

Messungen troposphärischer
Spurengase mit einem
MAXDOAS-Instrument

Nachweis von troposphärischem
Formaldehyd in Norditalien während der
FORMAT Kampagne

Andreas Heckel

Diplomarbeit im Studiengang Physik

Universität Bremen
Institut für Umweltphysik
März 2003

Diese Arbeit wurde von Andreas Heckel in der Arbeitsgruppe DOAS
am Institut für Umweltphysik der Universität Bremen angefertigt.

Abgabetermin: 10. März 2003

1. Gutachter: Prof. Dr. John P. Burrows
2. Gutachter: Prof. Dr. Jörn Bleck-Neuhaus

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Die FORMAT-Kampagne	3
2	Aufbau der Atmosphäre	5
2.1	Vertikaler Aufbau der Atmosphäre	5
2.2	Planetare Grenzschicht	8
2.2.1	Dynamik und Struktur der Grenzschicht	8
2.2.2	Tagesgang der Grenzschicht	11
3	Chemie der Atmosphäre	14
3.1	Allgemeines	14
3.2	Relevante Spurengase	17
3.3	Photochemie der Troposphäre	21
3.4	Auswirkungen anthropogener Emissionen	24
3.4.1	Sommersmog	24
3.4.2	Wintersmog	26
4	Absorptionsspektroskopie	28
5	Grundlagen der Auswertung	31
5.1	Beobachtungsgeometrie	32
5.2	DOAS	36
5.2.1	Das Bezugsspektrum I_0	38
5.2.2	Ring-Effekt	39
5.3	Luftmassenfaktoren - AMF	40
5.3.1	Bestimmung vertikaler Säulen	41

5.3.2	Ableitung von Profilinformatio	43
5.4	Erweitertes DOAS	44
6	Aufbau des Messgerätes	45
6.1	Durchführung der Messungen	52
7	Auswertung	53
7.1	Aufbereitung der Rohdaten	53
7.2	Bestimmung der schrägen Säulen	57
7.2.1	Formaldehyd – HCHO	57
7.2.2	Sauerstoffdimer – O ₄	61
7.2.3	Abschätzung der Fehler	63
8	Messdaten	65
8.1	Schräge Säulen	66
8.1.1	Tagesgänge von HCHO und O ₄	66
8.1.2	Vergleich mit Daten der Gruppen aus Heidelberg und Brüssel	69
8.2	Vertikale Säulen und Profile	70
8.2.1	Charakterisierung der vertikalen Auflösung	71
8.2.2	Fallbeispiel 1: 07. August 2002	72
8.2.3	Fallbeispiel 2: 12. August 2002	77
8.2.4	Fallbeispiel 3: 13. August 2002	82
	Zusammenfassung und Ausblick	84
	Anhang A	87
	Literaturverzeichnis	99

1 Einleitung

Die untere Atmosphäre, speziell die Grenzschicht zur Erdoberfläche, ist Teil unseres Lebensraumes. Das bedeutet, dass die Menschen die Atmosphäre mit ihren Eigenschaften zum Leben benötigen. Ebenso haben gerade menschliche Aktivitäten starken Einfluss auf die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Atmosphäre. Aus der Fähigkeit diese lebensnotwendigen Eigenschaften zu verändern, entsteht auch die Notwendigkeit das Zusammenspiel zwischen Zusammensetzung und Eigenschaften und somit die Auswirkungen möglicher Veränderungen zu verstehen. Dies geschieht durch modellhafte Beschreibung, für deren Grundlage und Verifikation Messdaten der Zusammensetzung und Eigenschaften der Atmosphäre benötigt werden. Hauptproblem bei dem Vergleich von Messdaten mit Modellen ist die Tatsache, dass die meisten Messungen in der Atmosphäre nicht exakt wiederholbar sind. Dies ist gewissermaßen ein Grundproblem in der Umweltphysik. Somit kann man die Ergebnisse der Messungen nicht durch eine Reihe unabhängiger, also zu einem späteren Zeitpunkt oder an einem anderen Ort gewonnener Daten validieren. Hinzu kommt, dass man bei der Untersuchung der Atmosphäre nicht alle Randbedingungen kennt, da die Fülle von Informationen nicht in der entsprechenden Genauigkeit zur Verfügung steht. Üblicherweise stehen dem Wissenschaftler im Wesentlichen nur zwei Arten von Messwerten zur Verfügung:

- sehr genaue in-situ Messungen, die absolute Messergebnisse liefern; allerdings an sehr wenigen Orten und zu wenigen Zeitpunkten
- Messungen, die mit Hilfe von Methoden der Fernerkundung gewonnen wurden. Doch ist es in der Regel nicht möglich, mit diesen Methoden alle zur Auswertung erforderlichen Daten direkt zu bestimmen.

Für die Auswertung von Fernerkundungsdaten ist man meist auf Vorwärtsmodellierung angewiesen, die entweder auf reinen Modelldaten oder auf einem Satz von in-situ Daten zu einem anderen Zeitpunkt oder von einem anderem Ort beruht. Werden Modelldaten verwendet, so ist zur Abschätzung der Auswirkungen von Ungenauigkeiten des Modells auf die Messdaten eine Validierung der Messungen mit Hilfe unabhängig gewonnener Messdaten unbedingt erforderlich. Genau dies kann mit einer Messkampagne erreicht werden, bei der verschiedene Messgeräte gleichzeitig und unabhängig die selbe Größe messen. Im Rahmen des EU-Projektes FORMAT fand eine solche Kampagne im Sommer 2002 statt. Die Auswertung der dabei gewonnenen MAXDOAS-Daten ist Gegenstand dieser Arbeit.

Die Details zur Kampagne FORMAT 1 werden im zweiten Teil dieser Einleitung beschrieben. In Kapitel 2 wird die Struktur der Atmosphäre und ihre Einteilung an Hand physikalischer Parameter vorgestellt. Es folgt dann in Kapitel 3 eine kurze Einführung in die Grundlagen zur Chemie der Atmosphäre, wobei auf die Chemie der Troposphäre und dabei speziell auf die Chemie einfacher Kohlenwasserstoffverbindungen im Abschnitt 3.3 eingegangen wird. Von speziellem Interesse sind dabei die Reaktionen die zur Produktion oder zum Abbau von Formaldehyd führen. Danach wird die Messmethode selbst näher vorgestellt. Daher gibt Kapitel 4 eine sehr kurze Einführung in die wichtigsten verwendeten Grundlagen der Absorptionsspektroskopie. Anschließend wird im Kapitel 5 die Messmethodik der Fernerkundungsmethode der Differentiellen optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) betrachtet. Dabei stehen die theoretischen Grundlagen im Mittelpunkt, auf deren Basis vertikale Säulen der betrachteten Absorber aus den gemessenen Spektren ermittelt werden. Der Beschreibung des Aufbaus des Messgerätes ist Kapitel 6 gewidmet. Die Aufbereitung und Kalibrierung der Daten sowie die Beschreibung der zur Ermittlung der schrägen Säulen verwendeten Parameter sind Gegenstand des Kapitels 7. Die weitere Auswertung der Daten wird in Kapitel 8 präsentiert. Dabei werden einerseits anhand der gemessenen schrägen Säulen die verschiedenen an der Kampagne beteiligten MAXDOAS-Geräte verglichen. Weiterhin wird in Form von drei Fallbeispielen die Ableitung von vertikalen Säulen gezeigt, wobei im Prinzip Rückschlüsse auf die Profile von Formaldehyd und Aerosol möglich sind.

1.1 Die FORMAT-Kampagne

Ziel des von der Europäischen Union finanzierten Forschungsprojektes FORMAT ist es, ein besseres Verständnis der chemischen Prozesse in der Erdatmosphäre, speziell in Situationen des photochemischen Smogs, zu gewinnen. Solche Photo-smog-Episoden treten insbesondere während der Sommermonate in der Nähe von Ballungszentren verstärkt auf und werden auch in der Zukunft aufgrund zunehmender Luftverschmutzung häufiger werden. Bei der Beschreibung und möglichen Vorhersage solcher Situationen spielt die Kenntnis der Formaldehydkonzentrationen in der Atmosphäre eine Schlüsselrolle. Neben der Bestimmung der Spurengaskonzentrationen steht auch der Vergleich der Ergebnisse zwischen verschiedenen Messmethoden im Mittelpunkt. Der Rahmen einer Messkampagne bietet diesbezüglich den Vorteil, dass verschiedene Arbeitsgruppen an einem Ort die Atmosphäre untersuchen. Dabei werden verschiedene Messmethoden zur Bestimmung der Spurengase angewandt. Somit kann man gut die Qualität der einzelnen Messungen bestimmen, indem man die Ergebnisse mit denen der anderen Methoden vergleicht. Insbesondere wenn man die Unsicherheiten der einzelnen Messverfahren quantifizieren will, ist es günstig einen Messort zu wählen, bei dem man davon ausgehen kann, dass mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auch das entsprechende Spurengas in der Atmosphäre vorhanden ist und dies auch in Konzentrationen, die nach Möglichkeit deutlich über der Nachweisgrenze der benutzten Methoden liegt. Die äußeren Bedingungen bestimmen Ort und Zeitpunkt der Kampagne. Im Falle von FORMAT handelt es sich um Messungen in der Nähe von Mailand, Italien. Der Messort Alzate liegt in der Po-Ebene südlich der Alpen. Die starken Emissionen der Metropole Mailand und die Tatsache, dass sich die Emissionen unter den meteorologischen Bedingungen vor Ort akkumulieren können, sorgt für einen hohen Grad an Verschmutzung der Luft. Insbesondere gibt es große Emissionen von NMHCs (Non Methan Hydro Carbon) oder VOCs (Volatile Organic Compounds), welche für die Bildung größerer Mengen von Formaldehyd unabdingbar sind.

An dem Projekt sind insgesamt neun Arbeitsgruppen aus Norwegen, Schweden, Deutschland, der Schweiz und Italien beteiligt. Der Name FORMAT steht für: "Formaldehyd as a tracer of photooxidation in the Troposphere".

Um Messdaten unter verschiedenen jahreszeitlichen Bedingungen zu gewinnen,

sind im Projekt zwei Kampagnen vorgesehen. FORMAT 1 fand vom 20. Juli 2002 bis zum 19. August 2002 statt. Die zweite Kampagne ist für einen Zeitraum von vier Wochen im September 2003 geplant, soll jedoch nicht Thema dieser Arbeit sein.

2 Aufbau der Atmosphäre

Die Zusammensetzung der Atmosphäre spielt in dieser Arbeit eine zentrale Rolle. Daher soll zunächst ein Überblick über die grundlegenden Begriffe betreffend den Aufbau dieser Lufthülle um die Erde gegeben werden. Durch das Zusammenspiel verschiedener physikalischer Prozesse, welche ihrerseits von der Energieeinstrahlung der Sonne angetrieben werden, bildet sich sowohl eine Vertikalstruktur als auch eine horizontale Struktur aus. Da sich diese Arbeit auf Messungen der Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Höhe an einem Ort bezieht und selbst dabei nur bestimmte Bereiche interessant sind sollen die Schwerpunkte auch in diesem Kapitel entsprechend gesetzt werden. So wird zunächst der großskalige vertikale Aufbau beschrieben. Im weiteren wird die Grenzschicht zwischen Atmosphäre und Erdoberfläche näher betrachtet. Dabei sind die meisten Details dem Lehrbuch von Walter Roedel [ROEDEL 1994] entnommen.

2.1 Vertikaler Aufbau der Atmosphäre

Ein mögliches charakteristisches Kriterium um die Atmosphäre zu unterteilen, ist die Betrachtung des Temperaturgradienten. Dieser ändert mit der Höhe mehrfach sein Vorzeichen, was zu einer Schichtung der Atmosphäre führt. Eine solche Unterscheidung ist sinnvoll, da der Temperaturgradient maßgeblich für die großskalige Vertikaldynamik verantwortlich ist.

Die Energie, welche die Temperatur der Erde bestimmt, wird von der Sonneneinstrahlung geliefert. Allerdings wird der überwiegende Teil nicht direkt in der Atmosphäre absorbiert, sondern von der Erdoberfläche. Die Atmosphäre wird gewissermaßen von unten geheizt. Zudem weist die Erdatmosphäre aufgrund der

Schwerkraft eine exponentielle Druckabnahme mit zunehmender Höhe auf. Schon eine rein thermodynamische Betrachtung zeigt: Ein am Boden erwärmtes Luftpaket steigt aufgrund seiner geringeren Dichte auf, dehnt sich dabei aus und leistet Volumenarbeit. Geschieht dieser Vorgang adiabatisch, also ohne äußere Energiezufuhr, so kühlt es wegen der Energieerhaltung ab. Die Folge ist ein negativer Temperaturgradient, der sogenannte trockenadiabatische Temperaturgradient. Man könnte eine solche oder zumindest ähnliche Temperaturabnahme in der gesamte Atmosphäre erwarten. Dass dies nicht der Fall ist, liegt an radiativen Prozessen einzelner lokal verteilter Spurengase in der Atmosphäre selbst. Diese führen zu den Unterschieden im Temperaturgradienten und bewirken so die folgende Einteilung mit ihren typischen Eigenschaften (Abbildung 2.1):

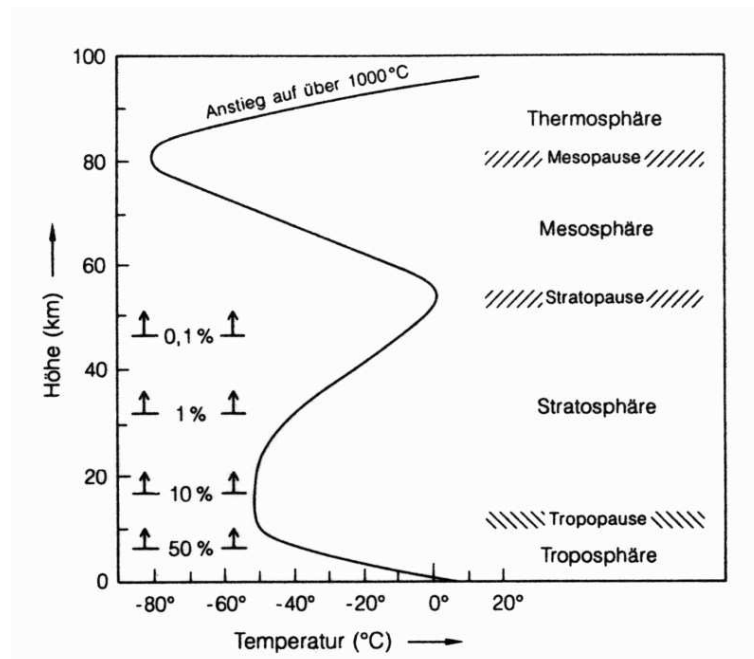


Abbildung 2.1: Vertikales Temperaturprofil der Atmosphäre ([ROEDEL 1994, Seite 74])

Troposphäre Die unterste Schicht der Atmosphäre reicht vom Boden bis in eine Höhe von 10 km bis 17 km, was vom Breitengrad und von der Jahreszeit abhängig ist. Diese Schicht wird dominiert vom Einfluß des Wasserdampfes.

Die Temperatur nimmt mit zunehmender Höhe um ca. 0.5 bis 1 K/100 m ab. Die Koexistenz von flüssigen und gasförmigen Wasser bewirkt eine Abweichung von trockenadiabatischen Temperaturgradienten. Im adiabatisch aufsteigenden Luftpaket wird vom gasförmigen Wasseranteil auch latente Wärme mitgeführt, die durch den Phasenübergang freigesetzt wird. Somit steht dem Luftpaket mehr Energie zur Verfügung. Der mit diesem Effekt korrespondierende feuchtadiabatische Temperaturgradient hat daher einen kleineren Absolutbetrag, das heißt die Temperatur fällt weniger stark mit zunehmender Höhe ab. Zusätzlich greift der Wasserdampf in den Strahlungshaushalt ein, weil er im Wellenlängenbereich der infraroten Abstrahlung der Erde Absorptionsbanden besitzt. Die eigentliche Abstrahlung ins Weltall erfolgt in diesen Wellenlängenbereichen erst von der Oberseite der Wasserdampfshäre und somit bei viel niedrigeren Temperaturen. Durch die Abstrahlung ins Weltall existiert hier gewissermaßen eine Temperatursenke. Mit der Tropopause schließt sich ein Bereich mit einer Temperaturinversion beziehungsweise mit konstanter Temperatur an. Die Höhe dieses Temperaturminimums bietet eine Möglichkeit der Definition der Tropopausenhöhe. Der negative Temperaturgradient in der Troposphäre ermöglicht Konvektion und somit eine gute vertikale Durchmischung der Troposphäre.

Stratosphäre Mit zunehmender Höhe wirkt sich die Absorption der solaren Einstrahlung und die deutliche Abnahme der Dichte auf die Temperatur der Atmosphäre aus. Die Stratosphäre ist der von der Ozonschicht dominierte Bereich. Unter dem Einfluß der UV-Strahlung wird das Ozon gebildet (siehe zur Ozonbildung Abschnitt 3.2). Es hat sein Dichtemaximum in einer Höhe von ungefähr 23 km. Ozon absorbiert die gesamte UV-Strahlung unterhalb von 300 nm und trägt so zur Erwärmung der Stratosphäre bei. Es bildet sich ein weiteres Temperaturmaximum in einer Höhe von 50 - 60 km aus. Dieses Maximum kennzeichnet die obere Grenze der Stratosphäre, die Stratopause. Zwar ist die Konzentration des Ozons in dieser Höhe bereits geringer, jedoch geht mit der abnehmenden Dichte der Atmosphäre auch eine Abnahme ihrer Wärmekapazität einher, was einen größeren Temperaturanstieg pro absorbierte Energie bewirkt und somit die Lage des Temperaturmaximums erklärt.

Mesosphäre Mit weiter zunehmender Höhe nimmt die Dichte so stark ab, dass nahezu kein Ozon mehr gebildet wird. Die vorhandene Strahlung wird nicht ausreichend absorbiert. Daher nimmt die Temperatur wieder bis zu einer Höhe von etwa 80 km ab. Hier liegt die Mesopause. In einer Höhe von 80 - 90 km liegt das globale Temperaturminimum der Atmosphäre mit bis zu 150 K [BRASSEUR und SOLOMON 1986].

Thermosphäre In größeren Höhen bestimmt die Absorption und Ionisation der ansonsten neutralen, passiven Bestandteile der Atmosphäre die Temperatur. So ist das weitere Ansteigen der Temperatur bedingt durch starke Absorption extrem kurzwelliger UV-Strahlung von molekularem Sauerstoff erklärbar. Dabei ist der Begriff Temperatur nicht mehr im thermodynamischen Sinne als makroskopische Eigenschaft eines Teilchenensembles definierbar. Der Begriff Temperatur wird hier vielmehr über die radiativen Eigenschaften definiert.

2.2 Planetare Grenzschicht

Die Atmosphäre wird nach unten von der festen Erdoberfläche begrenzt. Der Bereich der Atmosphäre, in dem der Einfluß der Erdoberfläche bestimmende Auswirkungen auf die entsprechende Dynamik hat, heißt planetare Grenzschicht. Dabei ist es plausibel anzunehmen, dass diese Randeffekte mit zunehmender Höhe abnehmen. Die Grenzschicht kann daher ebenfalls in Schichten eingeteilt werden. Anders als bei der Einteilung der Gesamtatmosphäre soll dabei zunächst nicht der Temperaturgradient betrachtet werden. Vielmehr wird diese Struktur im nächsten Abschnitt mit Hilfe dynamischer Größen beschrieben werden. Zur daran anschließenden Betrachtung des Tagesgangs dieser Grenzschichtstrukturen werden zur einfacheren Beschreibung thermodynamische Größen benutzt.

2.2.1 Dynamik und Struktur der Grenzschicht

Die unteren 2 km der Troposphäre werden als planetare Grenzschicht bezeichnet. Man unterscheidet diese Schicht von der freien Troposphäre aufgrund ihrer anderen Dynamik. Eine Schema ihrer Struktur ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

Während in der freien Troposphäre die bestimmenden Kräfte die Coriolis- und die Druckgradientenkraft sind, wird in der Grenzschicht die Reibungskraft dominierend. In der freien Troposphäre kann man so die Bewegungsgleichung eines Luftpaketes in der sogenannten geostrophischen Näherung allein mit Druckgradienten- und Coriolisterm beschreiben:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{1}{\rho} \text{grad } p + 2\rho (\vec{v} \times \vec{\Omega})$$

Ein stationärer Zustand wird erreicht, wenn sich die Coriolis- und die Druckkraft im Gleichgewicht befinden. Die dann vorhandene Strömung der Geschwindigkeit \vec{v} heißt **geostrophischer Wind** und gibt die typische Windrichtung für die ungestörte freie Atmosphäre an. Für die unteren 2 km muß jedoch eine Art Reibungsterm berücksichtigt werden. Dieser Term trägt der vertikalen Geschwindigkeitsscherung Rechnung, die notwendigerweise vorliegt, wenn man annimmt, dass die Strömungsgeschwindigkeit zum Boden hin Null wird.

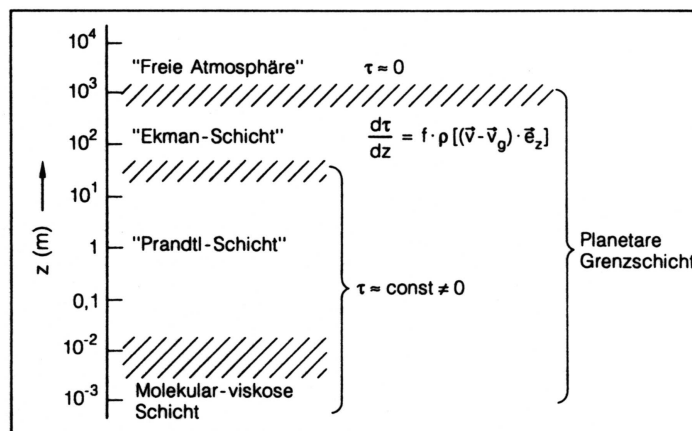


Abbildung 2.2: Die dynamische Struktur der planetaren Grenzschicht [ROEDEL 1994, Seite 119]

Betrachtet man die Prozesse des vertikalen Austauschs von Impuls und Wärme innerhalb der Grenzschicht näher, so kann sie noch einmal in verschiedenen Schichten oder Bereiche strukturiert werden. Über die nahezu gesamte Höhe der Grenzschicht findet der Vertikaltransport turbulent statt, das heißt es bilden sich

zufällige, zeitlich und räumlich nicht stationäre Strömungsmuster aus. Anschaulich kann man sich darunter kleine Wirbelelemente vorstellen. Solche Muster prägen sich dann aus, wenn die molekularviskosen Reibungskräfte der Luft deutlich kleiner als die Massenträgheitskräfte sind, und daher Strömungen nicht mehr gedämpft werden. Ein Maß für die Ausprägung von Turbulenz ist die Reynoldszahl Re , welche sich als der Quotient aus Trägheits- und Reibungskräften darstellen läßt.

$$Re = \frac{\rho v^2 / l}{\nu \rho v / l^2} \quad \longleftrightarrow \quad l = \frac{\nu Re}{v}$$

Bei dieser Reynoldszahl handelt es sich um eine Materialkonstante. Dabei ist v die Geschwindigkeit der Strömung, ν die molekulare Viskosität des Mediums und l eine charakteristische Länge, ein Maß auf welchem Geschwindigkeitsänderungen relevant werden. Diese Länge gibt so auch eine untere Grenze für die Größe der im Medium möglichen Turbulenzelemente an. Die benutzte Abschätzung ist recht grob, kann aber für die Unterteilung der Atmosphäre benutzt werden. Durch Einsetzen der typischen Werte für Luft ($Re = 1500$; $\nu = 0.15 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$) zeigt sich, dass l in der Größenordnung von Millimetern liegt.

Dies macht bereits die Existenz einer Schicht am Boden plausibel, in der sich kaum Turbulenzelemente ausbilden können. In dieser Schicht dominiert die molekularviskose Reibung. In der übrigen Grenzschicht ist diese jedoch vernachlässigbar.

Einer weiteren Gliederung der Grenzschicht liegt die Annahme zugrunde, dass mit zunehmender Höhe die Reibungskräfte abnehmen, und dass es im unteren Teil einen Bereich gibt, in dem diese Reibung noch die einzig bestimmende Größe in der Bewegungsgleichung ist. Wird die Reibung, wie hier angenommen, durch die vertikale Geschwindigkeitsscherung verursacht, so treten horizontale Schubspannungen τ_x beziehungsweise τ_y auf und der Reibungsterm entspricht dann der vertikalen Änderung dieser Schubspannung.

$$\begin{aligned} F_{R,x} &= -\frac{d\tau_x}{dz} & \tau_x &= -K_z \rho \frac{dv_x}{dz} \\ F_{R,y} &= -\frac{d\tau_y}{dz} & \tau_y &= -K_z \rho \frac{dv_y}{dz} \end{aligned}$$

Im unteren Teil der turbulenten Schicht ist die Schubspannung τ so groß, dass die

absoluten Werte ihrer vertikalen Änderung, also die Reibungskraft, der dominierende Term der Bewegungsgleichung wird. Jedoch sind die Änderungen verglichen mit der Schubspannung selbst vernachlässigbar. Dieser Bereich der Grenzschicht heißt Prandtl-Schicht und wird definiert als die Schicht konstanter Schubspannung τ . Wichtig ist, dass $d\tau/dz$ nicht im eigentlichen Sinne Null ist, sondern nur wesentlich (wenigstens 3 Größenordnungen) kleiner ist als τ . Die Dicke dieser Schicht variiert in der Atmosphäre zwischen 20 m und 100 m und beträgt durchschnittlich 50 m. In dieser Schicht sind neben der Schubspannung oder des Impulsflusses auch die vertikalen Flüsse latenter und fühlbarer Wärme mit der Höhe konstant. Die Windrichtung liegt in dieser Schicht parallel zur Schubspannung.

An diese Schicht schließt sich die Ekman-Schicht an, in der Coriolis-, Druckgradienten- und Reibungskraft im Gleichgewicht stehen. Durch die Abnahme der Schubspannung mit der Höhe werden die beiden anderen Kräfte immer dominierender. Dies zeigt sich unter anderem auch in der Windrichtung, welche sich entsprechend der sogenannten Ekman-Spirale in Richtung des geostrophischen Windes dreht. Die Ekman-Schicht reicht bis in eine Höhe von 1000 m bis 2000 m, wo die freie Troposphäre beginnt (Einzelheiten hierzu in [ROEDEL 1994, Kapitel 3.4 und 6.2]).

2.2.2 Tagesgang der Grenzschicht

Eine recht einfach messbare Größe, die über die Situation in der Grenzschicht Aufschluß gibt, ist die Temperatur. In Abbildung 2.3 ist die zeitliche Entwicklung der Grenzschicht über den Tag dargestellt. Es wird dabei deutlich, dass besonders die bodennahen Schichten den Temperaturschwankungen zwischen Nacht und Tag ausgesetzt sind. Unter der Einwirkung der Sonnenstrahlung erwärmt sich die Erdoberfläche sehr rasch und gibt diese Wärme dann an die darüberliegende Luft ab. Dies führt zu einer gut ausgeprägten Konvektion. Die maximale Höhe erreicht diese gut durchmischte Schicht gegen Mittag. Im weiteren Tagesverlauf nimmt die Einstrahlung der Sonne ab. Die Folge ist eine allmähliche Abkühlung vom Boden her, die sich besonders stark in der Nacht ausbildet. Mit dieser Abkühlung bildet sich vom Boden her eine Inversion und darunter eine stabile Schichtung aus. Diese Schicht ist die nächtliche Grenzschicht (engl.: nocturnal boundary layer).

Darüber verbleibt ein Rest von der konvektiven Mischungsschicht des Tages, der 'residual layer'.

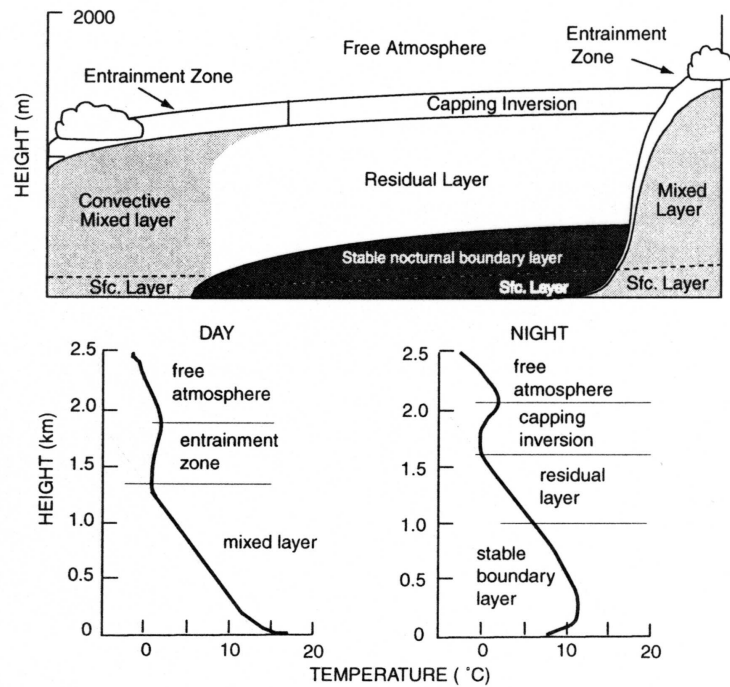


Abbildung 2.3: Tagesgang der Grenzschicht

Oben ist die zeitliche Entwicklung der Grenzschicht, beginnend am Mittag (links), dargestellt. Die Diagramme darunter zeigen zwei typische Temperaturprofile für die Mittagszeit sowie für die Nacht. [VISCONTI 2001, Seite 173]

Zusammenfassend sollen die Auswirkungen der Unterschiede zwischen Grenzschicht und freier Troposphäre dargestellt werden. In der freien Troposphäre sind die Strömungen weitgehend laminar und Turbulenzen spielen nebenrangige Rollen. Die Zeitskala, auf der die meisten Bewegungen ablaufen, ist größer als einige Tage. Man kann saisonale Schwankungen und großräumige Störungen beobachten. Verglichen mit der Zeitskala von chemischen Reaktionen, die im Bereich von Minuten, Stunden oder Tagen liegt, ist der Transport in der freien Troposphäre langsam (oder zumindest vergleichbar). Die Lebensdauer einer Verbindung bestimmt daher, ob sie in der freien Troposphäre homogen verteilt ist oder auf ein Luftpaket beschränkt bleibt. Für die Grenzschicht gelten andere Bedingungen.

Auf Grund einer starken vertikalen Geschwindigkeitsscherung gibt es deutlich turbulente Einflüsse, die für eine starke vertikale Durchmischung dieser Grenzschicht innerhalb von Stunden oder gar Minuten sorgen. Somit steht diese gesamte Luftmasse in ständigem Kontakt mit der Erdoberfläche, was einerseits die Deposition nicht flüchtiger Bestandteile beschleunigt. Zugleich ist jedoch der Horizontaltransport viel geringer als in der freien Troposphäre, womit Emissionen meist starken lokalen Einfluß haben. Erreichen Spurengase oder Aerosole die freie Troposphäre, so werden diese sehr effektiv über große horizontale Distanzen transportiert. Eine Verschmutzung wäre global.

3 Chemie der Atmosphäre

Die Sammlung von Messdaten der Spurengaskonzentration allein liefert noch keinen wirklichen Erkenntnisgewinn. Sie sollen jedoch helfen die chemischen Prozesse in der Atmosphäre zu verstehen. Umgekehrt hilft die Kenntnis des chemischen Zusammenspiels der einzelnen Komponenten, die zeitliche Entwicklung der Spurenstoffkonzentrationen, also unsere Messergebnisse, zu interpretieren. Daher soll hier ein kurzer Abriss zur relevanten Chemie gegeben werden. Als Grundlagen dienen dafür die Darstellungen von [ZELLNER 1999, WAYNE 2000, VISCONTI 2001]. Angefangen mit der Zusammensetzung der Atmosphäre und ein paar allgemeinen Worten zu chemischen Reaktionen wird der Schwerpunkt dieses Kapitels bei der Chemie der Troposphäre liegen. In Abschnitt 3.2 werden zunächst die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Spurengase vorgestellt. Im Anschluß wird in Abschnitt 3.3 auf die photochemischen Kettenreaktionen näher eingegangen. Zum Abschluß des Kapitels soll ein kurzer Abriss der Auswirkungen anthropogener Emissionen gegeben werden.

3.1 Allgemeines

Die Hauptbestandteile der Atmosphäre sind molekularer Stickstoff (78%) und Sauerstoff (21%). Weitere Bestandteile sind die Edelgase, allen voran Argon (<1%). Zu den wichtigsten Spurengasen gehören Kohlendioxid, Methan, Wasser und Ozon, die letzten beiden allerdings sehr inhomogen verteilt. Eine etwas genauere Darstellung ist in Tabelle 3.1 gegeben.

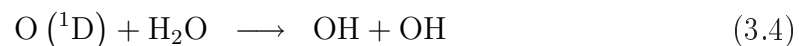
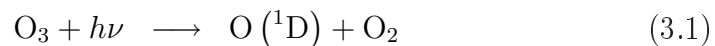
Die chemischen Reaktionen lassen die Hauptbestandteile der Atmosphäre unverändert. Das heißt, dass der Umsatz durch chemische Reaktionen um Größenordnungen kleiner ist als zum Beispiel der Gesamtanteil an Stickstoff oder Sauerstoff.

