

Messung atmosphärischer Spurengase in Ny-Ålesund

*Aufbau und Inbetriebnahme eines neuen
DOAS-Meßsystems*



Diplomarbeit von Hilke Oetjen

Vorgelegt im
Studiengang Physik
der
Universität Bremen
im
September 2002

Diese Arbeit wurde von [Hilke Oetjen](#)
in der Arbeitsgruppe [DOAS](#)
am [Institut für Umweltphysik \(iup\)](#)
der [Universität Bremen](#) angefertigt.

Abgabetermin: 18. September 2002

Gutachter: Prof. John P. Burrows und Prof. Justus Notholt

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung

1.1 Vorwort	1
-------------------	---

2 Die Atmosphäre

2.1 Vertikale Struktur	6
2.2 Die arktische Troposphäre	8
2.2.1 Klimatologie	8
2.2.2 Luftmassen	9
2.2.3 Transport zwischen mittleren und hohen Breiten ..	10
2.2.4 Das arktische Aerosol	11
2.2.5 Troposphärische Ozonchemie	12
2.2.6 Brommonoxid in der Troposphäre	15
2.3 Die arktische Stratosphäre	17
2.3.1 Zirkulation in der Stratosphäre	18
2.3.2 Der polare Wirbel	18
2.3.3 Die Polaren Stratosphärenwolken	19
2.3.4 Ozon in der Stratosphäre	20
HO _x -Chemie	22

NO _x -Chemie	23
ClO _x -Chemie	24
BrO _x -Chemie	25
IO _x -Chemie	26
2.3.5 Das Ozon-Loch	26
2.3.6 NO ₂ in der Stratosphäre	28
2.4 Troposphären-Stratosphären Austausch	31

3 DOAS

3.1 Die Sonne	35
3.2 Die Beobachtungsgeometrie	36
3.3 Die DOAS-Gleichung	40
3.4 Das Bezugsspektrum I ₀	42
3.5 Der Ring-Effekt	43

4 Die vertikale Säule

4.1 Strahlungstransport in der Atmosphäre: Das Modell SCIATRAN	46
4.2 Berechnung des Luftmassenfaktors	49
4.3 Modellstudien für den Luftmassenfaktor des Sauerstoffdimers O ₄	50
4.3.1 Azimut	52

4.3.2 Albedo	53
4.3.3 Aerosole	55
4.3.4 Refraktion	56
4.3.5 Iterationen	58
4.3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse	59
4.4 Erweitertes DOAS.....	59

5 Messungen in Ny-Ålesund

5.1 Aufbau	62
Eingangsoptik mit integrierter Kalibriereinheit.....	62
Lichtleiter	64
Spektrometer.....	65
Detektor.....	68
Spektrale Auflösung	69
Lichtdurchsatz.....	70
5.2 Der automatische Meßbetrieb	70

6 Auswertung

6.1 Die Kalibration.....	73
6.2 Die Spaltfunktion.....	75
6.3 Die schrägen Säulen.....	76
Ozon.....	78

NO ₂	78
BrO	78
O ₄	78
6.4 Berechnung der vertikalen Säulen	81
6.5 Fehler der Auswertung.....	82

7 Ergebnisse

7.1 Das Sauerstoffdimer O₄.....	85
7.2 Stickstoffdioxid NO₂	87
7.3 Brommonoxid.....	98
7.4 Ozon.....	102

8 Zusammenfassung

8.1 Ergebnisse.....	105
8.2 Ausblick.....	106

1 Einführung

1.1 Vorwort

Das Institut für Umweltphysik der Universität Bremen betreibt seit 1995 vom Boden aus absorptionspektroskopische Messungen von atmosphärischen Spurengasen in Ny-Ålesund (78°55'N, 11°56'O). Dabei wird im Zenit gestreutes Sonnenlicht untersucht. Der Auswertung der Spektren liegt die Methode der **d**ifferentiellen **o**ptischen **A**bsorptionsspektroskopie (DOAS) zu Grunde. Die Absorption entlang des Lichtweges in Abhängigkeit des Sonnenzenitwinkels kann aus den aufgenommenen Spektren ermittelt werden. Dafür werden die Meßspektren mit einem Bezugsspektrum verglichen, das bei einem kleinen Sonnenzenitwinkel aufgenommen wurde und dessen Licht somit einen anderen Weg durch Schichten mit möglichen Absorbern zurücklegt hat. Durch Vergleiche mit Modellrechnungen können aus diesen schrägen Säulen vertikale Säulendichten berechnet werden.

Nach einem erfolgreichen Test im April 1998 wurde im Jahr 1999 das System in Ny-Ålesund erweitert, um zusätzlich zur Zenitblickrichtung in einer horizontalen Richtung Streulichtspektren aufzunehmen. Es handelte sich zu diesem Zeitpunkt um das weltweit erste, in diesem Meßmodus arbeitende System¹. Erste Ergebnisse sowie Modellstudien mit zu diesem Zweck weiterentwickelten Strahlungstransportmodellen ließen jedoch den Schluß zu, daß die Interpretation der Ergebnisse durch Messungen in mehreren Höhen- oder Elevationswinkeln wesentlich verbessert werden kann und sogar Profilinformationen über die betrachteten Absorber gewonnen werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daraufhin im März 2002 ein komplett neues System installiert, daß neben Zenitmessun-

1 Mittlerweile sind global eine Reihe von Standard-DOAS-Systemen mit dieser Erweiterung versehen worden. Im Juli und August 2002 wurde im Rahmen des EU-Projektes FORMAT erstmals ein Vergleich entsprechender Geräte während einer Kampagne in der italienischen Poebene durchgeführt. Ein weiterer internationaler Test findet im Februar 2003 im Rahmen des EU-Projektes QUILT im norwegischen Andoya statt.

gen auch Messungen unter vier verschiedenen Elevationswinkeln über dem Horizont durchführt. Dafür wurden die Winkel so gewählt, daß die Messungen eine ausgeprägte Sensitivität gegenüber troposphärischen Absorbern aufweisen.

Der Aufbau ist der Prototyp einer Reihe von baugleichen Systemen, die in Grönland (Summit), in Äquatornähe (Merida und Nairobi) sowie in mittleren Breiten (Bremen und Zugspitze) aufgebaut werden sollen bzw. mittlerweile schon in Betrieb sind ².

In dieser Arbeit sollen die ersten Ergebnisse der Messungen mit dem neuen System präsentiert werden, aber auch einige Daten der Jahre 2000 und 2001. Anhand von Fallstudien wird gezeigt, welche Informationen gewonnen werden und bezüglich welcher Parameter die Auswertung noch verbessert werden muß. Hierzu wurde auch eine Reihe von Hilfsprogrammen erstellt, welche die Kopplung von Messung und Strahlungstransportmodell ermöglichen.

Es werden ferner Jahresgänge für die Absorber BrO, Ozon und NO₂ präsentiert und mit Daten des Satelliteninstrumentes **GOME**³ verglichen. Neben der Validierung des nach dem selben Meßprinzip arbeitenden Satelliteninstrumentes ermöglicht die Kopplung der lokalen, bodengebundenen Messungen mit den Satellitendaten auch ein erweitertes Verständnis der Vorgänge in der Atmosphäre. Bodenmessungen erlauben eine lokale aber zeitlich kontinuierliche Beobachtung, wohingegen die Messung vom Satelliten eine globale Momentaufnahme bietet.

Der Start des Umweltsatelliten ENVISAT u.a. mit dem Instrument **SCIAMACHY**⁴ am 1. März 2002 war eine zusätzliche Motivation zur Erweiterung des in Ny-Ålesund bestehenden Bodensystems, da dieses ebenfalls Profilinformatoren für eine Reihe atmosphärischer Spurengase liefern wird. Damit besteht auch die Notwendigkeit einer besseren Validierungsmöglichkeit.

Inhaltlich besteht die Arbeit aus insgesamt sechs Hauptabschnitten. Das Kapitel *Die Atmosphäre* (**S. 5**) gibt einen Überblick der dieser Arbeit betreffenden meteorologischen Grundlagen. Der Abschnitt *Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie* (DOAS - **S. 33**) soll mit den Grundlagen und Besonderheiten der verwendeten Spektroskopiemethode vertraut machen. *Die Vertikale Säule* (**S. 45**) geht auf den Auswerteschritt ein, der von den Ergebnissen der DO-

2 Seit Mitte August laufen Messungen auf dem Gelände der UNEP in Nairobi.

3 GOME: **G**lobal **O**zone **M**onitoring **E**xperiment

4 **SCIAMACHY**: **S**canning **I**maging **A**bsorption **S**pectro**M**eter for **A**tmospheric **C**hartograph**Y**

AS-Methode zur physikalischen Interpretation vollzogen werden muß und liefert desweiteren einige Modellstudien zu den Besonderheiten des erweiterten Systems. Es folgen Kapitel mit der Beschreibung des Experimentes (*Messungen in Ny-Ålesund* - **S. 61**) und der *Auswertung* (**S. 73**). Letzterer Hauptabschnitt ist eine Präsentation der wesentlichen, im Rahmen dieser Diplomarbeit gewonnenen *Ergebnisse* (**S. 85**). Die Arbeit schließt mit einer *Zusammenfassung* (**S. 105**). Im Anhang findet sich die Literaturliste (**S. 114**), ein Index (**S. 109**) sowie ein Abbildungsverzeichnis (**S. 119**).

2 Die Atmosphäre

Die Lufthülle um unseren Planeten wird Atmosphäre genannt. Die Bezeichnung Luft steht für eine Mischung aus unterschiedlichen Gasen und winzigen festen und flüssigen Partikeln, den Aerosolen. Die Atmosphäre setzt sich aus zwei Gruppen von Stoffen zusammen, zum einen die mit annähernd konstanten Konzentrationen und zum anderen aus den sogenannten Spurenstoffen, deren Konzentrationen räumlich und zeitlich stark variieren. Die Lebensdauer der permanenten Bestandteile reicht von 10.000 Jahren bis wahrscheinlich annähernd dem Alter der Erde. Diese Gase bilden den Hauptanteil der Atmosphäre. Stickstoff (78,1%), Sauerstoff (20,9%) und Argon (0,9%) beanspruchen zusammen 99,9% der Atmosphäre nach Volumen. Die restlichen 0,1% verteilen sich unter anderen auf die Edelgase Neon, Helium, Krypton und Xenon. Die Zusammensetzung der permanenten Gase ist bis in große Höhen (etwa 80km) konstant.

Die Spurenstoffe besitzen sehr geringe Volumenkonzentrationen. So hat das Ozon, das sich hauptsächlich in der unteren Stratosphäre findet, Mischungsverhältnisse von 0 bis 10 ppm_v. Die Bedeutung von Ozon wird weiter unten beschrieben.

Die Herkunft der Atmosphäre in ihrer heutigen Zusammensetzung ist nicht vollständig geklärt. Man vermutet, daß beim Erstarren der Erdkruste in erster Linie Wasser, Kohlendioxid und molekularer Stickstoff aus dem entstehenden Gestein ausgasen. Diese Gase wurden durch die Schwerebeschleunigung an der Erde festgehalten und ließen so die erste Atmosphäre der Erde entstehen. Beim weiteren Abkühlen des Erdballs bildeten sich dann in der Atmosphäre Wasserwolken, die ausregneten und dadurch zum einen das CO₂ auswuschen und zum anderen die Meere auf der Erde entstehen ließen. In den Meeren entwickelten sich erste Grünpflanzen, die durch das Wasser vor der ultravioletten Strahlung der Sonne geschützt wurden. Diese Pflanzen produzierten durch Photosynthese den ersten Sauerstoff in der Atmosphäre.

Die vertikale Ausdehnung der Atmosphäre läßt sich am Luftdruck p verdeutlichen. Der Luftdruck nimmt mit der Höhe exponentiell ab.

Er wird durch die **barometrische Höhenformel** beschrieben:

$$\text{G 2.1: } p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{Mg}{R} \cdot \overline{\left(\frac{1}{T}\right)} \cdot z\right)$$

$$\text{mit: } \overline{\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{1}{z} \cdot \int_0^z \frac{dz'}{T(z')}$$

als dem harmonischen Mittel der Temperatur

Dabei ist p_0 der Luftdruck am Boden, M die mittlere Molmasse von Luft ($M_{\text{Luft}} = 28,96 \text{ g mol}^{-1}$) und $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ die universelle Gaskonstante.

Der Luftdruck repräsentiert das Gewicht der Luft über einem Punkt. Am Boden beträgt der Luftdruck etwa 1000 mbar, was 1 kg cm^{-2} Luft entspricht.

Die absolute Höhe der Atmosphäre ist schwer zu bestimmen. Man geht aber von ca. 100 km aus. Bis zu einer Höhe von 5,6 km befinden sich 50% der Atmosphäre. In 16 km Höhe hat man bereits 90% der Atmosphäre unter sich.

Im nächsten Abschnitt soll die vertikale Struktur der Atmosphäre erklärt werden. Der Abschnitt 2.2 beschreibt die arktische Troposphäre und der Abschnitt 2.3 die arktische Stratosphäre. Im Abschnitt 2.4 soll eine kurze Einführung in die Austauschprozesse zwischen Stratosphäre und Troposphäre gegeben werden.

2.1 Vertikale Struktur

Betrachtet man ein Temperaturprofil der Atmosphäre, erkennt man einen charakteristischen Verlauf (siehe Abb. 2.1, S. 7). Man unterscheidet vier Schichten, die durch abwechselnd negative und positive Temperaturgradienten gekennzeichnet sind. Die unterste Schicht ist als **Troposphäre** bekannt. Hier nimmt die Temperatur mit der Höhe im Mittel annähernd linear um etwa $6,5 \text{ °C km}^{-1}$ bis zur **Tropopause**, der oberen Grenze der Troposphäre, ab. Dies ist eine Folge des adiabatischen Temperaturgradienten, der sich mit Hilfe des I. Hauptsatzes der Thermodynamik einfach berechnen läßt. Die Troposphäre ist eine sehr instabile Schicht, in der Durchmischung sowie alle Phänomene, die als Wetter zusammengefaßt werden, wie Bewölkung, Niederschlag, Stürme und Tiefdruckgebiete, stattfinden. Sie erstreckt sich in Polargebieten bis in eine Höhe von 6 bis 8 km, bis etwa 12 km in mittleren Breiten und bis zu einer Höhe von 18 km am Äquator. 85 bis 90% der Masse der Atmosphäre befindet sich in dieser Schicht. Die Troposphäre wird noch einmal in die **planetare Grenzschicht** und die darüber liegende

freie Troposphäre unterteilt. Die planetare Grenzschicht beginnt am Erdboden und hat eine vertikale Ausdehnung von 1 bis 2 km. Dort sind Oberflächeneffekte bedeutsam.

Über der Troposphäre liegt die **Stratosphäre**. Von der Tropopause bis in eine Höhe von 50 km, wo die Stratosphäre mit der **Stratopause** abschließt, ergibt sich ein positiver Temperaturgradient. In dieser Schicht befinden sich etwa 90% des atmosphärischen Ozons, das die ultraviolette Strahlung der Sonne absorbiert und dadurch zu einer Erwärmung führt, die dem Kühlungsprozeß durch Emission thermischer Infrarotstrahlung überwiegt. Die Temperaturinversion der Stratosphäre sorgt für eine stabile Schichtung.

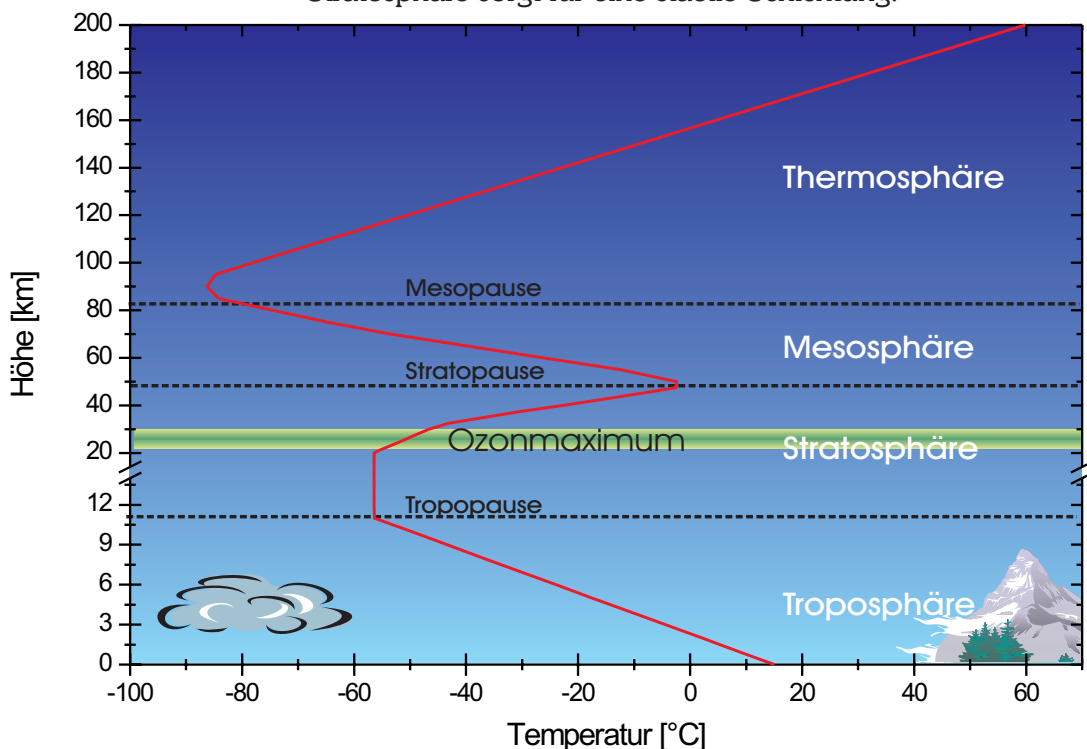


Abbildung 2.1: Aufbau der Atmosphäre

In der **Mesosphäre** nimmt die Temperatur mit der Höhe wieder ab. Die Mesosphäre wird in einer Höhe von ca. 85 km durch die **Mesopause** begrenzt. Die Stratosphäre zusammen mit der Mesosphäre wird auch **mittlere Atmosphäre** genannt.

Die letzte der vier Schichten stellt die **Thermosphäre** dar. Sie besitzt nach oben kein genau definiertes Ende. Hier wird sehr kurzweilige Sonnenstrahlung durch atomaren Sauer- und Stickstoff absorbiert, was zu einer sehr schnellen Bewegung der Gase und damit zu extrem hohen Temperaturen führt.

2.2 Die arktische Troposphäre

Die Arktis besteht aus einem fast ganzjährig mit Eis bedecktem Ozean umgeben von industrialisierten Kontinenten, die Schadstoffe in Form von Gasen oder Aerosolen in die Arktis einbringen können.

Das Gebiet der Arktis wird geographisch im Süden durch den nördlichen Polarkreis begrenzt. Es erstreckt sich also von ca. 67°N bis zum Pol. Eine andere und auch sinnvollere Begrenzung wird meteorologisch durch Luftmassen definiert. Dies wird weiter unten im Abschnitt 2.2.2 erläutert. Im Abschnitt 2.2.3 wird der horizontale Transport zwischen mittleren und hohen Breiten beschrieben. Ein kurzer Abriss über das arktische Aerosol und über das Phänomen des arktischen Dunstes gibt Kapitel 2.2.4. Abschnitt 2.2.5 beschreibt die Vorgänge, die zur Bildung und Zerstörung des troposphärischen Ozons führen, und Abschnitt 2.2.6 gibt einen Einblick in die Besonderheiten des arktischen Bromhaushalts. Zunächst folgt aber ein Überblick der arktischen Klimatologie.

2.2.1 Klimatologie

Die synoptische Situation in der arktischen Troposphäre wird durch westwärts wandernde Tief- und relativ stationäre Hochdruckgebiete gestaltet. Im Winter stellen dabei die Wirbel schwache Systeme ohne Fronten dar. Man unterscheidet bei den **Zyklonen** zum einen die warmen Tiefdruckgebiete in der unteren Troposphäre (0-2 km) und zum anderen kalte Tiefs in der mittleren Troposphäre (2-6 km). Erstere besitzen relativ geringe Ausmaße von einigen 100 km. Ihre Lebensdauer beträgt wenige Tage. Unter den kalten Zyklonen der mittleren Troposphäre können in der unteren Troposphäre Hoch- oder Tiefdruckgebiete liegen.

Im Sommer entwickeln sich Stürme an der Grenze zwischen Land und Wasser. Durch den Temperaturkontrast bilden sich Fronten, die für Niederschläge und Bewölkung im Sommer und frühen Herbst verantwortlich sind. Der Schnee entsteht, wenn im Spätherbst oder Winter Feuchtigkeit über dem arktischen Ozean kondensiert. Durch das Schmelzen von Eis und Schnee im Frühling bildet sich Nebel oder auch tiefe Bewölkung.

In der **unteren Troposphäre** ergibt sich im Mittel ein Muster aus zwei Zyklonen und zwei Antizyklonen. Im Winter liegen die beiden Hochdruckgebiete über den Kontinenten jeweils in Kanada und Sibirien und die Tiefdruckgebiete etwa über Island und den Aleuten. Im Sommer kehrt sich das Muster um, so daß sich die Hochdruckgebiete über den Meeren befinden und die abgeschwächten Tiefdruckgebiete im Mittel

über den Kontinenten.

Im langjährigen Mittel bildet sich in der **mittleren Troposphäre** ein sehr kalter zyklonischer **Vortex**. Im Winter ist dieser stark deformiert mit Zentren über dem östlichen Kanada (bei 70°W) und östlich von Sibirien (150°O). Diese Zentren oder auch Tiefdruckröge werden **Rossby-Wellen** genannt. Verursacht werden sie durch Orographien wie den Rocky Mountains und das Uralgebirge sowie durch Temperaturkontraste zwischen Land und Wasser. Dort werden zonale Luftströmungen zu Wellen angeregt, die häufig stationär sind. Eine mathematische Beschreibung der Rossby-Wellen findet sich z. B. in dem Buch von *Holton* (1992). Wellenlängen der Rossby-Wellen liegen in der Größenordnung von 4000 bis 6000 km. Die Hochdruckkeile der Rossby-Wellen in der Arktis bilden sich über dem Atlantik und dem Pazifik aus. Zum Sommer hin nimmt die Stärke der Zirkulation und die Wellentätigkeit ab. Die verkleinerten Zyklonen vereinen sich und richten sich symmetrisch um den Pol aus.

An der Grenze des Tiefdruckgebietes zum Süden hin in der **mittleren Troposphäre** ergibt sich ein großer Druck- und auch Temperaturgradient. Durch den starken Druckkontrast in Kombination mit der Erdrotation entsteht eine Luftströmung, die in erster Näherung durch den geostrophischen Wind beschrieben werden kann. Dieser verläuft parallel zu den Isobaren, Linien gleichen Drucks, und zwar in der Nordhemisphäre gegen den Uhrzeigersinn um Zentren mit niedrigem Druck und mit dem Uhrzeigersinn um Zentren mit hohem Druck. In diesem Fall also in Richtung Osten. Die Geschwindigkeit des **geostrophischen Winds** ist proportional zum Druckgradienten.

Durch einen zusätzlich zum Druckgradienten vorhandenen Temperaturgradienten wird der geostrophische Wind in der Vertikalen verändert. Die Differenz zweier geostrophischer Windvektoren in unterschiedlichen Höhen heißt **thermischer Wind** und dessen Betrag ist proportional zum Temperaturgradienten. Hier führt der thermische Wind zu einer Zunahme des geostrophischen Windes, der sein Maximum kurz unter der Tropopause erreicht. Das Maximum wird **Polarfrontjet** genannt und der Ort **Polarfront**. Durch die Rossby-Wellen mäandert der Jet. Er ist sehr variabel und manchmal auch nicht vorhanden.

Die Darstellung in diesem Abschnitt basiert auf dem Buch von *Barry und Chorley* (1998) sowie dem Artikel von *Vowinkel und Orvig* (1970).

2.2.2 Luftmassen

Luftmassen sind definiert als große, abgeschlossene Luftpakete mit homogenen physikalischen Eigenschaften wie Temperatur und Luftfeuchte. In nördlichen Polargebieten gibt es

zwei Arten von Luftmassen. Diese beiden Luftmassen bilden die arktische und die polare Luftmasse, die sich allerdings in ihren physikalischen Eigenschaften kaum unterscheiden. Die **polare Luftmasse** wird über den Kontinenten in Hochdruckgebieten gebildet. Die Quelle für die **arktische Luftmasse** stellt das arktische Becken dar, wenn dort ebenfalls hoher Luftdruck herrscht. Diese beiden Luftmassen zeichnen sich durch extrem kalte Temperaturen aus und sind sehr trocken. Am Boden dieser Luftmassen bilden sich häufig **Temperaturinversionen** durch eine stärkere Abkühlung des Untergrundes als der Luft.

Im Sommer erwärmen sich die Kontinente und somit endet dort die Bildung von polaren Luftmassen. Nur noch über dem arktischen Becken bildet sich die arktische Luftmasse.

Über den mittleren Breiten liegen wärmere Luftmassen. Die Grenze zwischen den Luftmassen der mittleren und hohen Breiten ist die bereits oben beschriebene Polarfront. Zwischen der polaren und der arktischen Luftmasse existiert manchmal eine **arktische Front**.

Die Polarfront ist im Winter besonders ausgeprägt über den Meeren. Östlich von Bergrücken ist sie oft nicht vorhanden. Im Mittel befindet sich die Front je nach geographischer Länge im Sommer zwischen 60° und 70°N und im Winter weiter südlich zwischen 40° und 50°N. Besonders weit im Süden liegt die Front im Winter und Frühjahr über Eurasien, was wichtig ist für den Austausch von Spurenstoffen zwischen mittleren und hohen Breiten (siehe auch 2.2.4).

Dieser Abschnitt folgt der Darstellung von *Barry und Chorley* (1998).

2.2.3 Transport zwischen mittleren und hohen Breiten

Der Austausch von Luft zwischen den mittleren Breiten und dem Polargebiet verläuft hauptsächlich durch zwei Mechanismen:

1. Zum einen verschiebt sich die Polarfront, wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, im Winter weiter nach Süden, wodurch sich die mittleren Breiten innerhalb der polaren Luftmassen befinden.

2. Zum anderen entsteht ein Luftaustausch, wenn in der mittleren Troposphäre der polare Wirbel durch Wellenaktivität stark deformiert wird und dann eine stationäre, warme Antizyklone oder auch nur ein warmer Hochdruckkeil eine weiter südlich gelegene Zyklone blockiert, so daß diese nicht nach Osten wandern kann. Der Jet spaltet sich dann in einen Zweig, der Richtung Pol zeigt, und in einen weiteren Richtung Äquator. Dadurch verändert sich die zo-

nale Luftströmung in eine meridionale. Dieses Phänomen kann bis zu zehn Tage anhalten (Rex, 1950).

Solche Blocksituationen entstehen hauptsächlich von Januar bis Mai und zwar zwischen 10°O und 30°W über dem Atlantik und zwischen 130° und 180°W über dem Pazifik, durchschnittlich aber doppelt so oft über dem Atlantik wie über dem Pazifik. Ein weiteres bevorzugtes Gebiet liegt über Eurasien.

2.2.4 Das arktische Aerosol

Quellen für das arktische Aerosol sind der arktische Ozean und die mittleren Breiten. Der Transport aus mittleren Breiten wurde im vorherigen Abschnitt geschildert.

Das arktische Aerosol setzt sich aus drei Hauptbestandteilen zusammen (Raatz, 1991):

1 Mineralische Aerosole bilden sich aus dem Krustenmaterial der Erde. Der Hauptanteil dieses Aerosoltyps sind die Wüstenaerosole. Für die Arktis dienen vor allem die Wüsten in Nord- und Westchina (40° - 50°N), die Wüsten in Kasachstan, Usbekistan und Turkmenistan (40° - 50°N) und die Sahara (20° - 30°N) in Afrika als Lieferanten.

2 Seesalzaerosole gelangen mit Tropfen aus Meeresschaumkronen in die Atmosphäre.

3 Sulfataerosole sind sowohl natürlichen als auch anthropogenen Ursprungs. Natürliche Schwefelverbindungen werden in marinen Regionen aus dem Dimethylsulfid (DMS) gebildet, das von Algen produziert wird. DMS wird durch eine Reihe von Reaktionen unter anderem durch Mitwirkung von Schwefelwasserstoff H₂S und OH-Radikalen in Schwefelsäure H₂SO₄ umgewandelt.

Die Verbrennung von fossilen Brennstoffen führt zur Emission von Schwefeldioxid SO₂. Dies wird hauptsächlich aus mittleren Breiten in die Arktis transportiert, kann aber auch lokal von Dieselkraftwerken in Siedlungen oder durch Schiffs- und Autoverkehr produziert werden. Die Hauptindustrialgebiete der umliegenden Kontinente befinden sich in Rußland bei 50° bis 55°N, in Westeuropa bei etwa 50°N, in Osteuropa und Kanada bei ca. 45°N, im Nordosten der Vereinigten Staaten bei 40°N und im östlichen Asien zwischen etwa 30° und 35°N.

Eine andere wichtige Quelle ist die Herstellung von Buntmetallen. Bei der Schmelze von schwefelhaltigen Erzen wird SO₂ freigesetzt. In modernen Schmelzhütten wird das Schwefeldioxid aufgefangen und weiterverarbeitet. Auch SO₂ geht mit Hilfe von OH-Radikalen, Ozon und Peroxid H₂O₂ in Schwefelsäure über (Barrie und Bottenheim, 1991). In der kalten, arktischen Luft liegt die Schwefelsäure in flüssiger

Phase in Form von Tröpfchen vor.

Senken für Aerosole sind die nasse und die trockene Deposition. Letzteres wird auch Sedimentation genannt (*Brasseur et al.*, 1999).

Unter bestimmten Bedingungen kann es in der Arktis zu einer Zunahme der Aerosolkonzentration nahe des Bodens kommen, so daß die Sichtweite stark eingeschränkt wird. Dieses Phänomen wird **arktischer Dunst** genannt. Das erste Mal wurde diese sichtbare Luftverschmutzung Anfang der 50er Jahre des vorherigen Jahrhunderts während Wettererkundungsflügen beobachtet (*Mitchell*, 1956).

Der arktische Dunst tritt am häufigsten von Februar bis April auf. Im Sommer und Herbst ist er praktisch nicht vorhanden (*Shaw*, 1995).

Im Abschnitt 2.2.3 wurde beschrieben, daß im Winter der Eintrag von Stoffen in die arktische Atmosphäre besonders aus dem eurasischen Kontinent begünstigt wird. Aerosole können sich in den polaren Luftmassen über lange Zeiträume aufhalten, weil die Luftfeuchtigkeit sehr gering ist. Durch die häufig vorherrschenden Temperaturinversionen, entweder am Boden oder auch etwas höher, allerdings immer noch in der planetaren Grenzschicht gelegen, wird eine vertikale Mischung der Luft unterdrückt. Aerosole sammeln sich dort in begrenzten Schichten über einen längeren Zeitraum. Stärkste Episoden ergeben sich innerhalb eines stabilen Hochdruckgebietes, da dieses sehr ruhiges Wetter bewirkt.

Im Sommer und Herbst werden die Aerosole durch Regen schnell aus der Atmosphäre herausgewaschen.

Der arktische Dunst besteht zu 90% aus Sulfataerosolen. Die erstrangigen Lieferanten hierfür bilden die russischen Schmelzhütten in Montschegorsk und Nickel auf der Halbinsel Kola und Norilsk in Nordwestsibirien. Alle drei Städte liegen etwas südlich von 70°N und damit im Winter und Frühjahr nördlich der Polarfront. In diesen Städten werden hauptsächlich Nickel und Kupfer in alten Anlagen verhüttet, in denen Schwefeldioxid direkt in die Atmosphäre abgegeben wird.

Allerdings sind die Emissionen seit dem Zusammenbruch der UdSSR rückläufig.

2.2.5 Troposphärische Ozonchemie

Über dem Nordpol befinden sich, abhängig von der Jahreszeit, etwa 5 bis 10% der Gesamtozonsäule in der Troposphäre. Troposphärisches Ozon besitzt drei Kategorien von Quellen und Senken (*Barrie*, 1993) :

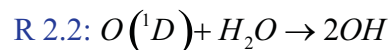
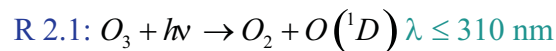
I Horizontaler Transport aus oder in Richtung mittlerer Breiten (Abschnitt 2.2.3)

2 Vertikaler Austausch mit der ozonreichen Stratosphäre (Abschnitt 2.4)

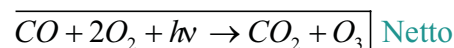
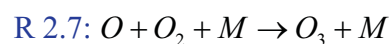
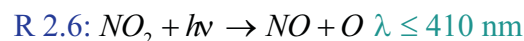
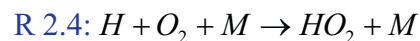
3 Chemische Produktion oder Zerstörung

Der erste Mechanismus ist nur im Winter und Frühjahr in der Arktis von Bedeutung und der zweite erklärt etwa 50% des troposphärischen Ozons. Der dritte Punkt soll in diesem Abschnitt verdeutlicht werden. Die Darstellung beruht hauptsächlich auf den Büchern von *Brasseur et al.* (1999) und *Wayne* (2000).

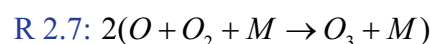
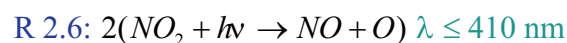
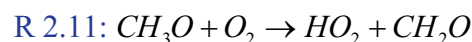
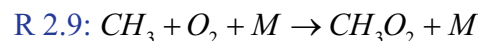
Die chemischen Abläufe in der Troposphäre werden entscheidend durch das Hydroxylradikal OH bestimmt. OH ist sehr reaktiv. Die Oxidation mit OH stellt für viele atmosphärische Spurengase einen Verlustmechanismus dar. Die Photolyse von Ozon produziert atomaren Sauerstoff, der anschließend mit Wasser zu OH reagiert:



Ozon wird in der Troposphäre durch die Oxidation von Kohlenmonoxid CO und dem Kohlenwasserstoff Methan CH₄ produziert. Es ergeben sich die folgenden Reaktionsabläufe für Kohlenmonoxid:



und für Methan:

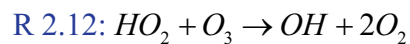


Kohlenmonoxid entsteht zum einen in der Atmosphäre selbst bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen, und zum anderen wird es am Boden durch unvollständige Verbrennung von Biomasse und fossilen Brennstoffen freigesetzt. Natürlichen Ursprungs sind etwa 40 bis 50% der CO Emissionen.

Methan bildet sich bei der Zersetzung von organischer Materie in Böden und im Ozean. Durch Bakterien in den Mägen von Rindern und Schafen und auch Termiten gelangt ebenfalls Methan in die Atmosphäre. Erdgas stellt gleichermaßen eine Quelle dar.

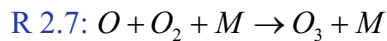
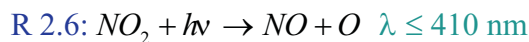
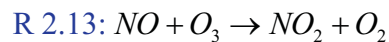
Für die Bildung von Ozon in den oben dargestellten Oxidationszyklen muß ausreichend NO_x in der Troposphäre vorhanden sein. NO_x beschreibt die Summe von Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO_2 . Diese beiden Stickoxide wandeln sich schnell ineinander um und sind folglich im dynamischen Gleichgewicht. Ebenfalls bei der Verbrennung von Biomasse und fossilen Brennstoffen entsteht NO_x . Natürliche Quellen bilden Blitze.

In einer sauberen Atmosphäre mit wenig Stickoxiden brechen die Oxidationszyklen von CO und Methan nach den Reaktionen 2.4 bzw. 2.11 ab und das HO_2 -Radikal reagiert mit Ozon:

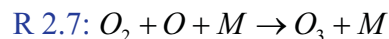
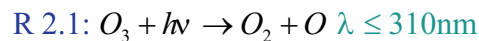


Es wird also Ozon zerstört. Die NO_x -Konzentration bestimmt somit, ob Ozon produziert oder zerstört wird. Der Schwellwert hierfür liegt bei einem Mischungsverhältnis von etwa 8 ppt_v. Die Hintergrundwerte in Ny-Ålesund betragen etwa 20 bis 30 ppt_v (NILU Report, 1996, siehe auch Abschnitt 7.2).

Ozon kann desgleichen in sogenannten Nullzyklen zerstört und wieder produziert werden:



und selbstverständlich auch:



Im ersten Fall ergibt sich ein photostationärer Zustand zwischen NO, O_3 und NO_2 und im zweiten Fall zwischen O_3 und O.

In der oberen Troposphäre (6 - 8 km) wird die Ozonkonzentration durch die Stratosphäre beeinflusst. Der Jahresgang zeigt ein starkes Maximum im Sommer. Das Ozon der unteren und mittleren Troposphäre wird durch Transport aus mittleren Breiten, der im Winter und Frühling am stärksten

ist, und durch die photochemische Produktion bestimmt. Bei Sonnenaufgang im Frühjahr ergibt sich also ein Maximum der Ozonkonzentration. Allerdings kann gerade auch im Frühjahr das troposphärische Ozon in der unteren Troposphäre für einige Tage unter die Nachweisgrenze fallen. Das erste Mal wurde ein solches Ereignis von *Bottenheim et al.* (1986) beobachtet. Dieser Ozonverlust wurde mit Reaktionen des Brommonoxids in Verbindung gebracht (*Barrie et al.*, 1988) und soll im nächsten Abschnitt dargestellt werden.

2.2.6 Brommonoxid in der Troposphäre

In den Monaten März bis Mai nach dem Sonnenaufgang über der Arktis gibt es immer wieder Perioden, in denen das Ozon in der unteren Troposphäre fast vollständig verschwindet (*Bottenheim et al.*, 1986 und *Oltmans und Komhyr*, 1986 und *Barrie et al.*, 1994). Diese Episoden können wenige Stunden oder mehrere Tage anhalten und werden von sehr hohen Konzentrationen von filterbaren Bromaerosolen begleitet (*Barrie et al.*, 1988). Daraufhin wurde das Brommonoxid BrO als Ozonzerstörer vorgeschlagen. Erste Messungen von schnell ansteigenden BrO-Konzentrationen haben *Hausmann und Platt* (1994) mit Langpfad-DOAS (s. Kapitel 3) durchgeführt. Auch in Ny-Ålesund durchgeführte Zenit-DOAS-Messungen konnten einen Zusammenhang zwischen erhöhtem BrO und troposphärischem Ozonabbau herstellen (*Wittrock et al.*, 1996). Satellitenmessungen haben gezeigt, daß erhöhtes BrO im arktischen Frühling recht häufig auftritt. Zum einen wurde im Jahr 1997 eine große Wolke mit langanhaltend verstärktem BrO über der Hudsonbucht beobachtet und zum anderen kleinräumige und kürzere BrO-Ereignisse entlang der Küsten und über dem Eis (*Richter et al.*, 1998). Dies läßt vermuten, daß die Quelle des Broms in der Arktis selbst zu finden ist.

Die verschiedenen Meßmethoden dokumentierten BrO-Mischungsverhältnisse bis zu 30 ppt_v in der planetaren Grenzschicht. Nach dem sprunghaften Anstieg von BrO dauert es etwa einen Tag bis das Ozon zerstört ist.

Unterschiedliche Prozesse werden als mögliche Quellen für das **Brom** diskutiert:

I Seesalz enthält 55,7% Cl⁻, 0,19% Br⁻, und 2,10⁻⁵% I⁻ und ist somit ein riesiges Reservoir für Halogene. Es kann sich auf den Oberflächen von Meereis ansammeln oder Aerosole bilden.

(a) Gasförmiges HOBr wird vom Salz aufgenommen. Dort reagiert es mit den Halogenionen und zwar bevorzugt zu Br₂, das schnell in die Gasphase übergeht und dann photolysiert wird (*Fan und Jacob*, 1992 und *Tang und McConnel*, 1996).

(b) Eine andere Möglichkeit, das Brom aus dem Salz freizusetzen, ist durch die Reaktion von anthropogenen Stickoxiden mit NaBr in Seesalzaerosolen zu BrNO oder BrNO₂ gegeben. Photolyse produziert die Bromradikale (Finlayson-Pitts und Johnson, 1988 und Mozurkewich, 1995).

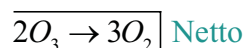
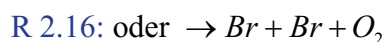
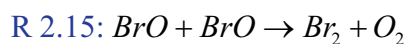
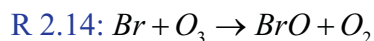
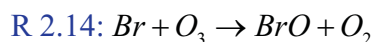
(c) Außerdem können durch den Angriff von Säuren auf Seesalz photolabile Bromverbindungen gebildet werden (Abbatt und Nowak, 1997).

2 Organische Bromkohlenwasserstoffe, wie z. B. Methylbromid CH₃Br oder Bromoform CHBr₃ werden in den Ozeanen von Mikroalgen und Phytoplankton produziert.

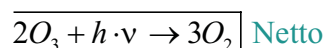
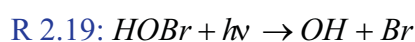
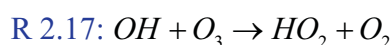
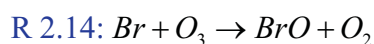
3 Methylbromid besitzt auch anthropogene Quellen. So wird es z. B. zur Desinfizierung von Böden verwendet oder als Schädlingsbekämpfungsmittel gegen Nager eingesetzt. Eine weitere, inzwischen weniger bedeutende Quelle ist die Verbrennung von verbleitem Benzin.

Die freigesetzten Bromatome reagieren mit Ozon zu Brommonoxid. Die beobachtete, explosionsartige Zunahme von Brommonoxid kann nur durch den Prozeß der autokatalytischen Freisetzung von Brom in den heterogenen Reaktionen von 1(a) erklärt werden. Allerdings sind nicht genügend Aerosole dafür vorhanden. Als Oberflächen dienen vermutlich Salzlaugenpfützen, die sich auf dem Meereis ansammeln, und Eisblumen. Diese bilden sich auf neuem Meereis. Da für den Prozeß zusätzlich Licht benötigt wird, beschränkt sich das Phänomen auf den arktischen Frühling. Unterstützt wird diese Erscheinung durch die bereits oben erwähnten Temperaturinversionen, da freigesetztes Brom sich nicht durch vertikale Durchmischung verteilen kann. Außerdem kann Ozon auch nicht von oben ergänzt werden.

Die Zerstörung des troposphärischen Ozons geschieht über katalytische Zyklen bei denen der Katalysator reproduziert wird:



und



Die katalytischen Zyklen werden durch die Reaktion des Bromatoms mit HO₂ oder mit Kohlenwasserstoffen, z. B. Formaldehyd HCHO abgebrochen:



Neben Brom können auch die Halogene Chlor und Jod zur Ozonvernichtung in der Troposphäre beitragen. Die Quellen dieser Halogene werden in Abschnitt 2.3.4 diskutiert. Fluor reagiert schnell mit Wasserdampf oder mit Kohlenwasserstoffen zu Flußsäure HF und wird durch Regen aus der Atmosphäre entfernt.

Für die **freie Troposphäre** wird bereits seit einigen Jahren ein möglicher BrO-Hintergrund von wenigen ppt_v diskutiert. Hierauf deuten neben flugzeuggetragenen Messungen (McElroy *et al.*, 1999) die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen verschiedener Meßmethoden hin. So zeigen die vom Satelliteninstrument GOME gewonnenen BrO-Werte einen deutlich positiven Versatz zu Messungen, die schwerpunktmäßig die Stratosphäre betrachten (z.B. Ballon und Zenit-DOAS). Eine plausible Erklärung hierfür wäre ein ständig vorhandener troposphärischer Beitrag an der Gesamtsäule von BrO (Van Roozendaal *et al.*, 2002). Auf diese Fragestellung wird auch im Rahmen dieser Arbeit eingegangen (Abschnitt 7.3).

2.3 Die arktische Stratosphäre

Wie oben gezeigt wurde, ist ein erhöhter Ozongehalt in der unteren Troposphäre ein Zeichen für Luftverschmutzung. In der Stratosphäre allerdings bildet das Ozon einen lebenswichtigen Schutzschild gegen ultraviolette Strahlung. Die Voraussetzungen und Mechanismen, die zu der Zerstörung von stratosphärischem Ozon in polaren Gebieten führen, sollen in den folgenden Kapiteln beschrieben werden.

Die Abschnitte 2.3.1 und 2.3.2 verdeutlichen die Dynamik der Stratosphäre allgemein und im Speziellen die Luftzirkulation über der Arktis im Winter. Die Mikrophysik von polaren Stratosphärenwolken wird in Abschnitt 2.3.3 skizziert. Abschnitt 2.3.4 gibt einen kurzen Überblick der Entwicklung zum heutigen Verständnis der Ozonchemie und stellt diese in ihren Grundzügen dar. Die speziellen Prozesse, die das Ozonloch in polaren Gebieten verursachen, werden in Abschnitt 2.3.5 zusammengefaßt. Der Abschnitt 2.3.6 beschreibt den Tages- und Jahresgang von Stickstoffdioxid NO₂.

