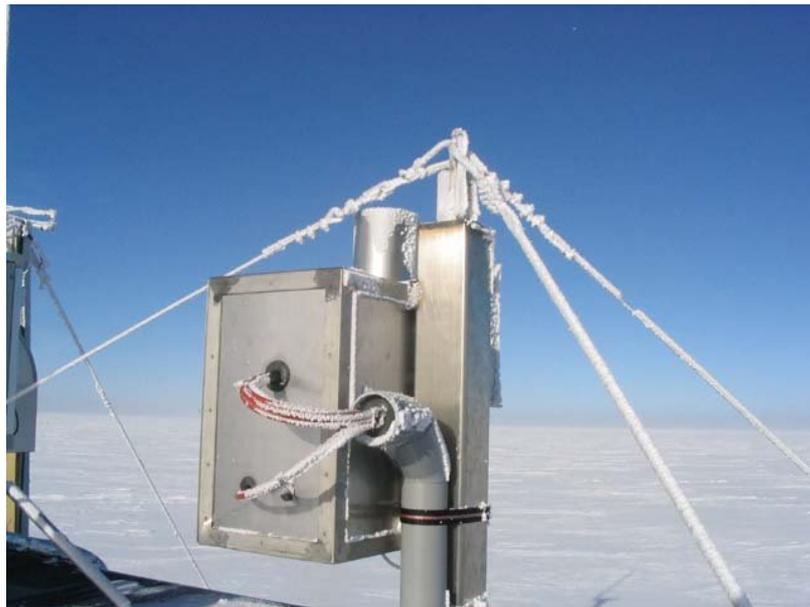


Schlussbericht

für das Projekt mit dem Förderkennzeichen 50EE0005

Validation von SCIAMACHY level-2 Daten mit bodengebundenen DOAS-Messungen



Zuwendungsempfänger: Institut für Umweltp Physik,
Universität Bremen

Laufzeit des Vorhabens: 01.09.2000 – 31.12.2004

Bearbeiter
Andreas Richter
Rüdiger de Beek
Sixten Fietkau
Andreas Heckel
Astrid G. Löwe
Thomas Medeke
Hilke Oetjen
Mark Weber
Folkard Wittrock
John P. Burrows

Inhaltsverzeichnis

1	Kurze Darstellung des Projektes	4
1.1	Aufgabenstellung	4
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	4
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	5
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde.....	6
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	6
2	Eingehende Darstellung	7
2.1	Erzielte Ergebnisse und voraussichtlicher Nutzen	7
2.1.1	Aufbau der Bremer MAXDOAS-Instrumente	7
2.1.2	Das BREDOM-Messnetz	9
2.1.3	Algorithmenentwicklung MAXDOAS	11
2.1.4	Algorithmenentwicklung Profil-Retrieval.....	13
2.1.5	Vergleich von MAXDOAS und FTS NO ₂ -Messungen auf der Zugspitze	17
2.1.6	Validation von SCIAMACHY O ₃ -Säulen.....	19
2.1.7	Validation von SCIAMACHY NO ₂ -Säulen.....	20
2.1.8	Validation von SCIAMACHY OCIO-Säulen	24
2.1.9	Validation von SCIAMACHY BrO-Säulen.....	27
2.1.10	Fallstudie: Erhöhte NO ₂ -Werte auf der Zugspitze	28
2.1.11	Fallstudie: HCHO-Messungen in Nairobi.....	29
2.1.12	Fallstudie: BrO-Messungen in Nairobi	31
2.2	Während der Durchführung bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens.....	33
2.3	Erfolge / geplante Veröffentlichungen.....	33
2.4	Referenzen.....	34
3	Erfolgskontrollbericht	36
3.1	Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen.....	36
3.2	Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Vorhabens.....	36
3.3	Fortschreibung des Verwertungsplans	36
3.3.1	Erfindungen und Patentanmeldungen	36
3.3.2	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende.....	36
3.3.3	Wissenschaftliche und / oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende	36
3.4	Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben	36
3.5	Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer	37
3.6	Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung.....	37
4	Liste der Veröffentlichungen:	38
4.1	Diplom und Doktorarbeiten	38
4.2	In Vorbereitung	38
4.3	Rezensiert	38
4.4	Konferenzbeiträge	39

4.5	Poster.....	40
4.6	Vorträge.....	41

1 Kurze Darstellung des Projektes

1.1 Aufgabenstellung

Im Projekt „Validation von SCIAMACHY level-2 Daten mit bodengebundenen DOAS-Messungen“ sollten SCIAMACHY Nadir-Messungen von Ozon, NO₂, BrO und OCIO mit bodengebundenen Multi Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy (MAXDOAS) Messungen validiert werden. Letztere sollten durch den Auftragnehmer dem bereits zum Teil vorhandenen Bremer DOAS-Netzwerk BREDOM entnommen werden. Eine Erweiterung des Netzwerkes um zwei zusätzliche Validationsstandorte in den Tropen (Nairobi, Kenia und Merida, Venezuela), war eine andere wesentliche Aufgabe des Vorhabens.

Die Aufgabenstellung des Projektes lässt sich zusammenfassend in mehrere Schritte aufteilen:

1. Entwicklung und Bau zweier zusätzlicher MAXDOAS-Geräte
2. Installation der beiden neuen Geräte an den Messstationen Nairobi und Merida sowie aus Mitteln der Universität Bremen in Summit, Grönland
3. Betrieb des gesamten BREDOM-Netzwerkes
4. Entwicklung bzw. Verbesserung von Algorithmen zur Auswertung der Daten insbesondere für die neuartige MAXDOAS-Messgeometrie
5. Auswertung der Daten
6. Vergleich mit SCIAMACHY Messungen, Validation

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Scanning Imaging Spectrometer for Atmospheric CHartographY (SCIAMACHY) ist ein UV/vis/IR Spektrometer auf dem am 1. März 2002 gestarteten Europäischen Umweltsatelliten ENVISAT. SCIAMACHY beobachtet das von der Atmosphäre und der Erdoberfläche gestreute bzw. reflektierte Licht in Nadir-, Limb- und Okkultationsmessungen. Aus den gewonnenen Spektren lassen sich eine Vielzahl atmosphärischer Parameter wie zum Beispiel Temperatur, Ozonverteilung, Bewölkung oder Konzentrationen respektive Säulendichten vieler Spurengase ableiten. Diese Größen sind für eine Reihe von aktuellen Forschungsthemen interessant, und liefern Beiträge zu umweltpolitisch relevanten Problemen, wie dem stratosphärischen Ozonabbau, die Zunahme von Treibhausgasen und Luftverschmutzung durch anthropogene Emissionen.