Gas		mittl. Mischungsverhältnis [ppm]
Stickstoff	N_2	780840
Sauerstoff	O_2	209460
Argon	Ar	9340
Kohlendioxid	CO_2	355
Methan	CH_4	1.72
Wasser	H_2O	0 ... 40000
Ozon	O_3	$10^{-2} \dots 10^{-1}$

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der Atmosphäre [SEINFELD und PANDIS 1998]

Diese Hauptbestandteile sind also chemisch inert. Reaktionen finden daher überwiegend mit oder zwischen den Spurengasen statt.

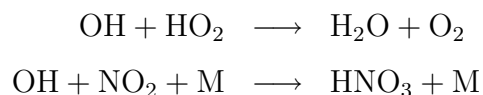
Für alle Reaktionen benötigt man Aktivierungsenergien. Unter Laborbedingungen werden viele Reaktionen durch die thermische Energie der Umgebung ermöglicht. Man nennt dies thermische Aktivierung. In der Atmosphäre reicht die Temperatur jedoch häufig nicht zur Aktivierung aus. Eine alternative Möglichkeit der Aktivierung bietet zum Beispiel die solare Einstrahlung. Diese kann photochemische Reaktionen initiieren. Es ist auch möglich, dass durch die Strahlung einzelne Moleküle oder Atome für eine kurze Zeit in energetisch angeregten Zuständen verbleiben. Mit solchen Atomen oder Molekülen sind chemische Reaktionen möglich, die aus dem Grundzustand nicht möglich wären. Eine im Weiteren bedeutende Reaktion dieser Art ist die Bildung von OH ausgehend von der Photodissoziation von Ozon:



Ein radiativer Übergang vom (1D)-Singlettzustand in den (3P)-Triplettzustand bedürfte wegen des erforderlichen Spinflips mindestens magnetischer Dipolstrahlung. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Übergang ist jedoch um Größenordnungen kleiner als die für elektrische Dipolstrahlung. Daher handelt es sich

bei dem Zustand (1D) um einen metastabilen Zustand mit einer relativ hohen Lebensdauer von rund 140 s. Die Sauerstoffatome geben üblicherweise ihre Energie in Form von Stößen mit anderen Molekülen (N_2 und O_2) ab. Die Reaktionen 3.2 und 3.3 sind dominant. Unter Anwesenheit von Wasser ist jedoch auch die OH-Bildung über Reaktion 3.4 möglich.

Fast keine Aktivierungsenergie wird hingegen benötigt, wenn es sich um Reaktionen mit Radikalen handelt. Diese Verbindungen oder Moleküle befinden sich in einem energetisch "ungünstigen" Zustand, da sie über ungepaarte Valenzelektronen verfügen. Radikale reagieren daher sehr leicht mit anderen Spurengasen. Sie entstehen beispielsweise auch durch die Einwirkung von Sonnenstrahlung. Die meisten Radikale werden aber wohl im Verlauf von Reaktionen gebildet. Die einzigen Verlustprozesse für Radikale sind Reaktionen mit anderen Radikalen. Ein einfaches Beispiel hierfür wären die Reaktionen



Die meist von den Hydroxylradikalen initiierten Reaktionsketten können auf diese Weise wieder terminiert werden. Der Umsatz solcher Reaktionen hängt quadratisch von der Radikalkonzentration ab. Wegen ihrer hohen Reaktionsfreudigkeit bilden sich jedoch nur schwer höhere Konzentrationen in der Atmosphäre, so dass die Radikale für lange Zeit wirksam bleiben.

Für viele Substanzen der Troposphäre ist die Reaktion mit Radikalen der einzige relevante Reaktionsmechanismus, denn zur Spaltung von Molekülbindungen werden überwiegend Energien benötigt, die denen ultravioletter Strahlung entsprechen. Diese Strahlung wird aber gerade durch die photochemischen Reaktionen in den oberen Teilen der Atmosphäre gefiltert und kann nicht bis in die tieferen Schichten vordringen. So wird beispielsweise Strahlung mit Wellenlängen kleiner als 170 nm bereits vor dem Eindringen in die Stratosphäre vom Schuhmann-Kontinuum des molekularen Sauerstoffs gefiltert. Die Troposphäre erreicht nur noch Strahlung, welche vom Hartley-Kontinuum des Ozon nicht beeinflusst wird, also Strahlung mit Wellenlängen größer als 300 nm. Ein Beispiel für eine solche in Troposphäre und Stratosphäre photochemisch inerte Verbindung ist Methan. Es wird erst bei sehr kurzwelliger ultravioletter Strahlung mit

Wellenlängen $\lambda < 170$ nm dissoziiert. Üblicherweise wird Methan in der Troposphäre durch Reaktionen mit Hydroxyl-Radikalen OH verbraucht oder abgebaut. Auf die zugehörigen Reaktionsmechanismen wird in Kapitel 3.3 noch näher eingegangen werden.

3.2 Relevante Spurengase

Es gibt in der Atmosphäre eine sehr große Menge von verschiedenen Spurengasen, so dass eine Beschränkung zwingend erforderlich ist. Die hier dargestellte Liste konzentriert sich daher ausschließlich auf die für diese Arbeit relevanten Spezies. In diesem Zusammenhang werden all jene Verbindungen als relevant eingestuft, welche die Meßergebnisse im betrachteten Spektralbereich beeinflussen, also mit DOAS messbare Absorptionen von der Größenordnung von Formaldehyd aufweisen. Weiterhin finden Spurengase Erwähnung, die die Produktion und Vernichtung von Formaldehyd bestimmen. Diese Kriterien führen zu folgender Aufstellung:

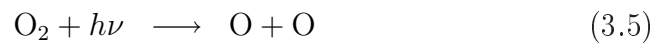
- Ozon - O₃

Ozon ist das einzige der wichtigen Spurengase, dass keine direkten Quellen hat. Es wird allein durch photochemische Reaktionen in der Atmosphäre gebildet. Ungefähr 90 % des gesamten Ozons befindet sich in der sogenannten Ozonschicht in der unteren Stratosphäre mit Konzentrationen bis zu einigen ppmv. Nur zirka ein Prozent des stratosphärischen Ozons gelangt in die Troposphäre. Dies stellt jedoch wegen der großen Konzentrationsunterschiede zwischen Stratosphäre und Troposphäre für letztere eine wichtige Quelle dar [ZELLNER 1999, S. 94f].

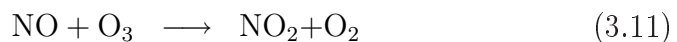
Das stratosphärische Ozon spielt für Absorptionsmessungen im UV eine starke Rolle. Im Bereich von 200 bis 300 nm liegt die sehr stark absorbierende Hartley-Bande. Praktisch alle Strahlung unter 290 nm wird so gefiltert. Somit steht aber auch kein Licht für Absorptionsmessungen zur Verfügung. Möchte man Spurengase mit Absorptionsbanden unterhalb dieser natürlichen Grenze nachweisen, so ist man auf künstliche Lichtquellen angewiesen (siehe z.B. Langpfad-DOAS [PLATT und PERNER 1980] oder Whitecell-Messungen). An die Hartley-Bande anschließend kommen die Huggins-Banden

im Wellenlängenbereich von 300 bis 360 nm. Die Absorption ist in diesem Bereich exponentiell abfallend. Oberhalb davon spielt die Ozonabsorption im UV keine wesentliche Rolle mehr. Erst im Sichtbaren und Infraroten bei Wellenlängen von 440 bis 850 nm absorbiert Ozon wieder. Dies sind die Chappuis-Banden, welche den Beitrag von Ozon zum Treibhauseffekt begründen.

Die Bildung des stratosphärischen Ozons beruht auf der Photodissoziation von molekularem Sauerstoff und kann qualitativ bereits mit dem sogenannten Chapman-Zyklus beschrieben werden [CHAPMAN 1930]:



Der Abbau des Ozons und damit auch die Lage der Ozonschicht wird jedoch erst durch Berücksichtigung komplexerer Reaktionen richtig erfasst. Auf diese katalytischen Abbauzyklen soll hier nicht näher eingegangen werden. Stattdessen soll der Ursprung des troposphärischen Ozons kurz angesprochen werden. Die eigentliche Bildungsreaktion 3.6 ist die gleiche wie in der Stratosphäre. Jedoch muss der atomare Sauerstoff einen anderen Ursprung besitzen, da die erforderliche ultraviolette Strahlung in der Troposphäre fehlt. Eine andere Photolyse-Reaktion, die des Stickstoffdioxid, ist hier verantwortlich:



Dabei kann das Ozon durch die Oxidation des NO (Gleichung 3.11) wieder abgebaut werden. Unter Abwesenheit anderer Spurengase würde sich ein photochemisches Gleichgewicht einstellen. Die Nettoproduktion des gesamten Zyklus ist null. Allerdings gibt es auch eine Reihe anderer effektiver Oxidationsmechanismen für Stickstoffmonoxid, was netto zur Ozon-Produktion

führen kann. Darauf wird im Abschnitt 3.3 näher eingegangen.

Das Ozon ist über Gleichung 3.4 eine wesentliche Quelle für die Bildung von Hydroxylradikalen in der Troposphäre.

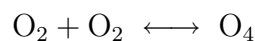
- Stickstoffdioxid - NO₂

Nahezu alle Stickoxide werden in der Troposphäre gebildet. Die aktiven Formen wie NO und NO₂, zusammen als NO_x abgekürzt, entstehen bei diversen Verbrennungsprozessen. Sie bleiben aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer auf die Troposphäre beschränkt. Das von Bodenbakterien gebildete N₂O hingegen wird bis in die Stratosphäre transportiert, wo es durch Reaktion mit angeregtem atomarem Sauerstoff die Hauptquelle für stratosphärisches NO und NO₂ bildet. Aus den Reaktionen 3.9 bis 3.11 wird bereits ersichtlich, dass NO_x eine zentrale Rolle sowohl für die Bildung als auch für den Abbau von Ozon in Troposphäre und Stratosphäre spielt.

Die Konzentrationen von NO_x sind wegen der kurzen Lebensdauer sehr variabel. Nahe an den Quellen, also in Ballungsräumen können einige 100ppbv gemessen werden, in wenig belasteten ländlichen Gebieten dagegen nur 0.1 bis 1 ppbv [ZELLNER 1999, S. 53]. Die niedrigsten Konzentrationen werden über dem tropischen Pazifik gemessen und sind noch einmal ein bis zwei Größenordnungen kleiner.

- Sauerstoffdimer - O₄

Durch Kollisionen zwischen zwei Sauerstoffmolekülen werden einerseits durch Bildung eines Komplexes neue Energieniveaus gebildet. Andererseits sind bei solchen Kollisionen Übergänge zwischen Energieniveaus ermöglicht, die für einzelne neutrale Moleküle verboten sind. Im Wesentlichen bilden sich so neue Absorptionsbanden, die man dem Dimer O₄ zuordnet. Man kann sich vorstellen, dass es sich um ein Gleichgewicht mit dem molekularen Sauerstoff O₂ handelt.



Die Konzentration des Dimers hängt dabei quadratisch von der Konzentration der Sauerstoffmoleküle ab. Daher ist das Vorkommen des Sauerstoffdimers auf die untere Troposphäre beschränkt, wo wegen der hohen Dichte die mittlere freie Wegstrecke der Moleküle so kurz ist, dass genügend Kollisionen möglich sind.

Außerdem ist somit das Profil von O_4 aus Kenntnis des Druck- und Temperaturprofils berechenbar. Aus diesen Gründen ist O_4 hervorragend geeignet, um den Strahlungstransport in der Troposphäre zu beurteilen.

Insbesondere erwartet man keine tageszeitliche Änderung der Konzentration, womit ein Anstieg der schrägen Säule des O_4 in der Regel auf Lichtwegsverlängerung zurückzuführen ist. Somit kann der Vergleich von anderen troposphärischen Absorbern wie zum Beispiel NO_2 mit O_4 dazu dienen, zwischen einem Plume und dem längeren Lichtweg in einer Wolke zu unterscheiden.

- Bromoxid - BrO

Der größte Anteil des Bromoxids BrO befindet sich in der Stratosphäre mit Mischungsverhältnissen bis zu 16 pptv. Doch auch in der freien Troposphäre findet sich vermutlich BrO, wobei die Konzentrationen nur noch bei 1 bis 3pptv liegen. Die Quelle für das Bromoxid ist stets die Erdoberfläche. Dabei kommen rund zwei Drittel von anthropogenen Emissionen und nur rund ein Drittel von natürlichen marinen und terrestrischen Quellen [PUNDT et al. 2002].

- Organische Verbindungen - VOC (Volatile Organic Compounds)

Unter der Abkürzung VOC sind all jene organischen Verbindungen zusammengefasst, deren Molekulargewicht klein genug ist, dass sie lange genug in der Atmosphäre bleiben, um an chemischen Reaktionen der homogenen Gasphasenchemie teilnehmen zu können. Die in diesem Kontext interessantesten Vertreter sind die Kohlenwasserstoffe, Aldehyde sowie einige Ketone, Alkohole und organische Säuren. Häufig kommt dabei vor allem den einfachsten Vertretern eine besondere Rolle zu. Daher betrachtet man Methan gesondert und fasst die restlichen Kohlenwasserstoffe außer Methan unter NMHC (engl. Non Methan Hydro Carbons) zusammen. Bei den Aldehyden wird speziell das Formaldehyd untersucht.

Hinweise auf die Relevanz der NMHC werden aus der Verteilung ihrer Abbauprodukte gewonnen. So kann weder die Verteilung der Formaldehydkonzentration noch die des Kohlenmonoxids allein aus der Oxidation von Methan abgeleitet werden. Gleiches gilt ebenso für die Höhe der Ozonkonzentrationen während Photosmogperioden.

- Formaldehyd - HCHO

Formaldehyd ist ein bedeutendes Zwischenprodukt bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Während die meisten anderen Schritte häufig sehr schnell ablaufen, hat HCHO in der Atmosphäre eine Lebensdauer in der Größenordnung von Stunden. Es kann daher einfacher nachgewiesen werden. Außerdem stellt es mit dieser Lebensdauer eine Art kurzfristiges Reservoir dar und es unterliegt atmosphärischen Transportprozessen.

- Methan - CH₄

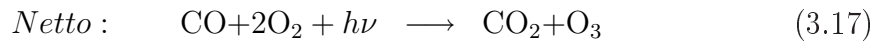
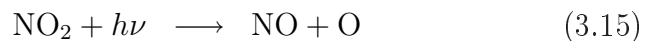
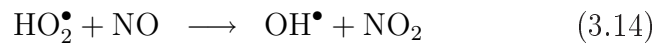
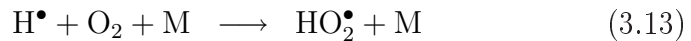
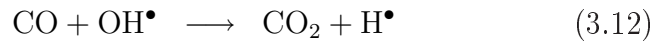
Als Quelle für Methan dienen einerseits Verbrennungsprozesse, andererseits aber auch Zersetzungsprozesse und natürliche Gasquellen. Außerdem ist es Produkt bei Oxidation höherer Kohlenwasserstoffe. Es hat eine troposphärische Lebensdauer von 7.5 Jahren. Daher ist es eines der häufigsten Spurengase, wie bereits aus Tabelle zu ersehen. Auf Grund dessen erreichen signifikante Mengen die Stratosphäre und bilden in Folge der Methanoxidation eine bedeutende Quelle (rund 50 %) für stratosphärisches H₂O. Wie bereits in Abschnitt 3.1 erwähnt, ist Methan photolytisch weitgehend stabil. Die Oxidation mittels OH spielt in der Troposphäre eine zentrale Rolle und wird im folgenden Abschnitt noch ausführlich dargestellt. Methan ist, im Gegensatz zu den anderen Kohlenwasserstoffen, in der Troposphäre nahezu homogen verteilt und somit speziell über Ozeanen die Hauptquelle für Formaldehyd.

3.3 Photochemie der Troposphäre

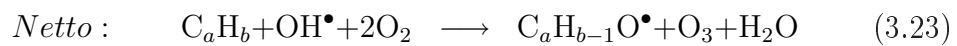
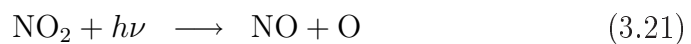
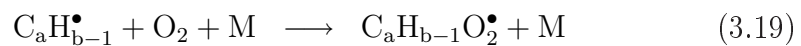
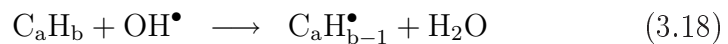
Im vorangegangenen Abschnitt wurde bereits mit den Gleichungen 3.9 bis 3.11 gezeigt, wie sich ein photochemisches Gleichgewicht zwischen NO_x und Ozon einstellen kann. Hier soll nun gezeigt werden, wie die Chemie der Kohlenwasserstoffe in diesen Teil der NO_x-Chemie eingreift und zur effektiven Produktion von Ozon führt. Zudem wird gezeigt, dass es in diesem Zusammenhang einen Mechanismus zum Abbau von troposphärischen Ozon gibt und dass das Vorzeichen der Ozon-Änderung, also Produktion oder Abbau, von der Konzentration der Stickoxide NO_x abhängt.

Aus den Oxidationsreaktionen von Kohlenmonoxid CO und von Kohlenwasser-

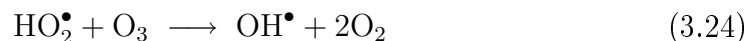
stoffen C_aH_b gehen Radikale hervor, die zusammen mit dem Sauerstoff der Luft Peroxyradikale bilden (Gl. 3.13 und 3.13). Damit diese zweite Reaktion stattfinden kann, muß zur Einhaltung der Energie- und Impulsbilanz ein dritter 'Körper' M, zum Beispiel N_2 - oder O_2 -Moleküle, beteiligt sein. Dies ist in der dichten Troposphäre aber keine Limitierung für die Reaktion. Mit Hilfe dieser Peroxiradikale ist die Oxidation von NO zu NO_2 möglich (Gl. 3.20 und 3.14), was dann im weiteren Verlauf zur neuen Produktion von Ozon (analog zu Gl. 3.9 und Gl. 3.6) führt.



sowie

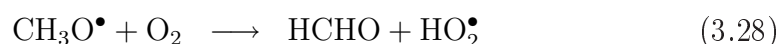
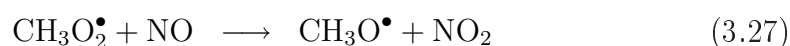
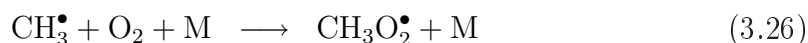
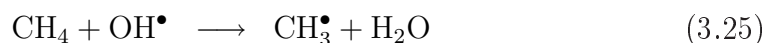


Gleichzeitig sind zumindest die Wasserstoffperoxid-Radikale aber in der Lage auch Ozon abzubauen (Gl. 3.24).

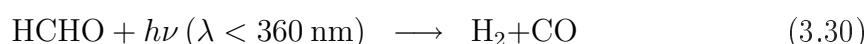
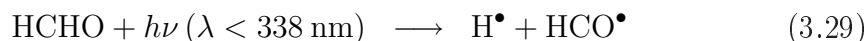


Dem HO₂-Radikal kommt bei diesen Reaktionen also eine Doppelrolle zu. Es trägt zur Ozon-Produktion bei, stellt aber gleichzeitig auch einen Reaktionsmechanismus zur Vernichtung von Ozon zur Verfügung. Bei dem Vergleich der beiden Reaktionen (3.14 und 3.24) erkennt man, dass das Verhältnis von Stickstoffmonoxid-Konzentration und Ozon-Konzentration $[\text{NO}] / [\text{O}_3]$ bestimmend ist, welcher der beiden Reaktionswege überwiegt.

Die Kohlenwasserstoff-Peroxi- und -Oxi-Radikale (RO₂ und RO) tragen zunächst via der NO-Oxidation nur zur Ozon-Produktion bei. Im weiteren Verlauf werden die höheren Kohlenwasserstoffe in Ketone und Aldehyde umgewandelt. Diese wiederum sind leicht unter troposphärischen Bedingungen photolysierbar beziehungsweise werden weiter oxidiert. Letztlich führen diese Reaktionen zur Spaltung der Kohlenwasserstoffe bis nur noch die einfachsten methanartigen Verbindungen umzuwandeln sind. Dem Abbaumechanismus des Methan kommt auf diese Weise besondere exemplarische Bedeutung zu, weshalb er hier explizit dargestellt werden soll. Dabei entsteht auch das einfachste Aldehyd (Formaldehyd HCHO), so dass auch die grundlegenden Schritte der Oxidation höherer Kohlenwasserstoffe bereits auftauchen.

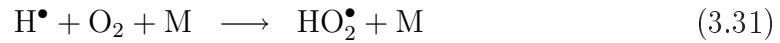


Die Oxidation von Methan stellt somit eine wesentliche Quelle von Formaldehyd in der Atmosphäre dar. Dieses hat verschiedene Möglichkeiten weiter abgebaut zu werden. Zumindest bei Tageslicht überwiegt aber die photolytische Instabilität bei Wellenlängen mit ($\lambda < 360 \text{ nm}$).



Das Formaldehyd wird so in zwei Radikale gespalten, die ihrerseits wieder in den

HO_x - Kreislauf eingreifen.



Der Abbau von Kohlenwasserstoffen führt so zur Bildung von Kohlenmonoxid, dessen Abbau wie oben beschrieben Bestandteil der HO_x - Chemie ist, und somit auch zur Bildung von Peroxyradikalen. Ist also die Konzentration von NO_x ausreichend, so können beim Abbau von Kohlenwasserstoffen große Mengen Ozon gebildet werden. Beispielsweise kann die Oxidation von Methan pro Molekül zur Produktion von 3.5 Molekülen Ozon führen.

3.4 Auswirkungen anthropogener Emissionen

In der jüngeren Geschichte gibt es einige Ereignisse, die dem Menschen sehr deutlich die Auswirkungen der Schadstoffemissionen vor Augen geführt haben. Als solche wären zu nennen: der Wintersmog und der Sommersmog, aber auch die Zerstörung der Ozonschicht. Letztere betrifft die Stratosphäre und soll hier nicht eingehender betrachtet werden. Die Smog-Ereignisse konzentrieren sich auf die Grenzschicht. Sie sollen in zwei kurzen Abschnitten charakterisiert werden. Die Beschreibungen basieren auf den Ausführungen von [FINLAYSON-PITTS und PITTS 2000].

3.4.1 Sommersmog

Das Phänomen des Sommersmog wurde in den 1940er Jahren in Los Angeles (Kalifornien) akut. Die Region liegt in einem Becken, auf drei Seiten umgeben von hohen Bergrücken, was die Ausbildung von Inversionen fördert und den Luftaustausch stark behindert. Zusätzlich herrscht eine hohe Sonneneinstrahlung, was photochemische Reaktionen unterstützt. Zu guter Letzt handelt es sich um einen typischen urbanen Ballungsraum, mit einer hohen Verkehrsdichte und somit hohen Emissionen von Kraftfahrzeugen. Dies sind perfekte äußeren Rahmenbedingungen für Sommersmog-Ereignisse.

Hervorgerufen durch hohe Konzentrationen von Stickoxiden (NO_x) und Kohlenwasserstoffen kommt es zu einer stark erhöhten Produktion von troposphärischem Ozon. Dessen Konzentrationen sind so hoch, dass es zu Schädigungen an Pflanzen kommt und gesundheitliche Probleme beim Menschen hervorgerufen werden. Die dabei relevanten Reaktionsmechanismen wurden bereits in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellt.

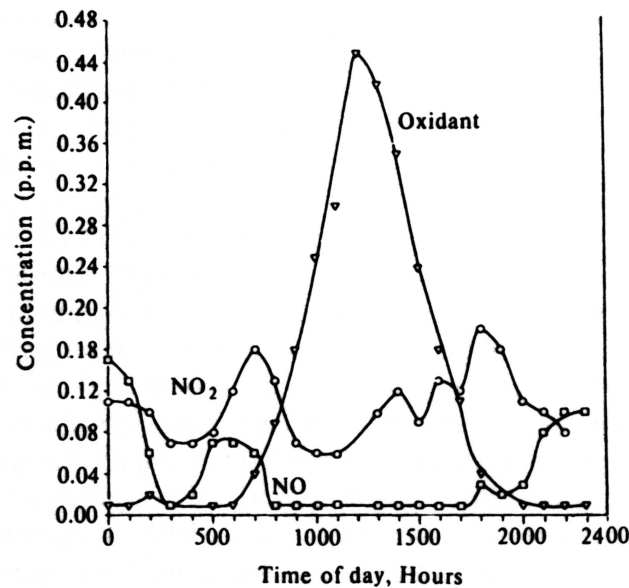


Abbildung 3.1: Variation der Konzentrationen von Oxidanten (Ozon) und Stickoxiden während eines Smogtages [FINLAYSON-PITTS und PITTS 1977], aus: [WAYNE 2000, Seite 423]

Abbildung 3.1 zeigt die Entwicklung einiger Spurengase während einer typischen Smogsituation. Am Morgen ist die Konzentration von Ozon gering, die NO-Konzentration steigt mit dem Berufsverkehr an. Als Folge steigt dann ebenfalls die NO_2 -Konzentration. Die NO-Oxidation läuft, wie bereits erläutert, über die organischen Verbindungen, die ebenfalls von den Verbrennungsprozessen emittiert werden. Mit dem NO_2 kann dann auf dem photochemischen Weg Ozon gebildet werden, was dann im Verlauf des Vormittags zunimmt. Dabei muß zunächst erst das NO verbraucht sein, da es über die Reaktion 3.11 die Bildung von Ozon behindert. Dies ist ein Sachverhalt, der in der Abbildung gut zu erkennen ist. Die hohen Konzentrationen von NO_x und Kohlenwasserstoffen führt zur ver-

mehrten Bildung von Radikalen, deren Konzentration in der zweiten Tageshälfte so hoch ist, dass es zu Radikal-Radikal-Reaktionen kommt. Eine Darstellung des Tagesgangs der Kohlenwasserstoffverbindungen ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Dabei wird nun unter anderem PAN (Peroxy Acetyl Nitrat) und HONO gebildet. PAN ist beispielsweise die Ursache für starke Augenreizungen während solcher Smogperioden. HONO hingegen ist leicht photolysierbar und akkumuliert sich erst nach Sonnenuntergang. Es bildet auf diese Art eine Art Reservoir für NO_x , das bei Sonnenaufgang zusätzlich zu den primären Emissionen wieder freigesetzt wird.

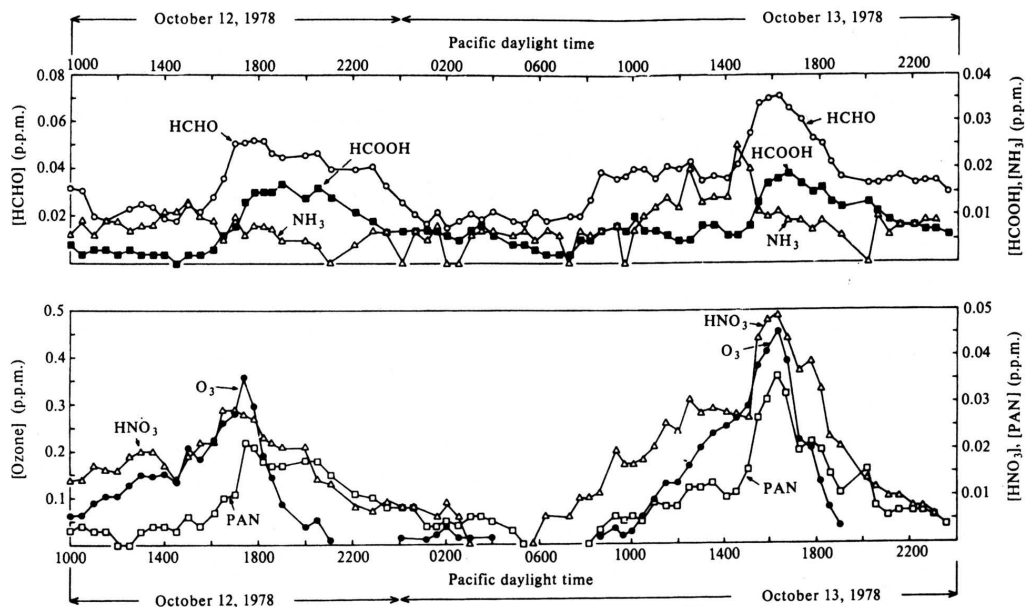


Abbildung 3.2: Tagesgang von Ozon und anderer relevanter Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen während zwei Smogtagen in Kalifornien [TUAZON et al. 1981], aus: [WAYNE 2000, Seite 425]

3.4.2 Wintersmog

Dieses Szenario ist schon aus vergangenen Jahrhunderten bekannt, fand jedoch im London der 1950er Jahre seinen Höhepunkt. Es wird daher auch Londonsmog

genannt. Ausschlaggebend ist dabei die Emission großer Mengen von Schwefelverbindungen und Rußpartikeln. Dies tritt bei der ungefilterten Verbrennung von schwefelhaltiger Kohle auf. Daher war es, spätestens seit der Industrialisierung, ein weit verbreitetes Phänomen. Schwefel gelangt dabei überwiegend in Form von SO_2 in die Luft. Die größten Gesundheitsprobleme gehen nicht von reinem Schwefeldioxid aus, sondern wenn es, wie bei der Verbrennung von Kohle üblich, zusammen mit Rußpartikeln auftritt und in den Körper gelangt. Die verheerenden Auswirkungen in London kamen daher, dass es sich unter anderem um einen Ort mit hoher Bevölkerungsdichte handelt. Deshalb waren speziell die Emissionen im Winter sehr hoch. Zudem bilden Ruß und Schwefelsäure gute Kondensationskeime in der feuchten Londoner Luft. Weiterhin begünstigen die meteorologischen Bedingungen im Winter die Ausbildung von Inversionen, was somit zur Akkumulation der Schadstoffe führt. Somit kam es zu dem bekannten Londoner Nebel.

Der Hauptmechanismus zum Abbau von SO_2 ist die Oxidation zu H_2SO_4 , welches dann aus der Atmosphäre ausgewaschen werden kann. Für den Oxidationsschritt gibt es verschiedene Reaktionswege. Dabei sind die homogenen Gasphasenreaktionen sehr langsam und daher eher unbedeutend. Den wichtigsten Weg stellen die Reaktionswege über die Flüssigphase zum Beispiel in Wassertropfen, in Wolken oder Nebel dar.

4 Absorptionsspektroskopie

Die Messgröße der Spektroskopie ist die Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge, also das Spektrum des Lichts. Dabei kann man zwei Grenzfälle unterscheiden:

diskrete Spektren: Die Wechselwirkung einzelner Atome oder Moleküle mit elektromagnetischer Strahlung wird von der Atom- und Molekülstruktur und den sich daraus ergebenden quantenmechanischen Energieübergängen bestimmt. Kommt es nicht zu einer völligen Änderung der Atom- oder Molekülstruktur selbst, also zum Beispiel zur Ionisation oder Dissoziation, so sind diese Übergänge diskreter Natur.

kontinuierliche Spektren: Bei der Betrachtung makroskopischer Körper einer bestimmten Temperatur ergibt sich eine Besetzung von Energieniveaus, deren Anregungsenergien in der Summe ein Kontinuum bilden. Im Grenzfall hoher Temperaturen folgt die spektrale Verteilung der Strahlung dem Planckschen Strahlungsgesetz. Die Strahlungsintensität kann als kontinuierliche Funktion der Wellenlänge beschrieben werden und hängt im Wesentlichen von der Temperatur und nicht von der atomaren Zusammensetzung ab. Idealisierte Körper mit einem solchen Spektrum werden schwarze Körper genannt.

Kontinuierliche Absorptionsspektren erhält man beispielsweise, wenn die Energie der Strahlung zur Dissoziation oder Ionisation ausreicht. Oberhalb dieser Grenze kann Energie kontinuierlich absorbiert werden, da die Energie von den beiden "Fragmenten" in Form von kinetischer Energie aufgenommen werden kann.

