

# Sol FTIR mätningar vid Harestua solobservatorium under 2010.

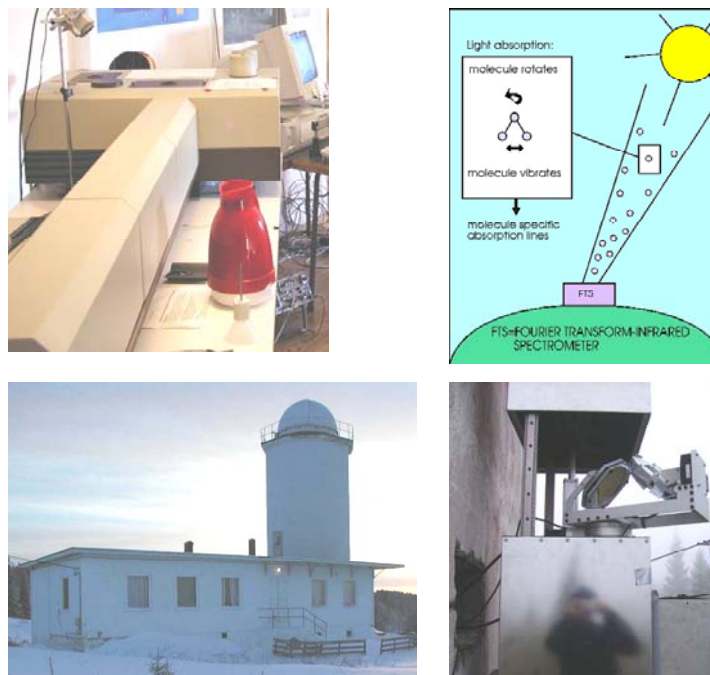
Johan Mellqvist och Jon Angelbratt och Glenn Persson  
Institutionen för Radio och Rymd, Chalmers Tekniska Högskola, S- 41296 Göteborg  
johan.mellqvist@chalmers.se

## Sammanfattning

Mätningar av den atmosfäriska kolumnen av väteklorid, ozon och ersättningsfreonet HCFC22 har, tillsammans med flera andra ämnen, genomförts under 53 dagar år 2010 från Harestua solobservatorium (60°N, 11°O). Mätningarna är en del i det Svenska naturvårdsverkets program: *Skyddande ozonskikt* och görs inom ramen för det globala nätverket NDACC. För Harestua mätstation finns sedan 1994 cirka 800 mätdagar lagrade i en databas, vilket möjliggör att studera trender av ovan nämnda ämnen. En analys av trenden för ozon indikerar en svag positiv trend på 0.25%/år. För HCl, i vilket merparten av atmosfären klor finns lagrat, erhålls en signifikant negativ trend på 0.90%/år och för HCFC 22 en positiv trend på 4.3%/år.

## 1 Bakgrund

Inom det globala nätverket NDACC (<http://www.ndsc.ncep.noaa.gov/>) vilket är aktivt sedan 1991, mäts idag den totala mängden av olika ämnen i atmosfären. Detta görs genom att mäta infraröda spektra av solen och ur dessa utvärdera den totala mängden (totalkolumnen) av ämnet som solljuset passerat, Figur 1. Mätningarna finansieras huvudsakligen av naturvårdsverket via programmet *skyddande ozonskikt*. Analysen av data har även finansierats via det just avslutade EU projektet HYMN vilket har fokuserat på metan och lustgas i stratosfären. Vi har också ingått i det integrerade EU projektet Geomon, vilka finansierar rapportering av HCl och ClONO<sub>2</sub> till en databas samt deltagande i möten.

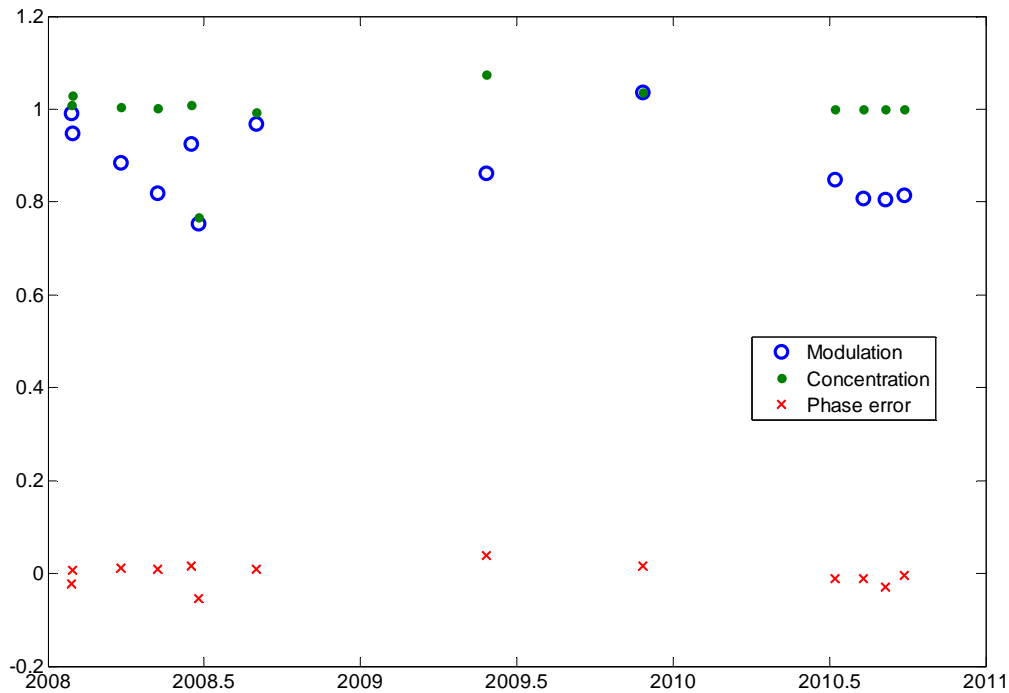


Figur 1. Infraröda spektra av solen mäts med en Fourier transform infraröd spektrometer (FTIR) och ur spektra utvärderas den totala mängden (totalkolumnen) av ämnet som solljuset passerat.