Wie alle Fernerkundungsmessungen müssen auch die Daten von SCIAMACHY kontinuierlich validiert werden. Das kann nur durch eine Kombination verschiedener Messmethoden und Plattformen gewährleistet werden, wie sie im Rahmen der deutschen SCIAMACHY-Validationsprojekte erfolgt.

Die in diesem Projekt vom Boden aus vorgenommenen MAXDOAS-Messungen können bestimmte Aspekte der Validation von SCIAMACHY in besonders guter Weise erfüllen:

- Aufgrund des ähnlichen Messprinzips wird ein großer Teil der SCIAMACHY-Zielgrößen von MAXDOAS-Instrumenten abgedeckt.
- Die Messmethode ist etabliert und liefert Validationsmessungen mit hoher Genauigkeit.
- Die langfristig angelegten Bodenmessungen erlauben kontinuierliche Validation zu vergleichsweise niedrigen Kosten.
- Messungen in verschiedenen Breiten und Umgebungen erlauben die Validation unter verschiedensten Bedingungen.

Obwohl im Projekt Instrumente an 5 Standorten betrieben wurden, reicht dies für eine globale Validation von SCIAMACHY Datenprodukten natürlich nicht aus. Die Messungen sind deshalb von vornherein als Teil eines international koordinierten Messnetzes, des NDSC, konzipiert, das die Schaffung von homogenen und genauen Referenzdatensätzen zum Ziel hat.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Der Ablauf des Projektes wurde durch die mehrmalige Verschiebung des ENVISAT-Starts entscheidend beeinflusst, wodurch auch die Validation entsprechend zurückgestellt werden musste. Darüber hinaus war (und ist) die Qualität der operationellen SCIAMACHY-Produkte so unbefriedigend, dass eine sinnvolle Validation erst gegen Ende des Projektes und nur für ausgewählte Spurengase sowie wissenschaftliche Produkte der Universität Bremen möglich wurde.

Der Aufbau der zusätzlichen Stationen des BREDOM Netzwerkes verzögerte sich mehrfach. Dafür gab es mehrere Gründe: Zum einen zeigten Kalibrationsmessungen vor dem Zusammenbau der Geräte, dass die neu beschafften CCD-Detektoren nicht so linear waren wie spezifiziert. Sie mussten deshalb zum Hersteller zurückgeschickt werden, wo sich herausstellte, dass eine Änderung in der Produktion zu verschlechterten Linearitätseigenschaften geführt hatte. Das Problem ließ sich beheben, führte aber zu einer deutlichen Verzögerung im Zeitplan. Wesentlich schwerwiegender waren Schwierigkeiten bei der Einfuhr des Gerätes nach Venezuela, die den Messbeginn dort noch einmal über mehr als ein Jahr verzögerten. Aufgrund der politischen Unruhen im Lande war es unmöglich, die notwendigen Unterlagen zu beschaffen sowie zum Teil vor Ort zu riskant, um das Gerät aufzubauen. Als sich abzeichnete, dass es zu längeren Verzögerungen kommen würde, wurde das Gerät zunächst in Bremen, dann auf der Zugspitze betrieben, bevor es für den Transport nach Merida bereitgestellt wurde. Insbesondere die Messungen auf der Zugspitze stellten sich dann als sehr nützlich für die SCIAMACHY-Validation heraus (siehe Abschnitte 2.1.7 und 2.1.10).

Der grobe Ablauf des Projektes ist in Tabelle 1 skizziert.

09.2000 - 06.2001	Entwurf der neuen MAXDOAS Instrumente, Planung der neuen Stationen, Testmessungen mit bestehendem MAXDOAS-Gerät, Weiterführung der Messungen der bestehenden Geräte
07.2001 - 12.2001	Konkrete Vorbereitungen für Stationen in Nairobi und Merida, Beginn des Baus und der Kalibration der neuen Instrumente, Weiterführung der Messungen der bestehenden Geräte
01.2002 - 06.2002	Weiterführung von Planung und Testmessungen, Rücksendung der CCD-Detektoren wegen produktionsbedingter Nichtlinearitäten, Modellierung des Strahlungstransports, Weiterführung der Messungen der bestehenden Geräte
07.2002 - 12.2002	Aufbau des Gerätes in Nairobi, Betrieb des Merida-Gerätes in Bremen, Modellierung des Strahlungstransports, Weiterführung der Messungen der bestehenden Geräte
01.2003 - 06.2003	Installation des Merida-Gerätes auf der Zugspitze, Modellierung des Strahlungstransports, Weiterführung der Messungen der bestehenden Geräte, Beginn der Validation von SCIAMACHY Datenprodukten
07.2003 - 12.2003	Installation des MAXDOAS-Gerätes auf Summit, Abbau des Gerätes auf der Zugspitze, Installation des MAXDOAS-Teleskops in Bremen, Weiterführung der Messungen der bestehenden Geräte, Validation von SCIAMACHY Daten
01.2004 - 06.2004	Installation des MAXDOAS-Gerätes in Merida, Installation des zweiten Spektrometers in Nairobi, Weiterführung der Messungen der bestehenden Geräte, Validation von SCIAMACHY Datenprodukten
07.2004 - 12.2004	Validation von SCIAMACHY Datenprodukten, Vorbereitung Endbericht

Tabelle 1: Übersicht über den Projektablauf

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Obwohl die beiden zusätzlichen MAXDOAS-Instrumente für das Projekt neu entwickelt und konstruiert wurden, bauen sowohl das Instrument, als auch die Auswertung der Messdaten auf einer Reihe von existierenden Geräten und Algorithmen auf.