Für alle in dieser Arbeit betrachteten Messungen dient die Sonne als Lichtquelle. Daher soll zur näheren Erläuterung einiger Begriffe das Spektrum der Sonne als Beispiel dienen. Das Sonnenspektrum kann im Bereich des nahen UV bis hin zum nahen Infrarot durch ein Spektrum eines schwarzen Körpers mit einer Temperatur von ca. 5700 K angenähert werden (siehe Abb. 4.1). Doch bereits ein extraterre-

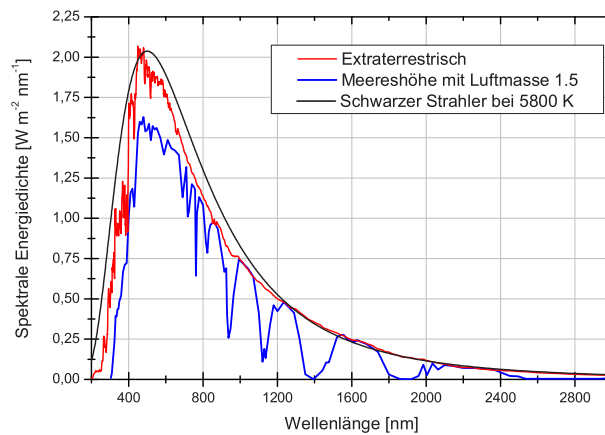


Abbildung 4.1: Vergleich eines Schwarzkörperspektrums, eines extraterrestrischen und eines terrestrischen Sonnensektrums [OETJEN 2002]

strisch aufgenommenes Spektrum zeigt deutliche Abweichungen vom kontinuierlichen Spektrum. Dies rührt von Absorptionen einzelner Gase innerhalb der Photosphäre und Chromosphäre der Sonne her. Diese Absorptionsstrukturen heißen Fraunhoferlinien. Sie sind charakteristisch für die absorbierenden Gase. In der Absorptionsspektroskopie benutzt man genau diesen Effekt, um Informationen über die von der Strahlung durchdrungenen Gase zu erlangen. Dazu benutzt man eine Lichtquelle mit gut bekanntem, möglichst glattem Spektrum und betrachtet dann die Änderungen der Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge, nach dem das Licht das Gas passiert hat. Führt man einen solchen Versuch unter Laborbedingungen mit einer definierten Menge eines bekannten Gases durch, so kann man den Absorptionsquerschnitt des Gases in Abhängigkeit von der Wellenlänge ableiten. Durch Vergleich mit derartigen Referenzen kann man die Absorptionen unbekannter Gasgemische identifizieren und die Zusammensetzung des Gemisches bestimmen.

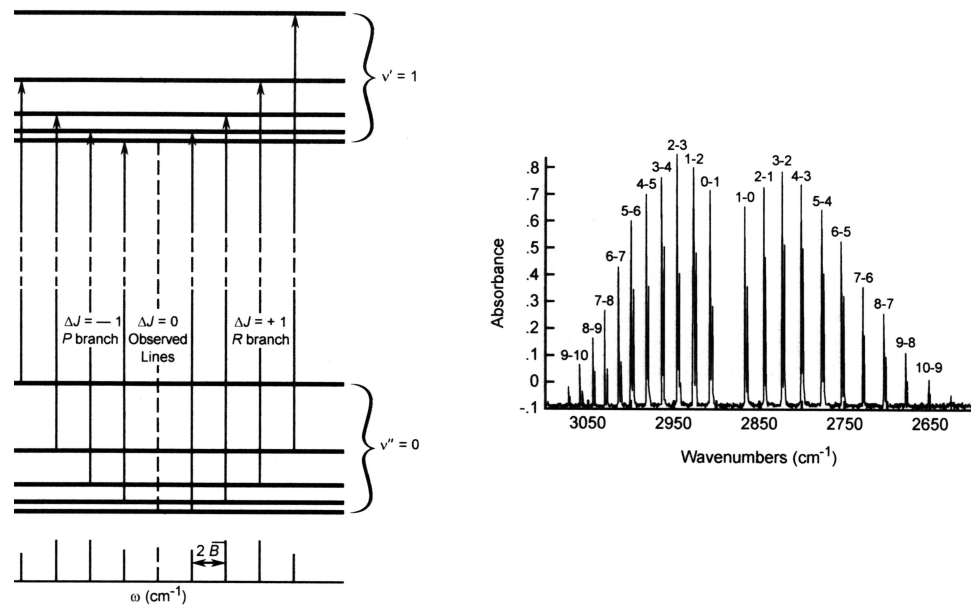


Abbildung 4.2: Termschema und Absorptionsspektrum für reine Rotations-Schwingungsübergänge ohne elektronischen Übergang am Beispiel von HCl. [FINLAYSON-PITTS und PITTS 2000, Seite 46 f]

Der für diese Arbeit interessante Wellenlängenbereich von 300 bis 400 nm entspricht einem Energiebereich von 3 bis 4 eV. Dies entspricht der Energie, die für einen Übergang zwischen verschiedenen elektronischen Energieniveaus benötigt wird. Trotzdem beobachtet man bandenartige Absorptionsstrukturen. Diese rühren daher, dass es neben den verschiedenen elektronischen Energieniveaus noch verschiedene Schwingungs- und Rotationsanregungen der Moleküle gibt. Man beobachtet also verschiedene Schwingungsübergänge zu nur einem elektronischen Übergang und jeweils dazu noch einmal die Rotationsübergänge. In Abbildung 4.2 ist am Beispiel von HCl eine solche Vibrationsbande hochaufgelöst dargestellt, sodass die Rotationsübergänge sichtbar werden. Die zu den Schwingungs- und Rotationsübergängen gehörigen Energien sind jeweils um zwei beziehungsweise vier Größenordnungen kleiner als die Energie des elektronischen Übergangs. Dies entspricht Wellenlängenunterschieden von einigen Nanometern für die Vibrationsübergänge und 10^{-2} nm für die Rotationsübergänge. Letztere ergeben somit die Bandenstruktur im Spektrum, die sich aufgrund der Gerätefunktion des DOAS-Aufbaus nicht mehr auflösen lassen.

5 Grundlagen der Auswertung

Die Methode der optischen Absorptionsspektroskopie wird bereits seit langer Zeit zur Fernerkundung der atmosphärischen Zusammensetzung genutzt. Die ersten Beobachtungen gehen auf Dobson zurück, der in den 1920er Jahren entsprechende Geräte entwickelte und Ozonmessungen vornahm [DOBSON 1926, DOBSON 1931]. Die differentielle optische Absorptionsspektroskopie kann mit unterschiedlichsten Lichtquellen in verschiedenen Messgeometrien genutzt werden. Gebräuchliche Messungen mit künstlicher Lichtquelle (Lampe oder Laser) sind einerseits Labormessungen und die sogenannten Langpfad-Messungen [PLATT et al. 1979]. Bei letzteren wird das Licht von einem in großer Entfernung stehenden Spiegel an den Ausgangsort zurück reflektiert und dort detektiert. In ähnlicher Geometrie, das heißt mit einem geraden Lichtweg, jedoch mit natürlicher Lichtquelle, werden Sonnen- oder Mondokkultationsmessungen [BREWER et al. 1973], [SANDERS et al. 1987], [SCHLIETER 2001] vorgenommen.

Eine andere Anordnung liegt den Streulichtmessungen zu Grunde, die in dieser Arbeit verwendet werden. Deren Prinzip benutzte bereits Dobson. Es basiert auf der Untersuchung des in der Erdatmosphäre gestreuten Sonnenlichts. Man kann dabei abermals zwei verschiedene Geometrien unterscheiden. Einerseits untersucht man das im Zenit gestreute Licht (Zenitmessungen). Andererseits wird mit Schrägmessungen, oder “off-axis”-Messungen, das Licht von einer Stelle mit meist niedrigem Elevationswinkel über dem Horizont gemessen. Ihrem Prinzip nach sind Zenitmessungen also nur der Spezialfall der Schrägmessungen mit der Elevation 90° . Die ersten “off-axis”-Messungen mit einer schrägen Richtung gehen auf Versuche von [ARPAG et al. 1994] zurück. Der hier verwendete Aufbau mit vier schrägen und einer Zenitrichtung wurde in unserer Arbeitsgruppe zunächst von F. Wittrock im Rahmen seiner Doktorarbeit entwickelt [WITTRÖCK 2003]

und von T. Medeke und S. Fietkau in einem Teleskop optimiert, das in dieser Arbeit verwendet wurde. Diese verschiedenen Messanordnungen können natürlich auch auf unterschiedlichen Plattformen montiert werden. Somit gibt es nicht nur DOAS-Messungen vom Boden, sondern auch vom Satellit, Flugzeug und von Ballons aus. Eine besondere Schwierigkeit der Streulichtmessungen liegt darin, dass der Lichtweg nicht genau definiert ist und man mehrere Lichtwege berücksichtigen müsste. Daher kann man nicht von der gemessenen Absorption direkt auf die Menge der Absorber schließen.

In diesem Kapitel wird zunächst die Messgeometrie genauer beschrieben. Daran schließt sich die Erläuterung der theoretischen Grundlagen der Auswertung an. In den gemessenen Spektren überlagern sich sowohl Streu- und Absorptionseffekte als auch Effekte der Messgeometrie, beziehungsweise des Lichtweges. Um letztlich Aussagen über den Spurengasgehalt machen zu können, muss man die Absorptionseffekte quantifizieren können. Dazu ist es notwendig, die Auswirkungen des Lichtweges zu kennen. Unter Annahme einiger Näherungen ist es möglich, die Auswertung in zwei übersichtliche Teile zu trennen. Daher wird im Abschnitt 5.2 der DOAS-Fit vorgestellt, mit dem man die Absorption den einzelnen Spurengasen zuordnet. Man erhält so aus den gemessenen Spektren die schrägen Säulen *SC* (engl.: slant column). Diese enthalten noch die Effekte des Lichtweges, deren Berechnung Aufgabe eines Strahlungstransportmodells ist. Die Beschreibung der Konversion von schrägen zu vertikalen Säulen *VC* (engl.: vertical column) ist Gegenstand des Abschnittes 5.3. Im daran anschließenden Abschnitt wird eine alternative Möglichkeit der Auswertung aufgezeigt, falls die gemachten Annahmen für die Trennung nicht vollständig erfüllt sind. Die Darstellungen dieses Kapitels basieren weitgehend auf den Überlegungen von [RICHTER 1997].

5.1 Beobachtungsgeometrie

Die Messgeometrie wird durch die Richtung bestimmt, in die das Teleskop gerichtet ist. Als Lichtquelle betrachtet man das entlang der Blickrichtung ins Teleskop gestreute Sonnenlicht. Dessen Weg durch die Atmosphäre vor dem Streuprozess ist vom Stand der Sonne abhängig. Sowohl Blickrichtung als auch Sonnenstand können in einem System von Kugelkoordinaten beschrieben werden. Abbildung 5.1 veranschaulicht die im weiteren Verlauf benutzten Größen. Dabei wird der

Stand der Sonne angegeben durch den Sonnenzenitwinkel (SZA) ϑ , gemessen zur lokalen Senkrechten, und durch den Sonnenazimut φ_S , gemessen gegen die Südrichtung, so dass bei $\varphi_S = 90^\circ$ die Sonne im Westen und $\varphi_S = 270^\circ$ im Osten steht. Die Blickrichtung des Teleskops wird ebenfalls durch zwei Winkel bestimmt: den in gleicher Weise gemessenen Azimutwinkel φ_T und den Elevationswinkel θ , welcher gegen den Horizont, oder besser gegen die lokale Tangentialebene an der Erdoberfläche, gemessen wird. Für den Lichtweg ist nur der relative Azimut zwischen Sonne und Teleskop relevant $\varphi = |\varphi_S - \varphi_T|$. Unter Vernachlässigung von Polarisierungseffekten wird das Problem mit Blickrichtung in den Zenit ($\theta = 90^\circ$) rotationssymmetrisch und der Azimut verliert seine Bedeutung für den Lichtweg. Diese Annahme ist für unser Messgerät zulässig (siehe Bemerkungen zum Lichtleiter in Kapitel 6).

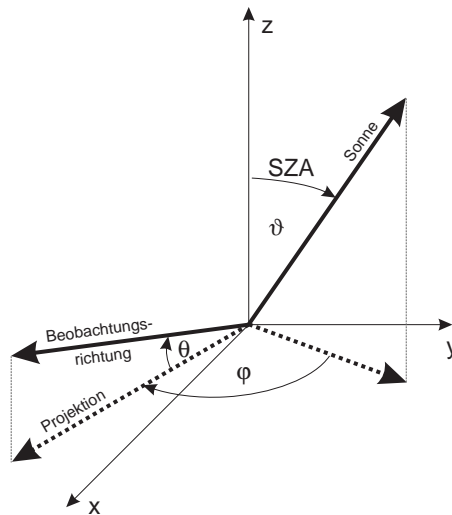


Abbildung 5.1: Definition des benutzten Koordinatensystems. Die Achsen x und y spannen eine Tangentialebene am Ort des Messgerätes auf, die z -Achse zeigt in Richtung der Normalen dieser Ebene

Der Lichtweg kann mit der Wahl der Blickrichtung beeinflusst werden. Der Tagesgang der Sonne erzeugt einen Tagesgang des Lichtweges, der sich ebenfalls in den Spektren niederschlägt. Beide Möglichkeiten der Lichtwegveränderung führen dazu, dass die Absorption in bestimmten Schichten der Atmosphäre eine größere Gewichtung erfährt.

Durch Beobachtung des im Zenit gestreuten Lichtes wählt man zugleich nur jene

Photonen, die die unteren Schichten der Atmosphäre senkrecht durchlaufen. Sie legen somit in der Troposphäre, speziell in der Grenzschicht, den kürzest möglichen Weg zurück. Die möglichen Absorptionen sind auf diesem kurzen Teilstück des Weges gering. Der entscheidende Streuprozess kann auch sehr nahe vor dem Gerät stattfinden und somit wären lange schräge Wege in unteren Schichten nicht ausgeschlossen. Doch kann man, unter der Annahme konstanter Absorption, eine wahrscheinlichste Streuhöhe plausibel machen, die die Schicht näher eingrenzt, aus der die meisten der ins Messgerät gestreuten Photonen kommen. Die Wahrscheinlichkeit eines Streuprozesses ist von zwei gegensätzlichen Größen abhängig. Einerseits sinkt die Intensität, also die Anzahl der verfügbaren Photonen exponentiell mit dem in der Atmosphäre zurückgelegten Weg. Andererseits steigt die Streuwahrscheinlichkeit mit der Teilchendichte zum Boden hin an. Es ist also plausibel, dass es innerhalb der Atmosphäre eine wahrscheinlichste Streuhöhe gibt. Diese ist abhängig vom Sonnenzenitwinkel und der Wellenlänge und liegt in einer Größenordnung zwischen 5 km und 25 km.

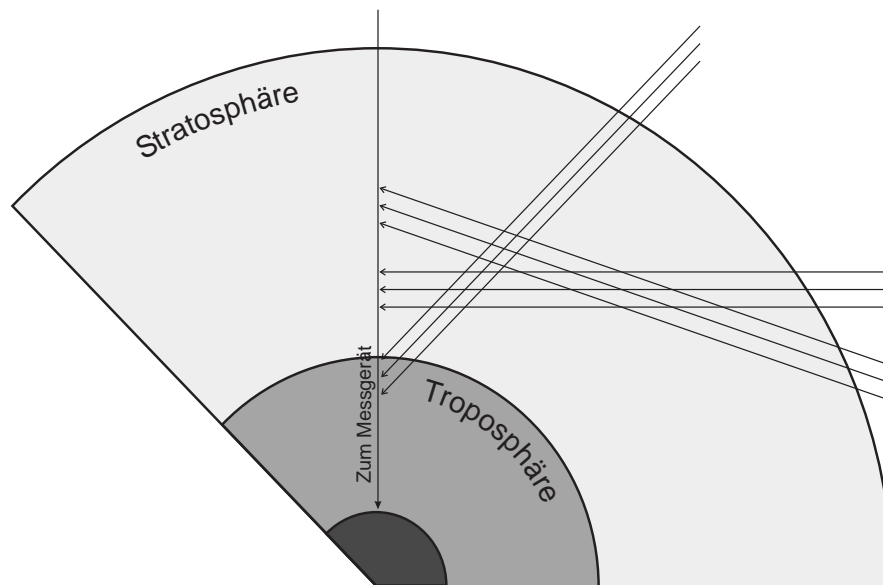


Abbildung 5.2: Geometrie bei Zenitmessungen, unterschiedliche Streuhöhen

In Abbildung 5.2 ist diese mit dem Stand der Sonne variierende Streuhöhe schematisch dargestellt. Diese Art der Messungen wird also überwiegend in der oberen Troposphäre und Stratosphäre gestreute Photonen detektieren. Die Absorptionen

finden dann überwiegend in der Stratosphäre statt. Die Messungen eignen sich daher gut zur Detektion stratosphärischer Absorber.

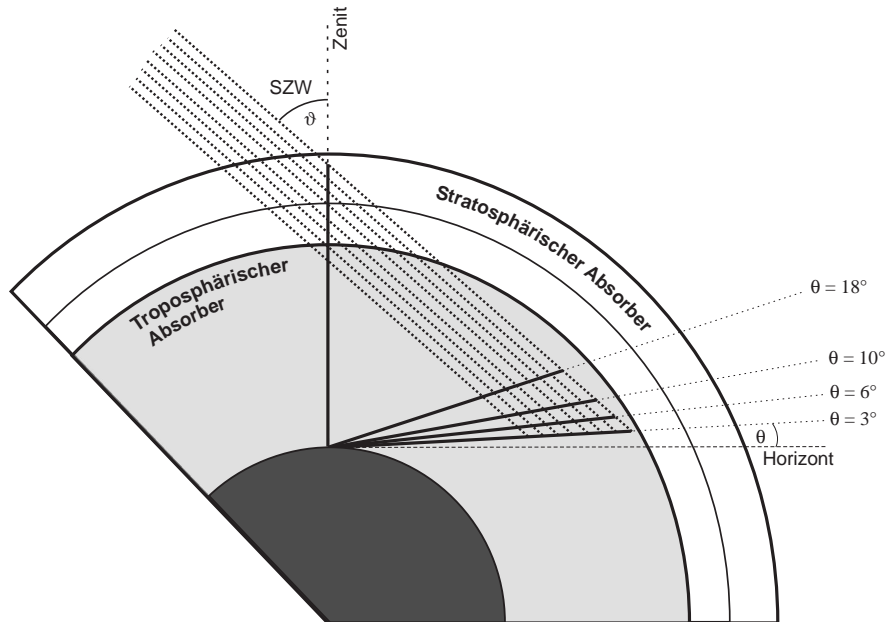


Abbildung 5.3: Messgeometrie bei Schrägmessungen

Ergänzend zu den Zenitmessungen kann man mit Hilfe der Schrägmessungen verschieden lange Wege in der Troposphäre wählen (Abb. 5.3). Für eine nahezu horizontale Beobachtungsrichtung (zum Beispiel Elevation $\vartheta = 3^\circ$) ist es bei guten Sichtbedingungen (klares Wetter) durchaus möglich ca. 40 km Lichtweg in einer 2 km hohe Grenzschicht zu erzielen. Im Vergleich zur Zenitrichtung würde dies eine 20fach höhere Absorptionswahrscheinlichkeit in dieser Schicht bedeuten. Bei einer solchen Anordnung ist es also deutlich einfacher, Absorptionen in der unteren Troposphäre oder sogar Schichtungen in der Grenzschicht zu detektieren. Bei dieser Abschätzung wurde jedoch nur der kleine Teil des Lichtweges durch die Grenzschicht betrachtet. Aufschluß über die tatsächlichen Verhältnisse gibt eine Betrachtung der Luftmassenfaktoren beider Blickrichtungen für einen Absorber in einer 2 km dicken Schicht am Boden sowie einen Absorber in einer solchen Schicht in der Stratosphäre. Der Vergleich der beiden Grafiken in Abbildung 5.4 macht deutlich, dass die unterschiedlichen Blickrichtungen für einen stratosphärischen Absorber kaum einen signifikanten Unterschied aufweisen. Die Abweichung

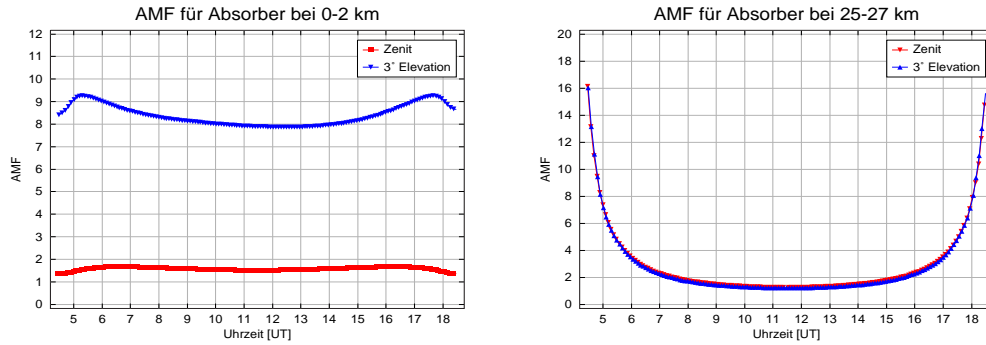


Abbildung 5.4: Vergleich der Luftmassenfaktoren für Zenit- und 3°-Schrägmessungen

der beiden Kurven beträgt maximal 10%. Für einen troposphärischen Absorber hingegen sind die gemessenen schrägen Säulen in 3°-Richtung um einen Faktor 5 bis 6 höher als in der Zenitrichtung.

5.2 DOAS

Bei der differentiellen optischen Absorptionsspektroskopie konzentriert man die Auswertung oder Analyse der Spektren auf schmalbandige charakteristische Absorptionsstrukturen. Dabei nutzt man die Tatsache, dass diese Strukturen diskreten Ursprungs sind, also eine starke Änderung der Intensität auf einem kleinen begrenzten Wellenlängenintervall bewirken. Dadurch unterscheiden sich gerade diese Absorptionen von kontinuierlichen Intensitätsänderungen auf großen Wellenlängenbereichen, wie sie beispielsweise auch von Streuprozessen hervorgerufen werden.

Nach dem Lambert-Beer-Gesetz ist die Änderung der Intensität dI des Lichts der Wellenlänge λ durch ein absorbierendes Medium entlang des Wegstücks ds beschrieben durch:

$$dI(\lambda) = -\tau(\lambda, s) I(\lambda) ds = -\rho(s) \sigma(\lambda) I(\lambda) ds \quad (5.1)$$

Dabei ist τ die optische Dicke des Absorbers, was dem Produkt aus Absorberdichte ρ und jeweiligem Absorptionsquerschnitt σ entspricht. Prinzipiell ist der Absorptionsquerschnitt über seine Temperaturabhängigkeit ebenfalls implizit von der Höhe und somit vom Lichtweg s abhängig. Diese Abhängigkeit wird zunächst

jedoch vernachlässigt. Dieser Näherung muß daher später bei der Datenauswertung durch Wahl geeigneter Absorptionsquerschnitte Rechnung getragen werden.

Für mehrere Absorber ist über die Zahl N der Absorber zu summieren:

$$dI(\lambda) = -I(\lambda) \sum_{i=1}^N \rho_i(s) \sigma_i(\lambda) ds \quad (5.2)$$

Außer der Absorption in der Atmosphäre müssen jedoch auch Prozesse wie Rayleigh-, Mie- und Rotationsraman-Streuung berücksichtigt werden. Der Rotationsraman-Term ist die wesentliche Ursache des sogenannten Ringeffekts. Dabei handelt es sich um die Auffüllung von Absorptionsstrukturen durch inelastische Streuprozesse. Näherungsweise berücksichtigt man diese drei Prozesse analog zu den verschiedenen Absorbern. Man ordnet diesen Streuprozessen also effektive Teilchendichten und Wirkungs- oder Streuquerschnitte zu:

$$dI(\lambda) = -I(\lambda) \sum_{i=1}^N \rho_i(s) \sigma_i(\lambda) \quad (5.3)$$

$$+ \rho_{Ray}(s) \sigma_{Ray}(\lambda) + \rho_{Mie}(s) \sigma_{Mie}(\lambda) \quad (5.4)$$

$$+ \rho_{Ring}(s) \sigma_{Ring}(\lambda) ds \quad (5.5)$$

Diese Gleichung integriert man nun entlang des Lichtweges:

$$\ln \left[\frac{I_0}{I} \right] (\lambda) = \sum_{i=1}^N \sigma_i(\lambda) SC_i \quad (5.6)$$

$$+ \sigma_{Ray}(\lambda) SC_{Ray} + \sigma_{Mie}(\lambda) SC_{Mie}$$

$$+ \sigma_{Ring}(\lambda) SC_{Ring}$$

I_0 gibt hier die Intensität am äußeren Rand der Atmosphäre an, entspricht also einem extraterrestrischen Sonnenspektrum. Dabei erhält man die schräge Säule SC aus der Integration der Teilchendichte ρ :

$$SC = \int_s \rho(s) ds \quad (5.7)$$

An dieser Stelle kommt die anfangs beschriebene Idee von DOAS ins Spiel. Durch Herausziehen eines Polynoms niedriger Ordnung geht man im Fall von Absorp-

tion und Ringeffekt zu den sogenannten differentiellen Absorptionsquerschnitten $\sigma'_i = \sigma_i - \sum_p a_p^i \lambda^p$ über. Die elastischen Streuprozesse sind vollständig durch ein solches Polynom beschreibbar, denn es gilt

$$\sigma_{Ray} \sim \lambda^{-4} \quad \sigma_{Mie} \sim \lambda^{0...2}$$

Somit wird aus Gleichung 5.6 die DOAS-Gleichung:

$$\ln \left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right] = \sum_{i=1}^N \sigma'_i(\lambda) SC_i + \sigma'_{Ring}(\lambda) SC_{Ring} + \sum_p a_p \lambda^p \quad (5.8)$$

Dies ist die für die Auswertung der schrägen Säulen zu erfüllende zentrale Gleichung. Die aktuellen Messungen $I(\lambda)$ werden dem entsprechend auf ein Referenzspektrum $I_0(\lambda)$ bezogen. Danach wird der Logarithmus dieses Quotienten gebildet und mittels linearer Ausgleichsrechnung das Polynom und die differentiellen Absorptionsquerschnitte angepasst. Dabei wird im Prinzip vorausgesetzt, dass die σ'_i alle unkorreliert, also linear unabhängig sind. Eine Forderung die nicht im Allgemeinen gültig ist und im konkreten Fall zum Beispiel bei der Wahl des Fitfensters, zumindest aber bei der Interpretation der Ergebnisse, zu berücksichtigen ist.

5.2.1 Das Bezugsspektrum I_0

In die DOAS-Gleichung 5.16 geht die Anfangs- oder Referenzintensität I_0 ein. Im Prinzip müsste dies die von außen in die Atmosphäre eingestrahlte Intensität sein, also ein extraterrestrisch aufgenommenes Referenzspektrum. Dieses Spektrum ermöglicht erst die absolute Messung der Absorption in der Atmosphäre. Die Messung eines solchen Spektrums würde aber stets mit einem anderen Gerät erfolgen und in die Messung gehen dann die Gerätefunktionen beider Messgeräte ein. Alternativ dazu ist es möglich, nur die Änderungen der schrägen Säule relativ zu einem, mit dem gleichem Gerät zu einem anderen Zeitpunkt aufgenommenen, Bezugsspektrum I_B zu messen. Durch Bildung dieser Differenz ist die Kenntnis

der Intensität I_0 nicht mehr erforderlich. Die DOAS-Gleichung lautet dann:

$$\ln \left[\frac{I_B(\lambda)}{I(\lambda)} \right] = \sum_{i=1}^N \sigma'_i(\lambda) \underbrace{(SC_i - SC_B)}_{\Delta SC_i} + \sigma'_{Ring}(\lambda) \underbrace{(SC_{Ring} - SC_B)}_{\Delta SC_{Ring}} + \sum_p a_p \lambda^p \quad (5.9)$$

Die neue Größe ΔSC wird als differentielle schräge Säule bezeichnet und hängt nun von der Wahl des Bezugsspektrums ab. Alle in beiden Spektren identischen Strukturen werden sich herausheben. Dies macht diese Methode zu einem sehr brauchbaren Messverfahren, um kleine Unterschiede vor dem Hintergrund großer Signale zu detektieren. Alle zeitlich nur langsam variierenden Störeinflüsse des Gerätes heben sich bei der Wahl eines geeigneten Bezugsspektrums heraus. Dieser Vorteil verkehrt sich jedoch auch sehr schnell zum Nachteil, wenn "störende" Strukturen nicht exakt die gleiche Wellenlängenabhängigkeit in beiden Spektren aufweisen. Solche Strukturen sind zum Beispiel die Fraunhoferstrukturen im Sonnenspektrum, aber auch gerätespezifische Störungen. Eine möglichst identische Kalibrierung der Wellenlängenchse beider Spektren ist daher erforderlich. Darauf wird in Abschnitt 7.1 noch einmal zurückzukommen sein.

Bei der Wahl eines Bezugsspektrums sind folgende Kriterien zu berücksichtigen: Die Differenz zwischen den schrägen Säulen sollte nach Möglichkeit groß sein, da dann das Signal zu Rausch Verhältnis deutlich besser ist. Dieses Kriterium erfüllt das in Zenitrichtung gemessene Mittagsspektrum. Für eine möglichst vollständige Kompensation der Gerätefehler ist ein zeitnahes Spektrum sinnvoll. Daher wählt man häufig das Mittagsspektrum des jeweiligen Tages als Referenzspektrum für die Messungen dieses Tages. Allerdings sind damit Ergebnisse unterschiedlicher Tage nur noch bedingt vergleichbar. Für einen Vergleich der Daten eines bestimmten Zeitraums ist daher im Prinzip die Wahl eines einzigen Referenzspektrums für den gesamten Zeitraum erforderlich. Damit nimmt jedoch stets auch das Signal zu Rausch Verhältnis ab.

5.2.2 Ring-Effekt

Die hier angewandte Behandlung des Ring-Effektes als zusätzlichen Absorber mit effektivem Wirkungsquerschnitt σ_{Ring} wurde bereits von S. Solomon 1987 vorgestellt [SOLOMON et al. 1987]. Der Effekt selbst wurde 1962 von Grainger und

Ring untersucht [GRAINGER und RING 1962]. Wie oben bereits gesagt, handelt es sich bei diesem Effekt um die Auffüllung von Absorptionsbanden im Sonnenspektrum, den Fraunhoferstrukturen. Dies ist möglich durch inelastische Streuung, der Raman-Streuung. Inelastisch heißt in dem Fall, dass die Energie und damit auch die Wellenlänge beim Streuprozess verändert werden. In der Nähe starker Absorptionsbanden erfolgt wegen der unterschiedlichen Ausgangsintensitäten keine gleichmäßige Verteilung, denn es gibt einfach mehr Photonen mit Wellenlängen neben der Absorptionslinie als Photonen die von dieser Wellenlänge zurück, in die benachbarten Wellenlängenbereich gestreut werden. Daher wird die Absorptionslinie aufgefüllt. Im Prinzip kann gleiches auch mit starken Absorptionen in der Erdatmosphäre passieren [FISH und JONES 1995]. In dem Fall bezeichnet man diesen Effekt als molekularen Ringeffekt.

Zur Bestimmung des im Fit verwendeten effektiven Wirkungsquerschnitts gibt es unterschiedliche Ansätze [RICHTER 1997, Seite 70 ff.]. Allerdings wird im Rahmen dieser Arbeit nur ein Weg verfolgt: die Berechnung der Intensitäten mit und ohne Rotations-Raman-Streuung mittels SCIATRAN [ROZANOV et al. 2001], [VOUNTAS et al. 1998]. Der Logarithmus des Quotienten dieser beiden Intensitäten kann dann als Maß für den Streuquerschnitt im Fit berücksichtigt werden.

5.3 Luftmassenfaktoren - AMF

Der vorangegangene Abschnitt zeigt wie man mit linearer Ausgleichsrechnung, dem DOAS-Fit, die differentiellen schrägen Säulen ΔSC bestimmt. Nach Wahl einer realistischen schrägen Säule für das Bezugsspektrum erhält man die jeweiligen absoluten schrägen Säulen, also die Anzahl der Moleküle eines Absorbers die in einer Säule mit Einheitsfläche entlang des Lichtweges enthalten sind. Die für eine entsprechende Absorption erforderliche vertikale Säule wird, wie eingangs erwähnt, durch Modellierung des Strahlungstransports ermittelt. Dieses Verfahren soll in diesem Abschnitt vorgestellt werden. Das zu Grunde liegende Strahlungstransportmodell SCIATRAN wird detailliert von [ROZANOV 2001] beschrieben.

5.3.1 Bestimmung vertikaler Säulen

Als Ausdruck des Unterschiedes zwischen der Absorption des Absorbers i entlang des realen Lichtweges und eines vertikalen Weges werden Luftmassenfaktoren (engl.: air mass factor - AMF) wie folgt definiert:

$$AMF_i(\lambda, \Theta, \varphi, \vartheta) \equiv \frac{SC_i(\lambda, \Theta, \varphi, \vartheta)}{VC_i} \quad (5.10)$$

Diese Faktoren sind abhängig von der Beobachtungsgeometrie, also vom relativen Azimut φ , dem Elevationswinkel ϑ und dem Sonnenzenitwinkel Θ , aber auch von der Wellenlänge λ . Man kann diese AMFs berechnen, indem man die Strahlungsintensität einmal mit dem Absorber i und einmal ohne denselben berechnet. Unter der Annahme einer optisch dünnen Atmosphäre hängt allein die Intensität, nicht aber der Lichtweg vom Absorber i ab. Es gilt dann:

$$\ln\left(\frac{I_{+i}}{I_{-i}}\right) = SOD_i \quad (5.11)$$

wobei die schräge bzw. vertikale optische Dichte zu definieren ist als:

$$SOD_i(\lambda, s) \equiv \int ds \rho_i(s) \sigma_i(\lambda, s) \quad (5.12)$$

$$VOD_i(\lambda) \equiv \int dz \rho_i(z) \sigma_i(\lambda, z) \quad (5.13)$$

Mit der bereits früher benutzten Annahme, dass die Absorptionsquerschnitte σ von der Höhe z unabhängig sind, also unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit, kann man zu integrierten Säulen übergehen:

$$\ln\left(\frac{I_{+i}}{I_{-i}}\right) = \sigma_i SC_i \quad (5.14)$$

$$\rightsquigarrow AMF_i(\lambda, \Theta, \varphi, \vartheta) \equiv \frac{\ln\left(\frac{I_{+i}(\lambda, \Theta, \varphi, \vartheta)}{I_{-i}(\lambda, \Theta, \varphi, \vartheta)}\right)}{VOD_i(\lambda)} \quad (5.15)$$

Diese Gleichung gibt an, wie die Luftmassenfaktoren vom Strahlungstransportmodell berechnet werden. Durch die benutzten Näherungen ist es möglich die Auswertung in zwei getrennten Blöcken durchzuführen:

- dem DOAS-Fit, zur Bestimmung der schrägen Säulen und
- dem Strahlungstransportproblem, zur Konvertierung in vertikale Säulen.

