfassend berücksichtigt wurden. Hier wurde lediglich der heterogene Abbau von Stickoxiden durch Reaktion auf Wolkentropfen und Aerosolen in der Nacht [Dentener und Crutzen, 1993; Dentener, 1993] in parametrisierter Form im Modell erfaßt (Abschnitt III.4).

Dennoch kann die Computersimulation solch eingeschränkter chemischer Systeme zu nützlichen Ergebnissen (z.B. über die globale Verteilung der *OH*-Radikale) führen, welche durch direkte Messungen nicht erzielt werden können.

III.1. Die wichtigsten photochemischen Reaktionen in der Hintergrund-Troposphäre

Bildung von OH-Radikalen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wird die Oxidation der meisten Spurengase in der Atmosphäre durch ihre chemische Reaktion mit *OH*-Radikalen

¹ Model of the General Universal Tracer-Transport Inside The Atmosphere; lateinischer Name für Mainz

eingeleitet. Die OH -Radikale entstehen durch die Reaktionen



und



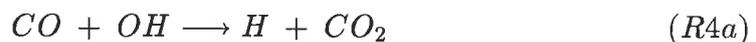
aus Wasserdampf und elektronisch angeregten Sauerstoffatomen, welche mittels Photolyse aus Ozon gebildet werden. Die meisten dieser $O(^1D)$ -Atome unterliegen allerdings einem "quenching" zu Sauerstoffatomen im Grundzustand, welche anschließend mit einem Sauerstoffmolekül reagieren und wieder Ozon bilden:



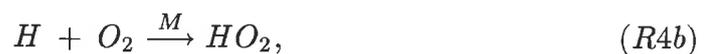
Insgesamt hängt die Produktion von OH -Radikalen also von der Geschwindigkeit der Reaktion (R1) und dem Verhältnis der Geschwindigkeiten der Reaktionen (R2) und (R3) ab. Das heißt, sie ist am höchsten, wo es viel Ozon, UV-Licht und Wasserdampf gibt, also insbesondere in den Tropen höher als in hohen Breiten und im Sommer höher als im Winter.

Oxidation von Kohlenmonoxid

Die wichtigsten Senken für OH -Radikale sind die Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) und Methan (CH_4). Dabei führt die Oxidation von CO über die Reaktionen



und



netto



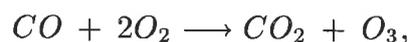
zu Kohlendioxid (CO_2). Anschließend kann durch die Reaktionen



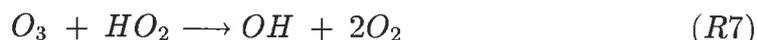
und



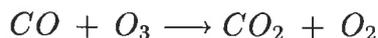
Ozon gebildet werden, denn der Nettoeffekt der Reaktionen (R4), (R5) und (R6) ist



oder mittels

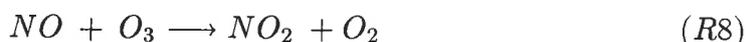


mit dem Nettoeffekt



eine Ozonzerstörung eintreten. Welche dieser beiden Reaktionsketten dominiert, hängt vom Verhältnis der Konzentrationen von Stickstoffmonoxid (NO) und Ozon ab; wenn ihr Verhältnis kleiner als etwa $2 \cdot 10^{-4}$ ist, ist die Ozonzerstörungsreaktion (R7) schneller, anderenfalls die Ozonproduktion durch (R5) und (R6). Bei einem für weite Teile der Erdoberfläche typischen Ozonmischungsverhältnis von 20 *ppbv* sind also ca. 4 *pptv* NO erforderlich, damit Ozonabbau und -produktion bei der CO -Oxidation sich die Waage halten. In den industriell belasteten Gebieten der Nordhemisphäre erreichen die Stickoxidkonzentrationen zwar mehrtausendfach höhere Werte, wegen ihrer kurzen Lebensdauer von nur einigen Tagen wird jedoch in großen Bereichen der Erdatmosphäre, vor allem in der Südhemisphäre und über dem Pazifik, dieser kritische Wert nicht erreicht und Ozon photochemisch abgebaut [Crutzen und Zimmermann, 1991]. Eine genauere quantitative Diskussion der Ergebnisse des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Modells findet sich in den Abschnitten III.5 und IV.1.

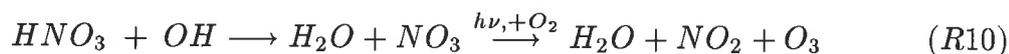
Die Lebensdauer der Stickoxide (NO_x , hier als Summe von NO und NO_2 definiert) ist im wesentlichen von den Reaktionen



und



bestimmt, wobei außerdem noch die Reaktionen



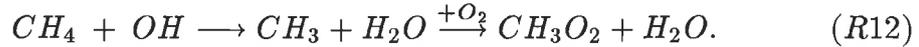
und



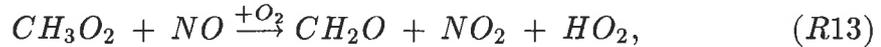
zu berücksichtigen sind, die aus HNO_3 wieder etwas NO_x zurückbilden und damit den effektiven Abbau der Stickoxide verlangsamen. Keineswegs zu vernachlässigen sind in diesem Zusammenhang auch heterogene Prozesse an Wolkentropfen und Aerosolteilchen, die während der Nacht zum Abbau von Stickoxiden führen. Diese werden in Abschnitt III.4 diskutiert.

Oxidation von Methan

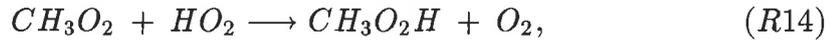
Etwas komplizierter — aber nach einem ähnlichen Schema — verläuft die Oxidation von Methan zu CO und schließlich CO_2 . Sie beginnt ebenfalls mit der Reaktion mit OH -Radikalen



Ob bei der Methanoxidation Ozon abgebaut oder gebildet wird, hängt wieder entscheidend von der Konzentration der Stickoxide ab. Falls nämlich genügend NO vorhanden ist, folgt auf (R12) die Reaktion



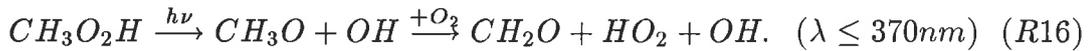
ansonsten



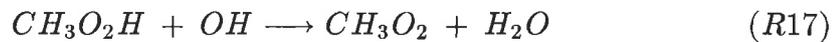
gefolgt von



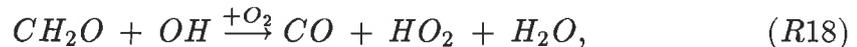
bzw.



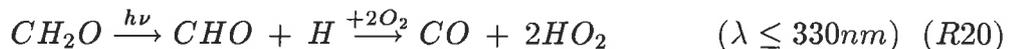
Hierbei ist zu beachten, daß Methylhydroperoxid (CH_3O_2H) eine Lebensdauer von einigen Tagen hat und deshalb die Möglichkeit der Rückreaktion zu CH_3O_2 mittels



besteht, was zum Verlust von je einem OH - und HO_2 -Radikal führt. Ebenfalls zu einem Nettoverlust von je einem OH - und HO_2 -Radikal führt die Entfernung von CH_3O_2H aus der Atmosphäre durch nasse oder trockene Deposition, was gleichzeitig dazu führt, daß die Methanoxidationskette hier abbricht, ohne daß Formaldehyd (CH_2O) oder CO entstanden wäre. Dieser Prozeß ist allerdings von untergeordneter Bedeutung. Aus den weitaus meisten Methanmolekülen entsteht also durch die Reaktionen (R13), (R15) oder (R16) Formaldehyd (CH_2O), welches dann durch eine der drei Reaktionen



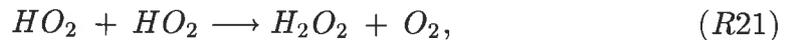
oder



zu CO weiterreagiert. Das hierbei entstehende Kohlenmonoxid wird nun — wie oben bereits beschrieben — weiter zu CO_2 oxidiert.

Weitere Radikal-Reaktionen

Außerdem sind noch einige Reaktionen wichtig, die die gegenseitige Umwandlung von OH - und HO_2 -Radikalen beeinflussen. Hierbei handelt es sich um die Reaktionen



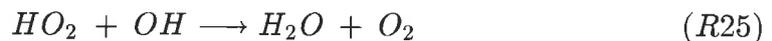
und



bei denen H_2O_2 eine zentrale Rolle spielt, sowie um die Reaktion



Schließlich können HO_2 - und OH -Radikale sich durch die Reaktion



gegenseitig zerstören.

III.2. Numerische Integration chemischer Reaktionen

Mathematisch können die betrachteten chemischen Reaktionen als System gekoppelter Differentialgleichungen betrachtet werden. Dieses ist nur mit numerischen Methoden näherungsweise lösbar, das heißt die Konzentrationen zu einer Zeit $t + \Delta t$ lassen sich numerisch als Funktion der Konzentration zum Zeitpunkt t darstellen. Da die auftretenden Zeitkonstanten um mehrere Größenordnungen variieren (z.B. ist die Lebensdauer der OH -Radikale typischerweise eine oder einige Sekunden, die von Methan hingegen ca. 10 Jahre), andererseits aber Computer-Rechenzeit ökonomisch eingesetzt werden soll, ist es notwendig, die Konzentrationen der verschiedenen Spurengase auch nach unterschiedlichen numerischen Lösungsmethoden zu berechnen.

Die zeitliche Änderung der Konzentration C eines Spurengases ist generell durch die Geschwindigkeit der ihn produzierenden Reaktionen, bezeichnet mit P , und die Rate der ihn abbauenden Reaktionen, bezeichnet mit L , gegeben, sie läßt sich mathematisch also durch die Differentialgleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} = P - LC, \quad (3.1)$$

welche die Lösung

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-Lt} + \frac{P}{L} (1 - e^{-Lt}) \quad (3.2)$$

besitzt, beschreiben. C_0 bezeichnet hierbei die Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$. Diese Lösung konvergiert für $t \rightarrow \infty$ gegen die Gleichgewichtskonzentration

$$C = \frac{P}{L}. \quad (3.3)$$

Die Geschwindigkeit dieser Konvergenz wird einzig durch den Abbauterm L festgelegt, und zwar konvergiert die Lösung umso schneller, je größer L ist. Falls ein Spurengas nicht chemisch produziert wird ($P = 0$), ist seine Konzentration nach der Zeit $\tau := L^{-1}$ auf das $\frac{1}{e}$ -fache ihres Anfangswerts abgefallen. Diese Zeit τ entspricht dem Erwartungswert der Lebensdauer eines Moleküls des Spurengases und wird deshalb auch als Lebensdauer des betrachteten Spurengases bezeichnet. Für sehr kurze Lebensdauern und genügend große Zeitintervalle ($Lt \gg 1$) stellt die Gleichung (3.3) eine sehr gute Näherung dar. Für sehr lange Lebensdauern und kurze Zeitintervalle ($Lt \ll 1$) ist es hingegen sinnvoll, die Exponentialfunktion in eine Taylorreihe zu entwickeln und die Terme höherer als erster Ordnung zu vernachlässigen. Dies ist das Euler-vorwärts-Verfahren mit der Lösung

$$C(t) = C_0 + (P - LC_0)t. \quad (3.4)$$

Vorteilhafter ist mitunter die Verwendung des semi-impliziten Verfahrens mit der Lösung

$$C(t) = C_0 + (P - LC(t))t, \quad (3.5a)$$

welche auch in der äquivalenten Form

$$C(t) = \frac{C_0 + Pt}{1 + Lt} \quad (3.5b)$$

geschrieben werden kann. Im TM2/TC1-Modell werden die Spurengaskonzentrationen alle zwei Stunden neu berechnet. Die Konzentrationen von Spurengasen mit einer Lebensdauer, die wesentlich kleiner als 2 Stunden ist, werden daher als Gleichgewichtskonzentrationen nach (3.3) berechnet, die meisten langlebigen Spezies nach (3.5) und die Spezies mit einer Lebensdauer von einigen Stunden oder Tagen werden gemäß (3.2) berechnet.

Um Computer-Rechenzeit zu sparen, werden nur die längerlebigen Spurengase im Modell transportiert, da die Konzentration eines kurzlebigen Spurengases zu einem bestimmten Zeitpunkt von seiner Konzentration am vorangegangenen Zeitschritt praktisch unabhängig ist. Ein weiteres, in der atmosphärenchemischen Modellierung häufig verwendetes Verfahren zur Einsparung von

Computer-Rechenzeit ist die Zusammenfassung mehrerer Spurengase zu einer Familie. Aus einer solchen Familie wird nicht jedes einzelne Mitglied, sondern nur die Familie als Ganzes im Modell transportiert. Diese Methode kann immer dann angewendet werden, wenn die Lebensdauer der Familie lang ist, aber die Umwandlung der einzelnen Familienmitglieder untereinander sich schnell vollzieht. Das Familienkonzept ist vor allem bei der Modellierung umfangreicher chemischer Systeme sehr nützlich. In der vorliegenden Arbeit, in der nur ein eingeschränktes System chemischer Reaktionen betrachtet wird, wurden lediglich Stickstoffoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) zur Familie der Stickoxide (NO_x) zusammengefaßt.

Transportierte und nicht transportierte Spurengase

Insgesamt werden im TM2/TC1-Modell sieben Spurengase transportiert, und zwar Ozon (O_3), Stickoxide (NO_x), Methan (CH_4), Kohlenmonoxid (CO), Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Salpetersäure (HNO_3) und Methylhydroperoxid (CH_3O_2H). Die Konzentrationen von CH_3O_2 , CH_2O , $O(^1D)$, OH und HO_2 sowie der Anteil von NO bzw. NO_2 am gesamten Stickoxid werden hingegen nur als Gleichgewichtskonzentration innerhalb jedes Zeitschritts berechnet.

Reaktionsraten und Photolyseraten

Die Werte der Reaktionsraten für die in diesem Abschnitt vorgestellten chemischen Reaktionen wurden der Publikation von De More *et al.* [1992] entnommen (Tabelle III.1).

Die dort publizierten Daten stellen im allgemeinen eine Mittelung über in verschiedenen Laboratorien gemessene Werte dar und weisen je nach Reaktion eine unterschiedliche Unsicherheit auf, die von wenigen Prozenten bis zu zwanzig oder mehr Prozent reichen kann. Der Einfluß dieser Unsicherheiten in den Reaktionsraten auf die Modellergebnisse wird im folgenden nicht mehr näher diskutiert, man sollte sich jedoch stets darüber im klaren sein, daß neue Messungen wichtiger Reaktionsraten sehr wohl einen Einfluß auf die hier vorgestellten Modellergebnisse haben können.

Die Geschwindigkeit einer Photolyse-Reaktion (R_n) ist durch ihre Photolyserate J_n festgelegt. Die im TM2/TC1-Modell verwendeten Werte der Photolyseraten stammen aus Berechnungen mit dem am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz entwickelten zweidimensionalen atmosphärenchemischen Modell [Brühl und Crutzen, 1993], welche linear auf das im TM2-Modell verwendete Gitter interpoliert wurden. Hierbei wurden ausschließlich Tagesmittelwerte der Photolyseraten verwendet, die zudem über Zeitintervalle von einem halben Mo-

Reaktion	Reaktionsrate [$cm^3 s^{-1}$]
(R1) $O_3 \xrightarrow{h\nu} O(^1D) + O_2$	
(R2) $O(^1D) + H_2O \longrightarrow 2OH$	$2,2 \cdot 10^{-10}$
(R3) $O(^1D) \xrightarrow{M} O \xrightarrow{+O_2} O_3$	$3,2 \cdot 10^{-11} \cdot e^{70K/T} \cdot 0,2095 \cdot M$ + $1,8 \cdot 10^{-11} \cdot e^{110K/T} \cdot 0,781 \cdot M$
(R4) $CO + OH \xrightarrow{+O_2} CO_2 + HO_2$	$1,5 \cdot 10^{-13} (1 + 0,6 \frac{p}{1013,25hPa})$
(R5) $NO + HO_2 \longrightarrow NO_2 + OH$	$3,7 \cdot 10^{-12} \cdot e^{250K/T}$
(R6) $NO_2 \xrightarrow{h\nu, +O_2} NO + O_3$	
(R7) $O_3 + HO_2 \longrightarrow OH + 2O_2$	$1,1 \cdot 10^{-14} \cdot e^{-500K/T}$
(R8) $NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$	$2 \cdot 10^{-12} \cdot e^{-1400K/T}$
(R9) $NO_2 + OH \xrightarrow{M} HNO_3$	$k_{NO_2,OH}$
(R10) $HNO_3 + OH \xrightarrow{h\nu, +O_2} H_2O + NO_2 + O_3$	$k_{HNO_3,OH}$
(R11) $HNO_3 \xrightarrow{h\nu} NO_2 + OH$	
(R12) $CH_4 + OH \longrightarrow CH_3 + H_2O \xrightarrow{+O_2} CH_3O_2 + H_2O$	$2,9 \cdot 10^{-12} \cdot e^{-1820K/T}$
(R13) $CH_3O_2 + NO \xrightarrow{+O_2} CH_2O + NO_2 + HO_2$	$4,2 \cdot 10^{-12} \cdot e^{180K/T}$
(R14) $CH_3O_2 + HO_2 \longrightarrow CH_3O_2H + O_2$	$3,8 \cdot 10^{-13} \cdot e^{800K/T}$
(R15) $CH_3O_2H + OH \longrightarrow CH_3O_2 + H_2O$	$3,8 \cdot 10^{-12} \cdot e^{200K/T} \cdot 70\%$
(R16) $CH_3O_2H \xrightarrow{h\nu} CH_3O + OH$ $\xrightarrow{+O_2} CH_2O + HO_2 + OH$	
(R17) $CH_3O_2H + OH \longrightarrow CH_2O + OH + H_2O$	$3,8 \cdot 10^{-12} \cdot e^{200K/T} \cdot 30\%$
(R18) $CH_2O + OH \xrightarrow{+O_2} CO + HO_2 + H_2O$	$1 \cdot 10^{-11}$
(R19) $CH_2O \xrightarrow{h\nu} CO + H_2$	
(R20) $CH_2O \xrightarrow{h\nu} CHO + H \xrightarrow{+2O_2} CO + 2HO_2$	
(R21) $HO_2 + HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	k_{HO_2,HO_2}
(R22) $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2OH$	
(R23) $H_2O_2 + OH \longrightarrow HO_2 + H_2O$	$2,9 \cdot 10^{-12} \cdot e^{-160K/T}$
(R24) $O_3 + OH \longrightarrow HO_2 + O_2$	$1,6 \cdot 10^{-12} \cdot e^{-940K/T}$
(R25) $HO_2 + OH \longrightarrow H_2O + O_2$	$4,8 \cdot 10^{-11} \cdot e^{250K/T}$

$$k_{HO_2,HO_2} = (2,3 \cdot 10^{-13} e^{600K/T} + 1,7 \cdot 10^{-33} cm^3 e^{1000K/T} M) (1 + 1,4 \cdot 10^{-21} cm^3 e^{2200K/T} [H_2O])$$

$$k_{NO_2,OH} = \frac{k_0(T) \cdot M \cdot k_\infty(T)}{k_0(T) \cdot M + k_\infty(T)} \cdot 0,6 \left(1 + \left(\log_{10} \frac{k_0(T) \cdot M}{k_\infty(T)} \right)^2 \right)^{-1}$$

$$\text{mit } k_0(T) = 2,6 \cdot 10^{-30} \cdot \left(\frac{T}{300K} \right)^{-3,2} cm^6 s^{-1} \text{ und } k_\infty(T) = 2,4 \cdot 10^{-11} \cdot \left(\frac{T}{300K} \right)^{-1,3} cm^3 s^{-1} .$$

$$k_{HNO_3,OH} = \left(7,2 \cdot 10^{-15} \cdot e^{785K/T} + \frac{4,1 \cdot 10^{-16} \cdot e^{1440K/T} \cdot 1,9 \cdot 10^{-35} e^{725K/T} \cdot M}{4,1 \cdot 10^{-16} \cdot e^{1440K/T} + 1,9 \cdot 10^{-35} e^{725K/T} \cdot M} \right) cm^3 s^{-1}$$

Tabelle III.1 Übersicht über die im TM2/TC1-Modell verwendeten chemischen Reaktionen und ihre Reaktionsraten nach De More et al. [1992]. T bezeichnet die Lufttemperatur, p den Luftdruck und M die Anzahl der Luftmoleküle pro Volumeneinheit. Alle Reaktionsraten sind in der Einheit $cm^3 s^{-1}$ angegeben.

nat gemittelt wurden.

Um die dreidimensionale räumliche sowie die zeitliche Variation der Photo-lyseraten, welche u.a. durch den Zenithwinkel der Sonne, die Wolkenbedeckung und die stratosphärischen Ozonkonzentrationen beeinflusst werden, realistischer berücksichtigen zu können, wäre eine explizite Berechnung der Photo-lyseraten im TM2-Modell in Zukunft sicherlich wünschenswert.

III.3. Trockene und nasse Deposition

Trockene Deposition

Die trockene Deposition von Spurengasen an der Erdoberfläche wurde nach dem Konzept der Depositionsgeschwindigkeiten, welches u.a. im Artikel von Wesely [1989] beschrieben ist, im TM2/TC1-Modell berücksichtigt. Der Fluß F eines Spurengases an die Erdoberfläche ist dabei als Produkt seiner Konzentration C und seiner Depositionsgeschwindigkeit v gegeben,

$$F = v \cdot C. \quad (3.6)$$

Im hier verwendeten Modell wurden stark vereinfachte Annahmen über die Größe der Depositionsgeschwindigkeiten gemacht. Insbesondere wurde nur zwischen einem Wert für Ozeangebiete und die eisbedeckte Antarktis einerseits und für Landgebiete außerhalb der Antarktis andererseits unterschieden, aber keine Differenzierung nach verschiedenen Vegetations- und Bodentypen vorgenommen. Die verwendeten Werte sind also als Mittelwerte über alle vorkommenden Vegetations- und Bodentypen zu verstehen. Zudem sollte hier bemerkt werden, daß die Depositionsgeschwindigkeiten mit großen Unsicherheiten behaftet sind, da die in der Literatur veröffentlichten Meßwerte auf der Extrapolation von Punktmessungen auf die gesamte Erde beruhen und eine recht große Streuung aufweisen. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Depositionsgeschwindigkeiten sind im einzelnen in Tabelle III.2 zusammengestellt und beruhen auf den Ergebnissen von Wesely [1989], Crutzen und Gidel [1983] und Galbally und Roy [1980] und folgen weitgehend den Arbeiten von Valentin [1990] sowie Dentener und Crutzen [1993].

Nasse Deposition

Ist C die Konzentration eines Spurengases, so ändert sich seine Konzentration aufgrund nasser Deposition gemäß

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -L_k \cdot C. \quad (3.7)$$

Spurengas	Ozean und Antarktis	Land (ohne Antarktis)
O_3	1	3,5
NO_2	1	2,5
NO	0	0,4
H_2O_2	20	10 (nur tagsüber)
CH_3O_2H	2,5	7 (nur tagsüber)
HNO_3	8	20

Tabelle III.2 Im TM2/TC1-Modell verwendete Geschwindigkeiten trockener Deposition. Einheit: mm/s

Die Depositionsrate L_k eines naß deponierten Spurengases ist dabei durch

$$L_k = \frac{\epsilon \cdot f_k \cdot P \cdot \rho_{\text{water}}}{\Delta z_k \cdot \rho_{\text{cloud}}} \quad (3.8)$$

gegeben, wobei P die pro Zeiteinheit fallende Niederschlagshöhe, die den Erdboden erreicht, f_k den aus der Modellschicht k kommenden Anteil von P , berechnet aus klimatologischen Daten von Newell *et al.* [1974], Δz_k die Dicke der Modellschicht k , ρ_{cloud} den Flüssigwassergehalt der regenbildenden Wolke, der in der vorliegenden Arbeit global als 1 gm^{-3} angenommen wurde, ρ_{water} die Dichte von Wasser (1 kgm^{-3}) und ϵ den Anteil des Spurengases, welcher in Wasser gelöst vorliegt, bezeichnen.

ϵ läßt sich aus Henry's Gesetz gemäß

$$\epsilon = \frac{L \cdot H \cdot R \cdot T}{1 + L \cdot H \cdot R \cdot T} \quad (3.9)$$

berechnen, wobei R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, L den durch die Dichte von Wasser (10^6 gm^{-3}) dividierten Flüssigwassergehalt der regenbildenden Wolke und H die Henry-Konstante bezeichnen. Diese Berechnung von ϵ wird im TM2/TC1-Modell für H_2O_2 und CH_3O_2H durchgeführt, wobei die Werte der Henry-Konstante nach Lind und Kok [1986]

$$H_{H_2O_2} = 1,67 \cdot 10^{-5} \cdot e^{6621K/T} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \quad (3.10)$$

und

$$H_{CH_3O_2H} = 1,5 \cdot 10^{-6} \cdot e^{5607K/T} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \quad (3.11)$$

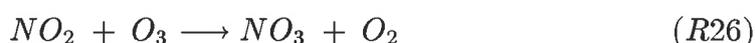
betragen. Für HNO_3 nimmt die Henry-Konstante so hohe Werte an, daß stets in guter Näherung

$$\epsilon = 1 \quad (3.12)$$

angenommen werden kann. Die übrigen im TM2/TC1-Modell betrachteten Spurengase unterliegen keiner oder nur vernachlässigbarer nasser Deposition. Für die Niederschlagsmenge P wurden tägliche Vorhersagewerte aus dem Modell des ECMWF für das Jahr 1987 verwendet.

III.4. Heterogener Abbau von Stickoxiden in der Nacht

Die durch die Reaktion



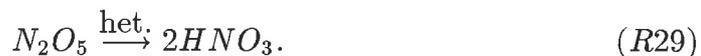
gebildeten NO_3 -Radikale werden tagsüber durch Einwirkung von Sonnenlicht schnell wieder photolysiert und tragen deshalb nicht zum Abbau von Stickoxiden bei. Nachts aber kann die Reaktion



ablaufen. Die hierbei gebildeten N_2O_5 -Moleküle können nun entweder wieder in ihre Ausgangsprodukte zerfallen,



oder durch heterogene chemische Prozesse auf Wolkentropfen oder Aerosolen HNO_3 bilden,



Die Geschwindigkeit dieser heterogenen Prozesse hängt dabei ganz entscheidend von den Konzentrationen von Wolkentropfen und Aerosolen ab, welche im TM2/TC1-Modell nicht berechnet werden können. Um diese heterogenen Prozesse, die vor allem im Winter in den höheren Breiten eine wesentliche Senke für Stickoxide darstellen, nicht völlig zu vernachlässigen, wurden sie in vereinfachter parametrisierter Form berücksichtigt. Die Wahrscheinlichkeit für ein N_2O_5 -Molekül, durch heterogene Prozesse HNO_3 zu bilden, wurde von Dentener mit dem am Mainzer Max-Planck-Institut für Chemie entwickelten MOGUNTIA-Modell berechnet (siehe auch [Dentener, 1993]). Die Ergebnisse dieser Berechnungen wurden in Form monatlich gemittelter Werte als Eingangsparameter im TM2/TC1-Modell verwendet. Dieses Verfahren ist sicher nur ein erster Schritt zur Berücksichtigung des nächtlichen Stickoxidabbaus durch heterogene Prozesse, der in Zukunft zweifellos ausführlicher behandelt werden sollte. Dennoch kann mit dieser recht einfachen Methode dieser wichtige Prozess zumindest einigermaßen realistisch berücksichtigt werden, ohne viel Computer-Rechenzeit zu kosten.

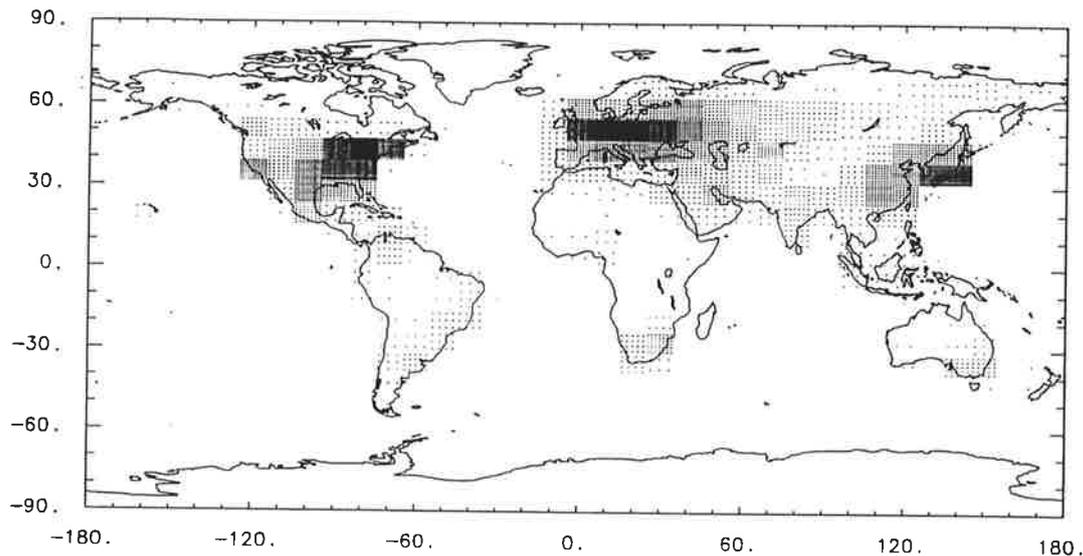


Abbildung III.1 Die geographische Verteilung der industriellen NO_x -Emissionen. Jeder Punkt repräsentiert 3 Gg/a (als N).

III.5. Stickoxide, Kohlenmonoxid und Ozon in der Troposphäre der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts

Stickoxide

Der mengenmäßig größte Anteil der in die Troposphäre emittierten Stickoxide geht heute auf industrielle Aktivitäten (inklusive Autoverkehr) zurück. In der vorliegenden Arbeit wurde angenommen, daß pro Jahr 20 Tg Stickstoff als NO_x aus diesen industriellen Quellen freigesetzt werden; ihre räumliche Verteilung wurde proportional zu den CO_2 -Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe, wie sie von Marland [1989] vom CDIAC² veröffentlicht wurde, angenommen. Dieser Annahme liegt zugrunde, daß der Emissionsfaktor von NO_x , also die Anzahl der pro CO_2 -Molekül emittierten NO_x -Moleküle aus industriellen Quellen, weltweit als konstant betrachtet werden kann. Da jedoch der NO_x -Emissionsfaktor von Automobilen deutlich höher als der anderer industrieller Quellen ist, wurden die NO_x -Emissionen in China und Indien, wo wesentlich weniger Autoverkehr herrscht als in den USA, in Europa und in Japan, entsprechend reduziert (Abb. III.1).

Die NO_x -Produktion in Böden beträgt ca. 10 Tg N pro Jahr, wovon allerdings ein großer Teil direkt wieder von der Vegetation aufgenommen wird

² Carbon Dioxide Information Analysis Center in Oak Ridge, Tennessee, USA

und deshalb für die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre irrelevant ist. Eine genaue Quantifizierung der NO_x -Emissionen aus Böden ist deshalb relativ unsicher. Im hier verwendeten TM2/TC1-Modell wurden 4 Tg N/a angenommen, welche räumlich und jahreszeitlich in Abhängigkeit von der Temperatur schwanken (Abb. III.2a-d).

Bei der Verbrennung von Biomasse, wie sie in großen Teilen der tropischen Landwirtschaft üblich ist, entstehen ebenfalls beträchtliche Mengen von Stickoxiden, die im TM2/TC1-Modell gemäß den Angaben von Hao *et al.* [1990] räumlich und zeitlich verteilt wurden und sich insgesamt auf jährlich 5 Tg N belaufen (Abb. III.3a-d).

Nicht unerhebliche Mengen von Stickoxiden entstehen bei der Entladung von Blitzen in der Atmosphäre. Da kaum verlässliche Meßdaten sowohl über deren Anzahl und raum-zeitliche Verteilung als auch über die pro Blitz durchschnittlich produzierte Menge von Stickoxiden existieren, ist diese NO_x -Quelle mit relativ hohen Unsicherheiten behaftet. Der vorliegenden Arbeit liegen die Daten von Kowalczyk und Bauer [1982] zugrunde, die eine jährlich produzierte Menge von 5,6 Tg NO_x (gemessen als N) ergeben (Abb. III.4).

Die beiden anderen Quellen von Stickoxiden in der oberen Troposphäre, Transport aus der Stratosphäre und Flugzeugemissionen, wurden in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt.

Die berechneten NO_x -Mischungsverhältnisse zu verschiedenen Jahreszeiten sind in den Abbildungen III.5a-d und III.6a-d dargestellt, die nach Semihemisphären aufgeteilten Quellen und Senken von NO_x in Tabelle III.3.

In Abbildung III.5 sieht man deutliche Maxima der atmosphärischen NO_x -Mischungsverhältnisse in den mittleren Breiten der Nordhemisphäre, die in Bodennähe zonal gemittelt mehrere hundert $pptv$ erreichen. In den Haupt-Emissionsgebieten über Europa und dem nordamerikanischen Kontinent werden im Winter sogar großflächig mehrere $ppbv$ erreicht (Abb. III.6). Im Sommer sind die NO_x -Mischungsverhältnisse durchweg kleiner, da die Lebensdauer der Stickoxide wesentlich von der Konzentration der OH -Radikale abhängt und daher im Sommer kürzer ist als im Winter. In der Südhemisphäre liegen die NO_x -Mischungsverhältnisse über den Ozeanen größtenteils unterhalb von 10 $pptv$, über den Kontinenten — aufgrund der Emissionen aus Böden und aus Biomassenverbrennung — typischerweise bei etwa 100 $pptv$. Ebenso wie auf der Nordhemisphäre liegen die Konzentrationen dabei im Winter deutlich höher als im Sommer. Zu beachten ist, daß die NO_x -Mischungsverhältnisse fern der Quellgebiete keinen ausgeprägten vertikalen Änderungen unterliegen, während

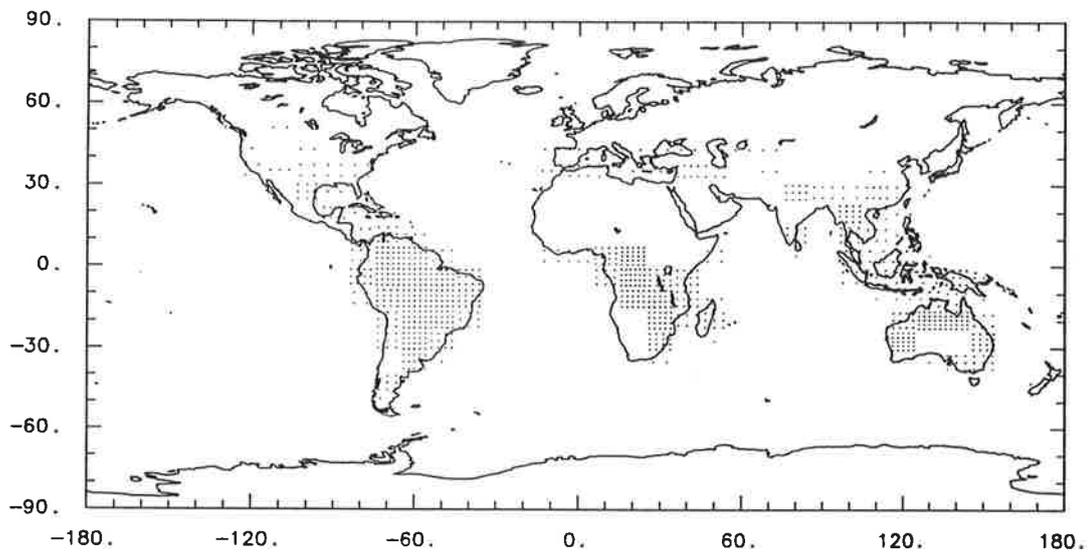


Abbildung III.2a Die geographische Verteilung der Stickoxid-Emissionen aus Böden im Januar. Jeder Punkt repräsentiert 0,25 Gg N pro Monat.

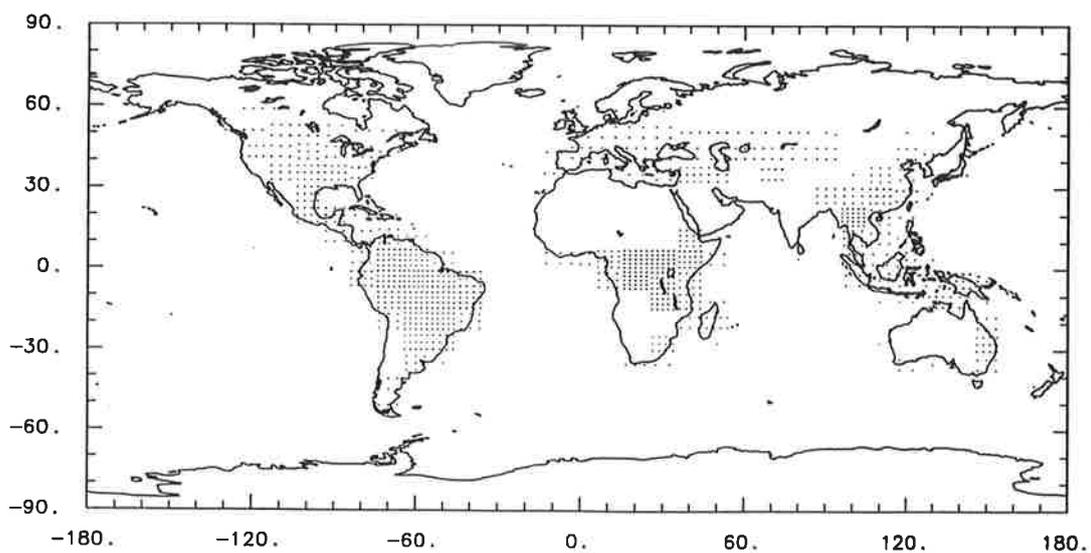


Abbildung III.2b wie III.2a, aber für April

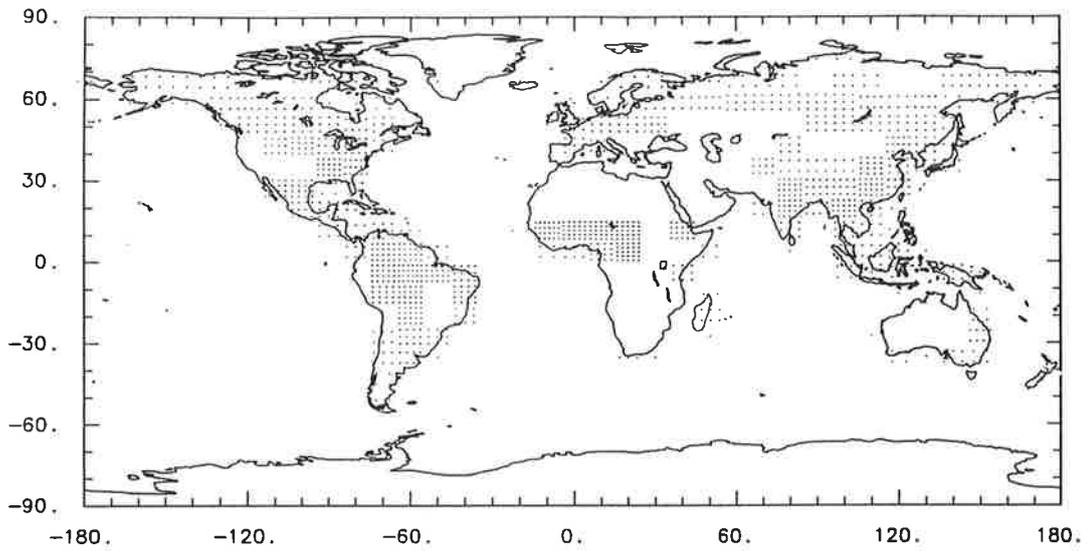


Abbildung III.2c wie III.2.a, aber für Juli

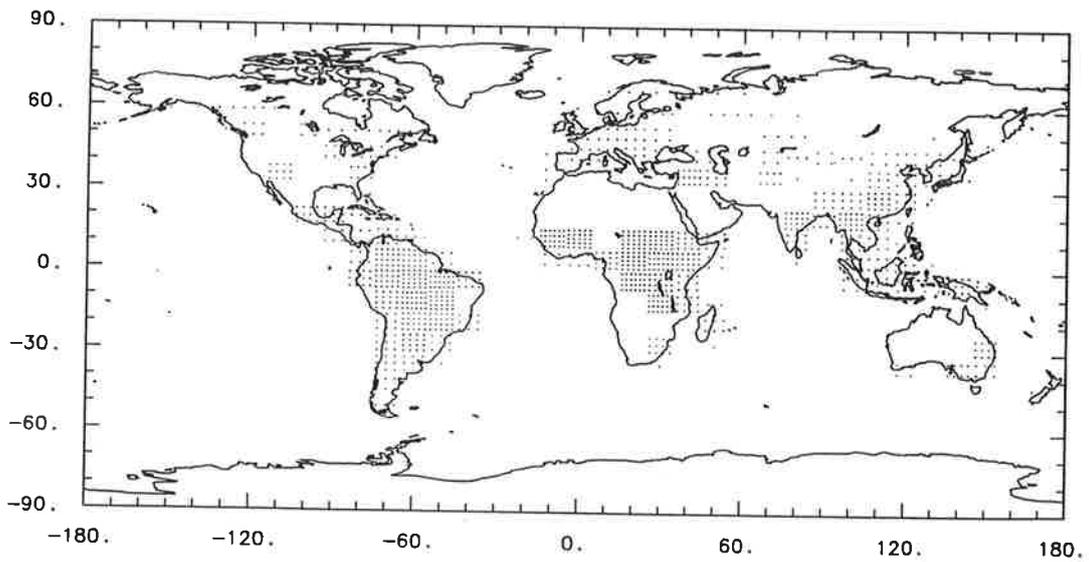


Abbildung III.2d wie III.2.a, aber für Oktober

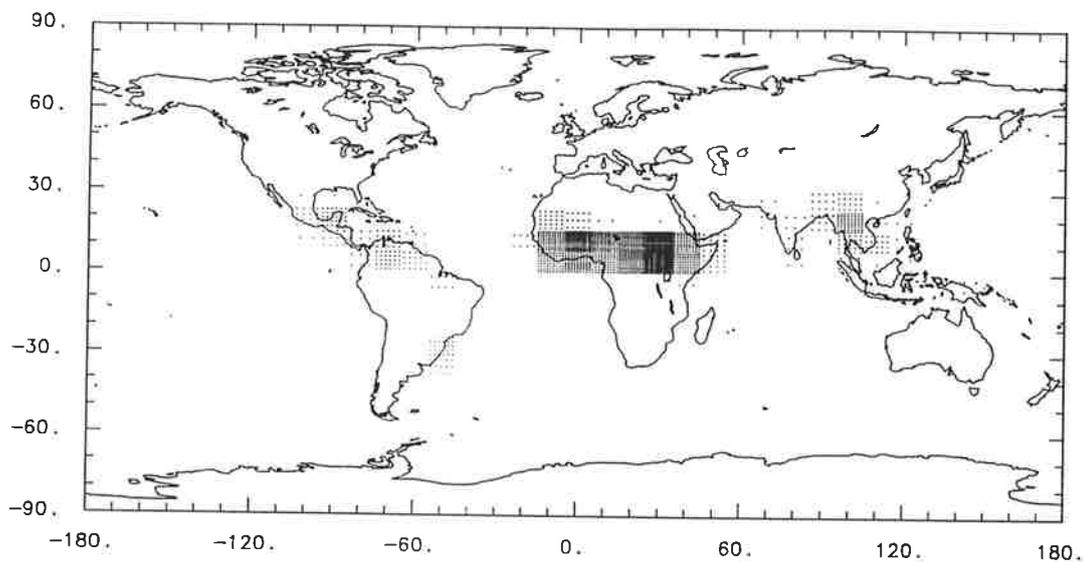


Abbildung III.3a Die geographische Verteilung der Stickoxid-Emissionen aus der Verbrennung von Biomasse im Januar. Jeder Punkt repräsentiert 0,25 Gg N pro Monat.