DOAS-Messungen vom Boden aus haben eine lange Tradition, und wurden bereits vor 30 Jahren zur Messung von stratosphärischem und troposphärischem NO₂ verwendet (Noxon 1975). Seitdem wurden die Instrumente kontinuierlich weiter entwickelt, und eine Vielzahl von Messungen verschiedener Spurengase an Standorten in der ganzen Welt durchgeführt und veröffentlicht, unter anderem auch von der Universität Bremen (Eisinger et al., 1997, Richter 1997, Richter et al., 1999, Winterrath et al., 1999, Wittrock et al., 2001). Eine neue Entwicklung auf dem Gebiet der DOAS-Messungen ist die Verwendung von Messungen unter kleinen Elevationswinkeln. Zwar wurde eine solche Beobachtungsgeometrie auch für Stratosphärenmessungen schon verwendet, um die größere Intensität am Horizont zu nutzen (Sanders et al., 1993; Miller et al., 1997), jedoch wurde erst in jüngerer Zeit die Anwendung für troposphärische Messungen gezielt untersucht (Wittrock, et al., 1999, Hönninger and Platt, 2002; Bobrowski et al., 2003; Heckel et al., 2004, Leser et al., 2003; van Roozendaal et al., 2004, Wittrock et al., 2004).

Nach der Einführung der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) durch Noxon (1975), wurde diese in den darauf folgenden Jahren sowohl für aktive (z.B. Platt 1994), als auch für passive Absorptionsmessungen (Solomon et al., 1987) in der Atmosphäre verwendet. Insbesondere werden auch die Messungen von GOME und SCIAMACHY mit Hilfe der DOAS-Methode ausgewertet (Burrows 1999, Bovensmann 1999). Eine der Grundideen von DOAS ist die Trennung der Bestimmung der integrierten Absorption entlang des Lichtweges und die Berücksichtigung der Lichtwegverlängerung. Letztere wird durch so genannte Airmass-Faktoren oder auch Luftmassenfaktoren (kurz: AMF oder LMF) bestimmt, indem der Strahlungstransport des Sonnenlichtes zwischen Atmosphärenobergrenze und Messgerät modelliert wird. Die dazu notwendigen Programme waren zu Beginn des Projektes bereits verfügbar (Rozanov et al., 1997), mussten jedoch noch an die spezielle Geometrie der MAXDOAS-Messungen angepasst werden.

Die Ableitung von Profilinformatoren aus DOAS-Messungen ist eine für Bodenmessungen bereits etablierte Methode (z.B. Preston et al., 1997). Dabei wird die Änderung der vertikalen Empfindlichkeit bei einer Änderung des Sonnenstandes verwendet. Für die Messungen des MAXDOAS sind jedoch Änderungen des Lichtweges unter verschiedenen Blickwinkeln bei gleichem Sonnenstand von Interesse, so dass die existierenden Methoden nicht unmittelbar übernommen werden konnten. Die Messgeometrie ist der von Limb-Messung mit SCIAMACHY ähnlich, für die zum Zeitpunkt der Antragstellung Auswertalgorithmen allerdings erst entwickelt wurden. Die zur Inversion verwendete Methode der *Optimal Estimation* (z.B. Rodgers 1990) ist eine Standardmethode, die in einer Vielzahl von früheren Arbeiten verwendet wurde.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Projekt wurde in allen Phasen in enger Kooperation mit dem Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg durchgeführt. Das betrifft vor allem die Auswertung und Interpretation der Daten, aber auch die Entwicklung der Geräte. Ebenfalls in enger Zusammenarbeit mit der Universität Heidelberg wurde das verwandte SCIAMACHY-Validationsprojekt 50EE0023 (Validation von SCIAMACHY lv2-Daten durch DOAS-Messungen von der DLR-Falcon) durchgeführt, mit dem sowohl in Hinblick auf die Geräte, als auch bei der Auswertung vielfache Kooperationen stattfanden.

Innerhalb der Universität Bremen gab es eine enge Kooperation mit der SCIAMACHY-Arbeitsgruppe, von der wissenschaftliche Datenprodukte aus SCIAMACHY-Daten bereitgestellt wurden.

Das Netzwerk der Bremer DOAS-Geräte wurde zu einem großen Teil über das BREDOM-Projekt der Universität Bremen finanziert.

Während der Laufzeit des Vorhabens wurden auch im Rahmen mehrerer EU-Projekte DOAS-Messungen durchgeführt, vornehmlich auf Kampagnenbasis (FORMAT, QUILT, THALOS). Ein Teil der Ergebnisse kommt auch diesem Projekt zu Gute; die Fortschritte in der Auswertung insbesondere der MAXDOAS-Geometrie wurden auch durch die vielfältigen Validationsmöglichkeiten während der Kampagnen ermöglicht.

Der Aufbau und Betrieb der BREDOM-Messstationen ist nur in Zusammenarbeit mit den lokalen Partnern UNEP (Nairobi, Kenia), Universidad de los Andes (Merida, Venezuela), AWI (Ny-Ålesund, Spitzbergen) und NSF (Summit, Grönland) möglich. Für das Instrument in Merida gab es eine enge Kooperation mit dem SCIAMACHY-Validationsprojekt 50EE0011 des Forschungszentrums Karlsruhe; die Messungen in Summit wurden im Rahmen des EU-RAMAS Projektes durchgeführt.