Versagt jedoch insbesondere die Näherung der optisch dünnen Atmosphäre, so ist eine solche Trennung nicht mehr möglich. Man kann dann direkt mit den optischen Dichten arbeiten, was auf die OD-Fits, oder auch erweitertes DOAS, führt. Für eine kurze Beschreibung dessen sei auf Abschnitt 5.4 verwiesen. Wie aus der Definition des AMF (Gl. 5.10) ersichtlich wird benötigt man absolute schräge Säulen und nicht die aus dem DOAS-Fit erhaltenen differentiellen ΔSC . Daher ist noch die im Bezugsspektrum enthaltene schräge Säule zu bestimmen. Dies kann auf unterschiedliche Weise geschehen:

- Berechnung mit Hilfe des AMF für das Bezugsspektrum

Die vertikale Säule kann dementsprechend aus

$$VC = \frac{\Delta SC(\lambda, \Theta, \vartheta, \varphi)}{AMF(\lambda, \Theta, \vartheta, \varphi) - AMF_B(\lambda, \Theta_B, \vartheta_B, \varphi_B)}$$

berechnet werden. Dieser Ansatz setzt voraus, dass die vertikale Säule sich im betrachteten Zeitraum nicht ändert. Dies ist anwendbar für Fits bezüglich des täglichen Mittagsspektrums, insbesondere wenn die Konzentration des betrachteten Absorbers keinen starken Tagesgang aufweist. Das Verfahren führt zu sehr großen Fehlern, wenn man es auf Spektren der gleichen Messgeometrie anwendet, also für die Messungen mit gleicher Blickrichtung um die Zeit des Bezugsspektrums. Das Problem ergibt sich offensichtlich daraus, dass dann der Nenner gegen Null geht.

- Angabe eines festen Wertes SC_B

Die Vertikalsäule berechnet sich dann einfach aus

$$VC = \frac{\Delta SC(\lambda, \Theta, \vartheta, \varphi) + SC_B(\lambda, \Theta_B, \vartheta_B, \varphi_B)}{AMF(\lambda, \Theta, \vartheta, \varphi)}$$

Dies ist gut geeignet, wenn man für einen größeren Zeitraum nur ein Bezugsspektrum benutzt hat. In dem Fall wirkt sich dann ein Fehler bei der Bestimmung dieser Größe SC_B auf alle Spektren in gleichem Maße aus.

Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander bleibt gewährleistet. Ein Standardverfahren um SC_B abzuschätzen, ist die Methode der Langley-Plots. Diese Methode nutzt die lineare Beziehung zwischen vertikaler und schräger Säule. Es wird dabei die gemessene differentielle schräge Säule gegen die Luftmassenfaktoren aufgetragen. Daher ist diese Methode um so genauer je größer die Differenz zwischen den AMF der betrachteten schrägen Säulen ist. Somit ist der Ansatz eher für stratosphärische Absorber geeignet als für Absorber in der Grenzschicht.

5.3.2 Ableitung von Profilinformatio

Durch Messung der Spektren unter verschiedenen Blickrichtungen kann man unter der Annahme einer horizontal homogenen Atmosphäre Informationen über die Form des Vertikalprofils von Absorbern und möglicherweise sogar des Aerosols gewinnen. Voraussetzung dafür ist, dass die Parameter für die Modellierung des Strahlungstransports ausreichend gut bekannt sind. Insbesondere sind wolkige Bedingungen problematisch, da diese über den ganzen Tag relativ schwierig erfasst werden können. Zudem ist es mit der aktuellen Version des Modells nicht möglich, Strahlungstransport in verschiedene Richtungen mit Wolkeneinfluss rechnen zu lassen. Man benötigt daher sehr klare Bedingungen, um zu guten Ergebnissen zu gelangen.

Durch Modifikation der Parameter der Strahlungstransportrechnungen werden verschiedene Luftmassenfaktoren für ein Spurengas erzeugt. Aus den schrägen Säulen der vier Blickrichtungen werden dann mit Hilfe eines Satzes von Luftmassenfaktoren vier Tagesgänge der vertikalen Säule erzeugt. Die in die Rechnung zum Strahlungstransport eingegangenen Parameter beschreiben genau dann die tatsächliche Situation in der Atmosphäre am besten, wenn auf diesem Weg für alle vier Richtungen die gleiche vertikale Säule berechnet wird. Da sich die Bedingungen in der Atmosphäre im Verlauf des Tages ändern können, insbesondere bei Betrachtung troposphärischer Parameter, werden die berechneten Luftmassenfaktoren häufig nur für bestimmte Zeiträume am Tag korrekt sein. Die Anpassung der Parameter an diese einzelnen Zeiträume liefert somit einen Satz von Parametern, der einen Tagesgang beschreibt. Die bedeutendsten Parameter sind das Profil des zu analysierenden Spurengases, das Extinktionsprofil sowie die Zusammensetzung des Aerosols und die Bodenalbedo. Die Auswirkungen der Albedo sollen im

Rahmen der Arbeit nicht näher betrachtet werden. Sie wurden für die Messungen aus Alzate auf 5% festgelegt.

Um die Fülle der Parameter einzugrenzen, wird in der Regel zuerst versucht, den Tagesgang von O_4 anzupassen. Der Vorteil besteht darin, dass man nur ein realistisches Druck- und Temperaturprofil, nicht aber ein spezielles O_4 -Profil vorgeben muss. Dieses wird vom Modell aus Druck und Temperatur berechnet. Die Anpassung der vertikalen O_4 -Säulen geschieht daher hauptsächlich durch Anpassung des Aerosolprofils. Hat man auf diesem Weg ein Szenario für das Aerosol gefunden, wird dies auch bei der Berechnung der Luftmassenfaktoren für andere Spurengase benutzt. Somit hat man die Zahl der freien Parameter auf die Angabe eines realistischen Profils des jeweiligen Spurengases eingegrenzt. Dabei ist vor allem die Form des Profils von Bedeutung, also die Relation der Spurengaskonzentrationen einzelner Schichten zueinander [SOLOMON et al. 1987]. Die absoluten Konzentrationen müssen nur in ihrer Größenordnung realistisch sein. Ursache dafür ist die Tatsache, dass der Luftmassenfaktor nicht von den absoluten Werten abhängt. Durch Skalierung auf die gemessene vertikale Säule können dann die realen Konzentrationen im Profil bestimmt werden.

5.4 Erweitertes DOAS

Falls die Absorptionen so stark werden, dass die Annahme einer in dem entsprechenden Wellenlängenbereich optisch dünnen Atmosphäre nicht mehr zulässig ist, kann in Gleichung 5.12 der Absorptionsquerschnitt σ nicht mehr aus dem Integral gezogen werden. Dies ist insbesondere für die Ozonabsorptionen im ultravioletten Wellenlängenbereich zutreffend. Um dennoch die Spektren auswerten zu können wird die DOAS-Gleichung 5.16 folgendermaßen modifiziert [RICHTER 1997]:

$$\ln \left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right] = SOD_{Ozon}(\lambda, s) + \sum_{i=1}^N \sigma'_i(\lambda) SC_i + \sigma'_{Ring}(\lambda) SC_{Ring} + \sum_p a_p \lambda^p \quad (5.16)$$

Man verwendet also statt des Absorptionsquerschnittes im DOAS-Fit direkt die schrägen optischen Dichten. Diese müssen zuvor durch das Strahlungstransportmodell errechnet werden. Statt der schrägen Säule liefert der Fit dann direkt die vertikale Säule.

6 Aufbau des Messgerätes

Prinzipiell ist der Aufbau eines Streulicht-DOAS-Messgerätes relativ einfach gehalten. Mit Hilfe eines Teleskops wird der Bereich des Himmels ausgewählt, von dem das Streulicht analysiert werden soll. Dieses Licht wird mittels eines Lichtleiters zu einem Spektrometer geführt. In diesem Spektrometer wird das Licht spektral zerlegt und die Spektren werden von einer am Ausgang des Spektrometers montierten CCD-Kamera aufgenommen. Die Daten dieser Kamera werden anschließend von einem Computer gespeichert. Die eben erwähnten Komponenten sollen nun im einzelnen näher beschrieben und charakterisiert werden.

Eingangsoptik Diese Baugruppe besteht aus zwei Teilen: der eigentlichen Optik, um das Licht in den Lichtleiter zu bündeln und einer Einheit mit zwei Kalibrierlampen, um regelmäßig Messungen zur spektralen und radiometrischen Kalibrierung des Gerätes vornehmen zu können.

Das offene Ende eines Lichtleiters hat einen relativ großen Öffnungswinkel von 18° . Zeigt dieses Ende in einer bestimmten Richtung gen Himmel, so gelangt Licht aus allen Richtungen innerhalb eines Raumwinkels von der Größe dieses Öffnungswinkels in den Lichtleiter und somit zum Spektrometer.

Für die Messungen soll Licht aus einem möglichst engen parallelen Strahl analysiert werden. Dies vereinfacht die Strahlungstransferrechnungen. Zudem soll die Möglichkeit bestehen, Licht aus verschiedenen Richtungen (1 x Zenit, 4 x "off-axis") zu analysieren. Weiterhin wird die Analyse von UV-Licht angestrebt, welches eine deutlich kleinere Intensität als der sichtbare Teil des Spektrums hat.

Diese Anforderungen definieren die benötigten Komponenten der Eingangsoptik:

- **Linse:** Eine in ihrer Brennweite auf den Öffnungswinkel des Lichtleiters abgestimmte Linse ermöglicht die Beobachtung eines schmalen Himmelsausschnitts mit nahezu paralleler Berandung bei maximalem Lichtdurchsatz. Ausschlaggebend bei dieser Abstimmung ist die F-Zahl beider Bauteile, also der Quotient aus Brennweite und Fläche.
- **Filter:** Im zu analysierenden Wellenlängenbereich steigt die Intensität deutlich mit der Wellenlänge. Dies hat zur Folge, dass allein der langwellige Rand des Spektrums optimal ausgesteuert ist, im kurzwelligen Bereich aber möglicherweise bereits nicht mehr genug Intensität zur Auswertung zur Verfügung steht. Daher wird ein entsprechender Filter eingesetzt, der die Intensität im ausgezeichneten Spektralbereich homogenisiert. Dieser Filter hat auch die Aufgabe, Licht aus dem sichtbaren Spektralbereich zu unterdrücken, das im Spektrometer zu Streulicht führen würde.
- **Spiegel mit Drehmotor:** Der Lichtleiter ist so positioniert, dass er direkt in den Zenit gerichtet ist. Um die Beobachtung der anderen sogenannten „off-axis“-Richtungen zu ermöglichen, wird mit Hilfe eines Motors ein Spiegel in den Lichtweg geschwenkt.

Die gesamte Konstruktion ist in einem kleinen wasserdichten Edelstahlschrank untergebracht (Abbildung 6.1). Der Lichtleiter ist im Boden befestigt und senkrecht ausgerichtet. Direkt über dem Lichtleiter sind auf einer optischen Bank Linse, Filter und Quarzscheibe angeordnet. Senkrecht über dem Lichtleiter ist in die obere Wand des Gehäuses ein Quarzfenster eingelassen. Diese Achse definiert die Zenitrichtung. In der linken Seitenwand befindet sich ebenfalls ein solches Fenster für die schrägen Blickrichtungen. Die Quarzfenster wurden gewählt, um möglichst viel Licht aus dem nahen ultravioletten Spektralbereich durchzulassen. Motor und Spiegel sind so angeordnet, dass der Spiegel im Zenitbetrieb das Seitenfenster verdeckt. Wird der Spiegel in den Strahlengang gedreht, so verdeckt er das Zenitfenster und ermöglicht die „off-axis“-Messungen. Dabei schränkt die Gesamtanordnung

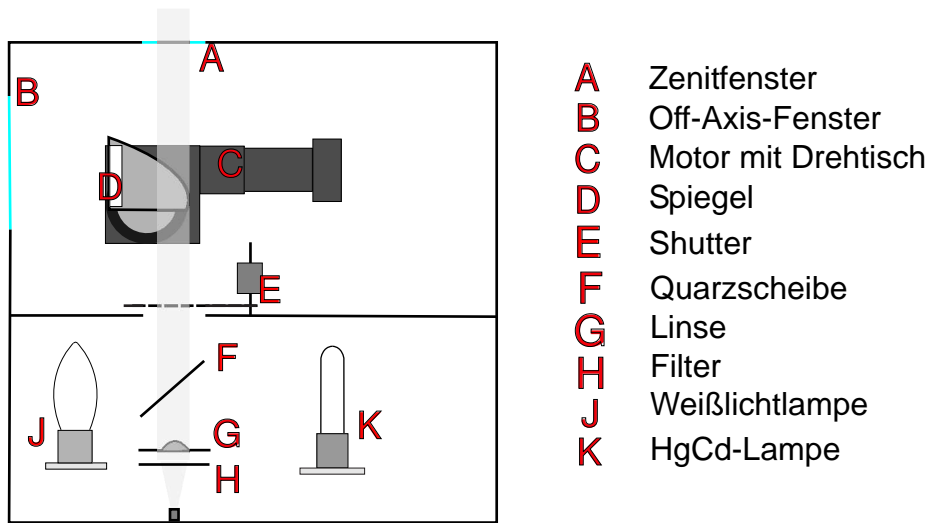


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau des Teleskops, angepasst von [OETJEN 2002]

und die Größe des Seitenfensters die Wahl der möglichen Beobachtungsrichtungen auf den Elevationswinkelbereich zwischen -3° und $+30^\circ$ ein. Die Genauigkeit dieser Winkeleinstellungen ist in der Praxis nicht durch die Präzision der Spiegelpositionierung begrenzt, sondern eher durch die Genauigkeit der Ausrichtung des Gerätes.

In der unteren Hälfte des Gehäuses, getrennt durch einen Zwischenboden mit Shutter, befindet sich die Kalibriereinheit bestehend aus einer Weißlicht- und einer HgCd-Linien-Lampe. Mit Hilfe eines Shuttters kann verhindert werden, dass weiterhin Licht von außen auf den Lichtleiter fällt. Somit können regelmäßig, üblicherweise nachts oder nach Bedarf, Linienspektren sowie Weißlichtspektren aufgenommen werden. Die Linienspektren werden der Kalibrierung der Wellenlängenchse dienen. Die Weißlichtspektren hingegen dienen dem feststellen und korrigieren von gerätebedingten Fehlern, die zum Beispiel zu verschiedener Transmission des Licht für unterschiedliche Wellenlängen führen. Tests mit dieser Anordnung zeigten, dass die von der Shutterunterseite in den Lichtleiter reflektierte Intensität nicht ausreichend ist, woraufhin in den Strahlengang auf Höhe der Lampen eine um 45° geneigte Quarzscheibe eingebracht wurde. Diese hat zur Folge, dass an jeder Grenzschicht zirka 5% der auf die Scheibe fallenden Intensität in

Richtung des Lichtleiters reflektiert werden. Negativer Nebeneffekt ist allerdings, dass diese Reflektionen im gleichen Maße auch die Intensität des Himmelslicht schwächen. Der Nutzen speziell für die Wellenlängenkalibrierung überwiegt jedoch diesen Nachteil.

Lichtleiter Der Lichtleiter ermöglicht die Trennung von Eingangsoptik und Spektrometer, so dass einerseits die Eingangsoptik in einem kompakten Gehäuse außerhalb von Gebäuden an einem geeigneten Messort aufgestellt werden kann. Andererseits kann das Spektrometer in einem Gebäude oder im Fall der Kampagne in einem klimatisierten Container untergebracht werden. Insbesondere aufgrund der Größe und der Erfordernisse hinsichtlich der Temperaturstabilität ist diese räumliche Trennung sinnvoll.

Außerdem hat der Lichtleiter die Eigenschaft dephasierend zu wirken. Das bedeutet, dass eine mögliche Phasenbeziehung zwischen den Photonen während der Passage durch den Lichtleiter zerstört wird. Da das Licht den Lichtleiter unpolarisiert verläßt, spielt die Polarisationsabhängigkeit der Effizienz des Spektrometers keine Rolle mehr. Aus diesem Grund sind die Messungen in Zenitrichtung nicht mehr vom Sonnenazimut abhängig.

Spektrometer Das eingesetzte Spektrometer ist ein „SpectraPro-500“ von der Firma Acton Research Corp. Eine schematische Skizze ist in Abbildung 6.2 zu sehen. Es handelt sich um ein Spektrometer vom Typ Czerny-Turner mit einem 90°-Lichtweg vom Eingang zum Detektor. Das Gerät hat eine Brennweite von 500 mm und ein Aperturverhältnis von $f/6.9$. Das Spektrometer ist mit einem Gitterturm ausgestattet, der den Einbau von drei Reflexionsgittern ermöglicht. Die Brennebene am Ausgang liegt 19 mm außerhalb des Gerätes und hat eine Breite von 25 mm. Eine detaillierte Auflistung der Spezifikationen des verwendeten Spektrometers findet sich in Tabelle 6.1.

Gitter	Linien pro mm	Blaze	reziproke lin. Dispersion	$\Delta\lambda$ in der Brennebene	Gitter-Größe	F-Zahl
1	150	500	13.36 nm/mm	280 nm	68 × 68 mm	$f/6.9$
2	300	500	6.68 nm/mm	140 nm	68 × 68 mm	$f/6.9$
3	600	300	3.34 nm/mm	70 nm	68 × 68 mm	$f/6.9$

Tabelle 6.1: Spektrometer-Spezifikationen

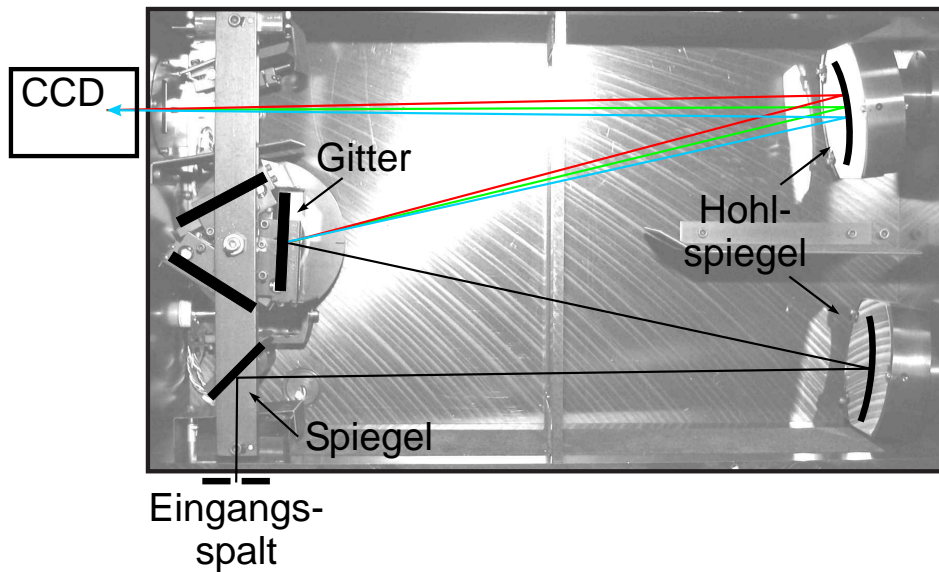


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des verwendeten Spektrometers

Was es mit Begriffen wie Blaze und reziproker linearer Dispersion auf sich hat und wie ein solches Spektrometer prinzipiell funktioniert, soll im folgenden näher beschrieben werden. Die Ausführungen stützen sich dabei auf die Darstellungen von [DEMTRÖDER 1995, OETJEN 2002]. Das Licht gelangt durch einen Spalt am Eingang in das Spektrometer. Der divergente Lichtstrahl trifft auf einen Hohlspiegel, der das Licht in einem parallelem Strahl auf das Reflexionsgitter, das dispersive Element des Spektrometers, reflektiert. Dazu ist der Eingangsspalt im Brennpunkt des Hohlspiegels positioniert. Aus bautechnischen Gründen befindet sich im Strahlengang noch ein ebener Spiegel, der für eine Ablenkung um 90° sorgt. Am Gitter wird das Licht spektral zerlegt und auf den zweiten Hohlspiegel gelenkt, der nun das Spektrum auf den Ausgang des Spektrometers fokussiert. In der Brennebene dieses Spiegels ist die Kamera montiert.

Bei dem Reflexionsgitter handelt es sich im Prinzip um einen Spiegel mit einer sägezahnförmigen Oberfläche. Eine auf das Gitter einfallende ebene Welle wird so reflektiert, dass von der Gitterfläche Kugelwellen ausgehen,

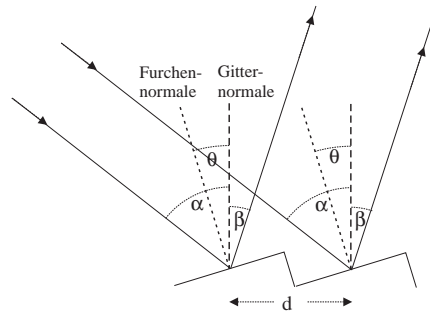


Abbildung 6.3: Skizze eines Reflexionsgitters

die einen charakteristischen Gangunterschied Δs (Gl. 6.1) besitzen.

$$\Delta s = d(\sin \alpha + \sin \beta) \quad (6.1)$$

$$m \cdot \lambda = d(\sin \alpha + \sin \beta) \quad (6.2)$$

Die Kugelwellen interferieren miteinander, wobei die Gittergleichung (6.2) angibt, unter welcher Bedingung konstruktive Interferenz eintritt. Es sind α und β Ein- und Ausfallwinkel gemessen zur Gitternormalen, d der Furchenabstand und m die Interferenzordnung. Der Winkel θ zwischen Furchen- und Gitternormalen heißt Blazewinkel (Glanzwinkel). Für diesen Winkel wird die reflektierte Intensität maximal. Es gilt:

$$\theta = \frac{\alpha + \beta}{2} = \frac{\alpha}{2} + \frac{1}{2} \arcsin \left[\frac{m\lambda}{d} - \sin \alpha \right]$$

Der Winkel α ist konstruktiv vorgegeben, somit ist der Blazewinkel eines Gitters immer für eine bestimmte Wellenlänge, oder näherungsweise einen Wellenlängenbereich, festgelegt. Durch Wahl des Blazewinkels wählt man im Prinzip die Wellenlänge, die mit maximaler Intensität reflektiert wird. Durch Drehung des Gitters wird der Einfallswinkel variiert und es ändert sich der auf den Ausgang des Spektrometers abgebildete Wellenlängenbereich. Die Auflösung der einzelnen Wellenlängen, also welcher Wellenlängenbereich pro Längeneinheit abgebildet wird, heißt reziproke lineare Dispersion. Sie ist das Inverse der linearen Dispersion, welche typisch für das Gesamtsystem ist und abhängt von der Winkeldispersion des Gitters $d\beta/d\lambda$

und von der Brennweite f des zweiten Hohlspiegels.

$$\begin{aligned}\frac{d\beta}{d\lambda} &= \frac{m}{d \cos \beta} \\ \frac{dx}{d\lambda} &= f \cos \beta \frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{fm}{d}\end{aligned}$$

CCD Die Spektren werden mit einem thermoelektrisch gekühlten CCD¹-Detektor aufgenommen. Dabei handelt es sich um einen luftgekühlten “TE/CCD-110PB/UVAR” CCD Detector der Firma “Princeton Instruments, Inc.”. Dieser Detektor hat einen sogenannten backilluminated Chip mit einer speziellen UVAR-Beschichtung. Er ist damit für den Spektralbereich von 190 nm bis 1080 nm ausgelegt. Ein solcher Chip setzt sich aus einem zweidimensionalen Feld von 1100×330 Bildpunkten (Pixel) mit einer Größe von je $24 \mu\text{m} \times 24 \mu\text{m}$ zusammen. Jedes dieser Pixel stellt ein Register dar, welches für die Dauer der Belichtungszeit die eintreffenden Photonen zählt, indem es eine zur Anzahl der Photonen proportionale Menge Elektronen speichert.

Wie die meisten Halbleiterbauelemente werden auch diese Chips schichtweise auf einem Substrat aufgewachsen und die Strukturen herausgeätzt. Dabei bildet die Substratschicht die Rückseite und die letzte aufgetragene Schicht die Vorderseite. Die Gate-Struktur auf der Vorderseite verringert jedoch die Empfindlichkeit des Chips für Photonen im UV-Bereich. Um die Effizienz im ultravioletten Spektralbereich zu erhöhen benutzt man daher verschiedene Techniken. Zum einen wird das Substrat nachträglich bis auf eine dünnen Schicht abgetragen. Es wird somit transparent und man verwendet den Chip so, dass die Rückseite beleuchtet wird, daher der Begriff (**thinned**) **backilluminated**. Weiterhin kann man die Ausbeute an Photonen erhöhen, indem man den Chip zusätzlich beschichtet. Auch dabei gibt es zwei Verfahren: eine sogenannte **anti-reflectiv Schicht (UVAR)**, die die Photonen zurückreflektiert, die durch den Chip gelangen und somit nicht registriert wurden. Diese passieren den Chip damit mehrfach, was die Detektionswahrscheinlichkeit erhöht. Außerdem gibt es Beschichtungen, die die Photonen kurzer Wellenlänge absorbieren und die Energie durch Emission von Photonen mit Wellenlängen größer 400 nm wieder abgeben.

¹CCD - Charge Coupled Device

Computer und Messprogramm Die Steuerung des Messgerätes, Spektrometers und der CCD, sowie das Speichern der Daten erfolgt mit einem PC. Das in der Arbeitsgruppe von A. Richter entwickelte Messprogramm AMAX-OMA übernimmt diese Aufgabe. Es ermöglicht einen vollautomatischen Messbetrieb.

6.1 Durchführung der Messungen

Zu Beginn der Kampagnenzeit in Alzate wurden die Geräte aller Arbeitsgruppen für vergleichende Messungen in Alzate aufgebaut. Dabei wurden die drei beteiligten MAXDOAS-Geräte zunächst mit Blickrichtung Süden aufgestellt. Es stellte sich jedoch heraus, dass dabei möglicherweise zu viel Streulicht in das Gerät fällt und daher wurden die Blickrichtungen am 26. Juli von Süden (0°) auf 35° (also SSW) gedreht. Diese Einstellung wurde von uns bis zu Ende der Kampagne am 19. August beibehalten. Die Vergleichsperiode endete am 30. Juli und die MAXDOAS-Geräte der anderen Gruppen wechselten zu anderen Standorten.

Während eines großen Teils der Messzeit in Alzate wurden parallel noch Strahlungsmessungen mit einem kommerziellen sogenannten Microtops-Gerät durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein Handgerät, das zur Messung auf die Sonne gerichtet wird. Es kann also nur bei relativ klarem Himmel gute Messungen liefern. Für eine detaillierte Beschreibung des Gerätes sei auf das Handbuch verwiesen. Von besonderem Interesse für unsere Auswertung ist die Möglichkeit, von diesem Gerät Daten über die optische Dicke des Aerosols zu erhalten. Diese Größe entspricht dem Integral des Aerosolextinktionsprofils und wird bei den Wellenlängen 340 nm und 500 nm gemessen. Diese Werte dienen als Richtwerte für die Annahmen zum Aerosolprofil bei der Berechnung von Luftmassenfaktoren.

7 Auswertung

Die Darstellung der Prozessierung der aufgenommenen Daten bis hin zu den differentiellen schrägen Säulen soll Gegenstand dieses Kapitels sein. Dabei soll nur eine Art Ablaufschema präsentiert werden, für Details zu der programmtechnischen Umsetzung der einzelnen Schritte sei auf die Dissertation von A. Richter verwiesen[RICHTER 1997]. Eine etwas detaillierter Darstellung erfolgt nur, wenn es während der Auswertung zu Problemen kam. Schwerpunkt ist hier vielmehr die Beschreibung der benutzten Parameter. Zur Veranschaulichung werden die Daten des 28. Juli 02 benutzt. Ein Strukturdiagramm für die gesamte Datenauswertung ist in Abbildung 7.5 gezeigt. In einem ersten Schritt werden die aufgenommenen Spektren kalibriert. Im Anschluß erfolgt der DOAS-Fit.

7.1 Aufbereitung der Rohdaten

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erwähnt, erfolgt die Aufnahme der Spektren durch das Messprogramm automatisch. Dieses nimmt regelmäßig während der Nachtstunden die für die Auswertung erforderlichen Kalibrierspektren auf (siehe Abbildung 7.1). Dabei handelt es sich um ein Linienspektrum einer HgCd-Lampe, Dunkelspektren für alle verfügbaren Belichtungszeiten und ein Weißlichtspektrum. In einem ersten Schritt werden die Spektren von dem Programm “nprepare” kalibriert. Dies ist erforderlich, da die Rohspektren in dem Format Counts pro Pixel vorliegen. Um jedem Pixel einen entsprechenden Wellenlängenbereich zuzuordnen, verwendet man das Linienspektrum einer HgCd-Lampe. Da die Lage der Emissionslinien bekannt ist, kann man an die Pixelachse eine Wellenlängenchse anpassen. Dazu werden den Schwerpunkten ausgewählter Linien

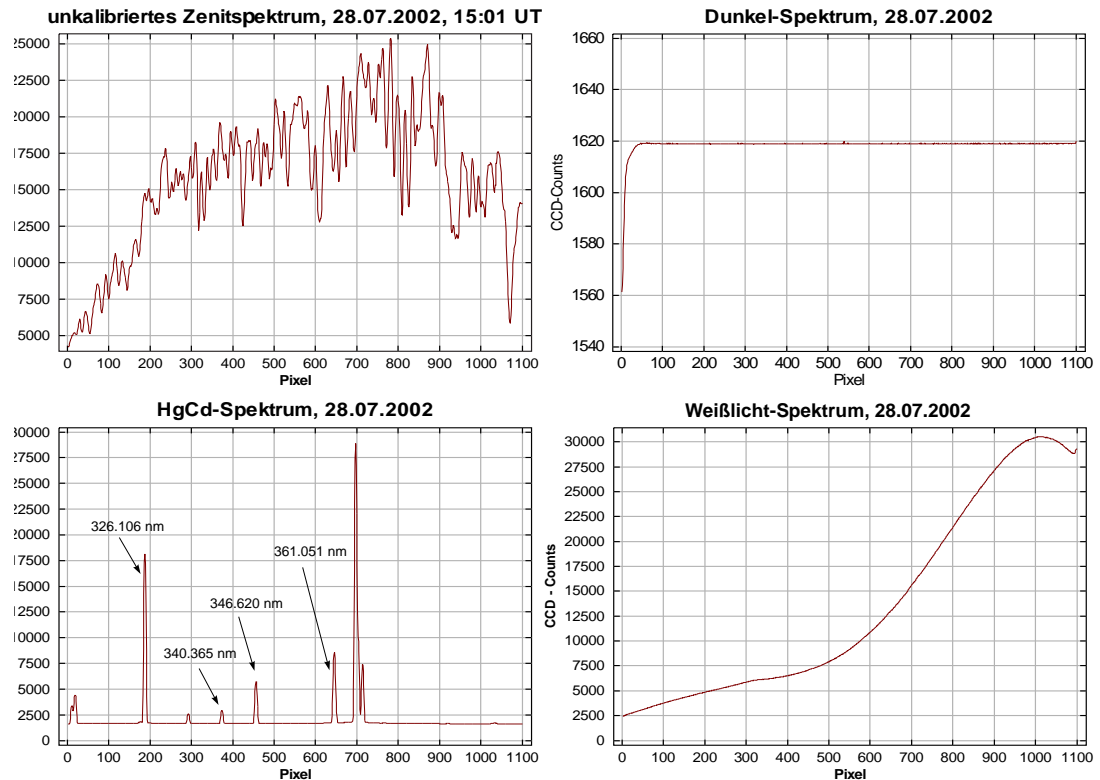


Abbildung 7.1: Beispiel für die vom Messprogramm automatisch aufgenommenen Spektren. Oben links das Rohspektrum des im Zenit gestreuten Lichts, daneben ist das entsprechende Dunkelspektrum abgebildet. Für die Kalibration der Wellenlängen wird das Linienspektrum (unten links) aufgenommen. Das Weißlichtspektrum (unten rechts) kann als Korrekturfunktion benutzt werden.

die korrespondierenden Wellenlängen zugeordnet. Diese Linien sind in Abbildung 7.1 durch Angabe ihrer Wellenlänge hervorgehoben. Die Wellenlängenachse wird dann entsprechend inter- bzw. extrapoliert. Die so erzeugte Achse dient allerdings nur als grobe Information. Für die eigentliche Auswertung findet später eine exakte Kalibrierung auf einem Fraunhoferatlas statt. Um diese Zuordnung der Fraunhoferstrukturen im gemessenen Spektrum vorzunehmen, benötigt die Software (NLin_D) eine anhand der HgCd-Linien bestimmte Wellenlängenachse mit einer Genauigkeit von ungefähr 1 nm. Dies wurde in der Auswertung zum Problem, da in dem hier gemessenen Spektralbereich die letzte verwertbare Linie bei rund 360 nm liegt, die Wellenlängenachse mußte daher um 30 nm extrapoliert werden. Eine Interpolation ist in der Regel genauer, wenn Polynome höherer Ordnung verwendet werden. Doch bei der Extrapolation erhält man sehr schnell instabile

Lösungen, wodurch die Wellenlängenkalibrierung im Bereich 380 bis 390 nm sehr ungenau wurde und Fehler von mehr als 1.5 nm aufwies (Abbildung 7.2). Daher mußte für diese Vorkalibrierung auf eine lineare Interpolation zurückgegriffen werden.