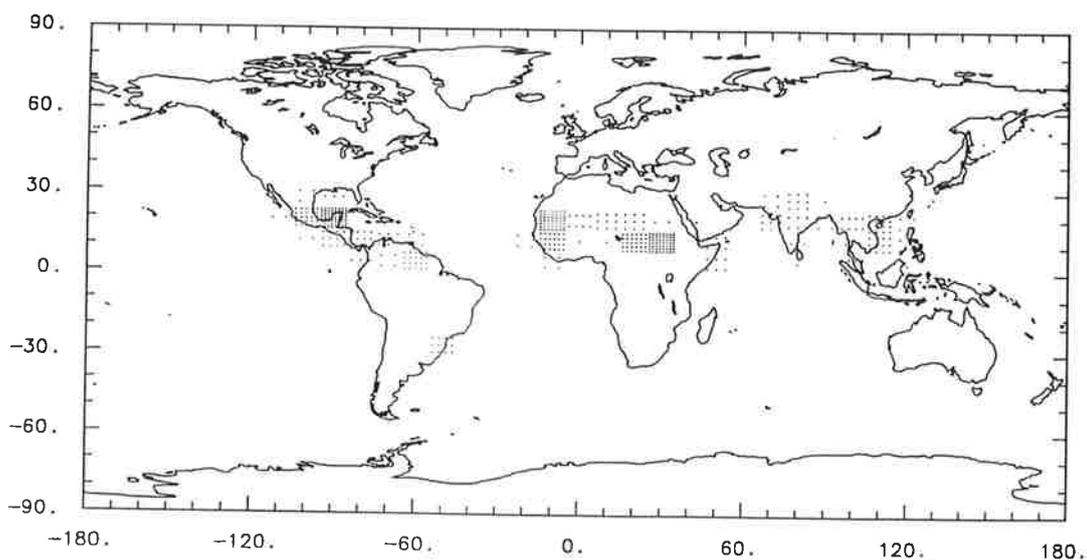


Abbildung III.3b wie III.3a, aber für April

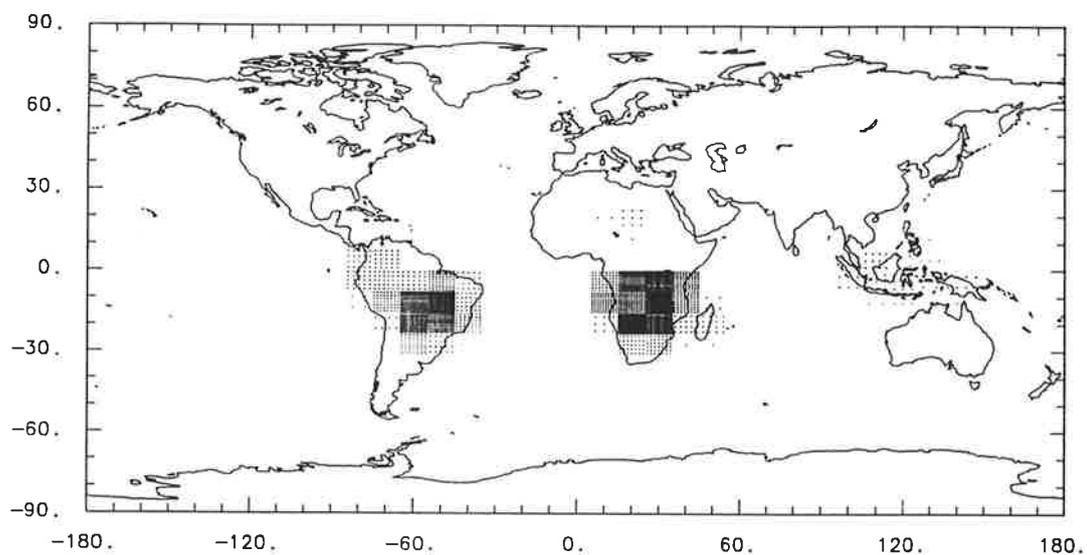


Abbildung III.3c wie III.3a, aber für Juli

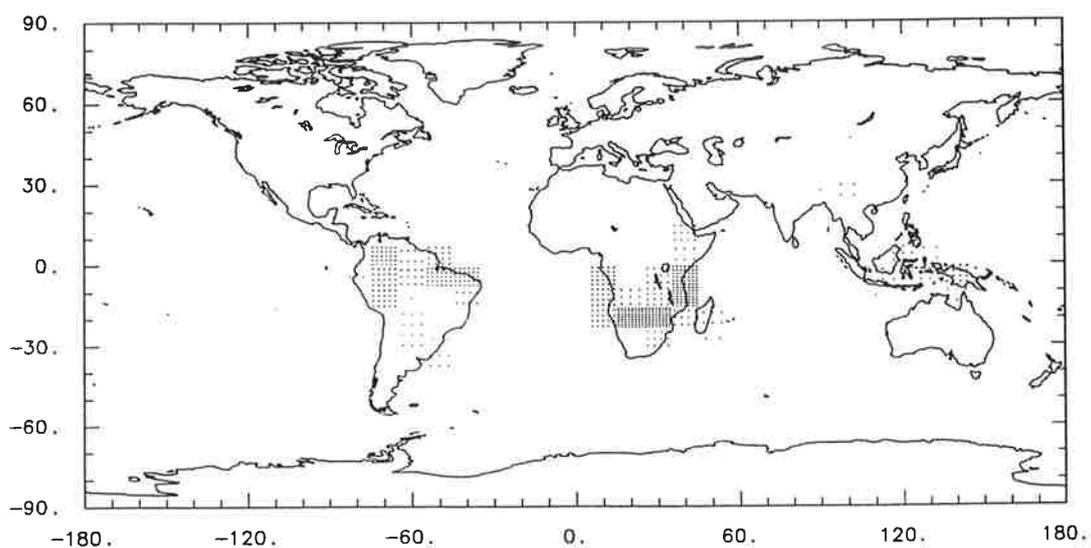


Abbildung III.3d wie III.3a, aber für Oktober

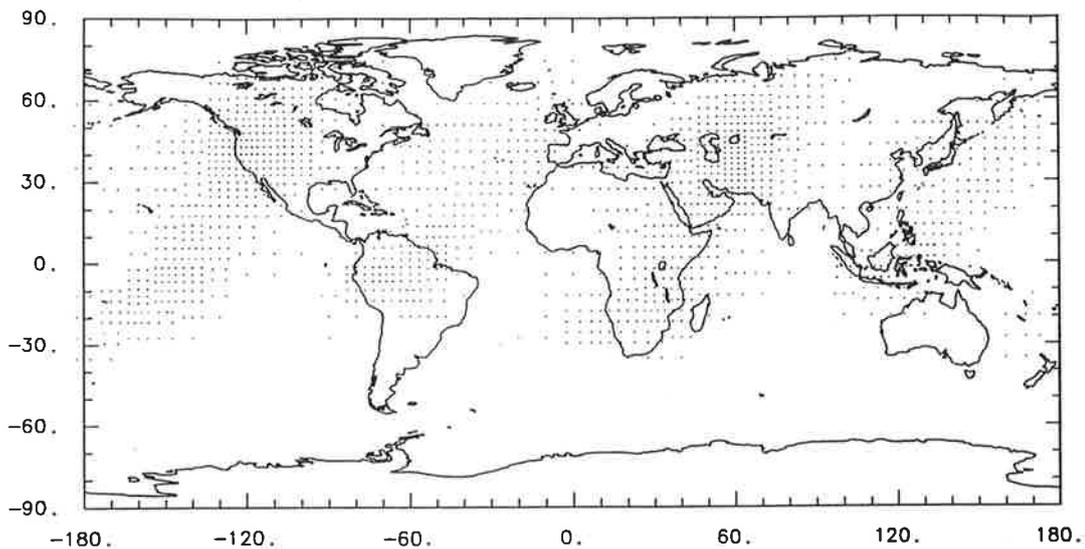


Abbildung III.4 Stickoxid-Emissionen aus Blitzentladungen. Dargestellt sind die über die vertikale Luftsäule integrierten Jahresmittelwerte. Jeder Punkt repräsentiert 3 Gg/a (als N).

sie in der Nähe der Quellen nach oben hin deutlich abnehmen. Dies ist natürlich keine Überraschung, da die meisten Emissionen von der Erdoberfläche ausgehen. In größerer Höhe werden die NO_x -Konzentrationen im wesentlichen von den Emissionen aus Blitzen bestimmt. Diese haben zwar nur einen relativ kleinen Anteil an den gesamten globalen NO_x -Emissionen; da die Lebensdauer der Stickoxide in der oberen Troposphäre aber deutlich höher ist als in Bodennähe, ergeben sich dort dennoch relativ hohe Mischungsverhältnisse von ca. 100 pptv, das heißt, in weiten Teilen der Südhemisphäre sind sie in größeren Höhen deutlich größer als in Bodennähe. Aufgrund der in Kapitel II beschriebenen relativ schlechten Auflösung oberhalb von 150 hPa und der fehlenden stratosphärischen Chemie im TM2/TC1-Modell sind die berechneten Werte in der Stratosphäre unrealistisch und sollen hier nicht näher betrachtet werden. Dies gilt selbstverständlich nicht nur für die Stickoxide, sondern auch für alle anderen kurzlebigen Spurengase (z.B. Ozon). Ein Überblick über die oberen und unteren Randbedingungen für NO_x , CO, Ozon und CH_4 im TM2/TC1-Modell wird in Tabelle III.4 gegeben.

Kohlenmonoxid

Da die Emissionen von Kohlenmonoxid in die Atmosphäre nur sehr ungenau bekannt sind, wurden die etwas besser bekannten CO-Mischungsverhältnisse

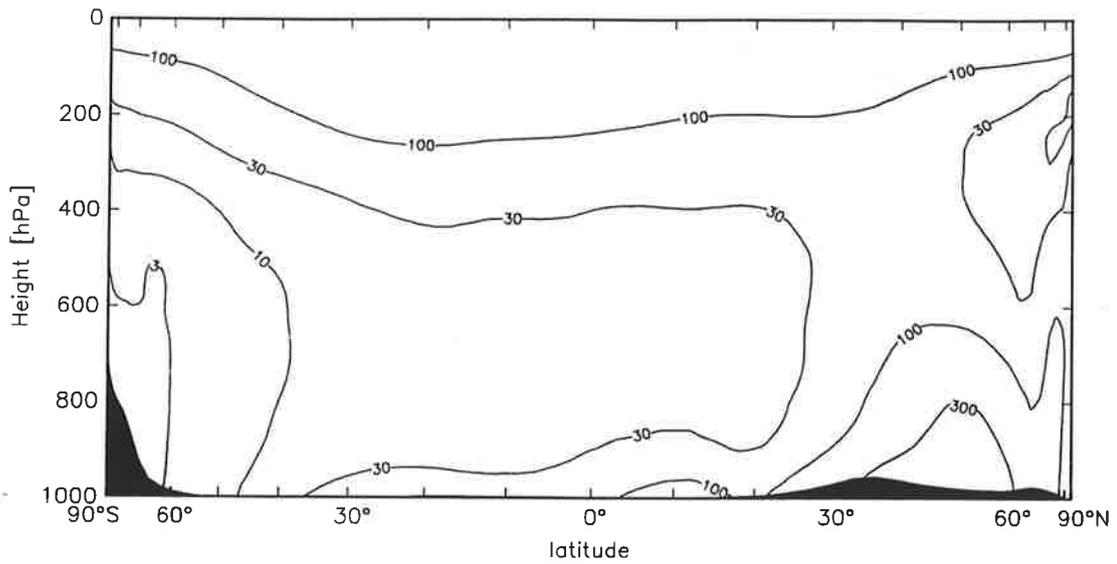


Abbildung III.5a Die berechneten zonal gemittelten NO_x -Mischungsverhältnisse im Januar. Isolinien sind 10, 30, 100 und 300 pptv.

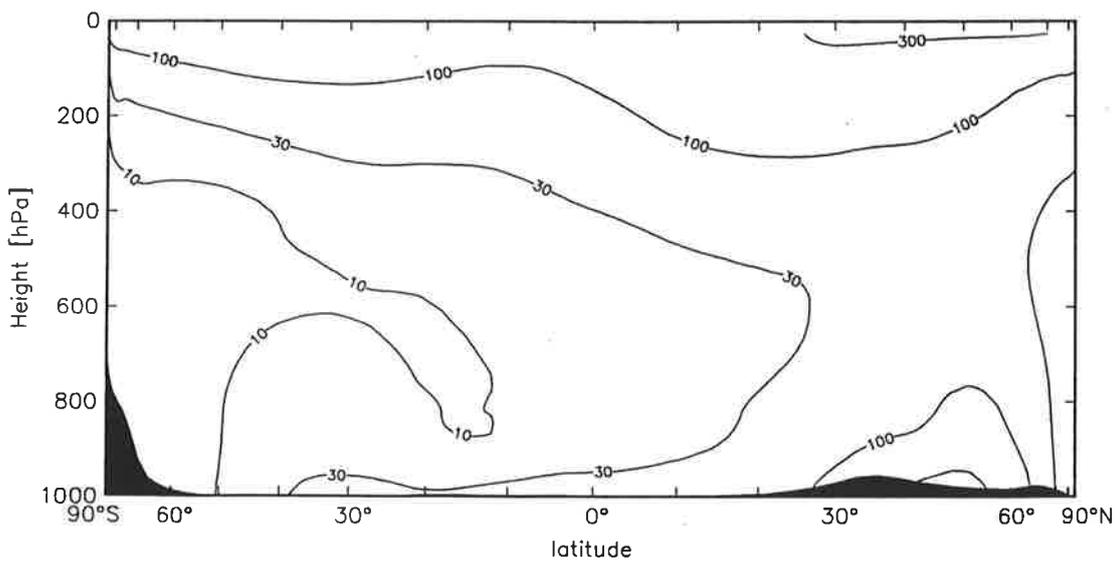


Abbildung III.5b wie III.5a, aber für April

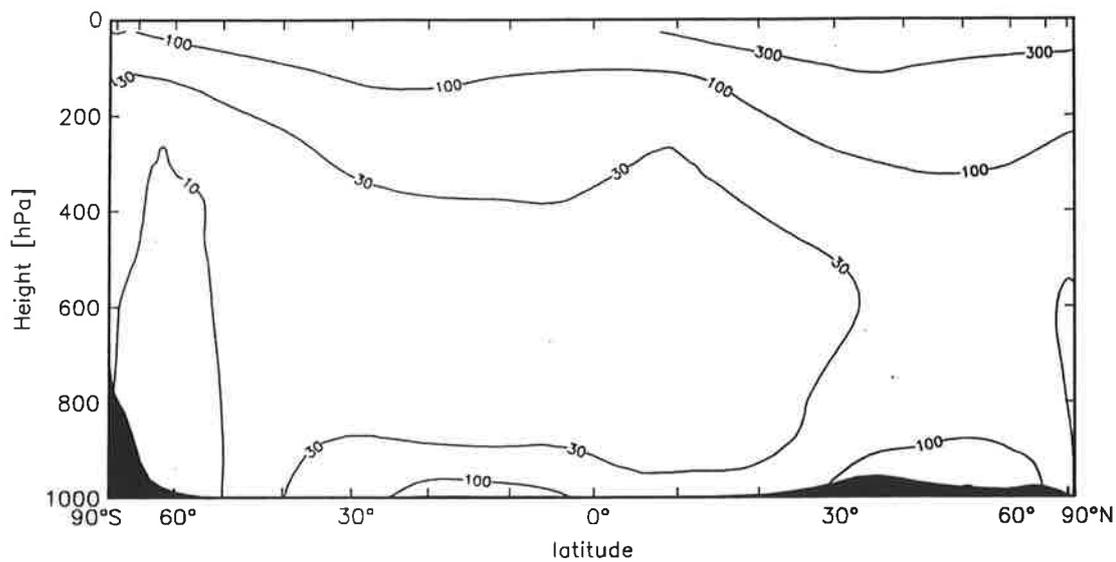


Abbildung III.5c wie III.5a, aber für Juli

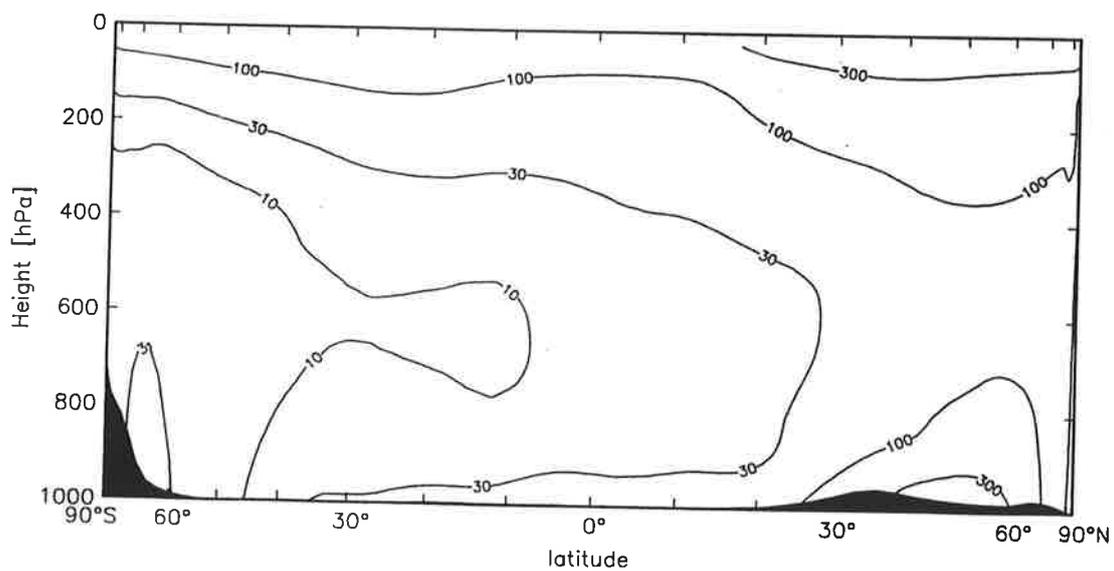


Abbildung III.5d wie III.5a, aber für Oktober

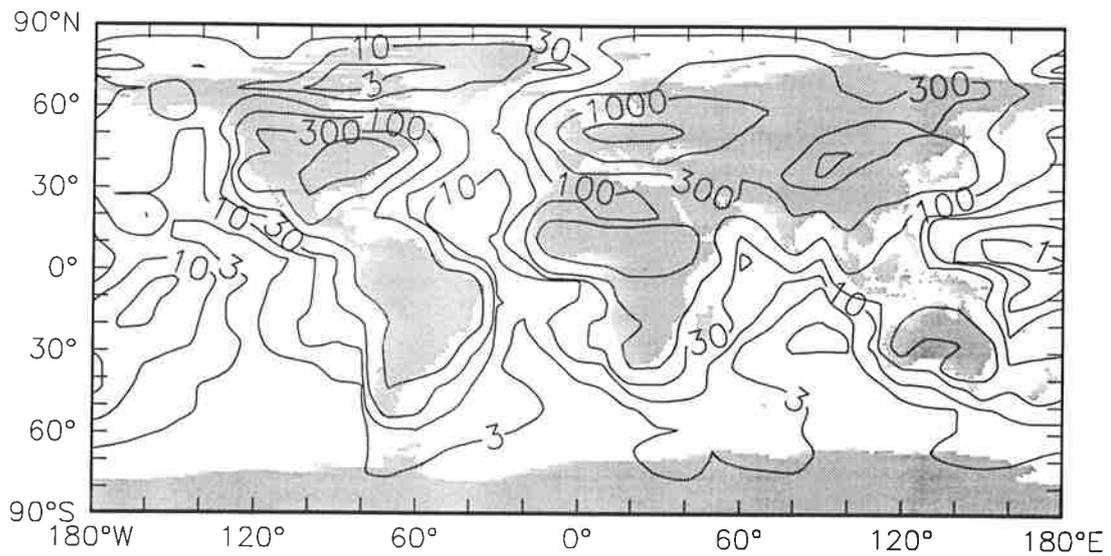


Abbildung III.6a Die berechneten NO_x -Mischungsverhältnisse in der oberflächennahen Modellschicht im Januar. Isolinien sind 1, 3, 10, 30, 100, 300, 1000 und 3000 pptv.

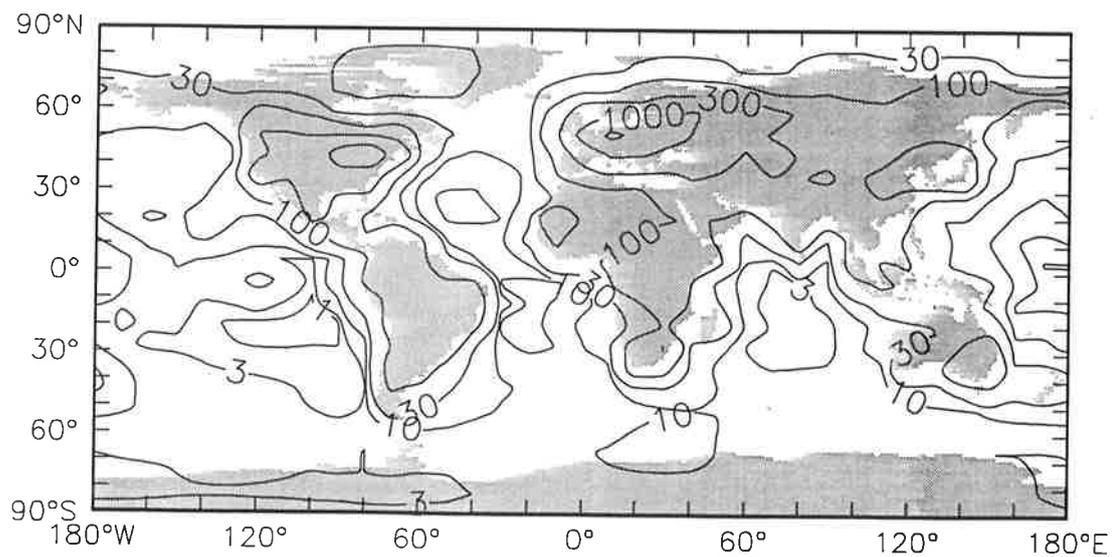


Abbildung III.6b wie III.6a, aber für April

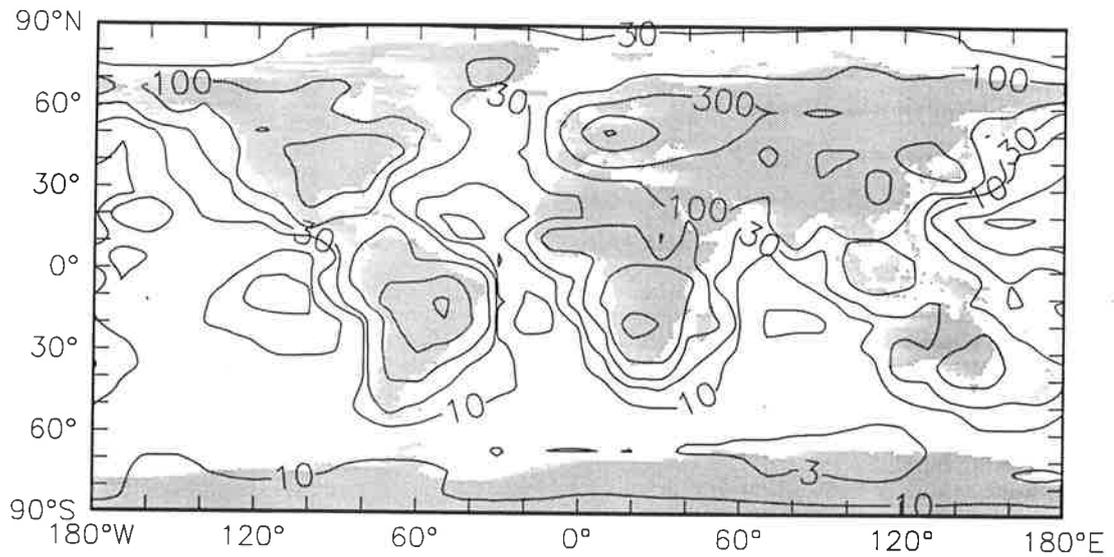


Abbildung III.6c wie III.6a, aber für Juli

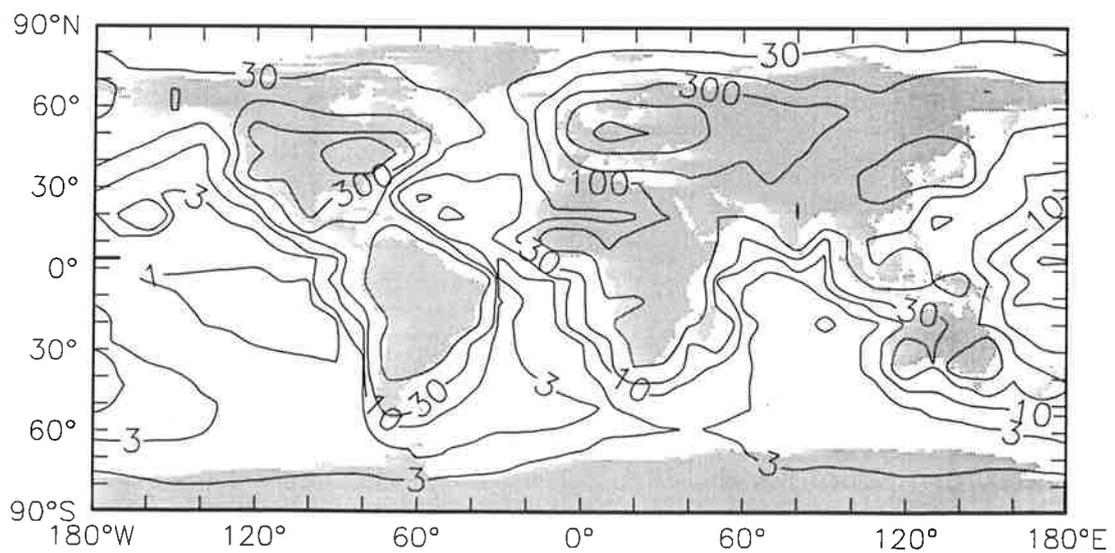


Abbildung III.6d wie III.6a, aber für Oktober

Atmosphärisches Stickoxid-Budget

	90°N-30°N	30°N-Äq.	Äq.-30°S	30°S-90°S	global
Emissionen:					
industrielle	16,2	2,8	0,6	0,5	20,0 Tg/a
aus Böden	1,1	1,3	1,4	0,2	4,0 Tg/a
aus der Verbrennung von Biomasse	0,0	2,2	2,8	0,0	5,0 Tg/a
aus Blitzen	2,6	1,6	1,2	0,1	5,6 Tg/a
insgesamt	19,9	7,9	6,0	0,8	34,6 Tg/a
Chemie und Bodendeposition	-19,7	-8,1	-5,9	-0,9	-34,6 Tg/a
Transport	-0,2	0,2	-0,1	0,1	0,0 Tg/a
Masse	0,064	0,042	0,039	0,021	0,167 Tg
mittlere Lebensdauer					1,8d

Tabelle III.3 Das nach Semihemisphären aufgeteilte NO_x -Budget

an der Erdoberfläche im Modell vorgegeben. Hierzu wurden die Daten von Dianov-Klokov und Yurganov [1981 und 1989] sowie Dianov-Klokov *et al.*, [1989] benutzt, die im Modell in Form von Monatsmittelwerten, die nur vom Breitengrad, nicht aber vom Längengrad abhängen, berücksichtigt wurden. Die damit berechneten CO -Mischungsverhältnisse sind in den Abbildungen III.7a-d dargestellt. Man erkennt deutlich, daß die CO -Mischungsverhältnisse von Norden nach Süden recht stark abnehmen, wobei die Maxima innerhalb jeder Hemisphäre im jeweiligen Winter/Frühjahr und die Minima im Sommer/Herbst liegen. Im Januar ist daher der Unterschied der CO -Mischungsverhältnisse zwischen beiden Hemisphären wesentlich höher als im Juli. Dieser saisonale Verlauf der CO -Mischungsverhältnisse ist direkt auf die saisonalen Schwankungen der OH -Konzentrationen zurückzuführen.

Da CO eine mittlere Lebensdauer von ca. 8 Wochen hat, ist die Abnahme seiner Mischungsverhältnisse mit der Entfernung von seinen Quellen nicht so ausgeprägt wie bei den kurzlebigen Stickoxiden, aber deutlich stärker als bei langlebigen Gasen wie dem Fluorchlorkohlenwasserstoff F11 oder Methan.

Bei vorgegebenem Mischungsverhältnis am Boden lassen sich die Emissionen, die notwendig sind, um diese zu erhalten, berechnen. Mit dem TM2/TC1-

Obere und untere Randbedingungen im TM2/TC1-Modell

Spurengas	obere Randbedingung	untere Randbedingung
O_3	Fluß aus Stratosphäre [Kelder, pers. Mitteilung, 1991]	Deposition
NO_x	—	Emissionen aus Industrie, Biomassenverbrennung und Böden; Deposition
CH_4	stratosphärischer Abbau nach 2-D-Modell [Brühl und Crutzen, 1993; Brühl, pers. Mitteilung, 1993]	zonal gemittelte Mischungsverhältnisse [Fung <i>et al.</i> , 1991]
CO	—	zonal gemittelte Mischungsverhältnisse [Dianov-Klokov und Yurganov, 1981 und 1989; Dianov-Klokov <i>et al.</i> , [1989]

Tabelle III.4 Überblick über die oberen und unteren Randbedingungen für NO_x , CO , Ozon und CH_4 im TM2/TC1-Modell

Modell ergab sich hier ein Wert von 2252 Tg/a globaler CO -Emissionen. Zusätzlich entstehen 809 Tg/a CO aus der Methanoxidation, so daß die CO -Produktion insgesamt 3062 Tg/a beträgt. Der IPCC-³ Bericht 1992 zitiert u.a. Seiler und Conrad [1987], die eine geringfügig höhere globale CO -Produktion von 3300 ± 1700 Tg/a, davon 600 ± 300 Tg/a aus der Methanoxidation, angeben, sowie Crutzen und Zimmermann [1991], welche den um knapp ein Viertel niedrigeren Wert von 2330 Tg/a, davon 630 Tg/a aus der Methanoxidation, berechnet haben [Watson *et al.*, 1992].

Die berechneten Quellen und Senken von CO finden sich nach Semihemisphären aufgeschlüsselt in Tabelle III.5. An dieser kann man gut die herausragende Rolle der Tropen für die Chemie der Troposphäre erkennen, denn an den globalen CO -Quellen und -senken ist der Breitengradgürtel zwischen $30^\circ N$ und $30^\circ S$ (der genau 50% der Erdoberfläche umfaßt) mit jeweils 66% beteiligt. Da die CO -Mischungsverhältnisse in der Nordhemisphäre höher als in der Südhemisphäre sind und interhemisphärischer Transport von CO aufgrund seiner relativ kurzen Lebensdauer vernachlässigbar ist, machen auch die berechneten CO -Emissionen der Nordhemisphäre mit 65% deutlich mehr als

³ Intergovernmental Panel on Climate Change

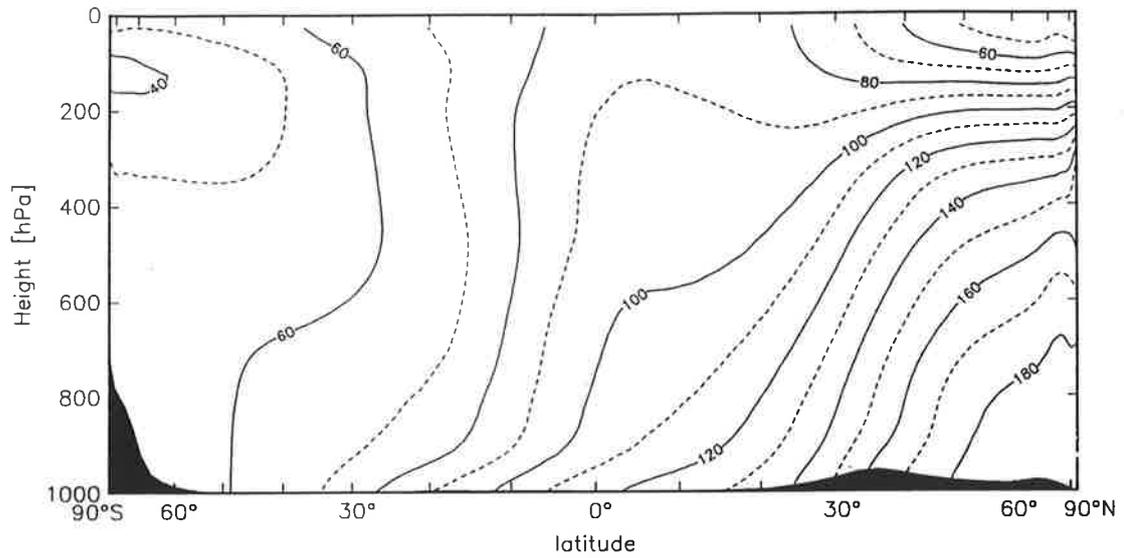


Abbildung III.7a Die berechneten zonal gemittelten CO-Mischungsverhältnisse im Januar. Isolinien sind 20, 40, 60, ... ppbv (durchgezogene Linien) und 30, 50, 70, ... ppbv (gestrichelte Linien).

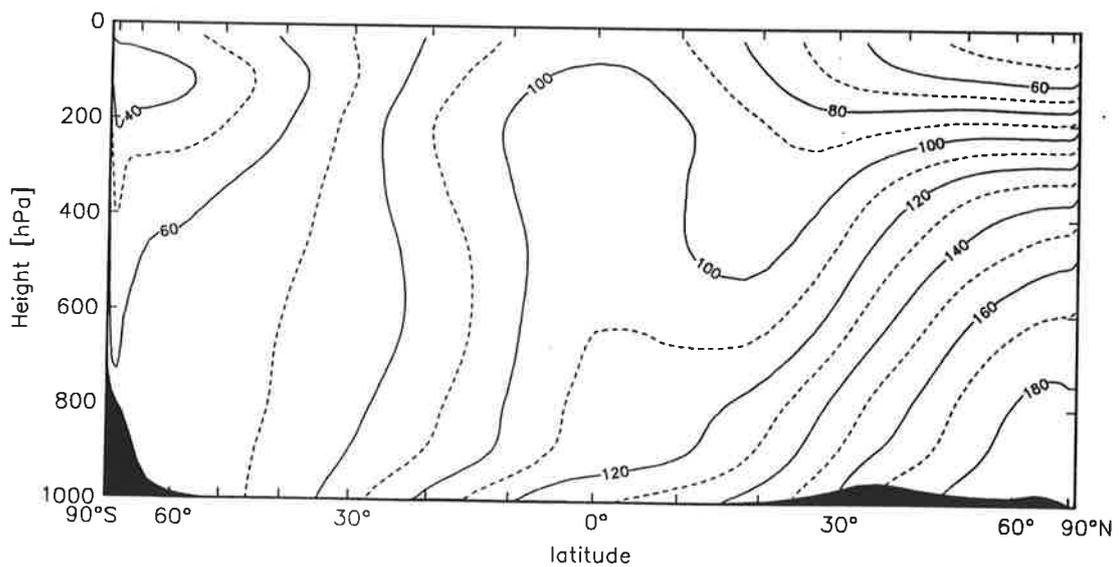


Abbildung III.7b wie III.7a, aber für April

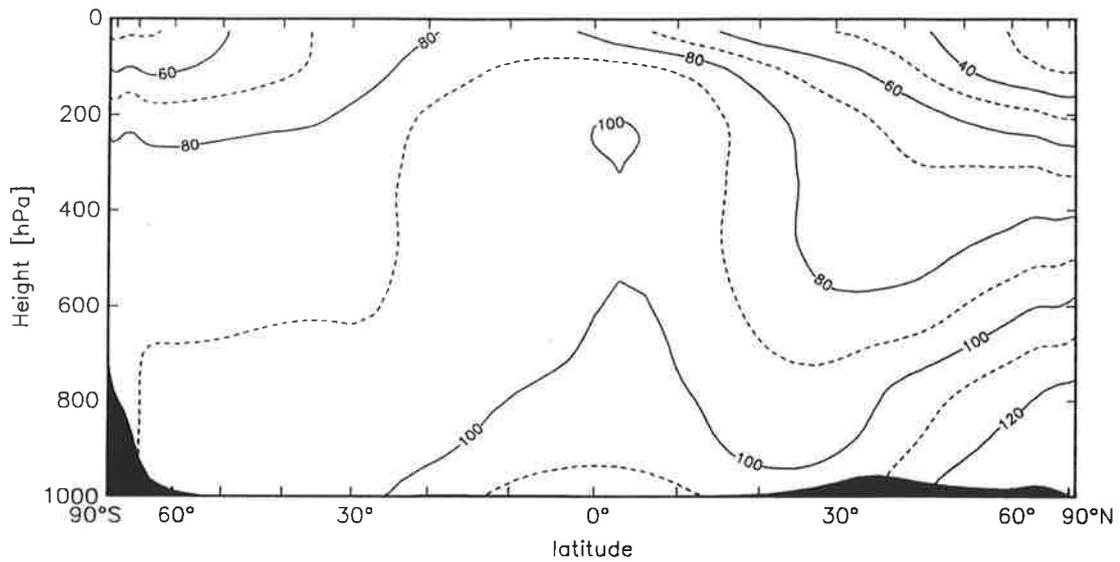


Abbildung III.7c wie III.7a, aber für Juli

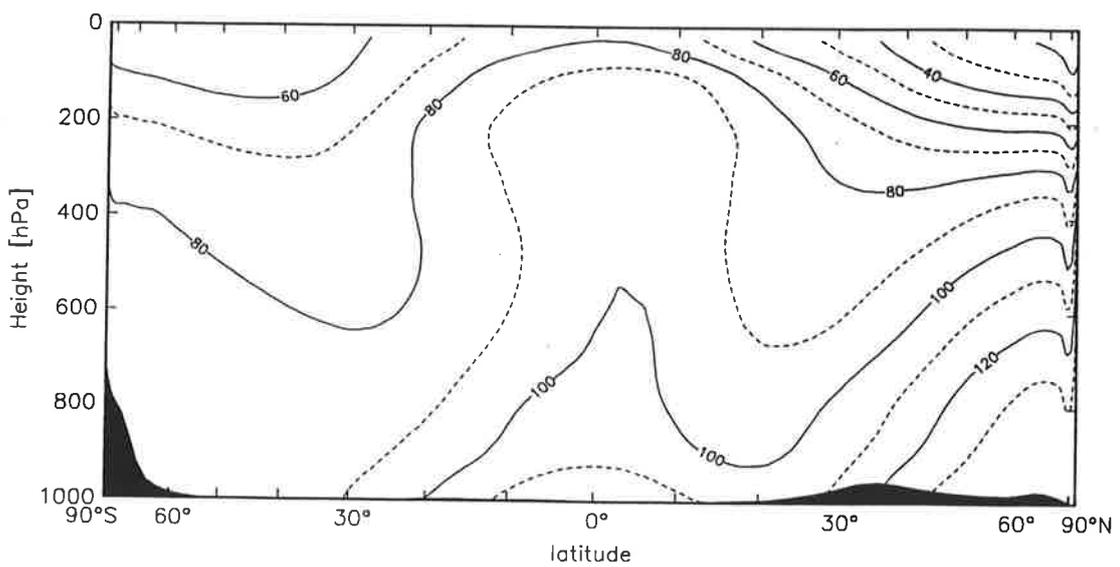


Abbildung III.7d wie III.7a, aber für Oktober

Atmosphärisches Kohlenmonoxid-Budget

	90°N-30°N	30°N-Äq.	Äq.-30°S	30°S-90°S	global
Emissionen	722	743	695	92	2252 Tg/a
aus Methanoxidation	161	316	264	68	809 Tg/a
Oxidation zu CO ₂	-725	-1114	-850	-238	-2927 Tg/a
Chemie (netto)	-563	-798	-586	-170	-2117 Tg/a
Bodendeposition	-72	-35	-24	-4	-135 Tg/a
Transport	-87	90	-85	82	0 Tg/a
Masse	150	127	102	74	453 Tg
Lebensdauer					54,0d

Tabelle III.5 Nach Semihemisphären gegliederte Quellen und Senken von CO, berechnet mit dem TM2/TC1-Modell

die Hälfte der globalen CO-Emissionen aus.

Ozon

Außer durch photochemische Reaktionen gelangt Ozon auch durch Austausch mit — ozonhaltigen — stratosphärischen Luftmassen in die Troposphäre. Eine quantitative Bestimmung dieses Ozonflusses ist jedoch mit sehr hohen Unsicherheiten behaftet. In der vorliegenden Arbeit wurde der Ozonfluß aus der Stratosphäre in Form einer Ozonquelle in der obersten troposphärischen Modellschicht, welche sich von etwa 255 bis 150 hPa erstreckt, berücksichtigt. Basierend auf Angaben über den Luftmassenaustausch zwischen Stratosphäre und Troposphäre von Holton [1990] wurde die Höhe des Ozonflusses zu durchschnittlich $4,6 \cdot 10^{14}$ Ozonmolekülen pro Quadratmeter und Sekunde in der Nordhemisphäre und $2,1 \cdot 10^{14}$ Ozonmolekülen pro Quadratmeter und Sekunde in der Südhemisphäre abgeschätzt. Die Werte sind dabei im Winter jeweils am höchsten, besitzen ein Maximum beim 50. Breitengrad, und fallen zum Pol und zum Äquator hin ab (H. Kelder, KNMI⁴, persönliche Mitteilung, 1991).

Die mit dem TM2/TC1-Modell berechneten Ozon-Mischungsverhältnisse zu verschiedenen Jahreszeiten sind in den Abbildungen III.8a-d und III.9a-d dargestellt, das nach Semihemisphären gegliederte Ozonbudget in Tabelle III.6.

⁴ Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut in DeBilt, NL

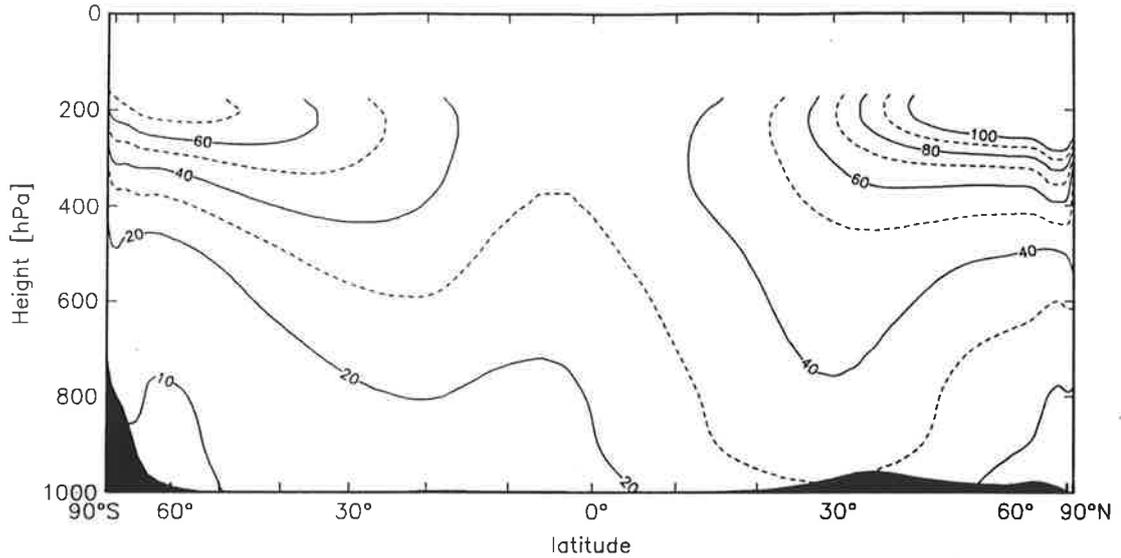


Abbildung III.8a Die berechneten zonal gemittelten troposphärischen Ozonmischungsverhältnisse im Januar. Isolinien sind 10, 20, 40, 60, ... ppbv (durchgezogene Linien) und 30, 50, 70, ... ppbv (gestrichelte Linien). Da das hier verwendete TM2/TC1-Modell die chemischen Reaktionen, die zur Bildung der stratosphärischen Ozonschicht führen, nicht umfaßt, sind die in Stratosphäre und oberer Troposphäre (oberhalb etwa 250hPa) berechneten Ozonkonzentrationen unrealistisch und wurden hier nicht abgebildet.