I Harestua, 50 km norr om Oslo, har solabsorptionsmätningar bedrivits sedan 1994, men några av de 17 stationer i nätverket, bl.a. Jungfraujoch, har varit verksamma sedan 1986. Orsaken till att det inte räcker med en mätstation, utan att man vill genomföra mätningar i ett nätverk, är att det finns skillnader i nordlig riktning i den atmosfäriska mängden, beroende på kemiska och meteorologiska orsaker. Generellt, ökar mängden "kolumnen" ju längre norrut man kommer. I den övre atmosfären, ovan 10 km, uppstår varje år en polarvirvel vilken bildar en transportbarriär mellan den arktiska och mellanlatitudinella luften. Innanför denna polarvirvel uppstår ozonuttuning beroende på att klor, som transporterats upptill stratosfären m.h.a. freoner, reagerar på ispartiklar och övergår från de kemisk inaktiva formerna väteklorid (HCl) och klornitrat (ClONO<sub>2</sub>) till klormonoxid (ClO) vilken bryter ner ozon katalytiskt. Ungefär 20-30% av ozonkolumnen i Arktis bryts på detta sätt ner under kalla vintrar. Variationerna med nordlig breddgrad försvårar att beräkna atmosfäriska trender från en enstaka mätstation, eftersom dess värden i viss mån beror på den atmosfäriska cirkulationen och trendanalys i ett nätverk är sålunda mer tillförlitligt. Summan av HCl och ClONO<sub>2</sub> står för mer än 92% av kloreten i den övre atmosfären, ovan 10 km, på mellanlatitud [Zander 1996, Nassar 2006]. Förhållandet mellan de två ämnen ovan varierar inbördes med mer ClONO<sub>2</sub> ju kallare och mörkare det är, dvs. med högre halter i norr och på vintern.

## 2 Mätningar och aktiviteter under 2010

Under 2010 har 53 dagar med högupplösta solabsorptionsmätningar genomförts, se tidserierna av s.k. reservoarämnena av klor (HCl, ClONO<sub>2</sub>) och fluor (HF), Figur 3 till Figur 5. Av dessa är 37 dagar kompletta i form av vilka ämnen som kunnat utvärderas ur spektra. Mätningar saknas dock helt för perioden 1 Juli till 23 Augusti, detta p.g.a. dålig väder och instrumentproblem. Mätdata fram till 2010 ska under sommaren 2011 arkiveras i det nya HDF formatet inom NDACC och inkluderar nu perioden från november 1994 till december 2010 av ämnena HCl, HF, HNO<sub>3</sub>, ClONO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, HCClF<sub>2</sub>, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, COF<sub>2</sub> och CO. Arkivet för Harestua innefattar nu totalt 793 mättdagar för HCl sedan 1994. Under 2010 har kvaliteten på de uppmätta solspektra generellt varit god, vilket uppmäts med gascellsmätning, detta kan ses i Figur 2. Vid dessa mätningar uppmäts linjebredderna av HBr i en cell som sätts in i instrumentet.

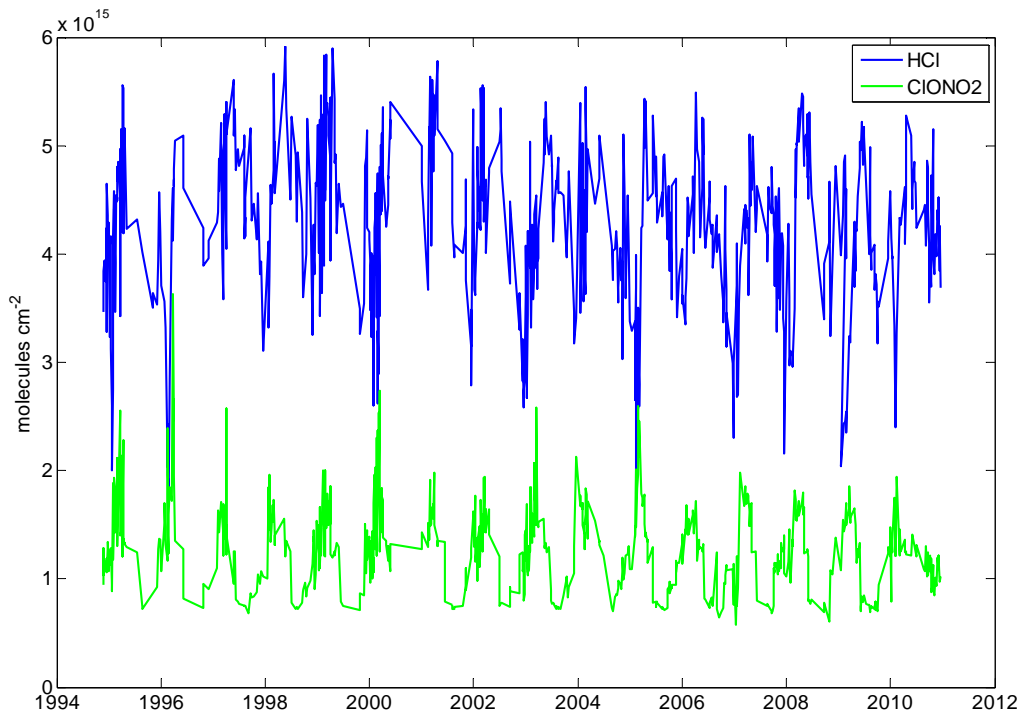


Figur 2. Kvalitetsmätningar av Harestua spektrometern. En modulation mellan 0.8-1 och ett fas-fel runt 0 representerar ett väl fungerande instrument. Koncentrationen bör vara konstant med tiden och indikerar att HBr cellen inte läcker gas.