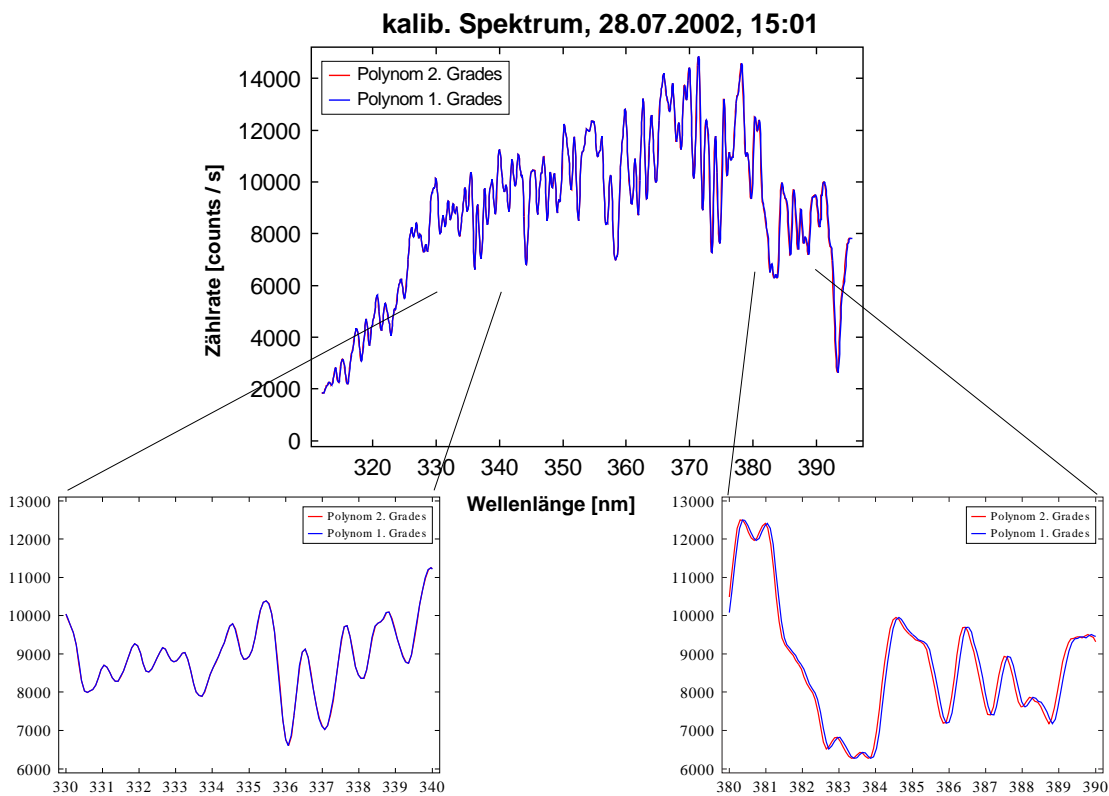


Abbildung 7.2: Die Kalibrierung der Wellenlängensachse anhand des Linienspektrums kann mit unterschiedlichen Polynomgraden erfolgen. In diesem speziellen Fall muß die Achse jenseits der 360nm-Linie extrapoliert werden. Die Verwendung höherer Polynomgrade führt dabei zu großen Fehlern in der Achse.

Außer der Vorkalibrierung der Wellenlänge wird in diesem ersten Schritt der Dunkelstrom des Messgerätes von den Rohspektren abgezogen, sowie kleinere Inhomogenitäten in der Ausleuchtung oder auf dem CCD-Chip anhand des Weißlichtspektrums erkannt und korrigiert. Zusätzlich wird in diesem Prozessschritt aus der Linienform im HgCd-Spektrum die aktuelle Spaltfunktion des Gerätes in verschiedenen Wellenlängenbereichen abgeleitet. Im Fit wird diese zur Faltung der Referenzen benutzt, dabei wird die Spaltfunktion verwendet, die dem Wellenlängenbereich des Fits am besten entspricht.

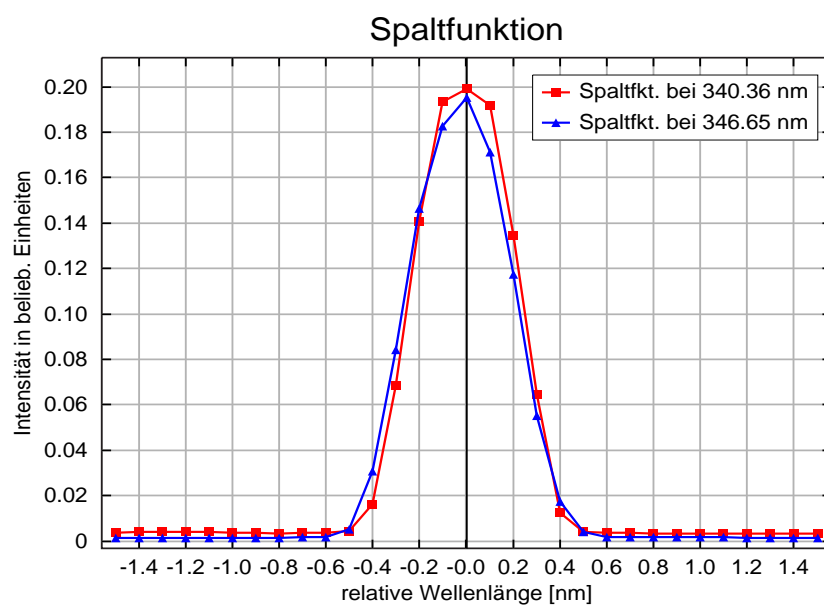


Abbildung 7.3: Automatisch aus den Linienspektren bestimmte Spaltfunktion bei zwei verschiedenen Wellenlängen. In der Auswertung wird diejenige Spaltfunktion benutzt, die der Mitte des Fit-Fensters (s. DOAS-Fit) am nächsten ist.

7.2 Bestimmung der schrägen Säulen

Im folgenden, zweiten Auswertungsschritt wird von dem Programm NLIN_D Version 5.12 der eigentliche DOAS-Fit durchgeführt. Dabei werden Absorptionsquerschnitte und ein Fraunhoferspektrum benutzt, welche möglichst aus hochauflösenden Messungen stammen oder aber entfaltet wurden, so dass die Spaltfunktion des ursprünglichen Messgerätes nicht mehr in diesen Daten enthalten ist. Für die Auswertung werden diese Spektren mit der Spaltfunktion unseres Messgerätes gefaltet. Es wird nun die oben bereits erwähnte Kalibrierung der Wellenlängenchse mit Hilfe des Fraunhoferspektrums vorgenommen, was garantieren soll, dass die Kalibrierung eine möglichst hohe absolute Genauigkeit erhält, damit die Absorptionsquerschnitte möglichst nicht verschoben werden müssen. Danach werden das Polynom und dann die Absorptionsquerschnitte an die Absorption angepasst und so die differentiellen schrägen Säulen bestimmt.

Allgemein kann gesagt werden, dass die Fit-Parameter möglichst so lange optimiert werden, bis die Residuen von Spitze zu Spitze kleiner als 0.002, besser noch kleiner als 0.001 sind. Von ganz entscheidender Bedeutung ist dabei die Wahl des Fitfensters. Dabei ist zu berücksichtigen, dass gut strukturierte Absorptionsbanden des zu analysierenden Gases enthalten sind. Doch auch Stärke und Struktur der Absorption anderer Gase in dem entsprechenden Wellenlängenbereich ist für das Fitergebnis relevant.

Für die verschiedenen Gase wurden unterschiedliche Einstellungen verwendet, die im folgenden näher vorgestellt werden.

7.2.1 Formaldehyd – HCHO

Für die Auswertung von Formaldehyd wurde der Absorptionsquerschnitt von [MELLER und MOORTGAT 2000] bei 293 K in einem Fitfenster von 335 bis 357 nm verwendet. Dieses Fenster beinhaltet drei Absorptionsbanden. Bei der Wahl dieses Fensters wurde berücksichtigt, dass die Ozonabsorption immer dominanter wird, je weiter man das Fenster zum UV verlagert. Legt man die untere Grenze daher noch kleiner fest, so verbleiben doch große Reststrukturen im Residuum. In diesem Fall müssten für Ozon die optischen Dichten direkt angepasst werden, da die Atmosphäre bezüglich der Ozonabsorption nicht mehr optisch

dünn ist (siehe SOD-Fit in Abschnitt 5.4). Auch im gewählten Fenster mußte bereits mit einem zweiten, bei einer anderen Temperatur aufgenommenen O₃-Absorptionsquerschnitt gearbeitet werden. Außer Ozon haben in diesem Wellenlängenbereich auch NO₂, O₄ und BrO Absorptionsbanden. Diese Gase wurden daher im Fit ebenfalls berücksichtigt. Des weiteren wurde der Ringeffect durch einen, vom Strahlungstransportmodell berechneten, effektiven Absorptionsquerschnitt angepasst.

Verbesserungen im Fit wurden durch die Verwendung der I₀-Korrektur für Ozon und Formaldehyd erzielt. Eine solche Korrektur versucht der Tatsache Rechnung zu tragen, dass sich Fraunhoferstrukturen durch Bildung des Quotienten zweier Bodenmessungen nicht vollständig herausheben und kleine Reststrukturen in der Nähe starker Absorptionsstrukturen zurückbleiben. Ursache dafür ist, dass in der Atmosphäre zuerst die Lambert-Beersche Absorption stattfindet und die Absorptionsspektren danach bei der Messung mit der Gerätefunktion gefaltet werden. Bei der Auswertung wird die Absorption unter Verwendung gefalteter Absorptionsquerschnitte bestimmt. Das ist jedoch nicht mehr exakt, da Faltung und Lambert-Beer-Gesetz im Allgemeinen nicht vertauschen.

$$\left[\int d\lambda' F(\lambda') I_0(\lambda - \lambda') \right] e^{-\int d\lambda' F(\lambda') \sigma(\lambda - \lambda') \dots}$$

$$\neq \int d\lambda' F(\lambda') I_0(\lambda - \lambda') e^{-\sigma(\lambda - \lambda') \dots}$$

Dies verursacht insbesondere dann Probleme, wenn schmalbandige Absorptionen im Bereich starker Fraunhoferstrukturen liegen, wie es bei Ozon der Fall ist. Die vom Programm benutzte Korrektur basiert auf Vorschlägen von P. Johnston. Bezüglich genauerer Details sei auf die Veröffentlichung von [ALIWELL et al. 2002] verwiesen.

Eine Aufstellung der Parameter für den Formaldehydfit ist in Tabelle 7.1 zu finden. In Abbildung 7.4 ist ein Beispiel vom 28. Juli 2002 für die erzielten Fit-ergebnisse dargestellt. Dabei wurde eine Schrägmessung unter 3° Elevationswinkel gewählt. Diese bietet gegenüber der Zenitrichtung den Vorteil, dass wegen des längeren troposphärischen Lichtweges eine deutliche Formaldehydabsorption sichtbar ist.

HCHO-Fit	
Fitfenster	335 bis 357 nm
Absorptionsquerschnitte	
HCHO	[MELLER und MOORTGAT 2000], T = 293K, I ₀ Korrektur SC = $5 \cdot 10^{15}$
O ₃	[BURROWS et al. 1999], T = 221K, I ₀ Korr. SC = 10^{20}
NO ₂	[BURROWS et al. 1999], T = 241K, I ₀ Korr. SC = 10^{20}
O ₄	[VANDAELE et al. 1998], T = 220K
BrO	[GRENNBLATT et al. 1990], T = 296K
Ring	[WAHNER et al. 1988], T = 228K
Polynomgrad	5 (6 Koeffizienten)
Streulichtkorrektur	ja
Faktor	0.03
Steigung	0.03
Bezugsspektrum	tägliches Mittagsspektrum (Zenit)
Spektrometer	ARC 500 L

Tabelle 7.1: Liste der für die Formaldehydauswertung benutzten Parameter

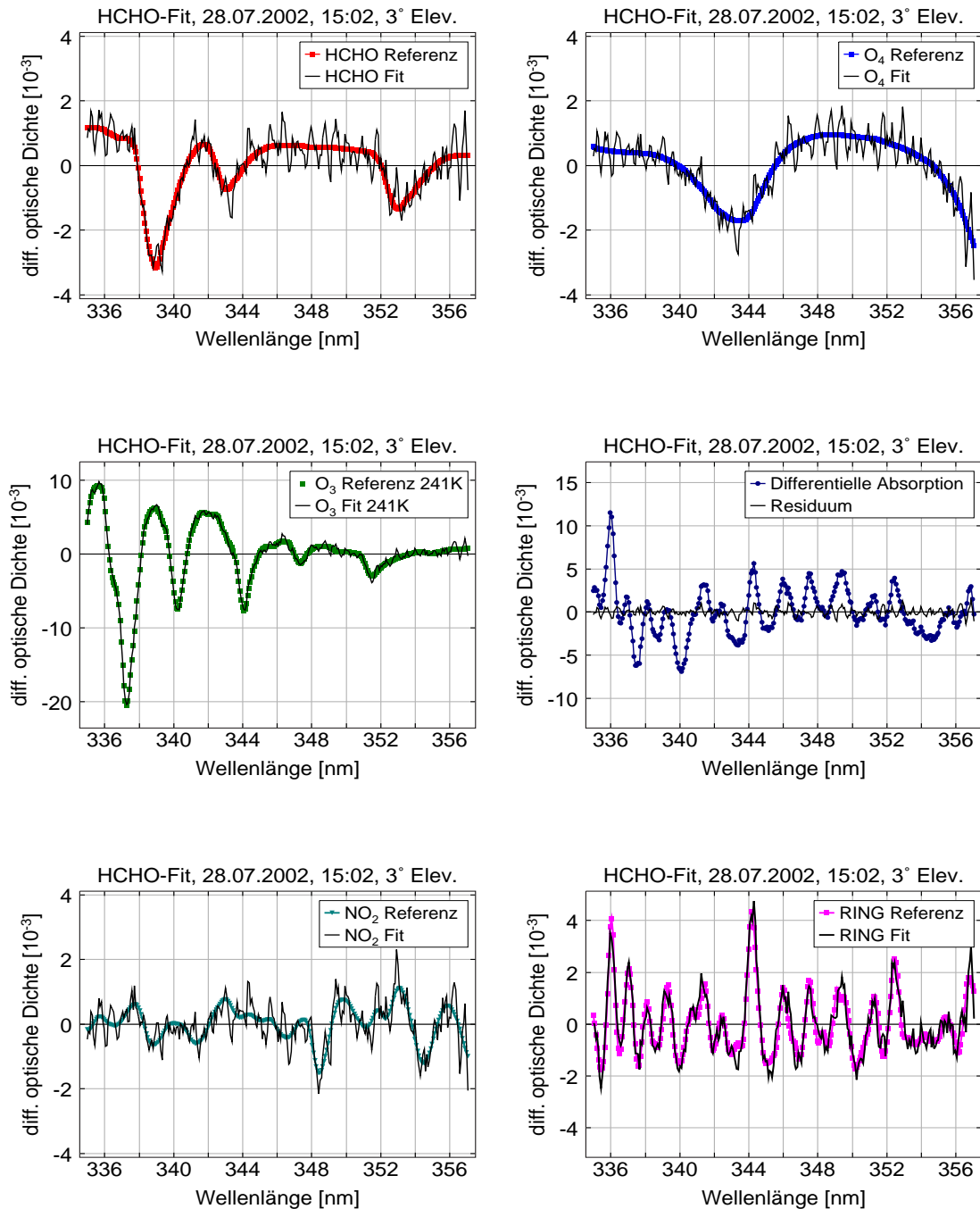


Abbildung 7.4: Beispiel für den verwendeten Formaldehyd-Fit. Es wurde die off-axis-Richtung mit 3° Elevation gewählt, da hier eine gute HCHO-Absorption vorhanden ist.

7.2.2 Sauerstoffdimer – O₄

Das Wellenlängenfenster für HCHO umfasst von dem O₄-Absorptionsquerschnitt nur die sehr kleine erste Bande im UV. Für die Bestimmung von schrägen und vertikalen Säulen ist die Absorption dieser Bande nicht verlässlich. Daher sollte ein O₄-Fit im ultravioletten Wellenlängenbereich mindestens die größere Bande bei 360 nm enthalten. Zunächst wurde daher das Fitfenster von Formaldehyd entsprechend bis 370.5 nm ausgedehnt. Allein unter Betrachtung des Fitfehlers war dieser Fit sehr gut, dass heißt die Residuen waren klein. Die Betrachtung der ermittelten schrägen und im weiteren auch vertikalen Säulen, speziell im Bereich großer Sonnenzenitwinkel, zeigte jedoch, dass sich bei einem so großen Fitfenster die Änderung des Luftmassenfaktors, also des Lichtweges, in Abhängigkeit von der Wellenlänge bemerkbar macht. Konkret ist in einem solchen Fall die Annahme nur eines einzigen Luftmassenfaktors für den gesamten Wellenlängenbereich des Fits nicht mehr zulässig. Der Luftmassenfaktor variiert auf einem solchen 35 nm breiten Fenster um ungefähr $\pm 15\%$ um den Wert der Mittenwellenlänge. Dies gab Anlass, das Fitfenster zu verkleinern und speziell für O₄ anzupassen. Daher wurde letztlich ein Wellenlängenbereich von 350 bis 370 nm gewählt und ein Polynom 2. Grades angepasst.

O ₄ -Fit	
Fitfenster	350 bis 370 nm
Absorptionsquerschnitte	[GRENBLATT et al. 1990], T = 296K [BURROWS et al. 1999], T = 221K, I ₀ Korrektur SC = 10 ²⁰ [VANDAELE et al. 1998], T = 220K [MELLER und MOORTGAT 2000], T = 293K [WAHNER et al. 1988], T = 228K synth.: rg_75_alz_std.raw; SCIATRAN1.2.12
Polynomgrad	2 (3 Koeffizienten)
Streulichtkorrektur	ja
Faktor	0.03
Steigung	0.03
Bezugsspektrum	tägliches Mittagsspektrum (Zenit)
Spektrometer	ARC 500 L

Tabelle 7.2: Fit-Parameter für die Analyse von O₄

Wie im Abschnitt 3.2 beschrieben steht O_4 im Gleichgewicht mit O_2 . Die Gleichgewichtskonstante ist jedoch nur recht ungenau bestimmbar. Der Absorptionsquerschnitt von O_4 enthält daher noch diese Konstante und wird daher in Einheiten von $\frac{\text{cm}^5}{\text{Molek.}^2}$ angegeben. Entsprechend werden daher auch die schrägen Säulen als $\frac{\text{Molek.}^2}{\text{cm}^5}$ angegeben.

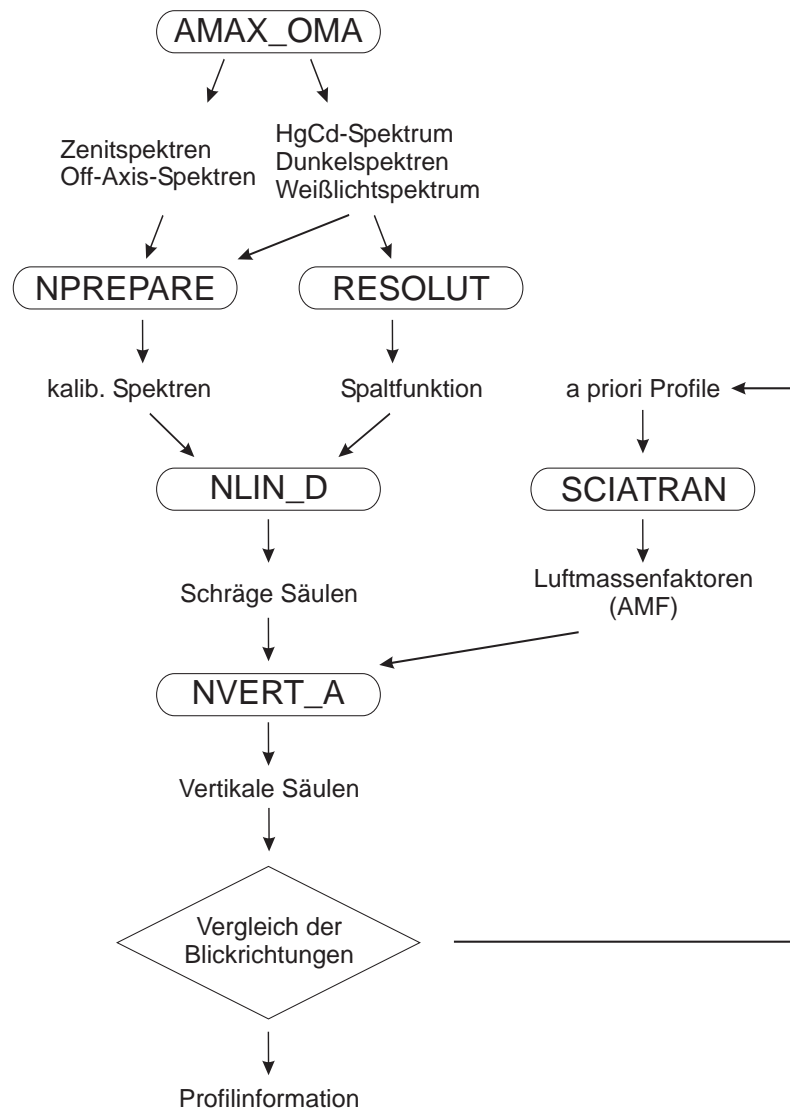


Abbildung 7.5: Struktogramm der Datenauswertung

7.2.3 Abschätzung der Fehler

Ebenso wie die Auswertung selbst in zwei Teilen durchgeführt wird, setzen sich auch die Fehler aus zwei Hauptgruppen zusammen: die Fehler, welche die Qualität des DOAS-Fit beeinflussen und diejenigen, die bei der Bestimmung der Luftmassenfaktoren auftreten und daher erst in die Bestimmung der vertikalen Säulen eingehen. Die Fitfehler sind einfacher diskutierbar, verglichen mit den Fehlern der Luftmassenfaktoren jedoch klein. Die in diesem Abschnitt angestellten Betrachtungen basieren im wesentlichen auf den Ausführungen von [RICHTER 1997] und [OETJEN 2002].

Fitfehler

Der lineare Fitfehler wird vom Programm NLin_D ausgegeben. Er stellt im Prinzip die Größe des Residuums ins Verhältnis zur Größe der Absorption der jeweiligen differentiellen schrägen Säule. Somit ist die Größe dieses Fehlers abhängig vom Spurengas und von der Blickrichtung. Für Formaldehyd bedeutet dies einen Fehler kleiner als 20% für die 3°-Richtung (durchschnittl. < 15% für Sonnenzenitwinkel < 70°) und für die 18°-Richtung kleiner als 40%. Die Zenitrichtung weist wegen des kurzen Lichtwegs in der Grenzschicht in der Regel Fehler größer als 25% auf. Die Schrägmessungen von O₄ liegen in der Regel unter 3%, eine obere Grenze kann mit 5% angegeben werden.

Dieser Fehler beruht sowohl auf stochastischen Fehlern, wie dem Rauschen der Messung, als auch auf systematischen Fehlern, wie beispielsweise Fehlanspassungen der Wellenlängachsen zwischen aktuellem Spektrum, Bezugsspektrum und Absorptionsquerschnitten. Die Größe des zufälligen Fehlers ließe sich deutlich durch längere Integrationszeiten bei der Messung senken. Da aber aufeinanderfolgend in fünf verschiedene Richtungen gemessen wird, liegt der Zeitraum zwischen zwei Messwerten der gleichen Richtung beim fünffachen der Integrationszeit, die für die Messungen in Alzate bei 60 s lag.

Doch zeigt die Betrachtung der Residuen auch, dass sie häufig ähnliche Grundstrukturen enthalten. Daher muss davon ausgegangen werden, dass ein größerer Anteil der Fitfehler aus systematischen Quellen resultiert. Diese

verbleibenden Strukturen sind in der Regel sehr schmalbandig, so dass eine mögliche Ursache eine unzureichende Anpassung des Ring-Absorptionsquerschnittes sein könnte. Es wurden daraufhin im Rahmen dieser Arbeit Strahlungstransferrechnungen durchgeführt, mit dem Ziel einen, an die Bedingungen in Alzate besser angepassten Ring-Absorptionsquerschnitt zu erhalten. Eine deutliche Verbesserung konnte jedoch nicht erreicht werden. Eine zweite Möglichkeit für solche Strukturen könnten Fehlanpassungen zwischen Bezugs- und aktuellem Spektrum sein, die nach der Division im Bereich großer Absorptionen zu sehr großen und schmalbandigen Reststrukturen führen können. Ursache solcher Unterschiede können Schwankungen in der Spektrometertemperatur sein, die zu Schwankungen der Wellenlängengachse zwischen einzelnen Spektren führen. Zur Vermeidung solcher Fehler werden vom Programm entsprechende Anpassungen vorgenommen. Ein Indiz für eine solche Ursache ist der Umstand, dass so vorgenommene Verschiebungen des Bezugsspektrums einen relativ großen Tagesgang aufweisen.

Weitere Fehlerquellen die von dem statistisch gewonnenen Fitfehler zusammengefasst werden, sind Fehler in den Absorptionsquerschnitten und Fehler durch die Wahl des Wellenlängenfensters.

Fehler der Luftmassenfaktoren

Die Berechnung der Luftmassenfaktoren selbst ist, wenn die Eigenschaften der Atmosphäre richtig parametrisiert werden, relativ genau. Dass heißt die Annahmen und Näherungen des Modells verursachen kaum Fehler, die größer als 5% sind. Das eigentliche Problem sind die Annahmen bezüglich der meteorologisch sehr variablen Größen wie Spurengasprofil und Aerosolprofil. Die Variabilität bezüglich dieser Parameter kann allein schon Fehler der Luftmassenfaktoren von 15% bis 20% verursachen. Der Einfluss von Bewölkung hat einen noch größeren Effekt, wenn sie vom Modell nicht berücksichtigt wird.

Ein weiteres Problem stellt die Bestimmung der schrägen Säule im Bezugsspektrum dar. Der damit verbundene Fehler der vertikalen Säulen muss ebenfalls in der Größenordnung von 5% bis 10% angenommen werden.

8 Messdaten

In diesem Kapitel werden zunächst die ermittelten schrägen Säulen präsentiert. Dazu wird ein Beispiel gegeben, wie bereits aus schrägen Säulen Aussagen zu den Sichtbedingungen und somit zu Strahlungstransport getroffen werden können. Im Anschluss werden die MAXDOAS-Daten der Gruppen aus Heidelberg und Brüssel den unseren gegenübergestellt. Eine Zusammenstellung der schrägen Säulen von HCHO, O₄ und NO₂ für alle Messtage befindet sich im Anhang A.

In einem zweiten Teil wird die Ableitung der Profilinformatoren aus den Daten der verschiedenen Blickrichtungen durchgeführt. Dafür werden die Daten von drei sehr klaren Tagen (07., 12. und 13. August) in Form von Fallbeispielen vorgestellt. Während dieser Tage waren die Sichtbedingungen mit Sichtweiten bis zu 200 km ungewöhnlich gut. Daher ist die Annahme gerechtfertigt, dass es an diesen Tagen kaum Aerosol in der Luft gab. Fehlende Bewölkung und kaum Aerosol machen die Berechnung des Strahlungstransports einfacher.

Im Kontrast zu diesen Tagen stehen die sehr regenreichen Tage des 10. und 11. August. An diesen Tagen wurde die Atmosphäre regelrecht rein gewaschen, was zu niedrigen Werten aller Spurengase am 12. und 13. August führt. Danach baute sich die Verschmutzung wieder auf und wenngleich die Tage nach dem 13. schönes Hochdruckwetter aufwiesen, so ließ doch die Sichtweite bereits stark nach und nachmittags kam es wieder zur Wolkenbildung und somit zu vergleichsweise größeren Problemen bei der Modellierung des Strahlungstransports. Der vor dem 07. August liegende Teil der Messkampagne war geprägt von wechselhafter Bewölkung und häufig wechselndem Tiefdruckeinfluss. Daher konnte sich eine stabile Grenzschicht nur schwer ausbilden und für die Region untypisch wenig Verschmutzung in der Atmosphäre akkumulieren.

8.1 Schräge Säulen

8.1.1 Tagesgänge von HCHO und O₄

Betrachtet man die Tagesgänge der schrägen Säulen der Spurengase, so ist zu berücksichtigen, dass man stets die Überlagerung aus einem Tagesgang des Lichtweges und dem Tagesgang der Konzentration des Absorbers sieht. Für Spurengase wie beispielsweise stratosphärisches Ozon kann man von einer über einen einzelnen Tag nahezu konstanten Konzentration, also auch vertikalen Säule, ausgehen. Die beobachtete Änderung folgt dann genau dem Tagesgang des zugehörigen Luftmassenfaktors. Bei den hier betrachteten troposphärischen Absorbieren kann jedoch nicht von einer über den Tag konstanten vertikalen Säule ausgegangen werden. Zu den beiden bereits genannten Gründen für tageszeitliche Schwankungen kommt für die troposphärischen Absorber erschwerend noch der Einfluß von Wolken hinzu. Das Problem ist dabei zum einen, dass in einer Wolke andere Konzentrationen herrschen können. Wichtiger wirkt sich allerdings aus, dass der Lichtweg innerhalb der Wolke durch Vielfachstreuung stark verlängert werden kann. Beides führt zu einem deutlichen Anstieg in der schrägen Säule. Die Verlängerung des Lichtweges wirkt sich aber beispielsweise auch auf die Absorption von O₄ aus. Leider läßt sich der tatsächliche Einfluß der Lichtwegsveränderung nur schwer mit Hilfe der O₄-Absorption quantifizieren. Die Gegenüberstellung in Abbildung 8.1 zeigt aber deutlich, dass eine qualitative Zuordnung durchaus gut möglich ist. Bis zirka 14 Uhr des 29. Juli 2002 erkennt man am Verlauf der

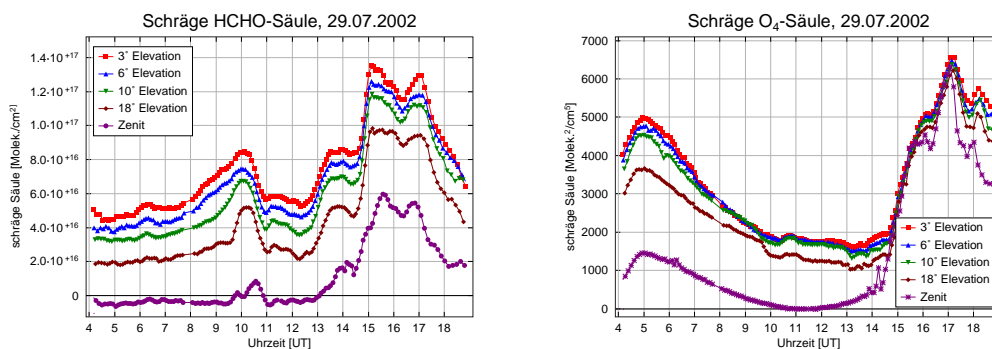


Abbildung 8.1: Darstellung des Tagesganges der schrägen Säulen von O₄ und HCHO vom 29.07.2002. Mittels Vergleich der beiden Grafiken kann man zwischen reinen HCHO-Erhöhungen und Lichtwegsänderungen durch Wolken unterscheiden.

O₄-Säule, dass zwar diesige aber wolkenfreie Sichtbedingungen geherrscht haben. Erkennbar wird dies an der Tatsache, dass zumindest die Zenit- und die oberste Schrägmessung von den schrägen Säulen der anderen Richtungen getrennt sind. Betrachtet man unter Berücksichtigung dieser Information die Formaldehyd-Spitze am Vormittag, so kann man hier eine wirkliche Konzentrationsänderung des Formaldehyd erwarten.

Am Nachmittag erkennt man einen deutlichen Anstieg der schrägen Säulen von O₄. Gleichzeitig sehen alle vier Beobachtungsrichtungen die gleiche Absorption. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Vertikalprofil der O₄-Konzentration einen deutlichen Anteil von O₄ in der gesamten Troposphäre aufweist und nicht nur auf die untersten Schichten begrenzt ist. Somit ist auch in der Höhe der Wolken eine signifikante Absorption von O₄ vorhanden, die durch die Verlängerung des Lichtweges innerhalb der Wolken zum dominanten Signal wird. Formaldehyd weist in dieser Zeit ebenfalls einen starken Anstieg auf. Jedoch ist das Signal nicht durch Absorption in den Wolken dominiert, da die unterschiedlichen Blickrichtungen noch unterschiedliche Signale sehen. Dies hat seine Ursache in der Form des Formaldehydprofils. Allein im Bereich der Grenzschicht und unteren Troposphäre sind hohe Konzentrationen zu finden. Diese nehmen jedoch in größeren Höhen rasch ab. Der HCHO-Anstieg am Nachmittag ist also teilweise von der Lichtwegverlängerung innerhalb der Wolken verursacht worden.