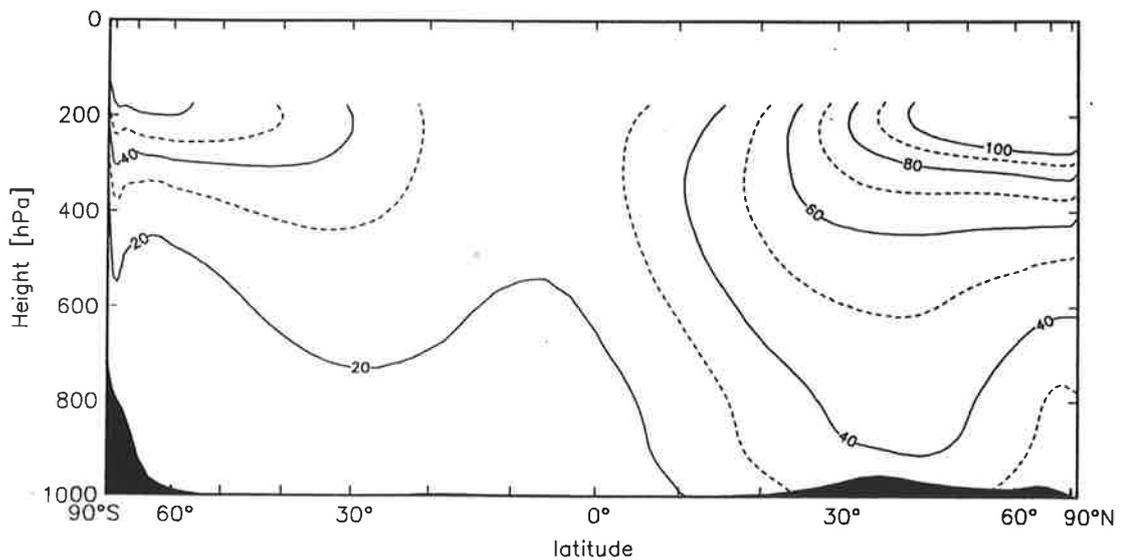


Abbildung III.8b wie III.8a, aber für April

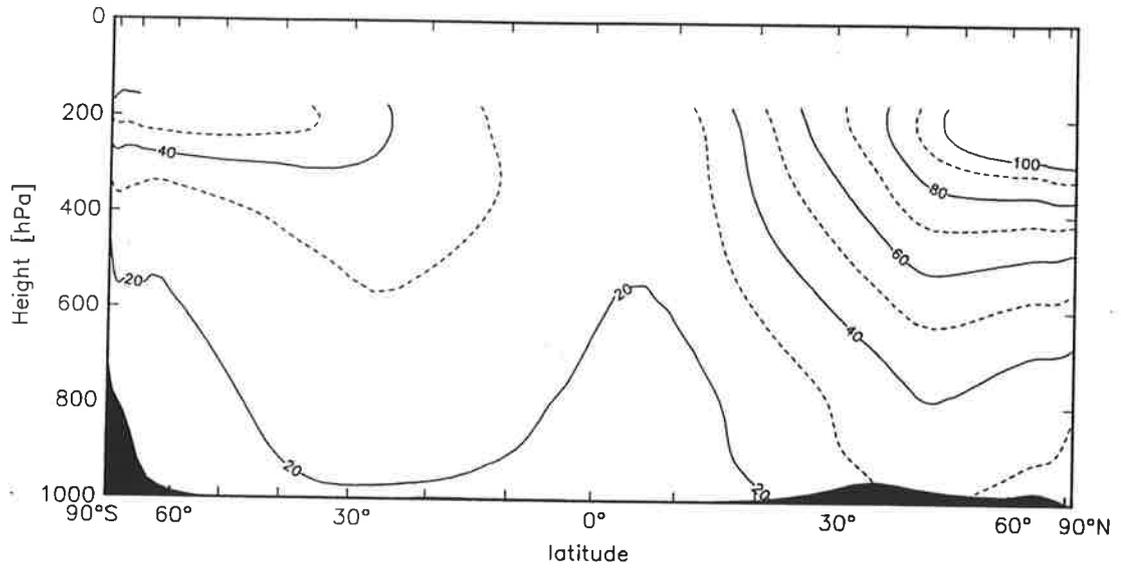


Abbildung III.8c wie III.8a, aber für Juli

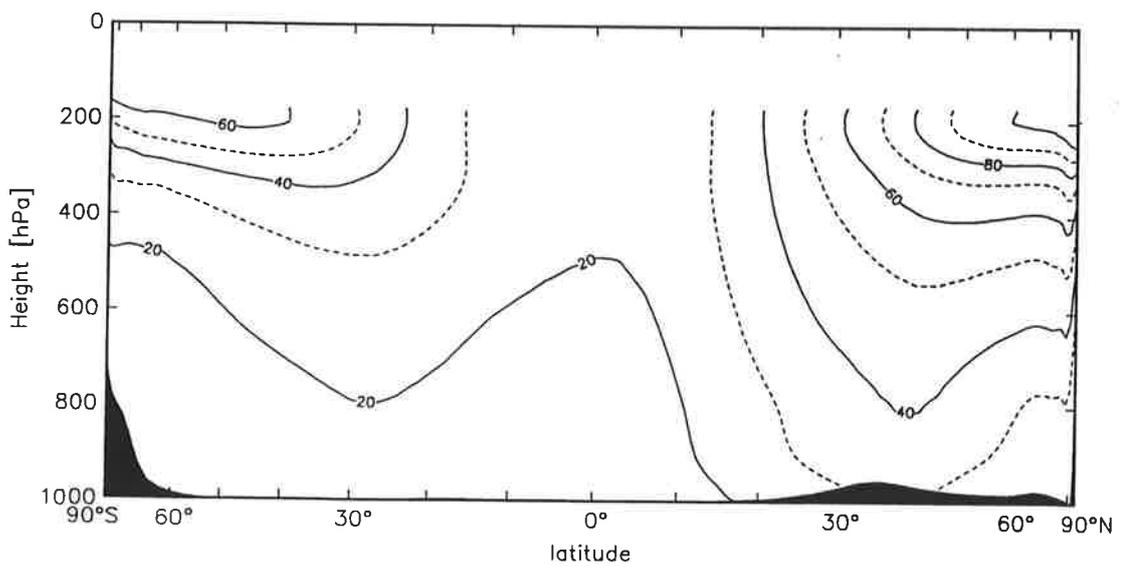


Abbildung III.8d wie III.8a, aber für Oktober

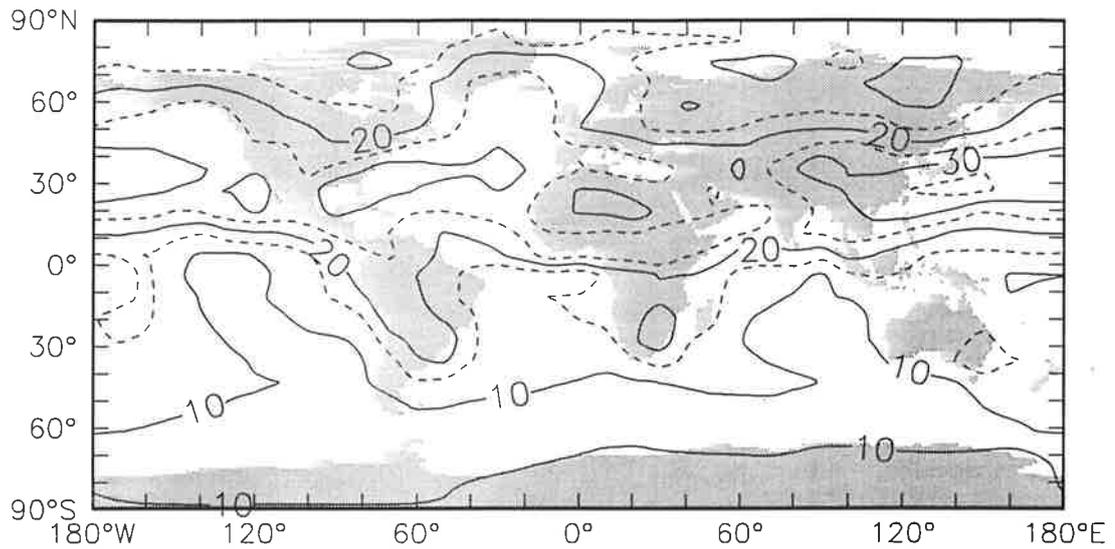


Abbildung III.9a Die berechneten Ozon-Mischungsverhältnisse in der oberflächennahen Modellschicht im Januar. Isolinien sind 10, 20, 30, ... ppbv (durchgezogene Linien) und 15, 25, 35, ... ppbv (gestrichelte Linien).

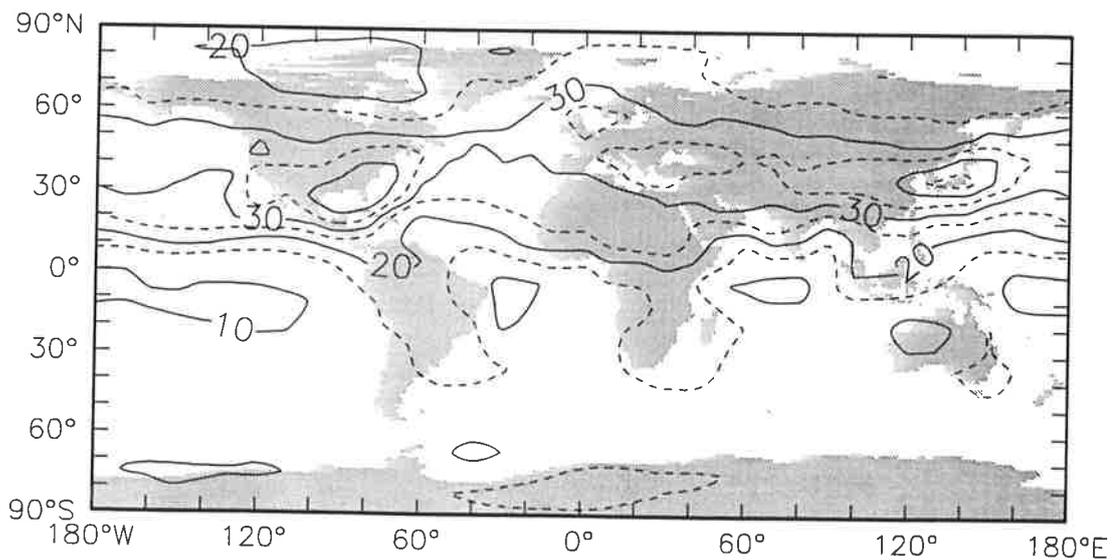


Abbildung III.9b wie III.9a, aber für April

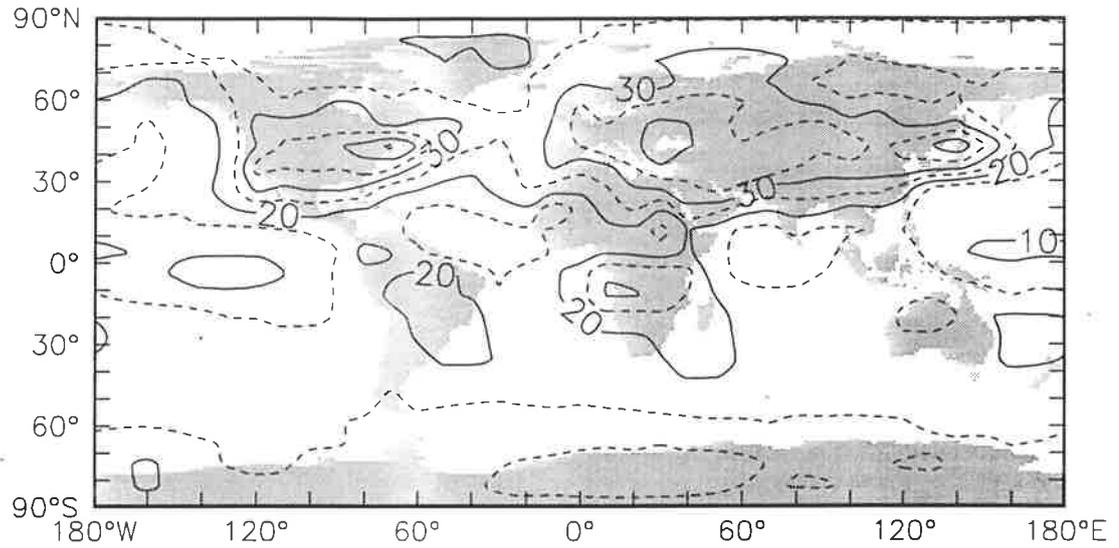


Abbildung III.9c wie III.9a, aber für Juli

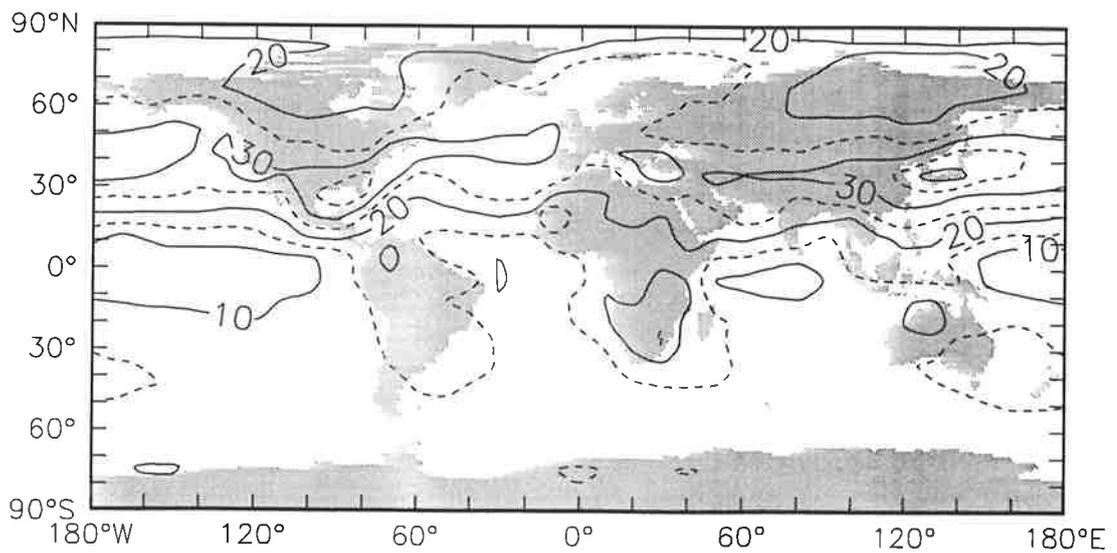


Abbildung III.9d wie III.9a, aber für Oktober

Troposphärisches Ozon-Budget

	90°N-30°N	30°N-Äq.	Äq.-30°S	30°S-90°S	global
Fluß aus der Stratosphäre	229	65	29	104	427 Tg/a
troposphärische Chemie	514	87	117	57	775 Tg/a
Bodendeposition	-526	-329	-216	-130	-1202 Tg/a
Transport	-217	177	69	-30	0 Tg/a
Masse	85	65	50	51	251 Tg/a

Tabelle III.6 Nach Semihemisphären gegliederte Quellen und Senken troposphärischen Ozons, berechnet mit dem TM2/TC1-Modell

An Abb. III.8 erkennt man leicht, daß die Ozon-Mischungsverhältnisse in der Regel mit der Höhe zunehmen, während die Mischungsverhältnisse der meisten anderen atmosphärischen Spurenstoffe in der Troposphäre mit der Höhe abnehmen. Dies ist ganz einfach dadurch zu erklären, daß Ozon nicht durch Emissionen am Erdboden in die Atmosphäre gelangt, sondern photochemisch aus dem Luftsauerstoff gebildet wird. Am Erdboden wird Ozon hingegen durch Deposition abgebaut.

Die berechneten oberflächennahen Ozon-Mischungsverhältnisse liegen in der Nordhemisphäre im zonalen Mittel in der Regel zwischen 30 und 40 *ppbv*. In der Südhemisphäre sind sie nur etwa halb so groß und liegen stets zwischen 10 und 20 *ppbv*. Obwohl die Ozonproduktion stark von solarer ultravioletter Strahlung abhängt, sind die Ozon-Mischungsverhältnisse in den Tropen nicht so stark erhöht wie man vermuten könnte, da auch der Ozonabbau dort ein Maximum hat. Stattdessen befinden sich die Maxima der Ozon-Mischungsverhältnisse in Oberflächennähe im Frühjahr und Sommer in den industriell am stärksten mit Stickoxiden belasteten Gebiete Nordamerikas, Europas und Japans, wo die berechneten Ozon-Mischungsverhältnisse 40 *ppbv* überschreiten.

Aus Tabelle III.6 kann man entnehmen, daß sich 60% des troposphärischen Ozons in der Nordhemisphäre befindet, wo auch die chemische Nettoproduktion von Ozon am höchsten ist. Aber auch in der Südhemisphäre überwiegt die berechnete chemische Produktion die Zerstörung von Ozon noch etwas, allerdings ist die Nettoproduktion hier mehr als dreimal kleiner als in der Nordhemisphäre. Die Bodendeposition hat ihr Maximum in der Nordhemisphäre, da dort sowohl die Ozonkonzentrationen als auch der Anteil der Landfläche höher sind

als auf der Südhalbkugel.

Methan

Bei allen in diesem Kapitel vorgestellten Resultaten wurden die zonal und monatlich gemittelten Methan-Mischungsverhältnisse an der Erdoberfläche gemäß den Daten von Fung *et al.* [1991] im Modell vorgeschrieben. Die Menge des in der Stratosphäre durch Reaktionen mit *OH*-Radikalen und mit Chloratomen abgebauten Methans wurde mit dem am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz entwickelten zwei-dimensionalen Modell [Brühl und Crutzen, 1993] berechnet und im TM2/TC1-Modell berücksichtigt. Die Höhe dieses stratosphärischen Methanabbaus beläuft sich insgesamt auf 16 Tg/a. Eine genauere Diskussion der Rolle troposphärischen Methans, seines Mischungsverhältnisses sowie seiner Quellen und Senken — ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit — findet sich in den Kapiteln V und VI.

IV. Die Oxidationskapazität der Troposphäre

Die Hydroxylradikale (OH) sind chemisch so reaktiv, daß sie trotz ihres extrem niedrigen Mischungsverhältnisses von etwa 10^{-13} die Oxidation der meisten in die Troposphäre emittierten (chemisch reduzierten) Spurengase initiieren können. Die Lebensdauer der OH -Radikale ist entsprechend kurz, zumeist nur eine oder wenige Sekunden. Diese kurze Lebensdauer hat starke zeitliche und räumliche Schwankungen der OH -Konzentration zur Folge. Deshalb ist es nicht möglich, aus Messungen lokaler OH -Konzentrationen ihren mittlere globalen Wert zu bestimmen. Messungen von OH -Konzentrationen, welche zudem einen hohen technischen Aufwand erfordern, sind allerdings wichtig, um unser Verständnis photochemischer Reaktionsmechanismen zu überprüfen [Perner *et al.*, 1987]. Um die Oxidationskapazität der Troposphäre (und ihre möglichen längerfristigen Änderungen) quantitativ erfassen zu können, sind Simulationen mit Computermodellen jedoch unerlässlich.

IV.1. Die berechnete Konzentration der OH -Radikale in der Troposphäre

Zunächst sollen hier die Ergebnisse der in Kapitel III, Abschnitte 1 bis 5 der vorliegenden Arbeit beschriebenen Modellrechnung vorgestellt werden (Abb. IV.1a-d und IV.2a-d). Abb. IV.1 zeigt deutliche Maxima der berechneten OH -Konzentrationen in der unteren und mittleren Troposphäre, welche in etwa dem Zenithstand der Sonne folgen. Lediglich das Juli-Maximum ist aufgrund der erhöhten Belastung der Nordhemisphäre mit Stickoxiden ungefähr bis zum 35. Breitengrad nach Norden verschoben und auch etwas intensiver als zu den übrigen Jahreszeiten.

Die OH -Konzentrationen über den Kontinenten sind deutlich höher als in den umgebenden Ozeangebieten, wie man in Abb. IV.2 sieht. Teilweise werden Tagesmittelwerte von über $10^7 cm^{-3}$ erreicht (im Juli im Südosten der USA). Auch in Südeuropa sowie in China und Japan erreichen die Spitzenwerte im Juli 7 bzw. $8 \cdot 10^6 cm^{-3}$. Ebenso hohe Werte werden auch in Afrika und Südamerika während der Trockenzeit, also zur Zeit maximaler Biomassenverbrennung, erreicht. Die Hauptursache für diese über den Kontinenten höheren OH -Konzentrationen liegt darin, daß die Luft hier NO_x -reicher als über den Ozeanen ist. Beim initiierenden Reaktionsschritt der CO - bzw. CH_4 -Oxidation (R4 bzw. R12) entsteht aus dem verbrauchten OH -Radikal ein HO_2 -Radikal. In NO_x -reicher Luft reagiert dieses meistens mit NO (R5), wobei das OH -Radikal

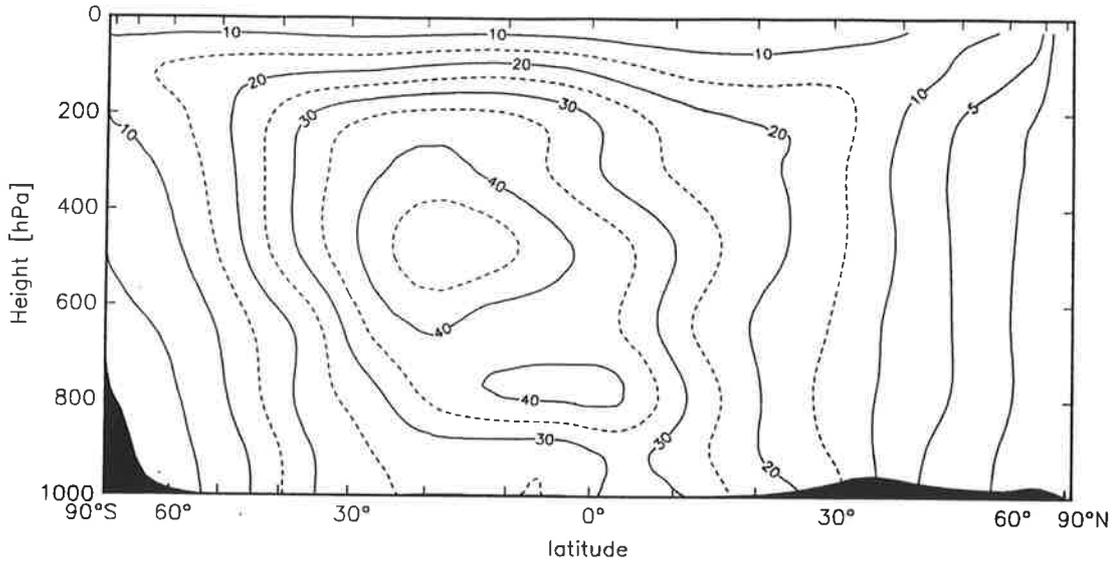


Abbildung IV.1a Die berechneten zonal gemittelten Tagesmittelwerte der OH-Konzentration im Januar. Isolinien sind: 1, 5, 10, 20, 30, 40 $\cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ (durchgezogene Linien) und 15, 25, 35, 45 $\cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ (gestrichelte Linien).

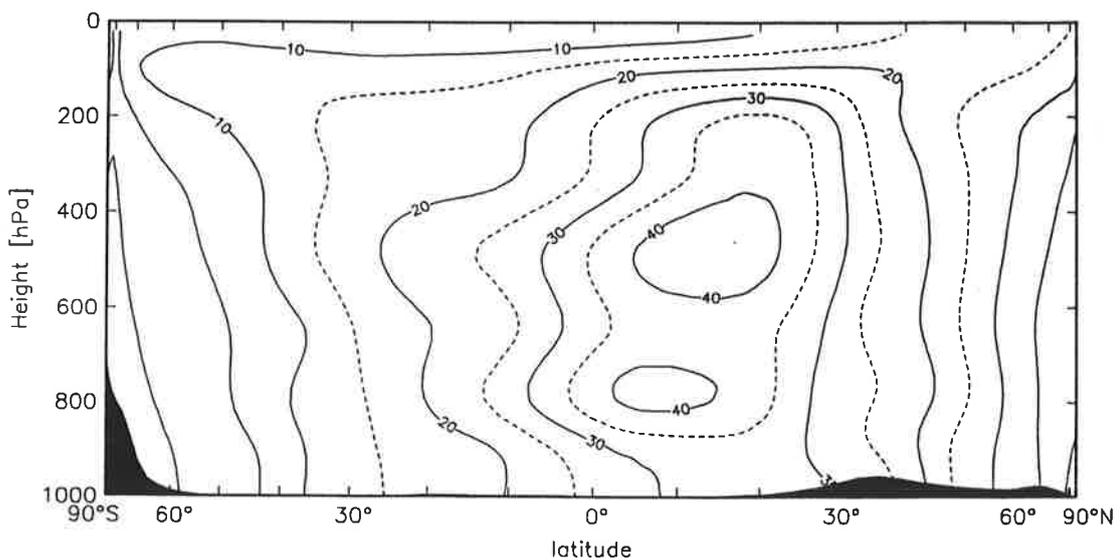


Abbildung IV.1b wie IV.1a, aber für April

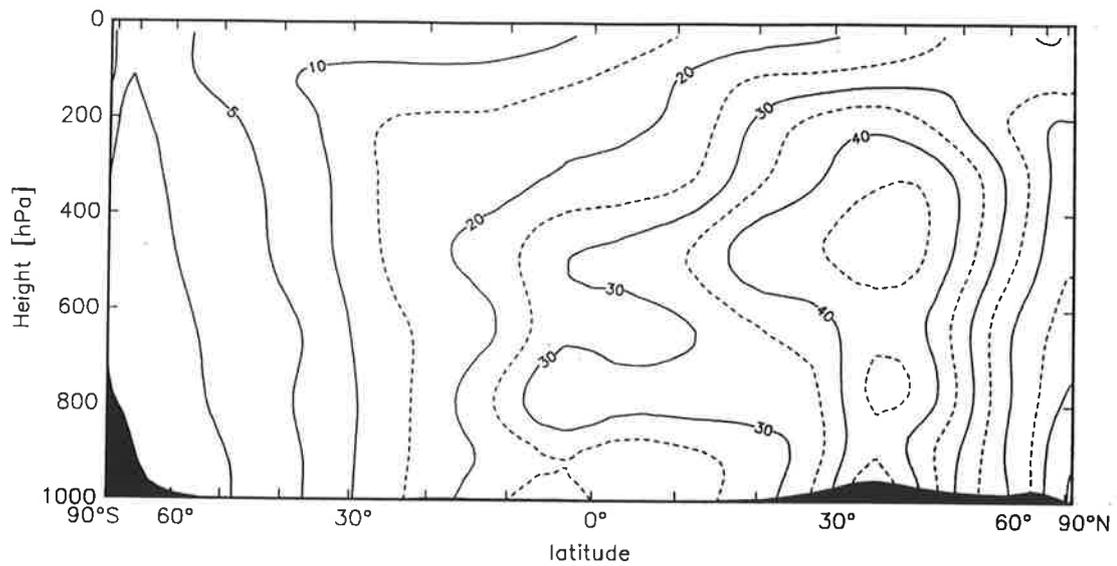


Abbildung IV.1c wie IV.1a, aber für Juli

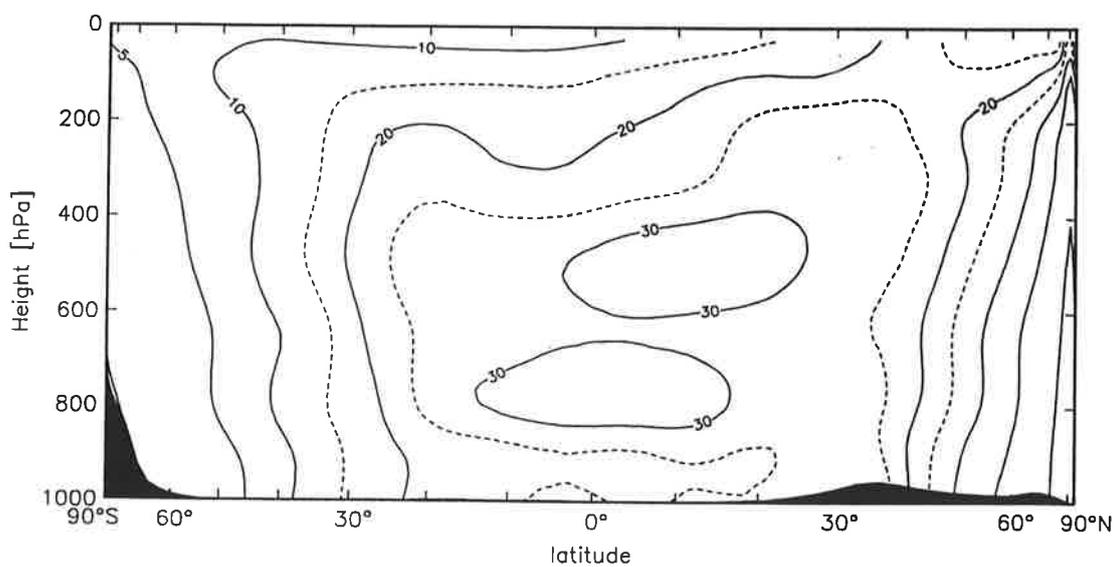


Abbildung IV.1d wie IV.1a, aber für Oktober

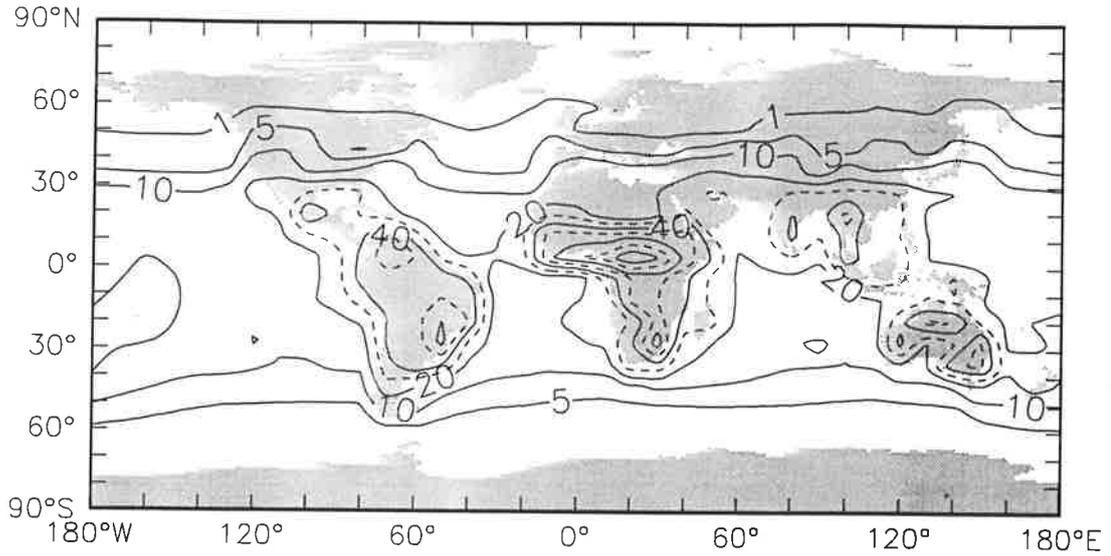


Abbildung IV.2a Die berechneten Tagesmittelwerte der OH-Konzentration in der oberflächennahen Modellschicht im Januar. Isolinien sind: 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80 $\cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ (durchgezogene Linien) und 30, 50, 70 $\cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ (gestrichelte Linien).

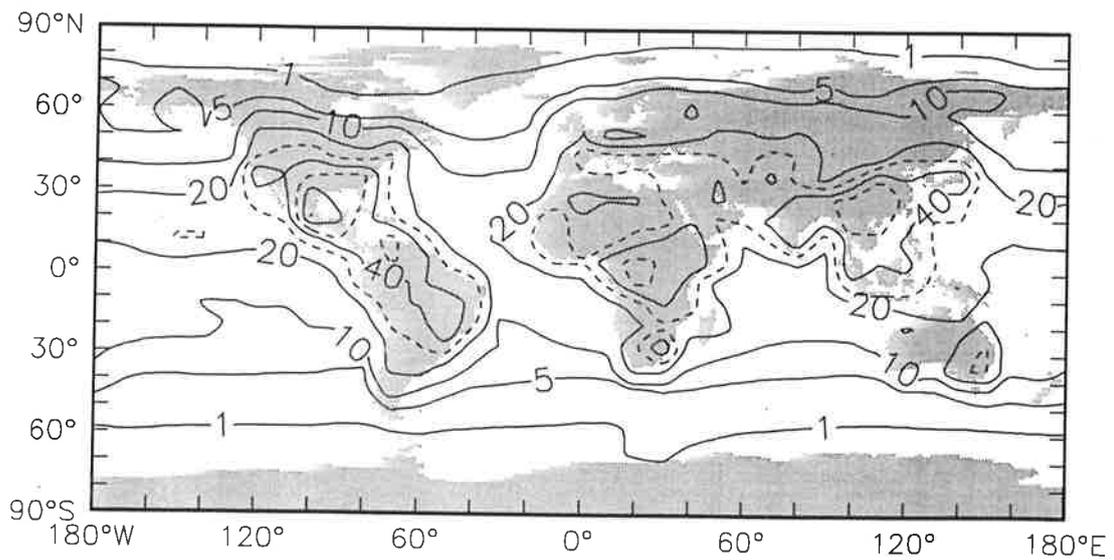


Abbildung IV.2b wie IV.2a, aber für April

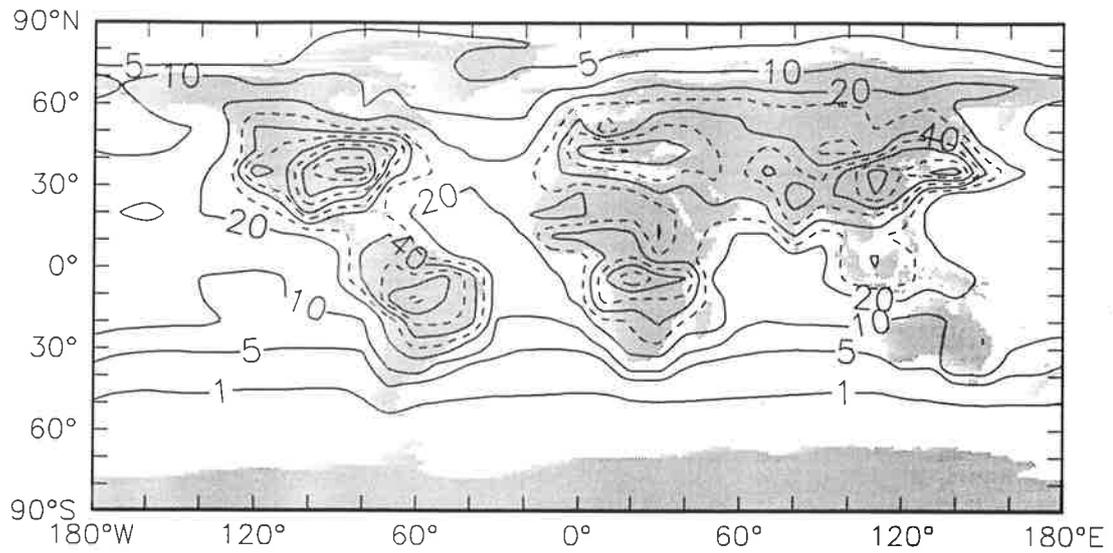


Abbildung IV.2c wie IV.2a, aber für Juli

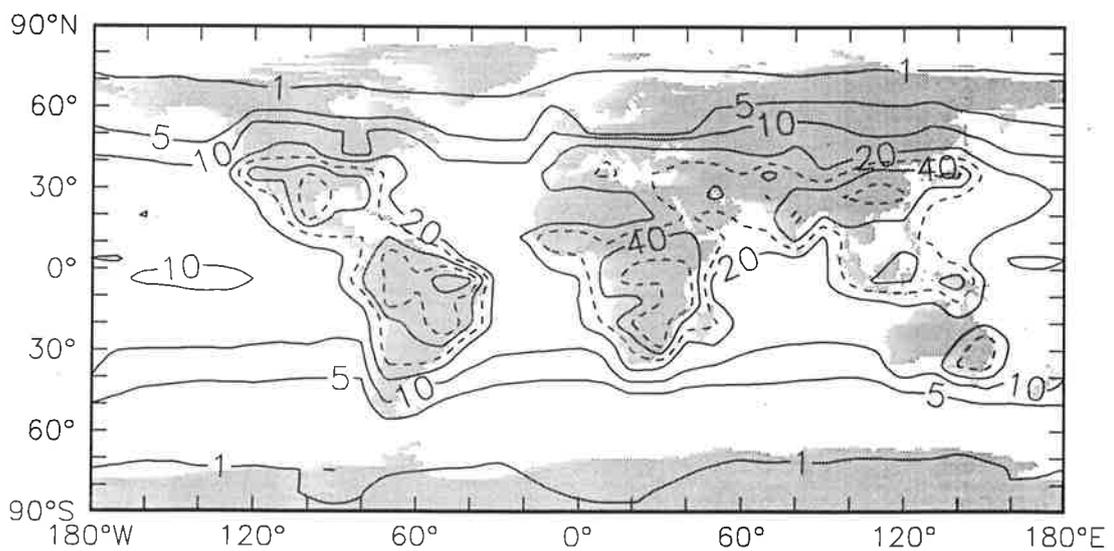


Abbildung IV.2d wie IV.2a, aber für Oktober

Troposphärisches Budget der OH-Radikale

	90°N-30°N	30°N-Äq.	Äq.-30°S	30°S-90°S	global
Produktion durch die Reaktion					
$O(^1D) + H_2O$	9,5	30,4	23,4	3,6	67,0 Tmol/a
$NO + HO_2$	21,5	21,2	16,2	4,6	63,5 Tmol/a
$O_3 + HO_2$	6,4	7,7	5,1	2,1	21,2 Tmol/a
$H_2O_2 + h\nu$	2,9	6,3	5,3	1,7	16,1 Tmol/a
$CH_3O_2H + h\nu$	0,5	2,1	1,9	0,6	5,1 Tmol/a
$HNO_3 + h\nu$	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1 Tmol/a
gesamt	40,9	67,7	52,0	12,6	173,1 Tmol/a
Verbrauch durch Reaktion mit					
CO	25,2	38,0	28,6	7,5	99,3 Tmol/a
CH_4	5,5	11,0	9,1	2,2	27,9 Tmol/a
CH_3O_2H	1,4	5,1	4,2	0,8	11,5 Tmol/a
HO_2	1,7	3,7	3,0	0,6	9,0 Tmol/a
CH_2O	1,9	3,7	2,8	0,5	8,8 Tmol/a
O_3	2,8	3,0	2,0	0,6	8,4 Tmol/a
H_2O_2	1,2	2,5	1,9	0,3	5,9 Tmol/a
NO_2	1,0	0,6	0,4	0,1	2,1 Tmol/a
HNO_3	0,1	0,1	0,0	0,0	0,3 Tmol/a
gesamt	40,9	67,7	52,0	12,6	173,1 Tmol/a

Tabelle IV.1 Produktion und Verbrauch der OH-Radikale, aufgeteilt nach Semihemisphären

zurückgewonnen wird. Diese "sekundäre" OH-Produktion kann die "primäre" aus der Reaktion von $O(^1D)$ mit Wasserdampf (R2) in einzelnen Regionen deutlich übertreffen. Nach Semihemisphären aufgeteilt sind Produktion und Verbrauch der OH-Radikale in Tabelle IV.1 wiedergegeben. Diese verdeutlicht wiederum die dominante Rolle der Tropen für die Chemie der Troposphäre: 69% der globalen OH-Produktion finden zwischen dem 30. nördlichen und

dem 30. südlichen Breitengrad statt. Die wichtigste chemische Reaktion, bei der OH -Radikale entstehen, ist die Reaktion von $O(^1D)$ -Atomen mit H_2O (R2), durch welche 39% der im Jahr global produzierten OH -Radikale entstehen. In mittleren und höheren Breiten ist diese Reaktion jedoch deutlich langsamer. Hierfür ist erstens die geringere ultraviolette Strahlung und daraus resultierende geringere Bildung elektronisch angeregter Sauerstoffatome $O(^1D)$ verantwortlich. Zweitens ist auch die Reaktion der $O(^1D)$ -Atome mit H_2O wesentlich langsamer, da die Wasserdampfkonzentrationen bei den tiefen Temperaturen in den Polargebieten deutlich niedriger liegen. Deshalb sind die OH -Konzentrationen in den höheren Breiten auch erheblich niedriger als in der übrigen Troposphäre. In den Polargebieten bleiben sie meistens unterhalb von 10^5 cm^{-3} , selbst die Maximalwerte im Sommer erreichen $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ nicht. Die meisten OH -Radikale werden bei der Reaktion mit CO (R4) verbraucht (57%), und 16% aller OH -Radikale reagieren mit Methan (R12). Auf die Reaktion mit CH_3O_2H (R17) entfallen 7%, und die Reaktionen mit HO_2 (R25), mit CH_2O (R18) und mit Ozon (R24) sind im Jahresmittel für jeweils 5% des globalen Verbrauchs von OH -Radikalen verantwortlich.

Im Vergleich mit den von Spivakovsky *et al.* [1990] berechneten OH -Konzentrationen (Abb. IV.3a-d) fällt auf, daß die mit dem TM2/TC1-Modell berechneten Werte durchweg etwa 10 bis 20% höher liegen. Das Maximum der berechneten OH -Konzentrationen liegt in beiden Modellen jeweils etwa am selben Breitengrad, allerdings werden mit dem TM2/TC1-Modell zwei Maxima bei etwa 750 hPa und bei etwa 500 hPa berechnet, während bei Spivakovsky *et al.* [1990] nur ein Maximum bei etwa 700 hPa vorhanden ist. Allerdings fallen die OH -Konzentrationen zwischen den beiden Maxima im TM2/TC1-Modell nicht sehr stark ab, und die Unterschiede zwischen beiden Modellresultaten sind nirgends allzu groß. Da sowohl die Produktion als auch die Abbaurate der OH -Radikale mit der Höhe stark abnehmen, ist die Lage räumlicher OH -Maxima davon bestimmt, welcher dieser beiden Terme, Produktion oder Abbaurate, schneller mit der Höhe zurückgeht. Dies kann in verschiedenen Modellen, die sich in der Beschreibung der Atmosphäre in zahlreichen Aspekten unterscheiden, durchaus in unterschiedlichen Höhen etwas verschieden sein. Um diese Unterschiede genauer erklären zu können, wäre ein detaillierter Vergleich des von Spivakovsky *et al.* [1990] verwendeten Modells mit dem TM2/TC1-Modell erforderlich, welcher im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht durchgeführt werden soll.