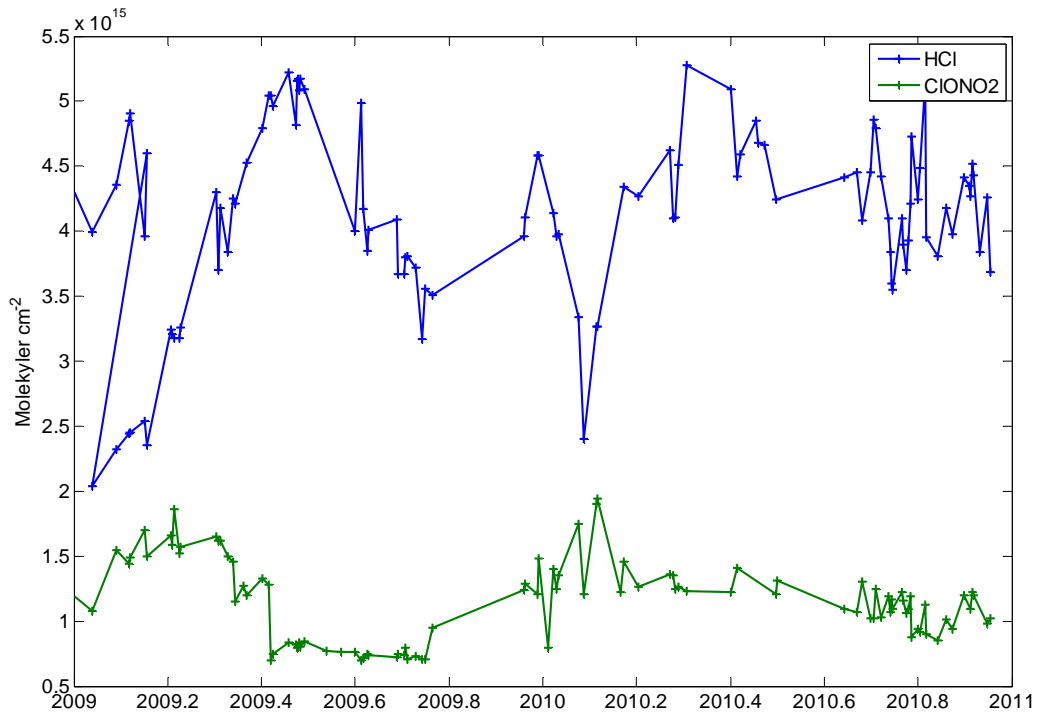
Vintern 2010 var till att börja med förhållandevis kall i den arktiska strosfären (polarvirveln) och i slutet av januari 2010 hamnade Harestua inuti polarvirveln vilket resulterade i en kompression av stratosfären, detta kan ses i Figur 6.

Under 2010 färdigställdes en artikel om långtidstrender i metan och lustgas för fyra Europeiska FTIR stationer. Artikeln är för närvarande under granskning i ACPD, en nätbaserad tidskrift för atmosfärforskning. Ytterligare en artikel rörande Harestua mätningarna är under granskning och kommer även den att publiceras på internet under våren 2011. Vi har även deltagit med ozon data till WMO rapporten *Scientific assessment of ozone depletion:2010* som utkom i mars det här året. En komplett lista av artiklar relaterade till Harestua är presenterad i kapitel 6.

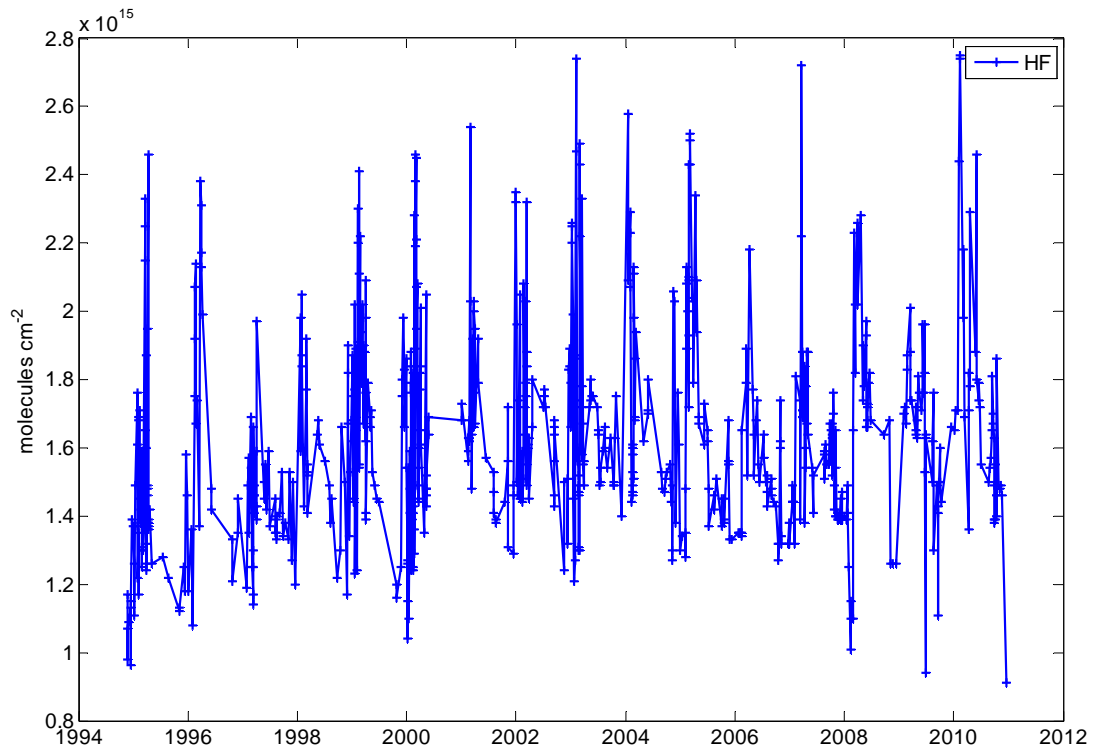
Under 2010 deltog vi inte i några konferenser utan fokuserad på forskning i form av de två ovan nämnda papprena. Dessa kommer att presenteras i en rad forum under 2011.