2.3.1 Zirkulation in der Stratosphäre

Der Stofftransport in der Stratosphäre wird durch die **Brewer-Dobson-Zirkulation** beschrieben, die Dobson aus der beobachteten, meridionalen Ozonverteilung ableitete: Maximale Ozonteilchendichten findet man am Pol, also weit entfernt vom Äquator, dem Gebiet mit der photochemischen Produktion von Ozon. Eine einfache Meridionalzelle in beiden Hemisphären kann dieses Muster beschreiben. Luft steigt über dem Äquator durch die Tropopause hindurch auf (siehe Abschnitt 2.4) und wird von dort in mittlere und hohe Breiten transportiert, wo die Luft wieder absinkt. Bei der Brewer-Dobson-Zirkulation dominiert der Transport zum jeweiligen Winterpol. Sie stellt keine echte Zirkulation dar, sondern beschreibt lediglich den Nettofluß von Spurenstoffen wie Ozon und auch ozonzerstörenden Verbindungen (Andrews et al., 1987).

Der Brewer-Dobson-Transport ist ein sehr langsamer Prozeß: In fünf Jahren werden nur 10% Masse der Troposphäre mit der Stratosphäre ausgetauscht.

In der Stratosphäre ist es am Äquator am kältesten. Die Temperatur nimmt zu den Polen hin zu. Generell wird die Stratosphäre also durch Ostwinde beherrscht. Im Winter kehrt sich der Temperaturgradient und damit auch die Windrichtung durch Lichtmangel am Winterpol um, und es entsteht der polare Wirbel, dessen Entstehung und Zusammenbruch im nächsten Kapitel skizziert wird.

2.3.2 Der polare Wirbel

Wie in Abschnitt 2.1 erwähnt, ergibt sich die Temperatur der Stratosphäre durch die Absorption von Sonnenstrahlung durch Ozon. Diese Sonneneinstrahlung fällt über dem Pol der jeweiligen Winterhemisphäre weg, so daß die Stratosphäre durch Emission thermischer Infrarotstrahlung abkühlt. Dies führt zu einem Absinken der Luft, das wiederum einen starken Temperatur- und Druckgradienten zwischen dem Pol und den mittleren Breiten verursacht. Dort entsteht dann der sogenannte **Polarnachtjet** mit Geschwindigkeiten von mehr als 100 m s^{-1} (Schoeberl und Hartmann, 1991). Dieser stratosphärische Jet bildet eine undurchdringbare Barriere. Mischung der Polarluft mit der wärmeren Luft der mittleren Breiten ist also nicht möglich, und in dem symmetrischen Wirbel können anhaltend Temperaturen von weniger als 195 K herrschen. Dies ist die Schwelltemperatur für die Entstehung von polaren Stratosphärenwolken (Abschnitt 2.3.3).

In der nördlichen Hemisphäre wird der Polarwirbel regelmäßig durch Wellen gestört. Dies nennt man **Stratosphären-erwärmung**. Planetare Wellen der Troposphäre können sich in der Vertikalen in ein bis vier Tagen bis in die Stratosphäre

ausbreiten, wenn dort allgemeine Westwinde vorherrschen (Holton, 1992). Durch die abnehmende Luftdichte mit der Höhe wachsen die Amplituden der Rossby-Wellen stark an, und der Polarnachtjet wird abgebremst und der polare Wirbel deformiert und verschoben. Durch Erosion nimmt die Fläche des Wirbels schnell ab. Danach zentriert sich der geschrumpfte Wirbel wieder um den Pol und gewinnt an Stärke. Über der Arktis wird der polare Wirbel häufig zum Ende des Winters vor dem Sonnenaufgang durch eine letzte Stratosphärenenerwärmung so stark geschwächt, daß er zerbricht und die Segmente sich in Richtung mittlerer Breiten verschieben. Der Wirbel kann sich dann nicht wieder erholen.

Der polare Wirbel über der Antarktis ist viel stabiler als über der Arktis, da auf der Südhalbkugel der Pol symmetrisch von Wasser umgeben ist und sich deshalb nur selten planetare Wellen ausbilden.

2.3.3 Die Polaren Stratosphärenwolken

Zwischen 12 und 30 km Höhe ist die Erde von einer natürlichen Aerosolschicht aus Schwefelsäuretröpfchen vulkanischen Ursprungs umgeben.

Bei einer starken Abkühlung der Luft über den Polen, z. B. während des Polarnachtwirbels, entstehen dort **polare Stratosphärenwolken** (PSW). Optisch lassen sich die polaren Stratosphärenwolken in zwei Kategorien unterteilen: die optisch dünnen Wolken vom Typ I und die optisch dichteren Wolken des Typs II, auch Perlmutterwolken genannt. Ferner unterscheidet man bei PSW vom Typ I noch die festen Wolken vom Typ Ia und flüssige vom Typ Ib.

PSW entstehen aus Tröpfchen von Schwefelsäure H_2SO_4 und Wasser. Beim Abkühlen nehmen die Tropfen Salpetersäure HNO_3 auf und wachsen zu PSW-Tröpfchen. Diese flüssige ternäre Lösung nennt man polare Stratosphärenwolken vom Typ Ib. Die PSW vom Typ Ia entstehen aus kristallinem Schwefelsäuretetrahydrat (SAT), das Salpetersäuretrihydrat (NAT) aufnimmt. Beide Wolken vom Typ I bilden sich bei ungefähr 195 K. Bei 188 K friert Wasser an die Tropfen an und es bilden sich polare Stratosphärenwolken vom Typ II. Alle PSW, die Eis beinhalten, sind vom Typ II (Peter, 1997).

Zahlreiche Phasenübergänge finden zwischen den unterschiedlichen PSW-Teilchen statt (Koop *et al.*, 1997).

Die Zusammensetzung und Reaktionswege der PSW-Teilchen sind noch nicht eindeutig geklärt. Es gibt auch Vermutungen, daß die PSW aus quartären Lösungen bestehen, die neben Wasser, Schwefel- und Salpetersäure zusätzlich Salzsäure beinhalten.

In festen polaren Stratosphärenwolken können so große PSW-Teilchen heranwachsen, daß diese durch die Schwere-

beschleunigung der Erde sedimentieren.

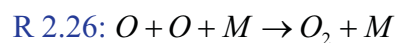
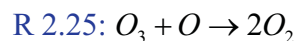
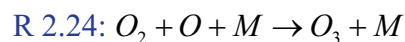
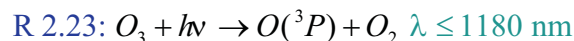
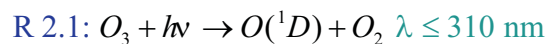
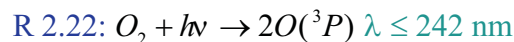
2.3.4 Ozon in der Stratosphäre

Die wesentliche Eigenschaft des Ozonmoleküls besteht in der Fähigkeit, ultraviolettes Licht zu absorbieren. Die Bedeutung der Absorptionseigenschaften von Ozon für den Temperaturverlauf in der Stratosphäre wurde bereits oben beschrieben. Für das Leben auf der Erde ist die vollständige Absorption von Sonnenstrahlung zwischen 240 und 290 nm und die starke Reduzierung zwischen 290 und 320 nm durch Ozon unentbehrlich, da diese Strahlung die DNS verändert und so z. B. beim Menschen Hautkrebs verursachen kann.

Die ersten Messungen von Ozon in der Atmosphäre stammen von A. Houzeau, der dieses Gas in der Troposphäre nachwies (Houzeau, 1885). W. N. Hartley erkannte, daß sich Ozon in größeren Mengen irgendwo höher in der Atmosphäre befinden muß (Hartley, 1881).

Die erste photochemische Theorie zur Erklärung des Ozons in der Stratosphäre lieferte S. Chapman (1930). In seinem Modell werden lediglich Ozon und Sauerstoff berücksichtigt. Eine aktualisierte Fassung wird durch die folgenden Reaktionen beschrieben:

Chapman-Zyklus



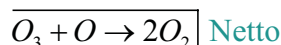
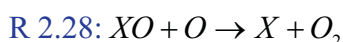
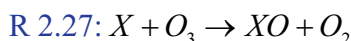
Die Umwandlung von atomarem Sauerstoff in Ozon und umgekehrt, dargestellt in den Reaktionen 2.1 sowie 2.23 bis 2.24, verläuft sehr schnell und stellt keinen Verlust von Ozon dar. Man faßt daher O und O₃ unter der Bezeichnung ungerader Sauerstoff zusammen. Ein echter Verlust von Ozon, also ungeradem Sauerstoff wird durch die Reaktionen 2.25 und 2.26 beschrieben. Letztere Reaktion läuft in der Stratosphäre sehr langsam ab und ist eher unbedeutend. Reaktion 2.22 bildet ungeraden Sauerstoff.

Beobachtungen haben gezeigt, daß die vertikale Verteilung des Ozons ein Maximum aufweist, dessen Höhe vom Breitengrad abhängt. An den Polen befindet sich die maximale Ozonteilchendichte etwa in einer Höhe von 15 bis 20 km. Zum Äquator hin verschiebt sich das Maximum weiter nach oben in eine Höhe von ca. 25 bis 30 km. Aus den Ozonteilchendichten läßt sich eine vertikale Säulendichte bestimmen.

Die Einheit hierfür ist die **Dobson-Unit** (DU¹). In den Tropen ergibt sich eine Säule von etwa 260 DU und an den Polen von mehr als 400 DU. Die Konzentrationen sind aber nicht nur räumlich sehr variabel, sondern unterliegen auch zeitlich starken Schwankungen. Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, ergibt sich die gemittelte Verteilung von Ozon aus der Brewer-Dobson-Zirkulation.

Modellrechnungen, die nur den **Chapman-Zyklus** für die Entstehung und Zerstörung von Ozon enthielten, konnten die beobachtete Ozonverteilung nicht nachvollziehen. In der Stratosphäre wurde viel weniger Ozon gefunden, als vorausgesagt. Außerdem ergibt sich aus der Chapman-Theorie eine maximale Ozonteilchendichte in einer Höhe von etwa 40 km. Dies folgt aus dem gleichzeitigen Vorhandensein von ausreichend Sauerstoffmolekülen und der entsprechenden Strahlung für die Photodissoziation.

Es müssen also weitere ozonzerstörende Mechanismen existieren. Daher schlugen *Bates und Nicolet* (1950) vor, daß Ozon in katalytischen Zyklen abgebaut würde, mithin das ozonzerstörende Radikal reproduziert wird. Dadurch kann auch bei sehr geringen Konzentrationen der Reaktionspartner X effektiv Ozon zerstören. Die Abbaumechanismen sind von der Form:



Der Zerstörungsmechanismus hält so lange an, bis die Radikale X durch Haltezyklen in Verbindungen umgewandelt werden, die chemisch inaktiv gegenüber dem Ozonabbau sind. Die Effektivität einer Spezies für den Ozonabbau wird Kettenlänge genannt und dadurch bestimmt, wie fest diese in eine sogenannte Reservoirverbindung eingebunden wird. Oft sind Reservoirsehr stabil und können nur durch Photolyse oder durch Zweiphasenchemie aufgebrochen werden. Letzteres wird weiter unten im Zusammenhang mit dem Ozonloch über polaren Gebieten diskutiert (Abschnitt 2.3.5). Im folgenden wird die Darstellung zunächst auf Reaktionen in der Gasphase beschränkt. Die Reservoirse bestehen aus Nitraten und Säuren, die in der Troposphäre durch Regen ausgewaschen werden können.

In den Folgejahren wurden eine Reihe von Radikalen für den katalytischen Abbau von Ozon identifiziert. Die katalytischen Prozesse werden nach den verschiedenen Familien klassifiziert. Neben dem Ozonabbau nach dem Schema oben gibt

1 1 DU entspricht $2,686 \cdot 10^{16}$ Moleküle/cm².

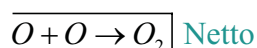
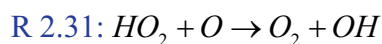
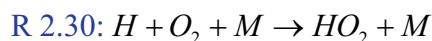
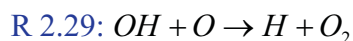
es eine Vielzahl von Querverbindungen zwischen den Zyklen bei denen Moleküle zweier oder mehrerer katalytischer Familien zusammen Ozon zerstören. Außerdem wetteifern die ozonzerstörenden Zyklen noch mit Nullzyklen.

HO_x-Chemie

Bates und Nicolet (1950) nannten OH und H als mögliche Katalysatoren in den Abbauzyklen. OH und HO₂ werden als ungerader Wasserstoff HO_x zusammengefaßt. In der Stratosphäre bildet sich das Hydroxylradikal OH durch die Methanoxidation und durch die Reaktion von troposphärischem Wasserdampf mit atomarem Sauerstoff. In der Mesosphäre ergibt die Photolyse von Wasserdampf das Hydroxylradikal OH.

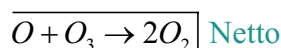
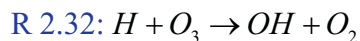
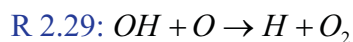
Für die HO_x-Familie gibt es insgesamt vier Hauptzyklen, wobei diese allerdings in verschiedenen Höhen der Atmosphäre von Bedeutung sind:

Zyklus 1



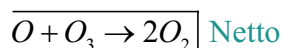
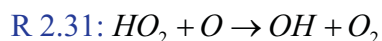
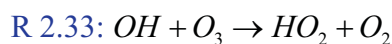
und

Zyklus 2



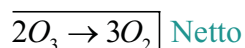
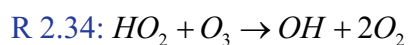
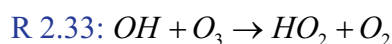
und

Zyklus 3



sowie

Zyklus 4



Die beiden ersten Zyklen wirken hauptsächlich in einer Höhe über 40 km und der dritte Zyklus unter 40 km. Der vierte Zy-

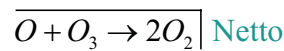
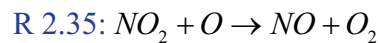
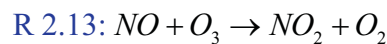
klus ist nicht auf atomaren Sauerstoff angewiesen, weshalb dieser der Haupt- HO_x -Zyklus unter 30 km Höhe ist. Außerdem ist dieser der schnellste der vier Zyklen. In der unteren Stratosphäre sind die HO_x -Zyklen dominierend in der Ozonzerstörung.

Reservoirverbindungen für HO_x sind das Wasserstoffperoxid H_2O_2 und die Salpetersäure HNO_3 .

NO_x -Chemie

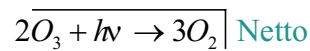
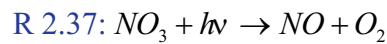
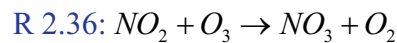
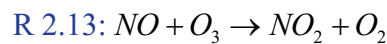
Sehr wichtige Reaktionen stellen die Zyklen dar, die durch NO initialisiert werden (*Crutzen, 1970* und *Johnston, 1971*):

Zyklus 5



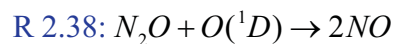
und

Zyklus 6



Der fünfte Zyklus ist für 70% des Ozonabbaus in der mittleren Stratosphäre zwischen 20 und 40 km verantwortlich.

NO wird aus Lachgas N_2O gebildet, das von Bodenbakterien produziert wird. Aufgrund seiner langen Lebensdauer gelangt Lachgas in die Stratosphäre und reagiert dort teilweise mit atomarem Sauerstoff zu NO:



Neben zwei Stickstoffmonoxidmolekülen können sich in dieser Reaktion auch N_2 und O_2 bilden.

Lachgas wird auch durch den Einsatz von Düngemitteln freigesetzt. Stratosphärische Flugzeuge wie die Concorde emittieren direkt NO in die Stratosphäre.

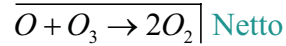
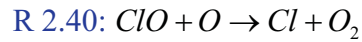
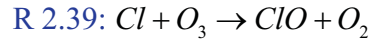
Durch die Bildung der relativ stabilen Reservoirs HNO_3 und ClONO_2 begrenzt NO_2 die katalytischen Zyklen der HO_x - und der ClO_x -Familien. Ein weiteres wichtiges Reservoir ist N_2O_5 .

Der Tagesgang von NO_2 wird durch eine Reihe von Reaktionen bestimmt, denen ein eigenes Kapitel gewidmet ist (Abschnitt 2.3.6).

ClO_x-Chemie

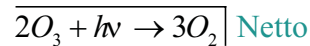
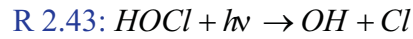
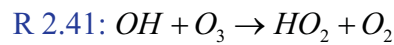
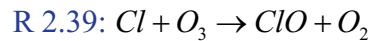
Die katalytischen Abbauzyklen der ClO_x-Familie lauten nach *Molina und Rowland* (1974) und *Stolarski und Cicerone* (1974):

Zyklus 7



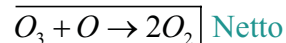
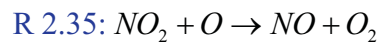
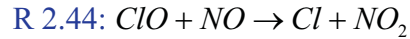
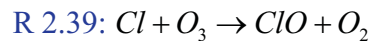
und

Zyklus 8



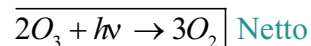
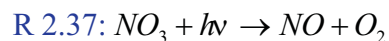
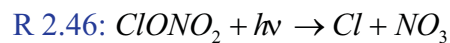
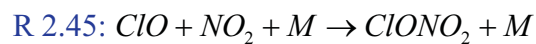
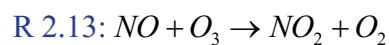
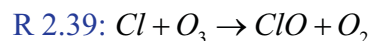
und

Zyklus 9



sowie

Zyklus 10

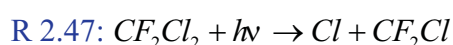


In einer Höhe von etwa 45 km ist der siebente Zyklus bedeutend in der Stratosphäre. Die Zyklen 8 bis 10 stellen wichtige Querverbindungen der verschiedenen Familien dar.

Die wichtigste natürliche Quelle für das Chlorradikal Cl ist das Methylchlorid CH₃Cl. Methylchlorid wird vor allem aus den Ozeanen emittiert. Außerdem entsteht es bei der Biomasseverbrennung. Das Chlorradikal bildet sich bei der Reaktion von Methylchlorid mit OH oder bei dessen Photolyse.

Ebenso natürlichen Ursprungs ist der Chlorwasserstoff HCl, der von Vulkanen nicht nur bei Ausbrüchen freigesetzt wird.

Im Jahr 1974 postulierten *Molina und Rowland (1974)* und *Crutzen (1974)*, daß anthropogen in die Atmosphäre eingetragene **Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW)**, das Ozon in der Stratosphäre abbauen. Diese Substanzen sind reaktionsträge in der Troposphäre, da sie unlöslich in Wasser sind und auch nicht mit der Erd- oder Meeresoberfläche reagieren. Eine Reaktion mit OH findet gar nicht oder nur langsam statt, so daß diese Stoffe eine lange Lebensdauer in der Troposphäre haben und in die Stratosphäre eingetragen werden können. Dort ist die Zerstörung dieser Moleküle durch Photolyse mit UV-Strahlung möglich und Radikale von Fluor und Chlor werden freigesetzt, z. B.:



CF_2Cl_2 ist ein typischer FCKW. Dieser ist unter der Bezeichnung FCKW-12 bekannt. Seine atmosphärische Lebensdauer beträgt etwa 100 Jahre. FCKW wurden für die Herstellung von Schaumstoffen und als Treibmittel in Spraydosen verwendet. Ferner werden FCKW in Kühlanlagen eingesetzt. Die Produktion dieser Stoffe wurde in den Ländern, die sich dem Montrealer Protokoll verpflichtet haben, eingeschränkt bzw. verboten.

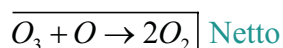
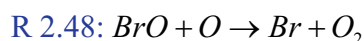
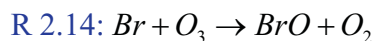
Ungefähr 70% des ClO_x liegt fest gebunden in dem Reservoir Salzsäure HCl vor. Andere Reservoirverbindungen sind HOCl und ClONO_2 .

Das Fluorradikal F, das ebenfalls aus den FCKW freigesetzt wird, wird sofort in Flußsäure HF eingebunden und steht somit nicht für den Ozonabbau zur Verfügung.

BrO_x-Chemie

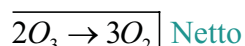
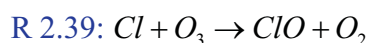
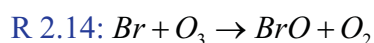
Wofsy et al. (1975) haben als erste die Bedeutung des Bromradikals für die Vernichtung von Ozon erkannt. Die katalytischen Zyklen der BrO_x -Familie lauten:

Zyklus 11



und gekoppelt mit der ClO_x -Familie:

Zyklus 12



ergibt sich ein wichtiger Abbauzyklus für Höhen unter 20 km.

Die Quellen von Br, die für die Troposphärenchemie wichtig sind, wurden bereits in Abschnitt 2.2.6 beschrieben. Vor allem das Methylbromid besitzt eine ausreichend lange Lebensdauer, um bis in die Stratosphäre vorzudringen. Allerdings bilden die überwiegenden Quellen in der Stratosphäre die Photolyse von anthropogenen Bromkohlenwasserstoffen oder auch Halone, die wie die FCKW eine fast unbegrenzte Lebensdauer in der Troposphäre haben und nur in der Stratosphäre von Licht mit ultravioletten Wellenlängen zerstört werden können. Halone finden z. B. Verwendung in der Feuerbekämpfung.

Die Reservoirs der Bromradikale sind sehr ineffektiv. HOBr, HBr und BrONO₂ werden leicht photolysiert. Daher besitzt Brom ein viel größeres Potential zur Zerstörung von Ozon als Chlor. Allerdings weist Brom nur geringe Konzentrationen in der Stratosphäre auf.

IO_x-Chemie

Solomon et al. (1994) brachten auch Jod in Verbindung mit dem Ozonabbau. Obwohl Beobachtungen gezeigt haben, daß IO nur in sehr geringen Konzentrationen in der Atmosphäre vorhanden ist, kann es trotzdem in der unteren Stratosphäre signifikant zum Ozonabbau beitragen. Messungen auf Spitzbergen haben ein Mischungsverhältnis für IO von etwas weniger als 1 ppt_v in der Stratosphäre gefunden (*Witrock et al.*, 2000a). Jod ist hauptsächlich natürlichen Ursprungs. Methyljodid wird z. B. von Seetang und Phytoplankton produziert.

Generell sind die katalytischen Zyklen, deren Nettoreaktion $2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ lauten, am effektivsten in der oberen Stratosphäre. Der Ozonabbau in der mittleren Stratosphäre wird von den Zyklen bestimmt, die Netto $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$ umsetzen. Nettoreaktionen von $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ dominieren in der unteren Stratosphäre, da dort kaum atomarer Sauerstoff zur Verfügung steht (*Lary*, 1997).

2.3.5 Das Ozon-Loch

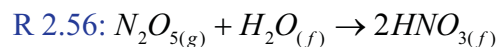
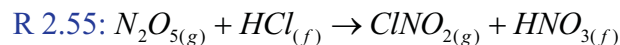
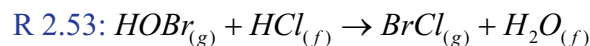
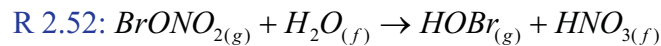
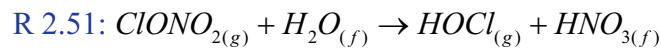
Modellrechnungen, die nur die oben beschriebenen Reaktionen in der Gasphase berücksichtigten, sagten ein Maximum für den Ozonabbau in einer Höhe von mehr als 30 km voraus (*Crutzen*, 1974), also weit oberhalb des Ozonmaximum.

Eine Ozonreduzierung wurde allerdings zuerst in der Mitte der achtziger Jahre des vorherigen Jahrhunderts in der Antarktis beobachtet (*Chubachi*, 1984 und *Farman et al.*, 1985), und dies auch noch in viel größerem Umfang als von der Gasphasenchemie erklärt werden konnte. Außerdem fand dieser Ozonabbau hauptsächlich in einer Höhe von 15 bis 20 km statt und war auf den polaren Frühling beschränkt.

Solomon *et al.* (1986) machten den Vorschlag, daß die Halogene durch Zweiphasenchemie aus den Reservoirverbindungen freigesetzt werden und dann der katalytische Ozonabbau verstärkt stattfinden kann. Bei heterogenen Reaktionen liegen die beiden Reaktionspartner in unterschiedlichen Phasen vor. In der Atmosphäre sind das gasförmige Moleküle, die mit Molekülen auf der Oberfläche von festen oder flüssigen Aerosolen reagieren. In heterogenen Reaktionen werden durch die Beteiligung von Ionen die Energiebarrieren herabgesetzt.

In hohen Breiten dienen die polaren Stratosphärenwolken, die sich unter kalten Bedingungen im polaren Wirbel großflächig bilden können (siehe Abschnitte 2.3.2 und 2.3.3) als Oberflächen für die Zweiphasenchemie.

Wichtige heterogene Reaktionen in polaren Gebieten sind:

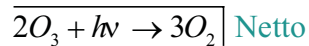
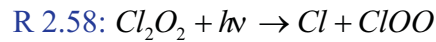
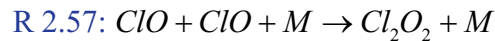
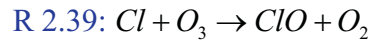
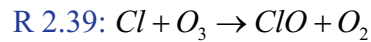


Die Indizes (g) und (f) beschreiben Moleküle in der Gasphase bzw. flüssige oder feste Moleküle in oder auf PSW-Teilchen. Es reagieren also die Reservoirverbindungen mit Wasser oder mit Salzsäure HCl, selbst das wichtigste Reservoir für ClO_x. Dies hat zwei Effekte: Zum einen werden relativ stabile Reservoirverbindungen aufgebrochen, und es bilden sich photolabile Substanzen. Zum anderen werden die Stickoxide in Form von Salpetersäure HNO₃ in die PSW eingebunden. Die Entfernung von NO_x aus der Gasphase bezeichnet man als Denoxifizierung. Damit werden Chlor und Brom die Möglichkeit genommen, sich wieder in ihre Reservoirverbindungen Chlornitrat ClONO₂ und Bromnitrat BrONO₂ einzubinden. Sehr schwere PSW-Teilchen können sedimentieren, und die Stickoxide werden irreversibel aus der Stratosphäre entfernt. Dieser Vorgang wird Denitrifizierung genannt.

Am Ende der Polarnacht liegen also die Halogene in Molekülen vor, die bei Sonnenaufgang photolysiert werden, und der Ozonabbau beginnt. Im polaren Wirbel sind vor allem zwei Zyklen im Ozonabbau wirksam. McElroy *et al.* (1986) erkannten die Bedeutung des BrO-ClO-Zyklus (Zyklus 12).

Dieser ist für etwa 15 bis 20% der Ozonvernichtung verantwortlich. Der ClO-Dimer-Zyklus (Molina und Molina, 1987):

Zyklus 13



erklärt ca. 60 bis 70% des polaren Ozonabbaus.

Mit Sonnenaufgang erwärmt sich die Stratosphäre wieder. Dann kann die Salpetersäure in den PSW verdampfen und photolysieren. Das dabei gebildete NO_2 kann mit BrO und ClO wieder zu Nitraten reagieren. Durch die starke Reduzierung des Ozons verzögert sich die Erwärmung der Stratosphäre und die PSW können länger existieren. Die Bedingungen für den ausgeprägten Ozonabbau bilden also Licht und extreme Kälte, weshalb dieser zeitlich auf den Frühling und räumlich auf den polaren Wirbel beschränkt ist.

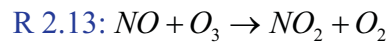
Die oben beschriebene Situation findet sich so allerdings fast nur in der Antarktis. In der Arktis ist die Winterstratosphäre durchschnittlich etwa $10^\circ C$ wärmer und durch Wellen ist der polare Wirbel nicht so stark ausgeprägt oder gar nicht vorhanden (Abschnitt 2.3.2). Der Wirbel bricht oft zusammen, bevor die Sonne aufgeht, so daß die Halogenaktivierung wieder rückgängig gemacht wird.

Gerade durch die starke Wellenaktivität der Nordhemisphäre können allerdings in der polaren Stratosphäre mesoskalige ($\sim 10^2$ - 10^3 km²), lokale PSW entstehen. Durch die Auf- und Abbewegung von Luftpaketen auf der Leeseite von Berggrücken dehnt sich die Luft aus und wird adiabatisch abgekühlt, bzw. komprimiert und adiabatisch erwärmt. Es können dabei Temperaturen erreicht werden, die für die Bildung von PSW nötig sind (Zondlo et al., 2000).

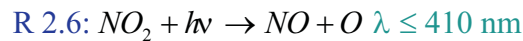
2.3.6 NO_2 in der Stratosphäre

Im Kapitel 2.3.4 wurde gezeigt, welche Rolle NO_2 in der Ozonchemie spielt: Zum einen stellt der Zyklus 5 einen der wichtigsten Mechanismen zum Ozonabbau in der mittleren Stratosphäre dar. Zum anderen bildet NO_2 die stabilen Halogennitratreservoirs, wie $ClONO_2$ und verhindert dadurch die Chloraktivierung. In diesem Abschnitt soll der Tagesgang und die nächtliche Chemie von NO_2 beschrieben werden.

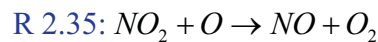
Stickstoffmonoxid entsteht in der Stratosphäre, wenn Lachgas mit angeregten Sauerstoffatomen $O(^1D)$ reagiert (Abschnitt 2.3.4). Reagiert das NO mit Ozon entsteht Stickstoffdioxid:



NO_2 steht mit NO in der beleuchteten Atmosphäre über die Reaktion:

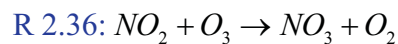


und ebenso über

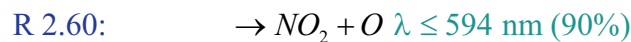
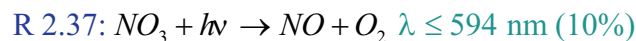


im Gleichgewicht. Letztere Reaktion vollzieht sich vor allem in der mittleren und oberen Stratosphäre, da dort genügend Sauerstoffatome vorhanden sind. Die Reaktionen 2.13 und 2.35 bilden zusammen den katalytischen Zyklus 5. Die Reaktion 2.6 in Kombination mit Reaktion 2.13 stellt einen Nullzyklus in Bezug auf die Zerstörung von ungeradem Sauerstoff dar.

Wenn NO_2 mit Ozon reagiert, bildet sich NO_3 :

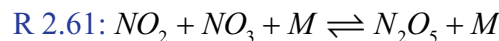


Tagsüber wird NO_3 schnell photolysiert:



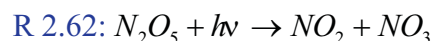
In beiden Fällen kommt es zu keinem Verlust von NO_x .

Bei Sonnenuntergang endet die NO-Produktion über die Reaktion 2.6 und die NO_2 -Konzentration steigt rasch an. Im Laufe der Nacht nimmt dessen Konzentration wieder langsam ab durch die Bildung von NO_3 über die Reaktion 2.36. NO_2 und NO_3 stehen nachts im Gleichgewicht mit dem Reservoir Distickstoffpentaoxid N_2O_5 :



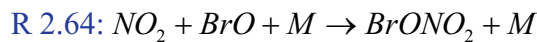
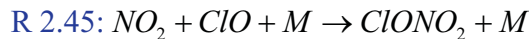
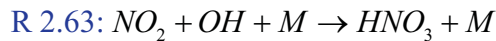
Durch den Anstieg von NO_3 während der Dunkelheit nimmt auch die N_2O_5 -Konzentration auf Kosten der NO_2 -Konzentration zu.

Mit Sonnenaufgang wird das NO_3 sofort photolysiert (Reaktion 2.37 und 2.60) und die NO-Produktion beginnt wiederum. Die NO_2 -Konzentration fällt also rasch ab und das Gleichgewicht zwischen NO_2 und NO stellt sich innerhalb weniger Minuten ein. Das NO_2 , das in N_2O_5 eingebunden wurde, wird wesentlich langsamer über die Reaktion 2.61 und über Photolyse:

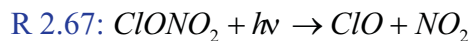
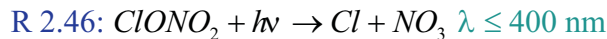
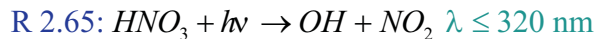


freigesetzt, so daß die NO_2 -Konzentration im Laufe des Tages weiter ansteigt. Die Reaktion ist außerdem temperaturabhängig. Sie verlangsamt sich bei tiefen Temperaturen. Dann wird N_2O_5 langsamer aufgebrochen und der Anstieg der NO_2 -Konzentration im Tagesgang fällt nicht so stark aus.

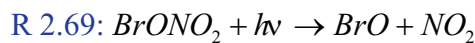
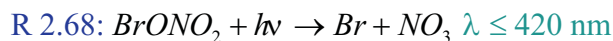
Neben dem Distickstoffpentaoxid bilden die Salpetersäure HNO_3 , Chlornitrat ClONO_2 und Bromnitrat BrONO_2 Reservoir des Stickstoffdioxids:



Diese Reservoirs können aber wieder in aktive Stickstoffverbindungen umgewandelt werden:



und analog:



Die Bildung (Reaktion 2.63) sowie Zerstörung (Reaktionen 2.65 und 2.66) von Salpetersäure läuft nur tagsüber ab. Dadurch ergibt sich also kein Einfluß auf den Tagesgang von NO_2 .

Lediglich in der Erholungsphase nach dem polaren Wirbel kann die Konzentration von ClONO_2 ungewöhnlich hohe Werte annehmen, allerdings nur, wenn noch genügend Ozon für die Produktion von NO_2 vorhanden ist (Michelsen *et al.*, 1999). Ansonsten hat dieses Reservoir keinen großen Einfluß auf die Stickoxidchemie. Das gleiche gilt für BrONO_2 , da das BrO -Mischungsverhältnis in der Stratosphäre sehr gering ist.

Im Winter werden Stickoxidverbindungen in Anwesenheit von kalten Hintergrund-Sulfataerosolen in HNO_3 umgewandelt (Reaktionen 2.50 bis 2.52). Nach Sonnenaufgang über der kalten Stratosphäre findet dadurch weniger Produktion von NO_2 statt.

Der Jahresgang von NO_2 wird in hohen Breiten primär von der Tageslänge bestimmt: Je länger der Tag, desto mehr N_2O_5 kann photolysiert werden (Reaktion 2.62). Maximale NO_2 -Säulen erhält man also im Sommer.

Die letzten Abschnitte über die Chemie der Stratosphäre orientieren sich an den Büchern von Wayne (2000) und Brasseur *et al.* (1999).

2.4 Troposphären-Stratosphären Austausch

Der Austausch durch die Tropopause stellt eine wichtige Quelle von Spurenstoffen dar. Zum einen werden dadurch die ozonzerstörenden FCKW in die Stratosphäre eingebracht, zum anderen werden aber so auch die stabilen Reservoirs aus der Stratosphäre entfernt. Ebenfalls wird stratosphärisches Ozon in die Troposphäre transportiert.

Bisher wurde als die Grenze zwischen der Troposphäre und der Stratosphäre das Temperaturminimum angesehen (s. auch Abbildung 2.1). Für den Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre ist es sinnvoll die Tropopause dynamisch zu definieren. Dafür müssen zunächst zwei neue Größen eingeführt werden, nämlich die potentielle Temperatur und Ertels potentielle Wirbelstärke.

Ein Luftpaket mit der Temperatur T und dem Druck p , das adiabatisch, also ohne Zufuhr von Wärme, auf den Oberflächendruck p_0 gebracht wird, besitzt dort die **potentielle Temperatur** θ :

$$\text{G 2.2: } \theta = T \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{R}{c_p}}$$

Dabei stellt c_p die spezifische Wärme dar.

Für adiabatische Prozesse ist die potentielle Temperatur eine Erhaltungsgröße. Linien gleicher potentieller Temperatur werden Isentropen genannt. Diese sind in der Atmosphäre relativ horizontal ausgerichtet. Durch diese Eigenschaft eignen sich die Isentropen als vertikale Koordinaten. Adiabatische Bewegungen können dann zweidimensional auf Flächen gleicher potentieller Temperatur dargestellt werden.

Für **Ertels potentielle Wirbelstärke** gilt:

$$\text{G 2.3: } P \equiv (\zeta_0 + f) \left(-g \frac{\partial \theta}{\partial p} \right) = \text{konst.}$$

Dabei ist ζ_0 die Vertikalkomponente der relativen Wirbelstärke eines Luftpaketes ausgewertet auf einer isentropischen Fläche. Die planetare Wirbelstärke f ist das doppelte der lokalen Vertikalkomponente der Winkelgeschwindigkeit der Erde. Die Erdbeschleunigung stellt g dar und $\frac{\partial \theta}{\partial p}$ ist ein Maß

für die vertikale Ausdehnung zwischen zwei isentropischen Flächen in Druck angegeben. Für adiabatische Bewegungen bleibt die potentielle Wirbelstärke erhalten. Eine Herleitung und eine genauere Diskussion der einzelnen Größen findet sich in dem Buch von *Holton* (1992).

Aus der beobachteten Temperatur- und Höhenverteilung der Atmosphäre ergibt sich eine klimatologische, dynamische Tropopause. In den Tropen wird diese durch die 380K-Isentrope definiert und außerhalb der Tropen durch die potentielle Wirbelstärkenoberfläche von 2PVU.

Die geographische Breite, wo der Austausch stattfindet, wird von der Brewer-Dobson-Zirkulation vorgegeben: Eintrag von troposphärischer Luft in die Stratosphäre in den Tropen und in mittleren und hohen Breiten umgekehrt.

Der vertikale Transport in den Tropen findet wahrscheinlich durch Cumulonimbuswolken statt, die über die Grenze neutralen Auftriebs bis in die Stratosphäre hinauschießen. Bevorzugte Gebiete für starke Konvektionswolken liegen in Indonesien und im Gebiet des indischen Monsuns (*Andrews et al.*, 1987).

In hohen und mittleren Breiten dringt in sogenannten **Tropopausenfalten** die dynamische Tropopause tief in die Troposphäre ein. Tropopausenfalten entstehen bei der Frontenbildung synoptischer Wettersysteme in Verbindung mit Wellenaktivitäten im Jet. An den Rändern der Tropopausenfalte wird durch kleinskaliges Mischen die stratosphärische Luft irreversibel in die Troposphäre eingebracht.

Eine ausführliche Beschreibung der Austauschprozesse findet sich in dem Überblick von *Holton et al.* (1995).

Der Luftaustausch in beiden Richtungen durch die Tropopause geschieht in relativ kurzlebigen Strukturen.

Die Spektroskopie nutzt das Prinzip der Dispersion von Licht zur Analyse von Materie. Jede Substanz besitzt ein charakteristisches Emissions- und Absorptionsspektrum. Feste oder flüssige Stoffe senden ein kontinuierliches Spektrum aus. Bei Gasen beobachtet man sowohl kontinuierliche als auch diskrete Spektren mit scharfen Spektrallinien. Diese Linien können sich auch in sehr kurzen regelmäßigen Abständen verdichten, so daß sie nur bei hoher Auflösung getrennt werden können und sonst wie kontinuierliche Emissionsbänder erscheinen. Die Ansammlung solcher Linien wird deshalb Bande genannt. Banden erhält man in Spektren von Molekülen, da zusätzlich zu den Elektronenübergängen einatomiger Gase die Bewegung der Atomkerne zueinander oder um eine gemeinsame Achse mit unterschiedlichen Energiezuständen verbunden sind.

Bei Molekülspektren unterscheidet man drei Gruppen von Energieübergängen und damit Spektrallinien:

1 Die Elektronenstruktur: Die Elektronen der Moleküle können in verschiedene Energieniveaus angeregt werden. Übergänge zwischen den Niveaus benötigen Licht der Wellenlängen des sichtbaren und ultravioletten Spektralbereichs.

2 Die Schwingungsstruktur: Für jedes Elektronenenergieniveau existieren mehrere Schwingungszustände, die durch die relative Bewegung der Kerne zueinander entstehen. Die Abstände der Energieniveaus entsprechen Wellenlängen der Mikrowellen bis hin zum fernen infraroten Spektrum.

3 Die Rotationsstruktur: Das ganze Molekül kann auch zu Rotationen um eine Achse angeregt werden. Dadurch spalten die einzelnen Schwingungsenergieniveaus noch einmal in mehrere Rotationszustände mit Übergängen im infraroten Spektrum auf.

Emissionsspektren werden von einem Körper in Abhängigkeit von seiner Temperatur ausgesandt und wenn die Atome oder Moleküle des Körpers angeregt wurden. Bei der Absorptionsspektroskopie bringt man einen Stoff in den Strahlengang von Licht mit einem kontinuierlichen Spektrum. Anhand der charakteristischen Position der Absorptionslinien im

Spektrum kann dann der Absorber identifiziert und durch die Stärke der Absorption auch quantifiziert werden.

In dieser Arbeit wird das Sonnenlicht auf Absorptionscharakteristika von Spurengasen der Erdatmosphäre mittels der Methode der **differentiellen optischen Absorptionsspektroskopie** (DOAS) untersucht. Differentiell bedeutet hier, daß von einem Spektrum, welches in eine hoch- und eine tieffrequente Komponente zerlegt wurde, nur der hochfrequente Beitrag betrachtet wird. Mit dieser Methode können also nur Gase detektiert werden, die schmale Spektrallinien im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich aufweisen, wie z. B. die Absorber O_3 und NO_2 . Dabei handelt es sich hauptsächlich um Vibrationsstrukturen, die elektronischen Übergängen überlagert sind.

Die DOAS kann in vielfältigen Bereichen der Fernerkundung der Atmosphäre aber auch bei Laborexperimenten (Deters, 1996) eingesetzt werden. In der Atmosphäre ist die Auswertung von Direkt- oder Streulichtmessungen mit der DOAS möglich. Bei Direktmessungen kann man entweder tagsüber die Sonne oder nachts den Mond (Schlieter, 2001; Sanders et al., 1987) oder Sterne (Roscoe et al., 1994) in Okkultation beobachten, ansonsten werden auch mit Hilfe von künstlichen Lichtquellen sogenannte Langpfadmessungen (Perner und Platt, 1979) parallel zum Erdboden durchgeführt. Letzteres ist anwendbar für Spurengase in der planetaren Grenzschicht. Streulicht kann in verschiedenen Beobachtungsgeometrien vom Boden (Brewer et al., 1973; Noxon, 1975, 1979; Solomon et al., 1987), vom Flugzeug oder auch vom Satelliten aus gemessen werden. Bei bodengebundenen Messungen unterscheidet man zwischen Zenit- und Schrägmessungen¹. Für **Zenitmessungen** zeigt das Teleskop senkrecht nach oben und für **Schrägmessungen** in Richtung Horizont.

Der neue Meßaufbau, der im Rahmen dieser Arbeit installiert wurde, ist in der Lage automatisch das Streulicht der Sonne im Zenit und nacheinander in vier Richtungen unter verschiedenen Höhenwinkeln nahe des Horizontes aufzunehmen. Der Nutzen des simultanen Messens wird anhand von Geometriebetrachtungen in Abschnitt 3.2 beschrieben. Die mathematische Beschreibung und die Grundlagen der DOAS folgen in den Abschnitten 3.3 bis 3.5. Zunächst möchte ich aber die Eigenschaften der Sonne behandeln, welche die oben beschriebenen Messungen erst ermöglichen (Abschnitt 3.1).

1 Engl: *off-axis*-Messungen. Dieser Begriff wird auch häufig im Deutschen verwendet.

3.1 Die Sonne

Der Gaskörper der Sonne besteht überwiegend aus Wasserstoff, also Protonen, und Helium. Die Energie, welche in Form von Sonnenstrahlung freigesetzt wird, wird durch Kernfusion im Inneren der Sonne erzeugt. Dort fusionieren stets vier Protonen zu einem Heliumatom. Durch elektromagnetische Strahlung weiter im Inneren und dann weiter außen durch Konvektion wird diese Energie zur Oberfläche der Sonne transportiert.