Recht ähnlich sind beide Modellresultate, wenn man den Abfall der OH -

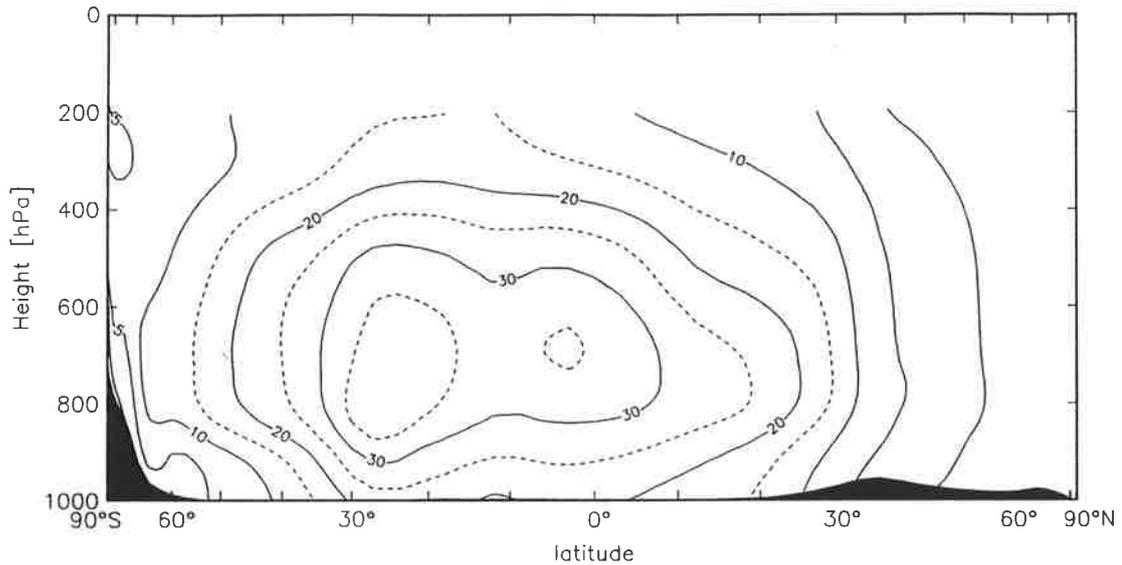


Abbildung IV.3a Die von Spivakovsky *et al.* [1990] berechneten zonal und monatlich gemittelten OH-Konzentrationen im Januar. Die dort angegebenen 24h-Mittel wurden in Tages-Mittelwerte umgerechnet, um einen besseren Vergleich mit den in Abb. IV.1 dargestellten Resultaten des TM2/TC1-Modells zu ermöglichen. Isolinien wie in Abb. IV.1

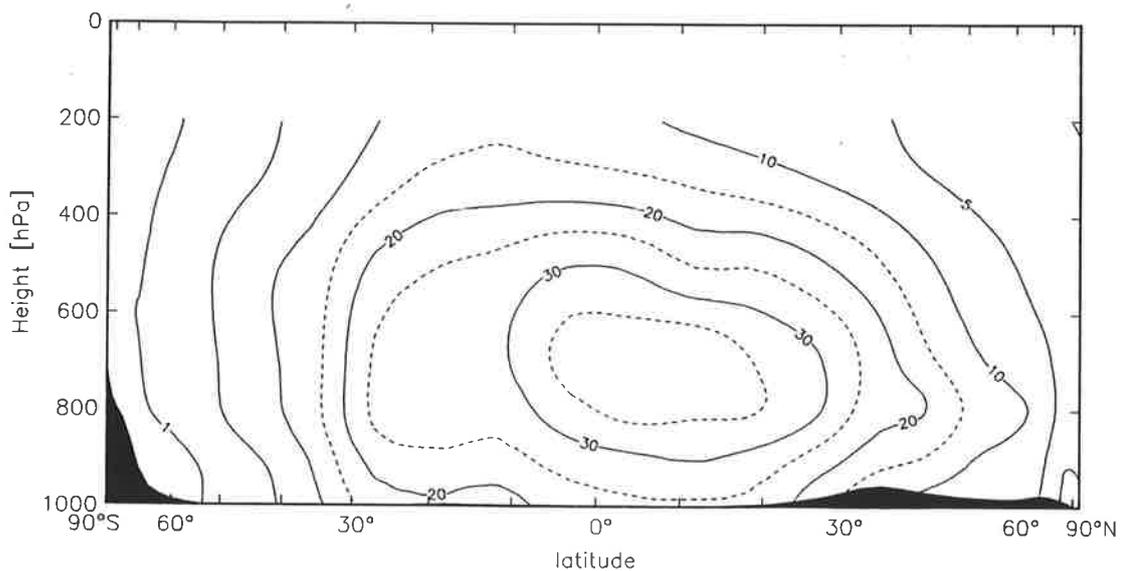


Abbildung IV.3b wie IV.3a, aber für April

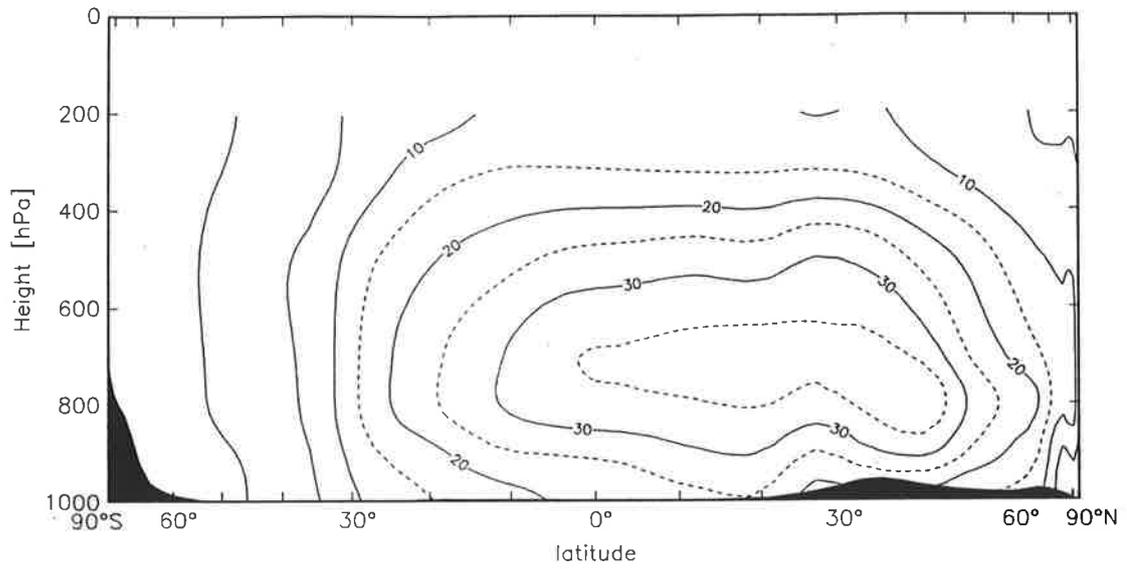


Abbildung IV.3c wie IV.3a, aber für Juli

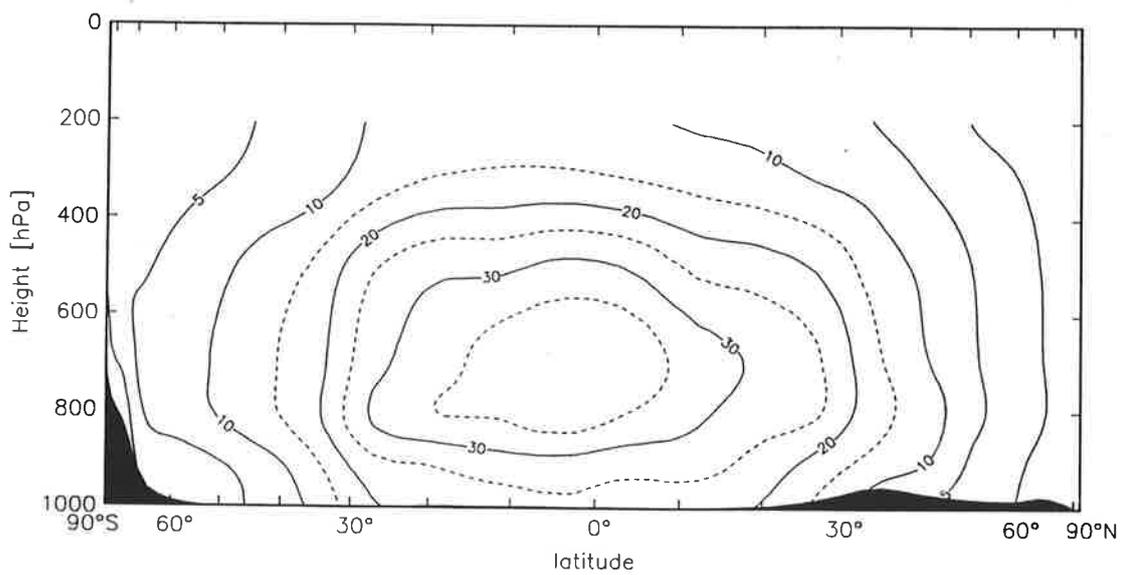


Abbildung IV.3d wie IV.3a, aber für Oktober

Konzentration, ausgehend vom tropischen Maximum hin zu höheren Breitengraden, oder die jahreszeitliche Variation der OH -Konzentration betrachtet.

IV.2. Überprüfung der berechneten OH -Konzentration mittels Modellierung von Methylchloroform

Der Anstieg der atmosphärischen Konzentration des Spurengases Methylchloroform (1,1,1-Trichlorethan, CH_3CCl_3) in den 80er Jahren dieses Jahrhunderts wurde modelliert, um damit die berechneten OH -Konzentrationen zu testen. Methylchloroform ist ähnlich wie die Fluorchlorkohlenwasserstoffe eine vor ihrer Produktion durch den Menschen in der Natur nicht vorkommende Chemikalie. Im Unterschied etwa zu F11 reagiert sie jedoch mit OH -Radikalen,



und hat deshalb eine wesentlich kürzere Lebensdauer von etwa 6 Jahren.

Jahr	Emissionen von Methylchloroform (Gg/a)
1980	546
1981	544
1982	518
1983	530
1984	579
1985	587
1986	596
1987	617
1988	659
1989	701

Tabelle IV.2 Die globale Emissionen von Methylchloroform (CH_3CCl_3) in den 80er Jahren nach Prinn *et al.* [1992]

In den hier durchgeführten Rechnungen wurden die globalen Emissionsdaten für Methylchloroform verwendet, die Prinn *et al.* [1992] unter Benutzung der Angaben von Midgley [1989] veröffentlicht haben. Diese sind in Tabelle IV.2 wiedergegeben. Die geographische Verteilung der Methylchloroform-Emissionen wurde — wie bei F11 — der Arbeit von Golombek und Prinn [1986] entnommen und linear auf das im TM2-Modell verwendete Gitter interpoliert. Methylchloroform wird in der Stratosphäre durch kurzweilige ultraviolette Strahlung photolysiert. Analog zur in Kapitel II.2 beschriebenen

Modellierung von F11 wird dies in Form einer Photolyserate \bar{J} in der obersten Modellschicht berücksichtigt. Diese geht aus den Photolyseraten J_{MCF} und Methylchloroform-Konzentrationen [MCF] — welche wieder mit dem am Mainzer Max-Planck-Institut für Chemie entwickelten zwei-dimensionalen Stratosphärenmodell [Brühl und Crutzen, 1993] berechnet wurden — durch die Mittelung

$$\bar{J} = \frac{\int_{70hPa}^{0hPa} J_{MCF}[MCF]dp}{\int_{70hPa}^{10hPa} [MCF]dp} \quad (4.1)$$

hervor. Da durch Photolyse nur ein kleiner Teil des in die Atmosphäre emittierten Methylchloroforms abgebaut wird, und der größte Teil des Abbaus durch die Reaktion (R30) mit *OH*-Radikalen stattfindet, spielen kleine Fehler bei der Verwendung dieser mittleren Photolyserate \bar{J} nur eine untergeordnete Rolle und werden im folgenden vernachlässigt.

Die hier verwendete Reaktionsrate für die Reaktion (R30),

$$k_{MCF,OH} = 1,75 \cdot 10^{-12} e^{-1550K/T} cm^3 s^{-1} \quad (4.2)$$

entstammt den neuesten Meßergebnissen, die von Talukdar *et al.* [1992] publiziert wurden und eine von den Autoren angegebene Unsicherheit von etwa $\pm 10\%$ aufweisen.

Jüngere Forschungsergebnisse haben gezeigt, daß Hydrolyse eine signifikante Senke für Methylchloroform sein könnte [Butler *et al.*, 1991]. Wenn man diese berücksichtigt, kommt man zu der Schlußfolgerung, daß die *OH*-Konzentrationen niedriger sind als man ohne Hydrolyse von Methylchloroform annehmen müßte. Da jedoch das Ausmaß sowie die jahreszeitlichen und räumlichen Schwankungen dieser zusätzlichen Senke für troposphärisches Methylchloroform noch nicht gut bekannt sind, wurde die Hydrolyse von Methylchloroform in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt. Im Ergebnis führt dies dazu, daß die hier abgeschätzten *OH*-Konzentrationen möglicherweise um etwa 7% zu hoch liegen [Prinn *et al.*, 1992]. Um verlässlichere Aussagen treffen zu können, ist allerdings eine genauere Erforschung der Aufnahme von Methylchloroform im Ozean erforderlich.

Analog der in Kapitel II.2 beschriebenen Modellierung von F11 wurde auch bei der Modellierung von Methylchloroform eine Zerlegung der Modellösung $\chi_{\text{model}}(x, t)$ in einen homogenen Anteil $\alpha \cdot \chi_{\text{hom.}}(x, t)$ und einen inhomogenen Anteil $\chi_{\text{inhom.}}(x, t)$ entsprechend den Gleichungen (2.4) bis (2.7) vorgenommen. Der Senkenterm ist hier als Summe aus dem Term für die Photolyse ($\bar{J}(x, t) \cdot \chi_{\text{model}}(x, t)$) und dem für die Reaktion mit *OH*-Radikalen

($k_{MCF,OH} \cdot [OH] \cdot \chi_{\text{model}}(x, t)$) zusammengesetzt; insbesondere ist er also wie im Falle von F11 ein Abbauprozess erster Ordnung. Somit ist der Modelloperator M auch im Falle der Modellierung von Methylchloroform linear bezüglich des Mischungsverhältnisses. Den Koeffizienten α aus Gleichung (2.7) kann man nun so bestimmen, daß die Summe der gewichteten quadratischen Differenzen von Modellösung und Beobachtungsdaten

$$S := \sum_j s_j^{-2} (\chi_{\text{model},j} - \chi_{\text{obs},j})^2 \quad (4.3)$$

minimal wird. Analog zu (2.8) bezeichnet hierbei $\chi_{\text{obs},j}$ die Monatsmittelwerte der Beobachtungsdaten der Mischungsverhältnisse von Methylchloroform aus dem ALE/GAGE-Meßnetz und s_j^2 die empirische Varianz des Beobachtungswertes $\chi_{\text{obs},j}$ [Prinn *et al.*, 1992], wobei wieder über alle ALE/GAGE-Stationen und alle Monate j der 80er Jahre, für die Beobachtungswerte existieren, summiert wird.

Ebenfalls in Analogie zum in Abschnitt II.2 beschriebenen Verfahren wurde hier ein globaler Skalierungsfaktor λ für die OH -Konzentrationen eingeführt und so bestimmt, daß die gewichtete Summe S der quadratischen Differenzen von Modellösung und Beobachtungsdaten minimal wird. Genau wie bei der F11-Modellierung werden zunächst Modellläufe mit drei verschiedenen Werten von λ durchgeführt, um die zugehörigen Modellösungen χ_{model} und den Fehler S zu bestimmen. Da $S(\lambda)$ gut durch ein Polynom 2. Grades approximiert werden kann, läßt sich der optimale Skalierungsfaktor λ_{opt} aus diesen drei Werten für λ und $S(\lambda)$ leicht nach der Methode der inversen parabolischen Interpolation [Press *et al.*, 1989] ermitteln. In unserem Fall ergab sich der Wert

$$\lambda_{\text{opt}} = 0,87, \quad (4.4)$$

das heißt, die mit dem TM2/TC1-Modell nach dem in den Kapiteln II und III der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verfahren berechneten und in den Abbildungen IV.1a-d und IV.2a-d dargestellten OH -Konzentrationen müssen um 13% verkleinert werden, damit der Anstieg der Methylchloroform-Konzentration in den 80er Jahren optimal reproduziert werden kann.

Abb. IV.4a-e zeigt den mit optimierten OH -Konzentrationen $\lambda_{\text{opt}} \cdot [OH]$ berechneten Verlauf der Methylchloroform-Mischungsverhältnisse an den ALE/GAGE-Meßstationen im Vergleich zu den Beobachtungsdaten, wobei für jede Station links die absoluten und rechts die um ihren linearen Trend bereinigten Daten abgebildet sind. Der Saisonverlauf von Modellrechnung und

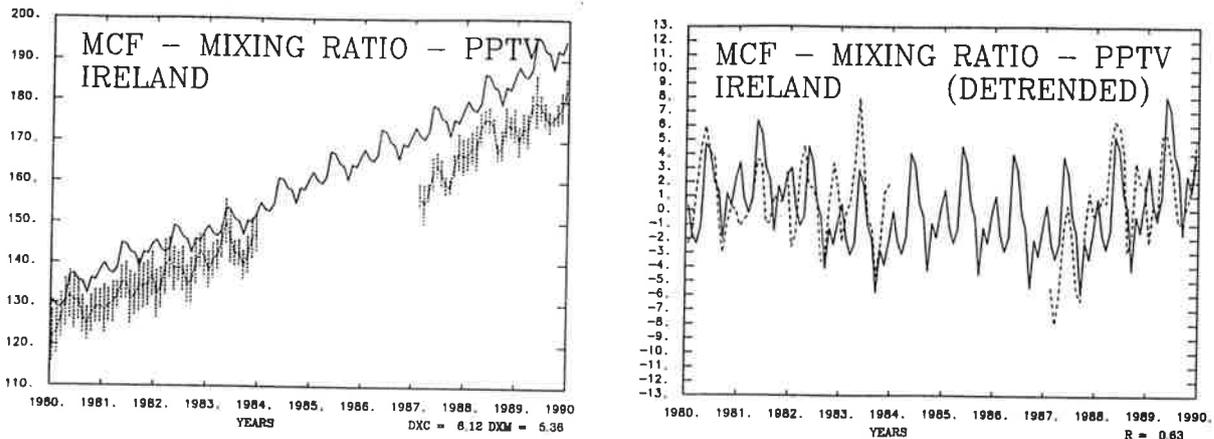


Abbildung IV.4a *Abbildung IV.4 zeigt den Anstieg des atmosphärischen Mischungsverhältnisses des Spurengases Methylchloroform (CH_3CCl_3) von Januar 1980 bis Dezember 1989 im Vergleich von Modellrechnung (durchgezogene Linien) und Meßwerten (gestrichelte Linien) an den ALE/GAGE-Reinluftstationen in Irland. Die Streuung der Meßwerte innerhalb eines Monats ($\pm 1\sigma$) ist durch (ebenfalls gestrichelte) Fehlerbalken dargestellt. Links sind die absoluten und rechts die trendbereinigten Daten zu sehen. Mischungsverhältnisse sind stets in der Einheit pptv angegeben.*

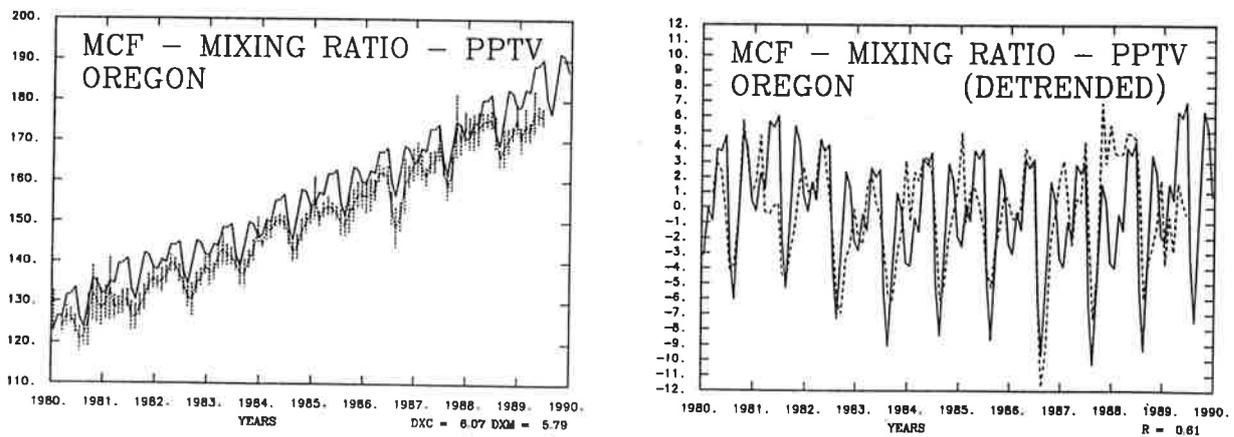


Abbildung IV.4b *wie IV.4a, aber für die Meßstation in Oregon*

Beobachtungen stimmt an den Stationen in Irland, Oregon und Tasmanien sehr gut überein. Allerdings wird die Amplitude der saisonalen Schwankungen in Tasmanien im Modell etwas unterschätzt. Dies ist ein Hinweis auf eine zu schwache saisonale Variation der berechneten OH -Konzentrationen in dieser Region. Im Unterschied zu Tasmanien werden die saisonalen Schwankungen in Barbados in erster Linie nicht von Variationen der OH -Konzentration, sondern von der jahreszeitlichen Variation der atmosphärischen Zirkulation, insbesondere von Schwankungen der Lage der ITCZ, beeinflusst. Abgesehen

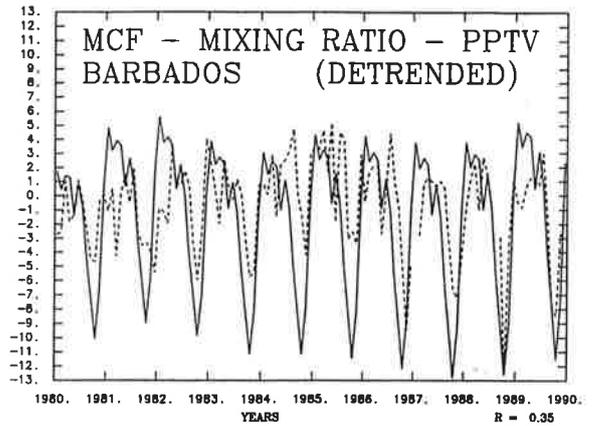
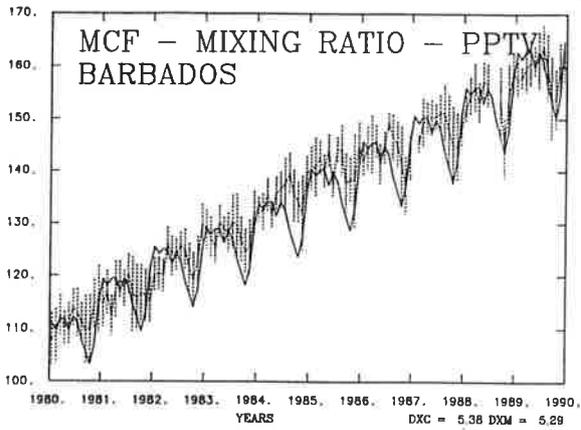


Abbildung IV.4c wie IV.4a, aber für die Meßstation in Barbados

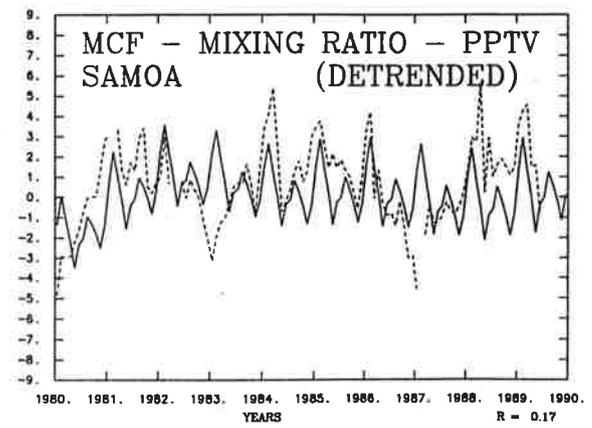
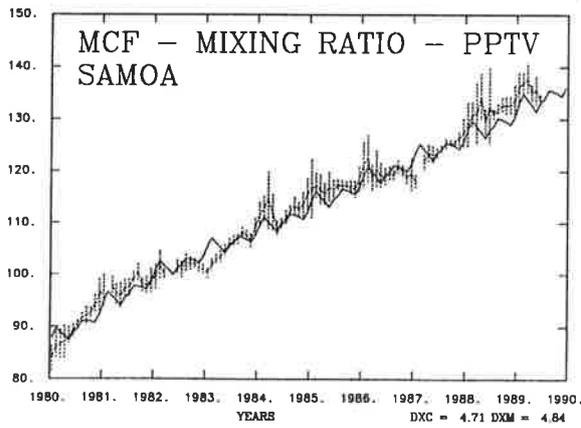


Abbildung IV.4d wie IV.4a, aber für die Meßstation in Samoa

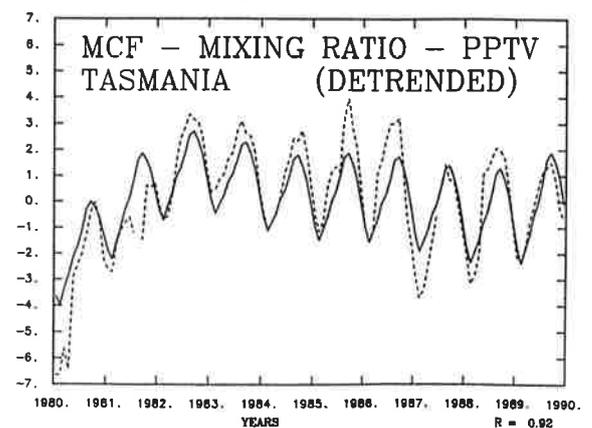
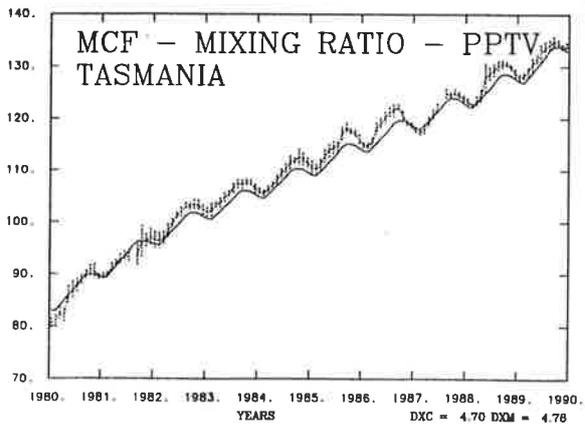


Abbildung IV.4e wie IV.4a, aber für die Meßstation in Tasmanien

davon, daß das Minimum der Methylchloroform-Mischungsverhältnisse im Oktober/November im Modell zu stark ausgeprägt ist, besteht eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Modellresultaten und Beobachtungsdaten auch für die Meßstation in Barbados. In Samoa wird der gemessene Saisonverlauf der Methylchloroform-Mischungsverhältnisse in den meisten Jahren gut reproduziert. Allerdings weichen die Beobachtungsdaten in den beiden El Niño-Jahren Ende 1982/Anfang 1983 und Ende 1986/Anfang 1987 stark vom üblichen Jahresgang ab, was Prinn *et al.* [1992] auf einen in diesen Jahren veränderten Transport über den Äquator zurückführen. Diese interannualen Schwankungen werden im Modell nicht reproduziert, weil dazu Winddaten verschiedener Jahre im Modell verwendet werden müßten, was in der vorliegenden Studie jedoch nicht getan wurde.

Die mittels der oben beschriebenen Skalierung gewonnenen optimierten *OH*-Konzentrationen wurden bei der in den folgenden Kapiteln VI und VII beschriebenen Studie zur Bestimmung der Methanquellen verwendet. Die damit für das Jahr 1989 berechnete Lebensdauer von Methylchloroform beträgt 6,3 Jahre. Dies entspricht ziemlich genau dem Wert von 6,2a, den Spivakovsky *et al.* [1990] errechnet haben, um eine optimale Übereinstimmung ihrer Modellresultate mit dem langfristigen Anstieg der atmosphärischen Methylchloroform-Mischungsverhältnisse zu erzielen. Allerdings haben Spivakovsky *et al.* [1990] eine Reaktionsrate für die Reaktion von Methylchloroform mit *OH*-Radikalen (R30) verwendet, die um ca. 15% höher liegt als die inzwischen neu gemessene und in der vorliegenden Arbeit verwendete [Talukdar *et al.*, 1992]. Dies bedeutet, daß die von Spivakovsky *et al.* [1990] angegebenen *OH*-Konzentrationen um ca. 15% erhöht werden müßten, um mit der neuen Reaktionsrate für (R30) dieselbe Methylchloroform-Lebensdauer zu erhalten. Eine im Vergleich zu Spivakovsky *et al.* [1990] und zur vorliegenden Arbeit etwas kürzere Lebensdauer von Methylchloroform ($5,7^{+0,7}_{-0,6} a$) haben Prinn *et al.* [1992] berechnet, allerdings liegt die Abweichung innerhalb der angegebenen Unsicherheit (Standardabweichung). Die über ein ganzes Jahr gemittelte *OH*-Konzentration beträgt in der vorliegenden Arbeit $8,68 \cdot 10^5 cm^{-3}$, wenn man die Mittelung mit der Geschwindigkeit der Methylchloroform-Abbaureaktion (R30) wichtet, und $8,73 \cdot 10^5 cm^{-3}$, wenn man eine Gewichtung mit der Geschwindigkeit der Methan-Abbaureaktion (R12) vornimmt. Dies entspricht einer partiellen Lebensdauer von Methan gegenüber dem Abbau durch Reaktion mit *OH*-Radikalen von 12,04 Jahren.

V. Methan in der Troposphäre

V.1. Die Bedeutung von Methan in der Atmosphäre

Das Spurengas Methan (CH_4) ist zur Zeit mit einem Mischungsverhältnis von etwa 1700 *ppbv* in der Erdatmosphäre vorhanden. Wie aus der Analyse von in grönländischem und in antarktischem Eis eingeschlossenen Luftblasen bekannt ist, lag sein Mischungsverhältnis vor Beginn der Industrialisierung bei ungefähr 700 *ppbv*, also nur etwa 40% seines heutigen Werts [Craig und Chou, 1982; Rasmussen und Khalil, 1984; Stauffer *et al.*, 1985; Pearman *et al.*, 1986; Khalil und Rasmussen, 1989]. Während der letzten Eiszeit lag das atmosphärische Methan-Mischungsverhältnis mit ca. 350 *ppbv* sogar nochmals um die Hälfte niedriger, und sein Anstieg hat möglicherweise zu den Temperaturänderungen beim Übergang von der Eiszeit zur Zwischeneiszeit mit beigetragen [Chappellaz *et al.*, 1990]. Danach blieb es über lange Zeit recht stabil, bis es vor etwa zwei oder drei Jahrhunderten zu steigen begann. Sein seitdem beobachteter enormer Anstieg ist hauptsächlich auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen. Um die wesentlichen menschlichen Aktivitäten zu identifizieren, welche zu erhöhten Methan-Emissionen führen, wurden in den letzten Jahren verstärkte Forschungsanstrengungen unternommen. Trotzdem sind die bekannten quantitativen Aufschlüsselungen der verschiedenen Quellen atmosphärischen Methans noch mit recht hohen Unsicherheiten behaftet.

Nach seinem Entstehungsprozeß kann man Methan in drei Hauptgruppen einteilen:

1. Biogenes Methan, welches bei der anaeroben Zersetzung organischen Materials durch Mikroorganismen entsteht. Natürlicherweise geht dieser Prozeß hauptsächlich in Sumpf- und Überschwemmungsgebieten vonstatten. Er findet aber auch aufgrund menschlicher, vor allem landwirtschaftlicher, Aktivitäten statt. So entstehen große Mengen von Methan in den Mägen von Wiederkäuern (vor allem Rindern), auf überfluteten Reisfeldern und auch in Mülldeponien.
2. Thermogenes Methan, welches bei der Spaltung organischer Substanzen entsteht, wenn hoher Druck und/oder hohe Temperaturen über geologisch lange Zeiten wirksam sind (Bildung von Erdgas).
3. Methan, welches bei der unvollständigen Verbrennung von Biomasse gebildet wird.

Etwas besser als ihre absolute Höhe ist häufig die großflächige geographische Verteilung der verschiedenen Methanquellen bekannt. Genauer kennt man außerdem die Senken von Methan. Das meiste Methan wird durch die Reaktion (R12) mit *OH*-Radikalen in der Troposphäre abgebaut, ein kleinerer Teil entweicht in die Stratosphäre und wird dort ebenfalls durch chemische Reaktion mit *OH*-Radikalen oder mit Chloratomen abgebaut. Ein gewisser Teil wird zudem durch mikrobiologischen Abbau am Erdboden zerstört.

Zusammenfassungen quantitativer Abschätzungen der Quellen und Senken atmosphärischen Methans sind in den letzten Jahren von verschiedenen Autoren publiziert worden, unter anderem von Aselmann und Crutzen [1989], Cicerone und Oremland [1988], Fung *et al.* [1991], Graedel und Crutzen [1993], Seiler und Conrad [1987], Wahlen *et al.* [1989], sowie Watson *et al.* [1990 und 1992].

Besondere Bedeutung hat atmosphärisches Methan, weil es ein Treibhausgas ist, welches im Wellenlängenbereich von etwa $8\mu m$, in dem die Atmosphäre ohne Methan gut strahlungsdurchlässig wäre, absorbiert. Ein Anstieg der Methankonzentration macht sich deshalb im Strahlungshaushalt der Atmosphäre bemerkbar. Am gesamten vom Menschen verursachten zusätzlichen Treibhauseffekt ist Methan mit ca. 10–20% beteiligt [Deutscher Bundestag, 1988; Lelieveld *et al.*, 1993; Wahlen, 1993], und ist damit nach Kohlendioxid (CO_2), welches für etwa 50–60% dieses zusätzlichen Treibhauseffekts verantwortlich ist, das zweitwichtigste anthropogene Treibhausgas. Da CO_2 eine atmosphärische Lebensdauer von etwa 100 Jahren, Methan aber nur von ca. 10 Jahren hat, wären Maßnahmen zur Reduzierung von Methan-Emissionen zudem wesentlich schneller klimarelevant als Anstrengungen zur Minderung der CO_2 -Emissionen, welche nur langfristig effektiv sind.

V.2. Die isotopische Zusammensetzung atmosphärischen Methans

Neben den $^{12}CH_4$ -Molekülen gibt es in der Erdatmosphäre auch Methanmoleküle, welche als Kohlenstoff ein ^{13}C - oder ^{14}C -Atom besitzen oder bei denen ein Wasserstoffatom in Form von Deuterium (*D*) vorliegt. Üblicherweise wird die Konzentration von $^{13}CH_4$, $^{14}CH_4$ und CH_3D nicht absolut, sondern im Verhältnis zum wesentlich häufigeren $^{12}CH_4$ angegeben, und zwar in Form einer relativen Abweichung von einem Standard-Isotopenverhältnis. Im Falle

von $^{13}\text{CH}_4$ wird dieser $\delta^{13}\text{C}$ -Wert durch

$$\delta^{13}\text{C} := \frac{([\text{CH}_4]^{13})/([\text{CH}_4]^{12})}{([\text{CH}_4]^{13})/([\text{CH}_4]^{12})_{\text{PDB}}} - 1 \quad (5.1)$$

definiert und dann zumeist in Promillen angegeben, wobei der PeeDee Belemnite Carbonate Standard (PDB-Standard) einem Isotopenverhältnis von

$$([\text{CH}_4]^{13})/([\text{CH}_4]^{12})_{\text{PDB}} = 0.0112372 \quad (5.2)$$

entspricht [Craig, 1957]. Analog wird der δD -Wert durch

$$\delta D := \frac{([\text{CH}_3\text{D}]/[\text{CH}_4])}{([\text{CH}_3\text{D}]/[\text{CH}_4])_{\text{SMOW}}} - 1 \quad (5.3)$$

definiert, wobei der Index SMOW für "Standard Mean Ocean Water" steht [Hagemann *et al.*, 1970].

Da sich die Quellen atmosphärischen Methans in ihrem Anteil an $^{13}\text{CH}_4$, $^{14}\text{CH}_4$ und CH_3D unterscheiden, kann man aus Messungen der Isotopenverhältnisse atmosphärischen Methans prinzipiell Informationen über die Anteile der verschiedenen Methanquellen an den weltweiten Methanemissionen sowie ihre geographische und zeitliche Variabilität gewinnen. In ihrem $^{13}\text{CH}_4$ - und CH_3D -Anteil unterscheiden sich die Methanquellen entsprechend ihren drei Hauptentstehungsprozessen. So hat biogenes Methan typischerweise Isotopenverhältnisse von $\delta^{13}\text{C} \approx -60\text{‰}$ und δD zwischen -250 und -400‰, thermogenes Methan von $\delta^{13}\text{C} \approx -40\text{‰}$ und δD zwischen -150 und -250‰ sowie Methan aus der Biomassenverbrennung von $\delta^{13}\text{C} \approx -25\text{‰}$ und $\delta D \approx -30\text{‰}$ [Bergamaschi, 1993, und dort zitierte Arbeiten von Stevens und Engelkemeir, 1988, Wahlen *et al.*, 1987 und 1989, Levin *et al.*, 1993, Schoell, 1980, Rust, 1981, Whiticar *et al.*, 1986, und Wahlen, 1993]. Nach ihrem ^{14}C -Isotopengehalt lassen sich zwei Gruppen von Methanquellen unterscheiden, und zwar

1. fossiles, ^{14}C -freies Methan und
2. modernes Methan mit einem ^{14}C -Isotopengehalt, der etwa dem des atmosphärischen CO_2 entspricht.

Will man diese Isotopenverhältnisse in Modellrechnungen einbeziehen, besteht allerdings das Problem, daß dann auch die — zum Teil recht großen— Unsicherheiten der Isotopenverhältnisse des aus diesen Quellen emittierten Methans in die Rechnung eingehen.

Weiterhin besteht das Problem, daß bislang nur relativ wenige Messungen der Isotopenverhältnisse atmosphärischen Methans durchgeführt wurden, die

sich zum Vergleich mit Modellresultaten heranziehen lassen. Kontinuierliche Meßreihen bestehen erst seit kurzem und nur an wenigen Orten. Bei der Modellierung von $^{14}\text{CH}_4$ muß man beachten, daß die — für das atmosphärische CH_4 -Budget ansonsten vernachlässigbaren — Emissionen aus Nuklearanlagen (hauptsächlich Druckwasserreaktoren) einen wesentlichen Beitrag zum $^{14}\text{CH}_4$ -Budget liefern [Kunz, 1985]. Die Höhe dieser $^{14}\text{CH}_4$ -Emissionen ist zudem mit einer Unsicherheit behaftet, die höher ist als die aller anderen $^{14}\text{CH}_4$ -Quellen und -Senken zusammengenommen, so daß Abschätzungen über die nichtnuklearen $^{14}\text{CH}_4$ -Quellen, die aus Schwankungen des atmosphärischen $^{14}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Isotopenverhältnisses gewonnen werden, stets mit Vorsicht zu beurteilen sind. In der vorliegenden Arbeit wurden deshalb nur die $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Isotopenverhältnisse berücksichtigt, wobei auch hier nur Messungen von drei Orten der Nordhemisphäre aus den Jahren 1987–1989 [Quay *et al.*, 1991] vorlagen. Die einzigen verfügbaren Messungen aus der Südhemisphäre stammen erst aus den Jahren 1989–1991 [Lassey *et al.*, 1993] und wurden deshalb nicht in die Inversionsrechnung einbezogen. Um die in den Isotopenverhältnissen enthaltenen Informationen über die Methanquellen und -senken besser nutzen zu können, wären längere kontinuierliche Meßreihen der Isotopenverhältnisse atmosphärischen Methans erforderlich.

V.3. Beschreibung der Methanquellen und -senken im einzelnen

Bei der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Synthese-Studie zur Bestimmung der großflächigen Quellen atmosphärischen Methans wurde ein Ansatz gewählt, der bereits vorliegende Informationen über die verschiedenen Methanquellen einbezieht. Insbesondere wurde die geographische und jahreszeitliche Variabilität der einzelnen Methanquellen vorgegeben und dann ihre absolute Höhe nach dem im folgenden Kapitel VI beschriebenen Verfahren bestimmt. In diesem Abschnitt soll für jede der betrachteten Methanquellen im einzelnen beschrieben werden, welche Annahmen über die räumlichen und zeitlichen Variationen dieser Quellen in dieser Studie gemacht wurden. Eine zusammenfassende Übersicht über die hier verwendeten Methanquellen findet sich in Tabelle V.1.

Wiederkäuer

Die Methanemissionen von Wiederkäuern (und einigen anderen Huftieren), welche in der vorliegenden Arbeit berücksichtigt wurden, basieren auf den Tier-

Charakterisierung atmosphärischer Methanquellen

Quelle	Räumliche Variation	Zeitliche Variation	Referenz
Wiederkäuer	nach Tierpopulationen	keine	Lerner <i>et al.</i> [1988] Crutzen <i>et al.</i> [1986]
Reisfelder	hauptsächlich in Südostasien	in der Wachstumsphase	Aselmann und Crutzen [1989]
bogs	im wesentlichen nördlich von 50°N	temperaturabhängig ($Q_{10} = 2$)	Matthews und Fung [1987]
swamps	im wesentlichen in den Tropen	keine	Matthews und Fung [1987]
Abfallwirtschaft	proportional zu CO_2 -Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe	keine	Marland [1989]
Biomassenverbrennung	hauptsächlich zwischen 25°N und 25°S	in der Trockenzeit	Hao <i>et al.</i> [1990]
fossile Quellen	siehe Referenz	keine	Selzer und Zittel [1990]
stratosphärische Senke	maximal in den Tropen	maximal in Frühjahr/Sommer	Brühl und Crutzen [1993], Brühl, pers. Mitteilung [1993]
Bodenaufnahme	auf Landflächen, in Wüsten reduziert	nur, wenn $T \geq 0^\circ C$	Dörr <i>et al.</i> [1993]

Tabelle V.1 Kurze Charakterisierung der in der vorliegenden Arbeit berücksichtigten Methanquellen und -senken

populationsdaten von Lerner *et al.* [1988], die die Populationen von Büffeln, Ziegen, Schafen, Kamelen, Schweinen, Pferden, Milchkühen und anderen Rindern sowie Karibus nach Staaten geordnet aufführen. Diese Populationsdaten wurden durch Multiplikation mit den Pro-Kopf-Emissionsdaten von Crutzen *et al.* [1986] in Methanemissionen umgerechnet und den den Staaten entsprechenden Gitterboxen des TM2-Modells zugeordnet. Der weitaus größte Anteil der Methanemissionen von Wiederkäuern (75%) wird nach diesen Daten übrigens von Milchkühen und anderen Rindern verursacht. Innerhalb eines Jahres wurden die Emissionen als zeitlich konstant angenommen, da keine Anzeichen für eine zeitliche Variabilität der Methanemissionen aus Wiederkäuern vorliegen. Die geographische Verteilung der Methanemissionen aus Wiederkäuern ist in Abb. V.1 dargestellt. Deutlich sind die Maxima der Emissionen in Regionen mit hohem Rinderbestand (Indien, Mittel- und Osteuropa, USA, Argentinien und Brasilien) zu erkennen.