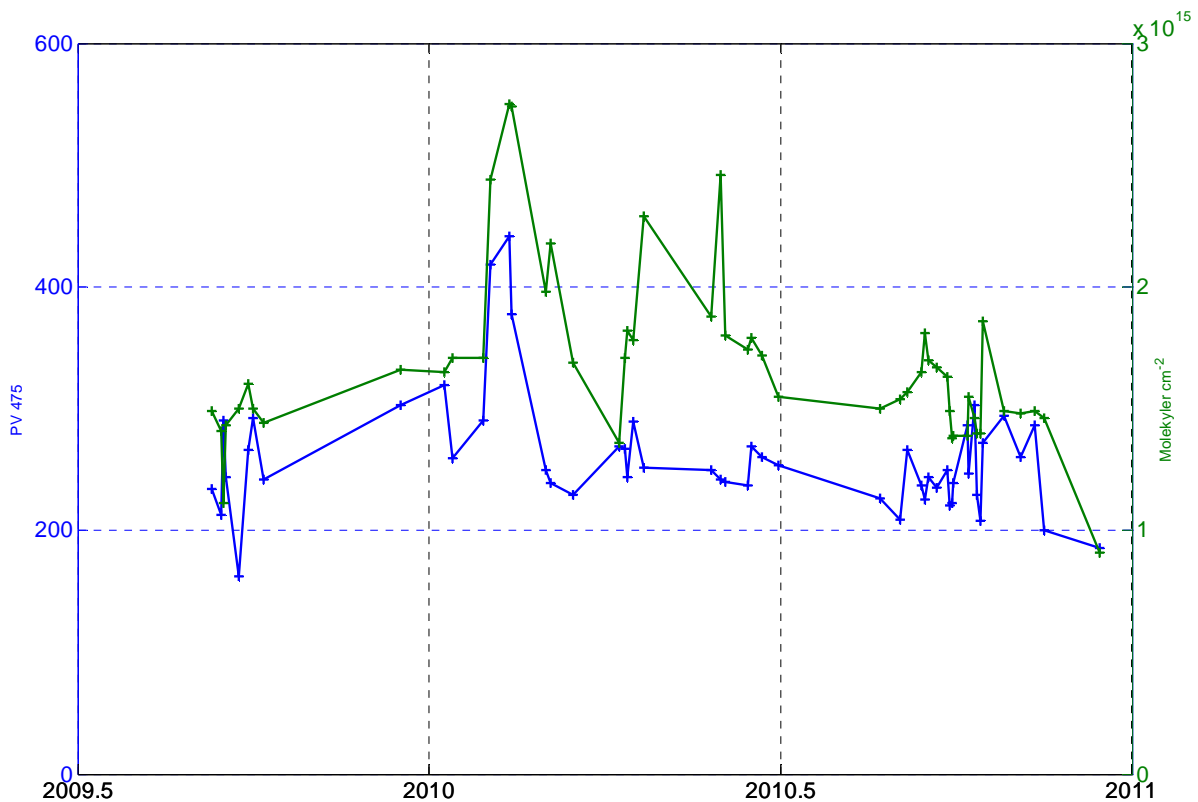
Figur 3. HCl och ClONO<sub>2</sub> kolumndata vid Harestua mätstation 1994 till 2010.



Figur 4. HCl och ClONO<sub>2</sub> kolumndata vid Harestua mätstation år 2009 och 2010.



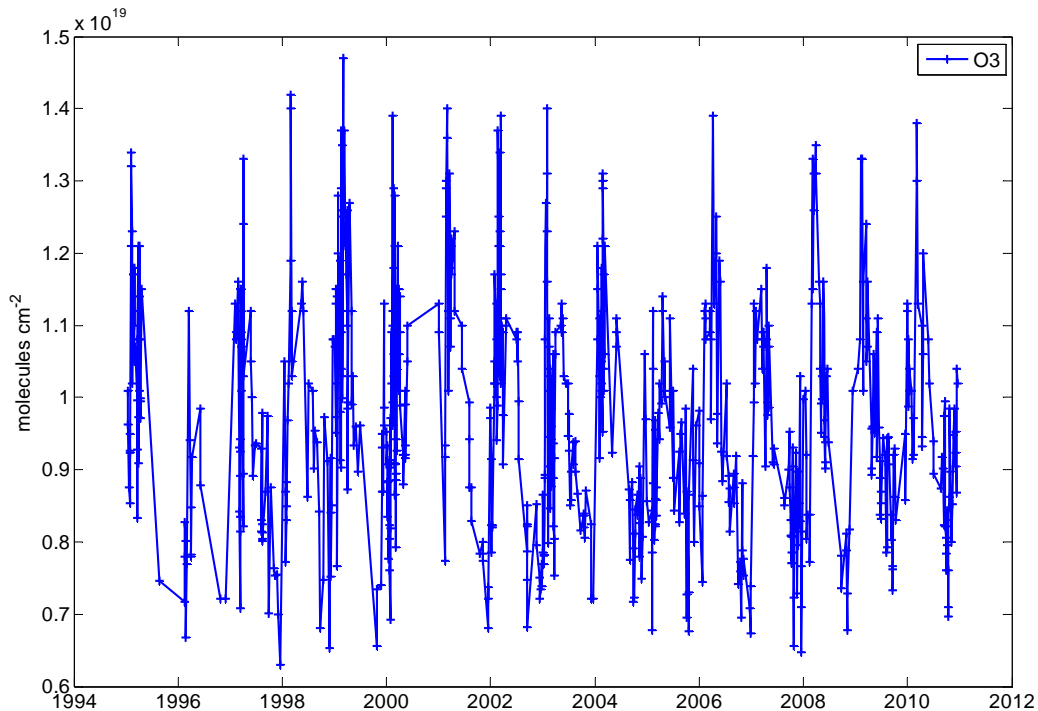
Figur 5. HF-kolumndata vid Harestua mätstation 1994 till 2010.