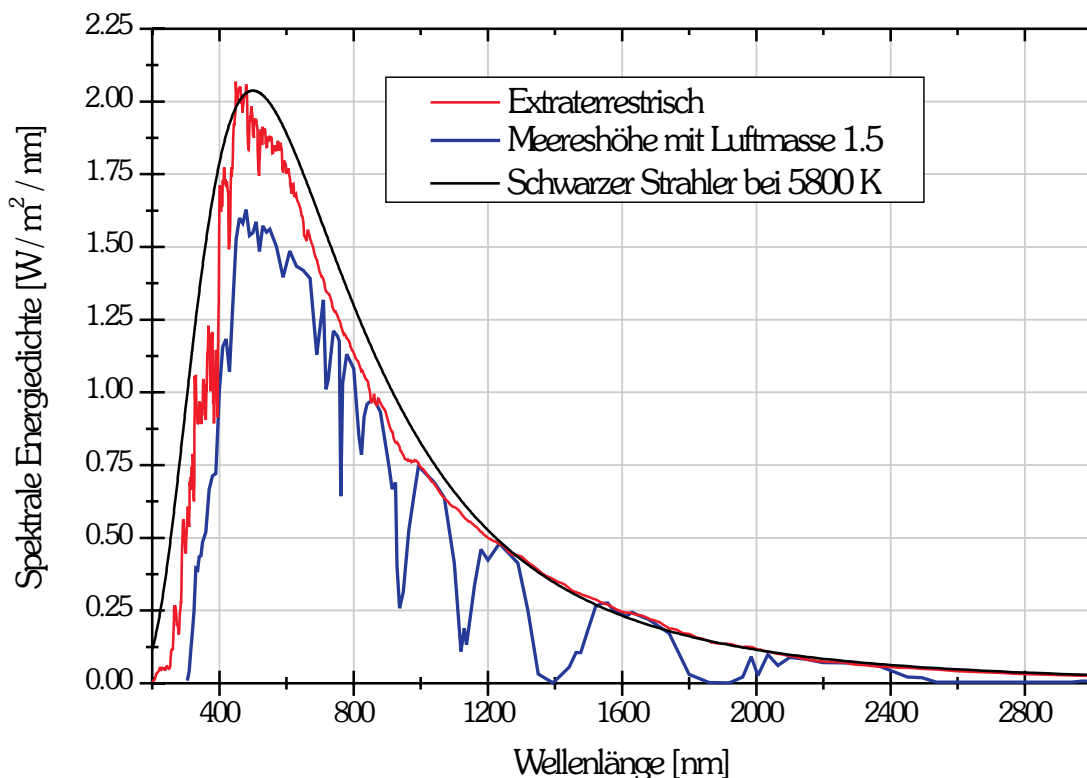


Abbildung 3.1: Die Solarstrahlung am Oberrand der Atmosphäre und an der Erdoberfläche im Vergleich mit der Schwarzkörperstrahlung. Die Absorption am Erdboden wird hauptsächlich durch O, O₂, O₃, H₂O und CO₂ verursacht.

Der von der Erde aus sichtbare Teil der Sonne wird Photosphäre genannt. Tatsächlich handelt es sich dabei aber nicht um die Oberfläche der Sonne sondern um eine dünne Schicht der Sonnenatmosphäre, deren Temperatur ungefähr 5800 K beträgt. Die Photosphäre kann annähernd als **schwarzer Strahler** angesehen werden, der ein kontinuierliches Spektrum nach dem **Planckschen Strahlungsgesetz** emittiert. Das Spektrum der Sonne umfaßt Wellenlängen von den langen Radiowellen bis hin zur Gammastrahlung. Das Maximum des Strahlungsflusses liegt im sichtbaren

Spektralbereich, genauer bei etwa 460 bis 480 nm. 43% der gesamten Strahlung wird mit sichtbaren, 49% mit nahinfraroten und 7% mit ultravioletten Wellenlängen abgegeben.

Bereits im extraterrestrischen Spektrum der Sonne können starke Absorptionslinien beobachtet werden, die nach ihrem Entdecker **Fraunhofer-Linien** benannt wurden. Atome und Ionen in der Photosphäre und in der weiter außen gelegenen Chromosphäre absorbieren die von der Photosphäre selbst abgegebene Strahlung. Die Fraunhofer-Linien sind im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich erheblich stärker als die Absorption in der Erdatmosphäre.

Die Strahlungsintensität der Sonne unterliegt zumindestens für Wellenlängen kleiner als 200 nm starken Schwankungen wie z. B. durch den elfjährigen Sonnenzyklus oder durch Sonnenfleckentätigkeit. Die Sonnenaktivitäten werden durch die sich verändernde magnetische Struktur der Sonne hervorgerufen.

Dieser Abschnitt basiert auf der Darstellung in dem Buch von Phillips (1992).

3.2 Die Beobachtungsgeometrie

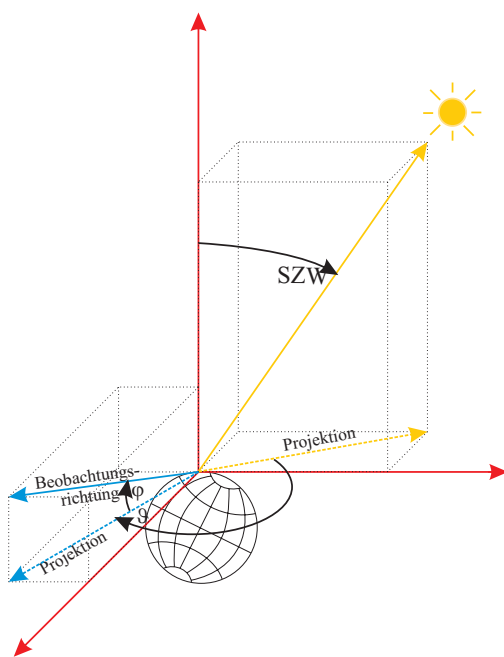


Abbildung 3.2: Definition der Winkel.

In diesem Abschnitt soll der Lichtweg der Photonen von der Sonne durch die Atmosphäre beschrieben werden. Dieser hängt von dem **Sonnenzenitwinkel** (SZW²) ab. Der Sonnenzenitwinkel wird definiert als der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Verbindungslinie zwischen Sonne und Erde (Abb. 3.2). Bei einem SZW von 90° steht die Sonne am Horizont und bei 0° im Zenit. Die Säulendichte eines Absorbers entlang des Lichtweges wird **schräge Säule** genannt und ist somit ebenfalls eine Funktion des Sonnenzenitwinkels.

Bei den **Zenitmessungen** zeigt das Teleskop senkrecht nach oben und fängt nur Photonen ein, die unter einem kleinen Öffnungswinkel in das Teleskop gelangen. Im folgenden wird davon ausgegangen, daß die Photonen nur einmal, und zwar im Zenit,

2 Oftmals findet man auch SZA für den englischen Begriff *solar zenith angle*.

gestreut werden. Der Lichtweg ist in Abb. 3.3 veranschaulicht: Die Photonen legen einen langen, schrägen Weg, daher der Name schräge Säule, durch die obere Atmosphäre zurück und werden dann senkrecht nach unten in das Teleskop gestreut. Zum genauen Lokalisieren des Lichtweges ist es notwendig, daß die Höhe, in der das Licht gestreut wird, bekannt ist. Die Streuwahrscheinlichkeit für ein Photon ist proportional zum Produkt aus der Lichtintensität und der Dichte der Streuzentren, also in erster Näherung der Luftdichte. Die Lichtintensität nimmt mit der Höhe zu, da diese in tieferen Schichten der Atmosphäre durch Streuung geschwächt wird. Die Luftdichte hingegen nimmt mit zunehmender Höhe exponentiell ab. Es muß also eine Höhe existieren, **wahrscheinlichste Streuhöhe** genannt, für welche die Streuwahrscheinlichkeit maximal wird. Die Lichtintensität ist aber natürlich abhängig vom Sonnenzenitwinkel. Bei sinkender Sonne nimmt die Intensität nahe dem Erdboden stark ab, so daß sich die wahrscheinlichste Streuhöhe rasch nach oben verschiebt. Für Photonen einer Wellenlänge von 440 nm liegt diese bei ca. 5 km für 30° SZW, bei ca. 15 km für 90° SZW und bei ca. 25 km für 93° SZW (Karlsen Tørrnkvist, 2000).

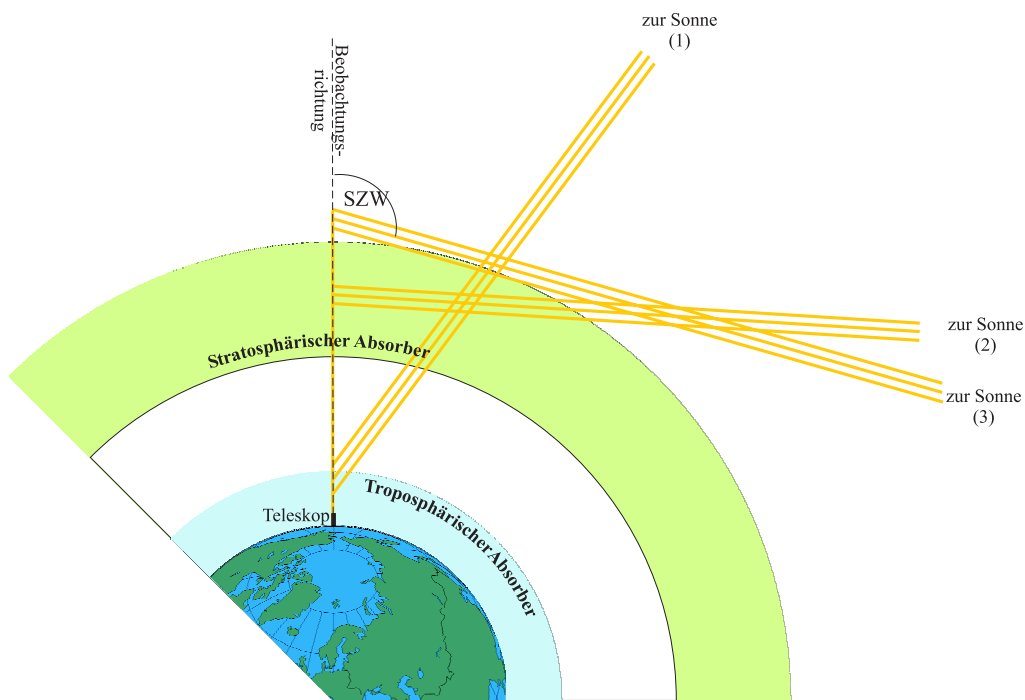


Abbildung 3.3: Darstellung der Geometrie für Zenitmessungen.

Abb. 3.3 zeigt die Beobachtungsgeometrie für drei unterschiedliche Sonnenzenitwinkel. Das Teleskop fängt selbstverständlich auch Photonen ein, die aus einem Bereich außerhalb der wahrscheinlichsten Streuhöhe stammen. Daher stellt die schräge Säule für einen gegebenen Sonnenzenitwinkel eine Mittelung über die Intensitäten entlang eines Ensembles

von Lichtwegen dar. Der Verlauf der schrägen Säule in Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel wird durch die relative Lage der wahrscheinlichsten Streuhöhe zur Absorberschicht bestimmt. Bei einem stratosphärischen Absorber nimmt die schräge Säule mit dem SZW so lange zu, wie die Streuhöhe zunächst unterhalb und dann innerhalb der Absorberschicht liegt. Wenn dann bei sehr tiefstehender Sonne sich die wahrscheinlichste Streuhöhe über der Absorberschicht befindet, wird diese vertikal durchlaufen und die schräge Säule wird wieder kleiner.

Ein troposphärisches Spurengas absorbiert unterhalb der wahrscheinlichsten Streuhöhe auf einem relativ kurzen Lichtweg, der sich kaum mit dem Sonnenzenitwinkel ändert. Die typischen Verläufe der schrägen Säulen eines stratosphärischen und eines troposphärischen Absorbers werden in Abb. 3.4 für Zenitmessungen verglichen.

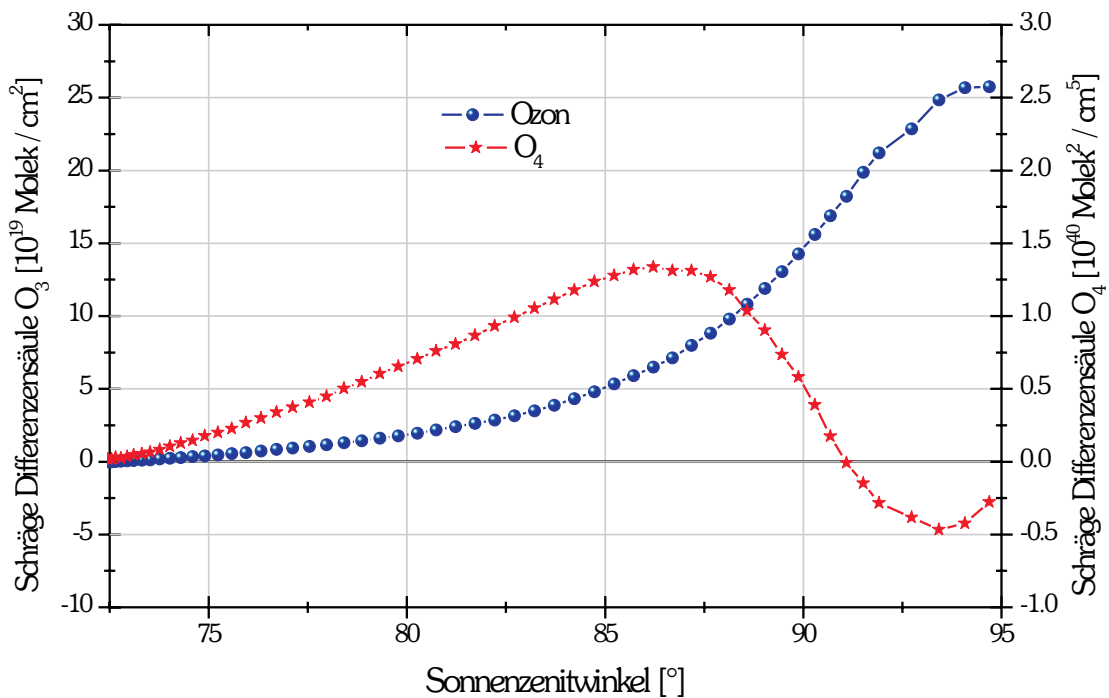


Abbildung 3.4: Die Grafik zeigt jeweils einen Halbtagesgang (Messungen vom 6. April 2001) für einen stratosphärischen Absorber (hier Ozon) und für ein Spurengas, welches im wesentlichen in der Troposphäre vorkommt (hier O₄). Die Variation der schrägen Säule für einen troposphärischen Absorber ist deutlich geringer (hier noch um den Faktor 10 überhöht dargestellt!).

Das oben beschriebene, anschauliche Modell stellt natürlich nicht die reale Atmosphäre dar. Es ist allerdings eine gute Näherung für stratosphärische Absorber. In der Troposphäre müssen weitere Überlegungen für die möglichen Lichtwege der Photonen mit einbezogen werden. So werden zusätzlich zur Streuung an Luftmolekülen die Photonen an Aerosolen und Wassertröpfchen in Wolken gestreut. Dies kann je nach relativer Lage des Absorbers zu den Streuzentren zu einer

Verlängerung oder Verkürzung des Lichtweges führen. Ferner können Photonen selbstverständlich auch mehrfach, z. B. in Wolken, gestreut werden, was den Lichtweg und damit auch die schräge Säule, wenn sich der Absorber innerhalb der Wolke befindet, erheblich vergrößern kann. Außerdem hat die Bodenalbedo einen großen Einfluß: Je größer die Albedo, desto wahrscheinlicher ist es, daß Photonen vom Boden reflektiert und dann in das Teleskop gestreut werden. Für die Beurteilung der gemessenen schrägen Säule ist der Vergleich mit einem Strahlungstransportmodell notwendig (s. Kapitel 4).

Bei den **Schrägmessungen** zeigt das Teleskop in Richtung Horizont. Der Winkel zwischen der Beobachtungsrichtung und der Tangentenebene der Oberfläche wird im folgenden Höhen- oder **Elevationswinkel** φ genannt. Für die Beobachtungsgeometrie ist neben diesem und dem Sonnenzenitwinkel noch ein weiterer Winkel von Bedeutung: der **relative Sonnenazimut** ϑ zwischen dem Teleskop und dem Sonnenstand (s. Abb. 3.2, S. 36).

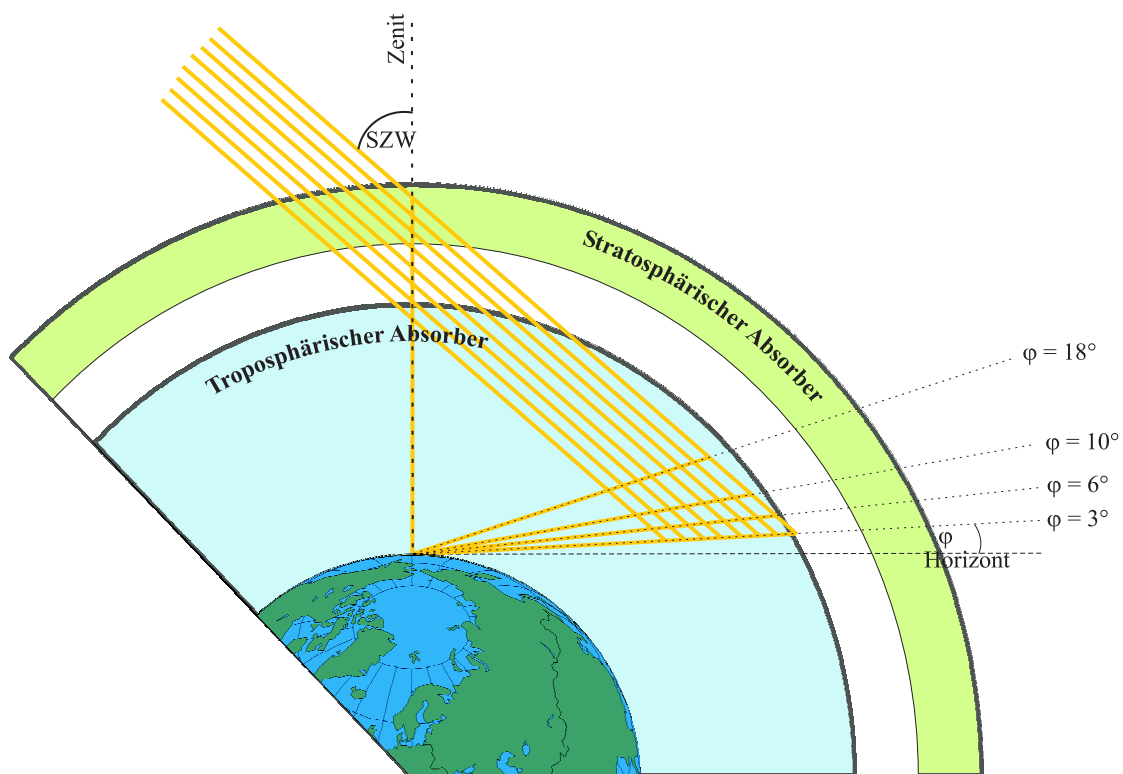


Abbildung 3.5: Darstellung der Geometrie für Schrägmessungen.

Die Idee der Schrägmessungen ist es, den Lichtweg in der unteren Atmosphäre zu verlängern, um so die schrägen Säulen empfindlicher für Absorber in der Troposphäre zu machen. Abb. 3.5 zeigt mögliche Lichtwege für unterschiedliche Höhenwinkel.

Gerade für die Auswertung der Schrägmessungen sind Vergleiche mit Ergebnissen von einem Strahlungstransportmodell erforderlich, da die oben beschriebenen Effekte sich bei dieser Beobachtungsgeometrie noch verstärken.

3.3 Die DOAS-Gleichung

Beim Durchgang durch Materie wird Strahlung einer Wellenlänge λ abgeschwächt. Die Intensität I beträgt nach einer Wegstrecke s nach dem **Lambert-Beer-Gesetz**:

$$\text{G 3.1: } I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-s \rho \sigma(\lambda)]$$

Dabei ist I_0 die Anfangsintensität, ρ die Teilchendichte³ des Absorbers und σ der Absorptionsquerschnitt⁴. Die Gleichung 3.1 muß für die Atmosphäre modifiziert werden, da zusätzlich zur Absorption durch verschiedene Absorber i auch Streuprozesse an Molekülen, Wassertröpfchen und Aerosolen, welche die Intensität gleichfalls verringern, berücksichtigt werden müssen. Außerdem ist die Teilchendichte eines Absorbers natürlich höhenabhängig. Der Absorptionsquerschnitt eines Gases hängt von der Temperatur und dem Druck der Atmosphäre und somit ebenfalls von der Höhe ab.

$$\text{G 3.2: } I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left[-\int ds \sum_i \rho_i(s) \cdot \sigma_i(\lambda, s)\right]$$

Bei der Streuung in der Erdatmosphäre unterscheidet man die folgenden drei Fälle:

1 Die **elastische Streuung** an Luftmolekülen (Durchmesser $\sim 10^{-4} \mu\text{m}$) wird durch die Rayleigh-Theorie beschrieben, die nur für Streuzentren Gültigkeit besitzt, deren Durchmesser klein gegen die Wellenlänge ist. Für den Streuquerschnitt σ_{Ray} gilt: $\sigma_{\text{Ray}} \sim \lambda^{-4}$.

2 Der Durchmesser von Aerosolen ($\sim 1 \mu\text{m}$) und Tröpfchen ($\sim 10 \mu\text{m}$) liegt in der Größenordnung der Wellenlängen, welche die Sonne vorrangig abstrahlt. Die einfallende Strahlung wird elastisch gestreut. Eine Möglichkeit zur Beschreibung der Streuung von Photonen an Aerosolen ist die **Mie-Theorie**. Der Querschnitt σ_{Mie} wird bestimmt durch: $\sigma_{\text{Mie}} \sim \lambda^{-k}$ mit k zwischen 0 und 2.

3 Die **Raman-Streuung** ist eine inelastische Streuung an Luftmolekülen, die zum sogenannten Ring-Effekt führt und in Abschnitt 3.5 behandelt wird.

3 Einheiten: [Moleküle/cm³]

4 Einheiten: [cm²/Molekül]

Damit lautet die vollständige Lambert-Beer-Gleichung für die Atmosphäre:

$$\text{G 3.3: } I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left[- \int ds \left\{ \begin{array}{l} \sum_i \rho_i(s) \sigma_i(\lambda, s) \\ + \rho_{Ray}(s) \sigma_{Ray}(\lambda, s) \\ + \rho_{Mie}(s) \sigma_{Mie}(\lambda, s) \\ + \rho_{Ring}(s) \sigma_{Ring}(\lambda, s) \end{array} \right\} \right]$$

I_0 ist dabei das extraterrestrische Sonnenspektrum, $\rho_{Ray, Mie, Ring, i}$ die Teilchendichte der Streuzentren bzw. der Absorber und $\sigma_{Ray, Mie, Ring, i}$ die Streu- bzw. Absorptionsquerschnitte. Mit dieser Gleichung kann man noch nicht die Konzentrationen der Absorber entlang des Lichtweges bestimmen, da die Beiträge der einzelnen Prozesse nicht getrennt werden können und auch die Gesamtintensität I z. B. durch Wolken stark variieren kann. Deshalb wird eine Reihe von Vereinfachungen eingeführt:

1 Die Höhenabhängigkeit der **Absorptionsquerschnitte** σ_i wird vernachlässigt. Dies ist möglich, wenn man in der Auswertung Querschnitte verwendet, die bei den Temperaturen aufgenommen wurden, wie sie auch in der Atmosphäre in der Absorberschicht vorkommen. Damit kann man in Gleichung 3.3 die Summation und das Integral vertauschen und folgende Abkürzung für die schräge Säule S einführen:

$$\text{G 3.4: } S_i \equiv \int \rho_i(s) \cdot ds$$

2 Der Ring-Effekt wird wie von *Solomon et al. (1987)* vorgeschlagen als zusätzlicher Absorber angesehen (siehe Abschnitt 3.5).

3 An dieser Stelle setzt nun die DOAS-Methode an: Die Absorptionsquerschnitte werden in einen schnell und einen langsam mit der Wellenlänge variierenden Anteil σ' bzw. σ^0 zerlegt:

$$\text{G 3.5: } \sigma_i = \sigma_i' + \sigma_i^0$$

4 Die Anteile mit den sich langsam ändernden Absorptionsquerschnitten σ^0 und die Rayleigh- und Mie-Streuterme, die, wie oben beschrieben, einfachen Potenzgesetzen folgen, werden durch ein Polynom P ersetzt:

$$\text{G 3.6: } P = \sum_p a_p \lambda^p$$

Also ergibt sich:

$$\text{G 3.7: } I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left[- \sum_i \sigma_i'(\lambda) S_i - \sum_p a_p \lambda^p \right]$$

Zum Auswerten der Messungen wird der Logarithmus der Gleichung gebildet:

$$\text{G 3.8: } \ln I(\lambda) = \ln I_0(\lambda) - \sum_i \sigma_i'(\lambda) S_i - \sum_p a_p \lambda^p$$

Über eine lineare Ausgleichsrechnung lassen sich bei bekanntem Bezugsspektrum I_0 und bekannten differentiellen Absorptionsquerschnitten σ_i' die schrägen Säulen S_i der verschiedenen Spurengasen und die Koeffizienten a_p des Polynoms aus dieser Gleichung ermitteln. Sie wird deshalb **DOAS-Gleichung** genannt.

3.4 Das Bezugsspektrum I_0

Ein ideales Bezugsspektrum I_0 für die DOAS-Gleichung wäre ein extraterrestrisches Sonnenspektrum, das mit dem Gerät aufgenommen wurde, mit dem auch die Streulichtmessungen durchgeführt werden. Dies ist natürlich nicht möglich. Ein Sonnenspektrum, gemessen von einem Instrument auf einem Satelliten, ist aber ungeeignet, da dieses immer auch gerätespezifische Eigenschaften aufweist, die bei einem Vergleich mit Spektren eines anderen Instruments zu Fehlern in der Auswertung führen. Zusätzlich können sich die Geräteeigenschaften mit der Zeit ändern. Deshalb wird als Bezugsspektrum das Spektrum mit dem kleinsten Sonnenzenitwinkel vom selben Tag oder das Mittagsspektrum eines beliebigen Referenztages gewählt. Dadurch kompensieren sich alle multiplikativen Geräteeigenschaften. Die Nachteile liegen natürlich darin, daß im Bezugsspektrum ein unbekanntes Ausmaß an atmosphärischer Absorption enthalten ist.

Durch die doppelte Beobachtungsgeometrie von Zenit- und Schrägmessungen ergeben sich insgesamt mehrere Möglichkeiten die Spektren mit Bezugsspektren zu vergleichen. Sowohl für die Auswertung der Zenitspektren I^Z als auch für die der Schrägspektren I^S wurde als Bezug in der Regel das Zenitmittagsspektrum verwendet.

Die DOAS-Gleichung muß also umgeschrieben werden:

$$\text{G 3.9: } \frac{I_0^{M,Z}(\lambda)}{I(\lambda)} = \exp \left[\sum_i \sigma_i'(\lambda) (S_i - S_i^{M,Z}) - \sum_p a_p \lambda^p \right]$$

Mit dieser Gleichung kann man jetzt nur noch die Differenz ΔS der schrägen Säulen zwischen den beiden Meßspektren ermitteln.

3.5 Der Ring-Effekt

Beobachtungen haben ergeben, daß die **Fraunhofer-Linien** im Streulicht der Sonne weniger deutlich ausgeprägt sind als bei direktem Sonnenlicht. Dieses Phänomen ist nach den Entdeckern *Grainger und Ring* (1962) als **Ring-Effekt** bekannt geworden. Der Ring-Effekt verstärkt sich mit sinkender Sonne, also mit einer Verlängerung des Lichtweges durch die Atmosphäre. Wenn man folglich Spektren desselben Tages bei unterschiedlichen Sonnenzenitwinkeln vergleichen möchte, muß dieser Effekt kompensiert werden.

Der Ursprung des Ring-Effekts ist im wesentlichen verstanden. Er entstammt inelastischer Streuung, deren Wellenlängenverschiebung $\Delta\lambda$ durch Aufnahme oder Abgabe von Energie in der Größenordnung der Breite der Fraunhofer-Linien liegt. Diese kann bis zu 1 nm betragen.

Die folgenden Prozesse werden als mögliche Ursachen für den Ring-Effekt diskutiert:

1 Aerosolfluoreszenz (*Noxon und Goody*, 1965; *Barmore*, 1975)

2 Raman-Streuung an Luftmolekülen: Rotation und Vibration (*Fish und Jones*, 1995; *Joiner et al.*, 1995; *Burrows et al.*, 1996)

3 Rayleigh-Brillouin-Streuung aufgrund von Dichteschwankungen der Luft (*Kattawar et al.*, 1981)

Der dominierende Prozeß ist dabei die Rotations-Raman-Streuung. Klassisch ist der Raman-Effekt folgenderweise zu verstehen: Licht einer sehr viel höheren Frequenz als die Rotations- oder Schwingungsfrequenzen der Kernbewegung fällt auf ein Molekül. Dabei induziert das Licht ein Dipolmoment, indem die Elektronenhülle im Takt der Welle gegen die Kerne verschoben wird. Dieser oszillierende elektrische Dipol kann zum einen wiederum elektromagnetische Wellen der Erregerfrequenz abstrahlen (**Rayleigh-Streuung**) oder aber Wellen mit veränderter Energie und somit Frequenz (**Raman-Streuung**), wobei entweder Energie des Photons dem Molekül zugeführt wird, um es in ein anderes Rotations- oder Schwingungsniveau anzuregen, oder Energie des Moleküls wird an die Welle abgegeben. Dabei geht das Molekül in einen niedrigeren Schwingungs- oder Rotationszustand über.

Wenn man Moleküle monochromatischem Licht aussetzt, beobachtet man im Streuspektrum neben der Rayleigh-Linie bei der Erregerfrequenz eine Reihe von äquidistanten **Stokes-** bzw. **Anti-Stokes-Linien**, mit niedrigerer bzw. höherer Frequenz als die Erregerfrequenz. Der Abstand dieser Linien

entspricht den Abständen der Schwingungs- oder auch Rotationsniveaus (Hellwege, 1974).

Neben dem Auffüllen der Fraunhofer-Linien werden durch den Ring-Effekt natürlich auch die Absorptionsstrukturen der Erdatmosphäre verändert. Dies wird **molekularer Ring-Effekt** genannt und kann zu einer Unterschätzung der schrägen Säulen führen.

In der Auswertung der Spektren wird der Ring-Streuquerschnitt einfach als Absorptionsquerschnitt behandelt. Dadurch erhält man mit der linearen Ausgleichsrechnung aus der DOAS-Gleichung eine *schräge Säule des Rings*.

Der Streuquerschnitt wird aus einem mit dem Strahlungstransportmodell **SCIATRAN** (siehe Abschnitt 4.1) berechneten simulierten Ring-Spektrum ermittelt. Dafür ist in SCIATRAN die Rotations-Raman-Streuung an Sauerstoff- und Stickstoffmolekülen implementiert (Vountas *et al.*, 1998). Die Strahlungsintensität am Erdboden wird zum einen ohne und dann mit Rotations-Raman-Streuung berechnet. Der Logarithmus des Intensitätsverhältnisses gibt den Streuquerschnitt an.

Die Rotations-Raman-Streuung kann in SCIATRAN zur Zeit nur für Zenitgeometrie simuliert werden. Der Ring-Effekt ändert sich aber mit der Beobachtungsgeometrie. Dies stellt eine mögliche Fehlerquelle in der Auswertung dar.

4 Die vertikale Säule

Bisher können aus den gemessenen Spektren nur die schrägen Differenzsäulen ΔS der Absorber ermittelt werden. Um schräge Säulendichten in **vertikale Säulendichten** V oder kurz vertikale Säulen umzurechnen, benötigt man einen sogenannten **Luftmassenfaktor** LMF . Dieser wird als Quotient aus schräger und vertikaler Säule definiert:

$$\text{G 4.1: } LMF(\theta, \varphi, \vartheta, \lambda) = \frac{S(\theta, \varphi, \vartheta, \lambda)}{V}$$

Der Luftmassenfaktor beschreibt also die Wichtung der Absorption aufgrund des sich ändernden Lichtweges der Photonen in Abhängigkeit von Sonnenzenitwinkel und relativen Azimut sowie der Wellenlänge. Der Verlauf des Luftmassenfaktors folgt im Tagesgang somit der schrägen Säule, sofern der Gesamtgehalt und ebenfalls das Profil des betrachteten Absorbers über den Tag konstant bleiben.

Da als Bezugsspektrum I_0 in der DOAS-Gleichung ein Mittagsspektrum verwendet wird, berechnet sich die vertikale Säule nach:

$$\text{G 4.2: } V = \frac{\Delta S(\theta, \varphi, \vartheta, \lambda)}{LMF(\theta, \varphi, \vartheta, \lambda) - LMF_{Zenit}^M(\theta^M, \lambda)}$$

Diese Gleichung wird verwendet, wenn das Mittagszenitspektrum des jeweiligen Tages als Bezug gewählt wurde. Verwendet man über einen längeren Zeitraum ein festes Mittagszenitspektrum, wirkt sich der Fehler, der eventuell bei der Bestimmung der schrägen Säulendichte $S^{M,0}$ im Bezugsspektrum gemacht wurde, auf alle Messungen gleich aus. Allerdings nimmt auch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (siehe auch Abschnitt 6.1) ab, da die Eigenschaften der Geräte sich über den Zeitraum von der Messung des Bezugs bis zur aktuellen Messung verändern. Die vertikale Säule erhält man in diesem Fall aus:

$$\text{G 4.3: } V = \frac{\Delta S(\theta, \varphi, \vartheta, \lambda) + S_{Zenit}^{M,0}(\theta^M, \lambda)}{LMF(\theta, \varphi, \vartheta, \lambda)}$$

Der Luftmassenfaktor muß mit einem Strahlungstransportmodell berechnet werden. Dafür wurde das am IUP der Universität Bremen entwickelte Modell **SCIATRAN** in der voll-sphärischen Version (*CDIPI*) verwendet. Dieses Modell wird

im nächsten Abschnitt 4.1 beschrieben. Im Abschnitt 4.2 wird gezeigt, wie der Luftmassenfaktor vom Modell berechnet wird. Der darauffolgende Abschnitt 4.3 gibt einen Überblick über die häufig verwendeten Parameter von SCIATRAN und über die Auswirkungen, die bei Änderungen dieser erwartet werden. Für die Ermittlung der vertikalen Säulen von Ozon wird eine leicht abgeänderte Form der Auswertung benutzt, welche die Anpassung von schrägen optischen Dicken an Stelle von Absorptionsquerschnitten in dem Fitprogramm NLin_D (siehe Abschnitt 6.3) involviert. Diese erweiterte Form der DOAS wird im Abschnitt 4.4 dargestellt.

4.1 Strahlungstransport in der Atmosphäre: Das Modell SCIATRAN

Die Sonnenstrahlung wird in der Atmosphäre durch unterschiedlichste Einflüsse verändert. So werden Photonen von Molekülen absorbiert, was zu einer Intensitätsschwächung der Strahlung führt, oder die Photonen werden an Molekülen oder Aerosolen elastisch gestreut. Bei der inelastischen Streuung ändert sich nicht nur die Richtung der Strahlung wie bei der elastischen Streuung sondern es tritt zusätzlich auch eine Energie-, bzw. Wellenlängenänderung der Photonen auf. Eine Veränderung der Bodenalbedo bewirkt eine Änderung sowohl in Einfach- als auch in Mehrfachstreuung. Dies gilt natürlich auch für Wolken. Durch Refraktion werden die Sonnenstrahlen zum dichteren Medium, also zum Erdboden hin gebeugt. Die Emissionsstrahlung von atmosphärischen Gasen kann hier vernachlässigt werden, da diese hauptsächlich im infraroten Spektrum auftritt.

Das Strahlungsfeld I der Sonne in der Erdatmosphäre am Ort \mathbf{r} in Richtung \mathbf{e}_s wird durch die **Strahlungstransportgleichung** beschrieben, welche die oben dargestellten Effekte mathematisch quantifiziert. In der allgemeinen, koordinatenunabhängigen Form lautet diese:

$$\text{G 4.4: } \frac{dI(\mathbf{r}, \mathbf{e}_s)}{ds} = -\alpha(\mathbf{r})I(\mathbf{r}, \mathbf{e}_s) + \alpha(\mathbf{r})B(\mathbf{r}, \mathbf{e}_s)$$

Dies ist eine partielle Differentialgleichung erster Ordnung. Die linke Seite zeigt die Änderung der Strahlung auf einer Wegstrecke s . Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung beschreibt die Schwächung der Strahlung durch Absorption und durch Streuung. Der Extinktionskoeffizient α bildet die Summe aus dem Absorptions- und dem Streukoeff-

fizienten. Der zweite Term steht für den Gewinn an Strahlung, die im Ort \mathbf{r} in die Richtung \mathbf{e}_s gestreut wird. B stellt dabei die Quellfunktion dar. Die Strahlungstransportgleichung kann nur gelöst werden, wenn ein Koordinatensystem definiert wird.

Für das vollsphärische Strahlungstransportmodell SCIATRAN (Rozanov *et al.*, 2000; Rozanov *et al.*, 2001) wird wie folgt vorgegangen. Man benötigt zwei Koordinatensysteme, zum einen, um den Ort \mathbf{r} global zu beschreiben und zum anderen, um lokal die Richtung \mathbf{e}_s im Ort \mathbf{r} festzulegen. Für die globale Orientierung werden Kugelkoordinaten verwendet, deren Zentrum im Erdmittelpunkt liegt. Die z-Achse zeigt dabei immer in Richtung der Sonne. Man definiert: $\mathbf{r} = (r, \Psi, \Phi)$. Die Richtung im Punkt \mathbf{r} wird durch zwei Winkelvariablen, also ebenfalls durch Kugelkoordinaten dargestellt: $\mathbf{e}_s = (\theta, \varphi)$. Die z-Achse bildet die Normale zur Oberfläche. Diese beiden Koordinatensysteme sind so gewählt, daß jeder Punkt in der vollsphärischen Atmosphäre dem Koordinatensystem der planparallelen bzw. pseudosphärischen Atmosphäre des Vorgängermodells GOMETRAN (Rozanov *et al.*, 1997) entspricht.

Um die Strahlungstransportgleichung in den oben beschriebenen Koordinaten vollsphärisch zu lösen, wird diese in eine Integralform umgewandelt. Dabei integriert man beide Seiten der Gleichung 4.4 entlang einer Charakteristik s_c . Diese stellt aufgrund des Einflusses der Refraktion eine gekrümmte Linie zwischen dem Ort \mathbf{r} und der oberen oder unteren Begrenzung der Atmosphäre dar. Diese Verbindungslinie wird Sichtlinie genannt. Die Strahlung I kann in einen direkten und in einen diffusen Anteil zerlegt werden. In dieser Arbeit interessiert nur die Streustrahlung I_{dif} . Für diese gilt:

$$\text{G 4.5: } I_{dif}(\mathbf{r}, \mathbf{e}_s) = I_{dif}^0 e^{-\tau_0} + \int_0^{s_c} ds \alpha e^{-\tau(s)} B_{ES} + \int_0^{s_c} ds \alpha e^{-\tau(s)} B_{MS}$$

Die einzelnen Terme auf der rechten Seite werden im folgenden beschrieben:

I Die erste Komponente beschreibt die diffuse Strahlung am Ende der Charakteristik s_c . Je nach Beobachtungsgeometrie entspricht dies der oberen oder der unteren Grenze der Atmosphäre. In dieser diffusen Strahlung wird die Bodenalbedo berücksichtigt.

Für die **optische Dicke** τ gilt allgemein:

$$\text{G 4.6: } \tau = \int ds \alpha(s)$$

τ_0 ist hier die optische Dicke entlang der gesamten Sichtlinie. Die Grenzen des Integrals bilden also 0 und s_c . Insgesamt beschreibt der erste Term der Strahlungstransportgleichung die Extinktion auf der Sichtlinie.

Der zweite Term steht für den Gewinn durch Einfachstreuung der direkten Strahlung in die Richtung der Sichtlinie. Diese wird durch die Quellfunktion B_{ES} beschrieben und lautet:

$$\text{G 4.7: } B_{ES}(\mathbf{r}, \gamma_R) = \frac{\omega(\mathbf{r})}{4} F_0 P(\mathbf{r}, \gamma_R) \exp\left(-\int_0^{s_T} ds \alpha(s)\right)$$

Dabei ist γ_R der Winkel zwischen Sonnenstrahl und Sichtlinie. Dieser ändert sich entlang der Sichtlinie, wenn Refraktion in der Atmosphäre berücksichtigt wird. Die Einfachstreueralbedo ω gibt das Verhältnis von Streuung zur Gesamtextinktion an. Die solare Einstrahlung an der oberen Grenze der Atmosphäre ist πF_0 . Die Phasenfunktion P der Streuung beschreibt die Wichtung der Streuung in die Richtung unter dem Winkel γ_R . Der Exponent der Exponentialfunktion in der Quellfunktion ist wiederum die optische Dicke, diesmal entlang des Sonnenstrahls durch die Atmosphäre und dann ab dem Ort der Streuung entlang der Sichtlinie.

Im dritten Term wird der Anteil beschrieben, der durch diffuse Streuung gewonnen wird. Für die Quellfunktion B_{MS} der Mehrfachstreuung gilt:

$$\text{G 4.8: } B_{MS}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\theta}, \tilde{\varphi}) = \frac{\omega(\tilde{\mathbf{r}})}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\hat{\varphi} \int_0^{\pi} d\hat{\theta} \sin\theta P(\mathbf{r}, \gamma) I_{dif}(\tilde{\mathbf{r}}, \hat{\theta}, \hat{\varphi})$$

Die Koordinaten mit Tilde sind die globalen, bzw. lokalen Koordinaten irgendwo auf der Sichtlinie. Diese können aus den ursprünglichen Koordinaten r und e_s berechnet werden (Rozanov *et al.*, 2001). Der Winkel γ ist der Streuwinkel. Die Wahl der lokalen Koordinaten hängt von der Lösungsmethode der Strahlungstransportgleichung ab.

Für die Quellfunktion gilt allgemein:

$$\text{G 4.9: } B = B_{ES} + B_{MS}$$

Da die Quellfunktion B_{MS} eine Funktion der gesuchten Größe I_{dif} ist, bietet sich als Lösung dieser Strahlungstransportgleichung ein Iterationsverfahren an. Rozanov *et al.* (2000) verwenden daher die Picard-Iteration als Näherung für die Lösung. Als Ausgangsintensität wird mit Hilfe des Strahlungstransportmodells GOMETRAN das Strahlungsfeld in einer pseudosphärischen Atmosphäre berechnet. **Pseudosphärisch** bedeutet, daß für das diffuse Strahlungsfeld eine planparallele Atmosphäre angenommen wird, aber für die Abschwächung der direkten und der einfach gestreuten Strahlung von einer sphärischen Atmosphäre ausgegangen wird. In GOMETRAN wird die Strahlungstransportgleichung in der Integro-Differentialform (Gleichung 4.4) durch die Separation der Winkelvariablen in ein Gleichungssystem umgewandelt

und dieses wird dann mit der Methode der Finiten Differenzen gelöst (Rozanov et al., 1997).

Mit dieser Lösung wird dann die Quellfunktion B_{MS} für ein optimales Ensemble von Knotenpunkten $\hat{\theta}, \hat{\phi}$ berechnet und dann mit der Methode der kubischen Polynome auf die übrigen, vom Benutzer definierten Gitterpunkte interpoliert. Nach wenigen Iterationen wird Konvergenz erzielt. Die ersten beiden Terme in Gleichung 4.5 werden extra berechnet, da diese durch die Iterationen nicht beeinflusst werden.

Die hier benutzte, vollsphärische Version von SCIATRAN wird als CDIPI-Version bezeichnet. **CDIPI** steht für *Combined Differential-Integral Approach involving the Picard Iterative Approximation*.

4.2 Berechnung des Luftmassenfaktors

Um den Luftmassenfaktor zu ermitteln, werden in SCIATRAN zwei Rechnungen durchgeführt, die sich nur darin unterscheiden, daß die Intensitäten einmal mit und einmal ohne den betreffenden Absorber j bestimmt werden. Der **Luftmassenfaktor** ergibt sich dann aus:

$$\text{G 4.10: } LMF_j(\theta, \varphi, \vartheta, \lambda) = \frac{1}{VOD_j(\lambda)} \ln \left(\frac{I_{+j}(\theta, \varphi, \vartheta, \lambda)}{I_j(\theta, \varphi, \vartheta, \lambda)} \right)$$

Dabei sind I_{+j} und I_j die Intensitäten mit und ohne Absorber j . Die vertikale optische Dicke VOD_j vom Boden bis zur oberen Grenze z_0 der Atmosphäre ist definiert durch:

$$\text{G 4.11: } VOD_j(\lambda) \equiv \int_0^{z_0} dz \rho_j(z) \sigma_j(\lambda, z)$$

Der so berechnete Luftmassenfaktor besitzt nur in einer optisch dünnen Atmosphäre Gültigkeit: Die Lichtwege der Photonen müssen für eine Atmosphäre mit und ohne Absorber gleich sein. Dies ist nicht der Fall für Ozon im ultravioletten Spektrum (siehe Abschnitt 4.4).

Die Luftmassenfaktoren werden für unterschiedliche Wellenlängen, Beobachtungsgeometrien und Absorber berechnet und nach Höhenwinkel und Absorber sortiert in verschiedene Tabellen geschrieben. Die Unterscheidung verschiedener Beobachtungsgeometrien wurde im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal durchgeführt.