Reisfelder

Die Methanemissionen aus Reisfeldern wurden entsprechend den von Aselmann und Crutzen [1989] publizierten Daten über die Fläche der in jedem Monat methanemittierenden Reisanbauggebiete im Modell berücksichtigt. In-

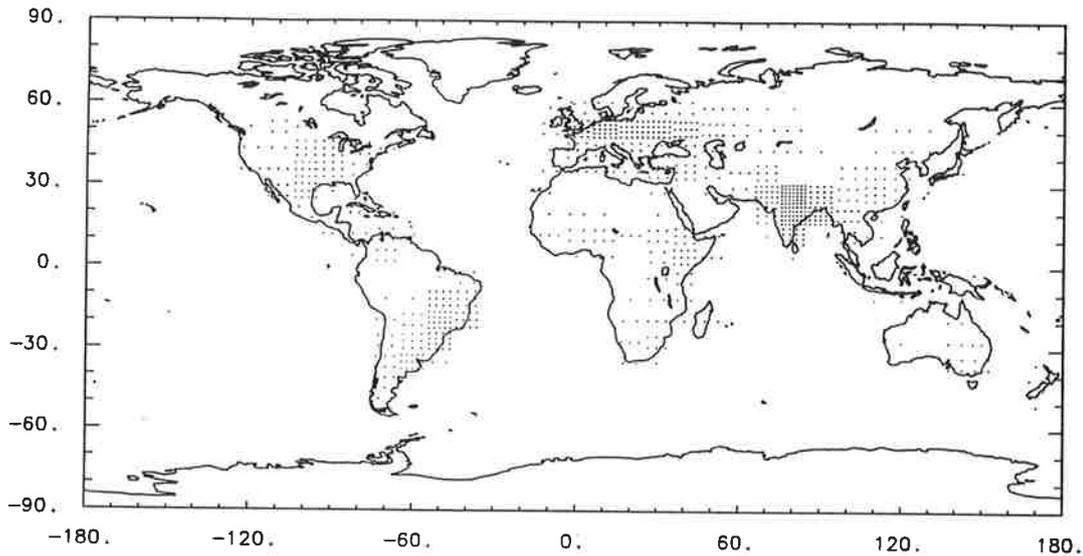


Abbildung V.1 Die geographische Verteilung der Methanemissionen aus Wiederkäuern. Jeder Punkt repräsentiert ein Tausendstel der Gesamtemissionen.

nerhalb der angegebenen Monate wurden dabei konstante Emissionsraten pro Fläche angenommen. Abb. V.2a zeigt die geographische und jahreszeitliche Variation der Methanemissionen aus Reisfeldern. Hier ist gut zu erkennen, daß der weitaus meiste Reis in Südostasien angebaut wird. Die Methanemissionen aus Reisfeldern unterliegen starken jahreszeitlichen Schwankungen. Ihr Maximum liegt in den Monaten Juni bis Oktober (Abb. V.2b-d). Direkte Methan-Emissionsmessungen in Reisfeldern zeigen, daß die Menge des pro Fläche emittierten Methans in Wirklichkeit starken sowohl zeitlichen als auch räumlichen Schwankungen unterworfen sind. Die hier verwendeten Daten stellen jedoch nur Mittelwerte dar, wesentliche systematische Unterschiede in den Emissionsraten zwischen verschiedenen Staaten (etwa aufgrund unterschiedlicher Bewässerungspraktiken) wurden in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht.

Natürliche Feuchtgebiete

Die im Modell verwendete räumliche und zeitliche Variation der Methanemissionen aus natürlichen Feuchtgebieten stammen aus der von Matthews und Fung [1987] zusammengestellten Datenbasis über die globale Verteilung der Fläche von Feuchtgebieten, in der eine Einteilung in fünf Gruppen mit jeweils charakteristischen Emissionsraten pro Fläche vorgenommen wurde. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Einteilung der Feuchtgebiete in zwei Gruppen verwendet, wobei die erste die Gruppen 1 und 2 von Matthews und Fung [1987]

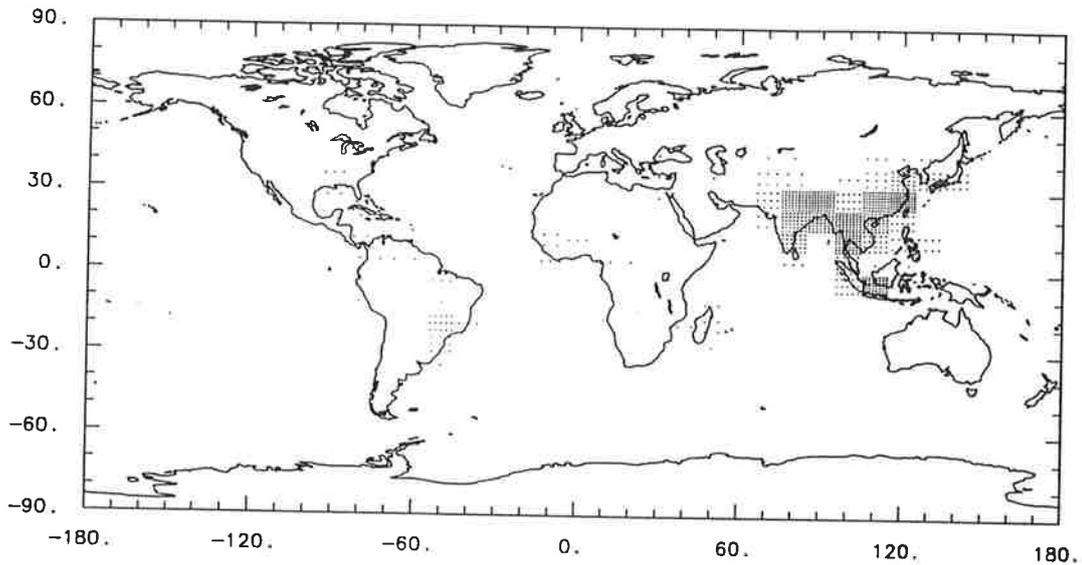


Abbildung V.2a Die geographische Verteilung der jährlichen Methanemissionen aus Reisfeldern. Jeder Punkt repräsentiert ein Tausendstel der Gesamtemissionen.

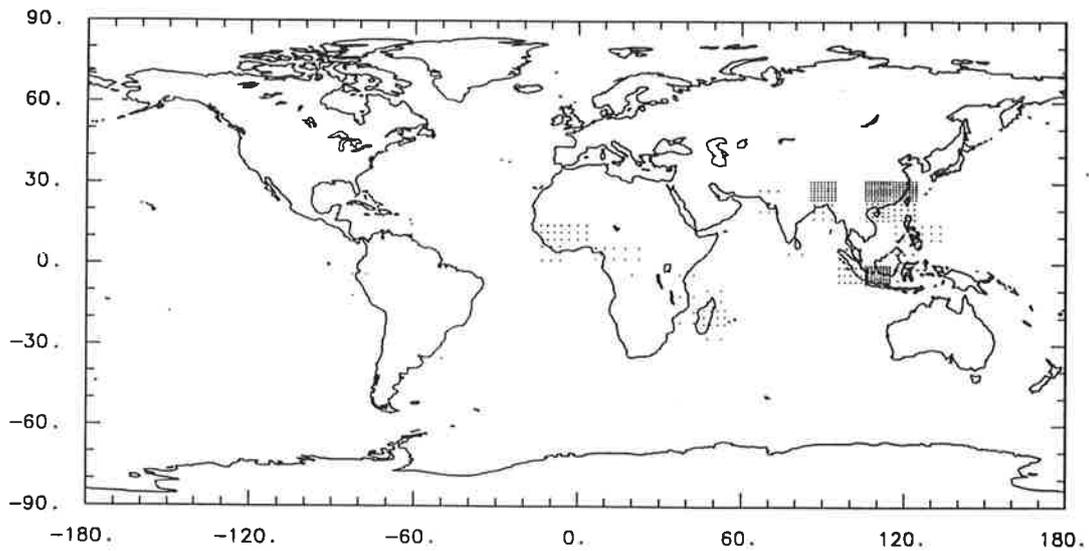


Abbildung V.2b Die geographische Verteilung der Methanemissionen aus Reisfeldern im April. Jeder Punkt repräsentiert ein Zwölftausendstel der jährlichen Gesamtemissionen.

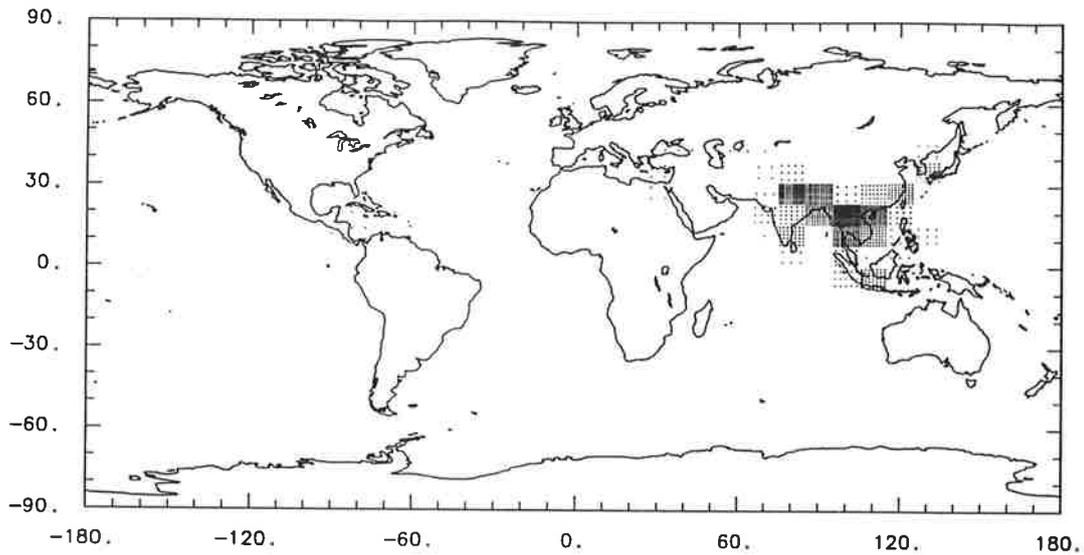


Abbildung V.2c wie Abb. V.2b, aber für Oktober

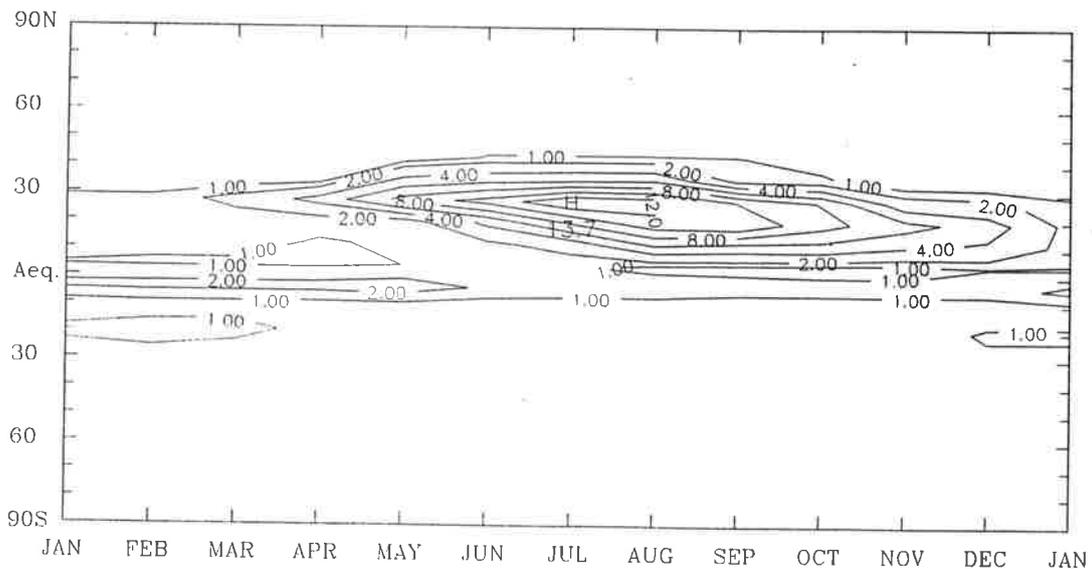


Abbildung V.2d Die über Breitengradgürtel integrierten Methanemissionen aus Reisfeldern im Jahresverlauf. Isolinien sind 1,2,4,6,8,10 Gg pro Tag und Breitengrad bei angenommenen 60 Tg/a Gesamtemissionen

zusammenfaßt und im folgenden auch kurz mit dem englischen Wort "bogs" bezeichnet wird. Die zweite Gruppe, die im folgenden "swamps" genannt wird, entspricht den Gruppen 3 bis 5 in der Einteilung von Matthews und Fung [1987].

Wie man in den Abbildungen V.3a und V.4 sieht, liegen die "bogs" hauptsächlich in den höheren Breiten der Nordhemisphäre (nördlich von 50°N), während die "swamps" sich mehr in den Tropen befinden. In der vorliegenden Arbeit wurde eine temperaturabhängige Methan-Emissionsrate aus Feuchtgebieten nur für die "bogs" berücksichtigt. Diese Temperaturabhängigkeit kann in Form eines Q_{10} -Faktors beschrieben werden, welcher die Erhöhung der Emissionsrate F bei einer Temperaturerhöhung um 10K angibt. Bezeichnet F_0 die Emissionsrate bei einer Temperatur T_0 , so kann die Temperaturabhängigkeit der Emissionsrate also in der Form

$$F = F_0 \cdot Q_{10}^{(T-T_0)/10\text{K}} \quad (5.4)$$

geschrieben werden. In der vorliegenden Studie wurde für "bogs" der Wert

$$Q_{10} = 2 \quad (5.5)$$

angenommen. Damit ergibt sich eine jahreszeitliche Variation der Methanemissionen aus "bogs", wie sie in Abb. V.3b-d dargestellt ist. Als Sensitivitätsstudie wurde außerdem eine Rechnung ohne Temperaturabhängigkeit der "bogs" durchgeführt (s. Abschnitt VI.3). Für "swamps" wurde lediglich angenommen, daß bei monatlich gemittelten Lufttemperaturen in der oberflächennahen Schicht der Modellatmosphäre von weniger als 0°C kein Methan emittiert wird, ansonsten wurde eine temperaturunabhängige Emissionsrate angenommen. Diese Annahmen über die Temperaturabhängigkeit der Methanemissionen aus Feuchtgebieten sind sicherlich relativ grob und bedürfen weiterer Überprüfung sowohl durch direkte Messungen als auch im Rahmen von Modellrechnungen.

Mülldeponien und Abwässer

In Ermangelung einer globalen Datenbasis wurde angenommen, daß die Methanemissionen aus Mülldeponien und Abwässern proportional zu den CO_2 -Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe, entsprechend dem Datensatz von Marland [1989], sind (Abb. V.5). Die Maxima dieser Emissionen liegen in den Industriezentren Nordamerikas, Europas und Japans.

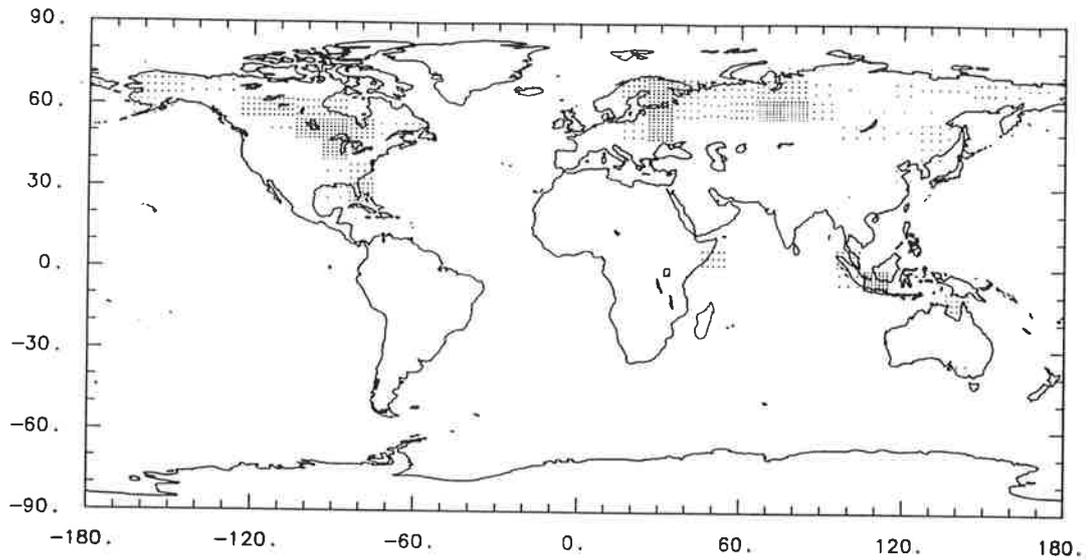


Abbildung V.3a Die geographische Verteilung der jährlichen Methanemissionen aus Feuchtgebieten Typ I (bogs). Jeder Punkt repräsentiert ein Tausendstel der Gesamtemissionen.

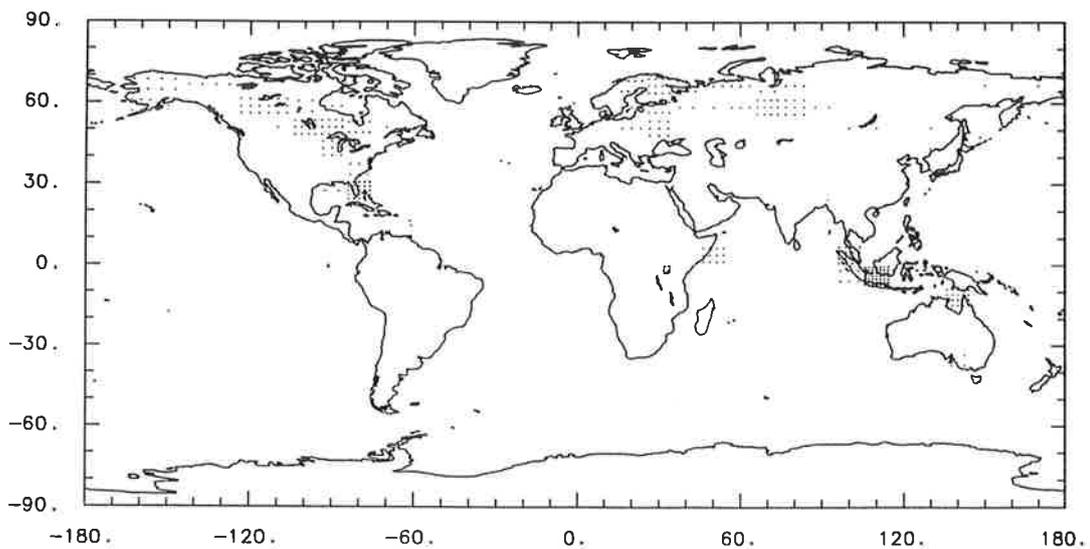


Abbildung V.3b Die geographische Verteilung der Methanemissionen aus "bogs" im Januar. Jeder Punkt repräsentiert ein Zwölftausendstel der jährlichen Gesamtemissionen.

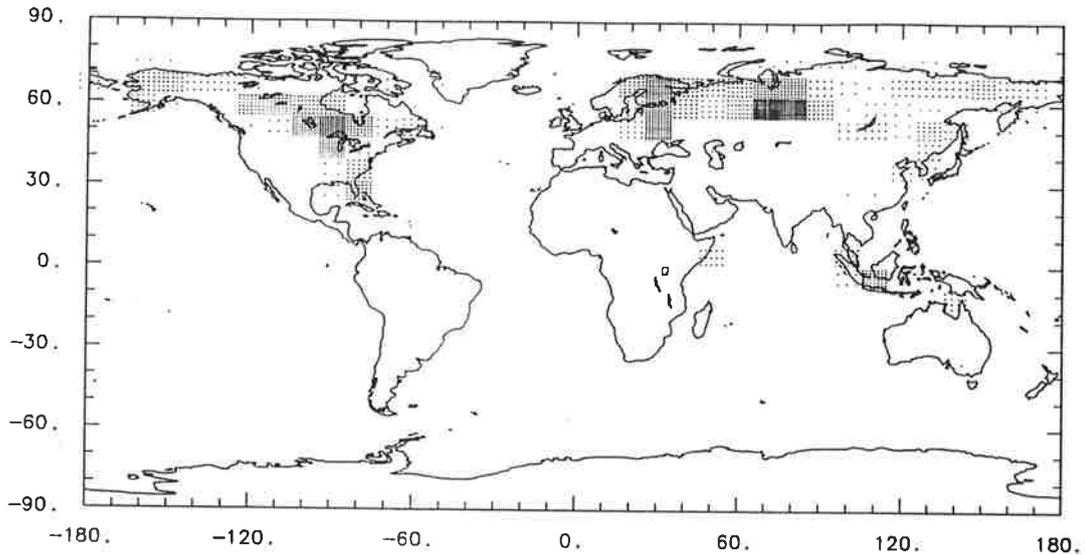


Abbildung V.3c wie Abb. V.3b, aber für Juli

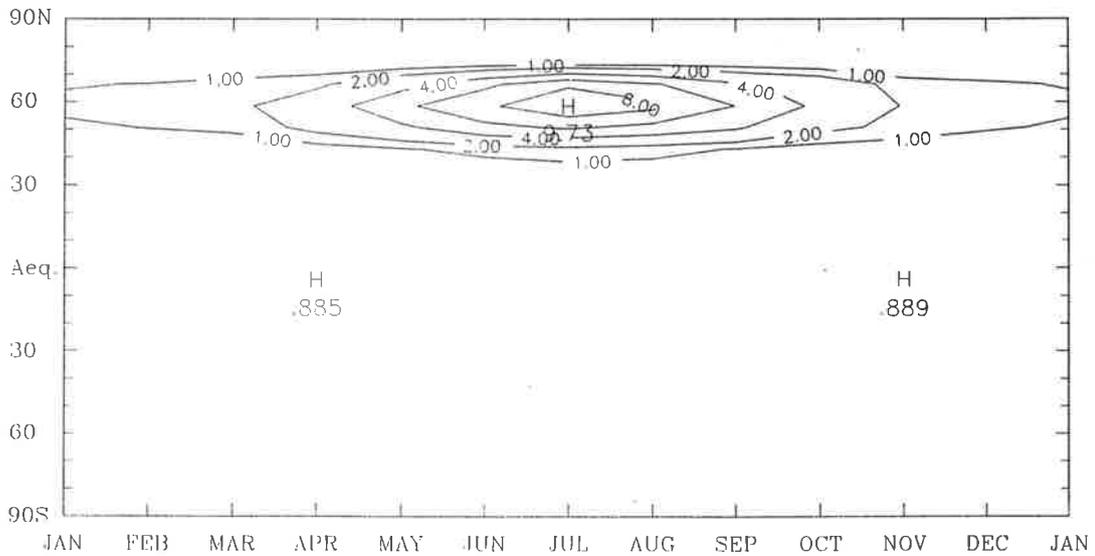


Abbildung V.3d Die über Breitengradgürtel integrierten Methanemissionen aus "bogs" im Jahresverlauf. Isolinien sind 1,2,4,6,8 Gg pro Tag und Breitengrad bei angenommenen 60 Tg/a Gesamtemissionen

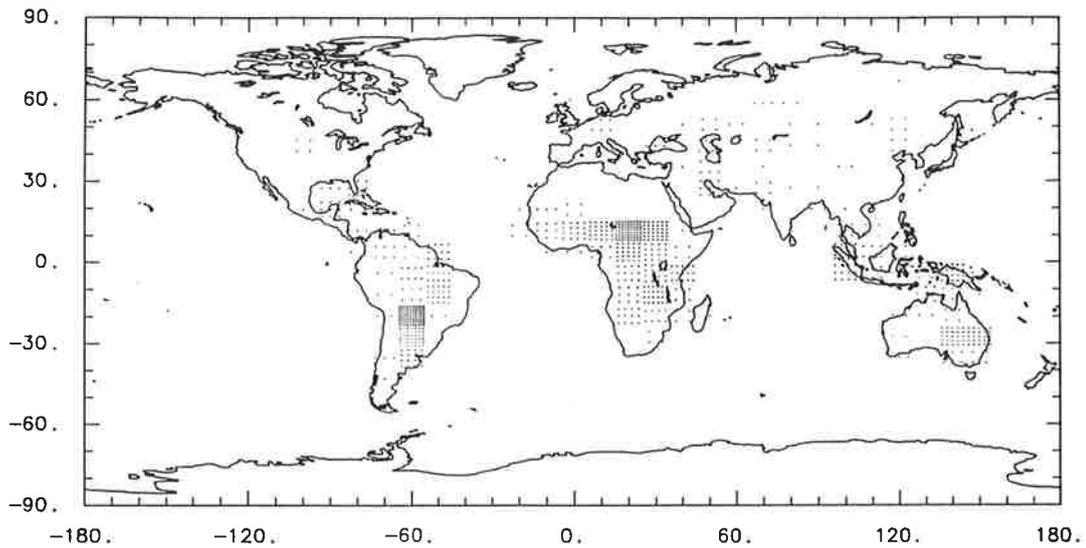


Abbildung V.4 Die geographische Verteilung der Methanemissionen aus Feuchtgebieten Typ II (swamps). Jeder Punkt repräsentiert ein Tausendstel der Gesamtemissionen.

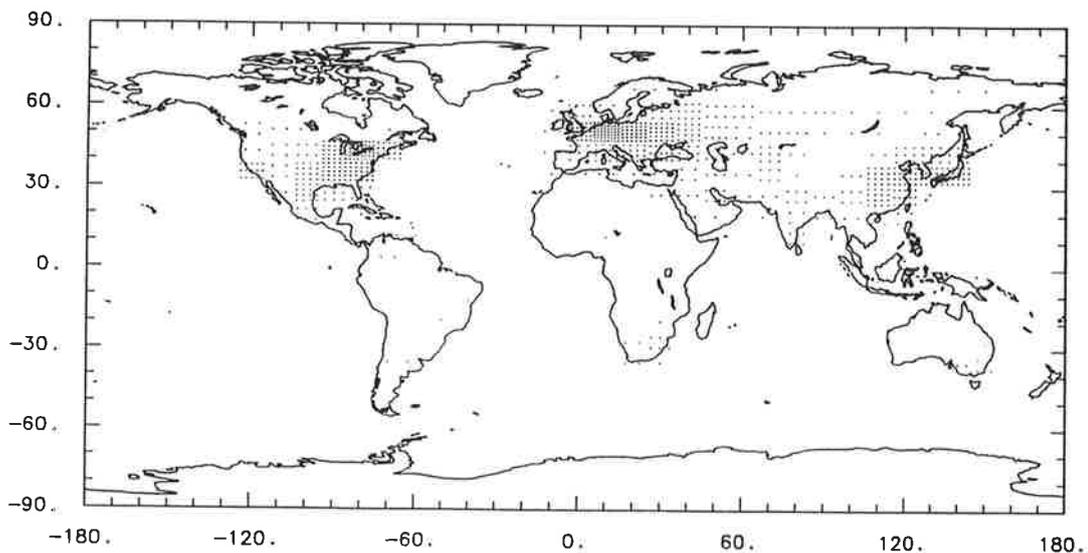


Abbildung V.5 Die geographische Verteilung der CO_2 -Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe. Jeder Punkt repräsentiert ein Tausendstel der Gesamtemissionen.

Diese recht grobe Abschätzung über die geographische Verteilung der Methanemissionen aus Mülldeponien könnte evtl. verbessert werden, wenn man auf die von Bingemer und Crutzen [1987] gemachten Annahmen über die (nach Staatengruppen unterschiedenen) pro Einwohner jährlich anfallenden Mengen von Müll und den darin enthaltenen Anteil organischen Kohlenstoffs, welcher zur biochemischen Zersetzung zur Verfügung steht, zurückgreift.

Biomassenverbrennung

Die zeitliche und räumliche Variabilität der Methanemissionen aus der Verbrennung von Biomasse wurde entsprechend den Daten von Hao *et al.* [1990] im Modell berücksichtigt (Abb. V.6a-d).

Diese basieren ihrerseits auf Daten über die Waldrodung und Nutzungsänderungen in der Landwirtschaft der Tropen für die Jahre 1975 - 1980, welche von der Food and Agricultural Organization (FAO) der Vereinten Nationen zusammengestellt wurden [Lanly, 1982]. Genauere und aktualisierte Daten, die auf Satellitenmessungen basieren, wären — nicht nur für die Abschätzung von Methanquellen, sondern für viele Bereiche der atmosphärenchemischen Modellierung — nützlich, sind aber zur Zeit leider noch nicht in Form einer globalen Datenbasis verfügbar. Bislang publizierte Satellitenmessungen von 1986 und 1987 über Afrika [Cahoon *et al.*, 1992] bestätigen die Daten von Hao *et al.* [1990] im Großen und Ganzen. So findet die Biomassenverbrennung hauptsächlich in den Tropen zwischen 25°S und 25°N statt, und zwar in der jeweiligen Trockenzeit, also nördlich des Äquators hauptsächlich von Dezember bis Februar und südlich des Äquators hauptsächlich von Juni bis August. Mit Beginn der Regenzeit erlöschen die Biomassen-Brände sehr schnell.

Fossile Brennstoffe

Die im Modell verwendete geographische Verteilung von Methanemissionen aus Kohle-, Öl- und Erdgasförderung wurde den Angaben über die Förderung fossiler Brennstoffe von Selzer und Zittel [1990] entnommen und den Gitterboxen des TM2-Modells zugeordnet (Abbildungen V.7 bis V.10).

Da die Förderung das ganze Jahr über recht gleichmäßig erfolgt, wurde angenommen, daß auch die Methanemissionen keinen jahreszeitlichen Schwankungen unterliegen. Da die Menge des in Sibirien emittierten Methans eine besonders hohe Unsicherheit aufweist, wurde eine sibirische Methanquelle direkt östlich des Urals, wo die wichtigsten Gasfelder Rußlands liegen, ins Modell aufgenommen.

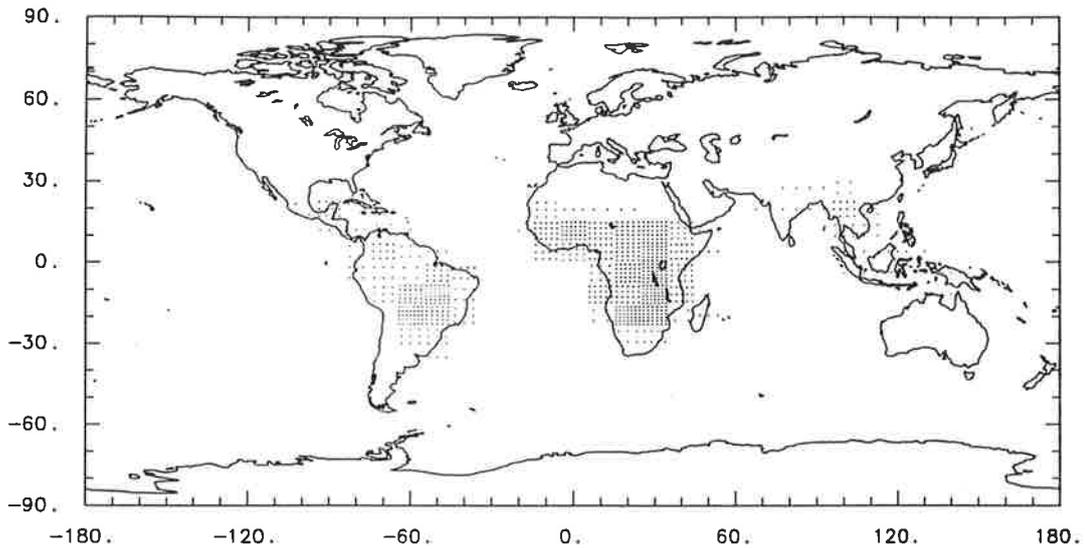


Abbildung V.6a Die geographische Verteilung der jährlichen Methanemissionen aus der Verbrennung von Biomasse. Jeder Punkt repräsentiert ein Tausendstel der Gesamtemissionen.

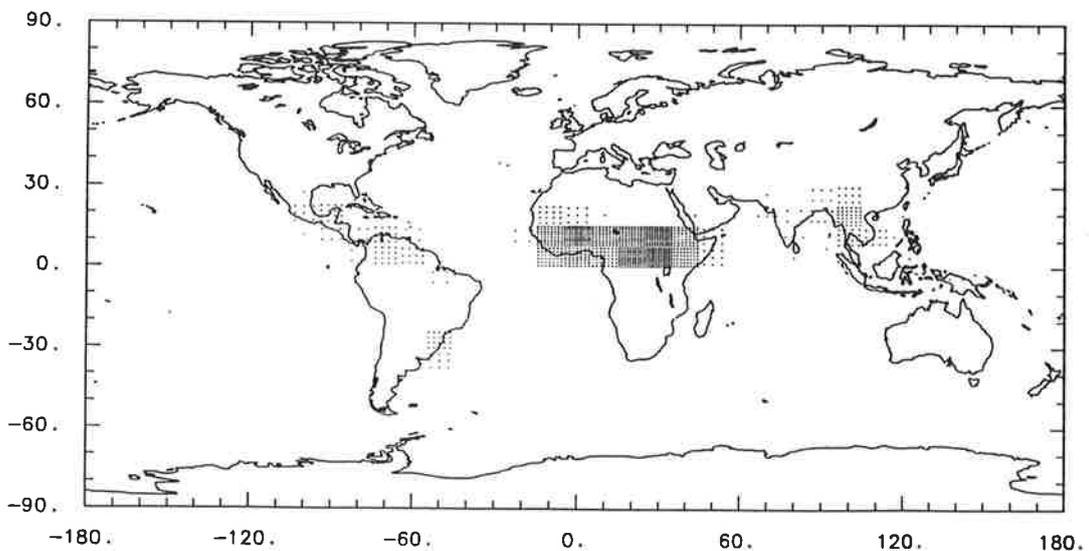


Abbildung V.6b Die geographische Verteilung der Methanemissionen aus der Verbrennung von Biomasse im Januar. Jeder Punkt repräsentiert ein Zwölftausendstel der jährlichen Gesamtemissionen.

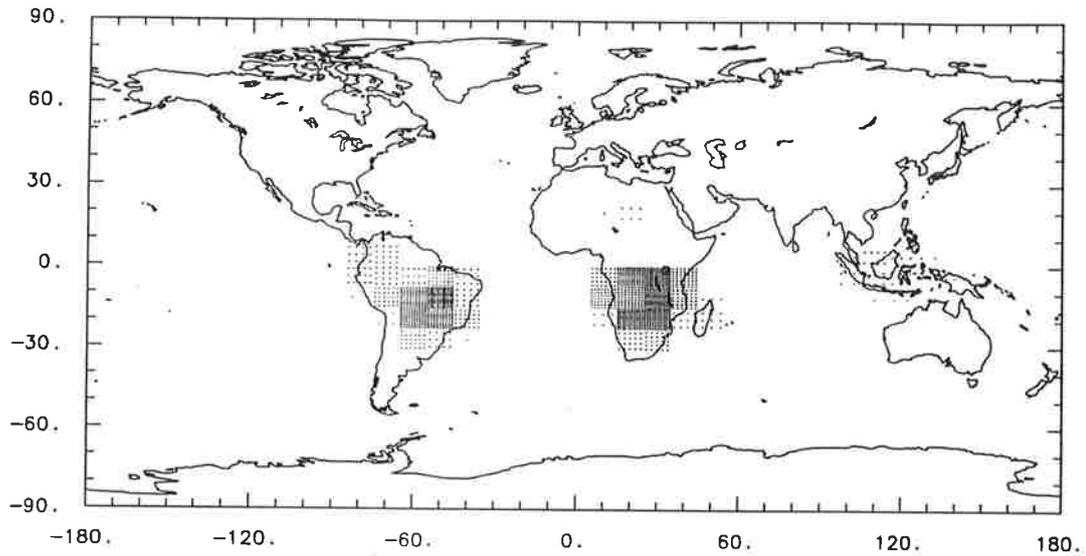


Abbildung V.6c wie Abb. V.6b, aber für Juli

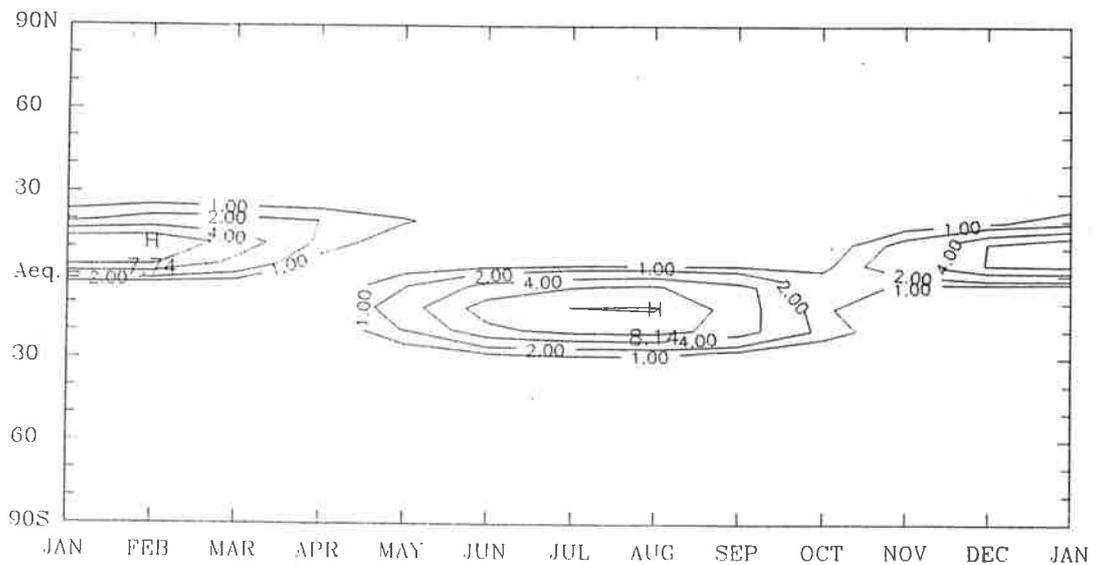


Abbildung V.6d Die über Breitengradgürtel integrierten Methanemissionen aus der Verbrennung von Biomasse im Jahresverlauf. Isolinien sind 1,2,4,6 Gg pro Tag und Breitengrad bei angenommenen 40 Tg/a Gesamtemissionen

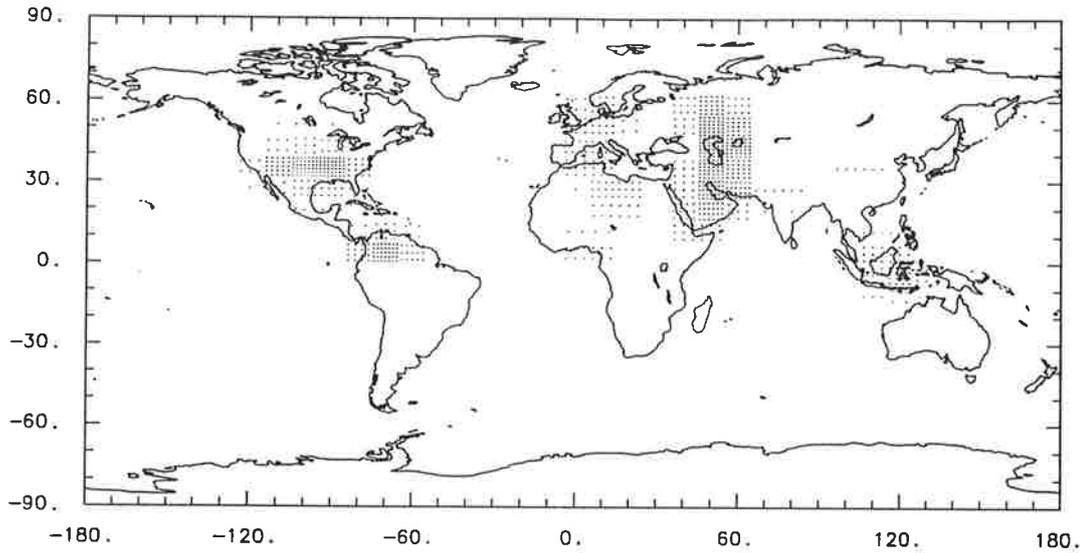


Abbildung V.7 Die geographische Verteilung der von der Erdölindustrie verursachten Methanemissionen. Jeder Punkt repräsentiert ein Tausendstel der Gesamtemissionen.

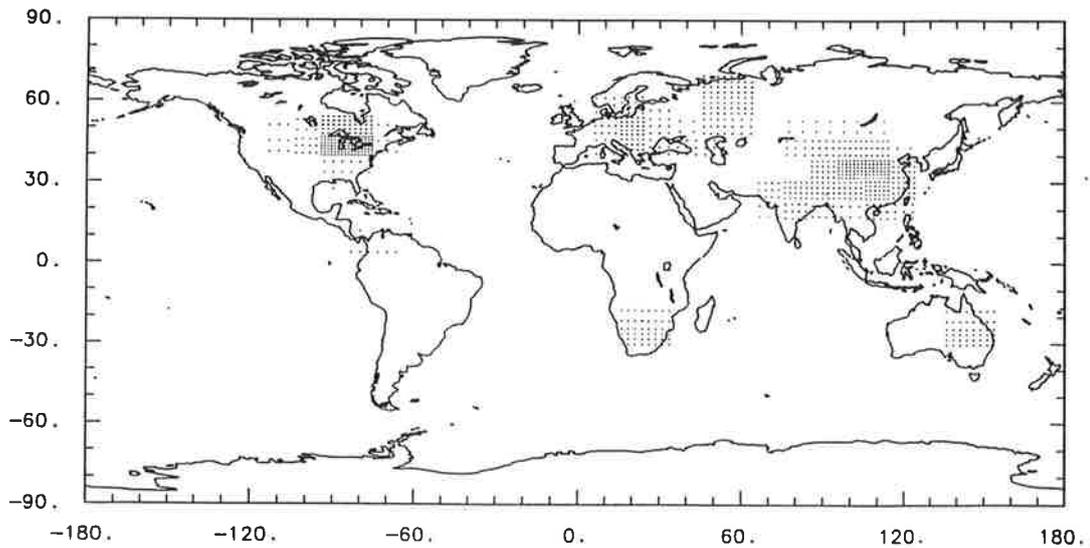


Abbildung V.8 Die geographische Verteilung der Methanemissionen aus der Kohleförderung. Jeder Punkt repräsentiert ein Tausendstel der Gesamtemissionen.

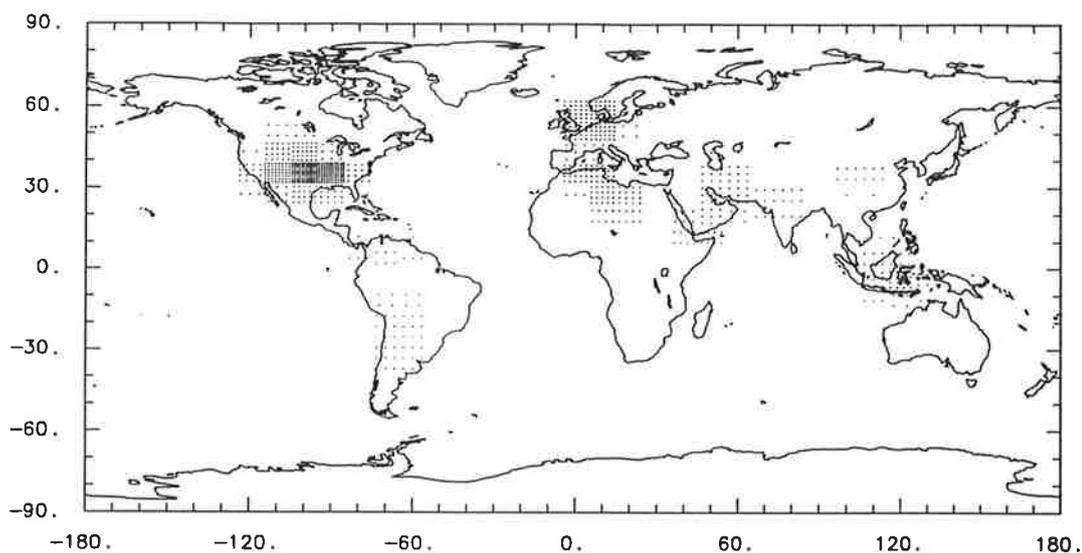


Abbildung V.9 Die geographische Verteilung der Methanemissionen bei der Gewinnung und Verteilung von Erdgas. Jeder Punkt repräsentiert ein Tausendstel der Gesamtemissionen.