Die BREDOM-Messungen sind in das Network for Detection of Stratospheric Change (NDSC) eingebunden. Im Rahmen des NDSC werden auch regelmäßige Instrumentenvergleiche und Workshops zur Weiterentwicklung der Auswertung durchgeführt, an denen die Bremer Gruppe teilgenommen hat.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Erzielte Ergebnisse und voraussichtlicher Nutzen

2.1.1 Aufbau der Bremer MAXDOAS-Instrumente

Die Grundkomponenten eines DOAS-Instrumentes sind für alle Anwendungen die gleichen (Abbildung 1):

- Teleskop
- Spektrometer
- Detektor
- Datenerfassung

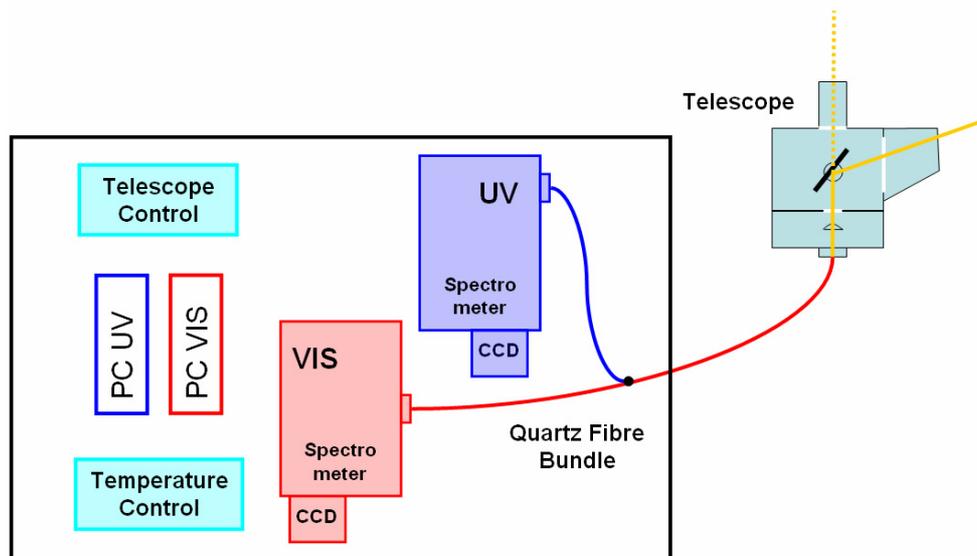


Abbildung 1: Blockdiagramm eines Bremer MAXDOAS-Instrumentes mit zwei Spektrometern und einem Teleskop außerhalb des Gebäudes.

Im Falle der Bremer MAXDOAS-Instrumente ist das Teleskop vom eigentlichen Spektrometer getrennt und nur durch ein Quarzfaserbündel und elektrische Leitungen für Steuerung und Stromversorgung verbunden. Vorteilhaft ist hier, dass das empfindliche Spektrometer in einem klimatisierten Raum untergebracht werden kann, das Teleskop jedoch flexibel außerhalb des Gebäudes montiert werden kann. Das Teleskop selbst ist in einem modifizierten AE Kompakt-Schaltschrank eingebaut, der eine wasserdichte und stabile Befestigung ermöglicht. Der Aufbau des Teleskops ist in Abbildung 2 skizziert. Neben der Sammellinse über dem Lichtleiter, die das Gesichtsfeld des Instrumentes auf ca. 2° beschränkt, besteht es im Wesentlichen aus einem Spiegel, der auf einem Computer gesteuerten motorisierten Drehtisch angebracht ist sowie zwei Fenstern, einem in Zenit-Blickrichtung und einem zum Horizont. Je nach Spiegelposition kann damit unter Winkeln von -5° bis $+30^\circ$ in Horizontrichtung oder unter 90° (Zenit) gemessen werden. Im Gegensatz zu anderen MAXDOAS-Konzepten werden die verschiedenen Blickrichtungen nacheinander gemessen (Zeitmultiplex). Um das Eindringen von direkter Sonneneinstrahlung zu verhindern, verfügen beide Fenster über Abschattungen. Zusätzlich wird das Instrument so betrieben, dass in Zeiten während derer die Sonne direkt in eines der beiden Fenster scheinen könnte, Messungen nur durch das jeweils andere aufgenommen werden.

Zusätzlich zum eigentlichen Teleskop ist in die Kiste auch eine Kalibriereinheit integriert, welche aus zwei Lampen, einer HgCd-Linienlampe und einer Halogenlampe besteht. Während der Kalibrationsmessungen wird der untere Teil der Kiste über einen Shutter vom oberen Teil getrennt, um das Eindringen von Streulicht zu verhindern. Das Licht der Kalibrationslampen wird entweder durch Streuung an der Shutter-Unterseite oder in einigen Teleskopen durch eine in den Strahlengang gebrachte um 45° geneigte Quarzscheibe in den Lichtleiter eingekoppelt. Die Kalibrationsmessungen werden automatisch jede Nacht (während des polaren Tages auch tagsüber) ausgeführt und dienen vor allem zur Dokumentation der Empfindlichkeit und der Spaltfunktion des Instrumentes, um eventuelle Geräteänderungen in der Auswertung korrigieren zu können.

Je nach Standort und Wellenlängenbereich kommen unterschiedliche Spektrometer zum Einsatz. Es handelt sich dabei aber durchweg um hochwertige Gitter-Spektrometer vom Typ Czerny-Turner mit einer spektralen Auflösung zwischen 0,3 und 1 nm. Um die nötige hohe

Stabilität zu gewährleisten, sind die Spektrometer thermisch isoliert und werden über eine Heizung thermostatisiert. Spektrometer und Teleskop sind über ein Quarzfaserbündel verbunden, das im Teleskop zu einem runden Querschnitt konfektioniert ist, während es auf der Spektrometerseite Spaltform hat. Dadurch wird ein hoher Lichtdurchsatz gewährleistet. An einigen Standorten werden zwei Spektrometer parallel betrieben; in diesen Instrumenten verzweigt sich der Lichtleiter vor den Spektrometern. Neben der hohen Flexibilität des Lichtleiters gewährleistet er auch eine sehr geringe Polarisation des Lichtes am Spektrometereingang, und verhindert so Artefakte durch die Polarisationsabhängigkeit der Gittereffizienz.

Als Detektoren an den Spektrometern werden gekühlte CCD-Kameras eingesetzt. Diese zeichnen sich durch ein sehr geringes Dunkelsignal, geringes Rauschen und eine hohe Quanteneffizienz aus. Letztere ist im UV allerdings nur bei *back-illuminated UV-coated* CCDs gegeben. Prinzipiell erlauben fast alle der verwendeten Geräte eine abbildende Messung, bei der einzelne Lichtleiterfasern (oder Fasergruppen) auf einen bestimmten Höhenbereich der CCD abgebildet werden, und getrennt ausgelesen werden können. Aufgrund der problematischen Ergebnisse von Vorversuchen wurde jedoch auf die Anwendung dieser Möglichkeit verzichtet, und immer das Integral über die volle Höhe der CCD verwendet. In diesem Zusammenhang ist die relativ lange Auslesezeit einer CCD ein Nachteil gegenüber eindimensionalen Detektoren; die größere aktive Fläche verbessert jedoch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Da die Bremer MAXDOAS-Instrumente für den Langzeitbetrieb konzipiert sind, wurden die Instrumentensteuerung und die Datenerfassung vollständig automatisiert. Die Überwachung und Steuerung der Geräte und die Übertragung der Daten erfolgt von Bremen aus über das Internet.