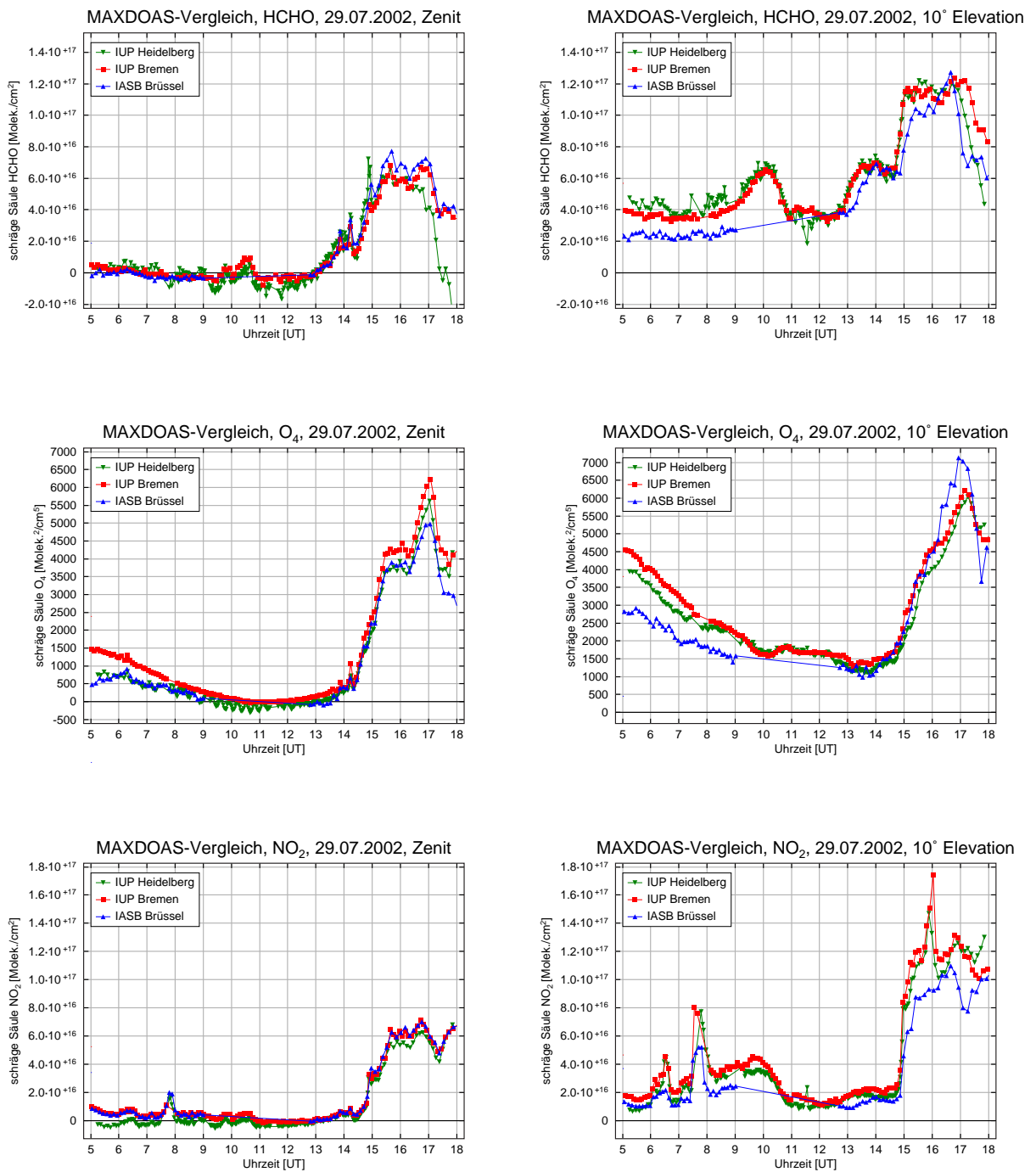


Abbildung 8.2: Vergleichsdarstellung der verschiedenen MAXDOAS-Geräte während der Vergleichperiode. Die allgemeine Übereinstimmung ist gut, selbst markante Einzelheiten werden von allen Geräten erkannt. Gründe für die Abweichungen werden im Text auf der nächsten Seite näher diskutiert.

8.1.2 Vergleich mit Daten der Gruppen aus Heidelberg und Brüssel

Die MAXDOAS-Geräte der anderen Gruppen unterscheiden sich im Aufbau von dem unseren. So bietet das Brüsseler Gerät die Möglichkeit, der Sonne zu folgen und somit den ganzen Tag unter einem festen relativen Azimutwinkel zur Sonne zu messen. Zugleich kann es jedoch nur für eine feste Richtung von 10° Elevation Schrägmessungen durchführen. Das Gerät der Heidelberger Gruppe hat die Möglichkeit, in drei Richtungen (3° und 10° Elevation sowie Zenit) simultan zu messen, da die verschiedenen Blickrichtungen auf unterschiedliche Bereiche des CCD-Chips abgebildet werden. Die Messungen dieser drei DOAS-Geräte sollten jedoch trotz allem zu vergleichbaren Ergebnissen führen, sofern man sich auf die identischen Blickrichtungen (hier Zenit und 10° Elevation) beschränkt. In Abbildung 8.2 sind für den 29. Juli 2002 die schrägen Säulen von HCHO, O_4 und NO_2 im Vergleich dargestellt. Sowohl der Tagesgang als auch detaillierte Strukturen

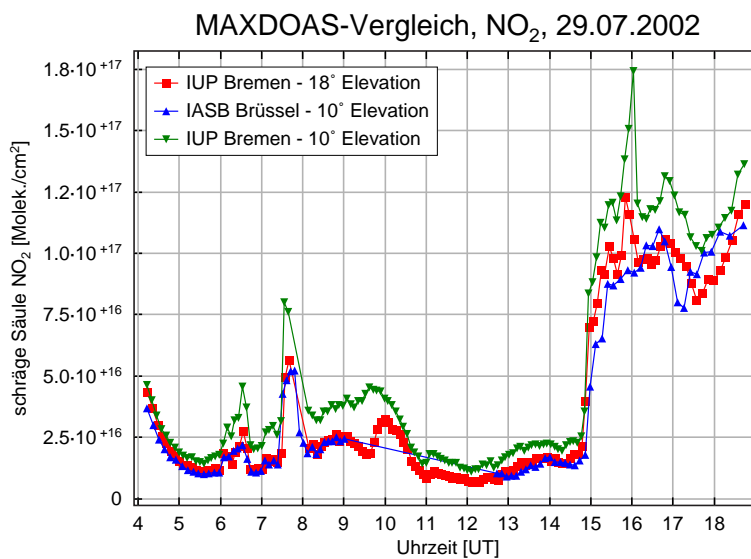


Abbildung 8.3: Vergleich der belgischen Daten mit den Bremer Ergebnissen für die Blickrichtungen 10° und 18°

werden von den drei Geräten in guter Übereinstimmung erkannt. Eine nähere Betrachtung zeigt jedoch auch Abweichungen. Insbesondere ist für die Zenitrichtung eine Abweichung des Tagesganges zum Heidelberger Gerät zu bemerken, die auf eine abweichende Wahl des Bezugsspektrums bei dem Fit zurückzuführen ist

[WAGNER 2002]. Für die Schrägmessung fällt vor allem auf, dass die Daten des Brüsseler Gerätes deutlich nach unten abweichen. Doch zugleich fiel ebenso auf, dass diese Messdaten sehr gut mit denen unserer 18°-Blickrichtung übereinstimmen, wie man in Abbildung 8.3 sieht. Bei Betrachtung der Strukturen am Morgen erkennt man auch, dass es sich nicht um eine konstante additive Abweichung handelt, sondern wirklich um eine andere Blickrichtungen, da diese Effekte sich in der höheren Richtung weniger stark von den Hintergrunddaten abheben. Es stellte sich daraufhin heraus, dass die Ursache eine falsche Annahme bei der Einstellung der Blickrichtungen des belgischen Gerätes war. Dies führte zur Justierung auf 20° anstatt 10° [ROOZENDAEL 2002], was auch den Daten gut entnommen werden kann.

Ebenfalls auffällig ist eine Abweichung der Bremer O₄-Daten speziell in den Morgenstunden, während die Daten der anderen Gruppen sehr ähnliche Werte zeigen. Diese Abweichung ist noch nicht vollständig verstanden, sie kann jedoch zu einem großen Teil auf die Verwendung eines abweichenden Absorptionsquerschnitts für O₄ zurückgeführt werden.

8.2 Vertikale Säulen und Profile

In diesem Abschnitt sollen nun die vertikalen Säulen abgeleitet und präsentiert werden. Außerdem werden die den Luftmassenfaktoren zu Grunde liegenden Annahmen diskutiert. Speziell für die Bestimmung der Formaldehydkonzentrationen in der Grenzschicht ist die mögliche vertikale Auflösung, die aufgrund der Beobachtungsgeometrie möglich ist, näher zu betrachten. Im Anschluss werden die Daten dreier Fallbeispiele näher untersucht. Der 07. August repräsentiert einen Tag mit sehr geringem Tagesgang. Dieser Tag dient der Einführung in ein paar allgemeine Details zur Ableitung der vertikalen Säulen. An Hand der O₄-Daten des 12. August soll ein Tagesgang für das Aerosolprofil abgeleitet werden. Der 13. August hingegen weist den stärksten Anstieg der Konzentrationen von Formaldehyd auf. Dieser Anstieg ist nicht allein auf die Grenzschicht beschränkt, sondern scheint auch die freie Troposphäre zu umfassen.

Die für die Strahlungstransportrechnungen verwendeten a priori Profile basieren auf den Daten der MPI-Klimatologie [BRÜHL und CRUTZEN 1992], die oberhalb

von 65 km bis zum Ende der Modellatmosphäre bei 100 km von Daten der US-Standard-Atmosphäre ergänzt wurden.

8.2.1 Charakterisierung der vertikalen Auflösung

Um die Messungen troposphärischer Absorber wie HCHO und die Ableitung von Information über das Höhenprofil desselben zu überprüfen, müssen Tests bezüglich der vertikalen Auflösung des Systems durchgeführt werden. Aus Vorüberlegungen ist anzunehmen, dass die Grenzschicht häufig nochmals unterteilt ist. So zeigen in-situ Messungen in der Region um Mailand eine Aufteilung der Grenzschicht in zwei Lagen, deren Grenze zwischen 500 m und 1500 m liegen kann [JUNKERMANN 2002]. Zur Beantwortung der Frage, ob es prinzipiell möglich ist, eine solche Schichtung in den Messdaten zu sehen, wurden Luftmassenfaktoren für Formaldehyd mit dem Aerosolszenario 2 vom 12. August (siehe Abschnitt 8.2.3 auf Seite 77) für drei verschiedene HCHO Profilen berechnet. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde die Gesamtsäule des Profils konstant gelassen. Im ersten Profil wurde eine homogene Grenzschicht von 2 km Höhe und einer Formaldehydkonzentration von 1.2 ppb angenommen. In die beiden anderen Profile wurden zwei Schichten unterschiedlicher Höhe zugrunde gelegt, mit einem Konzentrationskontrast von einem Faktor drei. Eine grafische Darstellung der Profile findet sich in Abbildung 8.4 zusammen mit den sich ergebenden relativen Abweichungen der Luftmassenfaktoren bezogen auf die homogene Grenzschicht. Exemplarisch wurde dabei nur die niedrigste Blickrichtung dargestellt, da diese die deutlichsten Änderungen aufweisen sollte. Die Abweichung des Luftmassenfaktors in Folge einer Schichtung der Grenzschicht im Vergleich zu einer homogenen Schicht liegen zwischen 10% und 20%. Die höheren Blickrichtungen sind für die Strukturen in der Grenzschicht weniger sensitiv, so liegt der Unterschied für die 6°-Richtung nur noch bei rund 3% bis 6% und sinkt für Richtungen über 10° unter 2%.

Bei guten Sichtbedingungen können die vertikalen Säulen der einzelnen Blickrichtungen mit einer Abweichung von weniger als 10% zur Deckung gebracht werden. Eine Schichtung mit einem solchen Kontrast sollte in einem derartigen Fall gut nachweisbar sein.

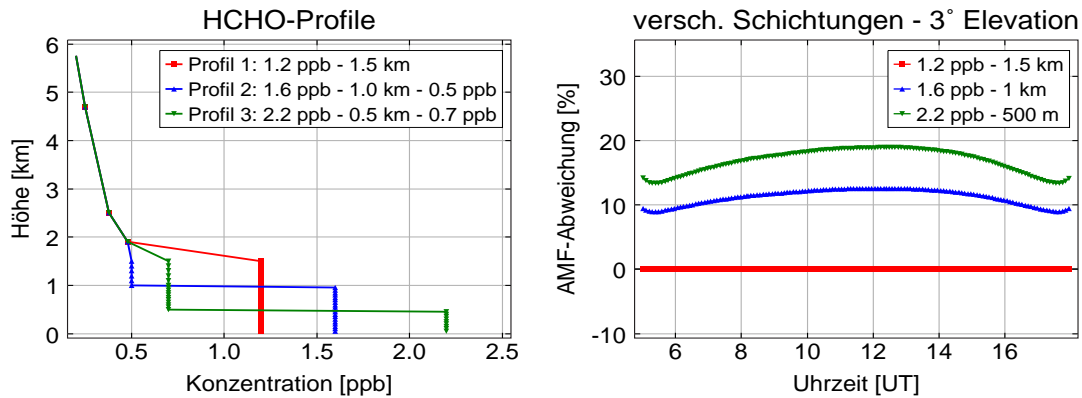


Abbildung 8.4: HCHO-Profile für Studie zur vertikalen Auflösung; die Unterschiede der AMF von 10 bis 20% sollten gut detektierbar sein.

8.2.2 Fallbeispiel 1: 07. August 2002

Allen Darstellungen vertikaler Säulen seien hier zu Beginn noch ein paar Bemerkungen vorangestellt.

- Es wurden nur solche schrägen Säulen in Vertikale umgerechnet, die einen Fitfehler von weniger als 30% für Formaldehyd und weniger als 5% für O_4 aufwiesen. Insbesondere für Formaldehyd schließt diese Grenze die Werte der Zenitrichtung vollständig aus. Die Grenze von 30% wurde gewählt, um auch Werte der 18°-Richtung für die Zeiträume großer Sonnenzenitwinkel zu erhalten. Speziell diese Werte vertikaler Säulen sind daher bereits mit großen Fitfehlern behaftet, die Werte der übrigen Blickrichtungen hingegen weisen deutlich kleinere Werte auf.
- Für die Bestimmung absoluter vertikaler Säulen muss die Größe der schrägen Säule im Bezugsspektrum SC_{ref} bekannt sein. Zur deren Bestimmung wurde folgender Ansatz verfolgt: Zunächst wurde für den Zeitpunkt des Bezugsspektrums versucht, die Profile (Aerosol und Spurengas) bestmöglich anzupassen. Während dieser Anpassung wurde SC_{ref} über

$$VC = \frac{\Delta SC(\lambda, \Theta, \vartheta, \varphi)}{AMF(\lambda, \Theta, \vartheta, \varphi) - AMF_B(\lambda, \Theta_B, \vartheta_B, \varphi_B)}$$

berücksichtigt. Auf diese Weise wurde die vertikale Säule VC_B zum entsprechenden Zeitpunkt ermittelt. Diese wurde dann mit dem entsprechenden Luftmassenfaktor in die gesuchte schräge Säule für das Bezugsspektrum umgerechnet. Weitere Profilanpassungen zu anderen Zeitpunkten des Tages wurden mit Hilfe dieser festen SC_B vorgenommen.

- Für die Formaldehydprofile wird stets mit einer 1.5 km bis 2 km mächtigen Grenzschicht gearbeitet. Diese besteht aus maximal zwei Schichten konstanten Mischungsverhältnisses. Für diese Profile wird hier im weiteren folgende Namenkonvention benutzt: $xx - hh - yy$

Hierbei gibt hh die Mächtigkeit der unteren Schicht an, die sich somit von 0 m bis hh m erstreckt. xx ist die entsprechende HCHO-Konzentration in dieser unteren Schicht. In der Schicht darüber wird eine HCHO-Konzentration von yy angenommen. Sie reicht von hh m bis zu 1500 m. Im Fall nur einer Schicht wird nur deren Konzentration und Mächtigkeit angegeben. Eine Darstellung solcher Profile unter Verwendung dieser Bezeichnung findet sich zum Beispiel in Abbildung 8.6 auf Seite 76.

Der 07. August weist eines der kleinsten Formaldehydsignale während der Kampagnenzeit auf. Aus Abbildung 8.5 wird ersichtlich, dass es sich um einen sehr klaren Tag handelte. Die Intensitäten zeigen einen relativ glatten Verlauf für alle

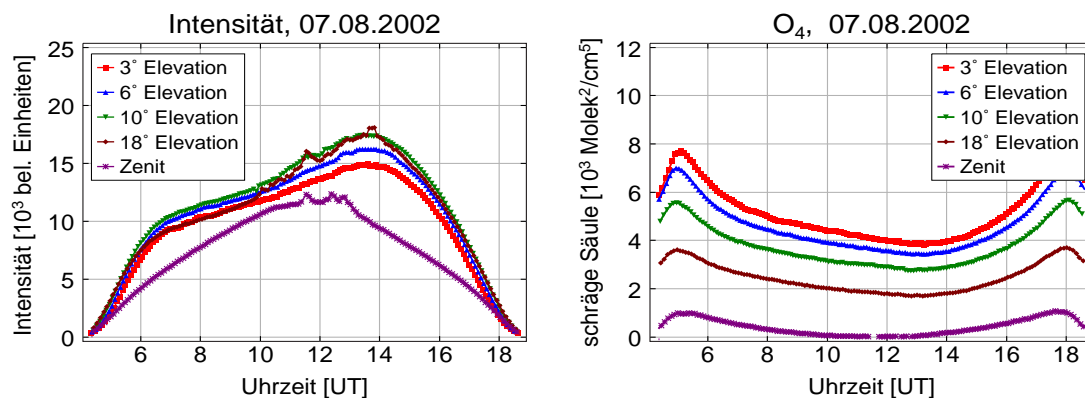


Abbildung 8.5: gemessene Intensität und schräge Säule O₄ am 07.08.2002 in Alzate

Richtungen, woran man bereits erkennen kann, dass keine Wolken im Verlauf des

Tages durch das Blickfeld zogen. Betrachtet man O_4 näher, so ist sehr gut die klare Trennung der fünf Beobachtungsrichtungen zu erkennen. Auch sie weisen einen glatten und für klare Tage typischen Verlauf auf. Insbesondere die gute Trennung zwischen den Messungen der untersten Beobachtungsrichtungen ist ein Indiz für gute Sichtbedingungen. Der geometrische Unterschied im Lichtweg dieser beiden Richtungen wird sehr schnell durch die Lichtwegverlängerung in Folge von Vielfachstreuung bei diesiger Sicht aufgehoben.

Wie bereits in Abschnitt 5.3.2 beschrieben, werden zuerst die vertikalen Säulen von O_4 bestimmt, um so das Aerosolprofil zu erhalten. Dabei wird ausschließlich das Profil der Extinktion durch Aerosol bei 350 nm variiert, nicht aber die Zusammensetzung des Aerosols. Es werden im Rahmen der Auswertung vier, von der Höhe abhängige Aerosoltypen verwendet, deren Eigenschaften in Tabelle 8.1 beschrieben sind. Maßgabe für die Anpassung des Aerosolprofils ist die Überein-

Schichthöhe	rel. Feuchte [%]	Zusammensetzung
0 bis 2 km	70	31.399% wasserlöslich 68.600% Ruß 0.001% nicht löslich (Staub)
2 bis 10 km	50	45.79% wasserlöslich 54.20% Ruß 0.01% nicht löslich (Staub)
10 bis 30 km	0	100% Sulfat
30 bis 100 km	0	100% meteorisch

Tabelle 8.1: Zusammensetzung des Aerosols

stimmung der vertikalen Säule von O_4 , zumindest für eine bestimmte Zeit des Tages. In Abbildung 8.6 sind neben dem Vertikalprofil und der vertikalen Säule von Formaldehyd auch die schrägen Säulen von HCHO und vertikale Säule von O_4 dargestellt. Für letztere wurde das Aerosolprofil für einen Zeitraum in der Nähe des Bezugsspektrums angepasst. Dieses Profil entspricht dem in Abbildung 8.7 dargestellten Profil 4. An den deutlichen Abweichung der vertikalen O_4 -Säulen verschiedener Blickrichtungen zu anderen Tageszeiten lässt sich ein Tagesgang im Aerosol erkennen. Dies wird im nächsten Fallbeispiel noch näher betrachtet werden.

Formaldehyd hingegen weist an diesem Tag fast keinen Tagesgang auf. Allein ein leichter Anstieg der vertikalen Säule von $7 \cdot 10^{15}$ Molek/cm² auf $9 \cdot 10^{15}$ Molek/cm² ist ablesbar. Das verwendete Profil entspricht einer vertikalen Säule von $6.55 \cdot 10^{15}$ Molek/cm². Eine entsprechende Skalierung des Profils auf die realen vertikalen Säulen zeigt, dass diese Werte einem Anstieg der Konzentration in der Grenzschicht von 1.5 ppb auf 1.9 ppb entsprechen.

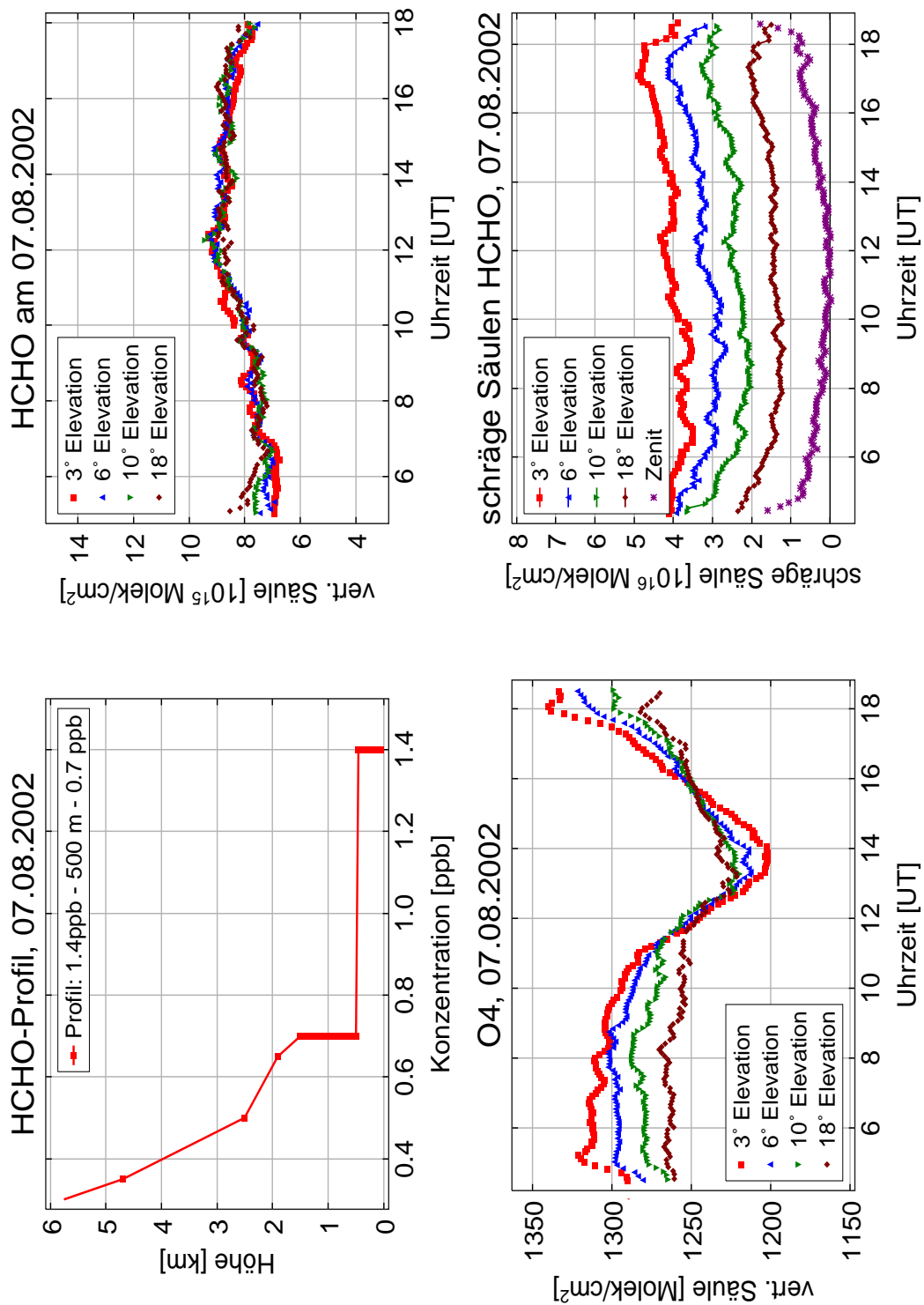


Abbildung 8.6: Profil und vertikale Säule von HCHO für den 07.08.2002; zusätzlich dargestellt sind die vertikale Säule von O₄ angepasst für 12:00 Uhr und die schrägen Säulen von Formaldehyd zum Vergleich

8.2.3 Fallbeispiel 2: 12. August 2002

Dieser Tag soll als Beispiel dienen, wie man Informationen über den Tagesgang des Aerosolprofils aus der Anpassung der vertikalen Säulen von O_4 erlangen kann. Dies ist unter anderem möglich, da es sich um einen durchgängig klaren Tag handelt, der allein zwischen 10 und 11 Uhr sowie zwischen 14 und 15 Uhr kurze Störungen durch Wolken aufweist. Ähnlich wie bereits beim 07. August kann ein Satz von Luftmassenfaktoren nur für ein paar Stunden eine richtige Beschreibung der Atmosphäre liefern. Es wurden daher vier unterschiedliche Aerosolprofile angenommen, die für jeweils einzelne Zeitabschnitte gute Übereinstimmungen der vertikalen O_4 -Säulen liefern. Die Profile selbst sind in Abbildung 8.7 dargestellt, die vertikalen O_4 -Säulen in Abbildung 8.8. Sie deuten im Prinzip eine Art Entwicklung der Grenzschicht im Verlauf des Tages an. Dabei reicht sich zunächst Aerosol am Boden an, wobei die genaue Ursache für die Spitze sowohl im Aerosol wie auch im Formaldehyd um 14:00 Uhr nicht bekannt ist. Der Verlauf des Nachmittags lässt sich jedoch eindeutig besser beschreiben, wenn man eine mächtigere Grenzschicht annimmt. Meteorologisch sollte dies plausibel sein, da sich im Verlauf des Tages unter Einfluss der Sonnenstrahlung der Boden erwärmt und sich die Mächtigkeit einer konvektiven Grenzschicht erhöht.

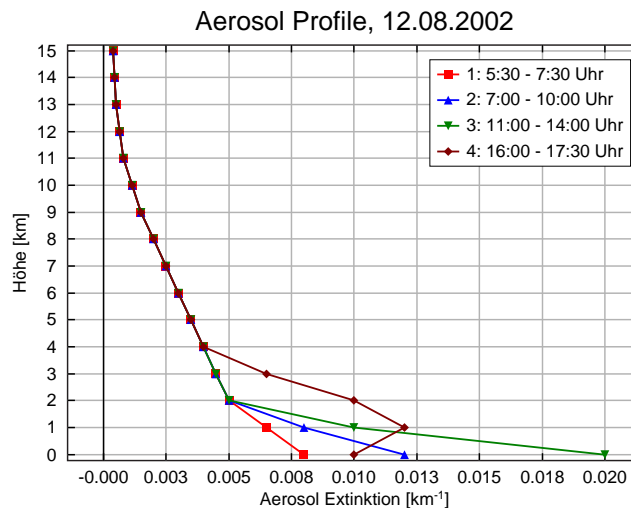


Abbildung 8.7: Aerosol-Profile bei 340 nm für den 12. August 2002

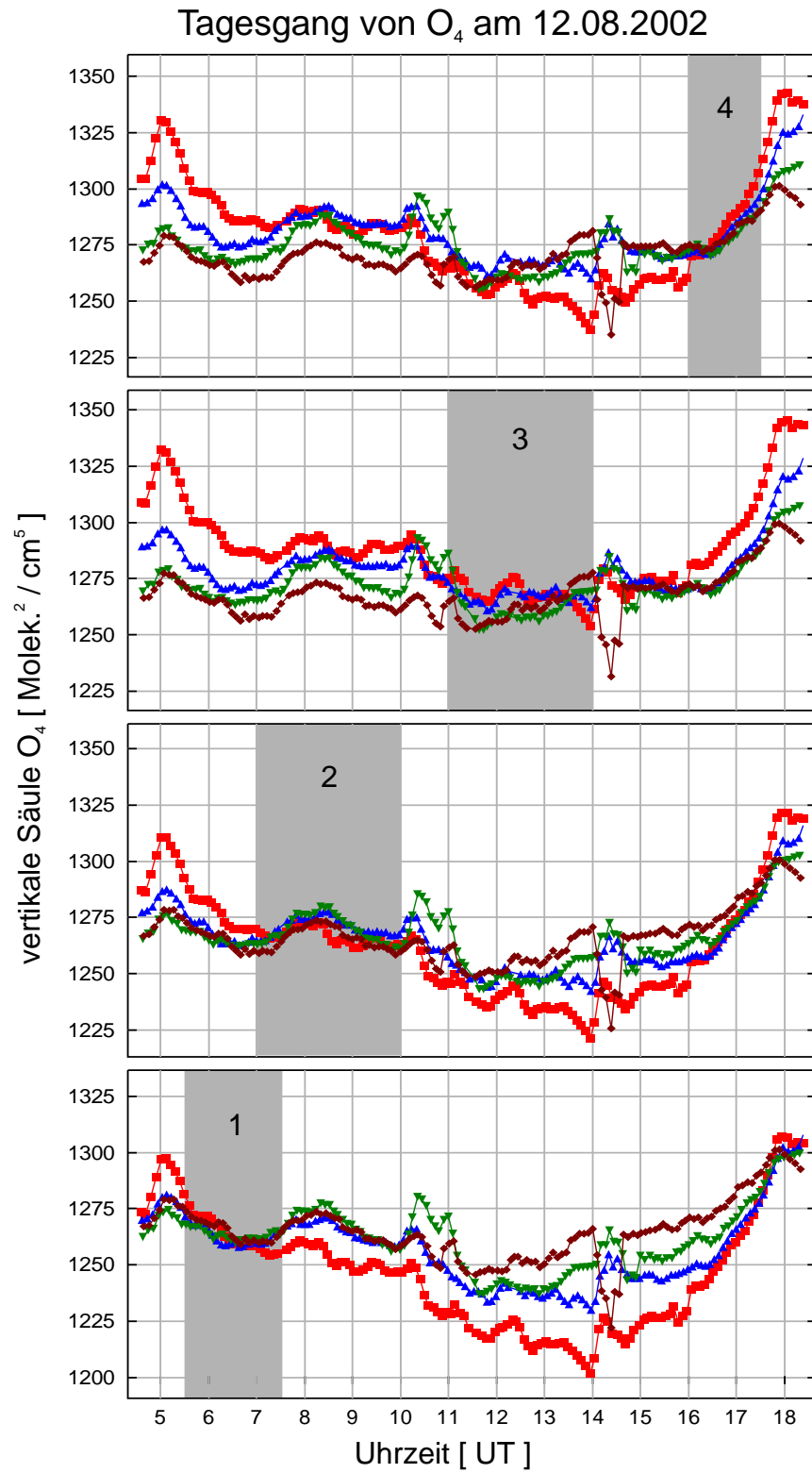


Abbildung 8.8: Anpassung des Strahlungstransfers für verschiedene Zeiträume des Tages

Zur Klärung der Frage, wie sich eine solche tageszeitliche Änderung des Aerosolprofils auf die Luftmassenfaktoren des Formaldehyd auswirkt, wurde ein für den 12. August sinnvolles konstantes HCHO-Profil angenommen und die entsprechenden Luftmassenfaktoren für die unterschiedlichen Aerosolszenarien des Tages berechnet. Das verwendete Formaldehydprofil liefert speziell im Zeitraum von 8:00 Uhr bis 12:00 Uhr gute Übereinstimmung der Blickrichtungen (Abb. 8.11). Dies ist ein Zeitraum für den das zweite Aerosolprofil gute O_4 -Resultate lieferte (Abb. 8.8). Daher wurden die HCHO-Luftmassenfaktoren aus den anderen Aerosolszenarien auf dieses Szenario bezogen. In Abbildung 8.9 ist die relative Abweichung der Luftmassenfaktoren einmal für die 3° - und für die 18° -Richtung dargestellt. Da die Änderungen im Aerosolprofil allein die bodennahen

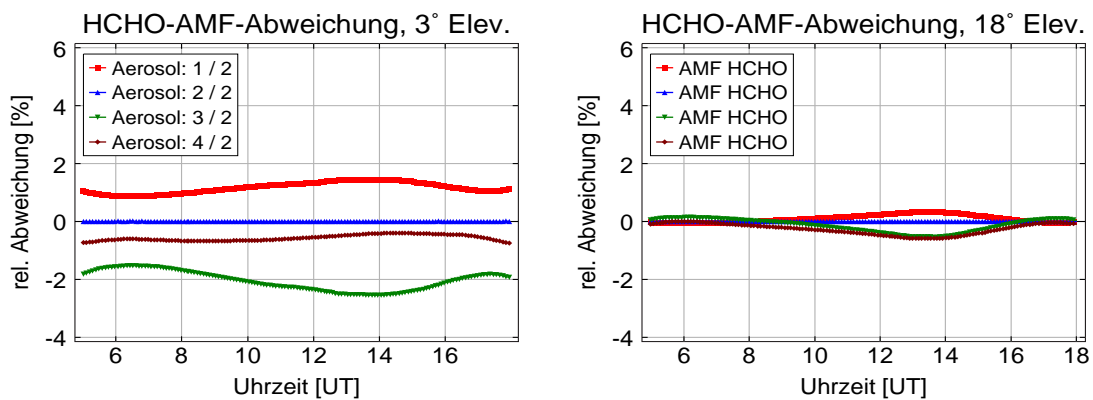


Abbildung 8.9: Vergleich der Luftmassenfaktoren von HCHO für die unterschiedlichen Aerosolszenarien des 12.08.2002

Schichten betreffen, wirken sie sich auch am stärksten auf die niedrigste Blickrichtung aus. Sie stellt daher eine obere Grenze der möglichen Abweichungen dar. Wie am Beispiel der 18° -Richtung zu sehen ist sind die Änderungen des Formaldehyd-Luftmassenfaktors für die anderen Blickrichtungen deutlich geringer. Aus den Abbildungen geht hervor, dass eine Änderung der Aerosolprofils im für den 12. August diskutierten Rahmen auf die Luftmassenfaktoren und somit auf die vertikalen Säulen von Formaldehyd keine deutlichen Auswirkungen hat. Die entsprechenden Abweichungen bewegen sich in der Größenordnung von unter 3% für die Blickrichtung mit 3° Elevation und sinken auf unter 1% für die höchste Schrägmessung mit 18° Elevation. Diese Schwankungen sind im direk-

ten Vergleich zwar sichtbar, aber unter Berücksichtigung der Schwankungsbreite der vertikalen Säulen der vier Blickrichtungen zueinander ist der Tagesgang im Aerosolprofil eher vernachlässigbar.