4.3 Modellstudien für den Luftmassenfaktor des Sauerstoffdimers O_4

Die prinzipielle Eignung des verwendeten Strahlungstransportmodells SCIATRAN zur Interpretation sowohl von Zenital als auch von Schrägmessungen wurde bereits in mehreren Studien z. B. von *Rozanov* (2001) und *Wittrock* (2000b und 2002) belegt (Abb. 4.1). Deshalb erfolgt in diesem Abschnitt

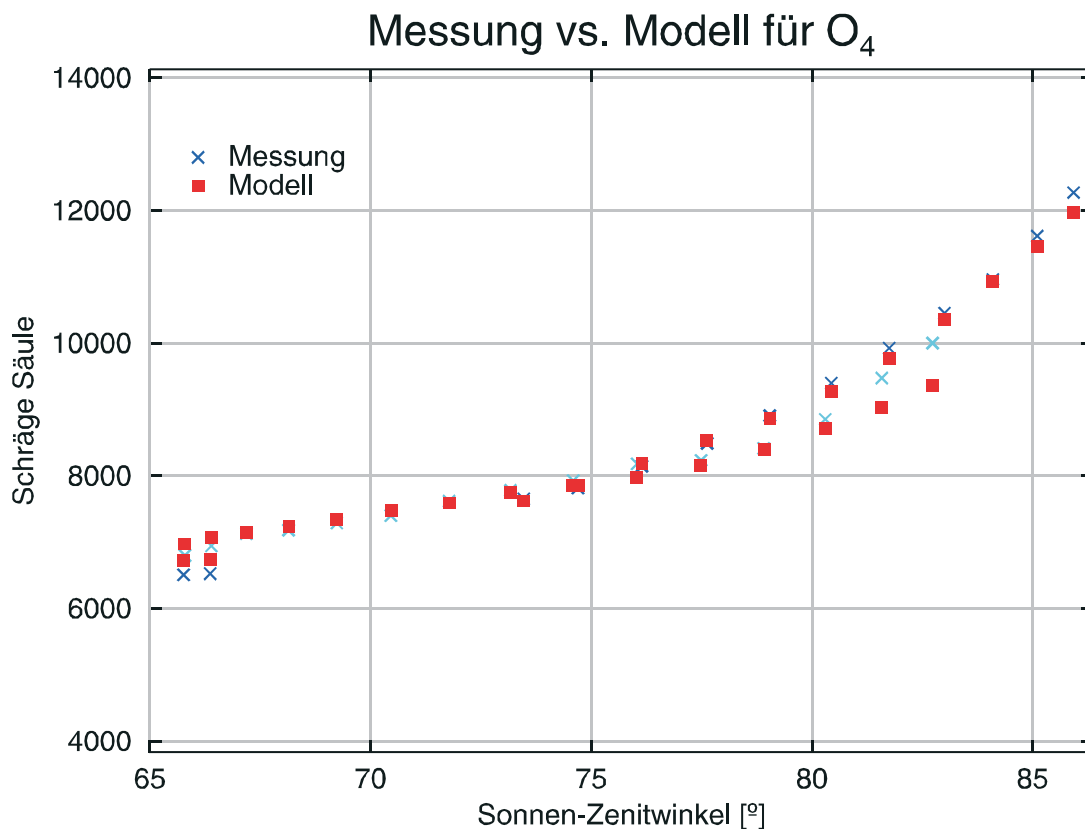


Abbildung 4.1: Vergleich von Modellrechnungen und Messungen der schrägen Differenzsäule des Absorbers O_4 für den 27. April 1999 in Ny-Ålesund (Blickrichtung 4°), übernommen von *Wittrock*, 2000b.

eine genauere Untersuchung des Einflusses der zur Simulation notwendigen Eingabeparameter. So muß eine Klimatologie übergeben werden, die Höhenprofile vom Druck, von der Temperatur und den Mischungsverhältnissen der relevanten Absorber enthält. Essentiell ist dabei das Ozon und natürlich der Absorber, für den die Luftmassenfaktoren berechnet werden sollen. Für Ozon und O_4 stehen dafür Ozon- und Wetersonden zur Verfügung, die regelmäßig in Ny-Ålesund

gestartet werden. Diese Daten werden auf das Höhengitter von SCIATRAN interpoliert und ab der Platzhöhe der Sonden (mindestens 27 km) bis zu einer Höhe von 65 km mit Daten aus der MPI-Klimatologie (Brühl und Crutzen, 1992) und darüber mit der US-Standardatmosphäre ergänzt. Für das Stickstoffdioxid NO_2 wird in der Stratosphäre die MPI-Klimatologie und für Brommonoxid ein an stratosphärische Ballonmessungen (Harder et al., 1998) angelehntes, synthetisches Profil benutzt. Die Mischungsverhältnisse in der Troposphäre werden individuell angepaßt (Kapitel 7).

Auch die Aerosole in der Atmosphäre lassen sich in Profilen angeben. Als Standardszenario wurde in der Troposphäre eine maritime Zusammensetzung der Aerosole gewählt. In der Stratosphäre befinden sich lediglich gealterte, vulkanische Aerosole und darüber Meteoritenstaub. In den untersten 5 km wurde eine Luftfeuchtigkeit von 50% gewählt. Die Extinktion wird in einem Profil übergeben, das an Messungen angepaßt wurde (siehe auch Abb. 4.5, S. 55, Herber, 2002)

In der hier genutzten Version von SCIATRAN finden Wolken derzeit keine Berücksichtigung.

Für die Albedo wurde im Februar ein Wert von 0,9 angenommen, was der Albedo von frisch gefallenem Schnee entspricht. Im März ist der Schnee bereits gealtert und fängt auch schon an zu schmelzen. Außerdem bricht der Fjord auf. Daher wurde in diesem Monat die Albedo auf 0,7 gesetzt. Für April und Mai wurde mit einer Albedo von 0,5 und für den Rest des Jahres mit einer Albedo von 0,15, was der Albedo von Wasser gleichkommt, gerechnet.

Um einen Eindruck von den Auswirkungen durch Änderungen der Parameter zu erhalten, wurde eine Reihe von Luftmassenfaktoren für den troposphärischen Absorber O_4 (siehe Abschnitt 6.3 und 7.1) berechnet und daraus ermittelt, wie sich die veränderten Luftmassenfaktoren LMF' auf die vertikalen Säulen im Vergleich zu einem Referenzwert LMF^{Ref} auswirken. Die prozentuale Änderung δV der vertikalen Säule ergibt sich aus:

$$G\ 4.12: \delta V = 100 \cdot \left(\frac{LMF^{Ref} - LMF_M^{Ref}}{LMF' - LMF_M'} - 1 \right)$$

Der Index M kennzeichnet einen Luftmassenfaktor, der dem Mittagsbezug entspricht. Die Diagramme der Abbildungen 4.1 bis 4.8 sind also folgendermaßen zu verstehen: Die vertikale Säule V (berechnet mit dem Bezug LMF^{Ref}) erhält man aus der vertikalen Säule V' (berechnet mit dem aktuellen LMF') vergrößert oder verkleinert um die prozentuale Änderung δV .

4.3.1 Azimut

Für unterschiedliche Höhenwinkel, nämlich 3° , 10° und 18° wurden Luftmassenfaktoren berechnet und nach dem relativen Azimut sortiert. Die Diagramme in Abbildung 4.2, S. 53, geben an, um wieviel Prozent sich die vertikale Säule ändert, wenn in der Berechnung dieser statt eines Luftmassenfaktors mit einem relativen Azimut, der in der Legende angegeben ist, einer mit einem Azimutwinkel von 90° verwendet wird. Generell werden die Abweichungen größer, je höher der Elevationswinkel der Beobachtungsgeometrie ist. Der Fehler wird schnell größer, wenn die Blickrichtung sich der Richtung der Sonne nähert und erreicht hier bis zu 200%. Hierbei sind jedoch zwei Dinge zu beachten:

I SCIATRAN berücksichtigt nicht den direkten Strahl, so daß das Modell in jedem Fall die Strahlung für 0° relativen Azimut und Elevationswinkel gleich SZW falsch berechnet.

2 Der Meßaufbau ist so konfiguriert, daß Schrägmessungen mit $\pm 10^\circ$ relativen Azimut ausgeschlossen werden, um Beschädigungen am Aufbau zu vermeiden (siehe auch Kapitel 5). Aus Konsistenzgründen werden jedoch auch diese Modellergebnisse dargestellt.

Die Abweichung zu kleinen relativen Azimutwinkeln ist im wesentlichen Folge der im Modell implementierten Aerosolphasenfunktion (Mie-Theorie), die ihr Maximum in Vorwärtsrichtung hat.

Maxima der Abweichung ergeben sich generell bei SZW von 65° sowie 85° bei kleinen Elevationswinkeln. Überraschenderweise verändert sich die Lage des Maximums auch dann nicht, wenn ein Mittagsbezug bei einem anderen SZW gewählt wird. Lediglich die Absolutabweichung wird kleiner bei einem Bezug mit kleinerem SZW und größer bei einem Bezug mit größerem SZW.

Generell ist der Fehler für relative Azimutwinkel größer als 90° (von der Sonne abgewandt) kleiner als 10%.

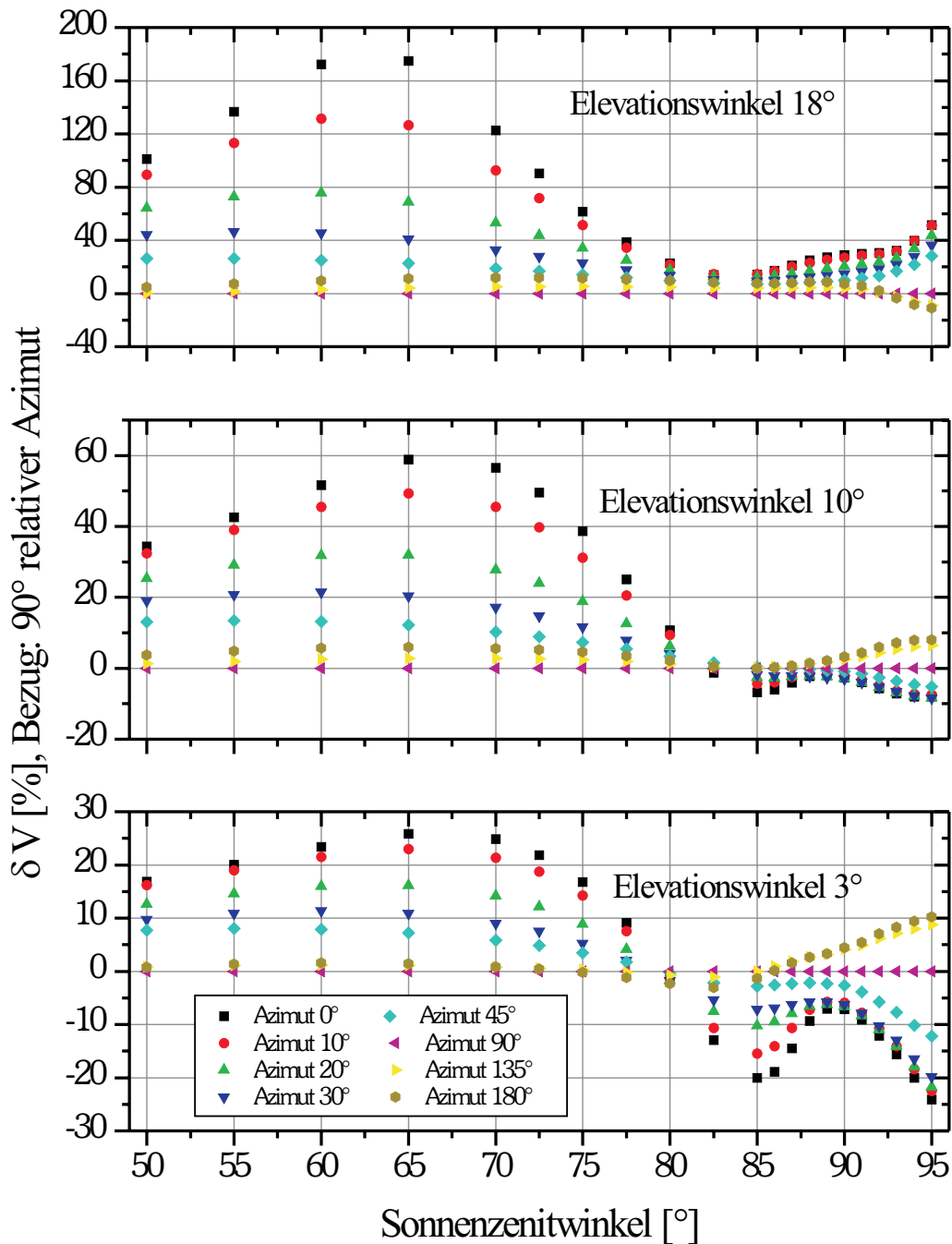


Abbildung 4.2: Einfluß des relativen Azimutwinkels auf die vertikale Säule.

4.3.2 Albedo

Die Diagramme in Abbildung 4.3, S. 54, zeigen den Fehler in der vertikalen Säule, wenn mit einem falschen Albedo gerechnet wird. Bei einem Höhenwinkel von 3° ergibt sich eine relativ konstante Überschätzung, wenn mit zu niedriger Albedo gerechnet wird und eine Unterschätzung der vertikalen Säulen bei zu großer Albedo. Bei 18° Elevation erhält man

die gleiche Tendenz, allerdings große Fehler bei einem relativen Azimut von 0° (Interpretation siehe Abschnitt 4.3.1). Unter Vernachlässigung des relativen Azimuts von 0° und 45° ist die Abweichung infolge eines falsch angenommenen Wertes für die Albedo kleiner als 20% für alle SZW.

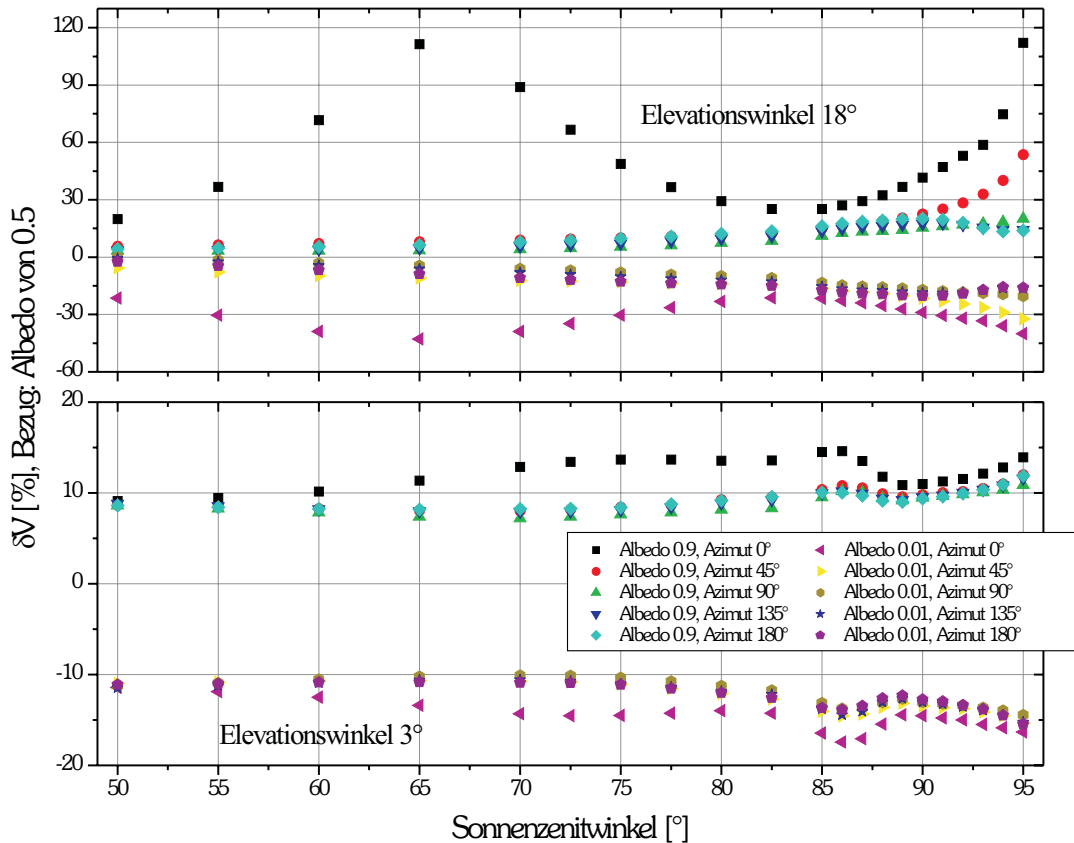


Abbildung 4.3: Einfluß der Albedo auf die vertikale Säule.

Das Diagramm 4.4, S. 55, zeigt den relativen Luftmassenfaktor, also die Differenz aus aktuellem Luftmassenfaktor und dem Luftmassenfaktor des Mittagszenitbezugs. Man kann erkennen, daß ΔLMF mit größerer Albedo kleiner wird. Dadurch ergibt sich für die Schrägmessungen eine **größere Empfindlichkeit** bei kleiner Albedo. Dieses etwas überraschende Ergebnis läßt sich anschaulich so erklären, daß der Einfluß der Mehrfachstreuung sowie der einmaligen Reflexion am Erdboden und nachfolgender Einfachstreuung in das Teleskop für Zenitmessungen bei kleiner Albedo zu vernachlässigen ist, mithin die Differenz des Lichtweges zwischen Zenitmessung und Schrägmessung größer wird.

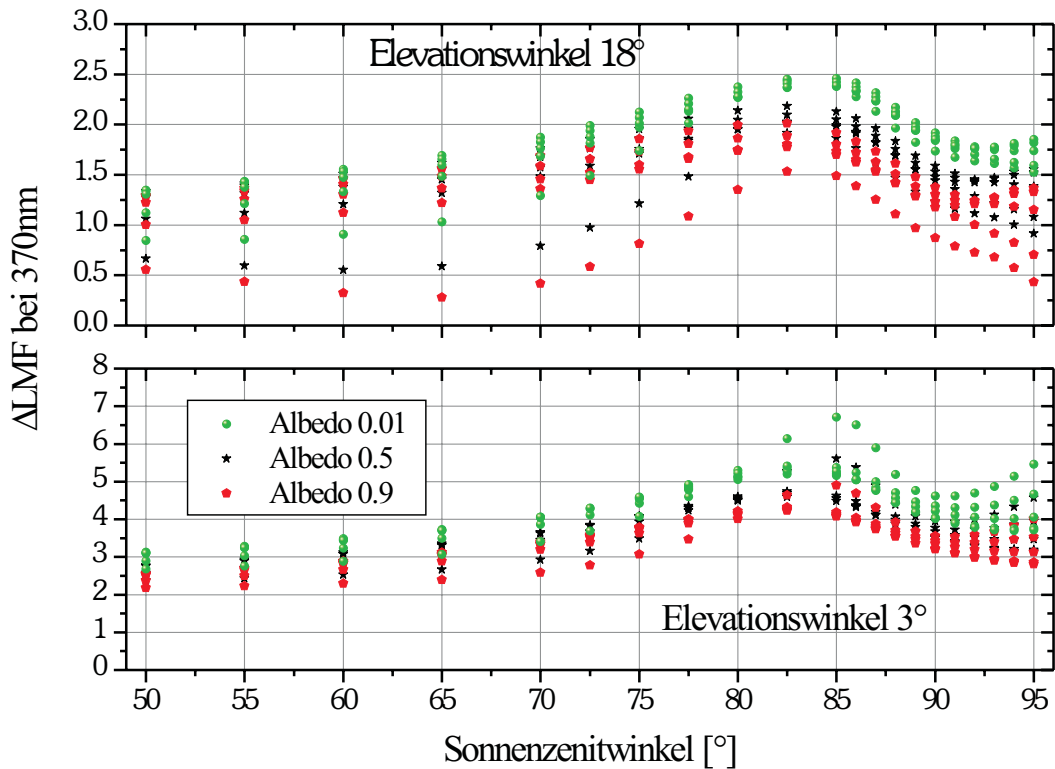


Abbildung 4.4: Einfluß der Albedo auf den LMF. Die Streuung der Werte kommt durch die verschiedenen Azimutwinkel zustande, die hier aus Gründen der Übersicht nicht gekennzeichnet sind.

4.3.3 Aerosole

Hier wurde der Extinktionskoeffizient der Aerosole verändert. Einmal wurden Luftmassenfaktoren völlig ohne Aerosole berechnet und dann mit zwei unterschiedlichen Extinktionsprofilen: einer Hintergrundkonzentration und mit stark erhöhter Extinktion (Abb. 4.5). Wie bereits einleitend erwähnt sind die Profile an Messungen angelehnt, die während der ASTAR-Kampagne im Jahr 2000 durchgeführt wurden (Herber, 2002).

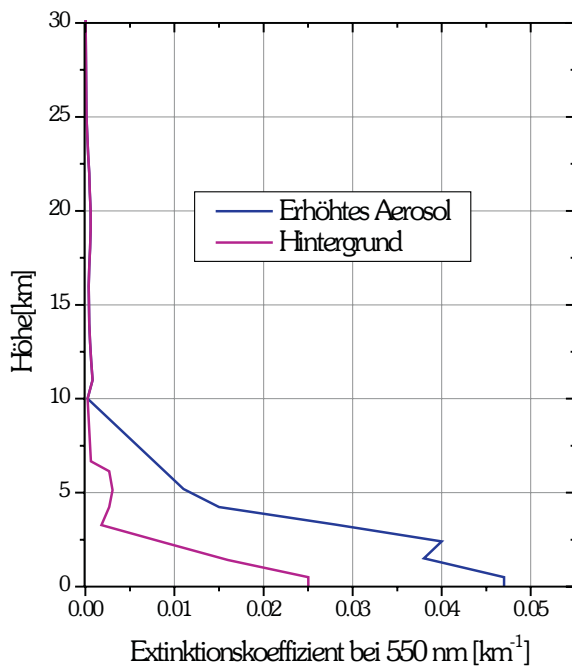


Abbildung 4.5: Typische Extinktionsprofile für arktisches Aerosol.

Bei falsch gewählter Extinktion, wie auch schon bei der Albedo, sind die Einflüsse besonders groß, wenn das Teleskop unter einem großen Höhenwinkel Richtung Sonne zeigt. Man erhält dadurch nicht nur eine einfache Skalierung, sondern zusätzlich einen fehlerhaften Tagesgang (Abb 4.6, S. 56).

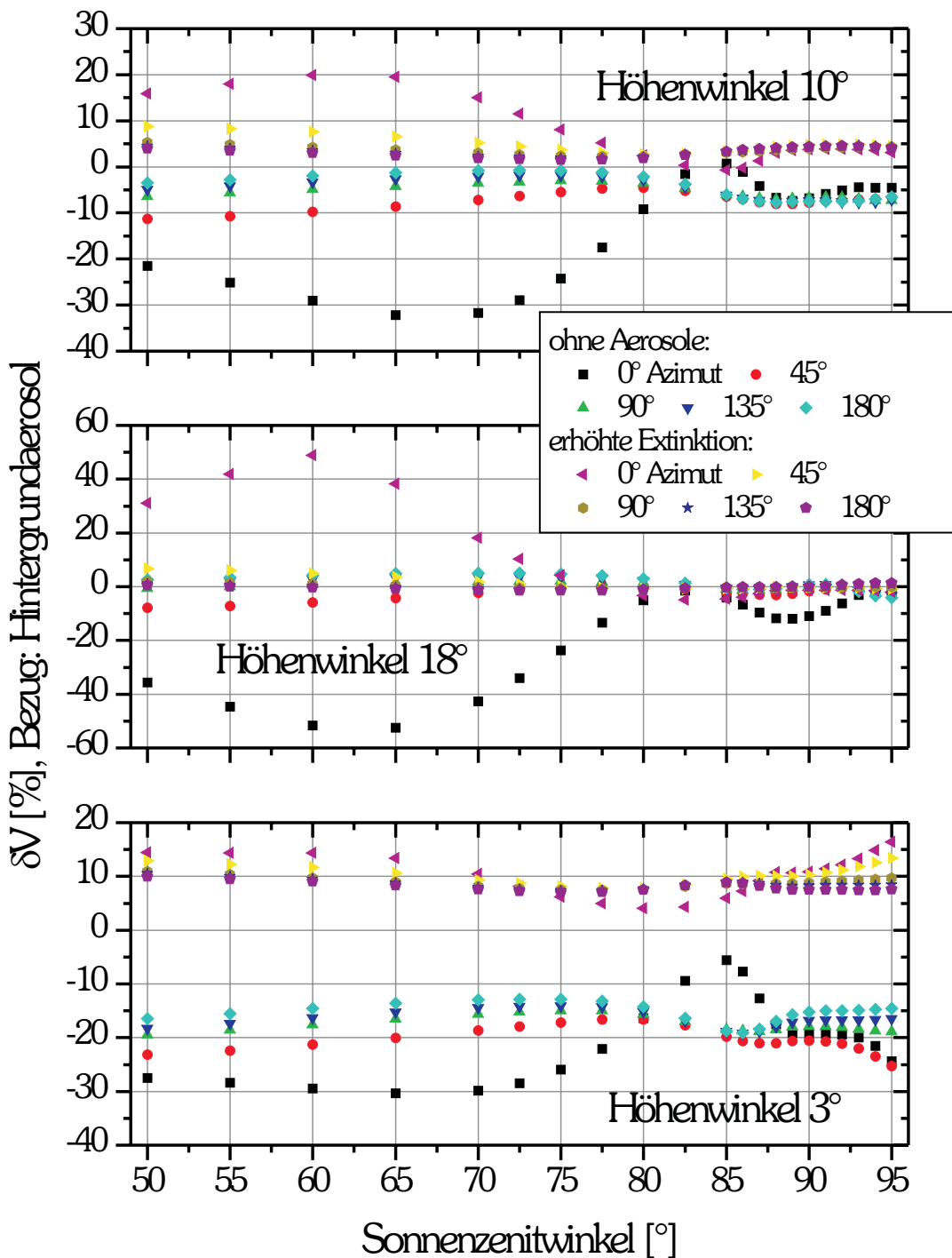


Abbildung 4.6: Einfluß des Aerosolszenarios auf die *wahre* vertikale Säule.

Auch ohne die relativen Azimutwinkel von kleiner gleich 45° kann der durch ein falsches Aerosolszenario verursachte Fehler bis zu 20% betragen.

4.3.4 Refraktion

Durch die Refraktion kann die Sonnenscheibe in der Dämmerungsphase noch über dem Horizont gesehen werden,

obwohl sie geometrisch bereits untergegangen ist. Dadurch wird also der Lichtweg verlängert und die relativen Luftmasenfaktoren troposphärischer Absorber für große Sonnenzenitwinkel vergrößert. Der Fehler, der sich in der Bestimmung der vertikalen Säule ergibt, wenn Refraktion nicht berücksichtigt wird, beträgt ab 80° Sonnenzenitwinkel etwa 1%, je nach Beobachtungsgeometrie. Somit kann in den meisten Fällen auf die Berücksichtigung der Refraktion verzichtet werden¹.

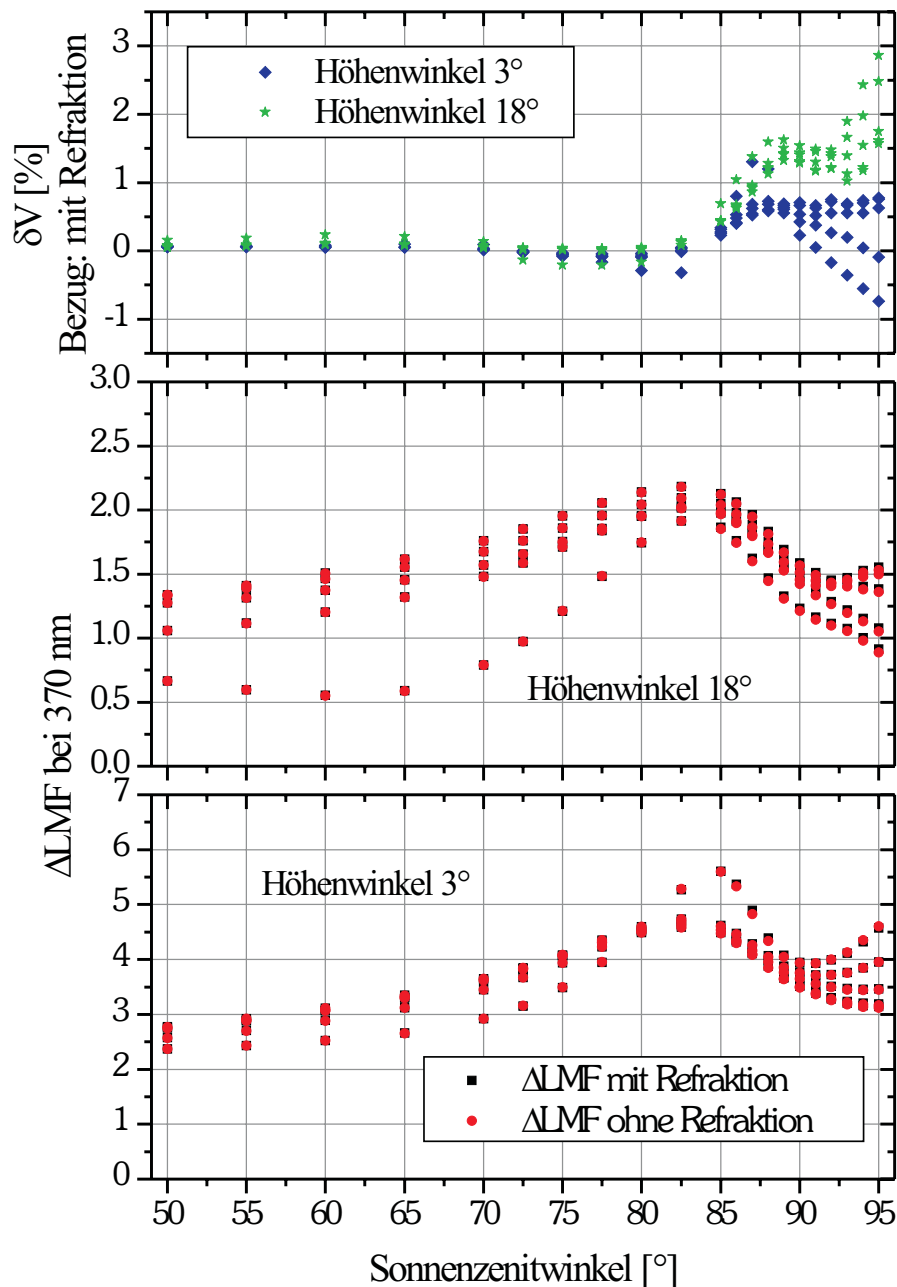


Abbildung 4.7: Einfluß der Refraktion auf vertikale Säule und LMF.

1 Alle hier gezeigten Anwendungen wurden jedoch mit Refraktion gerechnet!

4.3.5 Iterationen

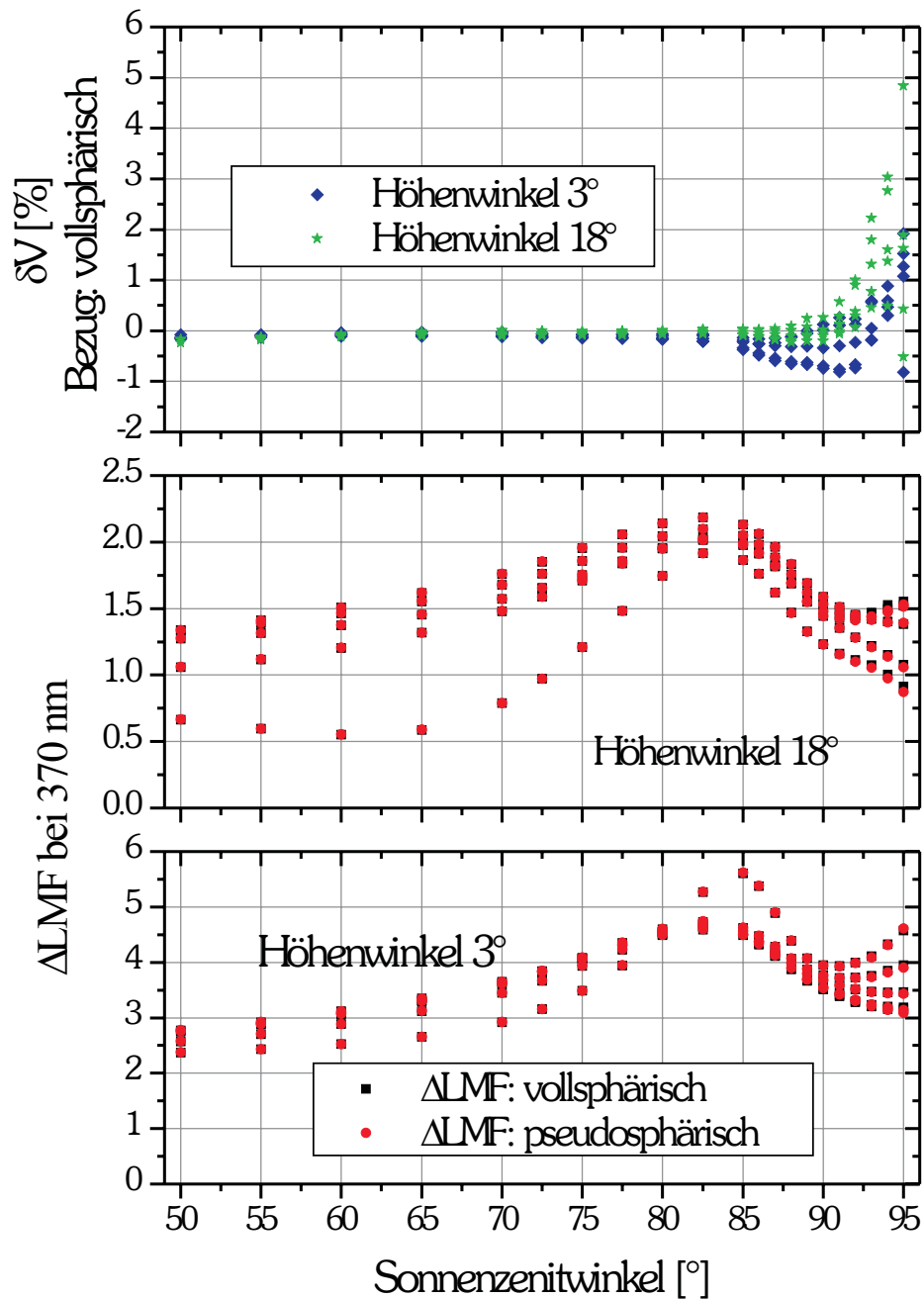


Abbildung 4.8: Einfluß der Anzahl der Iterationen auf vertikale Säule und LMF.

Die Anzahl der Iterationen entscheidet über die Geometrie in der mathematischen Behandlung der Atmosphäre. Bei einer Iteration wird lediglich die Strahlungstransportgleichung in ihrer Differentialform für die pseudosphärische Atmosphäre gelöst. Erst ab zwei Iterationen wird die vollsphärische Geometrie der Atmosphäre berücksichtigt. Unterschiede in den Luftmassenfaktoren ergeben sich annähernd nur bei sehr großen Sonnenzenitwinkeln. Erst für SZW $> 92^\circ$ wird der Fehler größer als 1%.

4.3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Modellstudien der vorangegangenen Abschnitte haben gezeigt, daß die Modellparameter Refraktion sowie Anzahl der Iterationen als Fehlerquellen fast zu vernachlässigen sind. Sie spielen nur bei sehr großen SZW eine Rolle. Dies hat unmittelbare Folgen für die praktische Einsetzbarkeit des Strahlungstransportmodells, denn durch Vernachlässigung beider Parameter kann insgesamt etwa ein Faktor 50 in der Rechenzeit gewonnen werden (Iteration 10, Refraktion 5). Von entscheidender Bedeutung für die Interpretation der Ergebnisse ist jedoch die Berücksichtigung des relativen Azimutwinkels bei der Bestimmung von vertikalen Säulen. Dies ist innerhalb der Arbeit durchgeführt worden (siehe Kapitel 6 und 7).

Während die Albedo noch relativ genau berücksichtigt werden kann (siehe auch Kapitel 7), bleiben bei der Frage nach dem richtigen Aerosolszenario doch große Unsicherheiten. Dieser Eingabeparameter ist somit die größte Fehlerquelle bei der Interpretation der Schrägmessungen. Es sind insbesondere noch weitere Informationen über das Streuverhalten der verschiedenen Aerosoltypen notwendig.

4.4 Erweitertes DOAS

Die Idee hinter DOAS bildet die Trennung von Strahlungstransport und Absorption: Zuerst werden im DOAS-Fit die Absorptionen quantifiziert und dann erst durch die Umwandlung der schrägen in vertikale Säulen mit dem Luftmassenfaktor der Weg der Photonen durch die Atmosphäre berücksichtigt. Ozon absorbiert allerdings im ultravioletten Spektralbereich so stark, daß der Lichtweg der Photonen nicht mehr als unabhängig von der Ozonkonzentration angesehen werden kann: Es sind diejenigen möglichen Photonenwege wahrscheinlicher, die eine kürzere Strecke durch Gebiete mit hoher Ozonkonzentration zurückgelegt haben. Daraus resultiert eine starke Wellenlängenabhängigkeit des Luftmassenfaktors von Ozon. Ferner ergeben sich aus der großen Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnittes von Ozon im betrachteten Wellenlängenbereich ebenfalls Schwierigkeiten in der Ermittlung der Luftmassenfaktoren (Richter, 1997).

Diese Probleme lassen sich umgehen, wenn in Gleichung 3.3 im ersten Term im Exponenten der Exponentialfunktion eine **schräge optische Dicke** SOD_{Ozon} , allerdings hier nur für Ozon, eingeführt wird, die analog zu der vertikalen optischen Dicke formuliert werden kann:

$$G\ 4.13: SOD_{Ozon}(\theta, \varphi, \vartheta, \lambda) \equiv \int ds \rho_{Ozon}(s) \cdot \sigma_{Ozon}(\lambda, s)$$

Damit wird die Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnittes nicht länger vernachlässigt und es ergibt sich:

$$\text{G 4.14: } I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ \begin{array}{l} -SOD_{Ozon}(\theta, \varphi, \vartheta, \lambda) \\ -\sum_j \sigma_j(\lambda) S_j \\ -\sigma_{Ray} S_{Ray} \\ -\sigma_{Mie} S_{Mie} \end{array} \right\}$$

Die vertikalen optischen Dicken werden in SCIATRAN berechnet. Daraus erhält man die schrägen optischen Dicken, indem die vertikalen optischen Dicken mit dem entsprechenden Luftmassenfaktor multipliziert werden. Außerdem werden diese noch mit der vertikalen Säulendichte der Modellatmosphäre normiert:

$$\text{G 4.15: } SOD_{Ozon}^N(\theta, \varphi, \vartheta, \lambda) = \frac{LMF(\theta, \varphi, \vartheta, \lambda) \cdot VOD_{Ozon}}{\text{Gesamtsäule}}$$

Der Übergang zu den Differenzen der schrägen optischen Dicken:

$$\text{G 4.16: } \Delta SOD_{Ozon} = SOD_{Ozon} - SOD_{Ozon}^{M,Z}$$

und die Approximation von langsam variierenden Anteilen inklusive der Streuung erfolgt analog zu der Darstellung in den Abschnitten 3.3 und 3.4:

$$\text{G 4.17: } \frac{I_0^{M,Z}(\lambda)}{I(\lambda)} = \exp \left[V_{Ozon} (\Delta SOD_{Ozon}^N)' + \sum_j \sigma_j'(\lambda) - \sum_p a_p \lambda^p \right]$$

Die Skalierungsfaktoren in der linearen Anpassung ergeben somit direkt die vertikalen Säulendichten für Ozon.

5 Messungen in Ny-Ålesund

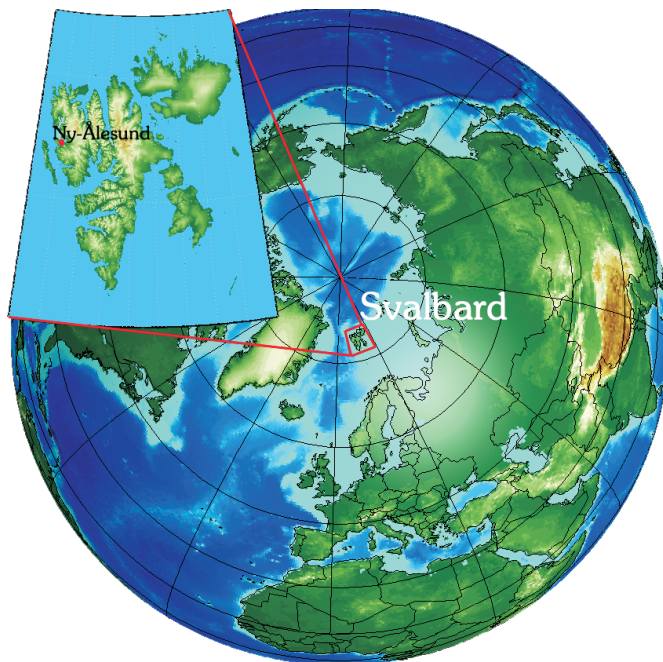


Abbildung 5.1: Lage des Meßstandorts.

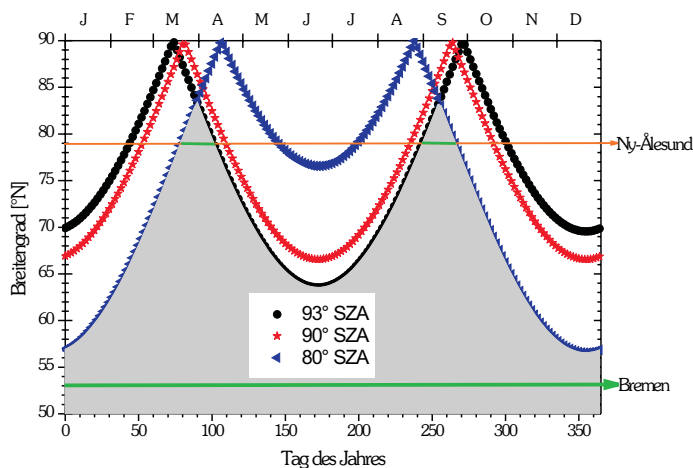


Abbildung 5.2: Jahresgang der SZW. Grün gekennzeichnet sind die Tage im Jahr, an denen sowohl 80 als auch 93° SZW am jeweiligen Standort erreicht werden.

In diesem Kapitel werden der Aufbau und die automatischen Messungen dargestellt, mit denen die Spektren von gestreutem Sonnenlicht und die Kalibrationsmessungen auf **Spitzbergen** aufgenommen werden. Zunächst möchte ich aber den Standort auf Spitzbergen kurz beschreiben:

Der Ort **Ny-Ålesund** ($78^{\circ}55'N$, $11^{\circ}56'O$), im Nordwesten von Spitzbergen (Abb. 5.1), liegt am Kongsfjord umgeben von Bergen und Gletschern (siehe auch das Bild auf der Titelseite). Aufgrund des milden Klimas ist die Inselgruppe **Svalbard**, zu der Spitzbergen gehört, besonders geeignet für naturwissenschaftliche Forschung in der Arktis. Ny-Ålesund, gegründet Anfang des letzten Jahrhunderts als Siedlung für Arbeiter eines Kohlebergwerks, dient heute als internationale Forschungsbasis.

Mitternachtssonne herrscht dort vom 17. April bis zum 27. August, vollständige Dunkelheit vom 13. November bis zum 31. Januar. Die Lichtverhältnisse lassen Messungen von Mitte Februar bis Ende Oktober zu. Dann wird der notwendige Sonnenzenitwinkel von weniger als 95° erreicht. Ein

kontinuierlicher Meßbetrieb findet von Mitte April bis Anfang September statt. Die stetig wechselnden zur Verfügung stehenden SZW (siehe auch Abb. 5.2, S. 61) schaffen besondere Probleme bei der Auswertung der Streulichtspektren. So sind z.B. im Sommer SZW und mithin Ozonabsorptionen relativ klein, was im Vergleich zu Bremen andere Techniken zur Bestimmung der vertikalen Ozonsäulen notwendig macht (s. auch die Abschnitte 4.4 und 7.4).

Für die Schrägmessungen von Sonnenlichtspektren sind vor allem die Sichtverhältnisse interessant. Auf Spitzbergen ist der Himmel häufig bedeckt. Gerade im Sommer und Herbst zieht auch Nebel auf. Klare Tage über einen längeren Zeitraum kommen oft nur im Frühjahr vor, wobei man dann jedoch zum Teil bis zu 100 km weit sehen kann. Um die Sichtverhältnisse zu überprüfen, wurde eine Kamera, die einmal pro Stunde ein Bild aufnimmt, in die gleiche Richtung wie das Seitenteleskop aufgestellt. Das Teleskop und der übrige Meßaufbau sind im **NDSC**¹-Gebäude untergebracht. Auf dem Dach der Station ist die Eingangsoptik so montiert, daß das Seitenteleskop in Richtung Fjordausgang zeigt, da nur dort Beobachtungen unter kleinsten Höhenwinkeln möglich sind.

5.1 Aufbau

Der Meßaufbau ist in Abb. 5.3, S. 63, skizziert. Streulicht wird über ein **Teleskop** in einen Lichtleiter eingekoppelt und dann in einem Gitterspektrometer spektral zerlegt. Die Spektren werden mit einem Detektor erfaßt und von dem PC, der ebenfalls die Meßgeräte steuert, gespeichert.

Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Komponenten folgt.

Eingangsoptik mit integrier- ter Kalibrier- einheit

Die Teleskopkiste wurde aus einem handelsüblichen Edelstahlkasten mit wasserdicht verschließbarer Tür hergestellt. Sie fügt sich aus einem oberen und einem unteren Teil, der Teleskop- und der Kalibriereinheit, zusammen, wie in Abb. 5.4, S. 63, dargestellt wird.