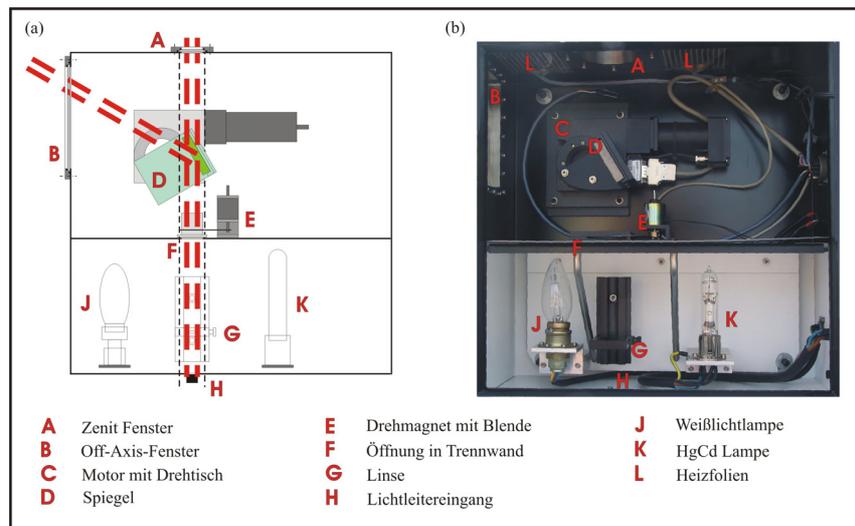


Abbildung 2. Prinzipaufbau und Foto des Teleskops der Bremer MAXDOAS Instrumente.

2.1.2 Das BREDOM-Messnetz

Das BREDOM-Netzwerk der Universität Bremen ist als Teilkomponente internationaler Netzwerke zur Beobachtung der Atmosphäre wie zum Beispiel dem NDSC (Network for Detection of Stratospheric Change) konzipiert. Es besteht zur Zeit aus fünf Messstationen in der Nordhemisphäre (Tabelle 2), die alle über MAXDOAS-Instrumente und mit der Ausnahme von Nairobi auch über weitere, von anderen Institutionen betriebenen, Instrumente verfügen, die andere atmosphärische Parameter bestimmen.

Die Anforderungen an das Netzwerk waren

- eine gute Breitenabdeckung
- die Einbeziehung sowohl verschmutzter als auch sauberer Standorte
- Messungen in verschiedenen Höhen
- ausreichende Infrastruktur

Für die Validation von SCIAMACHY ist zur Erreichung einer guten Abdeckung die enge Zusammenarbeit mit dem Heidelberger Teilprojekt (50EE0006) und den Messtandorten des IASB Brüssel sowie anderen NDSC-Stationen sinnvoll (siehe zum Beispiel Lambert et al., 2004).

Station	Breite	Länge	Betrieb
Ny-Ålesund	79°N	12°E	02.95 - heute
Summit	72°N	38°W	08.03 - 05.05
Bremen	53°N	8°E	01.93 - heute
Zugspitze	47°N	11°E	02.03 - 07.03
Merida	8°N	71°W	03.04 - heute
Nairobi	1°S	36°E	08.02 - heute

Tabelle 2: Übersicht über die Standorte des BREDOM Netzwerkes

Das am längsten betriebene BREDOM-Gerät befindet sich in Bremen (Eisinger et al., 1997, Richter 1997, Richter et al., 1999). Es verfügt seit 1994 über zwei getrennte Spektrometer und seit 2000 über zwei Blickrichtungen, ist aber erst seit Ende 2003 mit einem kompletten MAXDOAS-Teleskop ausgerüstet. Zuvor wurden MAXDOAS-Messungen in Bremen mit verschiedenen Geräten und Konfigurationen zu Testzwecken durchgeführt. Bremen ist als verschmutzter Standort nicht ideal für stratosphärische Messungen, kann dafür aber bei der Validation von troposphärischen Säulen interessant sein.

Seit 1995 befindet sich ein weiteres Gerät in der Koldewey-Station in Ny-Ålesund, Spitzbergen (u.a. Wittrock et al., 2001). Das Instrument misst seit 2000 in zwei Blickrichtungen und seit Februar 2002 in fünf Blickrichtungen. Ny-Ålesund ist ein arktischer Reinluft-Standort mit episodischen Bromexplosionen und gelegentlichen Einflüssen von *Arctic Haze*-Ereignissen.

Im August 2002 wurde ein weiteres Gerät auf dem UNEP-Gelände in Nairobi aufgebaut und in Januar 2004 um ein zweites Spektrometer ergänzt. Das Gerät verfügt über ein MAXDOAS-Teleskop. Nairobi ist ein tropischer Standort mit lokaler Luftverschmutzung und gelegentlichem Einfluss von Biomasseverbrennung.

Von August 2003 - März 2005 befand sich ein weiteres MAXDOAS-Gerät auf Summit, Grönland. Dieses, im Container des Mikrowellengerätes RAMAS befindliche Instrument, verfügt ebenfalls über ein MAXDOAS-Teleskop. Summit ist ein sehr hoch gelegener polarer Reinluftstandort der ideal für stratosphärische Messungen ist.

Seit März 2004 ist ein MAXDOAS-Gerät auf dem Pico Espejo bei Merida, Venezuela installiert. Der Aufbau dieses Gerätes verzögerte sich um über ein Jahr, da die unruhige politische Lage in Venezuela eine Erledigung der Zollformalitäten und den Transport des Gerätes verhinderte. Der Pico Espejo ist ein sehr hoch gelegener (mit 4765 m die höchste atmosphärische Station der Welt) tropischer Standort der gut für stratosphärische Messungen sowie Untersuchungen der freien Troposphäre geeignet ist.