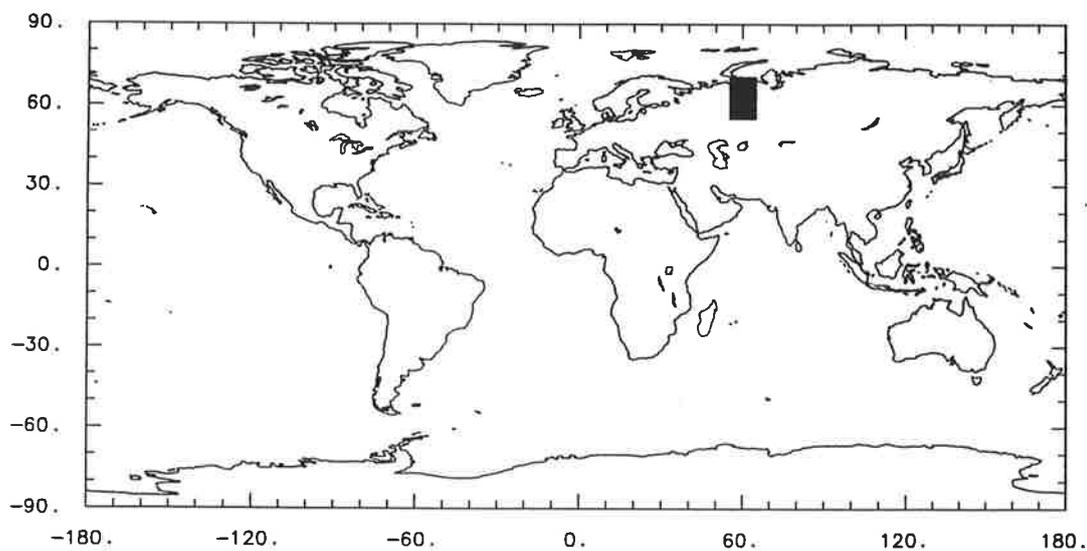


Abbildung V.10 Die geographische Lage der Methanemissionen aus der Erdgasförderung in Sibirien.

Andere Quellen

In der Literatur wurden verschiedene andere Methanquellen als die bislang in diesem Abschnitt beschriebenen erwähnt. Hierunter fallen sowohl die Methanemissionen von Termiten als auch aus Ozeanen und aus der Destabilisierung methanhaltiger Hydrate. Angaben über die geographische Verteilung dieser Methanemissionen, deren Kenntnis wesentlich für die Verwendung in der hier durchgeführten Studie ist, sind jedoch zum Teil äußerst vage und ungenau. Da auch die absolute Höhe dieser Quellen vermutlich weniger als 10% aller atmosphärischen Methanemissionen ausmacht, wurden sie in der vorliegenden Studie vernachlässigt.

Abbau durch Reaktion mit OH-Radikalen

Die wichtigste Senke für atmosphärisches Methan ist — wie oben bereits erwähnt — der chemische Abbau durch Reaktion (R12) mit OH-Radikalen. Die in Abschnitt IV.1 der vorliegenden Arbeit vorgestellten, mit dem TM2/TC1-Modell berechneten monatlich gemittelten OH-Konzentrationen wurden mit dem Skalierungsfaktor, welcher nach dem in Abschnitt IV.2 beschriebenen Verfahren zur Modellierung von Methylchloroform bestimmt wurde, multipliziert. Bei der im folgenden beschriebenen Studie zur Methanquellenbestimmung wurden stets die so erhaltenen optimierten monatlichen OH-Konzentrationen verwendet.

Andere Senken

Eine zusätzliche Senke für atmosphärisches Methan ist der Methanabbau in der Stratosphäre. Dieser wurde — wie bereits in Abschnitt III.5 erwähnt — nach Berechnungen mit dem am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz entwickelten zwei-dimensionalen Modell [Brühl und Crutzen, 1993; Brühl, pers. Mitteilung, 1993] berücksichtigt und beläuft sich demnach auf jährlich 16 Tg Methan.

Eine weitere Senke für atmosphärisches Methan ist mikrobiologische Aufnahme am Erdboden. Diese wurde in der vorliegenden Studie gemäß den Angaben von Dörr *et al.* [1993] berücksichtigt, welche eine jährliche Methanaufnahme durch Böden in Höhe von 29 Tg angeben.

VI. Inverse Modellierung

Die generelle Idee inverser Modellierung

Ein physikalisches System kann im allgemeinen durch Daten und Parameter sowie theoretische Beziehungen, welche diese verknüpfen, beschrieben werden. Eine solche Beschreibung wird im allgemeinen als Modell bezeichnet. Bei der Beschreibung der Erdatmosphäre ist solch ein Modell meist so umfangreich, daß das Modell zweckmäßig nur mit einem Computer berechnet werden kann, man spricht daher von einem ComputermodeLL.

Bei der "Vorwärts"-Modellierung werden aus als bekannt angenommenen Parametern (wie zum Beispiel die Höhe von Emissionen atmosphärischer Spurengase) mittels eines — als mehr oder weniger korrekt angenommenen — Modells (z.B. von Transport und Chemie der Atmosphäre) die Daten (z.B. die globale Verteilung der Mischungsverhältnisse der betrachteten Spurengase) berechnet. Demgegenüber verfolgt die inverse Modellierung das umgekehrte Ziel: Aus vorhandene Daten sollen mittels des Modells Rückschlüsse auf die Parameter gezogen werden.

Die Methode von Tarantola und Valette

Nach Tarantola und Valette [1982a] kann ein solches inverses Problem als Problem der Kombination verschiedener Informationen formuliert werden, und zwar

1. experimenteller Information über die Daten,
2. *a priori* Information über die Parameter und
3. theoretischer Information über den Zusammenhang von Daten und Parametern.

Nach dieser Auffassung kann die Trennung in Daten und Parameter formal aufgehoben werden, da beides in Wirklichkeit Größen sind, die nicht exakt bekannt sind, sondern nur mit Fehlern behaftet bestimmt werden können. So betrachtet unterscheiden sich das "Vorwärts"- und das inverse Problem nur noch quantitativ: Sind die Unsicherheiten der Daten wesentlich größer als die der Parameter, handelt es sich um ein Vorwärts-Problem, ist die Unsicherheit der Parameter größer als die der Daten, so liegt ein inverses Problem vor.

Auf dieser Basis haben Tarantola und Valette [1982a und 1982b] und Tarantola [1987] ein Verfahren zur Lösung allgemeiner inverser Probleme entwickelt, welches eine objektive Einbeziehung von *a priori* Information sowohl über die Daten (in der vorliegenden Arbeit die Meßdaten der Mischungsverhältnisse und

Isotopenverhältnisse atmosphärischen Methans) und deren Unsicherheiten als auch der Parameter (im vorliegenden Fall Informationen über die Höhe der Methanquellen, welche größtenteils aus direkten Messungen in Emissionsgebieten und deren Extrapolation auf die gesamte Erde stammen) und deren Unsicherheiten. Die inverse Modellierung kombiniert beide *a priori* Informationen, und es werden *a posteriori* Schätzungen für Daten und Parameter sowie deren Unsicherheiten ermittelt. Im vorliegenden Fall ergibt sich ein optimiertes Szenario der globalen Emissionen atmosphärischen Methans. Im Unterschied zu anderen Verfahren inverser Modellierung kann man dabei durch Vergleich der *a priori* und *a posteriori* Unsicherheiten der Höhe der einzelnen Methanquellen erkennen, über welche Methanquellen sich aus den verwendeten Meßdaten tatsächlich relevante Informationen ableiten lassen und über welche nicht.

VI.1. Mathematische Beschreibung des Verfahrens zur inversen Modellierung

Modellgleichungen für Methan-Mischungsverhältnisse

Gibt man den Senkenterm des Modelloperators M explizit an und bezeichnet den verbleibenden Modelloperator, der nur noch die Transportterme umfaßt, mit T , so kann man die Kontinuitätsgleichung (2.1) für atmosphärisches Methan in der Form

$$T[\rho(x, t)\chi_{\text{model}}(x, t)] = -\lambda_{OH}(x, t)\rho(x, t)\chi(x, t) + \sum_j Q_j(x, t) \quad (6.1)$$

schreiben. j läuft hierbei über alle Quellen Q_j , und λ_{OH} bezeichnet die der Reaktion (R12) von Methan mit OH -Radikalen zugeordnete Abbaurate. Für das auf der rechten Seite der Gleichung auftretende Mischungsverhältnis $\chi(x, t)$ müßte dabei eigentlich die Modellösung $\chi_{\text{model}}(x, t)$ eingesetzt werden. Da diese aber erst noch bestimmt werden soll, wurde sie hier durch die Methan-Mischungsverhältnisse $\tilde{\chi}(x, t)$ aus den Berechnungen des in den Kapiteln III und IV beschriebenen TM2/TC1-Modells approximiert. Diese Modellresultate entsprechen in der oberflächennahen Modellschicht aber gerade den zonal gemittelten Beobachtungsdaten aus Fung *et al.* [1991]. Die hier verwendete Näherung zieht also einen Fehler im Senkenterm nach sich, welcher der Abweichung des lokalen Methan-Mischungsverhältnisses von seinem zonalen Mittel entspricht. Da die längengradabhängige Variation der Methan-Mischungsverhältnisse nur äußerst gering ist (Abb. VI.3), ist dieser Fehler im Senkenterm überall kleiner als 5%.

Der Transportteil und der Senkenterm des Modelloperators T sind wieder linear bezüglich des Mischungsverhältnisses χ , also ist der gesamte Modelloperator T ebenfalls linear, und man kann die Modellösung $\chi_{\text{model}}(x, t)$ als Linearkombination

$$\chi_{\text{model}}(x, t) = \sum_j \alpha_j \chi_j(x, t) + \chi_0(x, t) + \alpha_{00} \chi_{00}(x, t) \quad (6.2)$$

schreiben, wobei die χ_j die Lösung der die Quellen beschreibenden inhomogenen Gleichungen

$$T[\rho(x, t)\chi_j(x, t)] = \hat{Q}_j(x, t) \quad \text{mit } \chi_j(x, 0) = 0, \quad (6.3)$$

χ_0 die Lösung der den Abbauterm beschreibenden inhomogenen Gleichungen

$$T[\rho(x, t)\chi_0(x, t)] = -\lambda_{OH}(x, t)\rho(x, t)\tilde{\chi}(x, t) \quad \text{mit } \chi_0(x, 0) = 0 \quad (6.4)$$

und χ_{00} die Lösung der homogenen Gleichung

$$T[\rho(x, t)\chi_{00}(x, t)] = 0 \quad \text{mit } \chi_{00}(x, 0) = 1ppbv \quad (6.5)$$

darstellen. Letztere hat offenbar für jede Zeit t die — triviale — Lösung

$$\chi_{00}(x, t) = \chi_{00}(x, 0) = \text{const.} \quad (6.6)$$

Der Term \hat{Q}_j aus Gleichung (6.3) bezeichnet dabei eine "Einheitsquelle" mit der räumlichen und jahreszeitlichen Struktur der j -ten Quelle, aus der global $1Tg/a$ emittiert wird, also gilt

$$Q_j(x, t) = \alpha_j \cdot \hat{Q}_j(x, t), \quad (6.7)$$

wobei die zu schätzenden Parameter α_j und α_{00} die Höhe der Gesamtemissionen der j -ten Quelle $[Tg/a]$ bzw. die Anfangsbedingung der Modellrechnung angeben. Letztere entspricht dem mittleren globalen Methan-Mischungsverhältnis $[ppbv]$.

Diese Zerlegung der Modellösung χ_{model} ist — wie gesagt — nur möglich, wenn der Modelloperator M linear ist, und das ist der Fall, wenn die involvierten Senkenterme linear sind. Für den wichtigsten Abbauterm — der durch die Reaktion (R12) von Methan mit OH -Radikalen gegeben ist — heißt dies praktisch, daß die OH -Konzentrationen nicht explizit von der Höhe der einzelnen Methanquellen abhängen dürfen. Dies wird sichergestellt, indem bei der inversen Modellierung die Werte der OH -Konzentrationen aus den vorangegangenen Berechnungen mit dem TM2/TC1-Modell (und der Skalierung, die sich aus der Modellierung von Methylchloroform ergibt) übernommen werden.

Optimierung nach der Methode der kleinsten Quadrate

Praktisch wird also für jede Methanquelle \hat{Q}_j mit dem TM2-Modell die Lösung $\chi_j(x, t)$ von (6.3) in einem separaten Modellauf bestimmt. Die gesamte Modelllösung $\chi_{\text{model}}(x, t)$ wird dann gemäß (6.2) zusammengesetzt, wobei die Parameter α_j und α_{00} bestimmt werden müssen. Diese Parameter-Schätzung erfolgt nach einem von Tarantola und Valette [1982b] und Tarantola [1987] beschriebenen Verfahren, dem die Minimierung der gewichteten Summe S der quadratischen Differenzen von Modelllösung und Beobachtungsdaten zugrunde liegt. Diese ist durch

$$S := \sum_i s_i^{-2} (\chi_{\text{model},i} - \chi_{\text{obs},i})^2 + \sum_j s_j^{-2} (\alpha_j - \alpha_{\text{ap},j})^2 \quad (6.8)$$

definiert, wobei die erste Summation über alle Meßpunkte und die zweite über alle Methanquellen läuft. $\alpha_{\text{ap},j}$ bezeichnet dabei die *a priori* Abschätzungen über die Höhe der j -ten Methanquelle und s_j deren *a priori* Unsicherheit (Standardabweichung), $\chi_{\text{model},i}$ die Modelllösung am i -ten Meßpunkt (diese hängt nach Gleichung (6.2) von den zu schätzenden Parametern α_j und α_{00} ab) und $\chi_{\text{obs},i}$ den entsprechenden Beobachtungswert, welchem die Unsicherheit s_i gemäß Gleichung (6.23) zugeordnet wurde. Jeder Monat des Jahres ist hierbei an jeder verwendeten Meßstation als separater Meßpunkt aufzufassen. Die Isotopenverhältnisse und die Zusatzbedingungen stellen, wie unten erläutert, weitere "Meßpunkte" dar. Insgesamt wird in der vorliegenden Studie so auf 386¹ Meßpunkte zurückgegriffen.

Einbeziehung der Isotopenverhältnisse

Die Simulation des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisses wird in gleicher Weise wie die des Methan-Mischungsverhältnisses behandelt. Die Kontinuitätsgleichung für $^{13}\text{C}\text{H}_4$ lautet

$$T[\rho\chi R] = -\lambda_{\text{OH}}(1 + \epsilon)\rho\chi R + \sum_j Q_j R_j, \quad (6.9)$$

wenn R das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnis atmosphärischen Methans, $1 + \epsilon$ den Fraktionierungsfaktor, der von der gegenüber $^{12}\text{C}\text{H}_4$ langsameren chemischen

¹ 346 Meßpunkte ergeben sich aus 29 Methanmeßstationen (davon 27 vollständig mit je 12 Monaten und 2 mit nur jeweils 11 Monaten), 36 aus 3 Stationen mit Messungen des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisses (je 12 Monate) und 4 aus den Zusatzbedingungen (langfristige Trends des CH_4 -Mischungsverhältnisses und des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisses sowie die beiden Zusatzbedingungen über die fossilen und die natürlichen Methanquellen)

Reaktion von $^{13}\text{C}\text{H}_4$ mit OH -Radikalen herrührt, und R_j das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnis der j -ten Methanquelle bezeichnen.

Subtrahiert man von (6.9) die mit einem — zunächst beliebigen — Referenz-Isotopenverhältnis R_{ref} multiplizierte Kontinuitätsgleichung für atmosphärisches Methan (6.1), so ergibt sich

$$T[\rho\chi(R - R_{\text{ref}})] = -\lambda_{\text{OH}}\rho\chi((1 + \epsilon)R - R_{\text{ref}}) + \sum_j Q_j (R_j - R_{\text{ref}}) \quad (6.10)$$

oder, wenn man die δ -Notation gemäß (5.1) verwendet,

$$T[\rho\chi(\delta - \delta_{\text{ref}})] = -\lambda_{\text{OH}}\rho\chi((1 + \epsilon)(1 + \delta) - (1 + \delta_{\text{ref}})) + \sum_j Q_j (\delta_{\text{q},j} - \delta_{\text{ref}}). \quad (6.11)$$

Mit der Näherung

$$(1 + \epsilon)(1 + \delta) = 1 + \epsilon + \delta \quad (6.12)$$

erhält man

$$T[\rho\chi(\delta - \delta_{\text{ref}})] = -\lambda_{\text{OH}}\rho\chi(\epsilon + \delta - \delta_{\text{ref}}) + \sum_j Q_j (\delta_{\text{q},j} - \delta_{\text{ref}}). \quad (6.13)$$

Wählt man nun als Wert δ_{ref} das globale mittlere Isotopenverhältnis atmosphärischen Methans, δ_{atm} , und approximiert man im Abbauterm das Methan-Mischungsverhältnis χ und das Isotopenverhältnis δ durch ihre globalen Mittelwerte χ_{atm} bzw. δ_{atm} , so erhält man schließlich

$$T[\rho\chi(\delta - \delta_{\text{atm}})] = -\lambda_{\text{OH}}\rho\chi_{\text{atm}}\epsilon + \sum_j Q_j \Delta_j, \quad (6.14)$$

wenn Δ_j die Differenz $\delta_{\text{q},j} - \delta_{\text{atm}}$ des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisses der j -ten Quelle zu ihrem atmosphärischen Mittelwert bezeichnet. Das Produkt aus dem Methan-Mischungsverhältnis und seinem $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnis stellt offenbar eine Erhaltungsgröße dar. Führt man also die abkürzende Bezeichnung

$$\psi := \chi(\delta - \delta_{\text{atm}}) \quad (6.15)$$

ein, so kann Gleichung (6.14) einfacher in der Form

$$T[\rho\psi] = -\lambda_{\text{OH}}\rho\chi_{\text{atm}}\epsilon + \sum_j Q_j \Delta_j \quad (6.16)$$

geschrieben werden. Die Lösung von (6.16) ergibt sich nun als Linearkombination

$$\psi_{\text{model}}(x, t) = \sum_j \Delta_j \psi_j(x, t) + \epsilon \psi_0(x, t) + \Delta_{00} \psi_{00} \quad (6.17)$$

der Lösungen ψ_j der inhomogenen Gleichungen

$$T[\rho \psi_j] = \Delta_j Q_j \quad \text{mit } \psi_j(x, 0) = 0, \quad (6.18)$$

ψ_0 der inhomogenen Gleichung

$$T[\rho \psi_0] = -\lambda_{OH} \rho \chi_{\text{atm}} \quad \text{mit } \psi_0(x, 0) = 0 \quad (6.19)$$

sowie ψ_{00} der homogenen Gleichung

$$T[\rho \psi_{00}] = 0 \quad \text{mit } \psi_{00}(x, 0) = 1 \text{ ppbv} \cdot \text{‰}. \quad (6.20)$$

Letztere ist offenbar nicht nur räumlich, sondern — analog zu (6.5) — auch zeitlich konstant,

$$\psi_{00}(x, t) = \psi_{00}(x, 0) = \text{const.} \quad (6.21)$$

Formal erreicht man die Einbeziehung der δ^{13} -Isotopenverhältnisse also dadurch, daß man die erste Summation in Gleichung (6.8) entsprechend auch über die verfügbaren δ^{13} -Meßpunkte ausdehnt, und die zweite Summation muß um die verwendeten *a priori* Abschätzungen der δ^{13} -Isotopenverhältnisse der betrachteten Methanquellen erweitert werden.

Vergleicht man die Gleichungen (6.3) und (6.18) miteinander und beachtet zudem noch (6.7), so folgt direkt die Beziehung

$$\psi_j(x, t) = \alpha_j \Delta_j \chi_j(x, t). \quad (6.22)$$

Praktisch sind zur Ermittlung der Lösungen ψ_j von (6.18) also keine separaten Computerberechnungen mit dem TM2-Modell erforderlich, wenn man bereits die Lösungen χ_j von (6.3) berechnet hat. Damit kostet die Einbeziehung der Isotopenverhältnisse in die inverse Modellierung praktisch kaum Computer-Rechenzeit.

Lösung des Optimierungsproblems

Die Lösung des Optimierungsproblems (6.8) wird im Anhang A kurz wiedergegeben. Für eine ausführlichere Darstellung sei auf die Arbeiten von Tarantola und Valette [1982b] und Tarantola [1987] verwiesen.

VI.2 Meßdaten und a priori Annahmen

Modellierte Zeitperiode und Quasi-Stationaritäts-Annahme

Eine grundlegende Annahme des hier gewählten Ansatzes besteht darin, daß sich der atmosphärische Methan-Kreislauf in einem quasi-stationären Zustand befindet, das heißt, daß die Höhe sowie die geographische und jahreszeitliche Variation der Methanquellen und -senken sich während der modellierten Zeitperiode nicht von Jahr zu Jahr ändert. In einem solchen quasi-stationären Zustand sind dann auch die Differenzen der atmosphärischen Methan-Mischungsverhältnisse zwischen verschiedenen Orten und/oder Monaten in jedem Jahr dieselben. Im Unterschied zum stationären Zustand kann hier jedoch ein globaler Anstieg des atmosphärischen Methan-Mischungsverhältnisses berücksichtigt werden. Als Zeitperiode wurden in der vorliegenden Studie die Jahre von 1983 bis 1989 gewählt. Der Anfang dieser Zeitperiode wurde dabei auf den Beginn regelmäßiger Messungen des atmosphärischen Methan-Mischungsverhältnisses an zahlreichen Meßstationen im Rahmen des NOAA/CMDL-² Meßnetzes gelegt. Ihr Ende wurde so gewählt, daß einerseits die Zeitperiode lang genug ist, um den Einfluß synoptischer Wetterereignisse an den einzelnen Meßstationen möglichst zu reduzieren. Andererseits sollte die Annahme der Quasi-Stationarität des atmosphärischen Methan-Kreislaufs nicht zu stark verletzt sein. Deshalb wurden die letzten Jahre, in denen sich der Anstieg des atmosphärischen Methan-Mischungsverhältnisses deutlich verlangsamt hat [Steele *et al.*, 1992], nicht in die vorliegende Arbeit einbezogen. Eine Untersuchung dieser jüngsten Änderungen im Methan-Kreislauf sollte in naher Zukunft in einer separaten Studie durchgeführt werden.

Meßdaten der atmosphärischen Methan-Mischungsverhältnisse und -Isotopenverhältnisse

Den Meßdaten der atmosphärischen Methan-Mischungsverhältnisse $\chi_{\text{obs},i}$ liegen die Beobachtungswerte des NOAA/CMDL-Meßnetzes für die Jahre 1983–1989 zugrunde [Boden *et al.*, 1991; Lang *et al.*, 1990a und 1990b; Steele *et al.*, 1987; Steele und Lang, 1991]. Um alle Beobachtungsdaten verwenden und mit einem Modelljahr vergleichen zu können, wurden die Beobachtungswerte zunächst um ihren linearen Trend in Höhe von ca. 12ppbv/a [Steele *et al.*,

² National Oceanic and Atmospheric Administration's Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory in Boulder, Colorado, USA

1987 und 1992] bereinigt und auf das Jahr 1986 vor- bzw. zurückgerechnet. Anschließend wurden die Daten für jeden Monat des Jahres über die verschiedenen Jahre gemittelt.

Die den Meßwerten $\chi_{\text{obs},i}$ zugeordneten Unsicherheiten s_i wurden aus der empirischen Varianz $s_{i,y}^2$ der einzelnen Monatsmittelwerte und der Streuung \tilde{s}_i der trendbereinigten Monatsmittelwerte der verschiedenen Jahre gemäß

$$s_i^2 = \frac{1}{n_i} \sum_y s_{i,y}^2 + \tilde{s}_i^2 \quad (6.23)$$

berechnet, wobei n_i die Anzahl der Jahre y , für die am Meßpunkt i Meßwerte vorlagen, bezeichnet.

Die gemessenen atmosphärischen $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Isotopenverhältnisse stammen aus den Jahren 1987–1989 und wurden von Quay *et al.* [1991] publiziert. Für die vorliegende Arbeit wurden die dort angegebenen Monatsmittelwerte und deren Unsicherheiten direkt verwendet.

Zusatzbedingungen

Als Zusatzbedingungen gehen in die Optimierung die richtige Simulation des langfristigen Anstiegs des atmosphärischen Mischungsverhältnisses und des $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Isotopenverhältnisses ein, welche formal einfach als zwei zusätzliche Meßpunkte aufgefaßt werden. Eine *a priori* Abschätzung über die Summe der Methanemissionen aus fossilen Quellen mit entsprechender *a priori* Unsicherheit wird ebenfalls als Zusatzbedingungen in Form eines weiteren Meßpunkts eingeführt.

Natürliche Methanquellen

Eine weitere Bedingung für das atmosphärische Methanbudget wird aus der Höhe der präindustriellen Methan-Mischungsverhältnisse gewonnen. Als natürliche Methanemissionen werden in der vorliegenden Arbeit die Emissionen der Wiederkäuer (in gleicher Höhe wie heute) und der Feuchtgebiete (um 10% gegenüber heutigen Werten erhöht, da Feuchtgebiete teilweise trockengelegt wurden) betrachtet. Zusätzlich wird ein Zehntel der heute durch Biomassenverbrennung emittierten Methanmenge für natürlich auftretende Brände veranschlagt. Da sich der Methan-Kreislauf in der präindustriellen Zeit im Gleichgewicht befand, muß die Summe der natürlichen Methanquellen den damaligen Senken entsprechen. Unter der Annahme, daß sich die Oxidationskapazität der Atmosphäre seit dieser Zeit nicht stark geändert hat [Crutzen und Brühl, 1993], ist die Menge des oxidierten Methans proportional zu seinem atmosphärischen

Mischungsverhältnis, welches in der präindustriellen Zeit nur 42% seines Werts in den 80er Jahren dieses Jahrhunderts betrug. Die stratosphärische Senke und die Aufnahme von Methan am Erdboden waren damals ebenfalls entsprechend reduziert. Da die Summe dieser Senken heute gemäß den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Daten 435Tg/a beträgt, kann sie für die präindustrielle Zeit auf 183Tg/a abgeschätzt werden. Da insbesondere die Annahme, daß sich die Oxidationskapazität der Atmosphäre nicht geändert hat, und die über die Trockenlegung von Feuchtgebieten gemachte Abschätzung, recht grob ist, muß die Unsicherheit der so berechneten Summe der natürlichen Methanquellen als relativ hoch betrachtet werden. In der vorliegenden Arbeit wurde hier sie als $\pm 30\%$ (doppelte Standardabweichung) angesetzt. Eine strengere Behandlung des präindustriellen Methanbudgets, welche insbesondere eine Berechnung der präindustriellen *OH*-Konzentrationen mit dem TM2/TC1-Modell einschließt, sollte in Zukunft in die vorliegende Studie aufgenommen werden. Der hier beschriebene Ansatz kann nur als ein erster Schritt verstanden werden, um die aus den Messungen der präindustriellen atmosphärischen Methan-Mischungsverhältnisse zu gewinnenden Informationen über den heutigen Methankreislauf in diese Studie einzubeziehen.

A priori Annahmen

Tabelle VI.1 zeigt in der zweiten Spalte die *a priori* angenommene Höhe der verschiedenen Methanquellen (nach Graedel und Crutzen [1993]) und Methansenken (wie in Abschnitt V.3 beschrieben). Die Aufteilung der Emissionen aus Feuchtgebieten auf bogs und swamps beruht auf Schätzungen von Matthews und Fung [1987], und die Aufteilung der Emissionen aus der Gewinnung fossiler Energieträger auf Schätzungen von Selzer und Zittel [1990] und Lelieveld *et al.* [1993]. Insbesondere die Höhe der Emissionen aus der sibirischen Erdgasindustrie ist jedoch sehr umstritten. Die aufgeführten *a priori* Unsicherheiten über die Quellenstärken entsprechen den von Graedel und Crutzen [1993] angegebenen Werten, welche als doppelte Standardabweichungen (entsprechend 95% -Konfidenzintervallen) aufgefaßt wurden. Dem liegt implizit die Annahme einer gaußschen *a priori* Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Höhe der einzelnen Methanquellen zugrunde. Andere, im Einzelfall vielleicht eher gerechtfertigte Wahrscheinlichkeitsverteilungen anzunehmen, hätte eine mathematisch aufwendige Erweiterung der hier gewählten Inversionsmethode erfordert, welche im derzeitigen Stadium dieser Synthese-Studie jedoch nicht gerechtfertigt erschien.

Quellen und Senken atmosphärischen Methans

Quelle bzw. Senke	<i>a priori</i> (nach Graedel und Crutzen)	<i>a posteriori</i> (Referenzszenario)	<i>a posteriori</i> (ohne Berücksichtigung von δ^{13} -Daten)
Wiederkäuer	80 ± 18	76 ± 16	74 ± 16
Reisfelder	60 ± 40	70 ± 18	73 ± 18
bogs ($Q_{10} = 2$)	40 ± 20	32 ± 7	25 ± 9
swamps	80 ± 40	74 ± 16	77 ± 17
Abfallwirtschaft	80 ± 20	70 ± 15	71 ± 15
Biomassenverbrennung	40 ± 30	48 ± 12	44 ± 13
fossile Quellen	100 ± 25	99 ± 14	104 ± 15
davon Kohle	40 ± 20	35 ± 15	37 ± 16
Gas (ohne Sibirien)	20 ± 10	16 ± 9	16 ± 9
Öl	20 ± 10	18 ± 9	18 ± 9
sibirisches Gas	20 ± 10	30 ± 8	33 ± 8
Emissionen gesamt	480Tg/a	469Tg/a	469Tg/a
Oxidation (OH-Reaktion)	-390	-390	-390
stratosphärische Senke	-16	-16	-16
Bodenaufnahme	-29	-29	-29
Senken insgesamt	-435Tg/a	-435Tg/a	-435Tg/a
atmosphärischer Anstieg	45,1Tg/a	34,1Tg/a	34,1Tg/a

Tabelle VI.1 Die Höhe der globalen Quellen und Senken atmosphärischen Methans. Angegebene Unsicherheiten stellen jeweils doppelte Standardabweichungen, entsprechend 95%-Konfidenzintervallen, dar. Einheit: Tg/a.

Die *a priori* Annahmen der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse der verschiedenen Methanquellen und deren Unsicherheiten sind in der zweiten Spalte von Tabelle VI.2 aufgeführt und entsprechen den Angaben von Levin [1994] und den dort zitierten Arbeiten von Stevens und Engelkemeir [1988], Quay *et al.* [1991], Levin *et al.* [1993] und Cantrell *et al.* [1990]. Die mit dem Inversionsverfahren berechneten *a posteriori* Quellenstärken und deren Unsicherheiten sind in der dritten Spalte von Tabelle VI.1 aufgeführt. Bei der Inversionsrechnung wurde die Höhe der Senkenterme festgehalten. Inversionsrechnungen mit variabler OH-Senke sind mit der hier verwendeten Methode zwar prinzipiell möglich, wurden im Rahmen der hier beschriebenen Studie bislang jedoch noch nicht

¹³C-Isotopengehalt atmosphärischer Methanquellen

Quelle	<i>a priori</i> (nach Levin)	<i>a posteriori</i> (Referenzszenario)
Wiederkäuer	-62 ± 6	-63,1 ± 5,5
Reisfelder	-63 ± 6	-63,2 ± 5,5
bogs ($Q_{10} = 2$)	-64 ± 6	-68,6 ± 4,9
swamps	-59 ± 10	-60,2 ± 8,3
Abfallwirtschaft	-51 ± 4	-52,1 ± 3,7
Biomassenverbrennung	-25 ± 6	-24,1 ± 5,8
Kohle	-35 ± 6	-36,1 ± 5,8
Gas (ohne Sibirien)	-40 ± 4	-40,3 ± 4,0
Öl	-40 ± 4	-40,3 ± 4,0
sibirisches Gas	-40 ± 4	-42,4 ± 3,8
Fraktionierungsprozesse		
bei Reaktion mit OH	5,4 ± 1,8	5,2 ± 1,5
bei Bodenaufnahme	19 ± 6	18,3 ± 5,9
berechneter δ^{13} -Trend	0,08‰/a	0,01‰/a

Tabelle VI.2 Die ¹³C/¹²C-Isotopenverhältnisse des aus verschiedenen Quellen emittierten Methans und die Fraktionierungsfaktoren seiner Abbauprozesse. Angegebene Unsicherheiten stellen jeweils doppelte Standardabweichungen, entsprechend 95%-Konfidenzintervallen, dar. Einheit: ‰(gg. PDB).

durchgeführt. Die modellierten Methan-Mischungsverhältnisse sowohl aus dem *a priori* wie auch dem *a posteriori* Szenario sind im Vergleich zu den entsprechenden Meßdaten in den Abbildungen VI.1 und VI.2 dargestellt. Abbildung VI.2 zeigt im Meridionalprofil die Jahresmittelwerte aller verfügbaren Meßstationen, während in Abbildung VI.1 der Jahresgang an ausgewählten Meßstationen zu sehen ist.

VI.3 Diskussion

Vergleich von *a priori* und *a posteriori* Szenario mit den Meßdaten

Sieht man einmal davon ab, daß der globale Anstieg der Methan-Mischungsverhältnisse im *a priori* Szenario zu hoch ist, kann man an den meisten Meßstationen kaum Unterschiede zwischen beiden Szenarien erkennen. Dies ist ein Ausdruck der Tatsache, daß das Inversionsproblem schlecht konditioniert

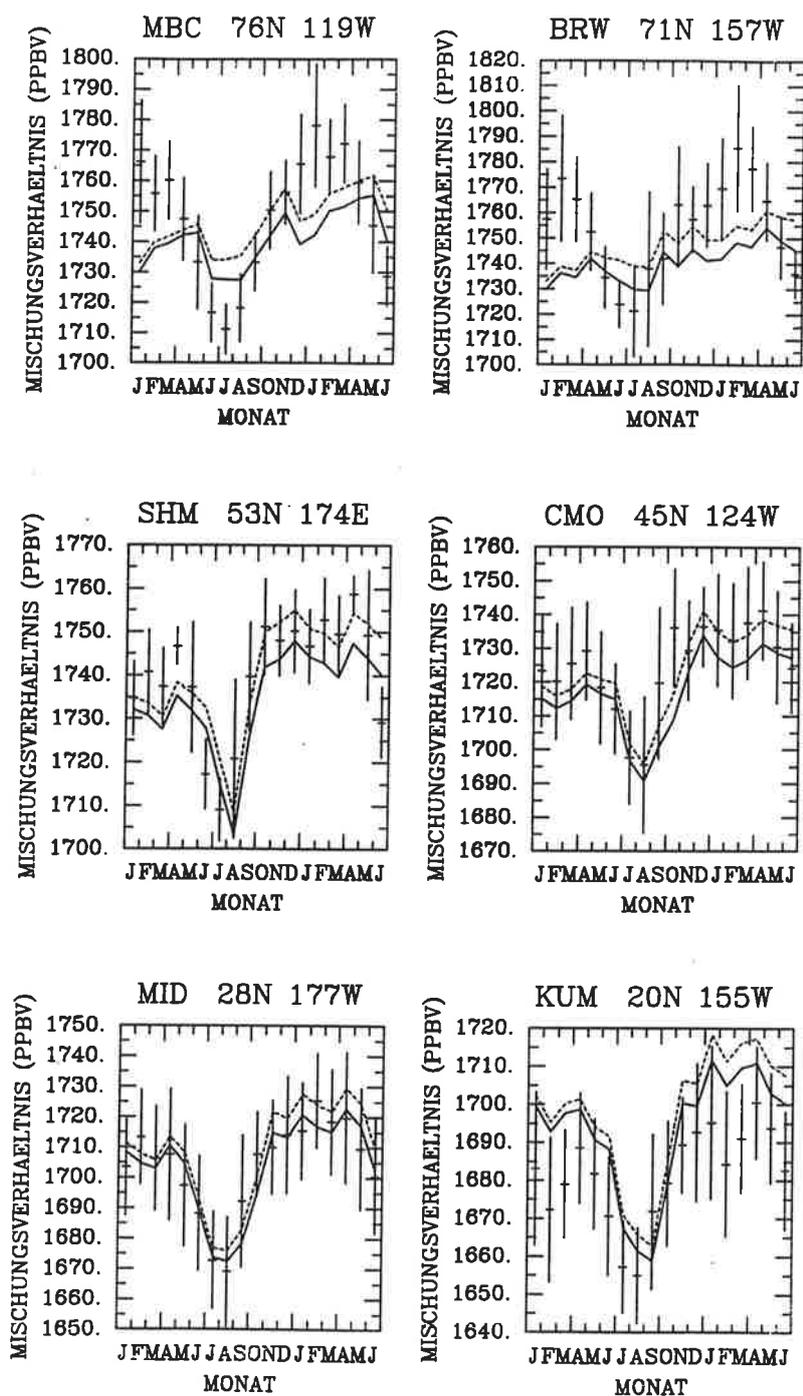


Abbildung VI.1a Modellerte und beobachtete CH₄-Mischungsverhältnisse an den NOAA-Meßstationen in Mould Bay, Kanada (MBC), Pt. Barrows, Alaska (BRW), Shemya Islands, Alaska (SHM), Cape Meares, Oregon (CMO), Sand Islands, Midway, USA (MID) und Cape Kumukahi, Hawaii (KUM, Steele und Lang, 1991). Durchgezogene Linie = Referenzszenario, gestrichelte Linie = a priori Szenario, senkrechte Linien = Beobachtungsdaten mit Fehlerbalken (1σ). Die Monate Januar bis Juni sind zweimal abgebildet, um den Saisonverlauf besser sichtbar zu machen.

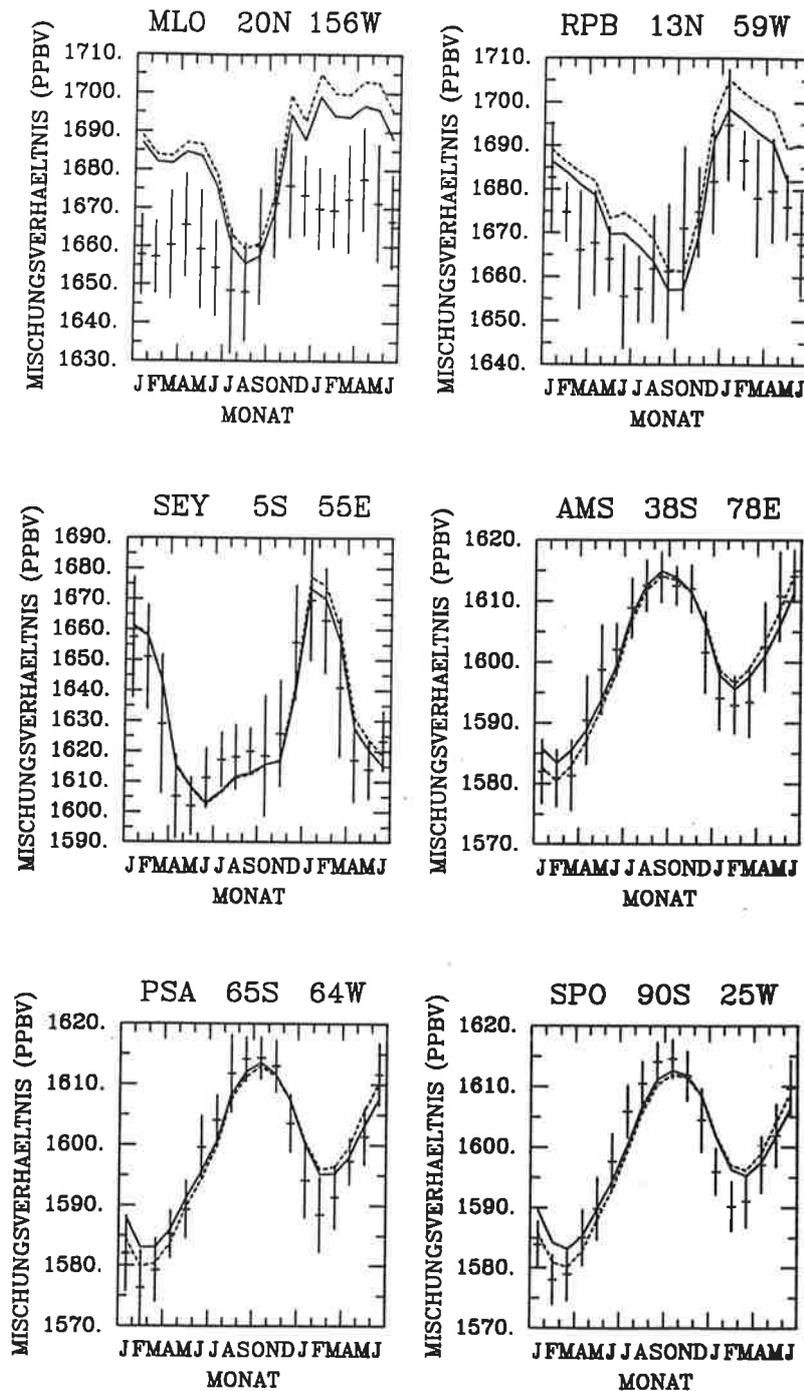


Abbildung VI.1b wie Abb. VI.1a, aber für die NOAA-Meßstationen in Mauna Loa, Hawaii (MLO), Ragged Point, Barbados (RPB), Mahe Islands, Seychellen (SEY), Amsterdam Islands, Indischer Ozean (AMS), Palmer Station, Antarktik (PSA) und Amundsen Scott, Südpol (SPO, Steele und Lang, 1991).