Der obere Teil dient dazu, diffuses Sonnenlicht aus verschiedenen Richtungen einzufangen. Dafür wurden im Dach der Kiste ein rundes Quarzglasfenster A für die Zenitmessungen und in der linken Wand ein rechteckiges Fenster B für Messungen in verschiedenen Höhenwinkeln eingefügt. Das Quarzglas ist durchlässig für ultraviolette Strahlung. Um Einstrahlung von direktem Sonnenlicht zu vermeiden, werden die Fenster mit einem Tubus bzw. mit Blenden beschattet.

1 NDSC steht für Network for Detection of Stratospheric Change

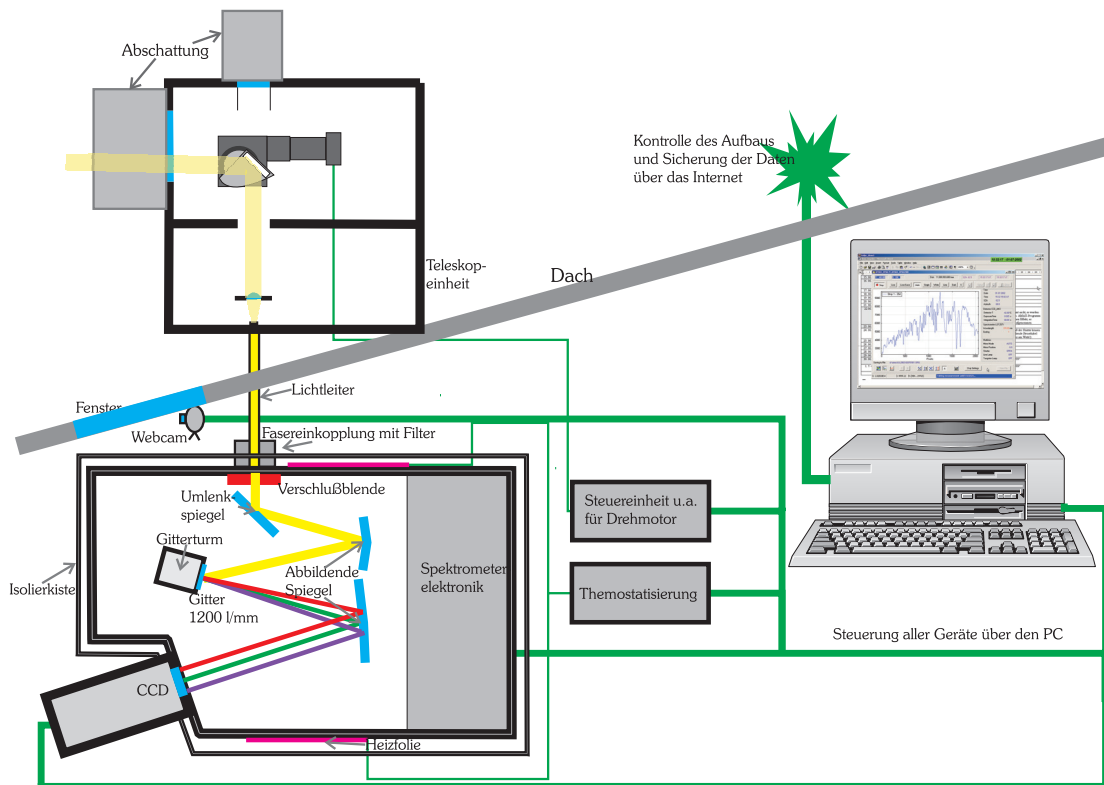


Abbildung 5.3: Schema des Meßaufbaus in Ny-Ålesund.

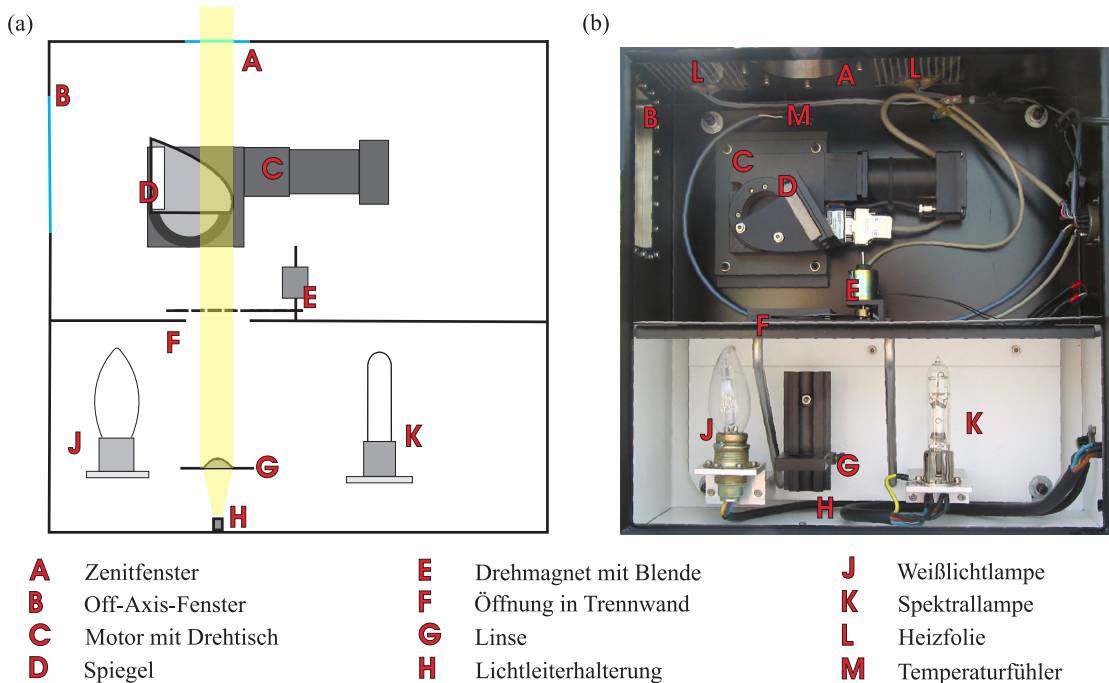


Abbildung 5.4: Schema des neuen Eingangsteleskops. Es ermöglicht die freie Wahl von Beobachtungswinkeln zwischen 0 und 30° über dem Horizont (s. auch Text).

Abb. 5.4(a), S. 63, zeigt die Optik im Zenitmodus. Das Sonnenlicht, welches durch das Fenster A eindringt, fällt durch die Öffnung F auf eine plankonvexe Linse G. Die Linse ist mit einem Reiter auf einer optischen Schiene befestigt, die es ermöglicht, die Linse im Abstand der Brennweite $f = 50$ mm vom Lichtleiterhalter H zu positionieren.

Im Schrägmodus (Abb. 5.4(b), S. 63) schränkt der Spiegel D das Gesichtsfeld des Fensters B ein und verdeckt simultan das Fenster A. Nur das Licht, welches unter einem bestimmten Höhenwinkel durch das Fenster B fällt, wird vom Spiegel in Richtung der Öffnung F reflektiert und von der Linse G auf den Lichtleiter fokussiert. Der Spiegel D ist auf einem Drehtisch C montiert, der von einem Motor gesteuert wird. Der Drehmotor C kann den Spiegel in beliebige Positionen fahren, um Licht aus Höhenwinkeln zwischen 0° und 30° zu untersuchen.

Der obere Teil der Kiste sowie die Innenseiten der Sonnenblenden wurden geschwärzt, um Streulicht zu unterdrücken. Heizfolien L wurden an die Rückseite, an die Decke und in die Tür der Kiste eingeklebt, um die Betriebstemperatur von mindestens -5°C des Drehmotors C zu gewährleisten und um ein Zufrieren der Fenster zu vermeiden.

Die Kalibriereinheit befindet sich im unteren Teil der Teleskopkiste, der vom oberen Teil lichtundurchlässig separiert werden kann, indem die Öffnung F in der Trennwand mit einer Blende von einem Drehmagneten E geschlossen wird. Die Quecksilber-Cadmium-Lampe K dient zur Wellenlängenkalibrierung der Spektren, und die Halogenlampe J hilft bei der Erkennung des Etaloneffektes. Die Kalibration wird weiter unten beschrieben. Um möglichst viel Licht der Lampen in den Lichtleiter einzukoppeln, wurde der untere Teil des Kastens mit hochreflektierender Folie ausgekleidet.

Eine Steuerungseinheit, die vom PC Befehle erhält, betätigt die Lampen und den Magneten der Blende und fährt den Drehmotor. Außerdem erhält sie Signale vom Temperaturfühler L zum Schalten der Heizfolien.

Lichtleiter

Im Lichtleiter sind zylindrische Quarzfasern zu einem Faserbündel zusammengefaßt. Lichtleiter nutzen das Prinzip der Totalreflexion. Eine Faser besteht aus einem Kern mit größerer Brechzahl als die, welche die Ummantelung aufweist. Lichtleiter ermöglichen flexible Transmission über längere Wegstrecken mit geringem Lichtverlust.

Auf der Teleskopseite sind die 76 Einzelfasern mit einem jeweiligen Durchmesser von $150\ \mu\text{m}$ des Kerns in einem Kreis angeordnet. Zum Spektrometer hin teilt sich der Lichtleiter nach 5 m und die jeweils zweimal 38 Fasern reihen sich untereinander in den Endstücken zu Spalten von $150\ \mu\text{m}$ Breite und ca. 7 mm Höhe an. Die Y-Faser ermöglicht es, zwei Spektrometer simultan mit nur einer Eingangsoptik zu betrei-

ben. Insgesamt ist der Lichtleiter 6 m lang.

Jede Einzelfaser im Lichtleiter allein wirkt depolarisierend. Polarisation von Sonnenlicht entsteht z. B. durch Streuung an Luftmolekülen. Um die Güte der Depolarisation zu überprüfen, wurden Spektren des Lichts der Halogenlampe aufgenommen. In einem Fall wurde das Licht der Lampe direkt über einen Polarisator in das Spektrometer eingekoppelt und bei einer zweiten Versuchsreihe mit Hilfe des Lichtleiters, vor den der Polarisator gehalten wurde. Die Testmessungen zeigten deutlich, daß der verwendete Lichtleiter ausreichend depolarisierend wirkt. Die Unabhängigkeit von der Polarisation der einfallenden Strahlung ist wichtig, um Messungen miteinander vergleichen zu können, die bei verschiedenen Azimutwinkeln und somit differierenden Polarisationsrichtungen aufgenommen wurden.

Spektrometer

Das dispersive Element des verwendeten Spektrometers ist ein **Reflexionsgitter**: Auf einer Glasplatte befinden sich in regelmäßigen Abständen Rillen. Die Oberfläche des Gitters ist mit Aluminium beschichtet. Im Querschnitt besitzt das Gitter eine Sägezahnform (s. Abb. 5.5). Paralleles Licht, das auf das Gitter fällt, zeigt in der Reflexion **Interferenzerscheinungen** durch die Überlagerung von Kugelwellen. Vergleicht man zwei Lichtstrahlen gleicher Wellenlänge λ , die unter einem Winkel α auf zwei benachbarte Rillen im Abstand d einfallen, so entsteht konstruktive Interferenz in solchen Richtungen von β , für welche die **Gittergleichung**:

$$G\ 5.1: d(\sin\alpha + \sin\beta) = m\lambda$$

erfüllt ist. Dabei ist m die Ordnung der Interferenz. Der Einfallswinkel α wird positiv definiert, der Beugungswinkel β positiv, wenn er auf der gleichen Seite der Gitternormalen liegt, ansonsten negativ.

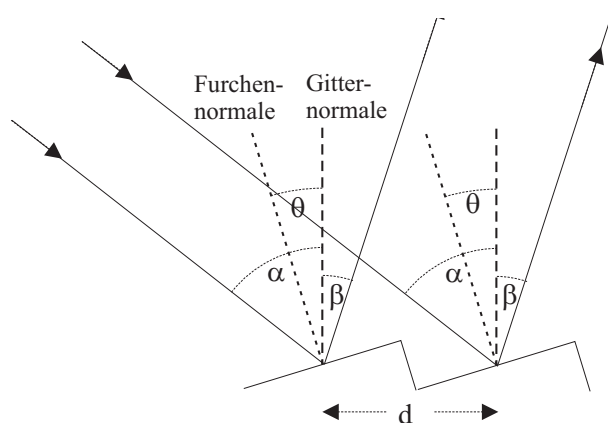


Abbildung 5.5: Aufbau eines Gitters

Die Sägezahnform des **Gitters** bewirkt, daß fast die gesamte Intensität in einem bestimmten Winkelbereich reflektiert wird. In einem Spektrum erscheint deshalb diejenige Wellenlänge eines Interferenzmaximums m -ter Ordnung unter dem zugehörigen Beugungswinkel β besonders intensiv, wenn gilt: $2\theta = \alpha + \beta$. Der Winkel θ zwischen der Gitter- und der Furchennormalen wird **Glanzwinkel** oder auch **Blazewinkel**² genannt. Der Einfallswinkel

2 Es ist im deutschen Sprachgebrauch üblich von einem Gitter zu sprechen, das bei einer bestimmten Wellenlänge *geblazed* ist.

winkel α wird von der Konstruktion des Spektrometers vorgegeben.

In diesem Meßaufbau wird das **Spektrometer** MS257, Modell 77700a der Firma L.O.T. Oriel verwendet. Es handelt sich dabei um ein abbildendes Spektrometer in asymmetrischer **Czerny-Turner-Konfiguration**. Abbildend bedeutet, daß der Eingangsspalt Punkt für Punkt in der Ausgangsebene nachgebildet wird. Allerdings wird dieses Bild vergrößert und zwar um einen Faktor 1,1 in der Horizontalen und um 1,6 in der vertikalen Richtung. Abb. 5.3, S. 63, zeigt den Strahlengang im Spektrometer: Das Licht fällt von der Eintrittsebene auf einen Planspiegel und wird von diesem auf den ersten torusförmigen **Hohlspiegel** umgelenkt. Die Brennweite $f = 222,0$ mm des Hohlspiegels entspricht der Länge des optischen Weges von der Eintrittsöffnung über den Umlenkspiegel zum Hohlspiegel, der das Licht also in Parallelstrahlen auf das Gitter reflektiert. Von dort wird das spektral zerlegte Licht auf den zweiten Hohlspiegel mit einer Brennweite $f = 257,36$ mm geworfen. Dieser bildet das Spektrum in der Ausgangsebene in einem flachen Feld der Größe 28×10 mm² ab. Das Gitter kann um eine senkrechte Achse gedreht werden, um das interessierende Wellenlängenintervall einzustellen. Diese Einstellungen lassen sich vom PC aus vornehmen. Das Spektrometer ist mit einem automatischen Gitterturm ausgestattet, der es zuläßt, bis zu vier Gitter der Größe 50×50 mm² gleichzeitig einzubauen und nacheinander anzufahren, ohne das Spektrometer öffnen zu müssen. Hier stehen zwei Gitter zur Verfügung: eines mit 1200 Linien/mm, *geblazed* bei 350nm und ein weiteres mit 600 Linien/mm, *geblazed* bei 400nm.

Die Interferenzmaxima zweier Lichtstrahlen mit den Wellenlängen λ und $\lambda + d\lambda$ treten in den Richtungen β und $\beta + d\beta$ auf. Das Verhältnis des Winkelunterschieds $d\beta$ zum Wellenlängenunterschied $d\lambda$ wird **Winkeldispersion** genannt. Man erhält sie durch Differentiation der Gittergleichung:

$$\text{G 5.2: } \frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{d \cos \beta}$$

Die **lineare Dispersion** bezieht sich auf das gesamte System des Spektrometers und hängt von der Brennweite f des zweiten Hohlspiegels ab:

$$\text{G 5.3: } \frac{dx}{d\lambda} = f \cos \beta \frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{fm}{d}$$

Die reziproke lineare Dispersion ist die eigentlich interessante Größe eines Spektrometers, da sie angibt, wie groß das Wellenlängenintervall ist, das auf einer Breite von 1 mm in der Austrittsebene des Spektrometers verteilt wird. Für das Gitter mit 1200 l/mm ergibt sich $d\lambda/dx = 3,2$ nm/mm und für das 600 l/mm-Gitter $d\lambda/dx = 6,5$ nm/mm. Bei einer Länge von

insgesamt 27,6 mm⁽³⁾ erhält man einen Bandpaß. Dies ist der nutzbare Wellenlängenbereich von 88,3 nm für das Gitter mit 1200 l/mm und 179,4 nm für das Gitter mit 600 l/mm.

Vom 1. bis zum 19. März 2002 wurden Spektren im Wellenlängenintervall von 324 nm bis 503 nm mit dem 600 l/mm-Gitter aufgenommen. Am 20. März wurde dieses Gitter gegen das Gitter mit 1200 l/mm ausgetauscht und seitdem von 325 nm bis 413 nm gemessen. Die Entscheidung zugunsten des höherauflösenden Gitters erfolgte, um die Nachweisgrenze für schwache Absorber im UV zu verbessern.

Bei Verwendung des Gitters mit 1200 l/mm wird kein extra Spalt am Eingang des Spektrometers benötigt (s. u. Abschnitt über Auflösung). Der Lichtleiter wird am Spektrometer mit einem Adapter befestigt, der das eine Lichtleiterende direkt in der Eingangsbrennebene des Spektrometers positioniert⁴. Für Messungen mit dem 600 l/mm-Gitter steht ein zweiter Adapter zur Verfügung, mit dem man den Lichtleiter möglichst nah an einen Spalt mit 100 µm Breite bringen kann. Dabei befindet sich der Spalt in der Brennebene des Spektrometers. In beide Adapter kann ein **Filter** eingesetzt werden. Der verwendete Farbglasfilter trägt die Bezeichnung UG 5. In Abb.

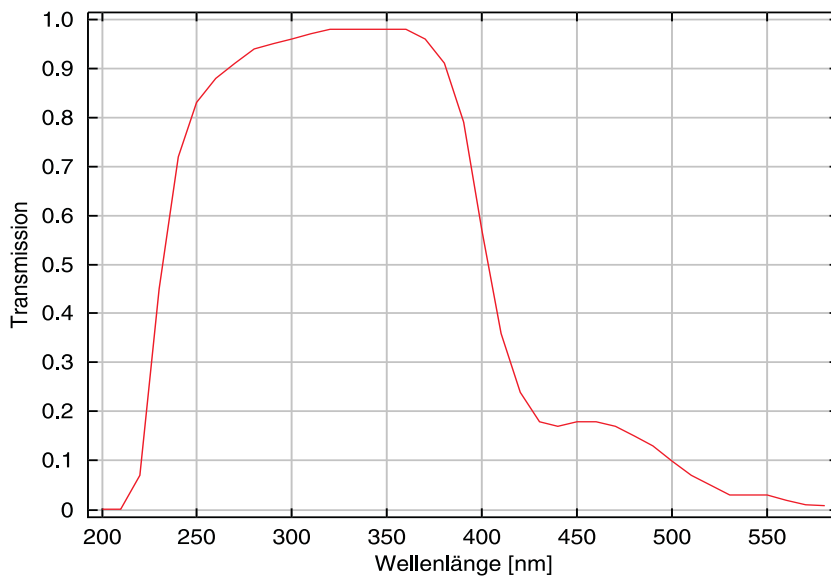


Abbildung 5.6: Transmissionskurve für den Schott-Filter UG 5.

5.6 wird die wellenlängenabhängige Transmission für einen Filter von 1 mm Dicke dargestellt. Der Filter ist also besonders geeignet für Messungen im ultravioletten Bereich des Spektrums.

Das Spektrometer ist **thermisch isoliert** in einer Aluminiumkiste, die mit Isolationsmaterial ausgekleidet wurde, untergebracht. Außerdem wird das Spektrometer

mit aufgeklebten Heizfolien über einen Regler auf etwa 35 °C thermostatisiert, um Wellenlängenverschiebungen durch Ausdehnung oder Zusammenziehen zu minimieren.

- 3 Das Feld des Spektrometers ist zwar 28,0 mm breit, allerdings ist die Detektorebene kürzer (siehe unten)
- 4 Das zweite Ende des Lichtleiters wird ab Frühjahr 2003 in ein zweites Spektrometer Licht einkoppeln, das dann im sichtbaren Spektrum auf Absorptionsstrukturen hin untersucht werden kann.

Detektor

Der Detektor beruht auf dem Prinzip der sogenannten **Charge-Coupled Devices** (CCD). Das Kernstück von CCDs ist ein Halbleiter-Nichtleiter-Metall-Kondensator: Als Basis dient ein Halbleiterplättchen aus Silizium. Auf dieses ist eine Schicht aus Siliziumdioxid (SiO_2) gewachsen. Darauf wurden in einem Rastermuster Metallquadrate, die sogenannten Pixel, angeordnet. Ein Photon mit einer Energie größer als die Bandlücke erzeugt ein Elektron-Loch-Paar, welches von dem Pixel gespeichert wird. Durch Spannungsimpulse werden die Ladungen von einem Pixel zum nächsten verschoben und dann an einen A/D-Wandler weitergegeben (DeCusatis, 1998). Während des Auslesens darf der Chip nicht weiter beleuchtet werden. Deshalb muß das Spektrometer mit einer Verschlussblende betrieben werden. Diese befindet sich an dessen Eingang.

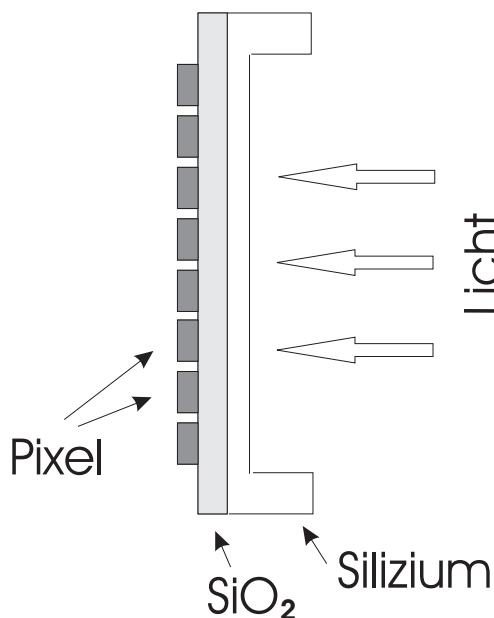


Abbildung 5.7: Schnitt durch eine CCD-Oberfläche.

CCDs zeichnen sich durch ein sehr gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis und niedrigen Dunkelstrom aus. Dunkelstrom entsteht durch thermische Energie, so daß sich auch ohne Einstrahlung von Photonen Ladungen im Chip entwickeln. Kühlung reduziert den Dunkelstrom.

Durch die Pixelstruktur (Abb. 5.7) auf dem Chip werden Photonen mit einer Wellenlänge kleiner als 400 nm reflektiert. Um trotzdem CCDs für ultraviolette Strahlung einsetzen zu können, wird die Siliziumrückfläche so dünn gemacht, daß Licht durch diese hindurch gesammelt werden kann. Man spricht dann von einer **thinned, back-illuminated CCD**. Zusätzlich wird die Rückseite mit einer Antireflexionsschicht, die im Ultravioletten optimiert ist, versehen. Das verhindert, daß die dünne Rückfläche als Etalon⁵ wirkt.

Bei der verwendeten Kamera DV 440-BU von Andor ist die Größe des *back-illuminated* Chips 2048 x 512 Pixel oder 27,6 x 6,9 mm² bei einer Pixelgröße von 13,5 x 13,5 µm². Der Detektor ist mit einem Peltier-Element versehen, das es

5 Ein Etalon ist ein dünnes und transparentes optisches Element mit zwei stark reflektierenden Oberflächen. Durch Vielfachreflexion wirkt das Etalon als Kammfilter, da nur Wellenlängen, die als ganzzahliges Vielfaches der Dicke des Etalons auftreten, dieses wieder verlassen und interferieren können. Wenn die Reflexion weniger als 100% beträgt oder die Schicht ungleichmäßig dick ist, erhält man einen aufgeweichten Filter mit breiteren Interferenzstreifen.

ermöglicht, die Kamera auf bis zu -55°C zu kühlen. Der Chip selbst befindet sich in einem evakuierten Gehäuse, um wiederum Etalon-Effekte zu vermeiden, diesmal verursacht durch einen dünnen Eisfilm, der sich auf der Kamera durch die starke Kühlung bilden kann.

Vor dem Transport des Meßaufbaus nach Ny-Ålesund wurden in Bremen Testmessungen zur Charakterisierung des Detektors durchgeführt. Das Hintergrundsignal ohne Einstrahlung von Licht wurde für verschiedene Temperaturen der Kamera und über unterschiedliche Zeitspannen aufgenommen. Es zeigte sich, daß es völlig ausreicht, die Kamera auf -40°C zu kühlen, da in den interessierenden Belichtungszeiträumen von bis zu 51,2 s der Hintergrund einfach ein konstantes Signal darstellt.

Ebenfalls wurde die Sättigungsgrenze und die Linearität des Signals überprüft. Allerdings wurde erst nach der Installation des Gerätes auf Spitzbergen durch zusätzliche Testmessungen festgestellt, daß die Sättigungsgrenze und auch die Linearität keineswegs der Gerätespezifikation des Herstellers entsprechen. Auf die speziellen Probleme, die sich durch einen Konstruktionsfehler ergeben haben, weise ich an entsprechender Stelle hin.

Spektrale Auflösung

Das Auflösungsvermögen $R = \lambda / \Delta\lambda$ eines Spektrometers ist ein Maß dafür, ob die Maxima zweier unterschiedlicher Wellenlängen λ und $\lambda + \Delta\lambda$ getrennt werden können.

Das **Auflösungsvermögen** eines Gitters ist gegeben durch:

$$\text{G 5.4: } \frac{\lambda}{d\lambda} = mN$$

und ist somit unabhängig von der Gitterkonstanten d . N ist die Strichanzahl des Gitters. In erster Ordnung ergibt sich für das Gitter mit 1200 l/mm das Auflösungsvermögen $R = 60.000$ und für das 600 l/mm-Gitter $R = 30.000$. Bei einer Wellenlänge von 400 nm kann man also Linien mit einem Wellenlängenunterschied von $\Delta\lambda = 0,007$ nm bzw. $\Delta\lambda = 0,013$ nm für das 1200 l/mm- bzw. 600 l/mm-Gitter auflösen.

Die Auflösung $\Delta\lambda$ des Detektors wird durch die lineare Dispersion und die Breite eines Pixels bestimmt. Auf einem Millimeter des Detektorchips befinden sich 74,2 Pixel (2048 Pixel auf 27,6 mm). Die Auflösung berechnet sich also nach: $1/74,2 \text{ mm} * d\lambda/dx$, und somit ist die Auflösung des Gitters um einen Faktor von fast sieben besser als die Auflösung des Detektors: 0,043 nm für das Gitter mit 1200 l/mm und 0,088 nm für das Gitter mit 600 l/mm.

In der Praxis kann eine so gute Auflösung aber nie erreicht werden, da diese auch vom Eingangsspalt und der Justage der Spiegel im Spektrometer abhängt. Die reale Auflösung läßt sich mittels Linienspektren bestimmen. Die Linie einer

Spektrallampe stellt eine gaussförmige Intensitätsverteilung dar, die Spaltfunktion (siehe auch Abbildung und Abschnitt 6.2) genannt wird. Die Auflösung entspricht dann gerade der **Halbwertsbreite**. Für die verwendete Anordnung beträgt diese ca. 0,5 nm für das 1200 l/mm-Gitter.

Lichtdurchsatz Die **F-Zahl** ist das Verhältnis von Brennweite f zum Durchmesser d der beleuchteten Fläche:

$$\text{G 5.5: } F/\# = \frac{f}{d} = \frac{1}{2 \sin \alpha}$$

Dabei ist α der halbe Öffnungswinkel. Eine kleinere F-Zahl bedeutet mehr Licht. Um den Lichtverlust in einem optischen System gering zu halten, sollten die F-Zahlen der einzelnen Komponenten gut übereinstimmen. Für das Spektrometer wurde vom Hersteller eine F-Zahl von F/3,9 angegeben. Für Lichtleiter wird gewöhnlich die **Numerische Apertur** NA angegeben, die durch die Brechzahl des Materials bestimmt wird. Sie gleicht dem Sinus des halben Öffnungswinkels α . Die Numerische Apertur von $NA = 0,12$ einer Einzel-faser entspricht F/4,2. Daher wurde für die Linse in der Eingangsoptik F/4,0 gewählt ($d = 12,5$ mm, $f = 50$ mm).

Die Gerätespezifikationen sind den zugehörigen Datenblättern und dem Buch *The Book of Photon Tools* von *Oriel Instruments* entnommen. Die Grundlagen in der Optik basieren auf den Büchern von *Schmidt* (1994) und *Demtroeder* (1999).

5.2 Der automatische Meßbetrieb

Der PC, der an den Meßaufbau angeschlossen ist, koordiniert über das **Meßprogramm MAX_OMA** (*Richter*, 1997) die Messungen.

Das Programm ermöglicht neben der Aufnahme einzelner Spektren im automatischen Meßbetrieb auch die Steuerung der gesamten Anlage sowie das Speichern der Spektren, so daß kein Eingriff von außen nötig ist.

Die Einstellungen, die in MAX_OMA vorgenommen werden können, umfassen für die Teleskopbox die Wahl der Beobachtungsgeometrie durch Drehen des Spiegels, das Schalten der Lampen und das Öffnen und Schließen der Blende. Im Spektrometer kann zwischen den beiden Gittern gewählt werden, und es kann ein individueller Spektralbereich angefahren werden. Auch die Verschußblende des Spektrometers wird durch MAX_OMA gesteuert und simultan dazu die Belichtungszeit des Detektors. Die **Belichtungszeit** kann manuell eingestellt werden oder es kann auch die optimale Belichtungszeit vom Programm selbst bestimmt werden. Dafür wird eine Testmessung mit geöffneter und danach mit ge-

geschlossener Verschlussblende durchgeführt, und die Belichtungszeit wird dann so berechnet, daß das zu erwartende Signal Zweidrittel der Sättigungsgrenze der Kamera erreicht. Weitere wichtige, regulierbare Parameter des Detektors sind dessen Temperatur und die Auslesegeschwindigkeit.

Im **automatischen Meßbetrieb** beginnt und endet die Aufnahme von Streulichtspektren bei einem Sonnenzenitwinkel von 96° . Die Belichtungszeit wird vom Programm selbst bestimmt. Die kleinstmögliche Belichtungszeit beträgt 0,05 s. Die maximale Belichtungszeit ist auf 51,2 s gesetzt. Die Belichtungszeit wird immer dann halbiert, wenn das Signal in Sättigung zu gehen droht. Die Spektren werden über alle Zeilen und außerdem über eine Zeit von einer Minute gemittelt, worauf durch Drehung des Spiegels die nächste Blickrichtung angefahren wird. Insgesamt können für den automatischen Meßbetrieb bis zu vier verschiedene Winkel für die Schrägmessungen eingetragen werden. Diese betragen hier 3° , 6° , 10° und 18° über dem Horizont. Die **Streulichtspektren** werden für jede der fünf Blickrichtungen tageweise in einzelne Dateien geschrieben.

Jede Nacht, bzw. nachmittags, wenn Polartag herrscht, werden jeweils nacheinander zehn **Spektrallampen-** und zehn **Weißlichtlampenspektren** bei einer optimalen Belichtungszeit aufgenommen, gemittelt und dann abgespeichert. Um ein stabiles Signal zu gewährleisten, werden die Lampen zuvor 20 min aufgewärmt.

Außerdem wird das **Hintergrundsignal** des Detektors mit geschlossener Verschlussblende des Spektrometers für jede der elf möglichen Belichtungszeiten gemessen und in eine Datei geschrieben.

Zusätzlich zu den Spektren wird für jeden Tag eine **Protokolldatei** angelegt, die Auskunft über die eingestellten Parameter von MAX-OMA und über Fehler gibt, die im Laufe des Tages aufgetreten sind: z.B. Überbelichtung.

Die Meßdaten und die Bilder können per FTP⁶ nach Bremen transferiert werden.

Auf dem Meßrechner ist außerdem ein Programm installiert, um einmal pro Tag die Uhrzeit über einen **Zeitserver** im Internet mit der westeuropäischen Zeit abzugleichen. Eine möglichst genaue Uhrzeit ist für die exakte Bestimmung des Sonnenzenit- und des Sonnenazimutwinkels unerlässlich. Alle weiter unten angegebenen Uhrzeiten sind UTC⁷.

Auf den Meßrechner kann, um nötige Anpassungen zu unternehmen, direkt aus Bremen über ein **Fernsteuerungs-**

6 FTP: File Transfer Protocol

7 Akronym für Coordinated Universal Time. Sie entspricht der Westeuropäischen Zeitzone.

programm zugegriffen werden, wenn z.B. Probleme mit dem System auftreten. So fiel des öfteren die Verschlussblende des Spektrometers aus, da diese durch mangelhafte Verarbeitung eine sehr geringe Lebensdauer hatte. Bis ein Ersatzverschluß eingebaut werden konnte, wurde die Kamera mit konstanter Belichtungszeit betrieben, da ohne Verschluß keine exakte Bestimmung der Belichtungszeit vorgenommen werden kann.

6 Auswertung

Dieses Kapitel beschreibt die einzelnen Schritte der Auswertung von der Kalibrierung der Rohspektren (Abschnitte 6.1 und 6.2), über die lineare Anpassung zur Ermittlung der schrägen Säulen (Abschnitt 6.3) bis hin zur Ermittlung der vertikalen Säulen (Abschnitt 6.4). Der Abschnitt 6.5 gibt einen Abriß über mögliche Fehlerquellen in der Auswertung.

6.1 Die Kalibration

Bisher liegen die Spektren in der Form von Zählrate in Abhängigkeit vom Pixel vor (Abb. 6.1¹), S. 73). Die Pixel müssen in physikalische Einheiten, nämlich Wellenlänge konvertiert werden. Ferner müssen die Spektren für gerätespezifische Signale korrigiert werden. Dafür wird das Nullspektrum (in Abb. 6.1 unten rechts) der entsprechenden Belichtungszeit von den Rohspektren subtrahiert. Das Signal ohne Einwirkung von Photonen wird durch den Dunkelstrom und durch einen voreingestellten Versatz im Hintergrundsignal verursacht. Der **Dunkelstrom** ist der Ruhestrom der Kamera. Dabei werden spontan freie Ladungsträger erzeugt. Damit ein positives Signal am A/D-Wandler gewährleistet ist, wird ein konstantes Signal dem eigentlichen vorgeschaltet.

Eine Division der Spektren durch das Halogen- oder Weißlichtspektrum (Abb. 6.1, unten links), um das Signal für mögliche Pixel-zu-Pixel-Inhomogenitäten in der Empfindlichkeit oder für den Etalon-Effekt zu korrigieren, ergab keine Verbesserung in den Ergebnissen, weshalb darauf verzichtet wurde.

Die Kamera ist ebenfalls in der Lage, kosmische Strahlung zu detektieren. Diese hochenergetischen Teilchen können auf einzelnen Pixeln eine extrem hohe Zählrate verursachen. Diese Pixel werden vom Meßprogramm MAX_OMA verwor-

1 In dem Diagramm sind die beiden Kalzium-Linien K und H der Fraunhofer-Strukturen (s. Abschnitt 3.1, S. 35) gekennzeichnet

fen, bevor die einzelnen Zeilen des Detektors gemittelt werden.

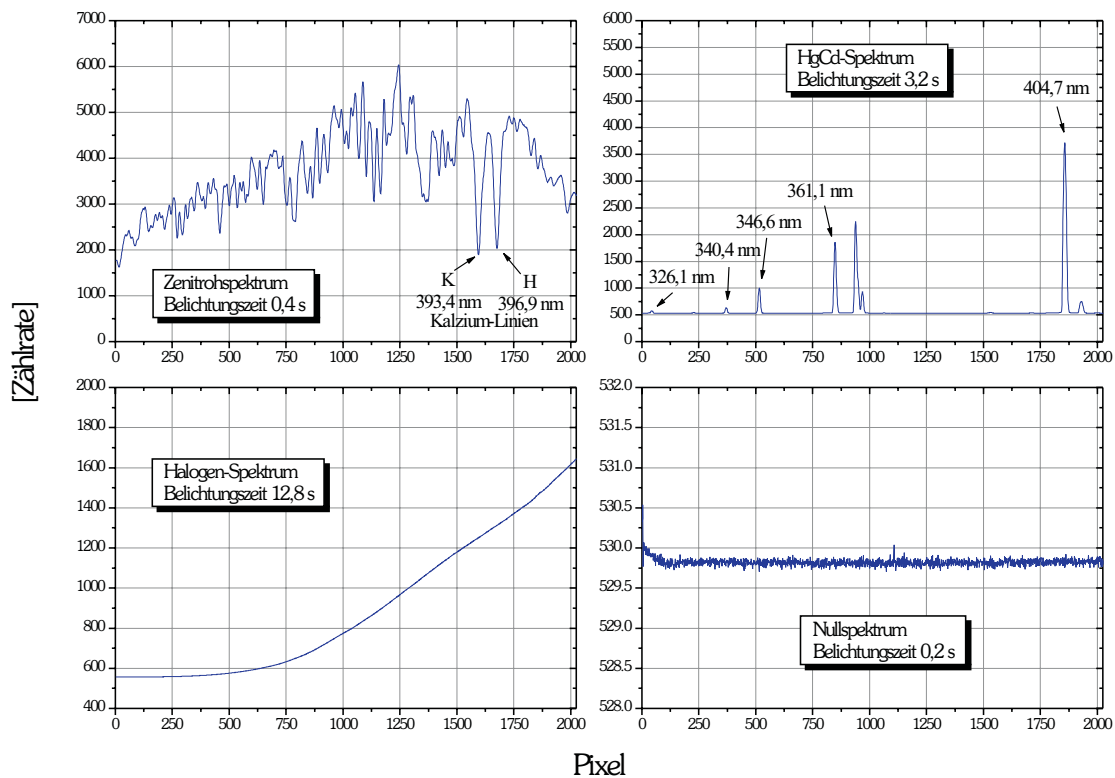


Abbildung 6.1: Beispiel für die verschiedenen, vom Meßsystem aufgenommenen Spektren (hier exemplarisch Messungen vom 1. Mai 2002).

Für die Zuordnung der Wellenlängen an die Pixel wird das HgCd-Lampenspektrum des entsprechenden Meßtages verwendet (Abb. 6.1, oben rechts). Dabei beschränkt man sich auf symmetrische Linien mit ausreichender Intensität: Linien bei 326,106 nm, 340,365 nm, 346,620 nm, 361,051 nm und 404,656 nm. Aus der Dispersion des Gitters und aus den Einstellungen des Spektrometers kennt man die ungefähre Position dieser Linien. Das Maximum wird auf Bruchteile eines Pixels genau mit der Schwerpunktmethode bestimmt (Falk, 1984). Die exakten Wellenlängen der Linien sind aus der Literatur bekannt. Der Zusammenhang zwischen den Pixeln und den Wellenlängen wird in einem linearen Fit durch ein Polynom dritten Grades ermittelt. Mit diesem Polynom werden alle Spektren des gleichen Tages wellenlängenkalibriert.

Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern, werden die kalibrierten Streulichtspektren über einen Sonnenzenitwinkelbereich von $0,5^\circ$ gemittelt. Das Rauschen des Signals setzt sich aus drei Effekten zusammen: Das **Photonenrauschen** ist eine Eigenschaft der Quantenmechanik des Lichtes

und tritt in jedem Sensor auf, der auf dem inneren Photoeffekt beruht. Dieser Rauschpegel ist proportional zur Wurzel aus dem Signalpegel. Das Dunkelrauschen wird durch die statistische Variation der thermischen Elektronen verursacht. Das **Ausleserauschen** entsteht durch die Meßunsicherheit bei der Quantifizierung des elektronischen Signals.

6.2 Die Spaltfunktion

Die Spaltfunktion der Meßanordnung ist ein wichtiger Parameter in der Auswertung. Die Absorptionsquerschnitte, die in die DOAS-Gleichung eingesetzt werden, haben in der Regel nicht die selbe Auflösung, wie das benutzte Meßsystem. Hier muß also eine Anpassung vorgenommen werden, um unnötige Reststrukturen zu vermeiden. Hierzu wird die Spaltfunktion genutzt.

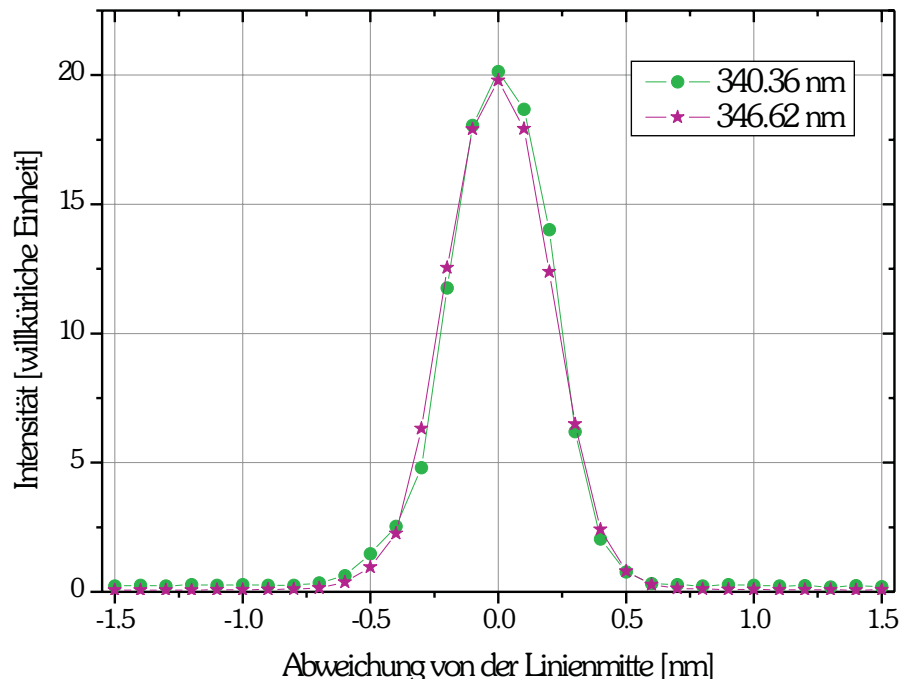


Abbildung 6.2: Spaltfunktionen für die Messung vom 1. Mai 2002. In der Auswertung wurde die Linie bei 346,62 nm benutzt.

Die Spaltfunktion (Abb. 6.2) wird aus den Linienspektren gewonnen. Dafür wird eine Spektrallinie mit dem Akima-Verfahren (Hilberg, 1989) auf ein Wellenlängengitter mit Abständen von 0,1nm interpoliert. Für diese Linie muß das Nyquist-Kriterium erfüllt sein: Die Linie muß auf mehrere Pixel abgebildet sein. Die Referenzspektren sind ebenfalls auf das gleiche Wellenlängengitter interpoliert und werden im Auswerteprogramm mit der Spaltfunktion gefaltet. Die Auflösung der hier verwendeten Meßanordnung beträgt etwa 0,5nm. Wie bereits in Abschnitt 5.1 dargelegt, erfolgt die Abtastung

des Spektrums in Schritten von 0,043nm. Somit kann die Spaltfunktion gut abgetastet werden. Die Faltung der Laborreferenzen mit der Spaltfunktion funktioniert nur dann richtig, wenn die eigentliche Auflösung der Referenzspektren größer ist als die der Streuspektren. Das ist mit dem hier verwendeten System aus Spektrometer und Detektor nur noch bedingt gegeben und kann Probleme in der Auswertung verursachen. Die Auswirkungen werden derzeit noch untersucht.

6.3 Die schrägen Säulen

Zur Auswertung der kalibrierten Streulichtspektren wurde von *Richter* (1997) und *Eisinger* (1994) das Programm **NLin_D** entwickelt. Dieses Programm liest die kalibrierten Streulichtspektren I , das Bezugsspektrum I_0 und die Absorptionsquerschnitte bzw. optischen Dicken ein. Die Querschnitte und optischen Dicken werden zunächst mit der Spaltfunktion gefaltet (s.o.) und dann durch die Subtraktion eines entsprechenden Polynoms in differentielle Absorptionsquerschnitte bzw. differentielle schräge optische Differenzdicken umgewandelt. Die Polynomgrade können dafür individuell angegeben und somit den Strukturen der Absorber angepaßt werden. Ferner muß ein Wellenlängenbereich gewählt werden, in dem der Fit durchgeführt wird.

In einem **linearen Fit** werden dann zur gleichen Zeit ein Polynom, die ausgewählten differentiellen Absorptionsquerschnitte bzw. schrägen optischen Differenzdicken und der Logarithmus eines aktuellen Meßspektrums an den Logarithmus des Bezugsspektrums angepaßt. Die Wellenlängachsen der Querschnitte und des Bezugsspektrums können, wenn nötig, innerhalb eines wählbaren Toleranzbereichs oder auch nur um einen festen Wert verschoben und verzerrt werden. Dafür wird der lineare Fit in einer nichtlinearen Anpassung nach **Levenberg-Marquard** (*Press et al.*, 1989) so lange iteriert bis ein Konvergenzkriterium erreicht wird oder die maximale Zahl der Iterationen überschritten wird. Die Verzerrungen und Verschiebungen der Wellenlängachse des Bezugsspektrums sind nötig, da die Kalibration nur einmal pro Tag durchgeführt wird, aber die Zuordnung der Wellenlänge über den Tag minimal durch Temperaturänderungen im Spektrometer variieren kann. Außerdem kann die Wellenlängachse der Absorptionsquerschnitte mit Fehlern belastet sein.