Als absehbar wurde, dass die Verzögerungen in Merida länger anhalten würden, wurde das Gerät von Februar bis Juli 2003 vorübergehend auf der Zugspitze aufgebaut. Dieser Standort ist durch eine ebenfalls hohe Lage (2964 m) gut für stratosphärische Messungen in mittleren Breiten geeignet, ist jedoch manchmal auch durch troposphärische Verschmutzung beeinflusst (siehe Abschnitt. 2.1.10).

Zusätzlich zu den fest installierten Messgeräten existiert noch ein MAXDOAS-Gerät das für Kampagnen verwendet wird. Während des Projektzeitraums wurde es für Testmessungen in Bremen, Formaldehyd-Messungen in der Po-Ebene, einer NDSC-Vergleichskampagne in Andøya und einer längeren Messreihe in Sylt verwendet. Die Bremer DOAS-Geräte nehmen regelmäßig an NDSC-Vergleichskampagnen teil (Roscoe et al., 1999, Pfeilsticker et al., 1999, Vandaele et al., 2005) und sind NDSC qualifiziert. Auch bei der Datenauswertung und Modellierung des Strahlungstransfers findet eine enge internationale Koordination statt (z.B. Aliwell et al., 2003, Sinnhuber et al., 2004, Hendrick et al., 2005).

2.1.3 Algorithmenentwicklung MAXDOAS

Dieser Abschnitt stellt kurz die für die Durchführung des Vorhabens notwendige Weiterentwicklung bereits etablierter Methoden zur Auswertung von DOAS-Daten dar. Wie bereits im Paragraph 1.4 skizziert, ist die Grundidee bei der Auswertung von DOAS-Daten die Trennung der Bestimmung der integrierten Absorption entlang des Lichtweges und die Berücksichtigung der Lichtwegverlängerung durch die Luftmassenfaktoren (LMF). Die Bestimmung der integrierten Absorption ändert sich auch für die Schrägmessungen der MAXDOAS-Aufbauten kaum, so dass nur kleinere Anpassungen aufgrund z.B. erweiterter Datensätze oder der gesteigerten Relevanz troposphärischer „Störparameter“ wie Wasserabsorption vorgenommen werden mussten. Die Berücksichtigung der Lichtwegverlängerung durch ein Strahlungstransportmodell gestaltete sich jedoch durch die völlig neuen Beobachtungsgeometrien als sehr zeitaufwendig. Hier waren verschiedene sehr grundlegende Erweiterungen bestehender Algorithmen sowie Sensitivitätsstudien erforderlich, die zum Teil innerhalb dieses Vorhabens finanziert und durchgeführt werden konnten.

Die Berechnung der LMF erfolgte mit dem in Bremen entwickelten Strahlungstransportmodell SCIATRAN (Rozanov, 1997; Rozanov, 2000; Rozanov, 2001), das auch zur Durchführung dieses Projektes zu einer vollsphärischen Version erweitert wurde. In den Arbeiten von Oetjen, 2002 und Wittrock et al., 2004 ist die Eignung dieses Modells für die Evaluation von MAXDOAS-Messungen untersucht worden. Zudem konnten erste reale Anwendungen der Schrägmessungen für die Bestimmung troposphärischer Absorber aufgezeigt werden.

Als sehr nützlich erwiesen sich vor allem Studien anhand des Sauerstoffdimers O_4 . O_4 hat eine bekannte Verteilung in der Atmosphäre. Mithin kann der Vergleich zwischen gemessenen und modellierten O_4 -Säulen die Genauigkeit des Strahlungstransportmodells illustrieren. Ein Beispiel zeigt die Abbildung 4. Mit Hilfe von O_4 wurde auch der Einfluss verschiedener Auswerteparameter auf die MAXDOAS-Ergebnisse untersucht. So konnte gezeigt werden, dass vor allem die richtige Berücksichtigung des Aerosolgehaltes in der unteren Atmosphäre von entscheidender Bedeutung für die Genauigkeit des Endergebnisses ist (siehe auch Abschnitt 2.1.4). Auch die Einbeziehung des relativen Azimutwinkels zwischen aktuellem Sonnenstand und Richtung der Schrägmessung sowie ein realistischer Wert für die Bodenalbedo haben ein großes Gewicht für das Ergebnis. Beispielhaft zeigt Abbildung 3 den Zusammenhang zwischen Azimutwinkel und Änderung der Vertikalsäule.

Die genannten Studien haben gezeigt, dass mit Hilfe des an der Universität Bremen entwickelten Strahlungstransportmodells Schrägmessungen von MAXDOAS-Aufbauten zweckmäßig interpretiert werden können. Eine weitergehende Nutzung wird im nächsten Abschnitt skizziert.