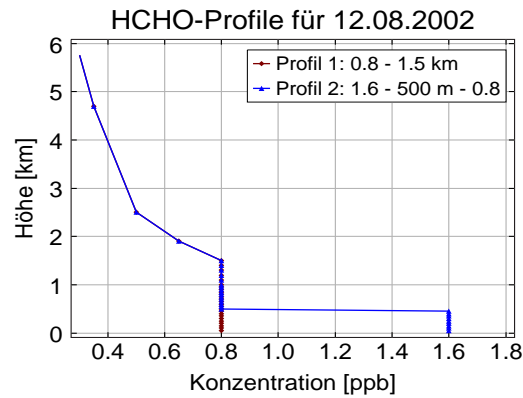


Abbildung 8.10: Formaldehydprofile, die für den Vormittag des 12. August Verwendung fanden.

Mit der benutzten Methode der manuellen Anpassung der vertikalen Säulen werden für den 12. August nur für den Vormittag zwei verschiedene Profile angepasst. Ein Zeitraum nahe 14:00 Uhr gestaltet sich wegen Problemen einer eindeutigen Beschreibung des Strahlungstransports schwierig. In der zweiten Tageshälfte gibt es aber auch generellere Probleme. Da die Änderungsrate sehr groß ist, ist es nicht möglich einen Satz von Luftmassenfaktoren zu finden, der für einen Zeitraum von mehr als einer Stunde Gültigkeit besitzt. Man müsste also einerseits sehr viele Strahlungstransferrechnungen durchführen und hat andererseits nur eine kleine Anzahl von Messpunkten zum Anpassen zur Verfügung.

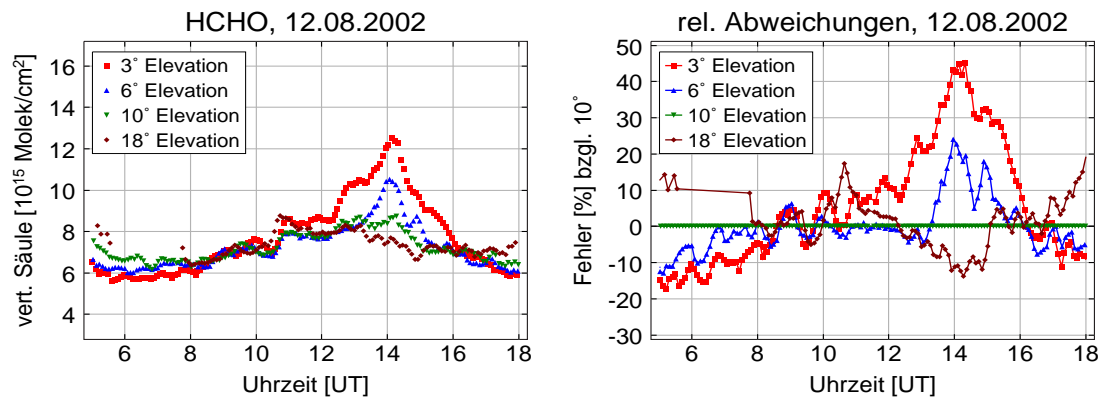


Abbildung 8.11: Darstellung der vertikalen Säulen und ihrer relativen Abweichungen zueinander für das Profil 2: 1.6 ppb HCHO von 0 bis 500 m und 0.8 ppb von 500 bis 1500 m, sowie unter Benutzung des Aerosolszenarios 2. Diese Parameter weisen gute Resultate im Zeitraum vom 8:00 Uhr bis 12:00 Uhr auf.

8.2.4 Fallbeispiel 3: 13. August 2002

Der Tagesgang des Formaldehyds am 13. August weist einen starken Anstieg der Konzentrationen am Nachmittag auf. Doch im Gegensatz zu den Verhältnissen am 12. August sind alle vier Blickrichtungen betroffen. Das Profil ändert sich daher nicht nur am Boden, sondern auch in der freien Troposphäre. Betrachtungen des Aerosols weisen eine ähnliche Änderung auf. Es ist davon auszugehen, dass an diesem Tag eine andere Luftmasse Einfluss nahm. Am Nachmittag änderte sich ebenfalls die Wettersituation. In der Abbildung 8.12 ist in der Mitte exemplarisch der Tagesgang der vertikalen Säulen unter Annahme des Profils für die Mittagsstunden gezeigt. Man erkennt, dass der Tagesgang bereits gut von diesem Profil wiedergegeben wird. Die Werte aller Blickrichtungen liegen zusammen, aber die Gesamtsäule ändert sich deutlich. Die vorgenommenen Änderungen zwischen den drei verwendeten Formaldehydprofilen (Abb. 8.12, oben rechts) sind überwiegend Skalierungen. Betrachtet man die Änderungen zwischen den angepassten Profilen, so liegt die Formaldehydkonzentration am Morgen, ca. 7:30 Uhr, bei 1.4 ppb in der unteren Grenzschicht und steigt bis zu Mittag auf 2.8 ppb an. Die Spitze der vertikalen Säule um ca. 15:50 Uhr lässt sich mit einem Profil anpassen, welches 4.8 ppb Formaldehyd im untersten Kilometer der Atmosphäre annimmt. Um einen Eindruck zu bekommen, ob die hier bestimmten Werte mit den realen Verhältnissen korrespondieren, wurde in Abb. 8.12, unten rechts, eine Gegenüberstellung mit den Daten des Hantzsch-Gerätes der Gruppe vom IFU aus Garmisch (persönl. Mitteilung W. Junkermann) und des Langpfad-DOAS der Heidelberger Arbeitsgruppe (persönl. Mitteilung C. Hak) dargestellt. Gut zu erkennen ist, dass unsere abgeleiteten Konzentrationen dem Tagesgang folgen. Auch die absoluten Werte können als realistisch eingestuft werden. Zur Bewertung der Abweichungen muss berücksichtigt werden, dass die verschiedenen Verfahren unterschiedliche Volumina beproben. So entnimmt das Hantzsch-Gerät Proben in einer Höhe von 0 m bis 2 m über dem Boden direkt am Messort. Die Absorption des Langpfad-DOAS findet auf eine Weglänge von ungefähr 4 km und in einer Höhe von unter 10 m statt. Verglichen mit dem Streulicht-DOAS sind dies eher kleinräumige Messungen. Die erhöhten Werte könnten bereits mit der Annahme erklärt werden, dass das Formaldehydprofil in Bodennähe wieder abnimmt.

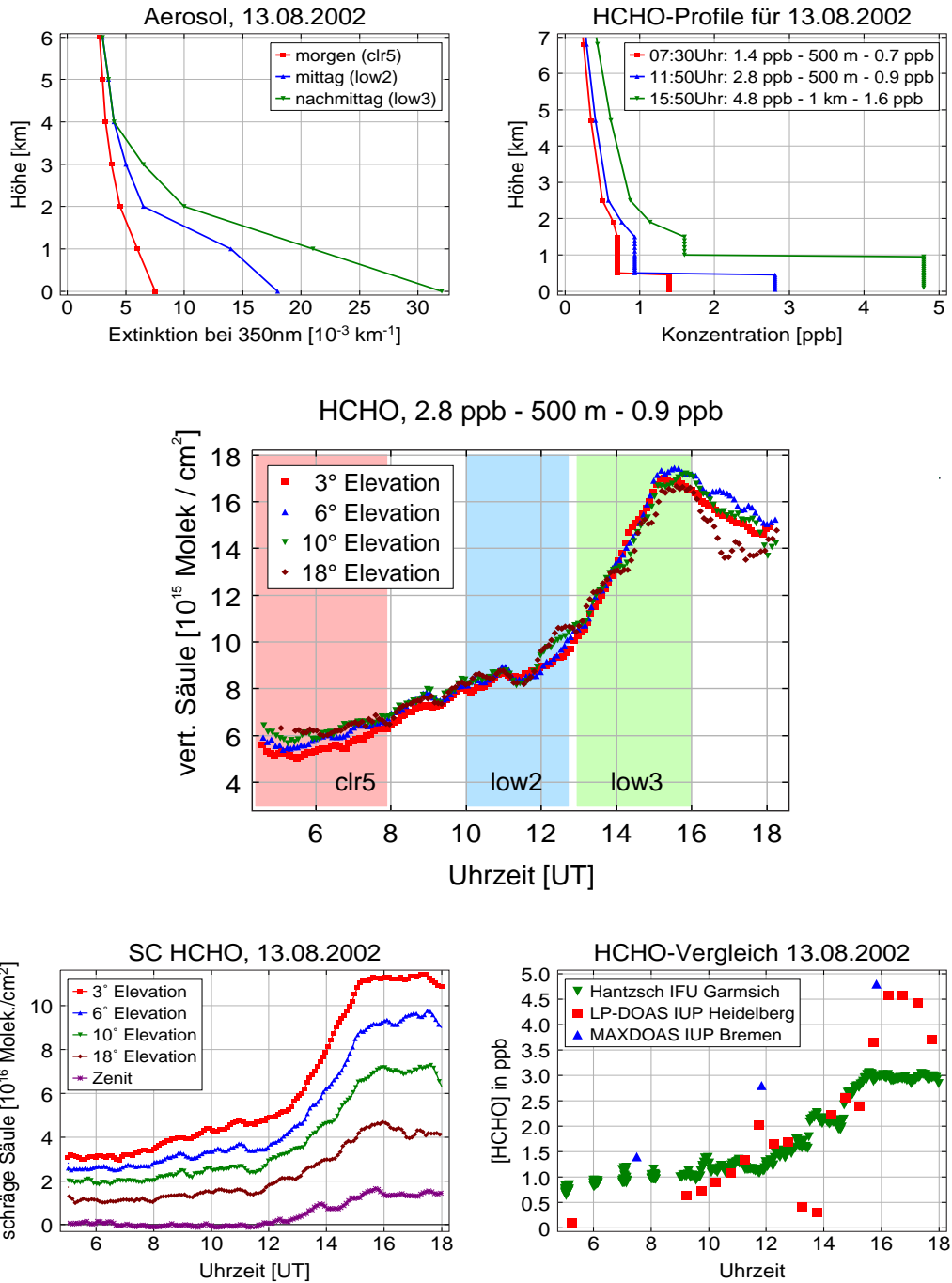


Abbildung 8.12: Für den 13. August angepasste Profile und Tagesgang der vertikalen Säule von Formaldehyd. Die Profile wurden für Zeiträume 5-8 Uhr, 10-13 Uhr und 13-16 Uhr angepasst. Die Darstellung unten rechts zeigt die ermittelten Konzentration der untersten 500 m in Relation zu den am Boden mit Langpfad-DOAS und Hantzsich-Gerät aufgenommenen Daten anderer Gruppen.

Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Diplomarbeit ist es, MAXDOAS-Daten mit Augenmerk auf Formaldehyd zu analysieren. Um dieses Ziel zu erreichen, mußte zunächst ein verbessertes Teleskop für das Gerät fertiggestellt und Testmessungen in Bremen durchgeführt werden. Bei einem MAXDOAS-Gerät handelt es sich um ein DOAS-Instrument, mit dem sich das Streulicht aus der Zenitrichtung und aus bis zu vier schrägen “off-axis”-Richtungen auswerten lässt. Daher ist es nicht nur zur Beobachtung stratosphärischer, sondern auch troposphärischer Spurengase gut geeignet. Es ist speziell für einen automatischen Messbetrieb ausgelegt und bietet so die Möglichkeit auf einfache Art längere Zeitreihen aufzuzeichnen. Nach der Durchführung der Messungen in Alzate durch Tibi Tarsu und andere Mitglieder der Arbeitsgruppe wurden die gewonnenen Daten ausgewertet. Das Gerät funktionierte während der Kampagne sehr gut und es gibt nur wenige Datenlücken.

Die Auswertung zeigt, dass es mit diesem Teleskop zum ersten Mal sehr gut möglich war, Formaldehyd systematisch und in verschiedenen Beobachtungsgeometrien nachzuweisen. Für klare Tage mit einfachen Strahlungsbedingungen war nicht nur die Bestimmung von vertikalen Säulen möglich, sondern auch die Ableitung von Profilen des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd. Dies wurde durch den Vergleich der Daten der unterschiedlichen Beobachtungsrichtungen erreicht. Dabei wird deutlich, dass es mit einer entsprechend guten Datenbasis auch möglich ist, Schichtungen in der Grenzschicht aufzulösen. Die auf diesem Weg bestimmten Konzentrationen der Bodenschicht sind mit den Ergebnissen anderer Gruppen vergleichbar, welche mit Hilfe von in-situ- beziehungsweise Langpfad-DOAS-Messungen gewonnen wurden.

Weiterhin bot diese Kampagne die erste Möglichkeit für einen Vergleich der Daten verschiedener MAXDOAS-Geräte, und das sowohl für die Zenitrichtung, als auch

für die Schrägmessungen. Dabei zeigte sich eine weitgehend gute Übereinstimmung der markanten Detailstrukturen und der Tagesgänge im allgemeinen. Die Ursachen für teilweise deutliche Abweichungen zwischen den Messgeräten konnten erkannt werden. Speziell die Abweichungen, deren Ursache in der Verwendung unterschiedlicher Fitparameter zu liegen scheint, sind in zukünftigen genaueren Studien und durch Abgleich aller Parameter eingehender zu analysieren.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine detaillierte Analyse, also die Bestimmung von vertikalen Säulen und Profilverteilungen für die drei klarsten Tage der Kampagne geleistet werden. Diese stellen hinsichtlich der Strahlungsbedingungen in der Atmosphäre eine Ausnahmesituation dar. Daher steht die Betrachtung weiterer Tage, insbesondere mit durchschnittlicheren atmosphärischen Bedingungen noch aus.

Für die zweite Kampagne im Rahmen des Format Projektes wird vermutlich ein noch besserer Vergleich der Schrägmessungen der unterschiedlichen MAXDOAS-Geräte möglich sein, da dann voraussichtlich mehr als eine vergleichbare "offaxis"-Richtung zur Verfügung stehen wird.

Danksagung

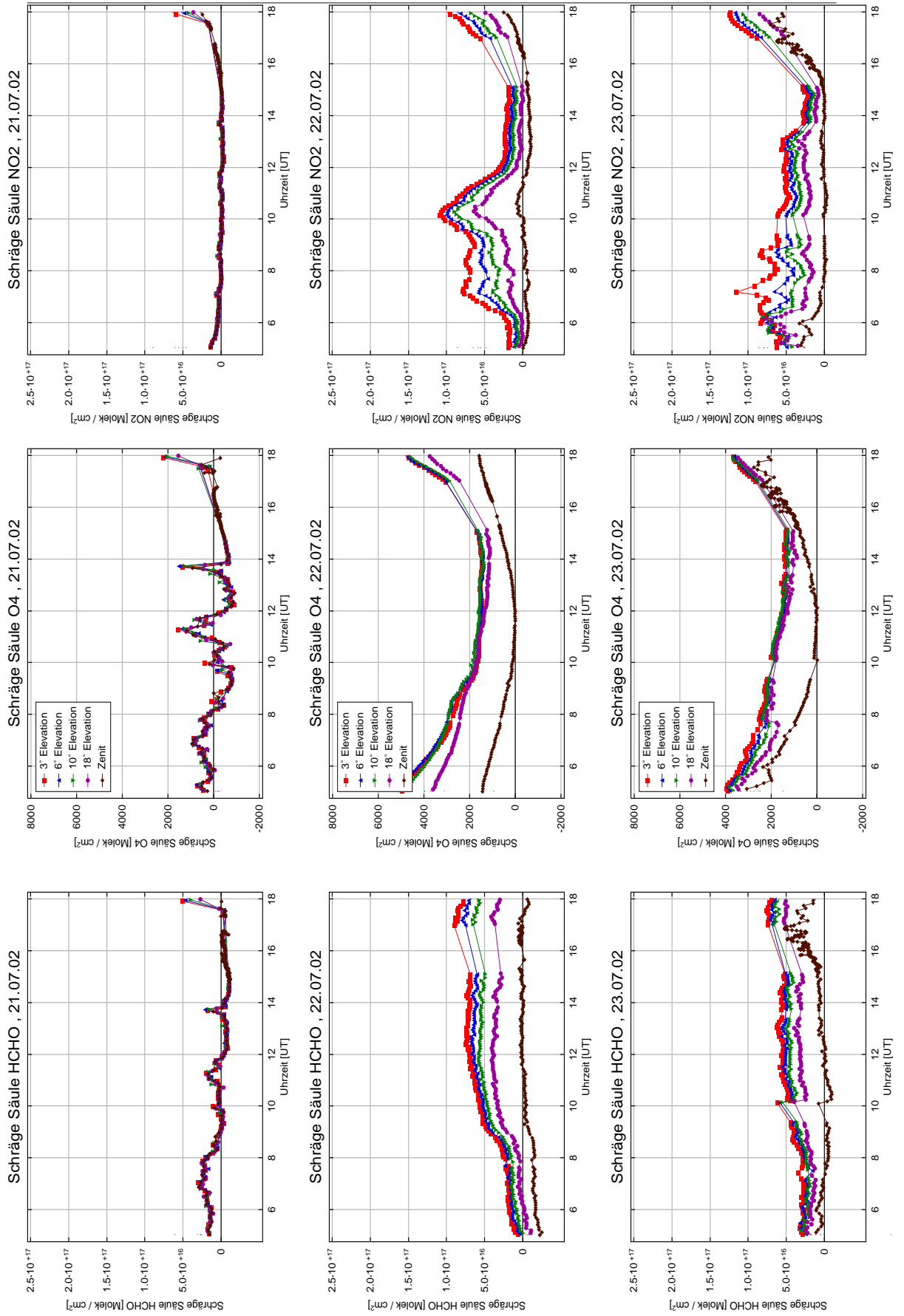
Zum Abschluss möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich in diesem Jahr unterstützt und so zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

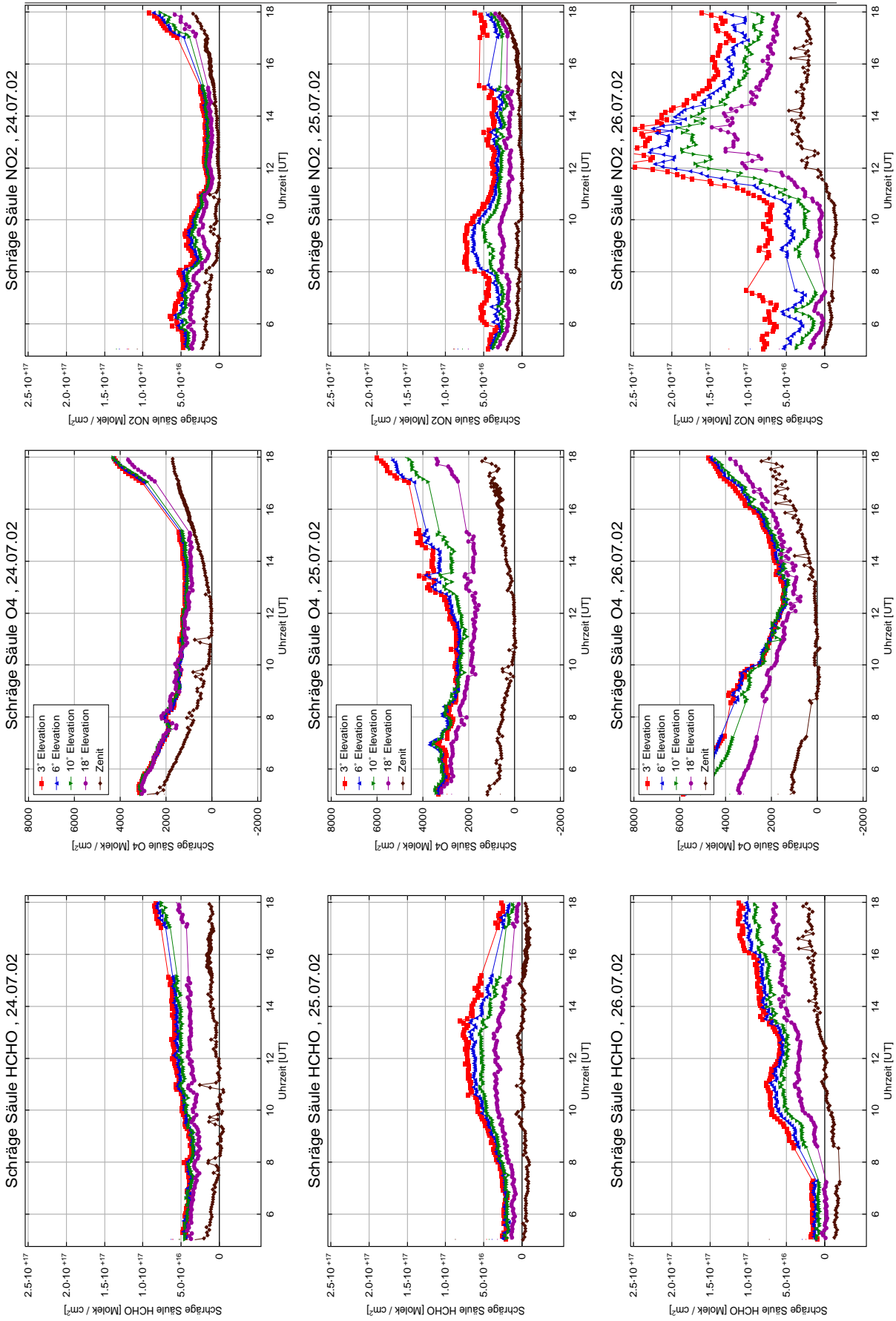
Bei

- John P. Burrows dafür, dass er mir die Möglichkeit gab an diesem interessanten Thema zu arbeiten;
- Andreas Richter und Folkard Wittrock für die sehr gute Betreuung bei allen einfachen und schwierigen Fragen;
- Thomas Wagner, Claudia Hak, Michel van Roozendael, Francois Humbled, Wolfgang Junkermann und Carlos Ordóñez für den bereitwilligen und unkomplizierten Datenaustausch;
- der gesamten DOAS Arbeitsgruppe für ein tolles Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit: Es hat Spass gemacht!
- David Adukpo besonders dafür, dass er so geduldig meine Lernversuche in Sachen Englisch ertragen und unterstützt hat;
- meiner Mutter dafür, dass sie mit ihrer Unterstützung dieses Studium erst ermöglicht hat;
- Daniela Jansen danke ich für die tolle Unterstützung und die lieben Worte, wenn es mal wieder mit dem Schreiben nicht hat klappen wollen.

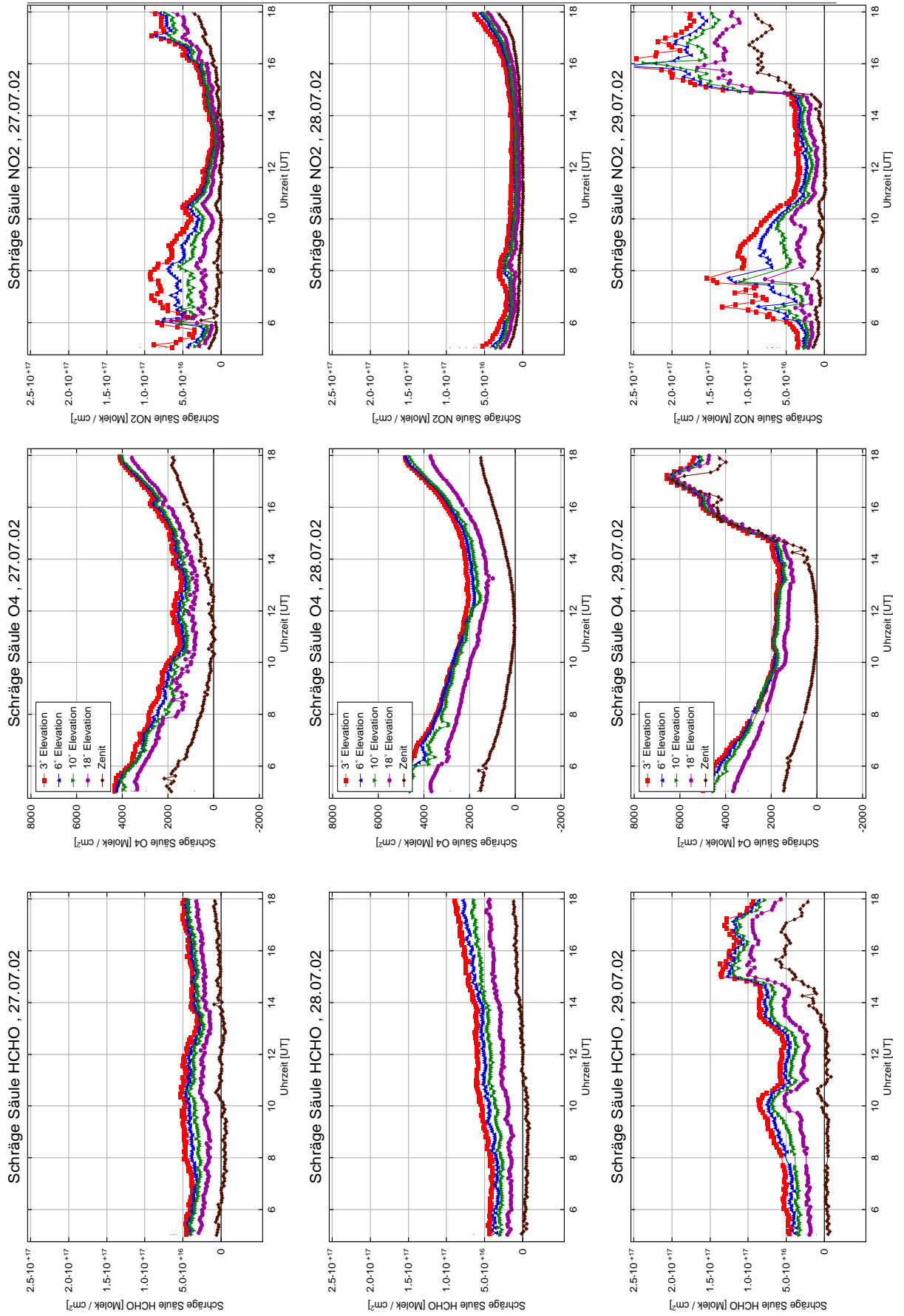
Anhang A

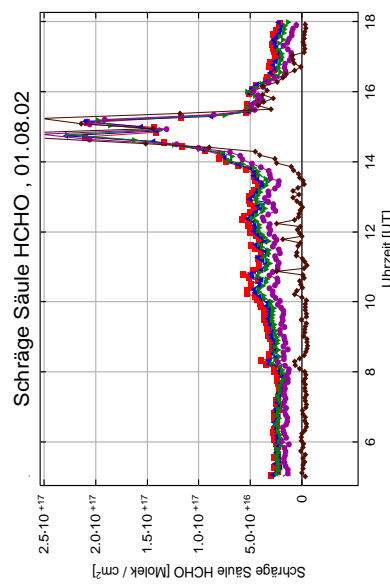
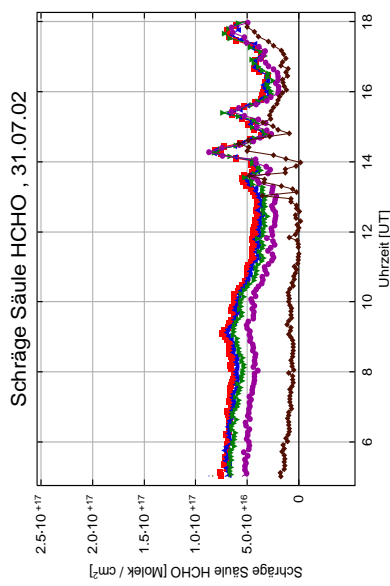
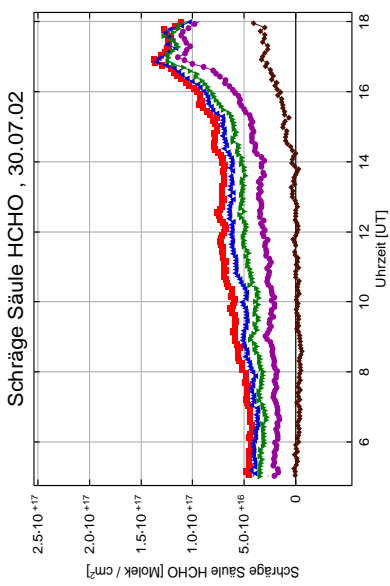
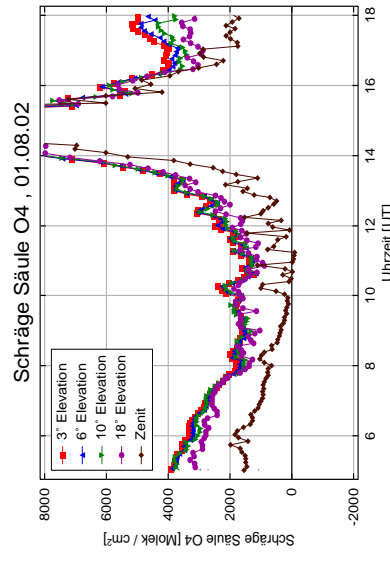
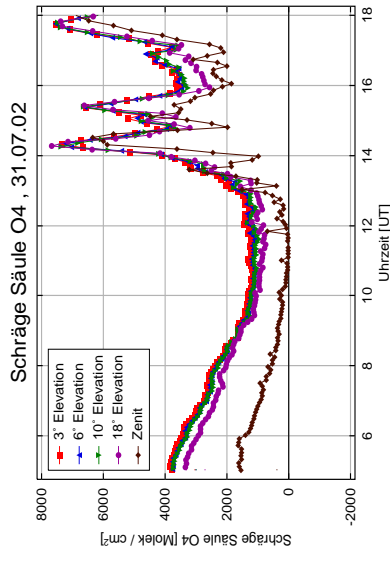
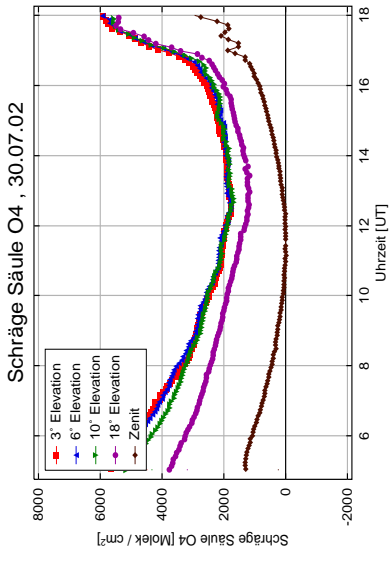
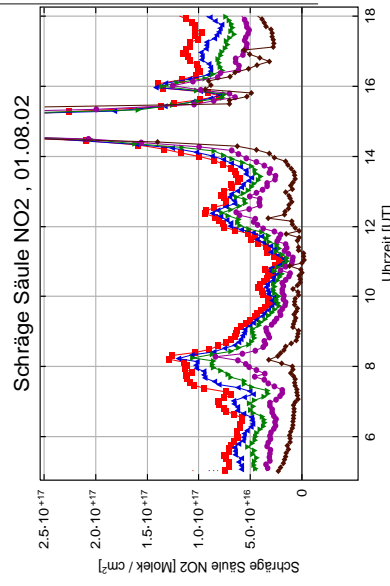
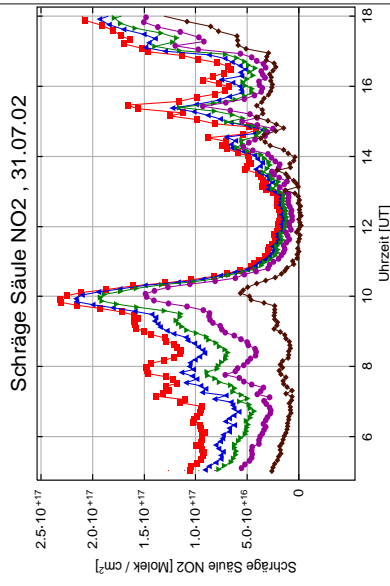
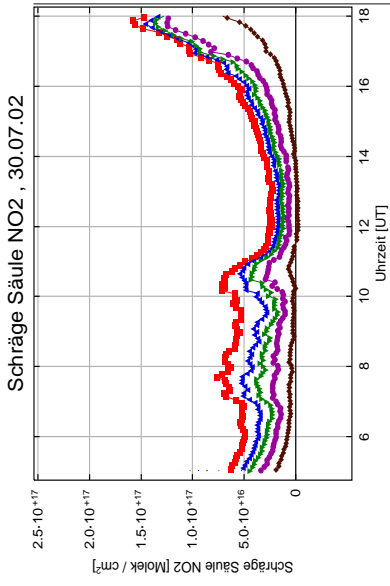
Anhang A