Die Ergebnisse der Anpassung bilden die schrägen Differenzsäulen der Absorber oder für Ozon die vertikale Säule, die Fehler des linearen Fits für die einzelnen Absorber, die Verzerrungen und Verschiebungen sowie das Verhältnis von Residuum zur differentiellen Absorption.

Spurengase, die differentielle Strukturen in dem genutzten Wellenlängenbereich von 325nm bis 413nm aufweisen und in der Arktis als wichtige Absorber vorkommen, sind das Ozon, Stickstoffdioxid, Brommonoxid und das Sauerstoffdimer O_4 . Wie oben gezeigt, wird von dem Programm NLin_D auch der Ring-Effekt wie ein effektiver Absorber behandelt.

Abbildung 6.3 zeigt die Absorber im entsprechenden Wellenlängenfenster.

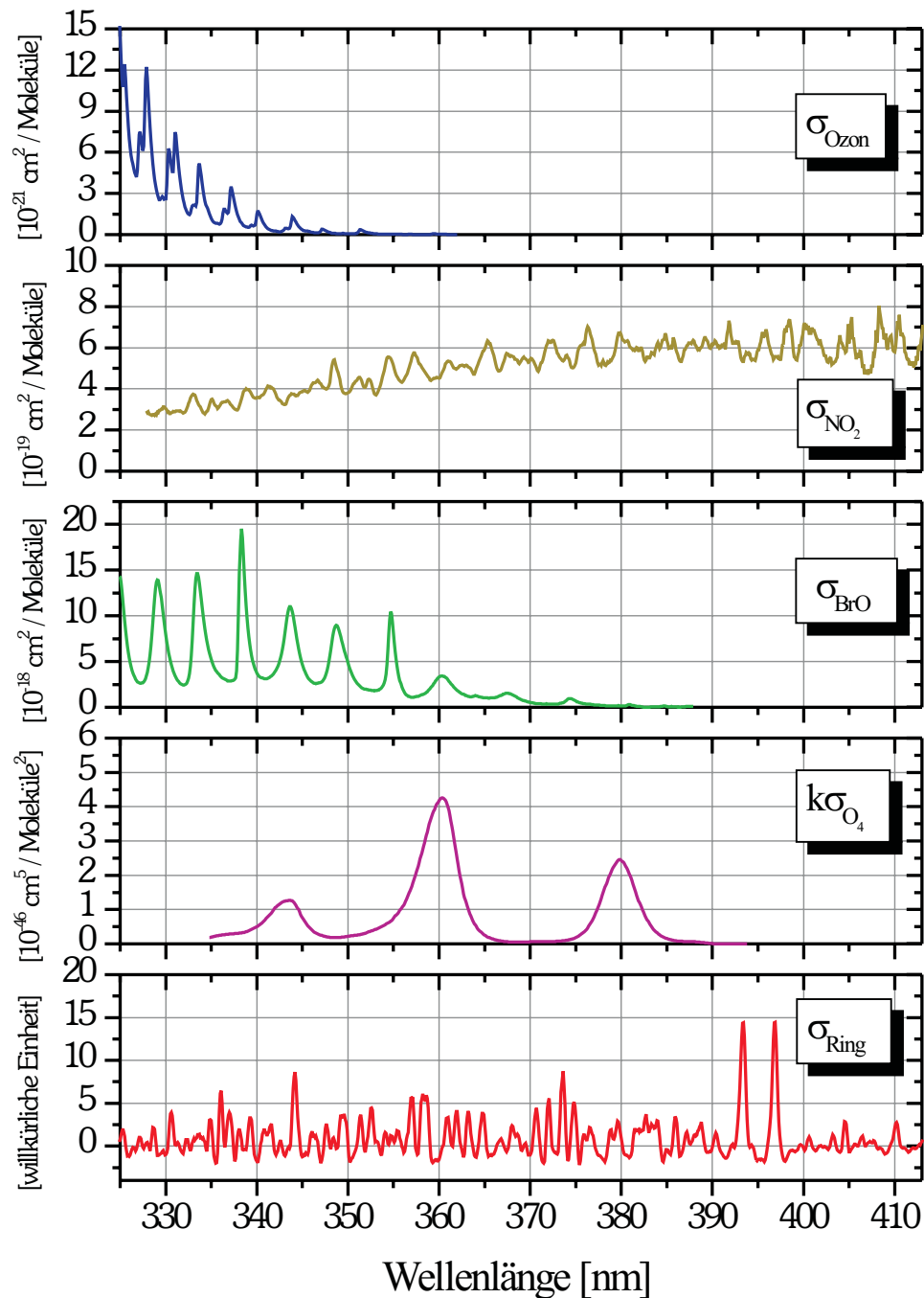
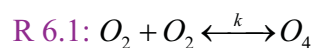


Abbildung 6.3: Absolute Absorptionsquerschnitte, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden.

- Ozon** Die stärkste Absorption durch Ozon stellt das **Hartley-Kontinuum** dar. Das Maximum liegt bei etwa 255nm. Bis 350nm fällt der Absorptionsquerschnitt um fünf Größenordnungen ab. Zwischen 300nm und 360nm sind dem Kontinuum die Strukturen der **Huggins-Banden** überlagert. Im sichtbaren Spektralbereich absorbiert Ozon in den **Chappuis-Banden** zwischen 440nm und 850nm (*Finlayson-Pitts und Pitts, 2000*). Der in Abbildung 6.3, S. 77, dargestellte Absorptionsquerschnitt (*Burrows et al., 1999b*) von Ozon wurde bei einer Temperatur von 221K gemessen. Bei der Berechnung der optischen Dicken werden Absorptionsquerschnitte mit unterschiedlichen Temperaturen berücksichtigt.
- NO₂** Der Absorptionsquerschnitt (*Vandaele et al., 1998*) von Stickdioxid in Abbildung 6.3 zeigt eine Reihe von stark strukturierten Banden in dem interessierenden Spektralbereich, die durch die Überlagerung von mehreren Übergängen vom ersten angeregten Zustand in höhere elektronische Zustände verursacht werden. Dieser Querschnitt wurde bei einer Temperatur von 220K aufgenommen.
- BrO** Für Brommonoxid wurde das Absorptionsspektrum bei einer Temperatur von 228K gemessen (*Wahner et al., 1988*). Im ultravioletten Spektralbereich existieren mehrere schmalbandige Strukturen. Dabei handelt es sich um die Schwingungsniveaus eines elektronischen Übergangs.
- O₄** In dem Absorptionsquerschnitt des Sauerstoffmoleküls können Strukturen beobachtet werden, die linear von der Konzentration abhängen. Diese Strukturen stammen von dem Kollisionskomplex zweier Sauerstoffmoleküle, dem Sauerstoffdimer O₄. Die Natur der Bindung ist nicht vollständig verstanden. Neueste Studien zeigen, daß die O₂-O₂-Bindung durch van-der-Waals-Kräfte mit geringen Beiträgen von Spin-Spin-Wechselwirkungen entsteht (*Aquilanti et al., 1999*). Das O₄-Dimer absorbiert unter anderem im nahen ultravioletten Spektralbereich. Der Absorptionsquerschnitt σ multipliziert mit der Gleichgewichtskonstanten k aus der Reaktion:



ist ebenso in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Einheiten des Absorptionsspektrums (*Greenblatt et al., 1990*) sind [cm⁵ / Moleküle²].

Der wichtigste Parameter für die Ermittlung der schrägen bzw. für Ozon vertikalen Säulen mit dem Programm NLin_D ist die Wahl des Wellenlängenfensters, in dem die Anpassung durchgeführt wird. Der Absorber, für den die Säulendichte ermittelt werden soll, sollte in diesem Bereich mehrere ausgeprägte Absorptionslinien aufweisen. Diese sollten möglichst wenig mit den Absorptionsstrukturen der anderen Absorber in dem Bereich korreliert sein. Allgemein sollten wenig ande-

re Gase in diesem Fenster absorbieren. Starke Fraunhofer-Linien (wie z.B. die Kalzium-Linien) beeinträchtigen ebenfalls die Auswertung.

Die Überlegungen oben und zahlreiche Vergleiche haben als optimale Wahl für die **Parameter** die folgenden Einstellungen ergeben:

Für die Ermittlung der schrägen Säulen von **NO₂** ist es nur nötig den Absorptionsquerschnitt vom Ring anzupassen, wenn der Wellenlängenbereich in einem Fenster von 398nm bis 411nm liegt. Ein Polynom zweiten Grades wurde im Fit berücksichtigt.

Im Fit für **Ozon** wurden die Absorber O₃, NO₂, O₄, BrO und Ring und ebenfalls ein Polynom zweiten Grades verwendet. Das Wellenlängenfenster umschließt fünf Banden von 336,5nm bis 357nm.

Die Auswertung von **BrO** beinhaltet die schrägen optischen Dicken von Ozon und die Absorptionsquerschnitte von NO₂, BrO und Ring. Durch den fehlerhaften Detektor war es nicht möglich, ein größeres Wellenlängenfenster als von 345,5nm bis 357,0nm zu wählen und somit konnten nur zwei Absorptionslinien verwendet werden. Als Folge ergaben sich etwas höhere Fitfehler, als zuvor erwartet wurde (siehe Abschnitt 6.5). Allerdings erhält man trotz dieser Einschränkung gute Ergebnisse (siehe Abschnitt 7.3). O₄ absorbiert ebenfalls in dem Fitfenster von BrO. Zumal O₄ dort keine wirklichen Absorptionsbanden aufweist, wurde darauf verzichtet, den Querschnitt von O₄ in der Auswertung mit einzubeziehen und statt dessen ein Polynom dritten Grades angepaßt, um die Absorptionseffekte von O₄ zu kompensieren.

Das O₄ selbst wird etwas mehr zum Sichtbaren hin verschoben, im Fenster von 354nm bis 387nm, ausgewertet. Dort absorbiert Ozon nur wenig und es wurden lediglich die Absorber NO₂, BrO und Ring zusammen mit einem Polynom dritten Grades angepaßt.

Für BrO wurde als Bezug ein festes Mittagszenitspektrum für das gesamte Jahr verwendet. Die Fits für alle anderen Absorber wurden mit dem aktuellen Mittagszenitspektrum ausgewertet.

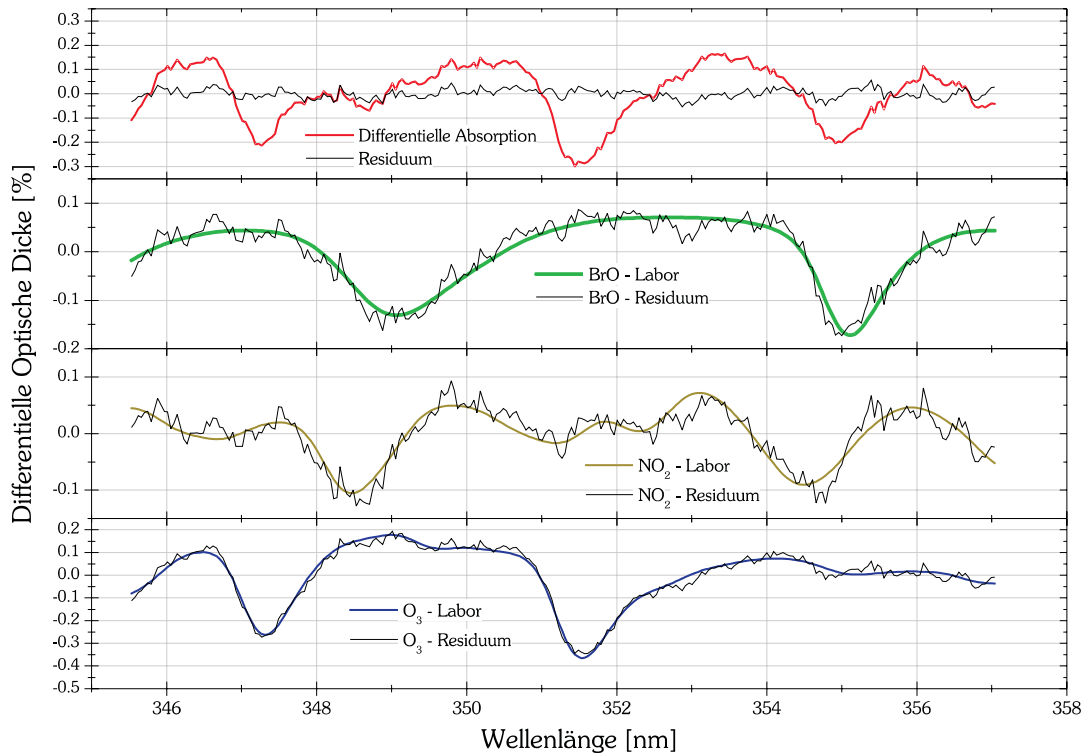


Abbildung 6.4: Exemplarische Darstellung eines BrO-Fits vom 21. April 2002.

Als Beispiel werden hier die Ergebnisse eines **BrO-Fits** vom 21. April 2002 dargestellt (Abbildung 6.4). Aufgetragen ist die differentielle optische Dicke, die aus dem Produkt aus differentiellen Absorptionsquerschnitt und schräger Differenzsäule gebildet wird. Das aktuelle Spektrum und das Bezugsspektrum sind bei einem Sonnenzenitwinkel von 77° bzw. 67° aufgenommen worden. Die schräge BrO-Säule beträgt hier $3 \cdot 10^{14}$ Molek/cm² mit einem Fitfehler von 2,4%.

Das erste Diagramm in Abbildung 6.4 vergleicht die Gesamtabsorption, die aus der Anpassung gewonnen wurde, mit dem Residuum. Dieses bildet sich aus den Strukturen, die keinem Absorber zugeordnet werden konnten. Die unteren drei Diagramme zeigen für die drei Absorber BrO, NO₂ und O₃ zum einen das Referenzspektrum multipliziert mit der schrägen Säule und zum anderen die Strukturen des Spektrums, die übrig bleiben, wenn alle anderen Absorber aus dem Spektrum entfernt wurden. Der Ringabsorptionsquerschnitt wurde in diesem Fit ebenfalls berücksichtigt. Allerdings ist die Ringstruktur in diesem speziellen Fall so klein, daß auf eine Darstellung verzichtet wurde. Eine sehr gute Anpassung an die Laborspektren und ein geringes Residuum im Vergleich zur Absorption konnte für dieses Spektrum erzielt werden.

6.4 Berechnung der vertikalen Säulen

Für die Ermittlung der vertikalen Säulen aus den schrägen Säulen unter Einbeziehung der Luftmassenfaktoren (siehe Gleichung 4.2 und 4.3) wurden im Rahmen dieser Arbeit Programme erstellt, welche

- 1 Tagesgänge von vertikalen Säulen,
- 2 Halbtagesmittel für jeweils vor- und nachmittags und
- 3 Tagesmittelwerte

berechnen können. Diese Programme lesen selbständig den Luftmassenfaktor mit sowohl dem korrekten Sonnenzenit-, relativen Azimut- und Elevationswinkel, als auch mit der richtigen Wellenlänge aus den Tabellen der Luftmassenfaktoren ein. Wenn nötig, wird zwischen den Luftmassenfaktoren interpoliert. Als Wellenlänge wird automatisch die Mitte des Fitfensters gewählt. Alternativ kann auch eine feste Wellenlänge angegeben werden. Die Berücksichtigung des Azimutwinkels wurde als Folge der in Abschnitt 4.3 dargestellten Modellstudien erstmals im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

Für die Halbtages- und auch Tagesmittel beschränkt man sich auf einen Bereich von wenigen Grad Sonnenzenitwinkel, für den der Fitfehler (siehe auch Abschnitt 6.5) gering ist. Da der Sonnenzenitwinkelbereich, der innerhalb eines Tages durchlaufen wird, an den Polen stark über das Jahr variiert (siehe auch Abbildung 5.2, S. 61), werden für jeden Monat individuell die Grenzen festgelegt. Der höchstzulässige Fitfehler kann ebenso als Parameter übergeben werden. Für die Berechnung der Tagesgänge wird die Fehlergrenze immer etwas höher gewählt als für die Mittelwerte.

Um nun Informationen über das Profil eines Absorbers zu erhalten, werden die vertikalen Säulen für alle fünf Blickrichtungen miteinander verglichen. Entsprechen sich die Säulendichten, so ist das Profil korrekt, das zur Berechnung der Luftmassenfaktoren verwendet wurde. Ansonsten wird das Profil und somit die Luftmassenfaktoren so lange angepaßt, bis die vertikalen Säulen aller Beobachtungsgeometrien übereinstimmen.

Diese Art der Auswertung ist natürlich nur möglich, wenn der Himmel sich wolkenlos zeigt.

Durch Wolkenbedeckung verändert sich der Lichtweg der Photonen von der Sonne zum Teleskop, wodurch sich ande-

re schräge Säulen speziell für troposphärische Absorber ergeben. Es ist also nötig, die Wolkenbedeckung zu kennen, da ansonsten die Ergebnisse falsch interpretiert werden könnten.

6.5 Fehler der Auswertung

Die drei Hauptquellen für Fehler in der Auswertung sind:

- 1 der lineare Fitfehler $(\partial\Delta S)/\Delta S$
- 2 falsche Luftmassenfaktoren und
- 3 fehlerhafte Absorptionsquerschnitte

Der **lineare Fitfehler** wird von NLin_D ausgegeben. Dies ist ein statistischer Fehler, der sich aus der Anpassung im DOAS-Algorithmus ergibt. Typische Größen sind für Ozon weniger als 1%, für NO₂ um 3%, O₄ um 5% und für BrO etwa 30%. Dies sind die Unsicherheiten eines **einzelnen** DOAS-Fits zur Bestimmung einer schrägen Differenzsäule resultierend aus dem Rauschen der Messung, einer möglichen Wellenlängendrift des Spektrometers, Interpolationsfehler, vernachlässigte Absorber etc.. Durch Mittelung über einen sinnvollen Zeitraum bzw. über einen SZW-Bereich kann der Fehler entsprechend verringert werden. So werden z.B. für Ozon und NO₂ die Ergebnisse üblicherweise über einen SZW-Bereich von mindestens 0,5° zusammengefaßt. Generell stellt dieser Fehler zumindestens für die starken Absorber wie Ozon und NO₂ gegenüber den anderen Fehlerquellen eine fast zu vernachlässigende Größe dar.

Wichtigster Fehler ist die Unsicherheit in der Parametrisierung des Strahlungstransports. Hieraus resultieren falsche Luftmassenfaktoren. Die wichtigsten möglichen Quellen für Unsicherheiten, die aus nicht korrekt angenommenen Parametern in SCIATRAN entstehen können, wurden bereits im Abschnitt 4.3 diskutiert.

Diese beiden Fehlerquellen können über das **Fehlerfortpflanzungsgesetz** wie folgt zusammengefaßt werden:

$$\text{G 6.2: } \frac{\partial V}{V} = \sqrt{\frac{(\partial\Delta S)^2}{(\Delta S + S^{M,Z})^2} + \left(\frac{\partial LMF}{LMF}\right)^2}$$

In der Regel kann $\Delta S + S^{M,Z} \approx \Delta S$ gesetzt werden. Dann ist der erste Term der oben beschriebene lineare Fitfehler.

Durch fehlerhafte Absorptionsquerschnitte entstehen Probleme bei der Anpassung dieser an die Absorptionslinien der Atmosphäre. Verschieben und Verzerren der Wellenlängenchse im verwendeten Fitprogramm NLin_D kann eine fehlerhafte Zuordnung teilweise korrigieren. Zudem geht diese Art des Fehlers auch in die Berechnung des linearen Fitfehlers (siehe oben) ein. Fehler im Absolutwert des Absorptions-

querschnittes gehen jedoch direkt proportional als systematischer Fehler in das Ergebnis der Auswertung ein.

Folgende Tabelle versucht die Fehlerquellen für die in dieser Arbeit betrachteten Absorber zusammenzufassen:

	Ozon	NO ₂	BrO	O ₄
Linearer Fitfehler aus dem DOAS-Algorithmus	1	3	30	5
Zufälliger Fehler im Luftmassenfaktor	1,5	15	20	15
Fehler im Gehalt des Bezugsspektrums	1	5	10	1
Fehler im Absorptionsquerschnitt	3	3	20	5
Sonstige Fehler im Luftmassenfaktor	2	2	2	2
Wellenlängenfehler im Bezugsspektrum	0,5	2	10	3
Unsicherheit durch Wahl des Fitfensters	1	5	15	5
Resultierender Gesamtfehler (Abschätzung)	4	20	30	20

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der Fehlerquellen für die in dieser Arbeit betrachteten Absorber. Alle Angaben sind in % und unter der Annahme von Schrägmessungen bei klaren Sichtverhältnissen (ohne Wolken). Unter zufälliger Fehler für den LMF wird hier die Unsicherheit durch die Abweichung des realen atmosphärischen Profils vom benutzten Modellprofil verstanden (z.B. auch durch Veränderungen der meteorologischen Bedingungen während eines Tages, falsche Szenarien für den Aerosolgehalt, Albedo, etc.). Sonstige Fehler für den LMF umfasst die Abschätzung für unzulässige Vereinfachungen im Strahlungstransport z.B. bei großen SZW. Der resultierende Gesamtfehler kann nur eine grobe Abschätzung sein, zumal die Einzelfehler zum Teil nicht voneinander unabhängig sind.

Aus den Zahlen wird deutlich, daß der Gesamtfehler in der Regel von den Unsicherheiten im Strahlungstransport (falscher LMF) dominiert wird. Eine Ausnahme ist Ozon.

Dieser Abschnitt beruht im wesentlichen auf Studien von *Richter* (1997). Weiterführende Betrachtungen mit dem Fokus auf die Schrägmessungen werden von *Wittrock* (2002) gemacht.

7 Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen für die vier Absorber O_4 (7.1), NO_2 (7.2), BrO (7.3) und O_3 (7.4) die Ergebnisse dargestellt werden. Dabei werden zum einen Fallstudien aus dem Jahr 2002 und zum anderen Jahresgänge von 2000 bis 2002 gezeigt. Details zum benutzten Meßaufbau der vergangenen Jahre finden sich in der Arbeit von *Wittrock* (2002) sowie in verschiedenen Veröffentlichungen, z.B. in *Wittrock et al.* (2000a).

7.1 Das Sauerstoffdimer O_4

Im Abschnitt 6.3 wurde beschrieben, daß O_4 einen Kollisionskomplex zweier Sauerstoffmoleküle darstellt. Man kann also in guter Näherung davon ausgehen, daß die Konzentration von O_4 proportional zum Quadrat der Dichte der Sauerstoffmoleküle ist. Da das Druckprofil täglich mit Wettersonden in Ny-Ålesund bestimmt wird und der Druck über den Tag kaum Schwankungen unterliegt, sollte das tatsächliche Profil von O_4 sehr gut bekannt sein.

Unter Einbeziehung des idealen Gasgesetzes kann aus dem Sondenprofil eine Vertikalsäule von O_4 bestimmt werden, die analog zu der schrägen Säule in den Einheiten $[Molek^2/cm^5]$ angegeben wird:

$$G\ 7.1: V_{O_4} = \int_0^{z_0} \left[\frac{VMR_{O_2} \cdot p(z)}{T(z) \cdot k_B} \right]^2 dz$$

Trotz der genannten guten Voraussetzungen ist der Vergleich von Absolutwerten aus theoretischen Berechnungen mit denen aus Streulichtmessungen abgeleiteten problematisch. Dies liegt vor allem an der großen Ungenauigkeit der Literaturwerte für die Größe $k \cdot \sigma_{O_4}$ mit k aus Reaktion 6.1 (siehe auch Abschnitt 6.3).

In dem Kapitel 7 sollen anhand einiger Beispiele die Anwendungsmöglichkeiten der O_4 -Auswertung dargestellt werden.

Zunächst folgt eine weitere Modellstudie im Zusammenhang mit Arktischem Aerosol.

Bei arktischem Dunst dominieren Rußpartikel in der Aerosolzusammensetzung der Troposphäre. Es wurden Modellrechnungen durchgeführt, bei denen die Aerosolzusammensetzung zu der einer stark verschmutzten Atmosphäre geändert wurde. Außerdem wurde der erhöhte Extinktionskoeffizient aus der Abbildung 4.5, S. 55, verwendet. Die Luftmassenfaktoren für Hintergrundaerosole, für eine erhöhte, maritime Aerosoldichte (vergleiche auch Abschnitt 4.3) und für den Fall von arktischem Dunst wird in Abbildung 7.1 gezeigt. Wegen der unterschiedlichen Azimutwinkel fächern die Luftmassenfaktoren für jeden Sonnenzenitwinkel in mehrere Werte auf. Die Verläufe der Luftmassenfaktoren lassen vermuten, daß arktischer Dunst detektiert werden kann durch eine Absenkung der schrägen Säulen der Schrägmessungen. Im Jahr 2002 gab es allerdings keine auswertbaren Ereignisse von arktischem Dunst.

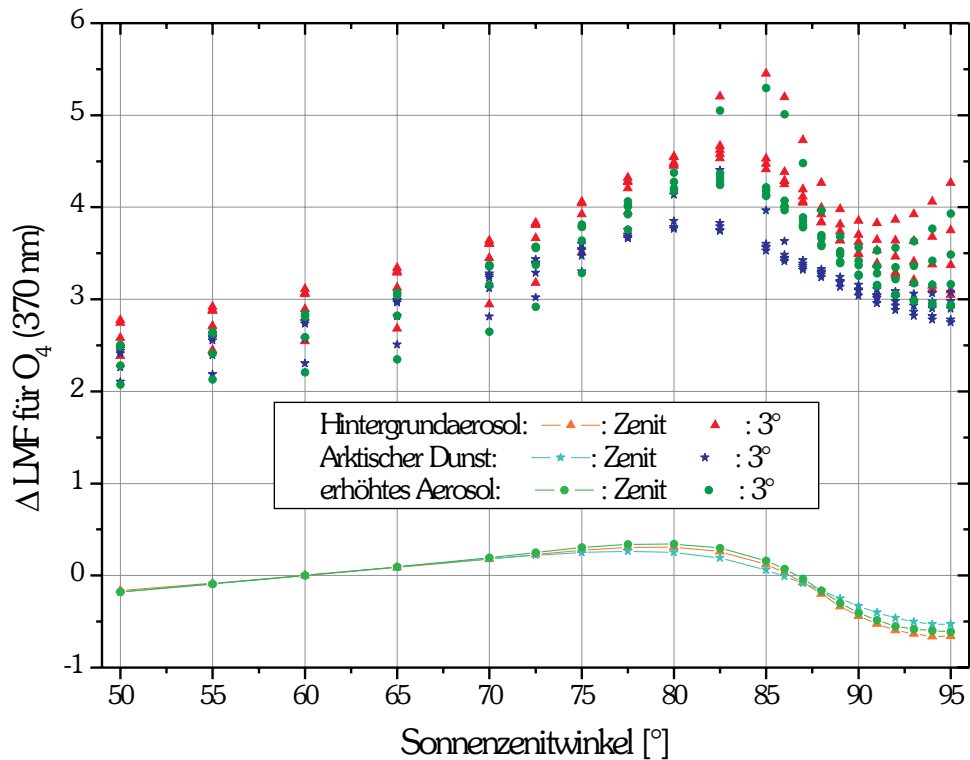


Abbildung 7.1: LMF für verschiedene Aerosolszenarien. Arktischer Dunst führt insgesamt zu kleineren LMF aber vor allem auch zu einer geringeren Variation mit dem SZW.

Neben den Bildern der Kamera dienen die Verläufe der schrägen Säulen von O_4 als gute Indikatoren für mögliche Wolkenbedeckung. Daher werden in den folgenden Abschnitten, speziell bei Fallstudien entsprechende Abbildungen gezeigt. Bei klarem Himmel weisen die schrägen Säulen einen extrem glatten Verlauf auf und die Säulen der unterschiedlichen Blickwinkel sind gut voneinander zu trennen.

7.2 Stickstoffdioxid NO₂

Um Informationen über die troposphärischen Hintergrundwerte von NO₂ zu erhalten, wurden Luftmassenfaktoren für zwei verschiedene Profile berechnet, die sich nur in den untersten 1,4 km⁽¹⁾ der Troposphäre unterscheiden. Zum einen wurde ein Profil ohne troposphärisches NO₂ verwendet und zum anderen ein Profil mit einem Mischungsverhältnis von 30 ppt_v in der unteren Troposphäre (siehe Abb. 7.2). Für die stratosphärischen Profile wurden jeweils die entsprechenden Monatsprofile der MPI-Klimatologie benutzt. Mit diesen Luftmassenfaktoren wurden für ausgewählte Tage die Verläufe der vertikalen Säulen berechnet. Dafür wurden Tage ausgewählt, an denen die schrägen Säulen einen extrem glatten Verlauf aufweisen. In diesem Fall können lokale Emissionen mit hoher Sicherheit ausgeschlossen werden, da diese sich an einzelnen Spitzen oder auch an länger anhaltenden erhöhten Werten in den schrägen Differenzsäulen der Schrägmessungen gut erkennen lassen. Exemplarisch werden hier drei Tage gezeigt. Solche Tagesgänge von schrägen Säulen von NO₂ bilden aber eher die Ausnahme.

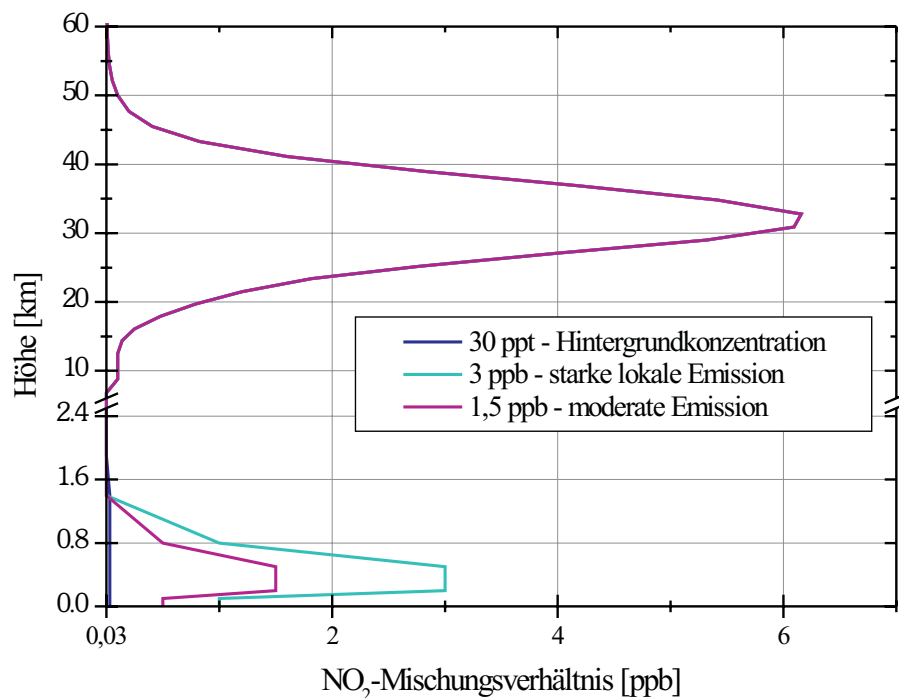


Abbildung 7.2: Exemplarische Darstellung einiger in dieser Studie benutzter NO₂-Profile.

1 Der Wert von 1,4 km ergibt sich aus dem in dieser Arbeit benutzten Höhengitter für das Strahlungstransportmodell SCIATRAN.

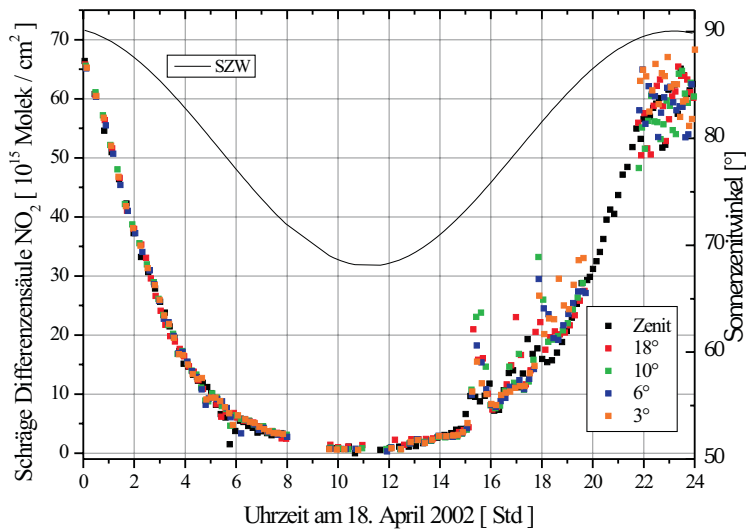


Abbildung 7.3: Schräge Differenzsäulen. Gezeigt wird außerdem auch der Verlauf des SZW. Fallbeispiel 1

Am 18. April 2002 wurden die Säulen vom Nachmittag durch lokale Emissionen gestört (Abb. 7.3). Also soll hier nur der Vormittag betrachtet werden. Bei 30 ppt_v beträgt die vertikale Säule für 3° Höhenwinkel weniger als für die Zenitgeometrie. Daraus folgt, daß sich zuviel NO₂ in der Troposphäre befindet. Ohne troposphärisches NO₂ liegen die vertikalen Säulen der verschiedenen Blickrichtungen gut übereinander (Abb. 7.4).

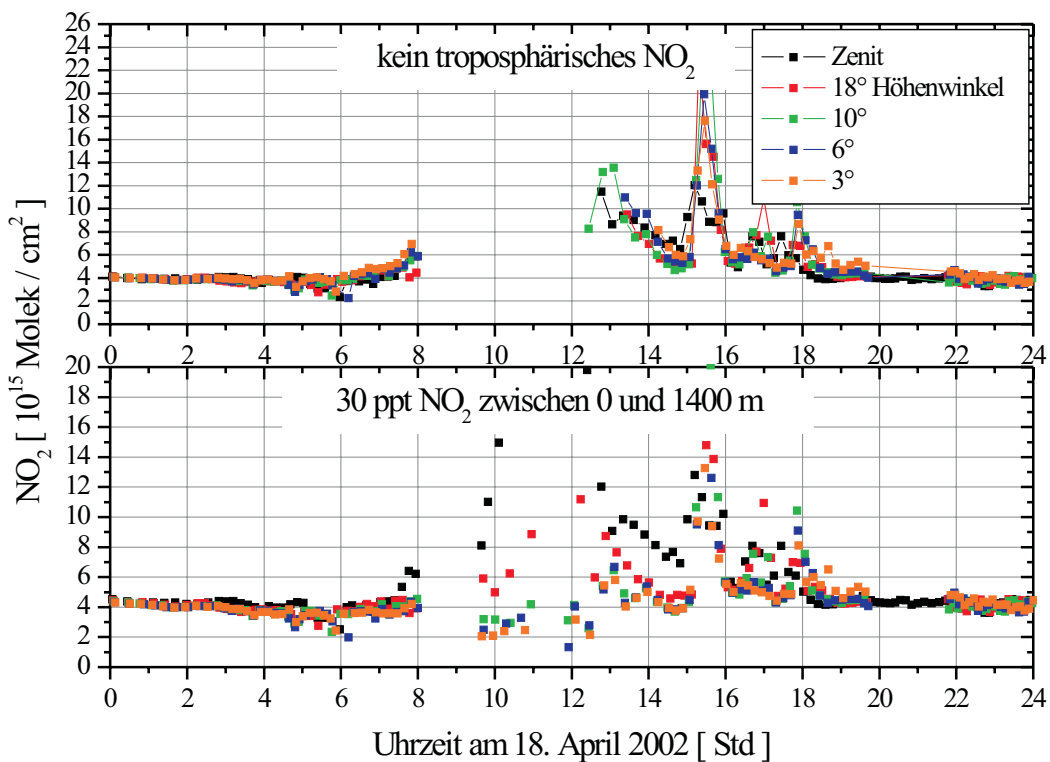


Abbildung 7.4: Verlauf der vertikalen Säule von NO₂ - Beisp. 1

Am 12. März 2002 deuten die Nachmittagswerte eher darauf hin, daß zu diesem Zeitpunkt kein NO₂ in der Troposphäre vorhanden war (Abb. 7.5, S. 89). Dieses Beispiel wurde gewählt, um den Tagesgang von NO₂ darzustellen: Nach einer raschen Abnahme der Säulendichte mit Sonnenanfang (Abb. 7.6, S. 89, s. auch Verlauf des SZW in Abb.

7.5) steigt diese über den Tag langsam an und mit Sonnenuntergang nimmt sie wieder schnell zu.

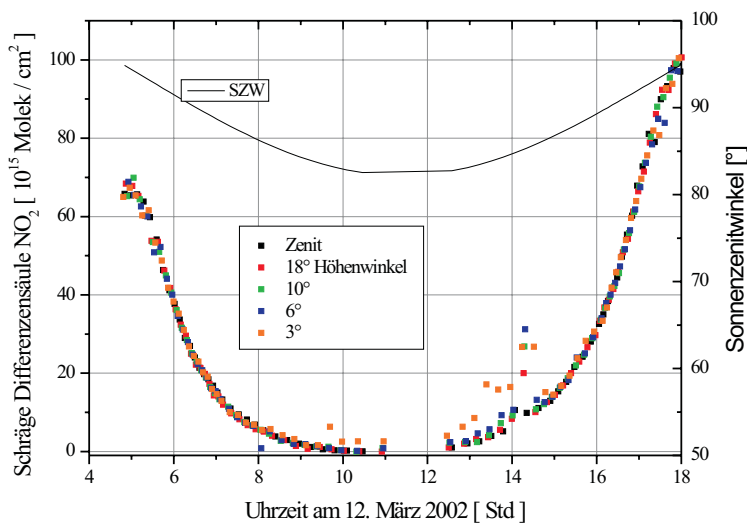


Abbildung 7.5: NO₂ - Fallbeispiel 2

am 18. April schien die Sonne vierundzwanzig Stunden. Daher erhält man eine relativ konstante Säulendichte über den Tag.

Durch den Tagesgang läßt sich der korrekte Wert für den Luftmassenfaktor natürlich schwer vom Modell nachvollziehen, da sich das Profil über den Tag ändert. Daher müßte für die Berechnung der Luftmassenfaktoren ein Modell verwendet werden, in dem die Chemie mit dem Strahlungstransport gekoppelt ist². Allerdings kann für NO₂ der Tagesgang quantitativ erfaßt werden. In dem vorigen Beispiel,

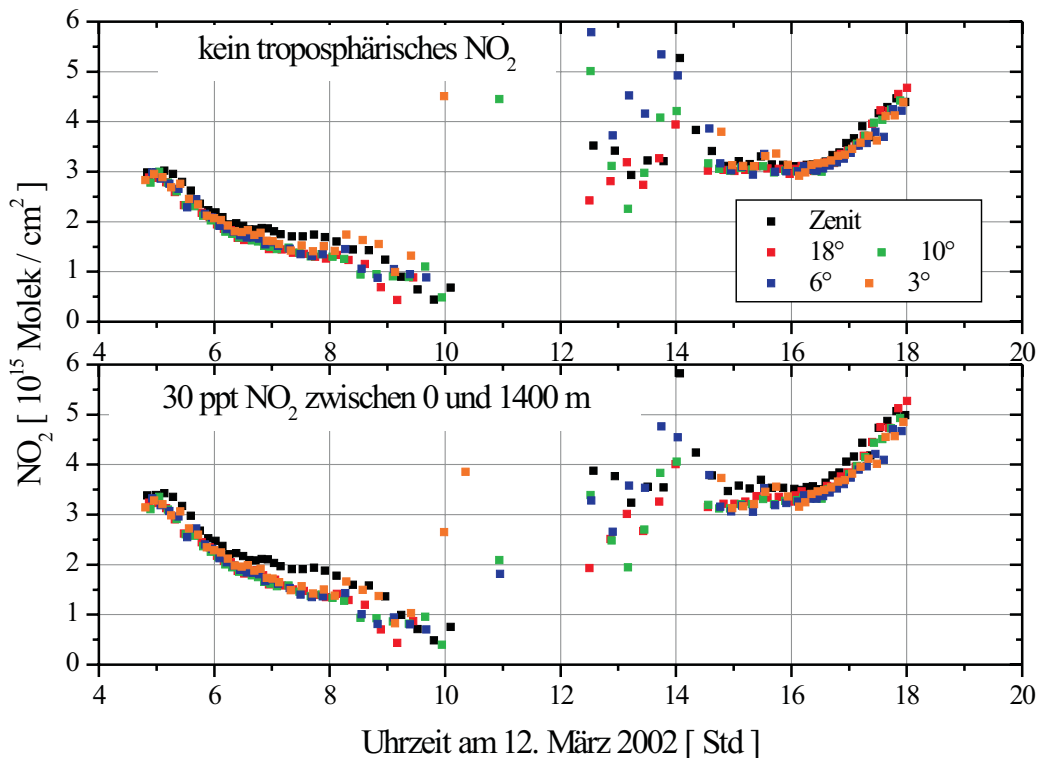


Abbildung 7.6: NO₂ - Vertikale Säulen. Fallbeispiel 2

² Diese Kopplung ist derzeit in der Entwicklung. Erste Ergebnisse werden in Wittrock, 2002 gezeigt.

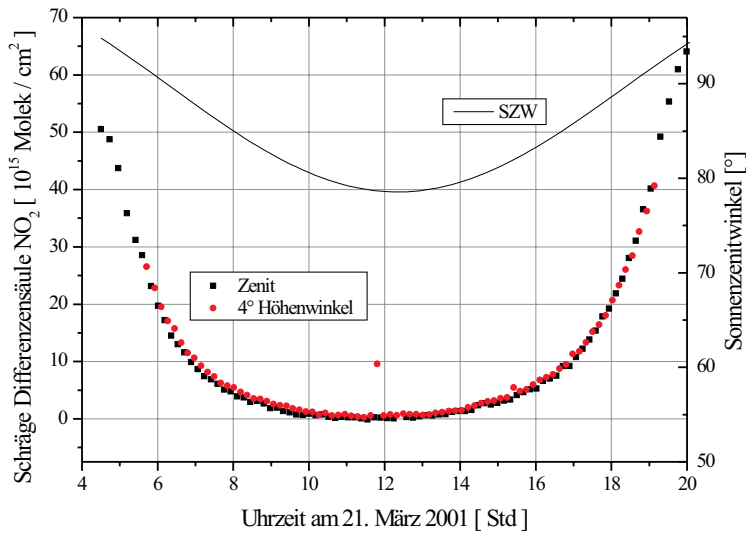


Abbildung 7.7: NO₂ - Fallbeispiel 3.

Das dritte Beispiel stammt aus dem Jahr 2001 und wurde somit noch mit dem alten Aufbau aufgenommen. Daher werden nur zwei Blickrichtungen gezeigt: Zenit und 4° Höhenwinkel (Abb. 7.7). Am 21. März erhält man ebenfalls noch einen ausgeprägten Tagesgang. Vergleicht man die beiden Diagramme in Abb. 7.8 erkennt man, daß sich vormittags eher 30 ppt_v und nachmittags eher 0 ppt_v NO₂ in der unteren Troposphäre befinden.