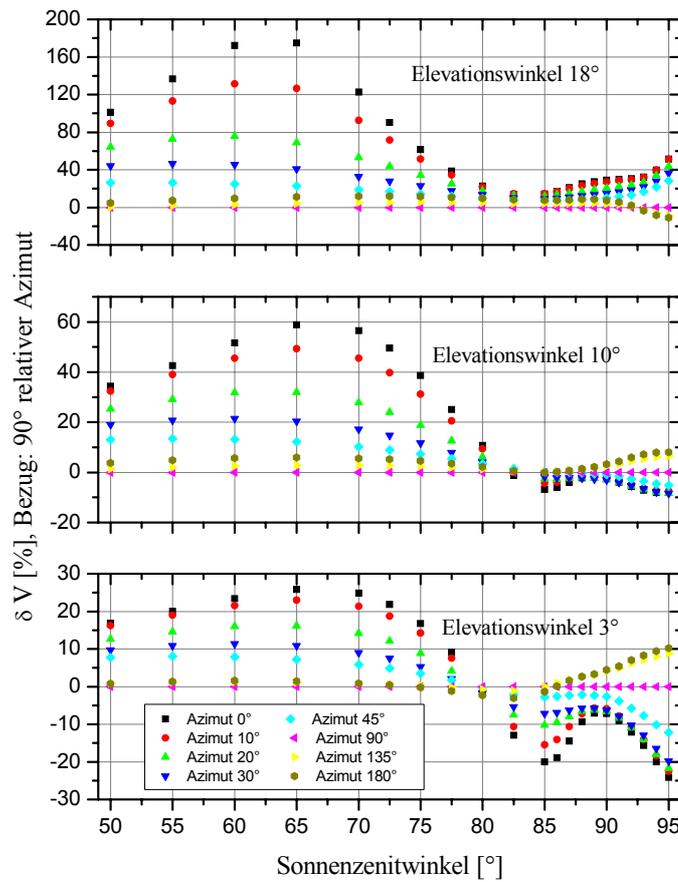


Abbildung 3. Hier wird gezeigt, wie sich die Vertikalsäule von O_4 in Prozent ändert, wenn bei der Berechnung statt eines Luftmassenfaktors der für den richtigen Azimutwinkel berechnet wurde ein Standardwert für 90° Azimut verwendet wird. Die Abbildung zeigt, dass die Nichtberücksichtigung des aktuellen relativen Azimutwinkels zu Fehlern über 100% führen kann.

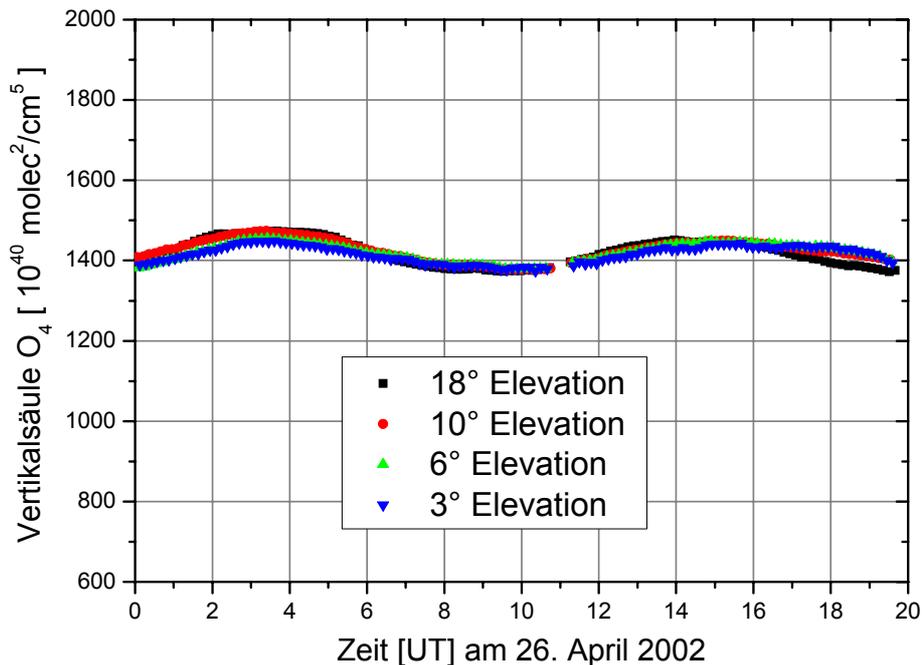


Abbildung 4: Die Abbildung zeigt den Verlauf der gemessenen Vertikalsäule von O_4 in Ny-Ålesund am 13. Juli 2002. Die Werte wurden mit Hilfe von LMF aus Modellrechnungen für die verschiedenen Blickrichtungen des Aufbaus ermittelt. Wie erwartet ist die Tagesvariation gering und der Absolutwert liegt für alle Blickrichtungen nahe des aus Sondenaufstiegen ermittelten Wertes von $1,44 \cdot 10^{43}$ Moleküle² cm⁻⁵. Das Modell eignet sich somit hervorragend zur Analyse von MAXDOAS-Daten.

2.1.4 Algorithmenentwicklung Profil-Retrieval

Die Profilbestimmung von atmosphärischen Absorbern aus Schrägmessungen von Streulicht war eine wesentliche Motivation für die Etablierung der MAXDOAS-Methode seit 1998 (Wittrock et al., 1999). Leider fehlten zu der Zeit noch die notwendigen Hilfsmittel zur Lösung des Problems. Es stand insbesondere noch kein Strahlungstransportmodell für die Anwendung zur Verfügung, das exakt und vor allem auch schnell genug war. Dies hat sich während der Laufzeit des Projektes wesentlich geändert. Somit konnte ein wesentlicher Beitrag zur Erstellung eines leistungsfähigen Algorithmus für die Profilbestimmung aus MAXDOAS-Messungen geleistet werden. Vorbereitende Studien zum Strahlungstransport (Oetjen, 2002 und Wittrock et al., 2004, siehe auch Abschnitt 2.1.3) sowie zum möglichen Informationsgehalt der Schrägmessungen (Wittrock et al. 2004; Heckel, 2003 und Heckel et al., 2005) führten letztlich zum fertigen Algorithmus zum Ende des Projektzeitraums. Hierbei wurden auch die im Rahmen des AMAXDOAS-Projekts (50EE0023) gesammelten Erfahrungen mit einem ähnlichen Algorithmus einbezogen (siehe auch Bruns et al., 2004). Eine detaillierte Beschreibung sowie diverse beispielhafte Anwendungen finden sich in Wittrock, 2005 und in einer in der Fertigstellung befindlichen Veröffentlichung ebenfalls von Wittrock et al., 2005. Weitere Anwendungen für die Messstandorte Summit, Bremen, Merida und Nairobi werden in den Arbeiten von Medeke, 2005 und Fietkau, 2005 dargestellt.

Im folgenden Abschnitt wird die Funktionsweise des Algorithmus kurz skizziert. Es folgen eine Charakterisierung der Möglichkeiten und Grenzen sowie einige Anwendungen auf BREDOM-Daten respektive auf Daten, die mit im Rahmen der in diesem Projekt entwickelten MAXDOAS-Aufbauten während einiger Feldkampagnen gewonnen wurden.