Figur 6. PV 475 (blå) och kolumnmätningarna av HF (grön) vid Harestua för vintern 2010 och 2011.

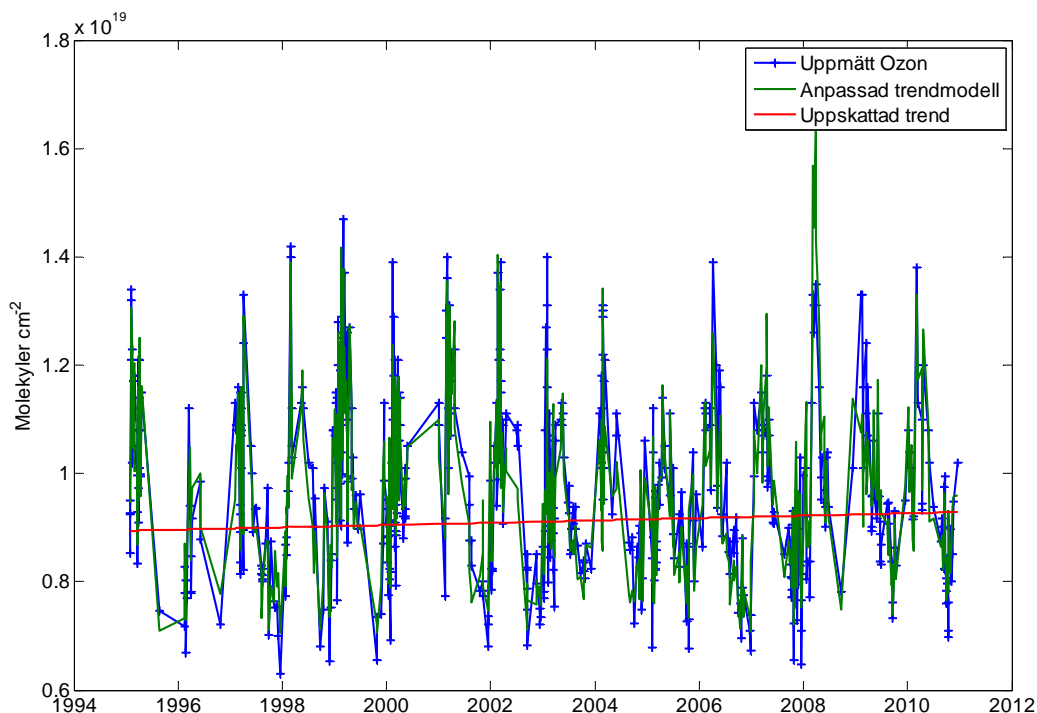
#### 4 Stratosfäriska trender

Det finns totalt 17 år av atmosfäriska mätningar i Harestua med år 2010 inkluderat. Detta gör det väldigt intressant att studera långtidstrender för en rad ämnen och kunna svara på frågor som: *ökar mängden ozon över Harestua och hur ser trenderna ut för klorradikal-reservoarerna i atmosfären?* Att bestämma trender är svårt och då speciellt för Harestuamätningarna som är ojämnt uppmätta i tiden och har en stor spridning mellan mätvärdena, Figur 7. Att ett flertal ämnen däribland ozon ( $O_3$ ), klornitrat ( $ClONO_2$ ) och saltsyra ( $HCl$ ) har en tydlig säsongvariation gör inte saken lättare.



Figur 7. Ozonmätningar över Harestua.

För att komma till rätta med en del av svårigheterna ovan har vi tagit fram en trendanalysmetod där man med s.k. multipel regression anpassar en linjär trend, en säsongvariation samt ett antal förklarande atmosfäriska parametrar till den uppmätta mätserien. Tanken här är att de atmosfäriska parametrarna skall förklara korttidsvariabiliteten i mätserien och att man p.s.s. skall få en säkrare trenduppskattning i form av bättre osäkerhetsintervall. Exempel på sådana parametrar är tryck, meteorologiska parametrar och kolumnmätningar av andra gaser. För ett specifikt ämne har de atmosfäriska parametrarna valts ut som förklarar signifikanta delar av variabiliteten för målgasen. Innan de atmosfäriska parametrarna anpassats har trend och säsongcykel i dessa tagits bort så att variationer i dessa endast förklarar korttidsvariabilitet. Ett exempel på en anpassad trendmodell kan ses i Figur 8. Detaljer rörande trendmodellen finns i SNV rapporten 2010 under Appendix II.



Figur 8. Uppmätt Ozon med trendmodell och uppskattad linjär trend för Harestua.

Trendmodellen har applicerats på sju uppmätta gaser som huvudsakligen finns i stratosfären, undantaget lustgas ( $N_2O$ ) vilken även är viktig för troposfären. De erhållna linjära trenderna för 1994-2010 är presenterade i Tabell 1. Trenderna är från pågående arbete och är alltså därmed preliminära. Under året hoppas vi färdigställa en artikel rörande trender på stratosfärgaser uppmätta i Harestua men förhoppningsvis också baserad på data från andra NDACC stationer. I tabellen kan även ses trender rapporterade i andra forskningsartiklar.

Tabell 1. Uppskattade trender från sju gaser uppmätta i Harestua 1994-2010 och trender rapporterade i andra forskningsartiklar.