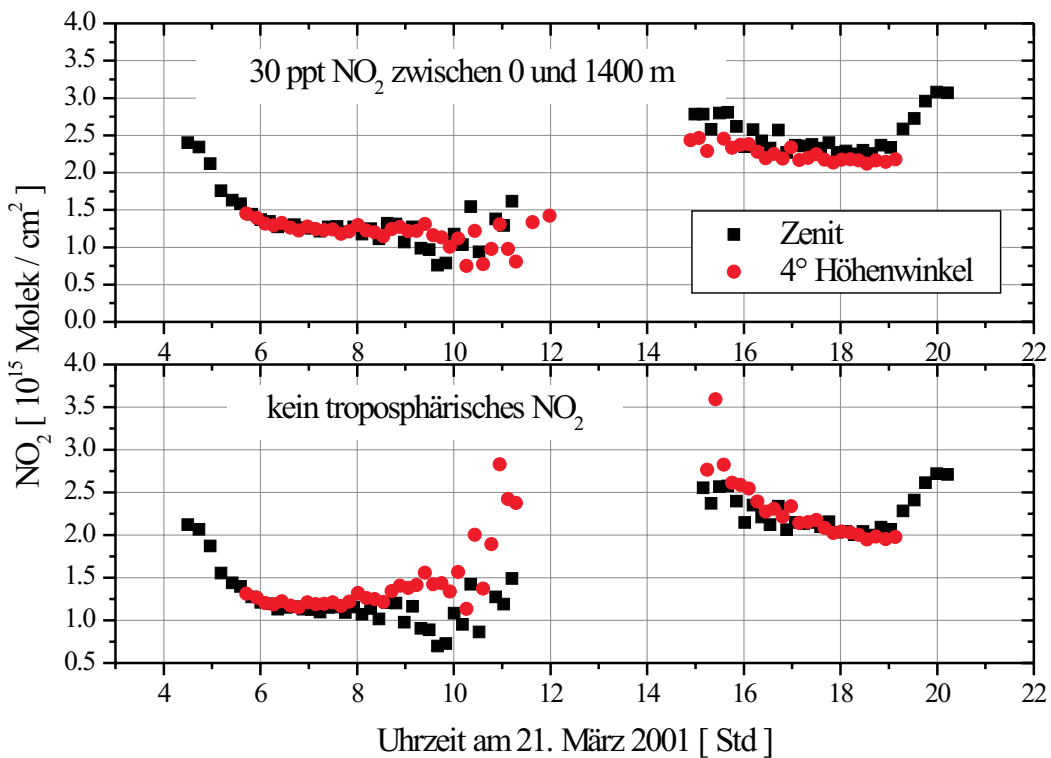
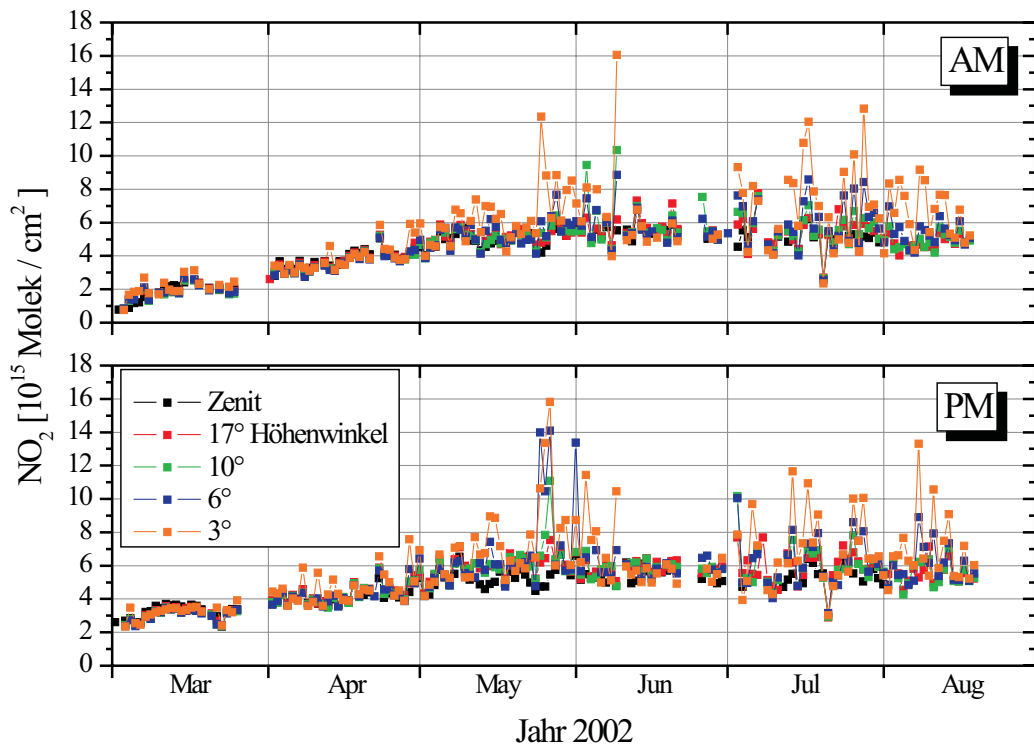


Abbildung 7.8: NO₂ - Vertikale Säulen. Fallbeispiel 3.

Es können folglich für NO₂ Hintergrundwerte von 0 ppt_v bis etwa 30 ppt_v in der Troposphäre in der Umgebung von Ny-Ålesund angenommen werden, was in guter Übereinstimmung mit In Situ-Messungen auf dem Zeppelinberg ist (NILU-Report, 1996).



zuzordnen. Dies wird weiter unten anhand eines Beispiels gezeigt.

Die auch bereits Ende April und im Mai erhöhten NO_2 -Werte in der Troposphäre sind wahrscheinlich eine Folge von Fischfangflotten. Die Grönlandsee ist ein ertragreiches Gebiet für die Fischerei vieler Arten wie z. B. dem Seelachs und dem Heilbutt. Auch wenn Anfang des Jahres der Kongsfjord noch nicht zugänglich ist, ist es durchaus möglich, daß sich diese Schiffe in den Gewässern vor dem Fjord aufhalten können und deren Emissionen nach Ny-Ålesund transportiert werden.

Troposphärisches NO_2 wird also in der Arktis, oder zumindest in der Umgebung von Ny-Ålesund primär lokal produziert, wobei die Abgase der Siedlung selbst eher eine untergeordnete Rolle spielen im Vergleich zu den Emissionen des Schiffsverkehrs. Dies ist deutlich an dem sprunghaften Anstieg im Frühjahr von glatten Verläufen hin zu einer starken Variabilität der vertikalen Säulen zu erkennen. Das ist der Zeitpunkt, zu dem das Wasser wieder befahrbar wird.

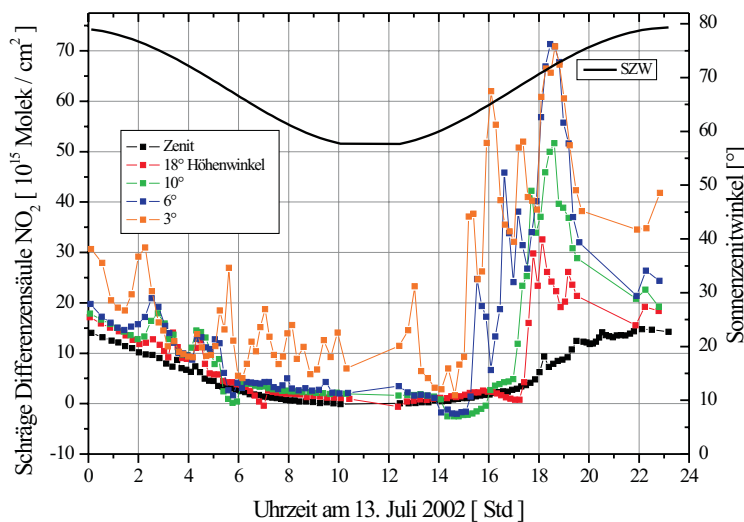


Abbildung 7.10: NO_2 - Fallbeispiel 4.

Stufen lassen sich leicht vom tatsächlichen Signal unterscheiden. Die schrägen Säulen von O_4 (Abb. 7.12, S. 93) zeigen, daß es an diesem Tag klar war.

Berechnet man die vertikalen Säulen von NO_2 mit einer Hintergrundkonzentration von 30 ppt_v in der unteren Troposphäre, erhält man für den frühen Vormittag eine recht gute Übereinstimmung der Säulendichten der unterschiedlichen

Die Abb. 7.10 zeigt die schrägen Säulen von NO_2 vom 13. Juli 2002. Am Nachmittag erhält man extrem hohe Werte. Zu diesem Zeitpunkt fuhr ein Kreuzfahrtschiff in den Fjord und lag dann ab etwa 18 Uhr für einige Stunden im Hafen von Ny-Ålesund (Abb. 7.11, S. 93). Die Stufen in den schrägen Säulen um etwa 6 Uhr und zwischen 14 und 17 Uhr sind von der defekten Kamera verursacht worden (s. Kapitel 5). Diese

3 Die Bilder sind im Internet unter <http://www.misu.su.se/~baseline/> zu finden. Diese Kamera wurde von dem meteorologischen Institut der Universität Stockholm in der Zeppelin-Forschungsstation in einer Höhe von etwa 450m südlich von Ny-Ålesund installiert.



Abbildung 7.11: Aufnahme mit der Webcam des Meßaufbaus vom 13. Juli 2002.

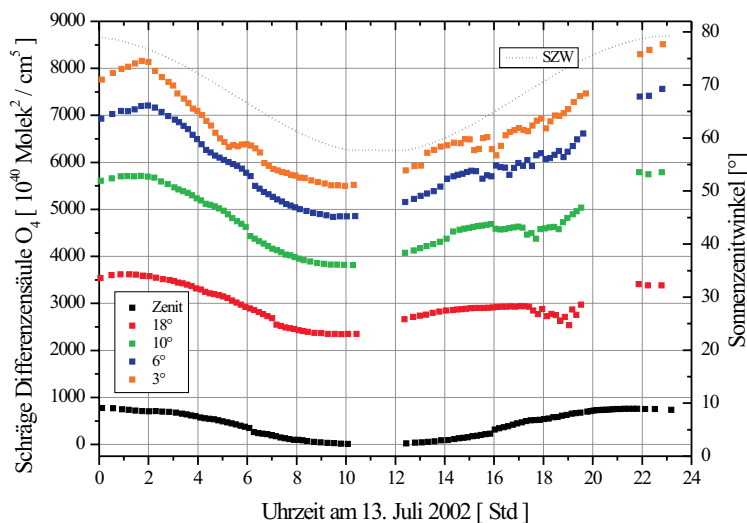


Abbildung 7.12: NO_2 - Fallbeispiel 4 hier: Verlauf der schrägen Differenzsäulen von O_4 .

Wolkenschicht über dem Fjordausgang gelegen haben, was eine durchaus nicht seltene Situation darstellt. Eine andere Erklärung wäre, daß im Strahlungstransportmodell eine unendlich ausgedehnte Schicht mit homogenen NO_2 -Mischungsverhältnis von 1ppb_v bzw. 3ppb_v angenommen wird und dadurch der lange Lichtweg für 3° Höhenwinkel durch diese Schicht einfach nicht der Realität entspricht. Aus einfachen Geometriebetrachtungen ergibt sich bei einem Höhenwinkel von 3° ein schräger Lichtweg durch eine Absorberschicht, der ungefähr dem zwanzigfachen der Dicke dieser Schicht entspricht. Bei 6° Höhenwinkel ist der Weg nur noch halb so lang. Bei einer Absorberschicht mit einer Höhe von

Geometrien (Abb. 7.13, S. 94, oben). Nach zahlreichen Tests wurde ein Profil gefunden, daß zumindest in der Zeit zwischen 18:30 und 19:00 Uhr die Messungen gut annähert (Abb. 7.13 unten, im grau unterlegten Bereich). Das Profil weist ein Maximum zwischen 100 m und 500m von 3ppb_v auf (siehe Abb. 7.2). Die zugehörigen vertikalen Säulen sind in Abb. 7.14, S. 95, vergrößert dargestellt und ergeben einen Wert von etwa $15 \cdot 10^{15}$ Moleküle/ cm^2 . Abb. 7.13 oben zeigt für die Zeit zwischen 0 und 2 Uhr eine Vertikalsäule von ungefähr $5 \cdot 10^{15}$ Moleküle/ cm^2 . Somit ist die troposphärische Säule von NO_2 , die von dem Schiff verursacht wird, etwa doppelt so groß, wie die stratosphärische.

Die Vertikalsäule der Blickrichtung unter 3° Höhenwinkel konnte nicht mit denen der anderen Blickwinkel synchronisiert werden. Das könnte zwei Ursachen haben. Zum einen könnte eine sehr tiefe

1000m beträgt also der Lichtweg durch diese Schicht bei 3° Höhe etwa 20km und bei 6° Höhe entsprechend nur die Hälfte. Es ist eher unwahrscheinlich das am Fjordausgang, dieser befindet sich etwa in 15km Entfernung, noch die gleiche NO₂-Konzentration zu finden ist, wie direkt im Hafen.

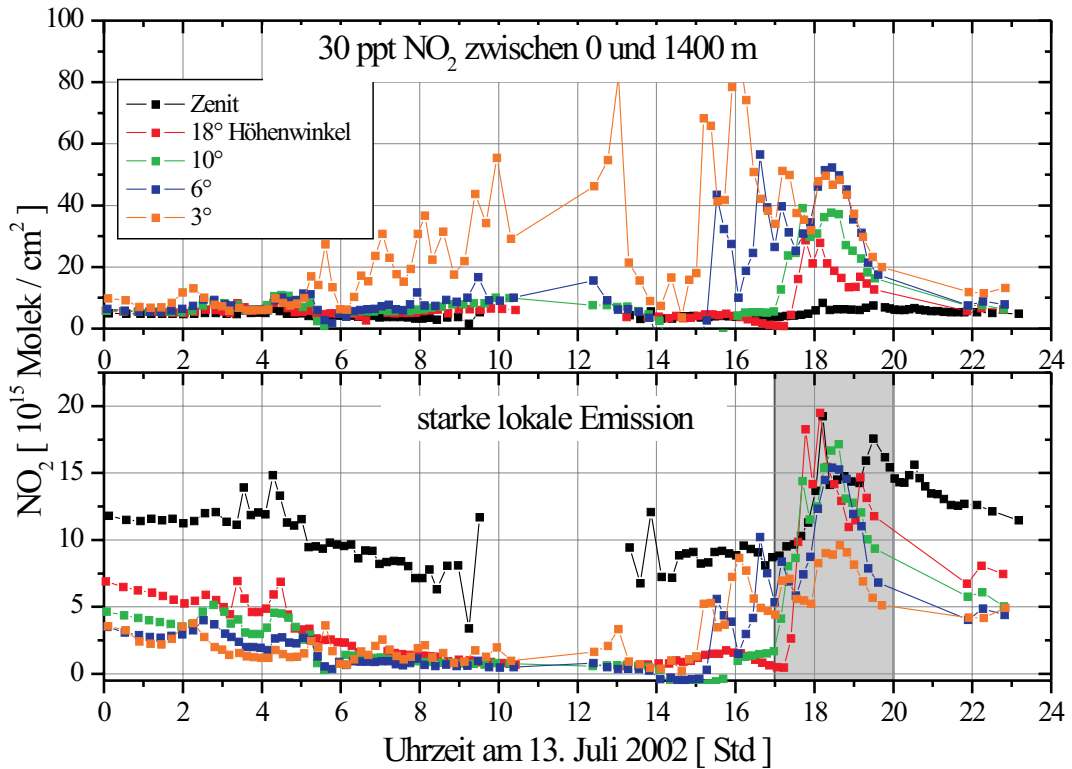


Abbildung 7.13: NO₂ - Vertikale Säulen. Fallbeispiel 4.

Mit einem halbierten troposphärischen Profil (1,5 ppb_v) wurden ebenfalls die Vertikalsäulen ermittelt, um zu untersuchen, ob das Verfahren mit der manuellen Anpassung der Profile auch eindeutige, quantitative Ergebnisse erbringt und nicht nur Informationen über die Profilform liefert. Die Abb. 7.15, S. 95, zeigt keine Übereinstimmung der vertikalen Säulen. Die Informationen über Profile, die durch die fünffache Beobachtungsgeometrie gewonnen werden, sind folglich eindeutig.

Die an SCIATRAN übergebenen drei unterschiedlichen Profile, die in den hier gezeigten Berechnungen verwendet wurden, sind in Abb. 7.2, S. 87, dargestellt. Abb. 7.16, S. 95, zeigt die daraus errechneten Differenzen der Luftmassenfaktoren exemplarisch für die Zenitgeometrie und für einen Elevationswinkel von 3°. Bei den Schrägmessungen spalten die Luftmassenfaktoren⁴ in unterschiedliche Werte auf, da für jeden Sonnenzenitwinkel mehrere Azimutwinkel berücksichtigt

4 Auch wenn in Zukunft lediglich von Luftmassenfaktoren berichtet wird, ist dabei immer die Differenz dieser gemeint.

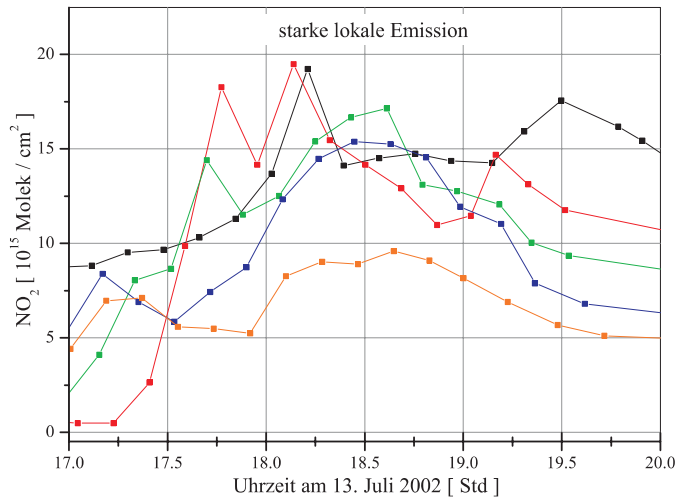


Abbildung 7.14: NO₂ - Fallbeispiel 4 mit 3ppbv.

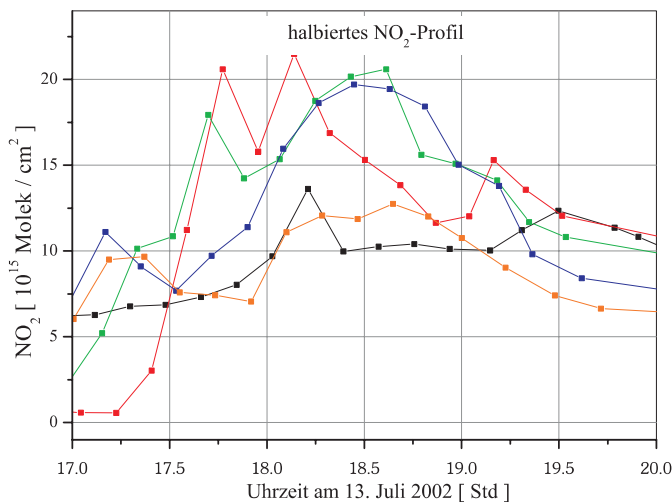


Abbildung 7.15: NO₂ - Fallbeispiel 4 mit 1,5 ppbv.

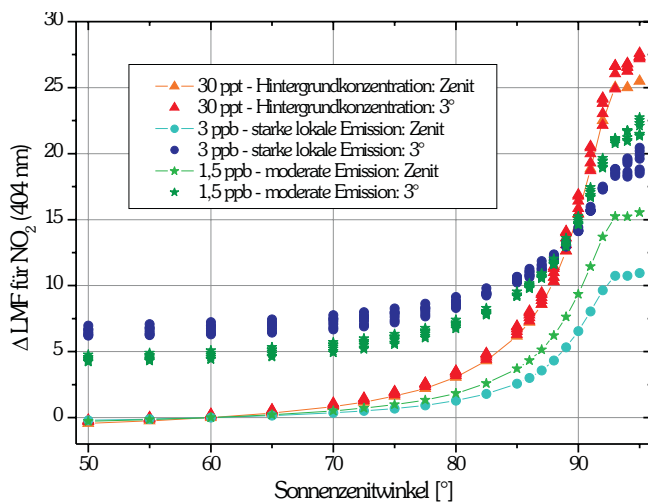


Abbildung 7.16: NO₂ - Fallbeispiel 5, hier LMF.

wurden. Mit einer geringen Hintergrundkonzentration in der planetaren Grenzschicht liegen die Luftmassenfaktoren der verschiedenen Blickrichtungen fast aufeinander. Je höher die Konzentration in der unteren Troposphäre desto flacher verlaufen die Luftmassenfaktoren. Insgesamt nimmt auch der Abstand der Luftmassenfaktoren zwischen den beiden Blickrichtungen mit der troposphärischen Konzentration zu.

Für die Jahre 2000 bis 2002 werden die Übereinstimmung von den NO₂-Säulendichten abgeleitet aus GOME-Spektren mit denen aus dem hier verwendeten Meßaufbau untersucht. Das *Global Ozone Monitoring Experiment* oder kurz **GOME**-Instrument ist ein 4-Kanal-Spektrometer, das sich an Bord des europäischen Satelliten ERS-2 befindet. Gemessen wird in einem Wellenlängenfenster von 230nm bis 800nm. Die Bodenpixel haben eine Größe von 40x320km² bzw. 40x960km² für die Rückwärtsabtastung. Das vorrangige Ziel ist die Erfassung der globalen Ozonverteilung. Zusätzlich können aber auch andere Spurengase wie NO₂ und BrO aus den Spektren abgeleitet werden (Burrows et al., 1999a).

Mit dem DOAS-Algorithmus wurden die schrägen Säulen aus den Spektren ermittelt, deren Pixelmittelpunkt im Umkreis von 200km von Ny-Ålesund lag. Dies gilt für den Absorber NO₂, sowie für

die weiter unten gezeigten Ergebnisse von Ozon und BrO. Der Hauptüberflug von GOME über Ny-Ålesund findet um 12:30 UTC statt. Die Vertikalsäulen von NO₂ wurden sowohl für die Satelliten- als auch für die Bodenmessungen mit den gleichen Profilen mit einem Grenzschichtmischungsverhältnis von 30ppt_v berechnet.

Zusätzlich zu den Säulendichten ermittelt aus GOME und aus den Bodendaten, getrennt nach Vor- und Nachmittag, wurde zum Vergleich die Temperatur der Stratosphäre bei einer potentiellen Temperatur von 550K, was etwa einer Höhe von 22km entspricht, in die Abb. 7.17 eingetragen.

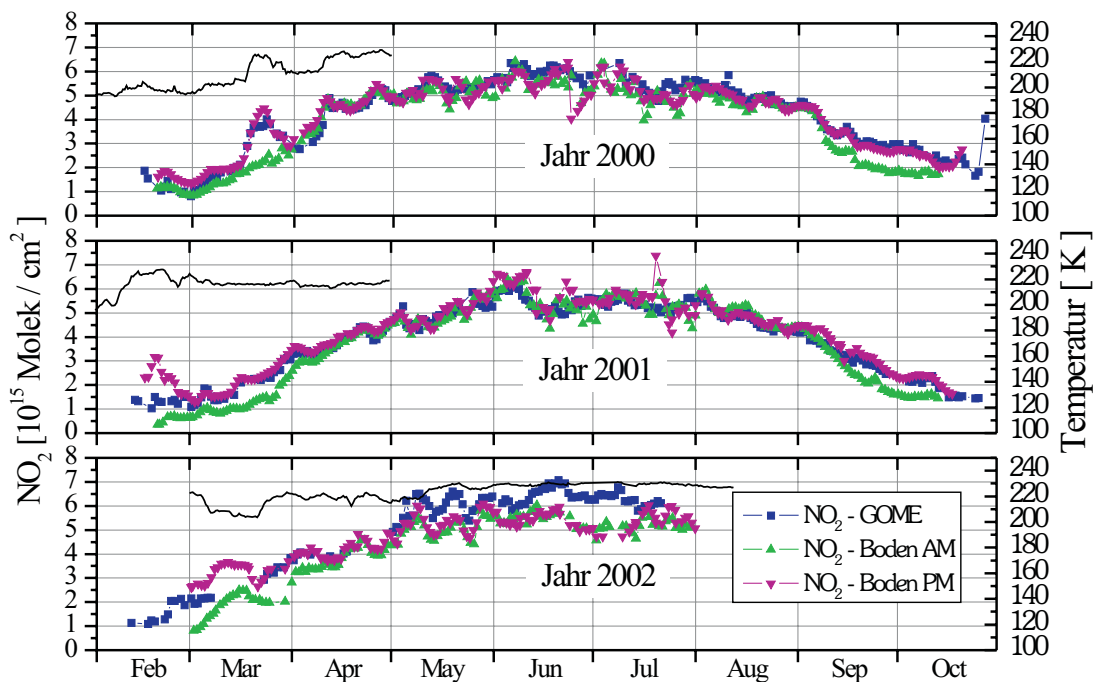


Abbildung 7.17: Jahresgänge für NO₂ von 2000 bis 2002 aus Boden- und Satellitenmessungen.

Im Jahr 2000 existiert zu Anfang der Messungen, Mitte Februar, noch der polare Wirbel in der Stratosphäre. Etwa um den 18. März verschiebt sich der Vortex weg von Ny-Ålesund, so daß NO₂-reiche Luft dorthin transportiert wird. Anfang April liegt Ny-Ålesund wieder kurzzeitig in dem Gebiet des polaren Wirbels. Der Winter 1999/2000 war extrem kalt. Daher fällt der Unterschied zwischen den Vor- und Nachmittagswerten geringer aus als in den anderen Jahren, weil dann die Bildung von NO₂ aus N₂O₅ (siehe Reaktion 2.61 und auch Abschnitt 2.3.6) langsamer abläuft.

Die letzte Stratosphärenenerwärmung im Frühjahr 2001 fand kurz vor Beginn des Sonnenaufganges statt. Allgemein erhält man eine gute Übereinstimmung von Satellitenmessungen und den Nachmittagswerten der Bodendaten in den Jahren 2000 und 2001.

Im Jahr 2002 ergibt sich ab etwa Mai eine Unstimmigkeit zwischen GOME und Bodenmessungen. Der exakte Zeitpunkt ist nicht genau feststellbar, da die GOME-Messungen in diesem Jahr große Datenlücken aufweisen. Die GOME-Werte scheinen im Vergleich mit den Vorjahren zu hoch auszufallen, während sich die Säulendichten der Bodenmessungen in den Sommermonaten der drei gezeigten Jahre in etwa entsprechen.

In der Auswertung der GOME-Daten muß ein Korrekturwert berücksichtigt werden, der die Degradationseffekte des Instruments kompensiert. Dieser Versatz muß für jedes Jahr neu angepaßt werden. Für das Jahr 2002 wurde allerdings die Korrektur vom Vorjahr verwendet.

Das Bodenspektrometer wurde vom 29. Juni bis zum 12. Juli ohne Verschlußblende betrieben. Daher erhält man zu diesem Zeitpunkt niedrigere Säulendichten, als man erwartet. Dies läßt sich auch in den Säulendichten von BrO beobachten (siehe auch Abbildung 7.23, S. 101).

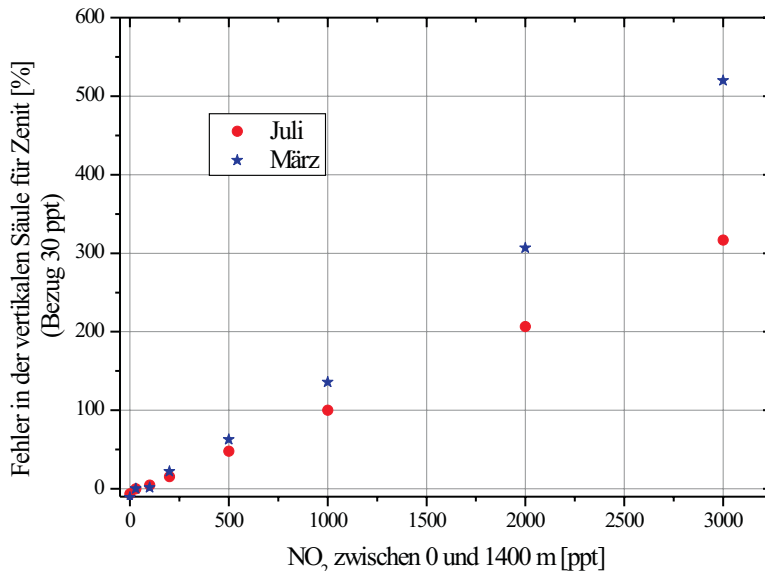


Abbildung 7.18: Fehler der vertikalen Säule bei erhöhten NO₂ in der planetaren Grenzschicht.

Die vertikale Säule tatsächlich dreimal so groß war, als durch die Standardauswertung ermittelt werden kann. In der Abb. 7.9, S. 91, konnte man erkennen, daß solche Situationen im Sommer nicht gerade selten auftreten, sondern eher den Normalfall darstellen. Um diesen Einfluß zu untersuchen, wurden eine Reihe von Luftmassenfaktoren mit unterschiedlichen NO₂-Mischungsverhältnissen zwischen 0 m und 1400 m berechnet. Für die zwei Monate März und Juli wurden typische Sonnenzenitwinkel sowohl als Bezug als auch für den aktuellen Luftmassenfaktor gewählt und daraus die prozentuale Abweichung der vertikalen Säule ermittelt (Abb 7.18). Bei einem Mischungsverhältnis von 2 ppb_v ist die tatsächliche

Da in den Luftmassenfaktoren für die Jahresgänge von NO₂ fast ausschließlich stratosphärische Profile Verwendung finden, können starke Variationen der troposphärischen NO₂-Mischungsverhältnisse zum Teil erhebliche Fehler in der Gesamtsäule verursachen. So wurde in dem Fallbeispiel vom 13. Juli 2002 gezeigt, daß

che Säule bis zu 300% größer als die vertikale Säule, die standardgemäß unter Einbeziehung eines Profils mit nur 30 ppt in der unteren Troposphäre angegeben wird.

7.3 Brommonoxid

In Ny-Ålesund selbst findet die in Abschnitt 2.2.6 beschriebene, explosionsartige Produktion von BrO in der Grenzschicht nicht statt wie in anderen Gebieten der Arktis. Wahrscheinlich ist der Schnee und das Eis dafür dort nicht geeignet. Allerdings werden Luftpakete mit stark erhöhtem BrO nach Ny-Ålesund transportiert. Im Jahr 2002 konnten vier recht kurze Transportereignisse in den Messungen beobachtet wer-

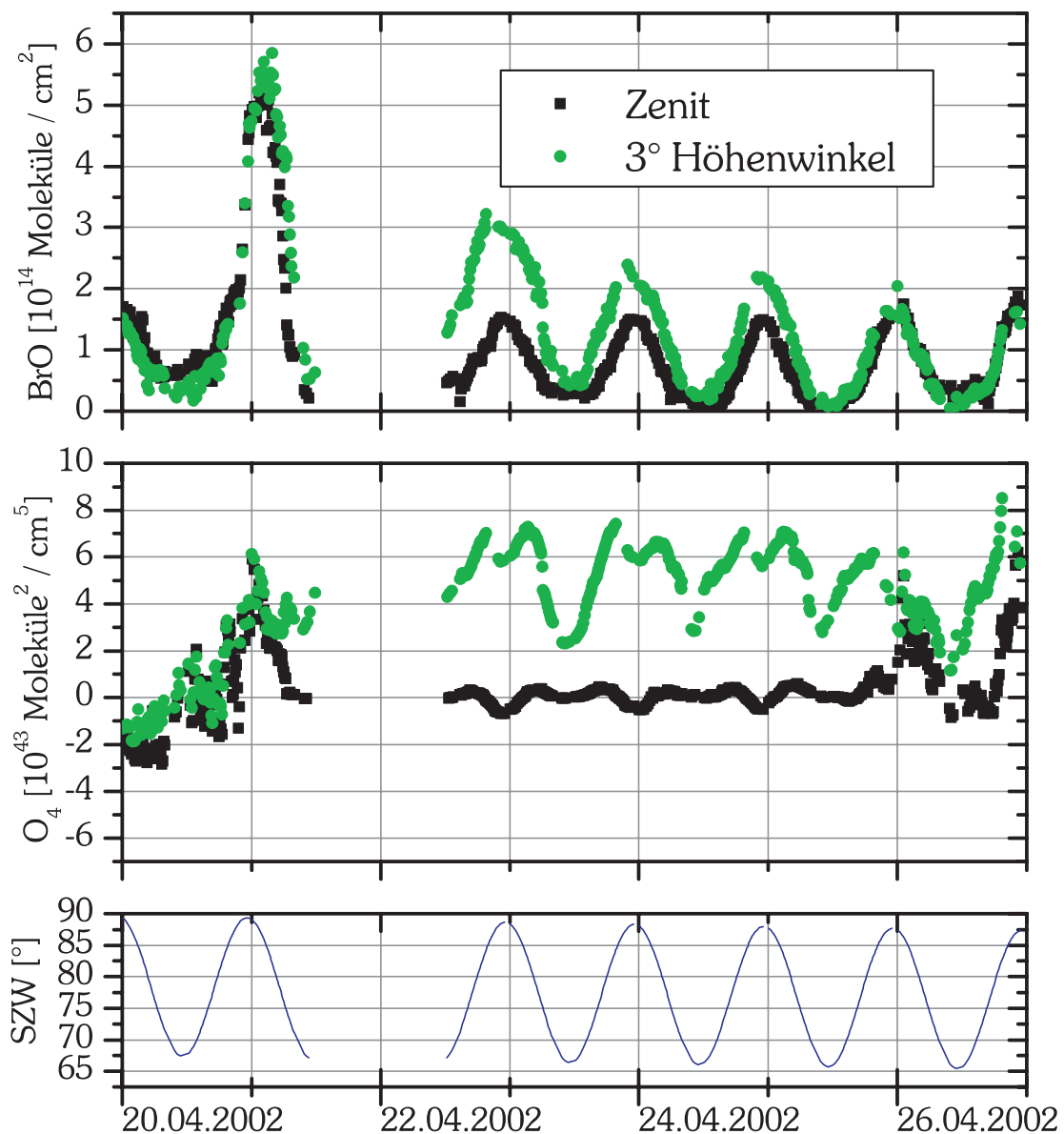


Abbildung 7.19: BrO und O₄-Messungen vom 20. bis zum 27. April 2002.

den (siehe auch Abbildung 7.23, S. 101). Zwei von diesen sollen hier näher vorgestellt werden:

Abbildung 7.19, S. 98, oben zeigt die schräge Säule von BrO über den Zeitraum von 7 Tagen beginnend mit dem 19. April 2002. Zum Tageswechsel vom 20. auf den 21. April wurde ein BrO-reiches Luftpaket nach Ny-Ålesund transportiert. Zu diesem Zeitpunkt war der Himmel bedeckt (s. Abb 7.19 Mitte). Dadurch können die schrägen Säulen der beiden gezeigten Blickrichtungen nicht unterschieden werden. Am Nachmittag des 21. Aprils mußte leider die Messung aufgrund eines Rechnerproblems unterbrochen werden. Ab dem 22. April um etwa 12 Uhr wurden wieder Spektren aufgenommen und der Himmel ist auch aufgeklärt. In den nachfolgenden Tagen nimmt die schräge Säule immer mehr

ab bis sie wieder etwa die gleichen Werte erreicht wie am 19. April vor dem Ereignis.

Am 11./12. April 2002 wurde ein kleineres BrO-Ereignis beobachtet, das nur vierundzwanzig Stunden anhielt. Trajektorien zeigen, daß zu diesem Zeitpunkt Luftpakete aus einem Gebiet mit erhöhtem BrO nach Ny-Ålesund transportiert wurden (Abb. 7.20). Die schräge Säule vom 12. April für alle fünf Beobachtungsgeometrien ist in Abbildung 7.21, S. 100, dargestellt. Daraus wurden die vertikalen Säulen mit Luftmassenfaktoren verschiedener Profilszenarien berechnet. Zwei

GOME BrO, 10. April 2002

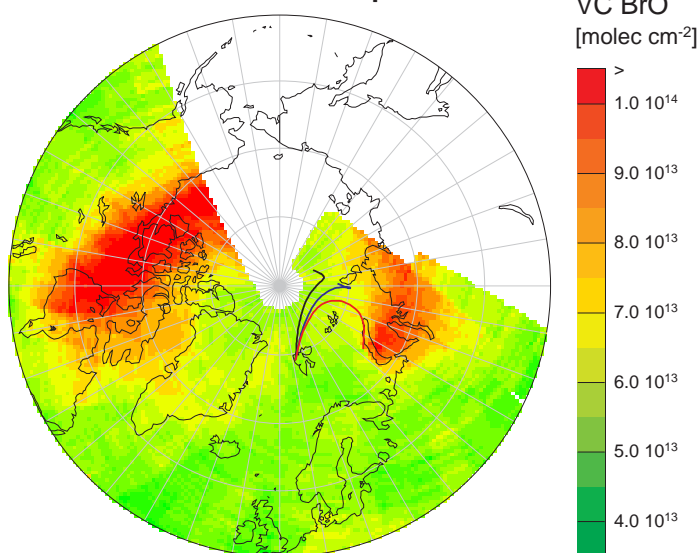


Abbildung 7.20: GOME-BrO vom 10. April 2002 mit Rückwärtstrajektorien vom 12. April (60 Stunden) für 100, 500 und 1000 m Höhe. Die Luftmassen aus den höheren Bereichen kommen aus Gebieten mit stark erhöhtem BrO-Gehalt.

der Beispiele werden hier verglichen. Die schrägen Säulen zwischen 22 und 24 Uhr werden besser von den Luftmassenfaktoren ohne troposphärisches BrO nachvollzogen (Abb. 7.22, S. 100, oben). Die vertikale Säule beträgt dort etwa $3 \cdot 10^{13}$ Molek/cm². In der ersten Tageshälfte des 12. April kann das Profil mit 5ppt_v zwischen 0 und 1100m den Verlauf der Säulendichten am besten nachvollziehen und es ergibt sich eine vertikale Säule von ca. $6 \cdot 10^{13}$ Molek/cm² (Abb. 7.22 unten). Der troposphärische Anteil davon beträgt etwa die Hälfte

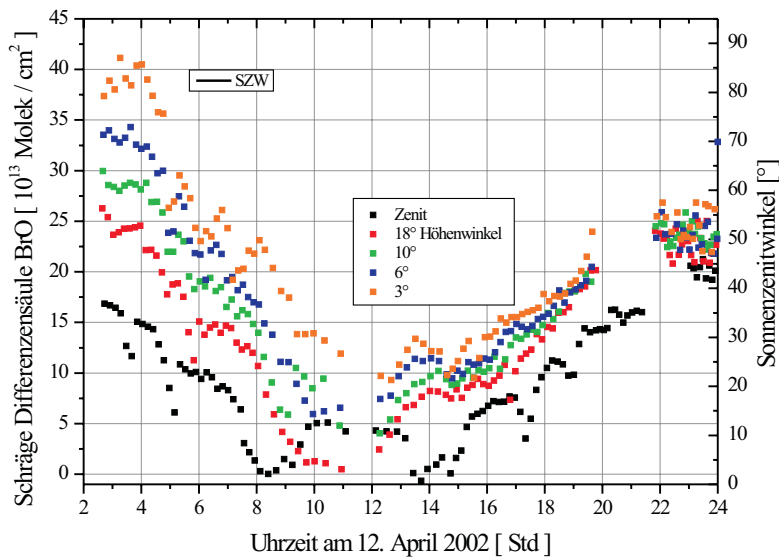


Abbildung 7.21: Schräge Differenzsäulen von BrO am 12. April 2002.

te, worauf durch einen Vergleich mit den Abendwerten dieses Tages geschlossen werden kann.

Neben den Ereignissen mit erhöhtem BrO interessiert vor allem die Antwort auf die Frage, ob eine Hintergrundkonzentration in der freien Troposphäre existiert, und wenn ja, wie hoch diese ist. Dafür wurden Jahregänge von BrO berechnet. Verglichen wurden die

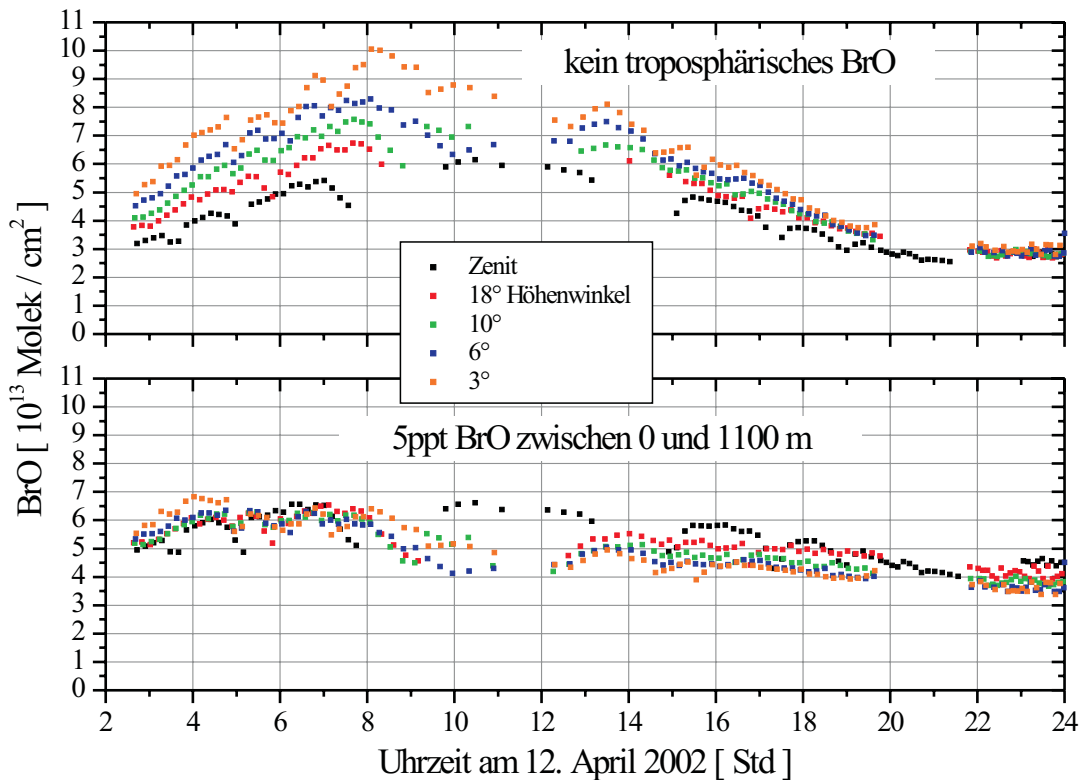


Abbildung 7.22: Vertikale Säulen für BrO aus verschiedenen Szenarien abgeleitet.

vertikalen Säulen für einen Hintergrund von 1ppt_v in der gesamten Troposphäre und ohne troposphärisches BrO (Abb. 7.23, S. 101). Für den Mai bis Juni erhält man konsistente vertikale Säulen, wenn ein Hintergrund von 1ppt_v in der Troposphäre vorliegt. Anfang Juni liegen wiederum die Probleme der defekten Verschlussblende vor, die bereits bei NO_2 (Abschnitt 7.2) besprochen wurden. Im Juli und August

scheint eher kein BrO in der Troposphäre vorhanden zu sein. Ein solcher Jahresgang deutet auf eine Quelle organischen Ursprungs des BrO in der freien Troposphäre hin: Im Abschnitt 2.2.6 wurden Mikroalgen und Phytoplankton als Produzenten von Bromkohlenwasserstoffen genannt. Die Massenentwicklung von Algen, die sogenannte Algenblüte findet im Frühjahr statt. Diese wird im Sommer von der Planktonblüte abgelöst. Die genaueren Blütezeiten müssen noch mit den Meßdaten von BrO verglichen werden.

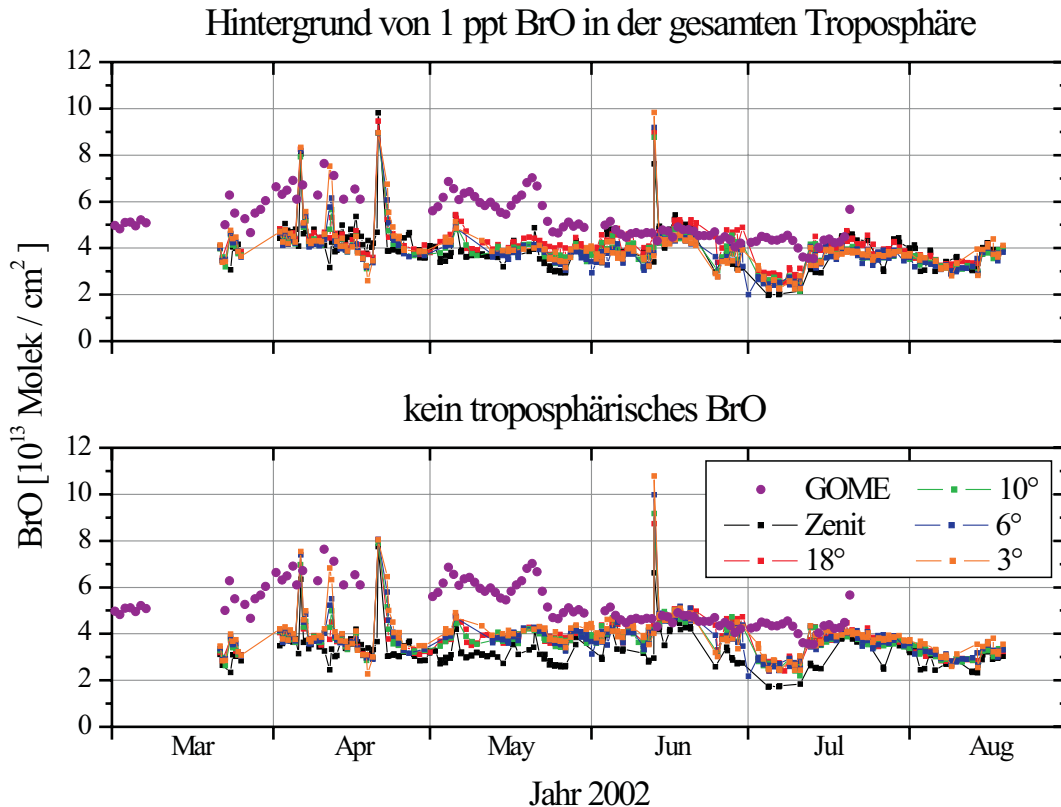


Abbildung 7.23: Jahresgang für BrO aus Boden- und Satellitendaten.

Im April fanden drei deutliche BrO-Ereignisse statt, wovon zwei bereits oben besprochen wurden. Erhöhtes BrO ereignete sich auch noch einmal Mitte Juni.