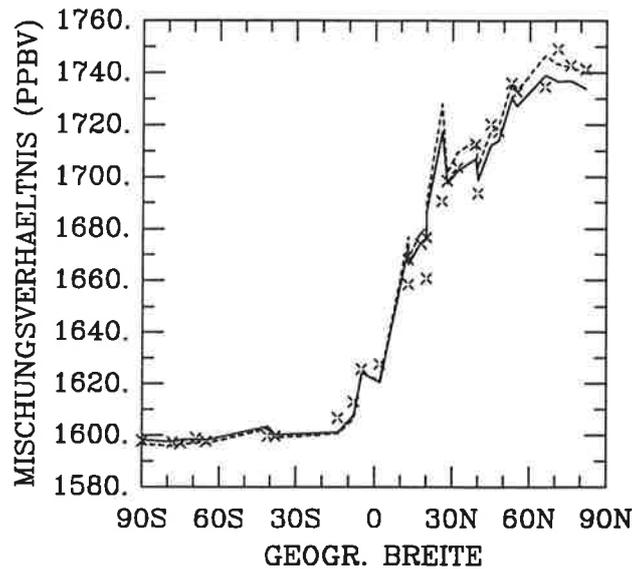


Abbildung VI.2 Modellierte und beobachtete Jahresmittelwerte der CH_4 -Mischungsverhältnisse an den NOAA-Stationen, aufgetragen gegen die geographische Breite. Durchgezogene Linie = Referenzszenario, gestrichelte Linie = *a priori* Szenario, Kreuze = Meßdaten. Die auftretenden Diskontinuitäten in den Profilen widerspiegeln die Tatsache, daß die Meßstationen in verschiedenen Höhen und auf verschiedenen Längengraden liegen.

ist, und davon, daß das *a priori* Szenario nicht vollkommen unrealistisch ist. Im allgemeinen ist die Übereinstimmung von Messungen und Modellsimulationen in beiden Szenarien an vielen Stationen sehr gut. Dies gilt insbesondere für die tropischen Stationen und die Stationen in den mittleren Breiten der Nordhemisphäre. Eine Ausnahme bildet lediglich die in 3400 m über dem Meeresspiegel auf dem Berg Mauna Loa, Hawaii gelegene Station (MLO), welche nicht so gut modelliert werden kann. Ein Vergleich mit der auf Meereshöhe ebenfalls in Hawaii gelegenen Station Cape Kumukahi (KUM) zeigt, daß der vertikale Gradient des CH_4 -Mischungsverhältnisses im Modell hier deutlich unterschätzt wird, was evtl. auf zu hohe Konvektion im Modell zurückgeführt werden kann. Möglicherweise spielen aber auch lokale meteorologische Besonderheiten in der Nähe der Bergstation auf Mauna Loa eine Rolle, die im Modell nicht erfaßt werden.

In den vier nördlichsten Stationen (nördlich von $60^\circ N$) kann die saisonale Variation der CH_4 -Mischungsverhältnisse nicht gut reproduziert werden. Im *a priori* Szenario ist in Point Barrow, Alaska (BRW) praktisch überhaupt kein und in Mould Bay, Kanada (MBC) nur ein äußerst schwacher Jahresgang zu erkennen. Die Inversionsrechnung führt nun dazu, die Emissionen aus sibirischem

Gas, die im Modell zeitlich nicht variieren, zu erhöhen, und die Emissionen aus bogs, die hauptsächlich im Sommer stattfinden, zu senken. Dies ergibt im *a posteriori* Szenario im Winter relativ höhere und im Sommer niedrigere Methan-Mischungsverhältnisse. Dennoch verbleibt eine deutliche Diskrepanz zum beobachteten Saisonverlauf. Die modellierte Amplitude der saisonalen Schwankungen des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisses im atmosphärischen Methan ist an der Station in Point Barrow, Alaska (PTB) ebenfalls geringer als in den Meßdaten (Abb. VI.10). Möglicherweise sind diese Diskrepanzen mit einer im Modell überschätzten vertikalen Durchmischung im Winter zu erklären.

In den antarktischen Stationen wird die Amplitude der saisonalen Schwankung der CH_4 -Mischungsverhältnisse im Modell um ca. 25% unterschätzt. Da eine solche Unterschätzung der saisonalen Schwankungen in der Südhemisphäre auch bei der Modellierung von Methylchloroform aufgetreten ist (siehe Kapitel IV der vorliegenden Arbeit) und weil praktisch keine Methanquellen in diesen Breitengraden vorhanden sind, dürfte die Ursache in einer zu schwachen Amplitude der saisonalen Variation der berechneten OH -Konzentrationen in dieser Region liegen.

Abbildung VI.3 zeigt die berechneten Methan-Mischungsverhältnisse in der oberflächennahen Schicht im Jahresmittel. Hier fällt auf, daß die Werte über den Kontinenten im Vergleich zu den in der Nähe liegenden Ozeanen stets etwas erhöht sind. Die weltweit höchsten Mischungsverhältnisse treten wegen der in der vorliegenden Studie angenommenen recht hohen Methanquelle in Sibirien über Rußland auf. Direkte Messungen der atmosphärischen Methan-Mischungsverhältnisse in diesen Gebieten Rußlands, mit denen dieses Modellresultat überprüft werden könnte, liegen jedoch leider nicht vor.

Die zonal gemittelten Jahresdurchschnittswerte der Methan-Mischungsverhältnisse sind in Abbildung VI.4 dargestellt, und Abbildung VI.5 zeigt die jahreszeitliche Variation der Methan-Mischungsverhältnisse im zonalen Mittel in der oberflächennahen Modellschicht. Hier ist deutlich zu erkennen, daß die höchsten Methan-Mischungsverhältnisse in beiden Hemisphären im jeweiligen Winter/Frühjahr auftreten. Dies ist im wesentlichen auf die jahreszeitliche Variation der OH -Konzentrationen zurückzuführen, welche ja im Winter minimal sind. Daher wird im Winter weniger Methan chemisch abgebaut als im Sommer. Das nach Semihemisphären aufgeteilte Methanbudget ist in Tabelle VI.3 wiedergegeben, die jahreszeitliche Variation der zonal gemittelten Methan-Gesamtemissionen in Abbildung VI.6.

Die im allgemeinen sehr gute Übereinstimmung zwischen Beobachtungs-

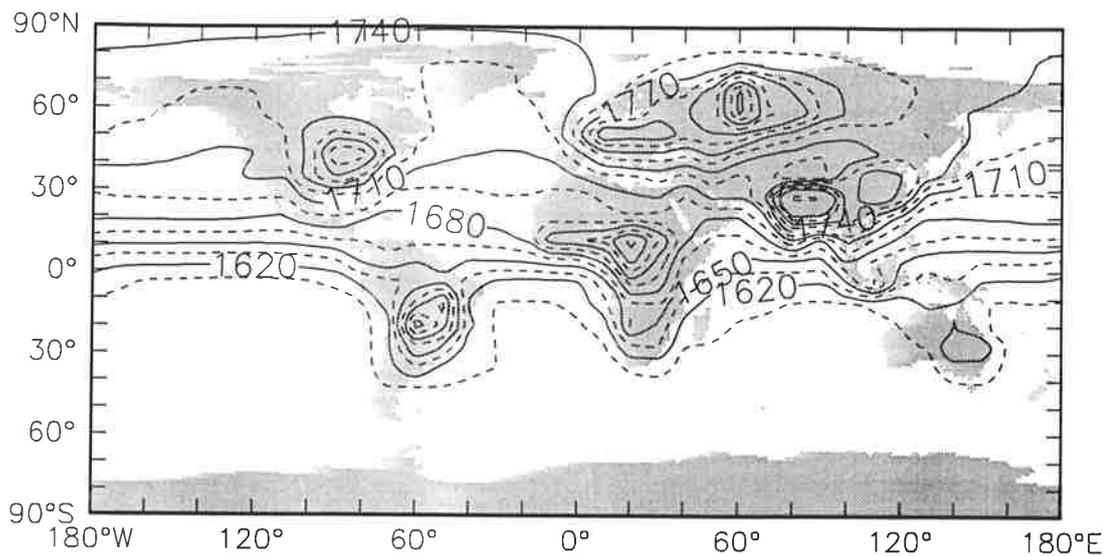


Abbildung VI.3 Die berechneten (Referenzszenario) Jahresdurchschnittswerte des Methan-Mischungsverhältnisses in der oberflächennahen Modellschicht. Isolinien sind 1620, 1650, 1680, ... ppbv (durchgezogene Linien) und 1605, 1635, 1665, ... ppbv (gestrichelte Linien).

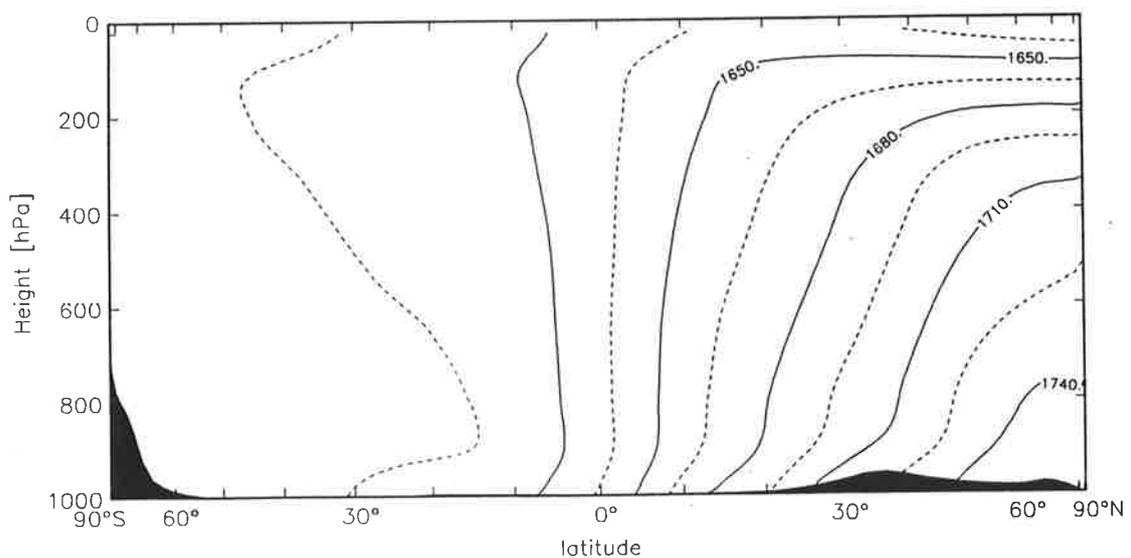


Abbildung VI.4 Die berechneten (Referenzszenario) zonal gemittelten Jahresdurchschnittswerte des Methan-Mischungsverhältnisses. Isolinien sind 1620, 1650, 1680, ... ppbv (durchgezogene Linien) und 1605, 1635, 1665, ... ppbv (gestrichelte Linien).

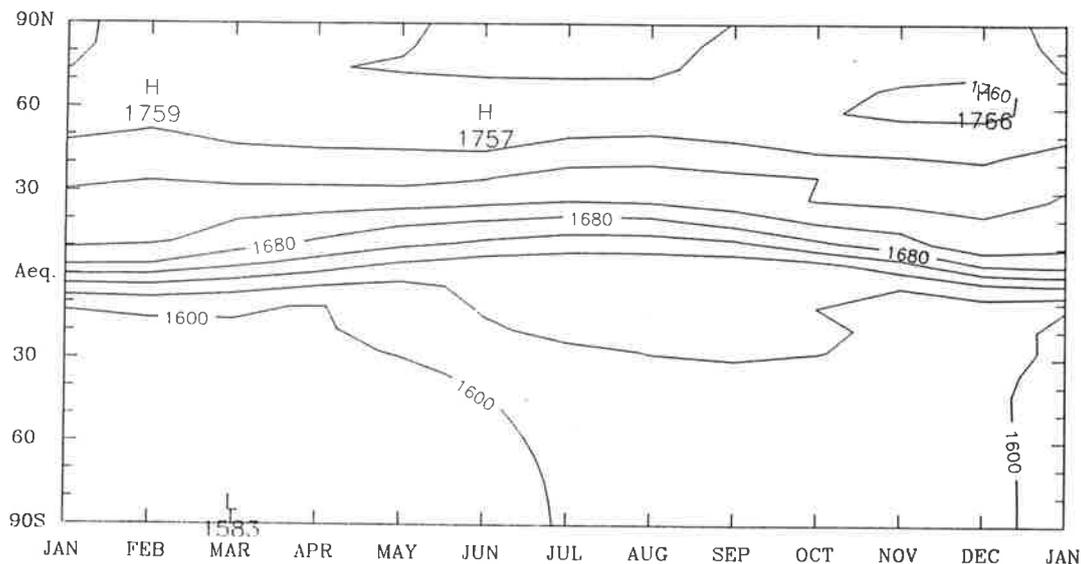


Abbildung VI.5 Die zeitliche Variation der berechneten (Referenzszenario) Methan-Mischungsverhältnisse in der oberflächennahen Modellschicht. Isolinien sind 1600, 1620, ..., 1760 ppbv.

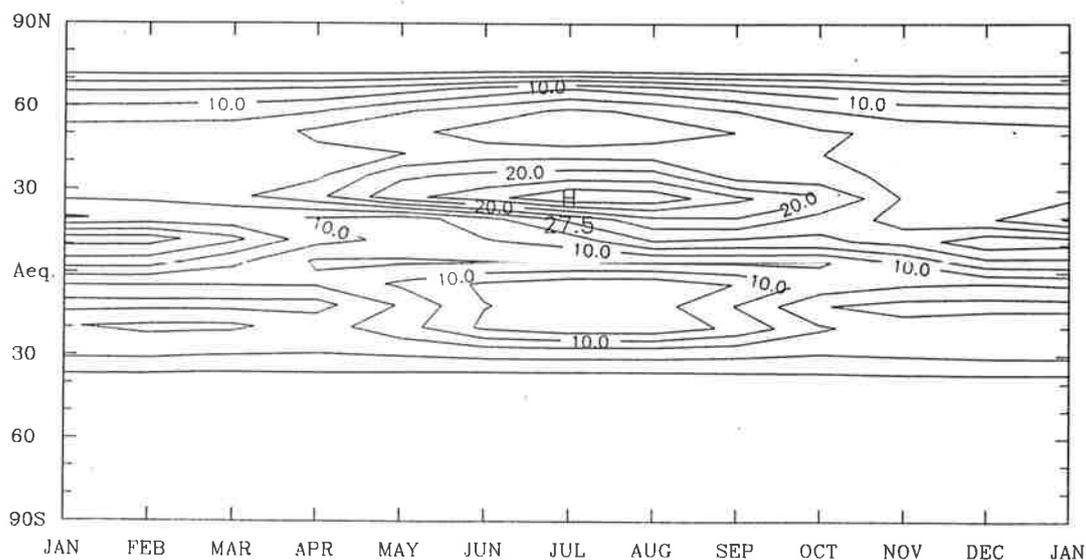


Abbildung VI.6 Die über Breitengradgürtel integrierten Methanemissionen im Jahresverlauf (Referenzszenario). Isolinien sind 2,5, 5, 7,5, 10, ... Gg pro Tag und Breitengrad.

Atmosphärisches Methan-Budget

	90°N-30°N	30°N-Äq.	Äq.-30°S	30°S-90°S	global
Emissionen:					
Wiederkäuer	31	27	12	5	76 Tg/a
Reisfelder	12	49	10	0	70 Tg/a
bogs ($Q_{10} = 2$)	27	2	3	0	32 Tg/a
swamps	7	27	35	4	74 Tg/a
Abfallwirtschaft	55	11	2	2	70 Tg/a
Biomassenverbrennung	0	21	27	0	48 Tg/a
Kohle	25	6	3	0	35 Tg/a
Gas (ohne Sibirien)	11	3	1	0	16 Tg/a
Öl	11	7	1	0	18 Tg/a
sibirisches Gas	30	—	—	—	30 Tg/a
Emissionen insgesamt	209	154	93	13	469 Tg/a
Senken:					
Oxidation (OH-Reaktion)	-77	-154	-128	-31	-390 Tg/a
stratosphärische Senke	-3	-5	-5	-4	-16 Tg/a
Bodenaufnahme	-13	-7	-8	-1	-29 Tg/a
Senken insgesamt	-93	-166	-140	-36	-435 Tg/a
Transport	-106	21	55	30	0 Tg/a
atmosphärischer Anstieg	9	9	8	8	34 Tg/a
Masse	1188	1191	1152	1116	4648 Tg

Tabelle VI.3 Berechnete Quellen und Senken atmosphärischen Methans (Referenzszenario), gegliedert nach Semihemisphären

und Modelldaten wird durch das in Abbildung VI.2 dargestellte über das ganze Jahr gemittelte Meridionalprofil bestätigt. Insbesondere kann der interhemisphärische Gradient der CH_4 -Mischungsverhältnisse fast exakt reproduziert werden.

Berechnete $^{13}CH_4/^{12}CH_4$ -Isotopenverhältnisse

Die berechneten δ^{13} -Isotopenverhältnisse sind in den Abbildungen VI.7 bis VI.9 zu sehen. Abb. VI.7 zeigt die zonal gemittelten Jahresdurchschnittswerte und Abb. VI.8 die Jahresmittelwerte in der oberflächennahen Modellschicht. Niedrige δ^{13} -Werte treten in der Nähe der biogenen Quellen auf, wobei die niedrigsten Jahresmittelwerte aufgrund der Kühe und Reisfelder in Indien auftreten. Auch in Sibirien treten wegen der hier angenommenen hohen Emissionen aus der Erdgasindustrie δ^{13} -Werte von unter -48‰ im Jahresmittel auf. Dagegen treten die höchsten δ^{13} -Werte von über $-46,6\text{‰}$ im Jahresmittel in Afrika und Südamerika auf, wo durch die Biomassenverbrennung ^{13}C -haltiges Methan emittiert wird. Abb. VI.9 zeigt schließlich den berechneten Jahresverlauf der zonal gemittelten δ^{13} -Werte in der bodennahen Modellschicht. An den bei $20^\circ S$ von Juni bis September erhöhten δ^{13} -Werten erkennt man deutlich den Einfluß der Biomassenverbrennung in den Tropen südlich des Äquators. In allen drei Abbildungen ist zu erkennen, daß die δ^{13} -Werte in der Südhemisphäre allgemein um etwa $0,5\text{‰}$ höher sind als in der Nordhemisphäre. Hierfür ist im wesentlichen die Fraktionierung bei der Reaktion von CH_4 mit OH -Radikalen verantwortlich.

Sensitivität und Kondition des Inversionsproblems

Das Inversionsproblem ist schlecht konditioniert, das heißt recht verschiedene Emissionsszenarien resultieren in ähnlichen CH_4 -Mischungsverhältnissen und δ^{13} -Isotopenverhältnissen an den betrachteten Meßpunkten. Dies führt dazu, daß eine Lösung des Inversionsproblems relativ stark von Fehlern in den Ausgangsdaten abhängt. Anders formuliert: Obwohl die verwendeten Daten, also die gemessenen atmosphärischen Methan-Mischungsverhältnisse und -Isotopenverhältnisse nur relativ kleine Unsicherheiten aufweisen und recht viele Meßdaten zur Verfügung stehen, ist die darin über die Parameter des Inversionsproblems, also die Quellenstärken und die Isotopenverhältnisse der Quellen, enthaltene Information nur begrenzt (und kleiner als man auf den ersten Blick evtl. vermuten könnte). Eine direkte und eindeutige Bestimmung der atmosphärischen Methanemissionen mittels inverser Modellierung ist deshalb nicht möglich. Dennoch kann der atmosphärische Methan-Kreislauf mit Me-

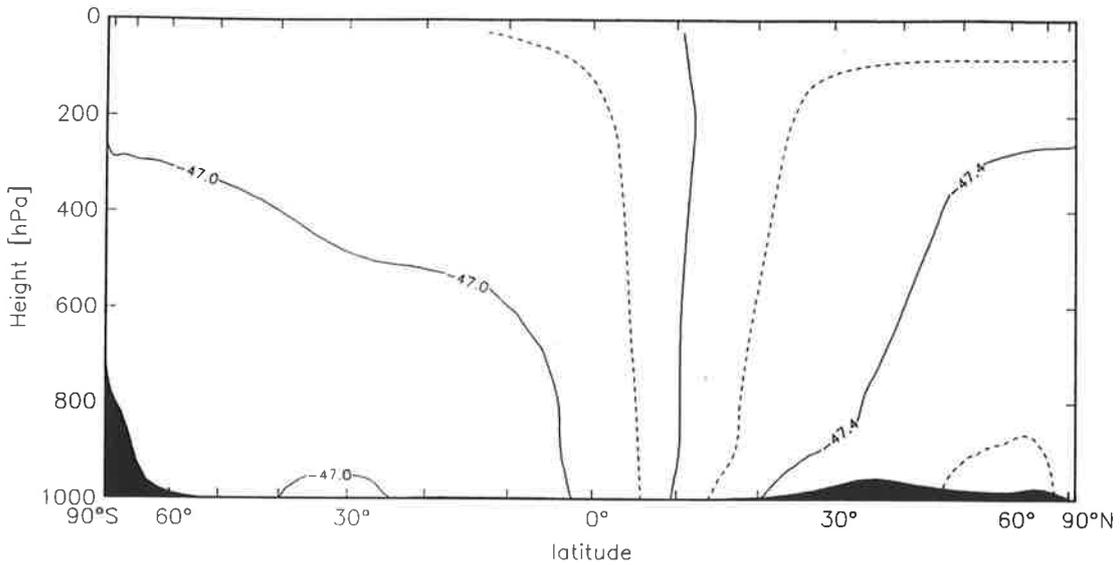


Abbildung VI.7 Die berechneten (Referenzszenario) zonal gemittelten Jahresdurchschnittswerte der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse atmosphärischen Methans. Isolinien sind $-47,4$, $-47,2$ und $-47,0$, ‰ (gg. PDB, durchgezogene Linien) und $-47,5$, $-47,3$ und $-47,1$, ‰ (gg. PDB, gestrichelte Linien).

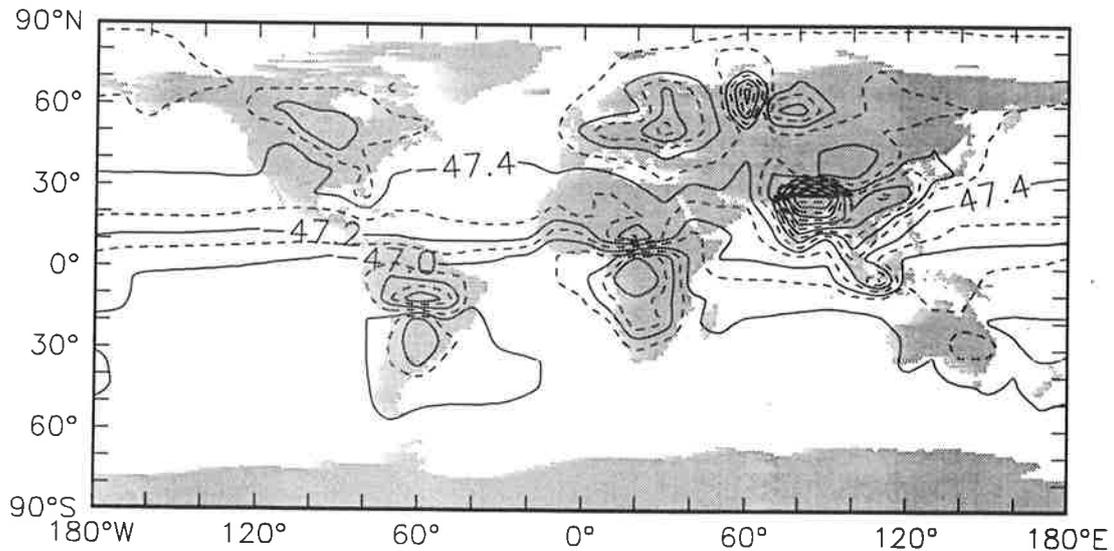


Abbildung VI.8 Die berechneten (Referenzszenario) Jahresdurchschnittswerte der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse atmosphärischen Methans in der oberflächennahen Modellschicht. Isolinien sind $-48,6$, $-48,4$, ..., $-46,6$, ‰ (gg. PDB, durchgezogene Linien) und $-48,5$, $-48,3$, ..., $-46,7$, ‰ (gg. PDB, gestrichelte Linien).

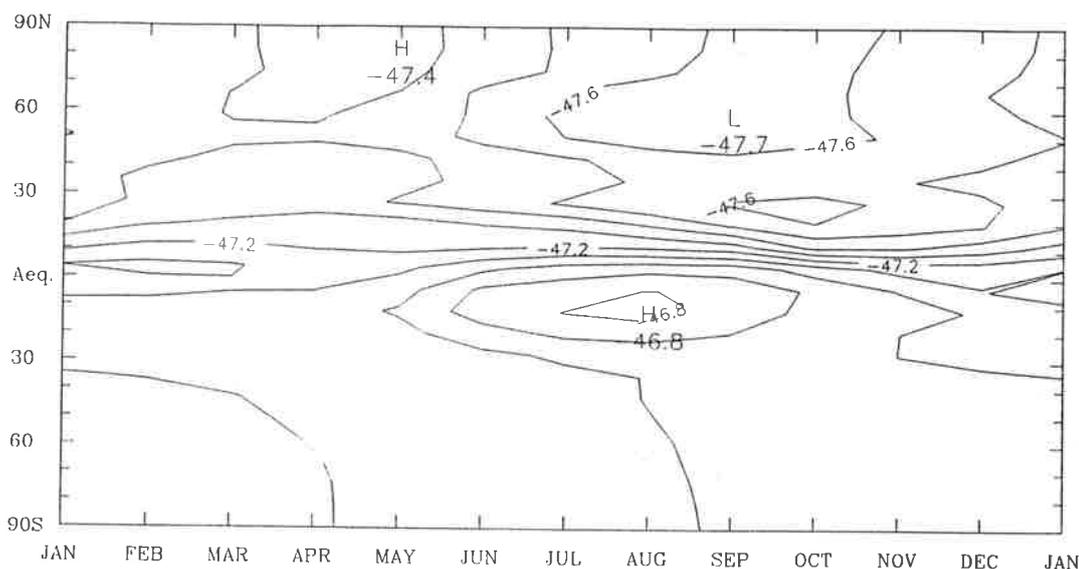


Abbildung VI.9 Die zeitliche Variation der berechneten (Referenzszenario) $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Isotopenverhältnisse atmosphärischen Methans in der oberflächennahen Modellschicht. Isolinien sind $-47,6, -47,5, \dots, -46,8, \%$ (gg. PDB).

thoden inverser Modellierung untersucht werden. Eine Inversion ohne Berücksichtigung von *a priori* Information über die Höhe der Methanquellen führt allerdings nur zu mit recht hohen Unsicherheiten behafteten Aussagen. Zudem steigen diese Unsicherheiten an, wenn man eine genauere räumliche Lokalisierung der Emissionsgebiete erreichen will [Brown, 1993]. In der vorliegenden Arbeit wurde daher eine Methode inverser Modellierung gewählt, welche bereits *a priori* Information über die Höhe der Methanquellen, die zum Beispiel aus direkten Messungen in Emissionsgebieten und deren Extrapolation auf die gesamte Erde, gewonnen wurden. Die Mitberücksichtigung dieser *a priori* Informationen schränkt die zulässigen Lösungen für die zu bestimmenden Parameter ein und stellt zudem die — sonst nicht unbedingt vorhandene — Eindeutigkeit des Inversionsproblems, d.h. des durch Gleichung (6.8) beschriebenen Minimierungsproblems sicher. Damit stellt sich natürlich die Frage, wieweit das *a posteriori* Emissionsszenario von den Meßdaten und wieweit von den *a priori* Annahmen bestimmt ist. Durch Vergleich der den Quellenstärken *a priori* und *a posteriori* zugeordneten Unsicherheiten erlaubt es die Inversionsmethode von Tarantola und Valette [1982a und 1982b] und Tarantola [1987], diese Frage objektiv zu beantworten. Hierin besteht vielleicht der wichtigste Vorteil dieser Inversionsmethode.

A priori und a posteriori Unsicherheiten

Eine signifikante Verkleinerung einer der Unsicherheiten beim Übergang vom *a priori* zum *a posteriori* Szenario kann dahingehend interpretiert werden, daß die in die inverse Modellierung eingegangenen atmosphärischen Beobachtungsdaten tatsächlich Informationen über die Höhe der entsprechenden Quellen enthalten. In Tabelle VI.2 kann man erkennen, daß dies für die Quellen aus Reisfeldern, bogs, swamps, Biomassenverbrennung und die Summe der fossilen Quellen der Fall ist. Eine Analyse der Eigenvektoren der *a posteriori* Kovarianzmatrix der Methanquellen, die man bei Inversionsrechnung erhält [Tarantola, 1987], bestätigt, daß die Anzahl der Quellenkomponenten, die aufgrund der atmosphärischen Beobachtungsdaten aufgelöst werden können, etwa vier oder fünf beträgt [Heimann, pers. Mitteilung, 1993]. Die Unsicherheiten der Höhe der übrigen Quellen, der Wiederkäuer, der Abfallwirtschaft sowie der Einzelbeiträge der fossilen Methanquellen, verringern sich vom *a priori* zum *a posteriori* Szenario nur geringfügig. Die Höhe dieser Quellen im *a posteriori* Szenario ist also hauptsächlich von den *a priori* Annahmen bestimmt. Anders formuliert, muß man konstatieren, daß die Meßdaten praktisch kaum (über die *a priori* Annahmen hinausgehende) Informationen über die Höhe dieser Quellenkomponenten enthalten.

Informationsgehalt der Isotopendaten

In der vierten Spalte von Tabelle VI.1 ist das *a posteriori* Szenario angegeben, das entsteht, wenn in der Inversion lediglich die Methanmessungen und nicht die Messungen des atmosphärischen $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Isotopenverhältnisses berücksichtigt werden. Die Unterschiede zwischen diesem und dem Referenzszenario sind ziemlich klein. Insbesondere führt die Einbeziehung der $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Daten in die Inversionsrechnung zu keiner relevanten Verkleinerung der *a posteriori* Unsicherheiten der Höhe der einzelnen Methanquellen. Dies ist ein klarer Hinweis darauf, daß die $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Isotopenverhältnisse offenbar keine wesentliche Beschränkung für die Höhe der Methanquellen darstellen, welche über die aus den Messungen der atmosphärischen Methan-Mischungsverhältnisse gewonnenen Informationen hinausgeht. Der Grund hierfür liegt vor allem in den recht großen Unsicherheiten sowohl der Messungen der atmosphärischen $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Isotopenverhältnisse als auch der Isotopenverhältnisse der einzelnen Methanquellen. Im Ergebnis der Inversionsrechnung werden so hauptsächlich letztere angepaßt, um eine optimale Übereinstimmung zwischen Modellresultaten und Beobachtungen zu erzielen. Zudem ist

zu beachten, daß die Anzahl der Orte, von denen Messungen der atmosphärischen $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Isotopenverhältnisse vorlagen, etwa zehnmal kleiner ist als die Zahl der Orte, an denen gemessene atmosphärische Methan-Mischungsverhältnisse zur Verfügung stehen. Die optimierten Isotopenverhältnisse der Methanquellen, die in Tabelle VI.2 wiedergegeben sind, bleiben aber im Rahmen der vorgegebenen Unsicherheiten. Gleichzeitig sind die den $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnissen zugeordneten Unsicherheiten *a posteriori* kaum kleiner als *a priori*. Dies kann dahingehend interpretiert werden, daß aus den atmosphärischen Messungen der $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Isotopenverhältnisse auch keine signifikanten Informationen über die Isotopenverhältnisse der Quellen gewonnen werden können. Dennoch kann der Jahresverlauf der an den drei zur Verfügung stehenden Meßstationen beobachteten $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Isotopenverhältnisse einigermaßen im Modell reproduziert werden, wenngleich jedoch deutlich sichtbare Diskrepanzen zwischen Modellresultaten und Beobachtungswerten an allen drei Meßstationen vorhanden sind, für welche hier allerdings keine eindeutige Erklärung gegeben werden kann (Abb. VI.10). Zur genaueren Untersuchung dieser Unterschiede wären längere Meßreihen des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisses atmosphärischen Methans mit möglichst erhöhter Meßgenauigkeit erforderlich.

Die Inversionsrechnung resultiert in einer gewissen Verringerung des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisses der sibirischen Quelle und der bogs. Dies bedeutet, daß die Methanquellen in den höheren Breiten der Nordhemisphäre einen geringeren ^{13}C -Anteil haben müssen, um die Messungen optimal zu reproduzieren. Derselbe Effekt könnte auch dadurch erzielt werden, daß die Emissionen aus bogs erhöht und die aus dem sibirischen Gas reduziert werden. Dem widerspricht allerdings die hier im Modell angenommene jahreszeitliche Variation der Emissionen aus bogs. Wenn man jedoch annimmt, daß diese auch im Winter eine signifikante Menge von Methan emittieren (wofür jedoch keine Bestätigung durch direkte Emissionsmessungen vorliegt), kann die Übereinstimmung zwischen modelliertem und beobachtetem Jahresgang des CH_4 -Mischungsverhältnisses in den hohen Breiten der Nordhemisphäre erstaunlicherweise deutlich verbessert werden (Abb. VI.11, zum Vergleich siehe die entsprechenden Stationen in Abb. VI.1a). Gleichzeitig verschlechtert sich damit jedoch die Übereinstimmung zwischen dem modellierten und dem beobachteten $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Isotopenverhältnis in der nördlichsten Meßstation (siehe Abb. VI.11 und zum Vergleich Abb. VI.10, Station PTB).

In den letzten Jahren wurden auch in der Südhemisphäre kontinuierliche

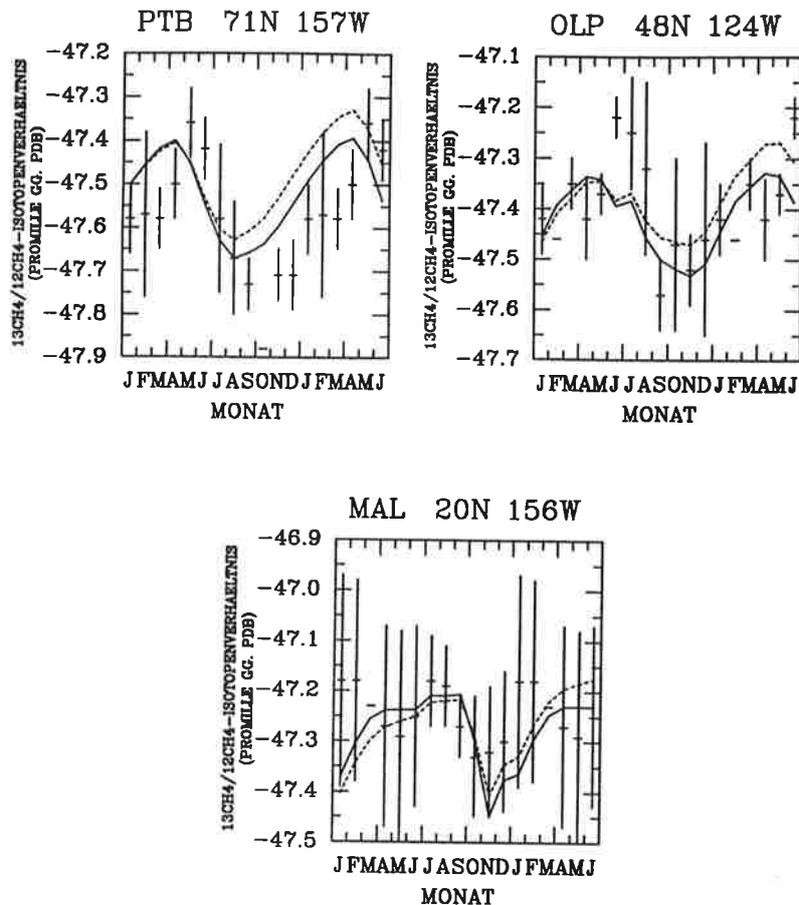


Abbildung VI.10 Modellerte und beobachtete $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Isotopenverhältnisse an den Meßstationen in Pt. Barrows, Alaska (PTB), Olympic Peninsula, Washington (OLP) und Mauna Loa, Hawaii (MAL, Quay *et al.*, 1991). Durchgezogene Linie = Referenzszenario, gestrichelte Linie = *a priori* Szenario, senkrechte Linien = Beobachtungsdaten mit Fehlerbalken (1σ). Die Monate Januar bis Juni sind zweimal abgebildet, um den Saisonverlauf besser sichtbar zu machen.

Messungen des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisses atmosphärischen Methans an einer Reinluftstation aufgenommen [Lasey *et al.*, 1993]. Die dort zwischen 1989 und 1991 gemessenen Daten zeigen einen Jahresverlauf, welcher von einem kontinuierlichen Rückgang der δ^{13} -Werte von ca. $-46,9\text{‰}$ im Februar auf unter $-47,3\text{‰}$ im November und einem sprunghaften Anstieg auf $-47,0\text{‰}$ im Dezember gekennzeichnet ist. Lasey *et al.* [1993] erklären diesen Saisonverlauf mit einem Eintrag von ^{13}C -haltigem Methan in die Südhemisphäre durch Biomassenverbrennung im Süd-Frühjahr. Diese Erklärung kann mit der vorliegenden Studie nicht bestätigt werden, allerdings kann der von Lasey *et al.* [1993] gemessenen Jahresgang des $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Isotopenverhältnisses mit der vorliegenden Studie ohnehin überhaupt nicht reproduziert werden (Abb.

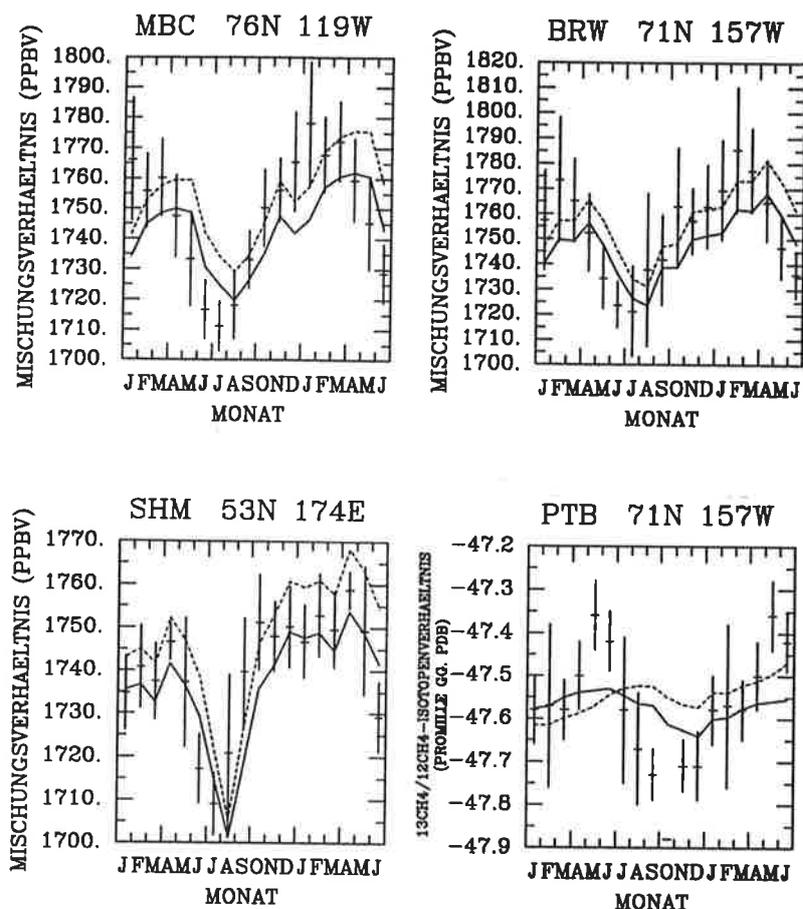


Abbildung VI.11 Mit temperaturunabhängigen Emissionen aus bogs modellierte und beobachtete CH_4 -Mischungsverhältnisse an den NOAA-Meßstationen in Mould Bay, Kanada (MBC), Pt. Barrow, Alaska (BRW) und Shemya Island, Alaska (SHM, Steele und Lang, 1991) sowie die modellierten und beobachteten $^{13}CH_4/^{12}CH_4$ -Isotopenverhältnisse an der Meßstation in Pt. Barrow, Alaska (PTB, Quay et al., 1991). Durchgezogene Linie = a posteriori Szenario, gestrichelte Linie = a priori Szenario, senkrechte Linien = Beobachtungsdaten mit Fehlerbalken (1σ). Im a posteriori Szenario betragen die Methan-Emissionen aus sibirischem Erdgas unter dieser Annahme nur $24 \pm 8Tg/a$, aus bogs hingegen $43 \pm 9Tg/a$. Die Monate Januar bis Juni sind zweimal abgebildet, um den Saisonverlauf besser sichtbar zu machen.

VI.12). Die modellierte zeitliche Variation der δ^{13} -Werte an der Meßstation in Baring Head, Neuseeland (BHD) ist kleiner als $0,1\text{‰}$ und hat ihr Maximum im Süd-Sommer und ihr Minimum im Mai/Juni. Bei der Beurteilung dieser Diskrepanzen ist allerdings zu beachten, daß die Beobachtungen aus den Jahren 1989–1991 stammen, während das Modell sich auf die Zeitperiode 1983–1989 bezieht. Allerdings ist offensichtlich, daß hier weiterer Forschungsbedarf, sowohl von Seiten der Modellierung als auch der Messungen, besteht.

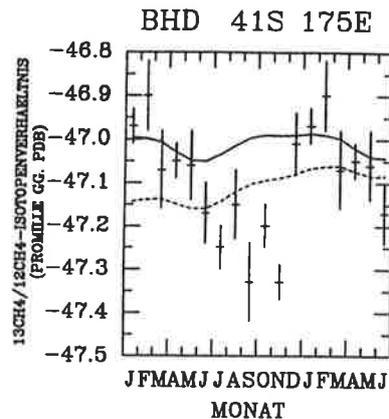


Abbildung VI.12 Modellerte und beobachtete $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Isotopenverhältnisse an der Meßstationen in Baring Head, Neuseeland (BHD, Lassey et al., 1993). Durchgezogene Linie = Referenzszenario, gestrichelte Linie = *a priori* Szenario, senkrechte Linien = Beobachtungsdaten mit Fehlerbalken (1σ). Die Monate Januar bis Juni sind zweimal abgebildet, um den Saisonverlauf besser sichtbar zu machen.

Möglichkeiten und Grenzen der inversen Modellierung

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Resultate zeigen, daß es möglich ist, mittels inverser Modellierung ein verbessertes Szenario großskaliger Methanemissionen zu konstruieren, mit dem die atmosphärischen Meßdaten gut reproduziert werden können. Dabei können die *a priori* Unsicherheiten der Höhe von fünf der betrachteten Methanquellen deutlich reduziert werden. Allerdings werden die Ergebnisse der inversen Modellierung des Methankreislaufs durch mehrere Faktoren begrenzt.

1. Die angenommenen räumlichen und zeitlichen Variationen der berücksichtigten Methanquellen beeinflussen in starkem Maße das Ergebnis. Die Inversionsrechnung führt zu einer Bestimmung der Quellenstärken, welche eine optimale Übereinstimmung mit den Meßdaten und den *a priori* Informationen ergeben. Die besonders in den hohen Breiten der Nordhemisphäre auftretenden Diskrepanzen deuten darauf hin, daß einige Quellen nicht sehr realistisch beschrieben worden sind. Dies sollte in Fortsetzung der vorliegenden Studie weiter analysiert werden, indem verschiedene Annahmen über die Methanquellen in diesen Breitengraden (bogs, sibirisches Gas und evtl. hier vernachlässigte Quellen, z.B. Destabilisierung von Methanhydraten) gemacht werden.
2. Das verwendete Transportmodell ist natürlich nicht perfekt. Die dadurch auftretenden Fehler sind nur schwierig abzuschätzen und objektiv zu quan-

tifizieren. Am besten können Transportmodelle durch Modellierung der Konzentrationen solcher atmosphärischer Spurengase getestet werden, deren Quellenverteilung gut bekannt ist, die chemisch weitgehend inert sind und über deren atmosphärische Konzentrationen ausreichend viele und genaue Beobachtungsdaten vorliegen. Dazu eignen sich vor allem die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (insbesondere F11 und F12) sowie die radioaktiven Edelgasisotope ^{85}Kr und ^{222}Rn . Mit einer früheren Version des TM2-Modells wurden von Heimann und Keeling [1989] ^{85}Kr und ^{222}Rn simuliert. In der vorliegenden Arbeit wurden die Transporteigenschaften der hier verwendeten Modellversion durch Simulierung des Anstiegs des atmosphärischen Mischungsverhältnisses des FCKW's F11 getestet. Weitere Tests des Transportmodells könnten auch durchgeführt werden, indem meteorologische Daten aus verschiedenen Jahren (und nicht nur von 1987) verwendet werden. Eine weitere Verbesserung des Transportmodells durch eine erhöhte horizontale und vertikale Auflösung ($5^\circ \times 3,9^\circ, 19$ Schichten) ist ebenfalls möglich.