Gas	Harestua 1994-2010 (%/år)	Andra mätningar (%/år)
HCFC22	$4.30 \pm 0.08$	$\sim 3.3^a$
$N_2O$	$0.43 \pm 0.02$	
HF	$0.67 \pm 0.14$	$-2.15 \pm 1.28^b$ , $0.65 \pm 0.25^c$
$HNO_3$	$0.01 \pm 0.01$	
HCl	$-0.90 \pm 0.20$	$-1.88 \pm 0.99^b$ , $-0.81 \pm 0.23^c$
$ClONO_2$	$0.56 \pm 0.19$	$-6.28 \pm 3.16^b$ , $-3.28 \pm 0.56^c$
$O_3$	$0.25 \pm 0.09$	

<sup>a</sup> Trender 1995-2009, källa: (Montzka et al., 2009)

<sup>b</sup> Trender 1977-2009, källa: (Rinsland et al., 2010)

<sup>c</sup> Trender 1995-2009, källa: (Kohlhepp et al., 2011)

I tabell 1 kan ses att alla gaser uppmätt i Harestua visar signifikant positiva trender utom HCl som har en negativ trend på nästan 1 procent per år och  $HNO_3$  vilken är icke signifikant. HCl-trenden kan jämföras med satellitmätningar (Jones et al., 2010) vid 35-45 km höjd, vilka visar på negativa trender mellan 0.64 och 0.67 %  $\text{år}^{-1}$  vid mellanlatitud (latitud 30N-60N, 30S-60S)

och 0.44%/år vid ekvatorn (30S-30N). Trenden kan också jämföras med data från hela NDACC nätverket, vilket indikerar en medeltrend på -0.66%/år på mellanlatitud (Ruhnke, 2010).

Trenden för N<sub>2</sub>O är spännande att följa då ämnet har förutspått bli den dominerande gasen för Ozonförstörelse, detta har under 2009 belysts i en artikel i Nature (Ravishankara et al., 2009). Det kan även ses att ersättningsfreonet HCFC22 har en mycket stark trend med en ökning på över fyra procent per år. Det är uppenbart att utsläppen av detta ämne fortgår i oförändrad takt.

Med regressionsmodellen erhålls en signifikant trend i ozon, detta med relativt låg osäkerhet. Data för NDACC nätverket indikerar dock att ozon generellt inte har en trend och Jones et al. 2009 visar på O<sub>3</sub> trender i den norra hemisfären efter år 1997 på mellan 0.02 och 0.14 % år<sup>-1</sup>, beroende på vilken höjd man väljer att studera.

## 5 Övriga trender

Nedan visas resultaten för trender av den atmosfäriska kolumnen ozon från nätverket NDACC, vilka har publicerats i WMOs rapport: *Scientific assessment of ozone depletion (2010)*, Tabell 2.

Tabell 2. Ozon trender för perioden 1995-2008 baserade på NDACC mätningar (tabellen är från *Scientific assessment of ozone depletion (2010)*).

**Table 2-1. Annual ozone trends and uncertainties (95% confidence limits), in %/year, for partial and total columns.** The measurements at Ny-Ålesund and Kiruna are restricted to the March–September and January–November period, respectively. Updated from Vigouroux et al. (2008).

FTIR Station	Latitude	Period	Ozone Trend (%/year)				Total Column
			Ground–10 km	10–18 km	18–27 km	27–42 km	
Ny-Ålesund	79°N	1995–2008	-0.78 ± 0.42	0.00 ± 0.72	-0.08 ± 0.38	1.01 ± 0.31	0.08 ± 0.33
Kiruna	68°N	1996–2008	-0.14 ± 0.30	-0.22 ± 0.48	0.16 ± 0.23	0.96 ± 0.26	0.16 ± 0.23
Harestua	60°N	1995–2008	-0.79 ± 0.51	-1.52 ± 0.71	0.57 ± 0.27	0.43 ± 0.30	-0.10 ± 0.31
Jungfraujoch	47°N	1995–2008	-0.30 ± 0.29	-0.15 ± 0.42	0.03 ± 0.10	0.12 ± 0.10	0.00 ± 0.13
Izaña	28°N	1999–2008	-0.13 ± 0.39	-0.81 ± 0.51	0.07 ± 0.14	0.18 ± 0.13	-0.02 ± 0.12

Trenderna ovan har tagits fram med en standard algoritm vilken baseras på s.k. bootstrap-modellering (Gardiner, 2008). av Corinne Vigouroux vid IASB-Bryssel. I denna analys så anpassar man en linjärtrend respektive en årstidsvariation till data och sedan använder man s.k. "bootstrap resampling"-teknik för att erhålla variabiliteten. Metoden är icke-parametrisk och har därmed fördelen att felet inte behöver vara normalfördelat. Nackdelen är att all variabilitet antas bero på slump effekter vilket inte är fallet för de flesta gaser i atmosfären. Notera att Ozon trenderna för Harestua skiljer sig mot de som togs fram i Tabell 1 och att detta beror på vilken trendmodell man använder samt att värdena i Tabell 2 är baserade på en tidsperiod som är tre år kortare.

Vi anser att Bootstrapmetoden fungerar bra för mätstationer där variabiliteten är förhållandevis liten men att den är tveksam för stationer där kolumnvariabiliteten är hög, såsom Harestua, Kiruna och andra mätstationer på gränsen till arktisk och mellanlatitud luft.



En mer avancerad trendmodell fungerar förmodligen bättre i det senare fallet, vilket vi beskrivit ovan, och vilket vi fortfarande arbetar med att förbättra.

I Tabell 3 och Tabell 4 ses trender för kolmonoxid (CO) och etan (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) samt metan (CH<sub>4</sub>) och lustgas (N<sub>2</sub>O). All trenderna är uppskattade från sol FTIR data.

Tabell 3. Trender av CO och C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> för fyra Europeiska sol FTIR stationer.