Die GOME-Daten, die hier gezeigt werden, wurden mit Luftmassenfaktoren des konstanten Hintergrunds berechnet. Im Juni und Juli stimmen die Größenordnungen der Boden- und der Satellitenmessungen überein. Allerdings wird der Verlauf der Bodendaten nicht getroffen. Zu Anfang des Jahres sind die Säulendichten von GOME viel größer als die der Bodenmessungen. Eine mögliche Ursache ist die Verwendung eines Standard-LMF für die GOME-Auswertung, der bei einer niedrigen Albedo berechnet wurde. Im Frühjahr ist die Albedo jedoch relativ hoch, was bei einem troposphärischen Beitrag zur Gesamtsäule zu einer Erhöhung des entsprechenden LMF und mithin zu einer Verkleinerung der berechneten vertikalen Säule führt.

7.4 Ozon

Das bisherige Verfahren für die Ozonauswertung bereitete speziell im Sommer Probleme: Es wurden die Chappuis-Banden im sichtbaren Spektralbereich im Fit verwendet. Durch die relativ schwache Absorption vor allem bei kleinen Sonnenzenitwinkeln (kleiner als 80° , siehe auch Abb. 5.2, S. 61), war der Fit mit großen Fehlern belastet und die vertikalen Säulen streuten im Sommer stark.

Im ultravioletten Spektrum fällt die Ozonabsorption um ein Vielfaches höher aus. Durch die Anpassung der optischen Dichten anstatt der Absorptionsquerschnitte konnte trotz der Schwierigkeiten, die sich gerade aus der starken Absorption ergeben (siehe Abschnitt 4.4), die Auswertung so optimiert werden, daß sich über das ganze Jahr eine hervorragende Übereinstimmung der Bodenmessungen sowohl mit Satellitenergebnissen als auch mit Sondendaten finden konnte (Abb. 7.24).

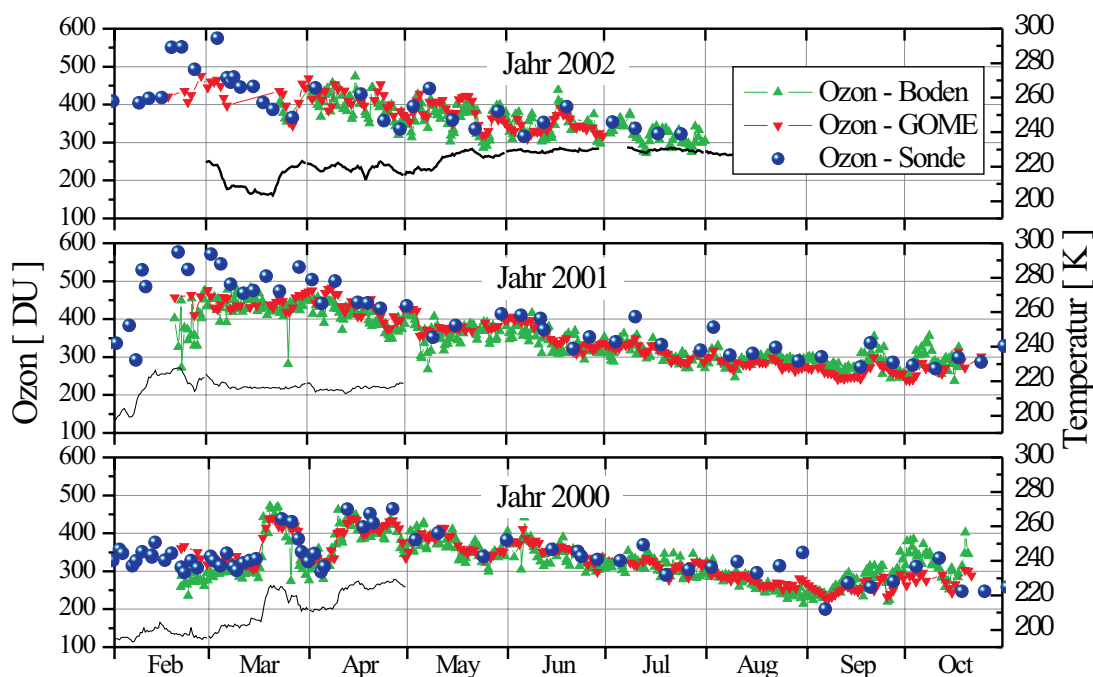


Abbildung 7.24: Jahressgänge für Ozon aus Boden- und Satellitenmessungen sowie Sondenaufstiegen. Die Sondendaten wurden von Peter von der Gathen, Alfred-Wegener-Institut, Zweigstelle Potsdam zur Verfügung gestellt.

Im Zusammenhang mit Ereignissen von erhöhtem Brommonoxid interessiert vor allem, ob eine gleichzeitige Reduzierung des troposphärischen Ozons beobachtet werden kann. Dafür wurden Luftmassenfaktoren mit dem üblichen Sondenprofil und dann mit dem entsprechenden Profil, aller-

dings ohne Ozon in der unteren Troposphäre berechnet. Werden die vertikalen Säulen zum einen mit dem korrekten Luftmassenfaktor mit reduziertem Ozon in der Troposphäre berechnet und zum anderen mit dem Standardluftmassen-

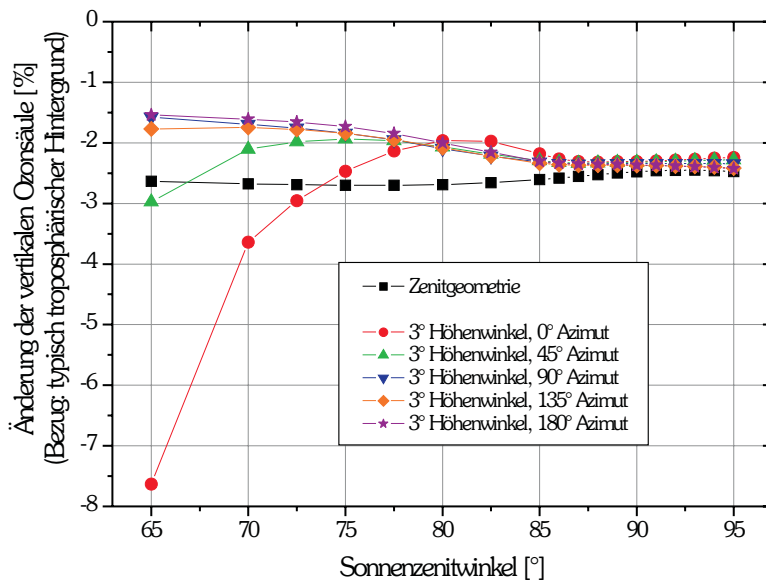


Abbildung 7.25: Einfluß von reduziertem Ozon in der planetaren Grenzschicht auf die vertikale Säule.

faktor, unterscheiden sich die Säulendichten nur geringfügig. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.25 dargestellt. Die vertikalen Säulen sowohl für die Zenitgeometrie als auch für die Schrägmessung unter einem Höhenwinkel von 3° reduzieren sich nur um etwas mehr als 2%, wenn der falsche, also standardmäßige Luftmassenfaktor angenommen wird. Das entspricht nur un-

gefähr dem doppelten Fitfehler von Ozon. Eine Analyse von Ereignissen mit troposphärischem Ozonabbau ist folglich im ultravioletten Spektralbereich nicht möglich. Die Absorption in der Stratosphäre ist dort einfach dominierend. Ob die Untersuchung von Licht mit sichtbaren Wellenlängen andere Ergebnisse bringen kann, muß noch geklärt werden.

8 Zusammenfassung

8.1 Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein System aus Spektrometer, Detektor und Eingangsoptik mit entwickelt und in Ny-Ålesund erfolgreich aufgebaut. Die neue Eingangsoptik ermöglicht es, Licht in vier verschiedenen Höhenwinkeln und einer Zenitrichtung zu untersuchen. Durch die Verlängerung des Lichtweges in der Troposphäre bei den Schrägmessungen können durch Vergleiche der Messungen mit dem Strahlungstransportmodell SCIATRAN Profilinformationen für verschiedene Absorber abgeleitet werden.

Für diese Arbeit wurden Programme erstellt, welche die Ausgabedateien von der vollsphärischen SCIATRAN-Version einlesen können. Ferner wurden die bestehenden Auswertprogramme so modifiziert, daß die Spektren der Schrägmessungen interpretiert werden konnten.

Sauerstoff-Dimer

Studien für Luftmassenfaktoren wurden durchgeführt, welche die Einflüsse der unterschiedlichen Parameter, die an SCIATRAN übergeben werden können, untersuchen sollten. Die Ergebnisse wurden ausführlich im Abschnitt 4.3 diskutiert. Als kritischster Faktor wurde das Aerosol identifiziert. Gleichzeitig konnte jedoch auch belegt werden, daß die Schrägmessungen auch Informationen über den Aerosoltyp beinhalten (Stichwort: Arktischer Dunst).

Stickstoffdioxid

Die vertikale Säule und das Profil wurden für die lokale Emission eines Schiffes bestimmt.

Für die Jahre 2000 bis 2002 konnten Jahregänge ermittelt und mit GOME-Daten verglichen werden. In den Jahren 2000 und 2001 war die Übereinstimmung gut. Probleme in der GOME-Auswertung im Jahr 2002 ergaben jedoch Diskrepanzen zwischen Satellit und bodengestützten Messungen.

Außerdem wurde die Hintergrundkonzentration von NO_2 untersucht und dafür Werte von 0 bis 30ppt_v in der Grenzschicht gefunden, was gut zu InSitu-Messungen paßt.

Brommonoxid

Im Jahr 2002 konnten vier BrO-Ereignisse beobachtet werden. Für eines dieser Ereignisse konnte erfolgreich das Profil abgeleitet werden.

Aus dem Jahresgang von BrO wurde auf eine troposphärische Hintergrundkonzentration von 1ppt_v während des Frühjahrs und Sommers geschlossen. Im Spätsommer deuten die Messungen eher darauf hin, daß kein BrO in der freien Troposphäre vorhanden ist. Die Ursache für diese Variabilität muß noch gefunden werden.

Ergebnisse für Ozon

Die Anpassung der schrägen optischen Dicke an Stelle des Absorptionsquerschnitts von Ozon hat zu einer großen Verbesserung der Ozonsäulen speziell im Sommer geführt. Die Jahresgänge für Ozon von 2000 bis 2002 passen gut zu den Ergebnissen von GOME und zu Sondendaten.

Es wurde gezeigt, daß ein troposphärischer Ozonabbau mit dem zur Verfügung stehenden Aufbau im ultravioletten Spektralbereich nicht detektiert werden kann.

8.2 Ausblick

Eine Reihe von Verbesserungen könnte die Auswertung erleichtern und die Fehler der Messungen verringern.

So sollte schnellstmöglich die defekte Kamera repariert und wieder in Betrieb genommen werden. Inzwischen wurde diese Kamera gegen eine Ersatzkamera mit einem kleineren Chip ausgetauscht. Diese wird bis zum Ende der Messungen in diesem Jahr im Betrieb bleiben. Die reparierte Kamera wird frühestens zur nächsten Meßsaison wieder eingebaut. Ferner soll zum nächsten Frühjahr ein zweites System in Ny-Ålesund installiert werden. Dafür wird das Spektrometer des alten Aufbaus mit einer CCD versehen. Dieses System soll dann mit der selben Eingangsoptik und dem selben Meßrechner operieren wie das aktuelle Meßsystem. Der neue Meßaufbau wird dann Spektren im sichtbaren Spektralbereich aufnehmen.

Für eine bessere Interpretation der Daten muß das Strahlungstransportmodell weiterentwickelt werden. Inzwischen können mit dem Modell direkt die schrägen Säulen berechnet werden, was die Vergleiche zwischen Modell und Messung vereinfacht. Eine Kopplung von Strahlungstransport und Chemie wäre für Absorber wie NO_2 nützlich, die einen ausgeprägten Tagesgang aufweisen. Durch die Implementierung der Rotations-Raman-Streuung für andere Beobachtungsgeometrien als Zenit könnten Ringabsorptionsquerschnitte berechnet werden, welche die Meßspektren besser

nachvollziehen.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß aus der multiaxialen Beobachtungsgeometrie troposphärische Profilverteilungen gewonnen werden können. Dafür wurden einzeln die Luftmassenfaktoren berechnet und so lange angepaßt bis die Ergebnisse stimmig waren. Zur Erleichterung der Auswertung sollte ein Inversionsverfahren entwickelt werden, durch das man direkt aus den schrägen Säulen auf das Profil schließen kann.

Index

A

Aerosole	
Mineralische	11
Seesalzaerosole	11
Sulfataerosole	11
Aerosolfluoreszenz	43
arktischer Dunst	12
Auswertung	
Programm NLin_D	76

B

barometrische Höhenformel	6
Brewer-Dobson-Zirkulation	18
Brom	15

C

CCD	68
thinned, back-illuminated	68
CDIPI	49
Chapman-Zyklus	21

D

Dispersion	
lineare	66
Winkeldispersion	66
DOAS	34
DOAS-Gleichung	42
Dobson-Unit	21
Dunkelstrom	73

E

Elektronenstruktur	33
ENVISAT	2

Erweitertes DOAS	59
------------------	----

F

FCKW	25
Fehler	
Fehlerfortpflanzungsgesetz	82
linearer Fitfehler	82
Filter	67
Fit	
Beispiel für BrO	80
Levenberg-Marquard	76
linear	76
Fluorchlorkohlenwasserstoff	25
Fraunhofer-Linien	36
	43
Front	
arktische	10
F-Zahl	70

G

geostrophischer Wind	9
Gitter	65
Auflösungsvermögen	69
Glanzwinkel	65
GOME	2
	95
GOMETRAN	48

H

Halbwertsbreite	70
Hohlspiegel	66

K

Kalibration	73
-------------	----

L

Lambert-Beer-Gesetz	40
Lichtleiter	64
Luftmasse	
arktische	10
polare	10
Luftmassenfaktor	45
	49

M

Mesopause	7
Mesosphäre	7
Meßbetrieb	
automatisch	71
Belichtungszeit	70
Fernsteuerung	71
Hintergrundsignal	71
Lampenspektren	71
Programm MAX_OMA	70
Protokolldatei	71
Streulichtspektren	71
Zeitabgleich	71
Messungen	
Schräg	34
Zenit	34
Mie-Theorie	40
mittlere Atmosphäre	7

N

NDSC	62
Numerische Apertur	70
Ny-Ålesund	61

O

optische Dicke	47
schräge	59
Ozon	
Chappuis-Banden	78
Hartley-Kontinuum	78
Huggins-Banden	78

P

Picard-Iteration	48
Planckschen Strahlungsgesetz	35
planetare Grenzschicht	6
polare Stratosphärenwolken	19
Polarfront	9
Polarfrontjet	9
Polarnachtjet	18
Pseudosphärisch	48
PSW	19

R

Raman-Streuung	40
Raman-Streuung an Luftmolekülen	43
Rauschen	
Ausleserauschen	75
Photonenrauschen	74
Rayleigh	40
Rayleigh-Brillouin-Streuung	43
Reflexionsgitter	65
Ring-Effekt	43
molekularer	44
Rosby-Wellen	9
Rotationsstruktur	33

S

Säule	
schräge	36
Vertikale	45
schwarzer Strahler	35
Schwingungsstruktur	33
SCIAMACHY	2
SCIATRAN	44 - 45
Seesalz	15
Sonnenzenitwinkel	36
Spaltfunktion	75
Spektrometer	66
Czerny-Turner	66
Spitzbergen	61
Stokes-Linien	43
Strahlungstransportgleichung	46
Stratopause	7

Stratosphäre	7
Stratosphärenenerwärmung	18
Streuung	
Elastische	40
Raman	40
	43
Rayleigh	43
Svalbard	61
SZA	36

T

Teleskop	62
Temperatur	
potentielle	31
Temperaturinversionen	10
thermischer Wind	9
Thermosphäre	7
Tropopause	6
Tropopausenfalten	32
Troposphäre	6
freie	7
	17
mittlere	9
untere	8

V

vertikale optische Dicke	49
Vortex.	9

W

wahrscheinlichste Streuhöhe	37
Wirbelstärke	
Ertels potentielle	31

Z

Zenitmessungen	36
Zyklone	8

Literatur

A

Abbat und Nowak, 1997	16
Andrews et al., 1987	18 32
Aquilanti et al., 1999	78

B

Barmore, 1975	43
Barrie et al., 1988	15
Barrie et al., 1994	15
Barrie und Bottenheim, 1991	11
Barrie, 1993	12
Barry und Chorley, 1998	9 - 10
Bates und Nicolet, 1950	21 - 22
Bottenheim et al., 1986	15
Brasseur et al., 1999	12 - 13 31
Brewer et al., 1973	34
Brühl und Crutzen, 1992	51
Burrows et al., 1996	43
Burrows, 1999b	78

C

Chapman, 1930	20
Chubachi, 1984	26
Crutzen, 1970	23
Crutzen, 1974	25 - 26

D

DeCusatis, 1998	68
Demtroeder, 1999	70
Deters, 1996	34

E

Eisinger, 1994	76
----------------	----

F

Falk, 1984	74
Fan und Jacob, 1992	15
Farman et al., 1985	26
Finlayson-Pitts und Johnson, 1988	16
Finlayson-Pitts, 2000	78
Fish und Jones, 1995	43

G

Grainger und Ring, 1962	43
Greenblatt et al., 1990	78

H

Harder et al., 1998	51
Hartley, 1881	20
Hellwege, 1974	44
Herber, 2002	51 55
Hilberg, 1989	75
Holton et al., 1995	32
Holton, 1992	9 19 32
Houzeau, 1885	20

J

Johnston, 1971	23
Joiner et al., 1995	43

K

Karlsen Tørrnkvist, 2000	37
Kattawar et al., 1981	43

Koop et al., 1997	19	Rozanov et al., 2001	47 - 48
L		Rozanov, 2001	50
Lary, 1997	26	S	
M		Sanders et al., 1987	34
McElroy et al., 1986	27	Schlieter, 2001	34
McElroy et al., 1999	17	Schmidt, 1994	70
Michelsen et al., 1999	30	Schoeberl und Hartmann, 1991	18
Mitchell, 1956	12	Shaw, 1995	12
Molina und Molina, 1987	28	Solomon et al., 1986	27
Molina und Rowland, 1974	24 - 25	Solomon et al., 1987	34 41
Mozurkewich, 1995	16	Solomon et al., 1994	26
N		Stolarski und Cicerone, 1974	24
NILU Report, 1996	14	T	
NILU-Report, 1996	90	Tang und McConnel, 1996	15
Noxon und Goody, 1965	43	V	
Noxon, 1979	34	Van Roozendael et al., 2002	17
O		Vandaele, 1998	78
Oltmans und Komhyr, 1986	15	Vountas et al., 1998	44
Oriel Instruments, 2000	70	Vowinkel und Orvig, 1970	9
P		W	
Perner und Platt, 1979	34	Wahner, 1988	78
Peter, 1997	19	Wayne, 2000	13 31
Phillips, 1992	36	Wittrock et al., 1996	15
Pitts, 2000	78	Wittrock et al., 2000a	26 85
Press et al., 1989	76	Wittrock et al., 2000b	50
R		Wittrock, 2002	83 85
Raatz, 1991	11	Wofsy et al., 1975	25
Rex, 1950	11	Z	
Richter et al., 1998	15	Zondlo et al., 2000	28
Richter, 1997	59 70 76 83		
Roscoe et al., 1994	34		
Rozanov et al., 1997	47 49		
Rozanov et al., 2000	47 - 48		

Literaturliste

- Abbatt, J., und J. Nowak, Heterogeneous Interactions of HBr and HOCl with cold Sulfuric Acid Solutions: Implications for Arctic Boundary Layer Bromine Chemistry, *J. Phys. Chem., A*, 101, 2131-2137, 1997.
- Andrews, D. G., J. R. Holton, und C. B. Leovy, *Middle Atmosphere Dynamics*, Academic Press, 1987.
- Aquilanti, V., D. Ascenzi, M. Bartolomei, D. Cappelletti, S. Cavalli, M. de Castro Vitores, und F. Pirani, Molecular Beam Scattering of Aligned Oxygen Molecules. The Nature of the Bond in the O₂-O₂ Dimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 10794-10802, 1999.
- Barmore, F. E., The Filling-in of Fraunhofer Lines in the Day Sky, *Science*, 32, 1489-1493, 1975.
- Barrie, L. A., Features of Polar Regions Relevant to Tropospheric Ozone Chemistry, in NATA ASI Series, Ed. H. Niki und K.-H. Becker, Bd 7, Springer, 1993.
- Barrie, L. A., und J. W. Bottenheim, Sulphur and Nitrogen Pollution in the Arctic Atmosphere, in Ed. W. T. Sturges, *Pollution of the Arctic Atmosphere*, Elsevier Applied Science, 1991.
- Barrie, L. A., J. W. Bottenheim, und W. R. Hart, Polar Sunrise Experiment 1992 (PSE 1992): Preface, *J. Geophys. Res.*, 99, 25313-25314, 1994.
- Barrie, L. A., J. W. Bottenheim, R. C. Schnell, P. J. Crutzen, und R. A. Rasmussen, Ozone Destruction and Photochemical Reactions at Polar Sunrise in the Lower Arctic Atmosphere, *Nature*, 334, 138-141, 1988.
- Barry, R. G., und R. J. Chorley, *Atmosphere, Weather and Climate*, Routledge, 1998.
- Bates, D., und M. Nicolet, The Photochemistry of Atmospheric Water Vapour, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 711, 1950.
- Bottenheim, J. W., A. G. Gallant, und K. A. Brice, Measurements of NO_y Species and O₃ at 82°N Latitude, *Geophys. Res. Lett.*, 13, 113-116, 1986.
- Brasseur, G. P., J. J. Orlando, und G. S. Tyndall, *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Oxford University Press, 1999.
- Brewer, A. W., C. T. McElroy, und J. B. Kerr, Nitrogen Dioxide Concentrations in the Atmosphere, *Nature*, 246, 129-133, 1973.
- Brühl, C., und P. Crutzen, Chemo-Dynamical Model of the Atmosphere: Profile Data Base, Persönliche Mitteilung, 1992.
- Burrows, J. P., M. Weber, M. Buchwitz, V. Rozanov, A. Ladstätter-Weißmayer, et al., The Global Ozone Monitoring Experiment (GOME): Mission Concept and First Scientific Results, *J. Atmos. Sci.*, 56, 151-175, 1999a.
- Burrows, J. P., A. Richter, A. Dehn, B. Deters, S. Himmelmann, S. Voigt, und J. Orphal, Atmospheric Remote-Sensing Reference Data from GOME: Part 1, Temperature dependent Absorption Cross Sections of O₃ in the 231-794nm Range, *JQSRT*, 61, 509-517, 1999b.
- Burrows, J. P., M. Vountas, V. V. Rozanov, A. Richter, U. Platt, H. Haug, L. Marquard, und K. Chance, Study of the Ring Effect, Tech. Ber., SERCO, 1996.
- Chapman, S., A Theory of Upper-Atmosphere Ozone, *Mem. Roy. Meteorol. Soc.*, 3, 103, 1930.

- Chubachi, S. Preliminary Results of Ozone Observations at Syowa Station from February, 1982 to January, 1983, *Mem. Natl. Inst. Polar Res. Jap., Spec. Issue*, 34, 13-20, 1984.
- Crutzen, P., The Influence of Nitrogen Oxides on the Atmospheric Ozone Content, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 96, 320, 1970.
- Crutzen, P., Estimates of Possible Future Ozone Reductions from continued Use of Fluoro-Chloro-methanes (CF_2Cl_2 , CFCl_3), *Geophys. Res. Lett.*, 1, 205-208, 1974.
- DeCusatis, C., *Handbook of Applied Photometry*, AIP Press, 1998.
- Demtröder, W., *Experimentalphysik: Elektrizität und Optik*, Springer, 1999.
- Deters, B., Bestimmung von Absorptionsspektren atmosphärisch relevanter Bromverbindungen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich, Doktorarbeit, Universität Bremen, 1996.
- Eisinger, M., Nachweis von BrO über mittleren nördlichen Breiten mit differentieller optischer Absorptionsspektroskopie, Diplomarbeit, Universität Bremen, 1994.
- Falk, W. R., Data Reduction from Experimental Histograms, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 220, 473-478, 1984.
- Fan, S., und D. Jacob, Surface Ozone Depletion in Arctic Spring sustained by Bromine Reactions on Aerosols, *Nature*, 359, 522-524, 1992.
- Farman, J. C., B. G. Gardiner, und J. D. Shanklin, Large Losses of total Ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x Interaction, *Nature*, 315, 207-210, 1985.
- Finlayson-Pitts, B. J., und S. Johnson, The Reaction of NO_2 with NaBr: Possible Source of BrNO in polluted Marine Atmospheres, *Atmos. Environ.*, 22, 1107-1112, 1988.
- Finlayson-Pitts, B. J., und J. N. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, 2000.
- Fish, D. J., und R. L. Jones, Rotational Raman Scattering and the Ring Effect in Zenith-Sky Spectra, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 811-814, 1995.
- Grainger, J. F., und J. Ring, Anomalous Fraunhofer Line Profiles, *Nature*, 193, 762, 1962.
- Greenblatt, G. D., J. J. Orlando, J. B. Burkholder, und A. R. Ravishankara, Absorption Measurements of Oxygen between 330 and 1140 nm, *J. Geophys. Res.*, 95, 18577-18582, 1990.
- Harder, H., C. Camy-Peyret, F. Ferlemann, R. Fitzenberger, T. Hawat, H. Osterkamp, M. Schneider, D. Perner, U. Platt, P. Vradelis, und K. Pfeilsticker, Stratospheric BrO Profiles measured at different Latitudes and Seasons: Atmospheric Observations, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 3843-3846, 1998.
- Hartley, W. N., On the Absorption of Solar Rays by Atmospheric Ozone, *J. Chem. Soc.*, 39, 111, 1881.
- Hausmann M., und U. Platt, Spectroscopic Measurements of Bromine Oxide and Ozone in the high Arctic during Polar Sunrise Experiment 1992, *J. Geophys. Res.*, 99, 25399-25413, 1994.
- Hellwege, K.-H., *Einführung in die Physik der Molekeln*, Heidelberger Taschenbücher, 1974.
- Herber, A., persönliche Mitteilung, 2002.
- Hilberg, D. Akima-Interpolation, *ct*, 6, 206-214, 1989.
- Holton, J. R., *An Introduction to Dynamic Meteorology*, Academic Press, 1992.
- Holton, J. R., P. H. Haynes, M. E. McIntyre, A. R. Douglass, R. B. Rood, und L. Pfister, Stratosphere-Troposphere Exchange, *Rev. Geophys.*, 33, 403-439, 1995.
- Houzeau, A., Preuve de la Presence dans l'Atmosphere d'un nouveau Principe gazeux l'Oxygene naissant, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 46, 89, 1858.
- Johnston, H., Reduction of Stratospheric Ozone by Nitrogen Oxide Catalysts from supersonic Transport Exhaust, *Science*, 173, 517, 1971.

- Joiner, J., P. K. Bhartia, R. P. Cebula, E. Hilsenrath, R. McPeters, und H. Park, Rotational-Raman Scattering (Ring Effekt) in Satellite Backscatter Ultraviolet Measurements, *Applied Optics*, 34, 4513-4525, 1995.
- Karlsen Tornkvist, K., UV-Visible Remote Sensing of Stratospheric Compounds at High Latitudes, Doktorarbeit, Universität Oslo, Norwegen, 2000.
- Kattawar, G. W., A. T. Young, und T. J. Humphreys, Inelastic Scattering in Planetary Atmospheres. 1. The Ring Effect, without Aerosols, *The Astrophysical Journal*, 243, 1049-1057, 1981.
- Koop, T., K. S. Carslaw, und T. Peter, Thermodynamic Stability and Phase Transitions of PSC Particles, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 2199-2202, 1997.
- Lary, D. J., Catalytic Destruction of Stratospheric Ozone, *J. Geophys. Res.*, 102, 21515-21526, 1997.
- McElroy, C., C. McLinden, und J. McConnell, Evidence for Bromine Monoxide in the free Troposphere during the Arctic Polar Sunrise, *Nature*, 397, 338-341, 1999.
- McElroy, M. B., R. J. Salawitch, S. C. Wofsy, und J. A. Logan, Reduction Antarctic Ozone due to Synergistic Interactions of Chlorine and Bromine, *Nature*, 321, 759-762, 1986.
- Michelson, H. A., C. R. Webster, G. L. Manney, et al., Maintenance of high HCl/Cl_y and NO_x/NO_y in the Antarctic Vortex: A Chemical Signature of Confinement during Spring, *J. Geophys. Res.*, 104, 26419-26436, 1999.
- Mitchell, J. M., Visual Range in the Polar Regions with particular Reference to the Alaskan Arctic, *J. Atmos. Terr. Phys.*, Special Supplement, 195-211, 1956.
- Molina, L. T., und M. J. Molina, Production of Cl₂O₂ from the Self-Reaction of the ClO Radical, *J. Phys. Chem.*, 91, 433-436, 1987.
- Molina, M. J., und F. S. Rowland, Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom-Catalysed Destruction of Ozone, *Nature*, 249, 810-812, 1974.
- Mozurkewich, M., Mechanisms for the Release of Halogen Atom Sea-Salt Particles by free Radical Reactions, *J. Geophys. Res.*, 100, 14199-14207, 1995.
- Noxon, J. F., Nitrogen Dioxide in the Stratosphere and Troposphere measured by Ground-Based Absorption Spektroskopie, *Science*, 189, 547-549, 1975.
- NILU Report, Overvaaking av langtransportert luft og nedbor, 1996.
- Noxon, J. F., Stratospheric NO₂. 2. Global Behaviour, *J. Geophys. Res.*, 84, 5067-5076, 1979.
- Noxon, J. F. und R. M. Goody, Noncoherent Scattering of Sunlight, *Ozv. Acad. Sci. USSR Atmos. Oceanic Phys.*, 1, 275, 1965.
- Oltmans, S. J. und W. D. Komhyr, Surface Ozone Distribution and Variations from 1973-1984 Measurements at the NOAA Geophysical Monitoring for Climate Change Baseline Observations, *J. Geophys. Res.*, 91, 5229-5236, 1986.
- Oriel Instruments, *The Book of Photon Tools*, Bestellkatalog, Ausgabe 2001.
- Perner, D., und U. Platt, Detection of Nitrous Acid in the Atmosphere by Differential Optical Absorption, *Geophys. Res. Lett.*, 6, 917-920, 1979.
- Peter, T., Microphysics and Heterogeneous Chemistry of Polar Stratospheric Clouds, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48, 785-822, 1997.
- Phillips, K. J., *Guide to the Sun*, Cambridge University Press, 1992.
- Press, W. H., B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, und W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in PASCAL*, Cambridge University Press, 1989.
- Raatz, W. E., The Climatology and Meteorology of Arctic Air Pollution, in Ed. W. T. Sturges, *Pollution of the Arctic Atmosphere*, Elsevier Applied Science, 1991.
- Richter, A., F. Wittrock, M. Eisinger, und J. P. Burrows, GOME Observations of Tropospheric BrO in Northern Hemispheric Spring and Summer 1997, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 2683-2686, 1998.

- Rex, D. F., Blocking Action in the Middle Troposphere and its Effect upon Regional Climate, *Tellus*, 2, 275-301, 1950.
- Richter, A., Absorptionsspektroskopische Messungen stratosphärischer Spurengase über Bremen, 53° N, Doktorarbeit, Universität Bremen, 1997.
- Richter, A., F. Wittrock, M. Eisinger, und J. P. Burrows, GOME Observations of Tropospheric BrO in the Northern Hemispheric Spring and Summer 1997, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 2683-2686, 1998.
- Roscoe, H. K., R. A. Freshwater, R. Wolfenden, R. L. Jones, D. J. Fish, J. E. Harries, A. M. South, und D. J. Oldham, Using Stars for Remote Sensing of the Earth's Stratosphere, *Applied Optics*, 33, 7126-7131, 1994.
- Rozanov, A. V., A Numerical Radiative Transfer Model for a Spherical Planetary Atmosphere: Combined Differential-Integral Approach involving the Picard Iterative Approximation, Doktorarbeit, Universität Bremen, 2001.
- Rozanov, A. V., V. V. Rozanov, und J. P. Burrows, Combined Differential-Integral Approach for the Radiation Field Computation in a Spherical Shell Atmosphere: Non-limb Geometry, *J. Geophys. Res.*, 105, 22937-22942, 2000.
- Rozanov, A. V., V. V. Rozanov, und J. P. Burrows, A Numerical Radiative Transfer Model for a Spherical Planetary Atmosphere: Combined Differential-Integral Approach involving the Picard Iterative Approximation, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 69, 491-512, 2001.
- Rozanov, V. V., D. Diebel, R. J. Spurr, und J. P. Burrows, GOMETRAN: A Radiative Transfer Model for the Satellite Project GOME, the Plane-Parallel Version, *J. Geophys. Res.*, 102, 16683-16695, 1997.
- Sanders, R. W., S. Solomon, G. H. Mount, M. W. Bates, und A. L. Schmeltekopf, Visible Spektroskopie at McMurdo Station, Antarctica, 3. Observations of NO₃, *J. Geophys. Res.*, 92, 8339-8342, 1987.
- Schlieter, S., Spurengasmessungen während der Nacht mittels Mondlichtspektroskopie im Vergleich mit Modellrechnungen, Doktorarbeit, Universität Bremen, 2001.
- Schmidt, W., *Optische Spektroskopie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Techniker*, VCH, 1994.
- Schoeberl, M. R., und D. L. Hartmann, The Dynamics of the Stratospheric Polar Vortex and its Relations to Springtime Ozone Depletions, *Science*, 25, 46-52, 1991.
- Shaw, G. E., The Arctic Haze Phenomenon, *Bull. Amer. Met. Soc.*, 76, 2403-2413, 1995.
- Solomon, S., R. R. Garcia, und A. R. Ravishankara, On the Role of Iodine in Ozone Depletion, *J. Geophys. Res.*, 99, 20491-20499, 1994.
- Solomon, S., R. R. Garcia, F. S. Rowland, und D. J. Wuebbles, On the Depletion of Antarctic Ozone, *Nature*, 321, 755-758, 1986.
- Solomon, S., A. L. Schmeltekopf, und W. R. Sanders, On the Interpretation of Zenith Sky Absorption Measurements, *J. Geophys. Res.*, 92, 8311-8319, 1987.
- Stolarski, R., und R. Cicerone, Stratospheric Chlorine: A possible Sink for Ozone, *Can. J. Chem.*, 52, 1610, 1974.
- Tang, T., und J. C. McConnell, Autocatalytic Release of Bromine from Arctic Snow Pack during Polar Sunrise, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2633-2636, 1996.
- Vandaele, A. C., C. Hermans, P. C. Simon, M. Carleer, R. Colin, S. Fally, M. F. Merienne, A. Jenouvier, und B. Coquart, Measurements of the NO₂ Absorption Cross-Section from 42000cm⁻¹ to 10000cm⁻¹ (238-1000nm) at 220K und 294K, *JQSRT*, 59, 171-184, 1998.
- Van Roozendaal, M., T. Wagner, A. Richter et al., Intercomparison of BrO Measurements from ERS-2 GOME, Ground-Based and Balloon Platforms, *Adv. Space Res.*, 29, 1661-1666, 2002.
- Vountas, M., V. V. Rozanov, und J. P. Burrows, Ring Effect: Impact of Rotational Raman Scattering on Radiative Transfer in Earth's Atmosphere, *J. Quant. Spectrosc.*

Radiat. Transfer, 60, 943-961, 1998.

- Vowinkel, E und S. Orvig, The Climate in the North Polar Basin, in Ed. S. Orvig, *Climate of the Polar Regions*, Elsevier Publishing Company, 1970.
- Wahner, A., A. R. Ravishankara, S. P. Sander, und R. R. Friedl, Absorption Cross Section of BrO between 312 and 385nm at 298K und 223K, *Chem. Phys. Lett.*, 152, 507-512, 1988.
- Wayne, R. P., *Chemistry of Atmospheres*, Oxford Science Publications, 2000.
- Wittrock, F., M. Eisinger, A. Ladstätter-Weißmayer, A. Richter, und J. P. Burrows, Ground-Based UV/Vis Measurements of O₃, NO₂, BrO and OCIO over Ny-Aalesund (79°N, 13°E), in Ed. J. A. Pyle et al., *Air Pollution Report* 56, 1996.
- Wittrock, F., R. Müller, A. Richter, H. Bovensmann, und J. P. Burrows, Measurements of Iodine Monoxide (IO) above Spitsbergen, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 1471-1474, 2000a.
- Wittrock, F., H. Altmeyer, M. Bruns, M. Laue, K. Munderloh, A. Richter, S. Schlieter, und J. P. Burrows, Observations of Ozone, NO₂, and OclO, at different Latitudes, in Ed. N. Harris et al., *Air Pollution Research Report* 73, 2000b.
- Wittrock, F., Messungen atmosphärischer Spurengase in der Arktis, Doktorarbeit, Universität Bremen, Abgabe Dezember 2002.
- Wofsy, S. C., M. B. McElroy, und Y. L. Yung, The Chemistry of Atmospheric Bromine, *Geophys. Res. Lett.*, 2, 215-218, 1975.
- Zondlo, M. A., P. K. Hudson, A. J. Prenni, und M. A. Tolbert, Chemistry and Microphysics of Polar Stratospheric Clouds and Cirrus Clouds, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 51, 473-499, 2000.

Abbildungsverzeichnis

- **Titelbild:** Aufnahme vom Kongsfjord Richtung Tre Krona (Nordosten) am 26. Februar 2002. *Seite 1*
- **Abbildung 2.1:** Aufbau der Atmosphäre. *Seite 7*
- **Abbildung 3.1:** Die Solarstrahlung am Oberrand der Atmosphäre und an der Erdoberfläche im Vergleich mit der Schwarzkörperstrahlung. Die Absorption am Erdboden wird hauptsächlich durch O, O₂, O₃, H₂O und CO₂ verursacht. *Seite 35*
- **Abbildung 3.2:** Definition der Winkel. *Seite 36*
- **Abbildung 3.3:** Darstellung der Geometrie für Zenitmessungen. *Seite 37*
- **Abbildung 3.4:** Die Grafik zeigt jeweils einen Halbtagesgang (Messungen vom 6. April 2001) für einen stratosphärischen Absorber (hier Ozon) und für ein Spurengas, welches im wesentlichen in der Troposphäre vorkommt (hier O₄). Die Variation der schrägen Säule für einen troposphärischen Absorber ist deutlich geringer (hier noch um den Faktor 10 überhöht dargestellt!). *Seite 38*
- **Abbildung 3.5:** Darstellung der Geometrie für Schrägmessungen. *Seite 39*
- **Abbildung 4.1:** Vergleich von Modellrechnungen und Messungen der schrägen Differenzsäule des Absorbers O₄ für den 27. April 1999 in Ny-Ålesund (Blickrichtung 4°), übernommen von Wittrock, 2000b. *Seite 50*
- **Abbildung 4.2:** Einfluß des relativen Azimutwinkels auf die vertikale Säule. *Seite 53*
- **Abbildung 4.3:** Einfluß der Albedo auf die vertikale Säule. *Seite 54*
- **Abbildung 4.4:** Einfluß der Albedo auf den LMF. Die Streuung der Werte kommt durch die verschiedenen Azimutwinkel zustande, die hier aus Gründen der Übersicht nicht gekennzeichnet sind. *Seite 55*
- **Abbildung 4.5:** Typische Extinktionsprofile für arktisches Aerosol. *Seite 55*
- **Abbildung 4.6:** Einfluß des Aerosolszenarios auf die *wahre* vertikale Säule. *Seite 56*
- **Abbildung 4.7:** Einfluß der Refraktion auf vertikale Säule und LMF. *Seite 56*
- **Abbildung 4.8:** Einfluß der Anzahl der Iterationen auf vertikale Säule und LMF. *Seite 57*
- **Abbildung 5.1:** Lage des Meßstandorts. *Seite 61*
- **Abbildung 5.2:** Jahresgang der SZW. Grün gekennzeichnet sind die Tage im Jahr, an denen sowohl 80 als auch 93° SZW am jeweiligen Standort erreicht werden. *Seite 61*
- **Abbildung 5.3:** Schema des Meßaufbaus in Ny-Ålesund. *Seite 63*
- **Abbildung 5.4:** Schema des neuen Eingangsteleskops. Es ermöglicht die freie Wahl von Beobachtungswinkeln zwischen 0 und 30° über dem Horizont (s. auch Text). *Seite 63*
- **Abbildung 5.5:** Aufbau eines Gitters. *Seite 65*
- **Abbildung 5.6:** Transmissionskurve für den Schott-Filter UG 5. *Seite 67*
- **Abbildung 5.7:** Schnitt durch eine CCD-Oberfläche. *Seite 68*
- **Abbildung 6.1:** Beispiel für die verschiedenen, vom Meßsystem aufgenommenen Spektren (hier exemplarisch Messungen vom 1. Mai 2002). *Seite 74*

- **Abbildung 6.2:** Spaltfunktionen für die Messung vom 1. Mai 2002. In der Auswertung wurde die Linie bei 346,62 nm benutzt. *Seite 75*
- **Abbildung 6.3:** Absolute Absorptionsquerschnitte, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden. *Seite 77*
- **Abbildung 6.4:** Exemplarische Darstellung eines BrO-Fits vom 21. April 2002. *Seite 80*
- **Abbildung 7.1:** LMF für verschiedene Aerosolszenarien. Arktischer Dunst führt insgesamt zu kleineren LMF aber vor allem auch zu einer geringeren Variation mit dem SZW. *Seite 86*
- **Abbildung 7.2:** Exemplarische Darstellung einiger in dieser Studie benutzter NO₂-Profile. *Seite 87*
- **Abbildung 7.3:** Schräge Differenzensäulen. Gezeigt wird außerdem auch der Verlauf des SZW. Fallbeispiel 1. *Seite 88*
- **Abbildung 7.4:** Verlauf der vertikalen Säule von NO₂ - Beisp. 1. *Seite 88*
- **Abbildung 7.5:** NO₂ - Fallbeispiel 2. *Seite 89*
- **Abbildung 7.6:** NO₂ - Vertikale Säulen. Fallbeispiel 2. *Seite 89*
- **Abbildung 7.7:** NO₂ - Fallbeispiel 3. *Seite 90*
- **Abbildung 7.8:** NO₂ - Vertikale Säulen. Fallbeispiel 3. *Seite 90*
- **Abbildung 7.9:** Die Jahregänge von NO₂ in 2002 für die am und pm-Werte für alle Blickrichtungen. *Seite 91*
- **Abbildung 7.10:** NO₂ - Fallbeispiel 4. *Seite 92*
- **Abbildung 7.11:** Aufnahme mit der Webcam des Meßaufbaus vom 13. Juli 2002. *Seite 93*
- **Abbildung 7.12:** NO₂ - Fallbeispiel 4 hier: Verlauf der schrägen Differenzensäulen von O₄. *Seite 93*
- **Abbildung 7.13:** NO₂ - Vertikale Säulen. Fallbeispiel 4. *Seite 94*
- **Abbildung 7.14:** NO₂ - Fallbeispiel 4 mit 3ppb_v. *Seite 95*
- **Abbildung 7.15:** NO₂ - Fallbeispiel 4 mit 1,5 ppb_v. *Seite 95*
- **Abbildung 7.16:** NO₂ - Fallbeispiel 5, hier LMF. *Seite 95*
- **Abbildung 7.17:** Jahregänge für NO₂ von 2000 bis 2002 aus Boden- und Satellitenmessungen. *Seite 96*
- **Abbildung 7.18:** Fehler der vertikalen Säule bei erhöhten NO₂ in der planetaren Grenzschicht. *Seite 97*
- **Abbildung 7.19:** BrO und O₄-Messungen vom 20. bis zum 27. April 2002. *Seite 98*
- **Abbildung 7.20:** GOME-BrO vom 10. April 2002 mit Rückwärtstrajektorien vom 12. April (60 Stunden) für 100, 500 und 1000 m Höhe. Die Luftmassen aus den höheren Bereichen kommen aus Gebieten mit stark erhöhtem BrO-Gehalt. *Seite 99*
- **Abbildung 7.21:** Schräge Differenzensäulen von BrO am 12. April 2002. *Seite 100*
- **Abbildung 7.22:** Vertikale Säulen für BrO aus verschiedenen Szenarien abgeleitet. *Seite 100*
- **Abbildung 7.23:** Jahregang für BrO aus Boden- und Satellitendaten. *Seite 101*
- **Abbildung 7.24:** Jahregänge für Ozon aus Boden- und Satellitenmessungen sowie Sondenaufstiegen. Die Sondendaten wurden von Peter von der Gathen, Alfred-Wegener-Institut, Zweigstelle Potsdam zur Verfügung gestellt. *Seite 102*
- **Abbildung 7.25:** Einfluß von reduziertem Ozon in der planetaren Grenzschicht auf die vertikale Säule. *Seite 103*

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den Menschen danken, die mich während meines Studiums unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle ist dies Prof. John Burrows, der mir dieses interessante und aktuelle Thema der Atmosphärenforschung überlassen hat.

Den Mitgliedern der DOAS-Gruppe, insbesondere Dr. Andreas Richter und Folkard Wittrock danke ich für die gute Betreuung und die vielen hilfreichen Kommentare bei der Erstellung dieser Arbeit.

Ein großes Dankeschön gilt meinen Eltern für die Unterstützung während des Studiums.