3. Das verwendete Chemiemodul ist selbstverständlich ebenfalls nicht perfekt. Obwohl die Gesamtmenge der global für die Oxidation von CH_4 zur Verfügung stehenden OH -Radikale durch die Modellierung der atmosphärischen Mischungsverhältnisse von Methylchloroform gut validiert werden kann, ist eine weitere Verbesserung der Kenntnis ihrer räumlichen und zeitlichen Verteilung äußerst wichtig für die inverse Modellierung des Methankreislaufs, da der Abbau durch Reaktion mit OH den größten Term in der atmosphärischen Methanbilanz darstellt. Dazu ist eine Weiterentwicklung des verwendeten Chemiemoduls notwendig. Wenn der Methankreislauf in verschiedenen Zeitperioden studiert werden soll, müssen zudem auch langfristige Änderungen der OH -Konzentration betrachtet werden, wie sie z.B. durch
 - a) sinkende Gesamtozonkonzentrationen und daraus resultierende erhöhte UV-Strahlungsintensität,
 - b) steigende bodennahe Temperaturen und dadurch erhöhten Wasserdampfgehalt der unteren Troposphäre oder
 - c) sich ändernde Emissionen von Kohlenmonoxid (CO), Stickoxiden (NO_x) und nicht zuletzt auch von Methan selbstverursacht werden.
4. Die Beobachtungen der atmosphärischen $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse stellen — zumindest in der Form, wie sie in der vorliegenden Arbeit berücksich-

tigt wurden — keine wesentliche Beschränkung des atmosphärischen Methanbudgets dar. Dies ist hauptsächlich auf die recht großen Unsicherheiten in den Isotopenverhältnissen der Quellen zurückzuführen. Die Inversionsmethode ergibt eine Adjustierung dieser Isotopenverhältnisse der Quellen, mit der die beobachteten atmosphärischen Isotopenverhältnisse an den wenigen zur Verfügung stehenden Reinluftstationen der Nordhemisphäre einigermaßen realistisch reproduziert werden können. Allerdings kann aus den $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnissen nur sehr wenig Information über die absolute Höhe der einzelnen Methanquellen gewonnen werden. Außerdem sollte versucht werden, auch die $^{14}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ - und evtl. die $\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_4$ -Isotopenverhältnisse in die Inversionsrechnung einzubeziehen, wenngleich hier noch große Unsicherheiten — sowohl die Quellen als auch die atmosphärischen Isotopenverhältnisse betreffend — bestehen.

5. In der vorliegenden Studie wurde angenommen, daß sich der atmosphärische Methankreislauf in der betrachteten Zeitperiode in einem quasi-stationären Zustand befindet. In Realität hat sich der Anstieg des atmosphärischen Methan-Mischungsverhältnisses seit Mitte der 80er Jahre verlangsamt. 1992 ist er besonders stark zurückgegangen und betrug global nur noch $4,7\text{ppbv}/a$, also etwa ein Drittel seines Werts in den 80er Jahren [Dlugokencky *et al.*, 1994]. Ob die Ursache dafür in niedrigeren Methanemissionen, in schnellerem Methanabbau oder in einer Kombination aus beidem liegt, ist derzeit noch umstritten [Prinn *et al.*, 1992; Khalil und Rasmussen, 1993; Dlugokencky *et al.*, 1994]. Im Rahmen einer Fortsetzung der vorliegenden Studie sollte es möglich sein, diese Fragestellung in nächster Zukunft zu untersuchen. Dazu könnte das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Verfahren der inversen Modellierung zunächst einfach auf zwei verschiedene (evtl. nur je drei oder vier Jahre umfassende) Zeitperioden angewendet werden, innerhalb derer wieder jeweils ein quasi-stationärer Zustand angenommen wird. Eine vielleicht zufriedenstellendere, aber auch deutlich aufwendigere, Möglichkeit bestünde darin, den Inversionsalgorithmus dahingehend zu erweitern, daß auch Schwankungen der Methanemissionen von Jahr zu Jahr zugelassen werden.

Literaturhinweise

- AFEAS (Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study), Chlorofluorocarbons (CFC's) 11 and 12: Annual production for the years 1931–1975 and annual production and sales for the years 1976–1991, Washington, D.C., **1992**
- Aselmann, I. und P.J. Crutzen: "Global distribution of natural freshwater wetlands and rice paddies, their net primary productivity, seasonality and possible methane emissions", *Journal of Atmospheric Chemistry*, Band 8, S. 307–358, **1989**
- Bergamaschi, P.: "Messungen der $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ - und $^{12}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnisse an Proben atmosphärischer Methanquellen mittels Diodenlaserabsorptionsspektroskopie", *Dissertation, Universität Heidelberg*, Heidelberg, D, **1993**
- Bingemer, H.G. und P.J. Crutzen: "The Production of Methane From Solid Wastes", *Journal of Geophysical Research*, Band 92, S. 2181–2187, **1987**
- Boden, T.A., R.J. Sepanski und F.W. Stoss (Hrsg.): "TRENDS '91 - A compendium of data on global change", *Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Publication No. ORNL/CDIAC-46, ESD Publication No. 3746*, S. 232–332, Oak Ridge, Tennessee, USA, **1991**
- Brown, M.: "Deduction of Emissions of Source Gases Using an Objective Inversion Algorithm and a Chemical Transport Model", *Journal of Geophysical Research*, Band 98, S. 12639–12660, **1993**
- Brühl, C.: "An efficient model for changes of global climate and composition of the atmosphere due to human activities", *Dissertation, Universität Mainz*, Mainz, D, **1987**
- Brühl, C. und P.J. Crutzen: "On the Disproportionate Role of Tropospheric Ozone As A Filter Against Solar UV-B-Radiation", *Geophysical Research Letters*, Band 16, S. 703–706, **1989**
- Brühl, C. und P.J. Crutzen: "MPIC Two-Dimensional Model", in: "The Atmospheric Effects of Stratospheric Aircraft: Report of the 1992 Models and Measurements Workshop", hrsg. v. M.J. Prather und E.E. Remsberg, *NASA Reference Publication 1292, Band I*, S. 103–104, **1993**
- Brühl, C., T. Peter, G. Moortgart, D. Boglu, R. Meller, G. Brasseur und I.S.A. Isaksen: "Modellstudie zu Ozonzerstörung und Treibhauseffekt von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit Schwerpunkt bei FCKW-Ersatzstoffen", *Schlußbericht zum FE-Vorhaben 10402729*, Umweltbundesamt, Berlin, D, **1993**
- Butler, J.H., J.W. Elkins, T.M. Thompson, B.D. Hall, T.H. Swanson und V. Koropalov: "Oceanic Consumption of CH_3CCl_3 : Implications for Tropospheric OH ", *Journal of Geophysical Research*, Band 96, S. 22347–22355, **1991**
- Cahoon, D.R. Jr., B.J. Stocks, J.S. Levine, W.R. Cofer III. und K.P. O'Neill: "Seasonal distribution of African savanna fires", *Nature*, Band 359, S. 812–815, **1992**
- Cantrell, C.A., R.E. Shetter, A.H. McDaniel, J.G. Calvert, J.A. Davidson, D.C. Lowe, S.C. Tyler, R.J. Cicerone und J.P. Greenberg: "Carbon kinetic isotope effect in the oxidation of methane by hydroxyl radical", *Journal of Geophysical Research*, Band 95, S. 22455–22462, **1990**
- Chappellaz, J., J.M. Barnola, D. Raynaud, Y.S. Korotkevich, C. Lorins: "Ice-core record of atmospheric methane over the past 160,000 years", *Nature*, Band 345, S. 127–131, **1990**
- Cicerone, R. und R. Oremland: "Biogeochemical aspects of atmospheric methane", *Global Biogeochemical Cycles*, Band 2, S. 299–327, **1988**
- Craig, H.: "Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Band 12, S. 133–149, **1957**
- Craig, H. und C.C. Chou: "Methane: the record in polar ice cores", *Geophysical Research Letters*, Band 9, S. 1221–1224, **1982**
- Crutzen, P.J. und L.T. Gidel: "A two-dimensional photochemical model of the atmosphere" (2), *Journal of Geophysical Research*, Band 88, S. 6641–6661, **1983**
- Crutzen, P.J., I. Aselmann und W. Seiler: "Methane production by domestic animals, wild ruminants, other herbivorous fauna, and humans", *Tellus*, Band 38B, S. 271–284, **1986**
- Crutzen, P.J. und C. Brühl: "The Impact of Observed Changes in Atmospheric Composition on Global Atmospheric Chemistry and Climate", in: "The Environmental Record in

- Glaciers and Ice Sheets", S. 249–266, hrsg. v. H. Oeschger und C.C. Langway Jr. Dahlem-Konferenzen, J. Wiley & Sons, 1989
- Crutzen, P.J. und P.H. Zimmermann: "The changing photochemistry of the troposphere", *Tellus*, Band 43AB, S. 136–151, 1991
- Crutzen, P.J. und C. Brühl: "A Model Study of Atmospheric Temperatures and The Concentrations of Ozone, Hydroxyl, and Some Other Photochemically Active Gases During The Glacial, The Preindustrial Holocene and The Present", *Geophysical Research Letters*, Band 20, S. 1047–1050, 1993
- Crutzen, P.J., F.J. Dentener, M. Kanakidou, J. Lelieveld und P.H. Zimmermann: "A global three-dimensional study of the fate of HCFCs and HFC-134a in the troposphere", in: AFEAS-Report 1993, 1993
- Cunnold, D.M., P.J. Fraser, R.F. Weiss, R.G. Prinn, P.G. Simmonds, B.R. Miller, F.N. Alyea und A.J. Crawford: "Global trends and annual releases of CCl_3F and CCl_2F_2 estimated from ALE/GAGE and other measurements from July 1978 to June 1991", *Journal of Geophysical Research*, Band 99, S. 1107–1126, 1994
- Dentener, F.J. und P.J. Crutzen: "Reaction of N_2O_5 on Tropospheric Aerosols: Impact on the Global Distributions of NO_x , O_3 , and OH ", *Journal of Geophysical Research*, Band 98, S. 7149–7163, 1993
- Dentener, F.J.: "Heterogenous Chemistry in the Troposphere", *Dissertation, Faculteit Natuur- en Sterrenkunde, Universiteit Utrecht*, Utrecht, NL, 1993
- Deutscher Bundestag (Hrsg.): "Schutz der Erdatmosphäre — Eine internationale Herausforderung", *Zwischenbericht der Enquete-Kommission des 11. Deutschen Bundestages "Vorsorge zum Schutz der Erdatmosphäre"*, Bonn, D, 1988
- Dianov-Klokov, V.I. und L.N. Yurganov: "A Spectroscopic Study of the Global Space-time Distribution of Atmospheric Carbon Monoxide", *Tellus* 33, S. 262–273, 1981
- Dianov-Klokov, V.I., L.N. Yurganov, E.I. Grecho und A.V. Dzhola: "Spectroscopic Measurements of Atmospheric Carbon Monoxide and Methane. 1: Latitudinal Distribution", *Journal of Atmospheric Chemistry*, Band 8, S. 139–151, 1989
- Dianov-Klokov, V.I. und L.N. Yurganov: "Spectroscopic Measurements of Atmospheric Carbon Monoxide and Methane. 2: Seasonal Variations and Long-Term Trends", *Journal of Atmospheric Chemistry*, Band 8, S. 153–164, 1989
- Dlugokencky, E.J., K.A. Masaire, P.M. Lang, P.P. Tans, L.P. Steele und E.G. Nisbet: "A dramatic decrease in the growth rate of atmospheric methane in the northern hemisphere during 1992", *Geophysical Research Letters*, Band 21, S. 45–48, 1994
- Dörr, H., L. Katruff und I. Levin: "Soil Texture Parametrization of the Methane Uptake In Aerated Soils", *Chemosphere*, Band 26, S. 697–713, 1993
- Enting, I.G.: "Inverse Problems in Atmospheric Constituent Studies. III: Estimating Errors in Surface Sources", wird erscheinen in: *Inverse Problems*, 1993
- Enting, I.G., C.M. Trudinger, R.J. Francey und H. Granek: "Synthesis Inversion of Atmospheric CO_2 Using the GISS Tracer Transport Model", *CSIRO Division of Atmospheric Research Technical Paper No. 29*, CSIRO Australien, 1993
- Fisher, D.A., C.H. Hales, D.L. Filkin, M.W.K. Ko, N.D. Sze, P.S. Connell, D.J. Wuebbles, I.S.A. Isaksen und F. Stordal: "Model calculations of the relative effects of CFCs and their replacements on stratospheric ozone", *Nature*, Band 344, S. 508–512, 1990
- Fisher, D.: *NASA Report on Concentrations, Lifetimes and Trends of CFC's, Halons and Related Species*, Kapitel 2, 1993, in Druck
- Fung, I.Y., J. John, J. Lerner, E. Matthews, M. Prather, L.P. Steele und P.J. Fraser: "Three-Dimensional Model Synthesis of the Global Methane Cycle", *Journal of Geophysical Research*, Band 96, S. 13.033–13.065, 1991
- Galbally, I.E. und C.R. Roy: "Destruction of ozone at the earth's surface", *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, Band 106, S. 599–620, 1980
- Golombek, A. und R. Prinn: "A global three-dimensional model of the circulation and chemistry of $CFCl_3$, CF_2Cl_2 , CH_3CCl_3 , CCL_4 and N_2O ", *Journal of Geophysical Research*, Band 91, S. 3985–4001, 1986
- Graedel, T.E. und P.J. Crutzen: "Atmospheric Change — An Earth System Perspective", *W.H. Freeman and Company*, New York, USA, 1993
- Graßl, H.: "Anthropogene Beeinflussung des Klimas", Vortrag auf der Festsitzung der 53. Physikertagung in Bonn, *Physikalische Blätter*, Band 45, S. 199–206, 1989

- Hagemann, R., G. Nief und E. Roth: "Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters, absolute D/H ratio for SMOW", *Tellus*, Band 22, S. 712–715, 1970
- Hao, W.M., M.-H. Liu und P.J. Crutzen: "Estimates of annual and regional releases of CO₂ and other trace gases to the atmosphere from fires in the tropics, based on the FAO statistics for the period 1975–1980", in: "Fire in the Tropical Biota", hrsg. von J.G. Goldammer, *Ecological Studies*, Band 84, Springer - Verlag Berlin, Heidelberg, 1990
- Hartley, D. und Prinn, R.: "Feasibility of Determining Surface Emissions of Trace Gases Using an Inverse Method in a Three-Dimensional Chemical Transport Model", *Journal of Geophysical Research*, Band 98, S. 5183–5197, 1993
- Hartley, D., D. Williamson, P. Rasch und R. Prinn: "An examination of tracer transport in the NCAR CCM2 by comparison of CFC1₃ simulations with ALE/GAGE observations." *Journal of Geophysical Research*, 1994, in Druck
- Heimann, M. und C.D. Keeling: "A Three-Dimensional Model Of Atmospheric CO₂ Transport Based On Observed Winds" (2), *Geophysical Monograph*, S. 237–275, 1989
- Heimann, M., P. Monfray und G. Polian: "Modeling the longe-range transport of ²²²Rn to subantarctic and antarctic areas", *Tellus*, Band 42B, S. 83–99, 1990
- Heimann, M.: "The global atmospheric tracer model TM2: Model description and user manual", wird erscheinen als *DKRZ-Report*, Hamburg, D, 1994
- Hein, R. und M. Heimann: "Determination of Global Scale Emissions of Atmospheric Methane Using an Inverse Modelling Method", in: "Non CO₂ Greenhouse Gases" — Proceedings of the International Symposium, Maastricht, 13.–15. Dezember 1993, hrsg. von J. v. Ham, *Kluwer-Verlag*, Dordrecht, NL, 1994, in Druck
- Holton, J.R.: "On the global exchange of mass between the stratosphere and troposphere", *Journal of Atmospheric Science*, Band 47, S. 392–395, 1990
- Isaksen, I.S.A.: "Is the Oxidizing Capacity of the Atmosphere Changing?", *The Changing Atmosphere*, S. 141–157, *Dahlem - Konferenzen 1988*, hrsg. v. E.S. Rowland, 1988
- Isaksen, I.S.A., V. Ramaswamy, H. Rodhe und T.M.L. Wigley: "Radiative Forcing of Climate", in: "Climate Change 1992 — The Supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment", hrsg. von J.T. Houghton, B.A. Callander und S.K. Varney, *Cambridge University Press*, Cambridge, GB, 1992
- Jacob, D.J., M.J. Prather, S.C. Wofsy und M.B. McElroy: "Atmospheric Distribution of ⁸⁵Kr Simulated With a General Circulation Model", *Journal of Geophysical Research*, Band 92, S. 6614–6626, 1987
- Kanakidou, M., H.B. Singh, K.M. Valentin und P.J. Crutzen: "A Two-Dimensional Study of Ethane and Propane Oxidation in the Troposphere", *Journal of Geophysical Research*, Band 96, S. 15395–15413, 1991
- Kanakidou, M., F.J. Dentener und P.J. Crutzen: "A Global Three-Dimensional Study of the Degradation of HCFCs, HFC-134a in troposphere", *proceedings STEP-HALOSIDE/AFEAS workshop*, Dublin, 1993
- Khalil, M.A.K. und R.A. Rasmussen: "Temporal variations of trace gases in ice cores", in: "The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets", S. 193–206, hrsg. von H. Oeschger und C.C. Langway Jr., *John Wiley and Sons*, 1989
- Khalil, M.A.K. und R.A. Rasmussen: "Decreasing trend of methane: unpredictability of future concentrations", *Chemosphere*, Band 26, S. 803–814, 1993
- Kowalczyk, M., E. Bauer: "Lightning as a Source of NO_x in the Troposphere", *Rep. FAA-EE-82-4 U.S. Dep. of Transportation*, Washington D.C., USA, 1982
- Kunz, C.: "Carbon-14 Discharge at Three Light-Water Reactors", *Health Physics*, Band 49, S. 25–35, 1985
- Lang, P.M., L.P. Steele, R.C. Martin und K.A. Masarie: "Atmospheric methane data for the period 1983–1985 from the NOAA/GMCC global cooperative flask sampling network", *NOAA Technical Memorandum ERL CMDL-1*, 1990a
- Lang, P.M., L.P. Steele und R.C. Martin: "Atmospheric methane data for the period 1986–1988 from the NOAA/CMDL global cooperative flask sampling network", *NOAA Technical Memorandum ERL CMDL-2*, 1990b
- Langner, J. und Rodhe, H.: "A Global Three-Dimensional Model of the Tropospheric Sulfur Cycle", *Journal of Atmospheric Chemistry*, Band 13, S. 225–265, 1991
- Lanly, J.P.: "Tropical forest resources", *FAO For. Pap.*, Band 30, FAO, Rom, I, 1982
- Lassey, K.R., D.C. Lowe, C.A.M. Brenninkmeijer und A.J. Gomez: "Atmospheric Methane and its Carbon Isotopes in the Southern Hemisphere: Their Time Series and an

- Instructive Model", *Chemosphere, Band 26, S. 95–109, 1993*
- Lelieveld, J. und P.J. Crutzen: "Influences of cloud photochemical processes on tropospheric ozone", *Nature, Band 343, S. 227–233, 1990*
- Lelieveld, J., P.J. Crutzen und C. Brühl: "Climate Effects of Atmospheric Methane", *Chemosphere, Band 26, S. 739–768, 1993*
- Lerner, J., E. Matthews und I. Fung: "Methane Emissions from Animals: A Global High-Resolution Data Base", *Global Biogeochemical Cycles, Band 2, S. 139–156, 1988*
- Levin, I., P. Bergamaschi, H. Dörr und D. Trapp: "Stable isotopic signature of methane from major sources in Germany", *Chemosphere, Band 26, S. 161–177, 1993*
- Levin, I.: "The Recent State of Carbon Cycling through the Atmosphere", in: "Carbon Cycling in the Glacial Ocean: Constraints on the Ocean's Role in Global Change", hrsg. von R. Zahn, *Springer - Verlag, Heidelberg, 1994, in Druck*
- Levy, H. II.: "Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted", *Science, Band 173, S. 141–143, 1971*
- Lind, J.A. und G.L. Kok: "Henry's law Determinations for Aqueous Solutions of Hydrogen Peroxide, Methylhydroperoxide, and Peroxyacetic Acid", *Journal of Geophysical Research, Band 91, S. 7889–7895, 1986*
- Louis, J.-F.: "A Parametric Model of Vertical Eddy Fluxes in the Atmosphere", *Boundary Layer Meteorology, Band 17, S. 187–202, 1979*
- Marland, G.: "Fossil fuel CO₂ emissions: three countries account for 50% in 1986", in: *CDIAC Communications, Winter 1989, 1989*
- Matthews E. und I.Y. Fung: "Methane emissions from natural wetlands: global distribution, area and environment of characteristics of sources", *Global Biogeochemical Cycles, Band 1, S. 61–86, 1987*
- Midgley, P.M.: "The Production and Release to The Atmosphere of 1,1,1-Trichloroethane (Methyl Chloroform)", *Atmospheric Environment, Band 23, S. 2663–2665, 1989*
- De More, W.B., S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb und M.J. Molina: "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling — Evaluation Number 10", *JPL Publication 92-20, Pasadena, California, USA, 1992*
- Newell, R.W., J.W. Kidson, D.G. Vincent und G.J. Boer: "The general circulation of the tropical atmosphere and interactions with extratropical latitudes", *MIT Press, Band 2, Cambridge, Mass., USA, 1974*
- Pearman, G.I., D. Etheridge, F. de Silva und P.J. Fraser: "Evidence of changing concentrations of atmospheric CO₂, N₂O and CH₄ from air bubbles in Antarctic ice", *Nature, Band 320, S. 248–250, 1986*
- Perner, D., U. Platt, M. Trainer, G. Hübler, J. Drummond, W. Junkermann, J. Rudolph, B. Schubert, K.J. Rumpel, G. Helas, A. Volz und D.H. Ehhalt: "Measurements of tropospheric OH concentrations: A comparison of field data with model predictions", *Journal of Atmospheric Chemistry, Band 5, S. 185–216, 1987*
- Prather, M.J., M.B. McElroy, S.C. Wofsy, G. Russell und D. Rind: "Chemistry of the Global Troposphere: Fluorocarbons as Tracers of Air Motion", *Journal of Geophysical Research, Band 92, S. 6579–6613, 1987*
- Press, W.H., B.P. Flannery, S.A. Teukolsky und W.T. Vetterling: "Numerical Recipes — The Art of Scientific Computing", *Cambridge University Press, Cambridge, GB, 1989*
- Prinn, R., D. Cunnold, P. Simmonds, F. Alyea, R. Boldi, A. Crawford, P. Fraser, D. Gutzler, D. Hartley, R. Rosen und R. Rasmusen: "Global Average Concentration and Trend for Hydroxyl Radicals Deduced From ALE/GAGE Trichlorethane (Methyl Chloroform) Data for 1978–1990", *Journal of Geophysical Research, Band 97, S. 2445–2462, 1992*
- Quay, P.D., S.L. King, J. Stutsman, D.O. Wilbur, L.P. Steele, I. Fung, R.H. Gammon, T.A. Brown, G.W. Farwell, P.M. Grootes und F.H. Schmidt: "Carbon Isotopic Composition of Atmospheric CH₄: Fossil and Biomass Burning Source Strengths", *Global Biogeochemical Cycles, Band 5, S. 25–47, 1991*
- Rasmussen, R.A. und M.A.K. Khalil: "Atmospheric methane in the recent and ancient atmospheres: concentrations, trends, and interhemispheric gradient", *Journal of Geophysical Research, Band 89, S. 11599–11605, 1984*
- Russell, G.L. und J.A. Lerner: "A new finite-differencing scheme for the tracer transport equation", *Journal of Applied Meteorology, Band 20, S. 1483–1498, 1981*

- Rust, F.: "Ruminant Methane $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ Values: Relation to Atmospheric Methane", *Science*, Band 211, S. 1044–1064, 1981
- Schoell, M.: "The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Band 44, S. 649–661, 1980
- Seiler, W. und R. Conrad: "Contribution of tropical ecosystems to the global budget of trace gases, especially CH_4 , H_2 , CO , and N_2O ", in: "The Geophysiology of Amazonia", hrsg. von R.E. Dickinson, *John Wiley Verlag, New York*, S. 133–160, 1987
- Selzer, H. und W. Zittel: "Klimawirksame Emissionen von Methangas — Untersuchung der weltweiten Methanemissionen aus der Nutzung fossiler Energieträger, der Abfallwirtschaft, der Landwirtschaft und der Erde", *Ludwig - Bolkow - Systemtechnik GmbH, Report No. 10/90, Ottobrunn*, 1990
- Spivakovsky, C.M., R. Yevich, J.A. Logan, S.C. Wofsy, M.B. McElroy und M.J. Prather: "Tropospheric OH in a Three-Dimensional Chemical Tracer Model: An Assessment Based on Observations of CH_3CCl_3 ", *Journal of Geophysical Research*, Band 95, S. 18441–18471, 1990
- Stauffer, B., G. Fischer, A. Neftel und H. Oeschger: "Increase of atmospheric methane recorded in Antarctic ice core", *Science*, Band 229, S. 1386–1389, 1985
- Steele, L.P., P.J. Fraser, R.A. Rasmussen, M.A.K. Khalil, T.J. Conway, A.J. Crawford, R.H. Gammon, K.A. Masarie und K.W. Thoning: "The Global Distribution of Methane in the Troposphere", *Journal of Atmospheric Chemistry*, Band 5, S. 125–171, 1987
- Steele, L.P. und P.M. Lang: "Atmospheric methane concentrations - the NOAA/CMDL global cooperative flask sampling network, 1983–1988", *ORNL/CDIAC-42, NDP-038. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee*, 1991
- Steele, L.P., E.J. Dlugokencky, P.M. Lang, P.P. Tans, R.C. Martin und K.A. Masarie: "Slowing down of the global accumulation of atmospheric methane during the 1980s", *Nature*, Band 358, S. 313–316, 1992
- Stevens, C.M. und A. Engelkemeir: "Stable carbon isotopic composition of methane from some natural and anthropogenic sources", *Journal of Geophysical Research*, Band 93, S. 725–733, 1988
- Talukdar, R.K., A. Mellouki, A.-M. Schmoltner, T. Watson, S. Montza und A.R. Ravishankara: "Kinetics of the OH Reaction with Methyl Chloroform and Its Atmospheric Implications", *Science*, Band 257, S. 227–230, 1992
- Tarantola, A. und B. Valette: "Inverse Problems = Quest of Information", *Journal of Geophysics*, Band 50, S. 159–170, 1982a
- Tarantola, A. und B. Valette: "Generalized Nonlinear Inverse Problems Solved Using the Least Squares Criterion", *Reviews of Geophysics and Space Physics*, Band 20, S. 219–232, 1982b
- Tarantola, A.: "Inverse Problem Theory", *Elsevier, Amsterdam, NL*, 1987
- Thompson, A.M.: "The Oxidizing Capacity of the Earth's Atmosphere: Probable Past and Future Changes", *Science*, Band 256, S. 1157–1165, 1992
- Thronton, G.: "Production, Sales, and Calculated Release of CFC-11 and CFC-12 Through 1987", *Chemical Manufacturers Association, Washington D.C.*, 1988
- Tiedtke, M.: "A Comprehensive Mass Flux Scheme for Cumulus Parametrization in Large-Scale Models", *Monthly Weather Review*, Band 117, S. 1779–1800, 1989
- Valentin, K.M.: "Numerical Modeling of the Climatological and Anthropogenic Influences on the Chemical Composition of the Troposphere Since the Last Glacial Maximum", *Dissertation, Fachbereich Geowissenschaften der Universität Mainz, Mainz, D*, 1990
- Wahlen, M., N. Tanaka, R. Henry, T. Yoshinari, R.G. Fairbanks, A. Shemesh und W.S. Broecker: " ^{13}C , D, and ^{14}C in Methane", *EOS Trans. American Geophysical Union*, Band 68, S. 1220, 1987
- Wahlen, M., N. Tanaka, R. Henry, B. Deck, J. Zeglen, J.S. Vogel, J. Southon, A. Shemesh, R. Fairbanks und W. Broecker: "Carbon-14 in Methane Sources and in Atmospheric Methane: The Contribution from Fossil Carbon", *Science*, Band 245, S. 286–290, 1989
- Wahlen, M.: "The global methane cycle", *Annual Review of Earth Planet Science*, Band 21, S. 407–426, 1993
- Watson, R.T., H. Rodhe, H. Oeschger und U. Siegenthaler: "Greenhouse Gases and Aerosols", in: "Climate Change — The IPCC Scientific Assessment", hrsg. von J.T. Houghton, G.J. Jenkins und J.J. Ephraums, *Cambridge University Press, Cambridge, GB*, 1990

- Watson, R.T., L.G. Meira Filho, E. Sanhueza und A. Janetos: "Greenhouse Gases: Sources and Sinks", in: "Climate Change 1992 — The Supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment", hrsg. von J.T. Houghton, B.A. Callander und S.K. Varney, *Cambridge University Press*, Cambridge, GB, **1992**
- Wesely, M.L.: "Parametrization of Surface Resistances to Gaseous Dry Deposition In Regional-Scale Numerical Models", *Atmospheric Environment*, Band 23, S. 1293–1304, **1989**
- Whiticar, M.J., E. Faber und M. Schoell: "Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO_2 reduction vs. acetate fermentation — Isotope evidence", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Band 50, S. 693–709, **1986**

Anhang A: Lösung des Minimierungsproblems

Die Gleichung (6.8) kann in der Form

$$S(\hat{x}) = (\hat{x} - x_0)^T \cdot \Sigma_0^{-1} \cdot (\hat{x} - x_0) \quad (A.1)$$

geschrieben werden, wenn x_0 den Vektor aus beobachteten Daten und Parametern,

$$x_0 = \begin{pmatrix} \chi_{\text{obs},1} \\ \vdots \\ \chi_{\text{obs},r} \\ \alpha_{\text{ap},1} \\ \vdots \\ \alpha_{\text{ap},s} \end{pmatrix}, \quad (A.2)$$

\hat{x} den Vektor der entsprechenden Modelllösungen,

$$\hat{x} = \begin{pmatrix} \chi_{\text{model},1} \\ \vdots \\ \chi_{\text{model},r} \\ \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_s \end{pmatrix} \quad (A.3)$$

und Σ_0 die Kovarianzmatrix der *a priori* Informationen bezeichnen. ¹ In der vorliegenden Arbeit wurde dabei stets davon ausgegangen, daß die *a priori* Informationen aus den verschiedenen Meßpunkten bzw. über die verschiedenen Methanquellen unabhängig voneinander gewonnen worden sind, die Kovarianzmatrix Σ_0 also die einfache Form einer Diagonalmatrix,

$$\Sigma_0 = \begin{pmatrix} \Sigma_{p,0} & 0 \\ 0 & \Sigma_{d,0} \end{pmatrix} = \text{diag} \{ \sigma_{d,1}^2, \dots, \sigma_{d,r}^2, \sigma_{p,1}^2, \dots, \sigma_{p,s}^2 \} \quad (A.4)$$

annimmt. ² Der Zusammenhang von Daten und Parametern ist durch die Modellgleichungen (6.2) und (6.16), ausgewertet an den Meßpunkten $1, \dots, r$,

¹ r bezeichnet die Anzahl der Meßpunkte und s die der Methanquellen, inclusive der Senken und der homogenen Lösung, die α_j , α_0 und α_{00} aus Gleichung (6.2) sind entsprechend umzunummerieren.

² Die Varianzen wurden hier mit σ^2 bezeichnet; als ihre Werte sind die entsprechenden empirischen Varianzen, welche in Gleichung (6.8) mit s^2 bezeichnet wurden, einzusetzen.

gegeben. Diese sind von der funktionalen Form

$$\begin{aligned} p_1 &= g^{(1)}(p_1, \dots, p_s) \\ &\vdots \\ p_r &= g^{(r)}(p_1, \dots, p_s) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

oder — in Matrixschreibweise —

$$d = g(p) \quad (\text{A.6}),$$

wenn man die beobachteten Daten mit d_j ($j = 1, \dots, r$) und die Parameter mit p_i ($i = 1, \dots, s$) bezeichnet. Da χ_{model} nach Gleichung (6.2) linear von den Parametern α_j abhängt, ist das Problem für die Modellierung des CH_4 -Mischungsverhältnisses linear, das heißt man kann $g(p)$ in der einfachen Form

$$g(p) = G \cdot p \quad (\text{A.7})$$

schreiben, wobei G die Matrix der partiellen Ableitungen

$$G^{(i,k)} = \frac{\partial g^{(i)}}{\partial p_k} \quad (\text{A.8})$$

bezeichnet. (A.6) nimmt also die einfachere, lineare Form

$$d - G \cdot p = 0 \quad (\text{A.9})$$

an. Die Lösung des Optimierungsproblems (A.1) und (A.9) ist durch

$$\hat{p} = p_0 - \Sigma_{p,0} \cdot G^T \cdot (\Sigma_{d,0} + G \cdot \Sigma_{p,0} \cdot G^T)^{-1} \cdot (d_0 - G \cdot p_0) \quad (\text{A.10})$$

gegeben. Die *a posteriori* Kovarianzmatrix der Parameter, Σ_p , ergibt sich zu

$$\Sigma_p = \Sigma_{p,0} - \Sigma_{p,0} \cdot G^T \cdot (\Sigma_{d,0} + G \cdot \Sigma_{p,0} \cdot G^T)^{-1} \cdot G \cdot \Sigma_{p,0}. \quad (\text{A.11})$$

Etwas komplizierter wird die Sache, wenn man auch die Isotopenverhältnisse einbeziehen will. Die Modellgleichung ist in diesem Fall nämlich nicht mehr linear, denn in (6.16) tauchen — wenn man Gleichung (6.7) beachtet — implizit Produkte $\alpha_j \cdot \Delta_j$ auf. In diesem Fall ist die Lösung von (A.1) und (A.6) nur iterativ möglich. Wenn die Matrix der partiellen Ableitungen $G^{(i,k)}$ stetig von p abhängt, was im Falle der Modellierung des atmosphärischen Methankreislaufs sicher der Fall ist, kann man die von Tarantola und Valette

[1982b] angegebene Fixpunktmethod verwenden, und die Iteration zur Lösung des Optimierungsproblems für die Parameter ist durch

$$\hat{p}_{k+1} = p_0 + \Sigma_{p,0} \cdot G_k^T \cdot (\Sigma_{d,0} + G_k \cdot \Sigma_{p,0} \cdot G_k^T)^{-1} \cdot (d_0 - g(\hat{p}_k) + G_k \cdot (\hat{p}_k - p_0)) \quad (A.12)$$

gegeben, wenn der Index k den k -ten Iterationsschritt bezeichnet. (A.12) kann auch in der mathematisch äquivalenten — und in unserem Fall weniger Computer-Rechenzeit verbrauchenden — Form

$$\hat{p}_{k+1} = p_0 + \left(G_k^T \cdot \Sigma_{d,0}^{-1} \cdot G_k + \Sigma_{d,0}^{-1} \right)^{-1} \cdot G_k^T \cdot \Sigma_{d,0}^{-1} \cdot (d_0 - g(\hat{p}_k) + G_k (\hat{p}_k - p_0)) \quad (A.13)$$

geschrieben werden kann. Für die Daten gilt dann

$$\hat{d}_{k+1} = g(\hat{p}_k) + G_k \cdot (\hat{p}_{k+1} - \hat{p}_k). \quad (A.14)$$

Für eine ausführlichere Diskussion dieses Optimierungsproblems und eine exakte Herleitung aller hier angegebenen Gleichungen sei auf die Arbeit von Tarantola und Valette [1982b] verwiesen.

Anhang B: Chemische Formeln

CF_2Cl_2	FCKW F11 (Freon 11)
$CFCl_3$	FCKW F12 (Freon 12)
CH_2O	Formaldehyd
CH_3CCl_3	Methylchloroform
CH_3O_2	Methylperoxiradikal
CH_3O_2H	Methylhydroperoxid
CH_4	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO_2	Kohlendioxid
D	Deuterium (Wasserstoffisotop 2)
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
H	Wasserstoffatom
H_2	Wasserstoffmolekül
H_2O	Wasser
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
HO_2	Hydroperoxiradikal
HNO_3	Salpetersäure
N	Stickstoff
NO	Stickstoffmonoxid
NO_2	Stickstoffdioxid
NO_x	Stickoxide ($:= NO + NO_2$)
N_2O	Lachgas, Distickstoffoxid
N_2O_5	Distickstoffpentoxid
O	Sauerstoffatom
O_2	Sauerstoffmolekül
O_3	Ozon
$O(^1D)$	elektronisch angeregtes Sauerstoffatom
OH	Hydroxylradikal
$^{12}C, ^{13}C, ^{14}C$	Kohlenstoffisotope 12, 13 und 14
$^{12}CH_4, ^{13}CH_4, ^{14}CH_4$	Methanmolekül mit entsprechendem Kohlenstoffisotop
$^{12}CH_3D$	Methanmolekül mit Deuteriumatom
^{85}Kr	Kryptonisotop 85
^{222}Rn	Radonisotop 222
M	dritter Stoßpartner einer chemischen Reaktion

Anhang C: Physikalische, meteorologische und atmosphärenchemische Größen und Konstanten

Größe	Einheit bzw. Wert	
[·]	atmosphärische Konzentration eines Spurengases	$[cm^{-3}]$
Δz_k	Dicke der k-ten Modellschicht	$[m]$
δ	δ -Wert des Isotopenverhältnisses	(dimensionslos)
$\delta^{13}, \delta D$	siehe (5.1) bzw. (5.3)	(dimensionslos)
δ_{cloud}	Flüssigwassergehalt einer Wolke	$[1g \cdot m^{-3}]$
δ_{water}	Dichte von Wasser	$[1kg \cdot m^{-3}]$
ϵ	in Wasser gelöster Teil eines Spurengases	(dimensionslos)
ϵ	siehe (2.11)	
λ	Wellenlänge	$[nm]$
λ_{OH}	Abbaurrate bzgl. Reaktion mit OH	$[a^{-1}]$
σ	σ -Koordinaten, siehe (2.2)	(dimensionslos)
τ	interhemisphärische Austauschzeit	$[a]$
τ	Lebensdauer eines Spurengases	$[a]$
$\Phi_{N \rightarrow S}$	Fluß eines Spurengases über den Äquator	$[kg \cdot s^{-1}]$
χ	Volumenmischungsverhältnis	$[ppmv, ppbv, pptv]$
ψ	siehe (6.5)	
C	atmosphärische Konzentration eines Spurengases	$[cm^{-3}]$
f_k	siehe (3.9)	
F	Fluß eines Spurengases, Emissionsrate	$[cm^{-2} s^{-1}]$
H	Henry-Konstante	$[mol \cdot l^{-1} atm^{-1}]$
$h\nu$	Licht, Photonenenergie	
J	Photolyserate	$[s^{-1}]$
k	Reaktionsrate	$[cm^3 \cdot s^{-1}]$
L	Abbaurrate	$[s^{-1}]$
L	siehe (3.9)	(dimensionslos)
L_k	Depositionsrate	$[s^{-1}]$
M, ρ	Anzahl der Luftmoleküle pro Volumen	$[cm^{-3}]$
M_N	Masse eines Spurengases, die sich in der Nordhemisphäre befindet	$[kg]$
M_S	Masse eines Spurengases, die sich in der Südhemisphäre befindet	$[kg]$
P	Produktionsrate	$[cm^{-3} s^{-1}]$
P	Niederschlagsintensität	$[mm \cdot d^{-1}]$
p	Luftdruck	$[hPa]$
p_s	Oberflächenluftdruck	$[hPa]$
p_{top}	Luftdruck am oberen Rand der Modellatmosphäre	$[10hPa]$
Q	Volumenquelle	$[kg \cdot m^{-3} s^{-1}]$
Q	Methanquelle	$[Tg/a]$
Q	Methanquelle, normiert auf 1 Tg/a	
R	Isotopenverhältnis	(dimensionslos)
R	universelle Gaskonstante	$[8.314JK^{-1}mol^{-1}]$
T	Temperatur (absolut)	$[K]$
v	Depositionsgeschwindigkeit	$[cm \cdot s^{-1}]$
	Stoffmenge	$[mol]$
	(1mol entspricht N_A Teilchen, $N_A = 6,023 \dots \cdot 10^{23}$)	

Anhang D: Einheiten und Umrechnungsfaktoren

Zeit

<i>a</i>	Jahr ($1a = 365d = 8760h = 3,1536 \cdot 10^7s$)
<i>d</i>	Tag ($1d = 24h = 86400s$)
<i>h</i>	Stunde ($1h = 3600s$)
<i>s</i>	Sekunde

Länge

<i>m</i>	Meter
----------	-------

Masse

<i>g</i>	Gramm
----------	-------

Temperatur

<i>K</i>	Kelvin
$^{\circ}C$	Grad Celsius ($0^{\circ}C$ entsprechen $273,15K$)

Stoffmenge

<i>mol</i>	$1mol$ entspricht N_A Teilchen; $N_A = 6,023 \dots \cdot 10^{23}$
------------	---

Volumen

m^3	Kubikmeter
<i>l</i>	Liter ($1l = 10^{-3}m^3 = 10^3cm^3$)
cm^3	Kubikzentimeter

Druck

<i>Pa</i>	Pascal ($1Pa = 1Nm^{-2} = 1kgm^{-1}s^{-2}$)
<i>atm</i>	Atmosphäre ($1atm = 1013,25hPa$)

Mischungsverhältnisse

<i>ppmv</i>	parts per million by volume, Volumenanteil 10^{-6}
<i>ppbv</i>	parts per billion by volume, Volumenanteil 10^{-9}
<i>pptv</i>	parts per trillion by volume, Volumenanteil 10^{-12}

Anhang E: Vielfache physikalischer Einheiten

<i>T</i>	Tera	10^{12}
<i>G</i>	Giga	10^9
<i>M</i>	Mega	10^6
<i>k</i>	Kilo	10^3
<i>h</i>	Hekto	10^2
<i>d</i>	Dezi	10^{-1}
<i>c</i>	Zenti	10^{-2}
<i>m</i>	Milli	10^{-3}
μ	Mikro	10^{-6}
<i>n</i>	Nano	10^{-9}

Anhang F: Mathematische Symbole und Bezeichnungen

$:=$	wird definiert als
\approx	ist ungefähr gleich
∞	unendlich
σ^2	Varianz
$\text{diag}\{x_1, \dots, x_r\}$	r -reihige Diagonalmatrix mit Diagonalelementen x_1, \dots, x_r
e	Basis des natürlichen Logarithmus (2,718281828...)
\log_{10}	Logarithmus zur Basis 10
s_i^2, s_j^2, \dots	empirische Varianzen
X^T	zur Matrix X transponierte Matrix

Anhang G: Sonstige Abkürzungen und Symbole

2-D	zweidimensional
$\alpha_j, \alpha_{00}, \Delta_{00}, \Delta_j$	Parameter
$\alpha_{ap,j}, \dots$	<i>a priori</i> Wert des Parameters α_j, \dots
λ	globaler Skalierungsfaktor
Abb.	Abbildung
Äq.	Äquator
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
evtl.	eventuell
gg.	gegen
het.	heterogen
M	Modelloperator (inkl. Transport- und Senkenterm)
°N	Grad nördliche geographische Breite
Q_{10}	siehe Gleichung (5.4)
S	gewichtete Summe von Abweichungsquadraten (s.(2.9), (4.3) bzw. (6.8))
°S	Grad südliche geographische Breite
s.	siehe
z.B.	zum Beispiel