Station	Time period	FTIR trends (% yr <sup>-1</sup> )	
		CO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Jungfraujoch	(96-06)	-0.45±0.16	-1.51±0.23
Jungfraujoch	(98-06)	-1.32±0.20	-2.14±0.29
Zugspitze*	(96-06)	-1.00±0.24	-2.11±0.30
Zugspitze	(98-06)	-1.16±0.26	-2.25±0.35
Harestua	(96-06)	-0.62±0.19	-1.09±0.25
Kiruna	(96-06)	-0.61±0.16	-1.15±0.18

\* No CO data is available for Zugspitze from September 1996 to June 1997.

Både CO och C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> uppvisar negativa trender i Europa. Vi har i en artikel visat att CO trenderna till stor del beror på de minskade antropogena utsläppen av CO i Europa men även in Nordamerika under 90 och 00 talet (Angelbratt et al., 2011b). Detta har gjorts med hjälp av en global kemisk transportmodell, kallad EMEP modellen.

Tabell 4. Trender och korttidsvariabilitet av CH<sub>4</sub> och N<sub>2</sub>O för fyra Europeiska sol FTIR stationer.

Time period		Jungfraujoch (47N, 8E)	Zugspitze (47N, 11E)	Harestua (60N, 11E)	Kiruna (68N, 20E)	
CH <sub>4</sub>	1996-2009	mol·cm <sup>-2</sup> ·10 <sup>16</sup>	3.85±0.13	3.24±0.29	8.63±0.52	7.5±0.38
		% yr <sup>-1</sup>	0.16±0.01	0.13±0.01	0.25±0.02	0.21±0.01
	1996-1999	mol·cm <sup>-2</sup> ·10 <sup>16</sup>	9.00±0.92	14.60±0.95	20.80±3.53	16.10± 2.65
		% yr <sup>-1</sup>	0.38±0.04	0.57±0.04	0.61±0.10	0.46±0.08
	1999-2007	mol·cm <sup>-2</sup> ·10 <sup>16</sup>	1.57±1.97	0.95± 1.96	7.39±7.54	4.45±5.68
		% yr <sup>-1</sup>	0.07±0.08	0.04±0.08	0.22±0.22	0.13±0.16
	2007-2009	mol·cm <sup>-2</sup> ·10 <sup>16</sup>	21.10± 1.79	24.50± 1.34	19.70± 7.54	40.30± 5.92
		% yr <sup>-1</sup>	0.90±0.08	0.96±0.05	0.57±0.22	1.15±0.17
N <sub>2</sub> O	1996-2007	mol·cm <sup>-2</sup> ·10 <sup>15</sup>	8.6±0.26	8.5±0.56	23.6±1.25	17.2±1.40
		% yr <sup>-1</sup>	0.21±0.01	0.19±0.01	0.40±0.02	0.29±0.02

Trenderna i Tabell 4 är uppskattade med samma trendmodell som nämns i kapitel 4 och har publicerats i en artikel (Angelbratt et al., 2011a). Metan och lustgas uppvisar båda positiva trender för 1996-2009 och 1996-2007 respektive. Vi kan även se de senaste årens ökning i den atmosfäriska halten av metan (2007-2009). Denna ökning har rapporterats av flera andra forskargrupper men orsaken är ännu inte klarlagd (Dlugokencky et al., 2009). En viss variation kan ses mellan de olika stationerna för båda gaserna men osäkerheten i trenderna är generellt låg.

## 6 Artiklar relaterade till Harestua mätningarna (Chalmers medförfattare)

Chipperfield M.P., Mellqvist, J. et al., On the use of HF as a reference for stratospheric observations, G.C., JGR, 102, D11, 12,901-12,919, 1997.

Paton-Walsh C., ... J. Mellqvist et al., 1997. An uncertainty budget for ground-based FTIR column measurements of HCl, HF, N<sub>2</sub>O and HNO<sub>3</sub> deduced from results of side-by-side instrument intercomparisons. J. Geophys. Res., vol 102, 8867 - 8873, 1997

Galle, B., Mellqvist, J., Arlander, D.W., Flöisand, I., Chipperfield, M., and Lee, Ground based FTIR measurements of stratospheric species from Harestua, Norway during Sesame and comparison with models, A.M., J. Atmos. Chem., 32, 1, 147-164, Journal of Atmospheric Chemistry, 1999. (cited 5)

Mellqvist, J., B. Galle, T. Blumenstock, F. Hase, D. Yashov, J. Notholt, B. Sen, G.C. Toon and M.P. Chipperfield, Ground-based FTIR observations of chlorine activation and ozone depletion inside the Arctic vortex during the winter of 1999/2000, JGR 2002, 107(D20) (cited 7)

Yurganov, L. N. ,,Mellqvist, J. et al., "A quantitative assessment of the 1998 carbon monoxide emission anomaly in the Northern Hemisphere based on total column and surface concentration measurements", J. Geophys. Res., Vol. 109, No. D15, D15305 (10.1029/2004JD004559) (cited 29)

Yurganov, L. N. ,, Mellqvist, J., et al., "Increased Northern Hemispheric carbon monoxide burden in the troposphere in 2002 and 2003 detected from the ground and from space.", Atmos. Chem. Phys. Discuss., 4, 4999–5017, 2004 (cited 29)

Dils, B., M. De Mazière, J. F. Müller, T. Blumenstock, M. Buchwitz, R. de Beek, P. Demoulin, P. Duchatelet, H. Fast, C. Frankenberg, A. Gloudemans, D. Griffith, N.Jones, T. Kerzenmacher, I. Kramer, E. Mahieu, J. Mellqvist, R. L. Mittermeier, J.Notholt, C. P. Rinsland, H. Schrijver, D. Smale, A. Strandberg, A. G. Straume, W.Stremme, K. Strong, R. Sussmann, J. Taylor, M. van den Broek, V. Velazco, T.Wagner, T. Warneke, A. Wiacek, S. Wood, Comparisons between SCIAMACHY and ground-based FTIR data for total columns of CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O, Atmos. Chem.Phys., 6, 1953-1976, 2006\*Garcia, A.R., Volkamer, R., Molina, L.T., Molina, M.J., Samuelson, J., Mellqvist, J., Galle, B., Herndon, S.C, and C.E. Kolb, "Separation of emitted and photochemical formaldehyde in Mexico City using a statistical analysis and a new pair of gas-phase tracers", Atmos. Chem. Phys., 6, 4545–4557, 2006 (cited 29)