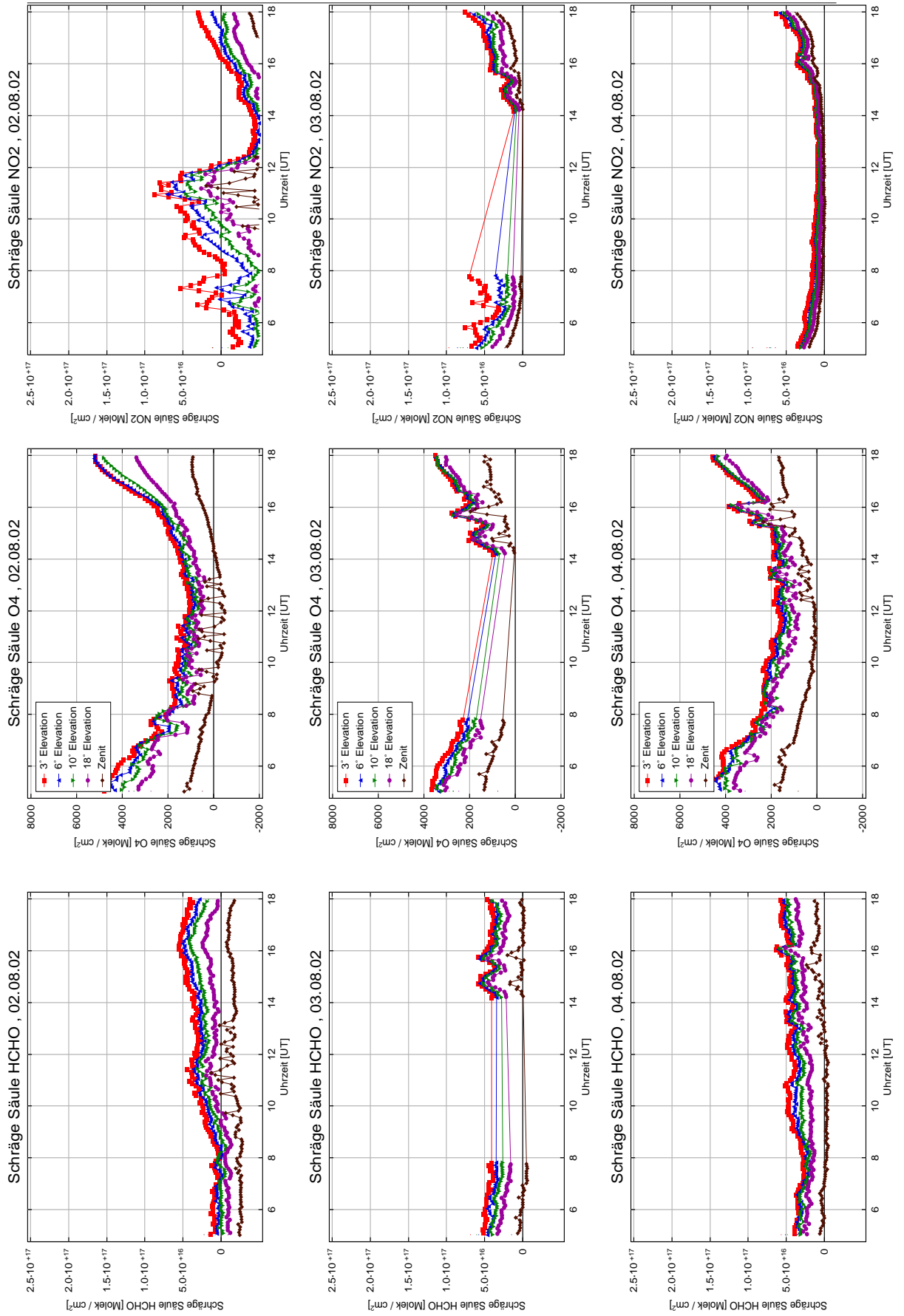


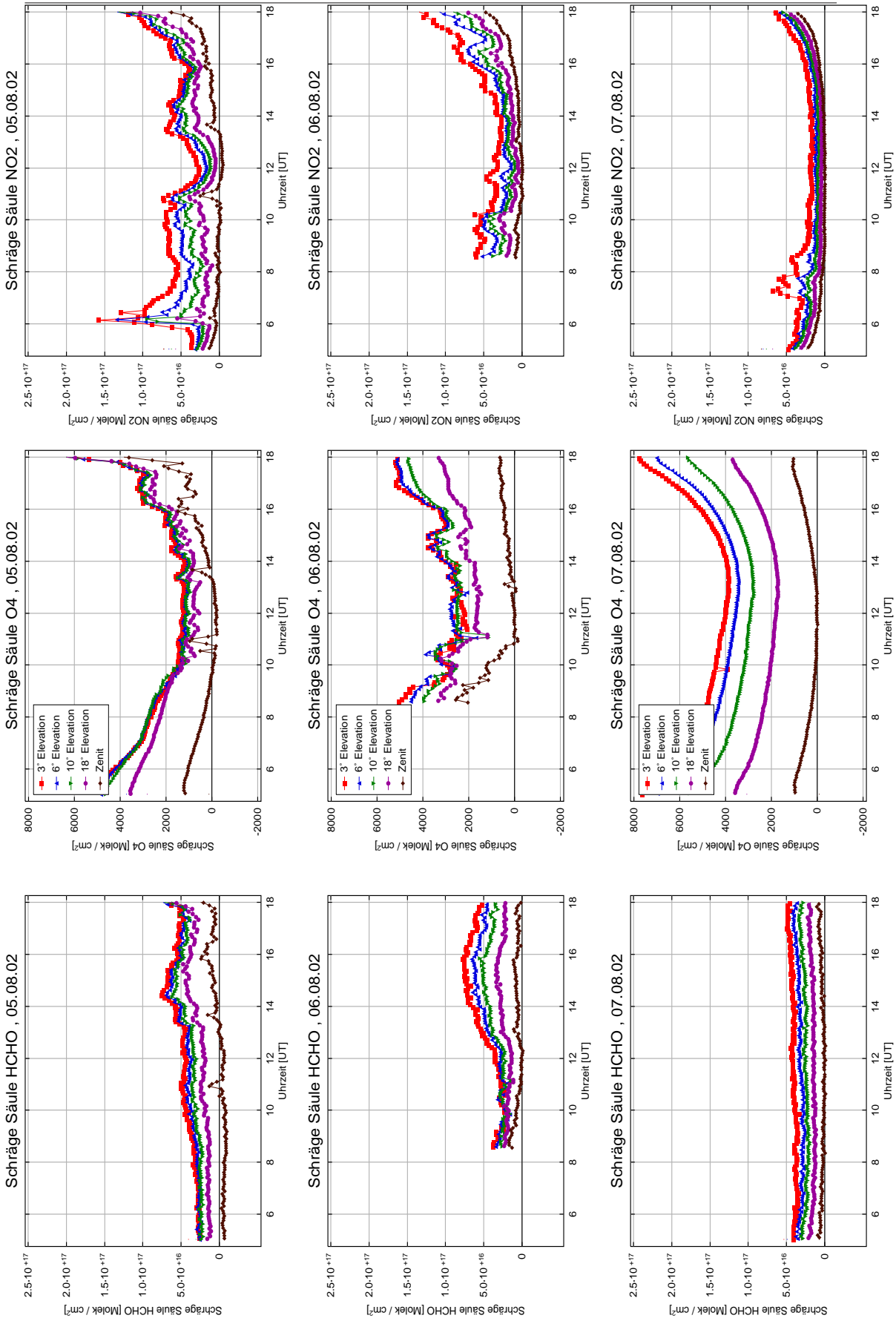
Anhang A



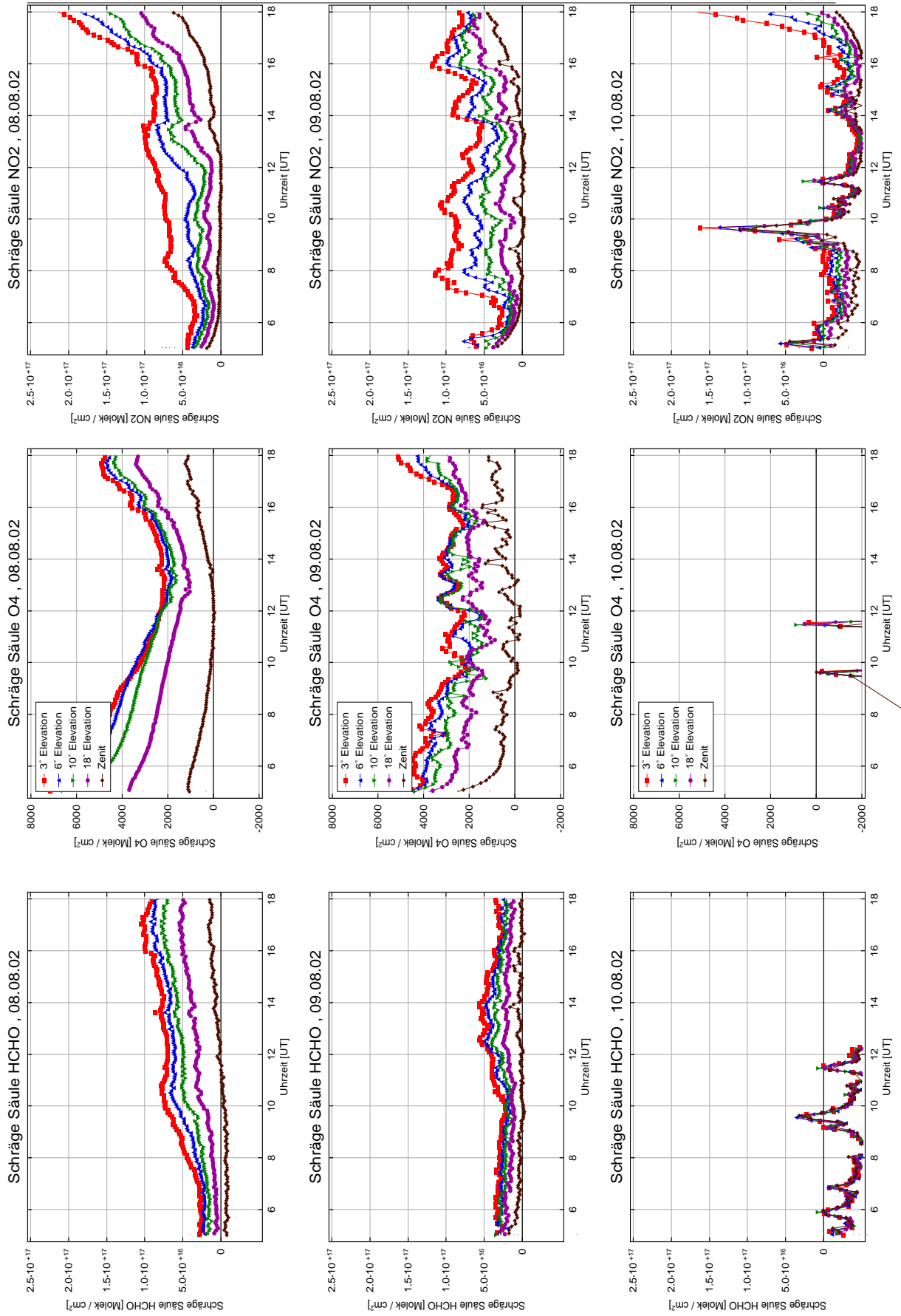


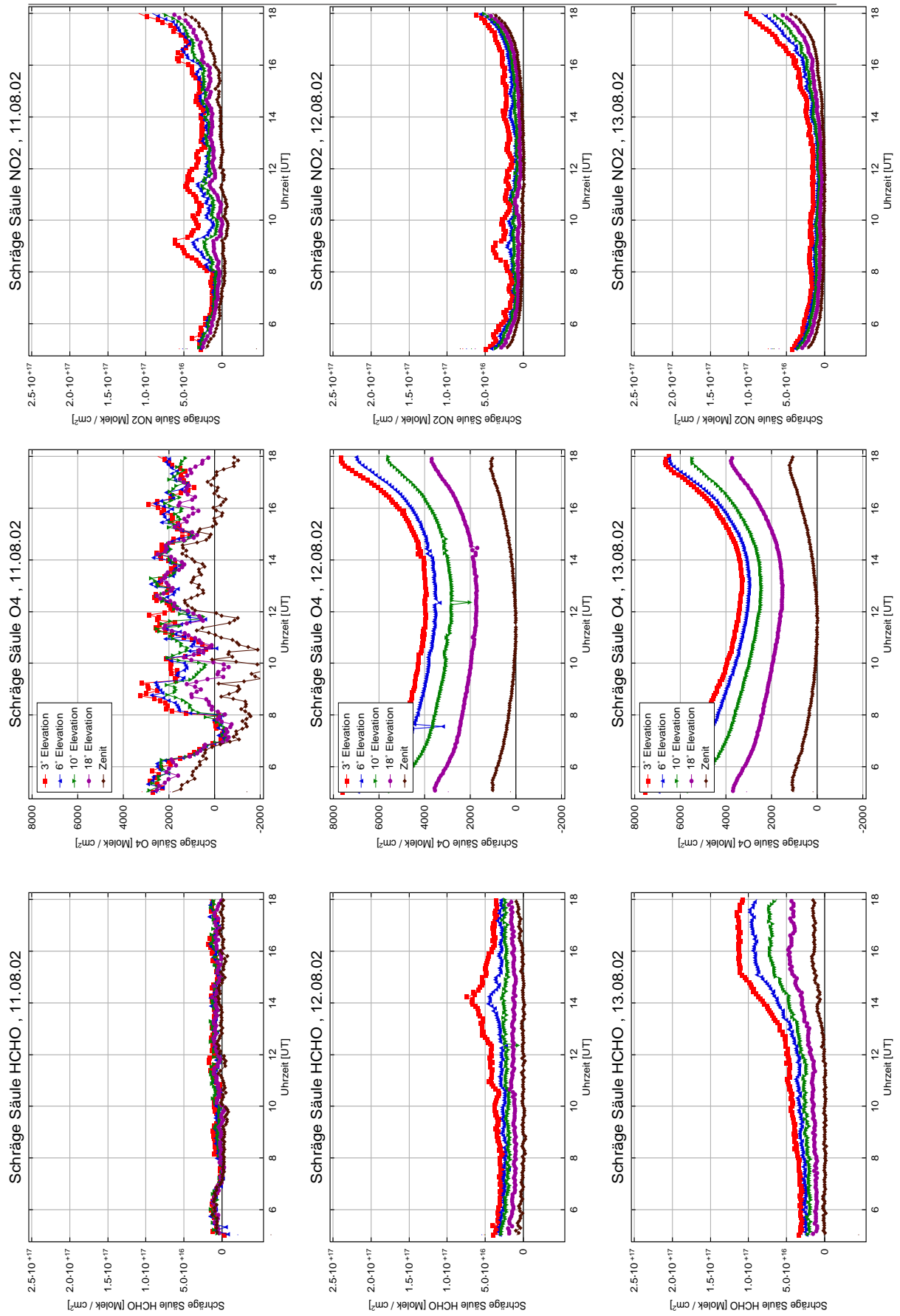
Anhang A



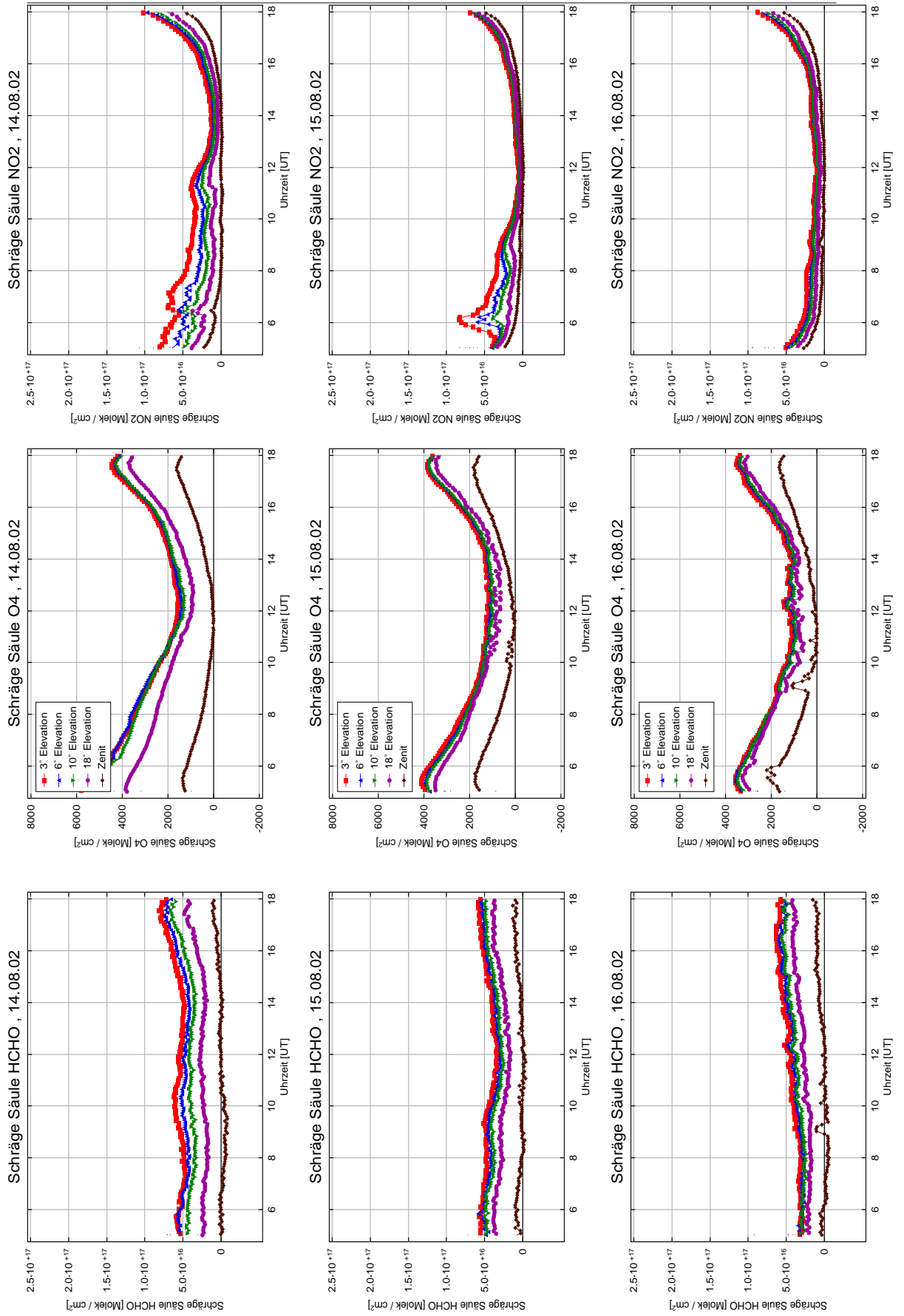


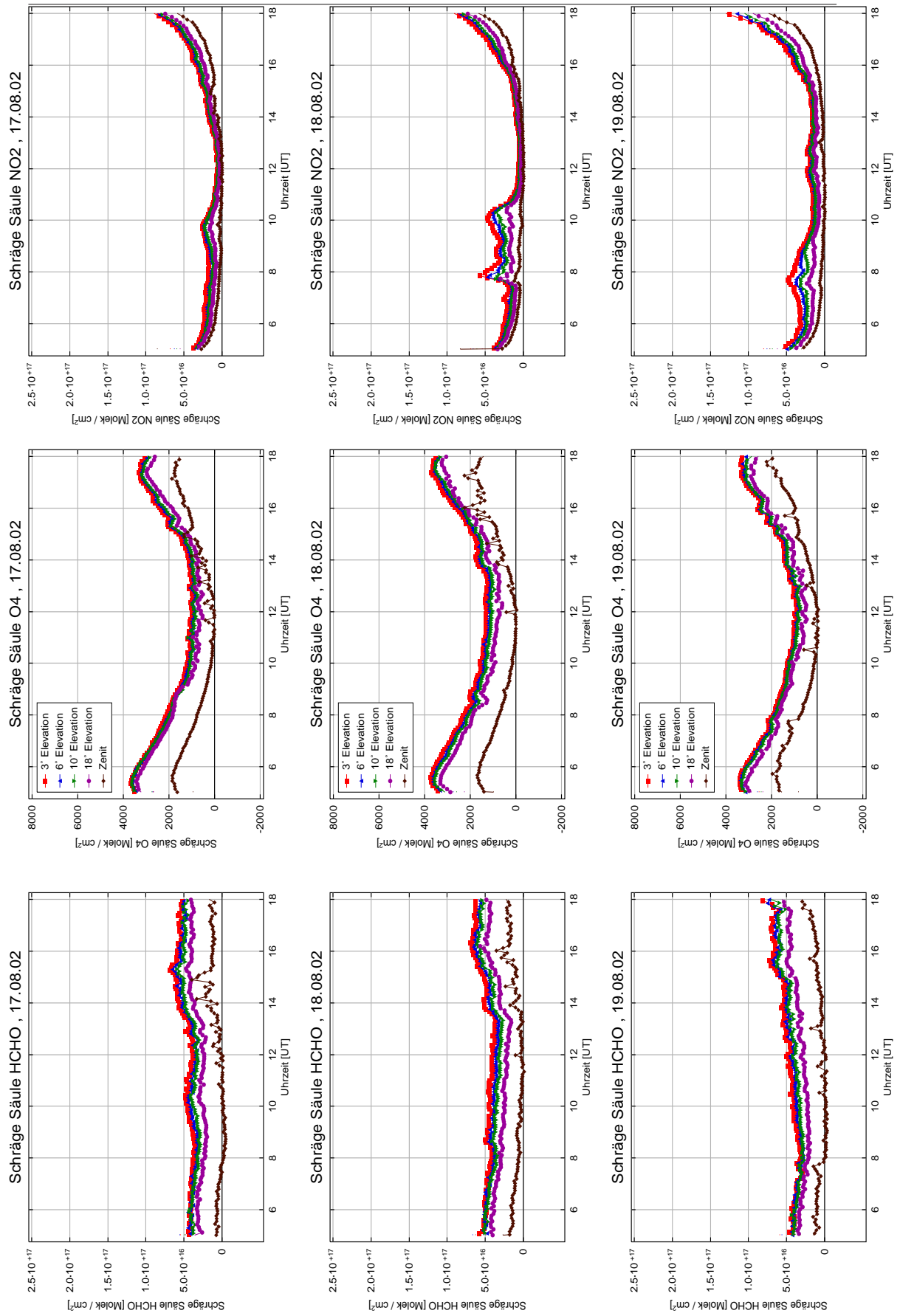
Anhang A





Anhang A





Literaturverzeichnis

- [ALIWELL et al. 2002] ALIWELL, S. R., M. v. ROOZENDAEL, P. V. JOHNSTON, A. RICHTER, W. T., D. W. ARLANDER, J. P. BURROWS, D. J. FISH, R. L. JONES, K. K. TØRNKVIST, J.-C. LAMBERT, K. PFEILSTICKER und I. PUNDT (2002). *Analysis for BrO in zenith-sky spectra: An intercomparison exercise for analysis improvement*. Journal of Geophysical Research, 107(D14).
- [ARPAG et al. 1994] ARPAG, K. A., P. V. JOHNSTON, H. L. MILLER, R. W. SANDERS und S. SOLOMON (1994). *Observations of Stratospheric BrO Column over Colorado, 40°N*. Journal of Geophysical Research, 99:8175–8181.
- [BRASSEUR und SOLOMON 1986] BRASSEUR, GUY und S. SOLOMON (1986). *Aeronomy of the Middle Atmosphere*. D.Reidel Publishing Company, 2. Aufl.
- [BREWER et al. 1973] BREWER, A. W., C. T. MCELROY und J. B. KERR (1973). *Nitrogen dioxide concentrations in the atmosphere*. Nature, 246:129–133.
- [BRÜHL und CRUTZEN 1992] BRÜHL, C. und P. CRUTZEN (1992). persönliche Mitteilung.
- [BURROWS et al. 1999] BURROWS, JOHN P., A. RICHTER, A. DEHN, B. DEETERS, S. HIMMELMANN, S. VOIGT und J. ORPHAL (1999). *Atmospheric Remote-Sensing Reference Data from GOME: Part 1, Temperature dependent Absorption Cross Sections of O₃ in the 231-794nm Range*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 61:509–517.
- [CAHPMAN 1930] CAHPMAN, S. (1930). *A theory of upper-atmosphere ozone*. Mem. Roy. Meteorol. Soc., 3:103.

- [DEMTRÖDER 1995] DEMTRÖDER, WOLFGANG (1995). *Elektrizität und Optik*, Bd. 2 d. Reihe *Experimentalphysik*. Springer, Berlin.
- [DOBSON 1926] DOBSON, G. M. B. (1926). *Measurements of the amount of ozone in the earth's atmosphere and its relation to other geophysical conditions, Part 1*. Proc. R. Soc. London, 110:660–693.
- [DOBSON 1931] DOBSON, G. M. B. (1931). *A photo electric spectrophotometer for measuring the amount of atmospheric ozone*. Proc. Phys. Soc. London, 110:324–339.
- [FINLAYSON-PITTS und PITTS 1977] FINLAYSON-PITTS, BARBARA J. und J. N. PITTS (1977). *The Chemical Basis of Air Quality: Kinetics and Mechanisms of Photochemical Air Pollution to Control Strategies*. Adv. Environ. Sci. Technol., 7:76–162.
- [FINLAYSON-PITTS und PITTS 2000] FINLAYSON-PITTS, BARBARA J. und J. N. PITTS (2000). *Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, San Diego.
- [FISH und JONES 1995] FISH, D. J. und R. L. JONES (1995). *Rotational Raman scattering and the Ring effect in zenith-sky spectra*. Geophysical Research Letters, 22:811–814.
- [GRAINGER und RING 1962] GRAINGER, J. F. und J. RING (1962). *Anomalous Fraunhofer line profiles*. Nature, 193:762.
- [GRENBLATT et al. 1990] GRENBLATT, G. D., J. J. ORLANDO, J. B. BURCKHOLDER und A. R. RAVISHANKARA (1990). *Absorption Measurements of Oxygen of Oxygen between 330 and 1140 nm*. Journal of Geophysical Research, 95:18577–18582.
- [JUNKERMANN 2002] JUNKERMANN, WOLFGANG (2002). persönliche Mitteilung.
- [MELLER und MOORTGAT 2000] MELLER, R. und G. K. MOORTGAT (2000). *Temperature dependence of the absorption cross sections of formaldehyde between 223 and 323 K in the wavelength range 225–375 nm*. Journal of Geophysical Research, 105:7089–7101.

- [OETJEN 2002] OETJEN, HILKE (2002). *Messung atmosphärischer Spurengase in Ny-Ålesund*. Diplomarbeit, Universität Bremen.
- [PLATT und PERNER 1980] PLATT, ULRICH und D. PERNER (1980). *Direct measurements of atmospheric CH₂O, HNO₂, O₃, NO₂ and SO₂ by differential absorption in the near UV*. Journal of Geophysical Research, 85:7453–7458.
- [PLATT et al. 1979] PLATT, ULRICH, D. PERNER und H. PÄTZ (1979). *Simultaneous measurements of atmospheric CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption*. Journal of Geophysical Research, 84:6329–6335.
- [PUNDT et al. 2002] PUNDT, IRENE, J.-P. POMMEREAU, M. P. CHIPPERFIELD, M. v. ROOZENDAEL und F. GOUTAIL (2002). *Climatology of the stratospheric BrO vertical distribution by balloon UV-visible spectrometry*. Journal of Geophysical Research, 107(D24):4806.
- [RICHTER 1997] RICHTER, ANDREAS (1997). *Absorptionsspektroskopische Messungen stratosphärischer Spurengase über Bremen, 53° N*. Cuvillier Verlag, Göttingen.
- [ROEDEL 1994] ROEDEL, WALTER (1994). *Physik unserer Umwelt – Die Atmosphäre*. Springer, Berlin Heidelberg, 2. Aufl.
- [ROOZENDAEL 2002] ROOZENDAEL, M. VAN (2002). persönliche Mitteilung.
- [ROZANOV 2001] ROZANOV, A. V. (2001). *A Numerical Radiative Transfer Model for a Spherical Planetary Atmosphere: Combined Differential-Integral Approach involving the Picard Iterative Approximation*. Doktorarbeit, Universität Bremen.
- [ROZANOV et al. 2001] ROZANOV, A. V., V. V. ROZANOV und J. P. BURROWS (2001). *A Numerical Radiative Transfer Model for a Spherical Planetary Atmosphere: Combined Differential-Integral Approach involving the Picard Iterative Approximation*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 69:491–512.
- [SANDERS et al. 1987] SANDERS, R. W., S. SOLOMON, G. H. MOUNT, M. W. BATES und A. L. SCHMELTEKOPF (1987). *Visible spectroscopy at McMurdo*

- station, Antarctica, 3. Observation of NO₃*. Journal of Geophysical Research, 92:8339–8342.
- [SCHLIETER 2001] SCHLIETER, SILVIA (2001). *Spurengasmessungen während der Nacht mittels Mondlichtspektroskopie im Vergleich mit Modellrechnungen*. Doktorarbeit, Universität Bremen.
- [SEINFELD und PANDIS 1998] SEINFELD, JOHN H. und S. N. PANDIS (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [SOLOMON et al. 1987] SOLOMON, SUSAN, A. L. SCHMELTEKOPF und R. W. SANDERS (1987). *On the Interpretation of Zenith Sky Absorption Measurements*. Journal of Geophysical Research, 92(D7):8311–8319.
- [TUAZON et al. 1981] TUAZON, E. C., A. M. WINER und J. PITTS, JAMES N. (1981). *Trace Pollutant Concentrations in a Multiday Smog Episode in the California South Coast Air Basin by Long Path Length Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Environ. Sci. Technol., 15:1232–1237.
- [VANDAELE et al. 1998] VANDAELE, A. C., C. HERMANS, P. C. SIMON, M. CARLEER, R. COLIN, S. FALLY, M. F. MERIENE, A. JENOUVIER und B. COQUART (1998). *Measurements of NO₂ Absorption Cross-Section from 42000 cm⁻¹ to 10000 cm⁻¹ (238-1000nm) at 220K and 294K*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 59:171–184.
- [VISCONTI 2001] VISCONTI, GUIDO (2001). *Fundamentals of Physics and Chemistry of the Atmosphere*. Springer, Berlin Heidelberg.
- [VOUNTAS et al. 1998] VOUNTAS, M., V. V. ROZANOV und J. P. BURROWS (1998). *Ring Effect: Impact of Rotational Raman Scattering on Radiative Transfer in Earth's Atmosphere*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 60:943–961.
- [WAGNER 2002] WAGNER, THOMAS (2002). persönliche Mitteilung.
- [WAHNER et al. 1988] WAHNER, A., A. R. RAVISHANKARA, S. P. SANDER und R. R. FRIEDL (1988). *Absorption cross section of BrO between 312 and 385 nm at 298 K and 223 K*. 152:507–512.

- [WAYNE 2000] WAYNE, RICHARD P. (2000). *Chemistry of Atmospheres*. Oxford University Press, Oxford New York, 3. Aufl.
- [WITTROCK 2003] WITTROCK, FOLKARD (2003). *Messungen atmosphärischer Spurengase in der Arktis*. voraus. Abgabe 2003.
- [ZELLNER 1999] ZELLNER, REINHARD, Hrsg. (1999). *Global Aspects of Atmospheric Chemistry*, Bd. 6 d. Reihe *Topics in Physical Chemistry*. Steinkopf Springer.

ENDE