M. Höpfner, T. von Clarmann<sup>1</sup>, H. Fischer<sup>1</sup>, B. Funke<sup>2</sup>, N. Validation of MIPAS ClONO<sub>2</sub> measurements Atmos. Chem. Phys., 7, 257–281, 2007 (cited 10)

Gardiner, T., A. Forbes, M. de Maziere, C. Vigouroux, E. Mahieu, P. Demoulin, V. Velazco, J. Notholt, T. Blumenstock, F. Hase<sup>5</sup>, W. Stremme<sup>6</sup>, J. Mellqvist<sup>7</sup>, A. Strandberg<sup>7</sup>, K. Ellingsen<sup>8</sup>, and M. Gauss<sup>8</sup>Trend analysis of greenhouse gases over Europe measured by a network of ground-based remote FTIR instruments, Atmos. Chem. Phys., 8, 6719–6727, 2008 (cited 9)

K. Strong, M. A. Wolff<sup>1</sup>, T. E. Kerzenmacher<sup>1</sup>...Mellqvist, J.,... et al., Validation of ACE-FTS N<sub>2</sub>O measurements, Atmos. Chem. Phys., 8, 4759–4786, 2008 (cited 7)

Vigouroux C, De Maziere M, Demoulin P, et al. Evaluation of tropospheric and stratospheric ozone trends over Western Europe from ground-based FTIR network observations, : ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS Volume: 8 Issue: 23 Pages: 6865-6886 Published: 2008 (Cited 2)

E. Dupuy, K. Walker, J., Mellqvist, J., , and ACE Ozone Validation Team, Validation of ozone measurements from the Atmospheric Chemistry Experiment (ACE), Atmos. Chem. Phys., 9, 287–343, 2009, www.atmos-chem-phys.net/9/287/2009/ (Cited 17)

A.T.J. de Laat et al, Validation of five years (2003-2007) of SCIAMACHY IMLM CO total column measurements using ground based Fourier Transform Spectrometer observations., submitted to AMT, April 2010

Angelbratt, J., Mellqvist, J. et al , A new method to detect long term trends of methane (CH<sub>4</sub>) and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) total columns measured within the NDACC ground-based high resolution solar FTIR network. Atmos. Chem. Phys. Discuss., 11, 8207–8247, 2011 (cited 0)

Angelbratt, J., Mellqvist, J. et al , Carbon monoxide (CO) and ethane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) trends from ground-based solar FTIR measurements at six European stations, comparison and sensitivity analysis with the EMEP model. Atmos. Chem. Phys. Discuss., 11, 1–45, 2011 (cited 0)

## 7 Övriga referenser

Angelbratt, J., Mellqvist, J., Blumenstock, T., Borsdorf, T., Brohede, S., Duchatlet, P., Forster, F., Hase, F., Mahieu, E., Murtagh, D., Petersen, K., Schneider, M., Sussmann, R., and Urban, J.: A new method to detect long term trends of methane (CH<sub>4</sub>) and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) total columns measured within the NDACC ground-based high resolution solar FTIR network, *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 11, doi: 10.5194/acpd-11-1-2010, 2011a.

Angelbratt, J., Mellqvist, J., Simpson, D., Jonson, J. E., Blumenstock, T., Borsdorff, T., Duchatelet, P., Forster, F., Hase, F., Mahieu, E., Notholt, J., Petersen, A. K., Raffalski, U., Servais, C., Sussman, R., and Warneke, T.: Carbon monoxide (CO) and ethane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) trends from ground-based solar FTIR measurements at six European stations, comparison and sensitivity analysis with the EMEP model., *ACPD*, 2011b.

Dlugokencky, E. J., Bruhwiler, L., White, J. W. C., Emmons, L. K., Novelli, P. C., Montzka, S. A., Masarie, K. A., Lang, P. M., Crotwell, A. M., Miller, J. B., and Gatti, L. V.: Observational constraints on recent increases in the atmospheric CH<sub>4</sub> burden, *Geophysical Research Letters*, 36, -, Artn L18803  
Doi 10.1029/2009gl039780, 2009.

Jones, A., Urban, J., Murtagh, D. P., Sanchez, C., Walker, K. A., Livesay, L., Froidevaux, L., and Santee, M.: Analysis of HCl and ClO time series in the upper stratosphere using satellite data sets, *ACPD*, 2010.

Kohlhepp, R., Barthlott, S., Blumenstock, T., Hase, F., Kaiser, I., Raffalski, U., and Ruhnke, R.: Trends of HCl, ClONO<sub>2</sub> and HF column abundances from ground-based FTIR measurements in Kiruna (Sweden) in comparison with KASIMA model calculations, *ACPD*, 2011.

Montzka, S. A., Hall, B. D., and Elkins, J. W.: Accelerated increases observed for hydrochlorofluorocarbons since 2004 in the global atmosphere, *Geophysical Research Letters*, 36, -, Artn L03804  
Doi 10.1029/2008gl036475, 2009.

Ravishankara, A. R., Daniel, J. S., and Portmann, R. W.: Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century, *Science*, 326, 123-125, DOI 10.1126/science.1176985, 2009.

Rinsland, C. P., Chiou, L., Goldman, A., and Hannigan, J. W.: Multi-decade measurements of the long-term trends of atmospheric species by high-spectral-resolution infrared solar absorption spectroscopy, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 111, 376-383, DOI 10.1016/j.jqsrt.2009.09.012, 2010.