In verschiedenen Publikationen zu Schrägmessungen wurde deutlich, dass die Bestimmung der schrägen Säule des Sauerstoffdimers O_4 genutzt werden kann, den aktuellen Aerosolgehalt (das Extinktionsprofil) der Atmosphäre sowie einige Aerosolparameter (z.B. den Aerosoltyp) zu bestimmen. Die Kenntnis dieser Parameter beeinflusst entscheidend die Ableitung der Menge des betrachteten Absorbers (z.B. NO_2). Schon eine falsche Annahme für die Aerosolextinktion kann hier zu Fehlern von deutlich über 100% führen (siehe Oetjen, 2002; Wittrock et al., 2004 und Heckel et al., 2005). Um die Unsicherheit durch Aerosole zu verringern modelliert der Algorithmus in einem ersten Schritt die beobachteten schrägen Säulen von O_4 mit dem Strahlungstransportmodell SCIATRAN. Dieses Strahlungstransportmodell wird in seiner vollsphärischen Version betrieben (Rozanov et al., 2000 und 2001). Eine Validierung des Modells findet sich unter anderen in den Publikationen von Wittrock et al., 2004 und Hendrick et al., 2005. In einem iterativen Prozess werden das Extinktionsprofil in der Gesamtmenge sowie in der Struktur (Höhe der Grenzschicht) skaliert und damit die schrägen Säulen von O_4 berechnet. Für den Vergleich mit den Messungen werden zwei Qualitätsparameter genutzt: die Korrelation zwischen Messung und modellierten Säulen (diese wird vor allem durch die Höhe der Grenzschicht beeinflusst) sowie die mittlere Abweichung zwischen den beiden Größen (im Wesentlichen von der Gesamtextinktion moduliert). Für wolkenfreie Bedingungen kann so fast immer eine Korrelation besser als 0,9 und eine Abweichung kleiner 10% zwischen Modell und Messung erzielt werden.

Zur Illustration der Qualität der gewonnenen Aerosol-Daten dient Abbildung 5. Sie zeigt einen Vergleich für die Aerosol Optische Dichte (AOD) zwischen Berechnungen aus den MAXDOAS-Messungen von O_4 und Messungen mit Hilfe eines Sonnenphotometers sowie eines MICROTOPS-Instrumentes während einer Messkampagne nördlich von Mailand im Jahr 2002. Üblicherweise gibt es keine regelmäßigen Aerosol-Messungen an den BREDOM-Standorten, so dass ein solcher Vergleich hier nicht möglich ist. Die Ausnahme bildet Ny-Ålesund: hier ist eine ähnliche Zeitreihe in Vorbereitung.

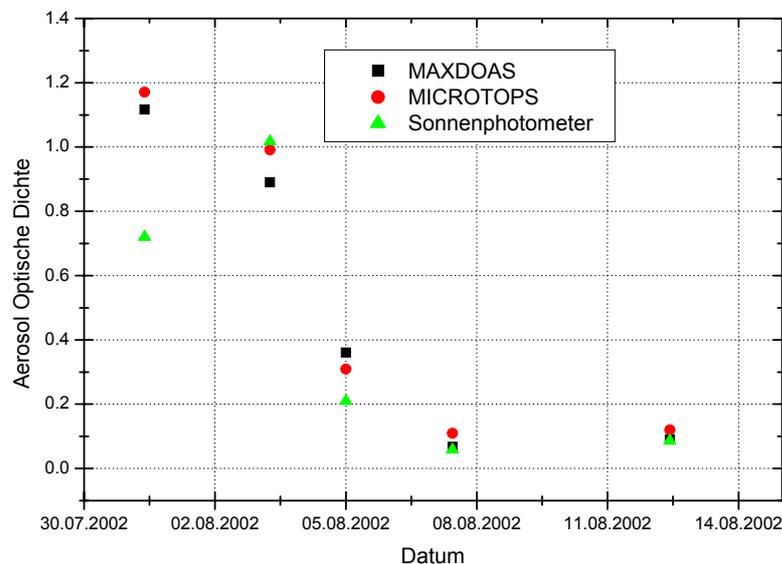


Abbildung 5: Vergleich zwischen verschiedenen Aerosolmessungen am Standort Alzate, Italien.

Das Beispiel zeigt, dass die Bestimmung von Aerosolparametern aus O_4 -Messungen zu quantitativ richtigen Ergebnissen führt.

Der zweite Schritt im Profilalgorithmus nutzt die gewonnenen Aerosolinformationen zur Berechnung von so genannten Block-Airmassfaktoren für den betrachteten Absorber. Es wird hierzu wieder die sphärische Version des Strahlungstransportmodells SCIATRAN verwendet. Block-Airmassfaktoren sind von der Schichthöhe des Absorbers abhängige Airmassfaktoren. Der „wahre“ Airmassfaktor der Gesamtsäule ist dann das mit der Verteilung des Spurengases gewichtete Mittel der Luftmassenfaktoren. Dieses Konzept ermöglicht die Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Messung (Satz von schrägen Säulen des betrachteten Absorbers) und dessen Profil als linearem System:

$$y = K \cdot x,$$

mit y als Messvektor, x als gesuchtem Profil und K als von den Block-Luftmassfaktoren abhängige Matrix der Gewichtsfunktion.

Für die Lösung eines solchen Systems bietet sich die in der Atmosphärenphysik seit langem etablierte Methode des *Optimal Estimation* an (Rodgers, 1976 und 1990). Das Profil x wird dann bestimmt über

$$x = x_a + (K^T S_e^{-1} K + S_a^{-1})^{-1} K^T S_e^{-1} (y - K x_a)$$

y Messung (differentielle schräge Säule)

x_a apriori Profil

S_e und S_a Kovarianzmatrix des Fehlers für apriori und Messung

K Gewichtsfunktionsmatrix

$$K(i,j) = \frac{\text{BDAMF}(i,j) \cdot p(j) \cdot R \cdot N_A \cdot \Delta h}{T(j)}$$

BDAMF Blockluftmassenfaktor relativ zum Bezug

p Druck, T Temperatur und Δh Schichtdicke

Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung dieser Methode ist die Annahme einer optisch dünnen Atmosphäre. Die Extinktion des Lichtes sollte im Wesentlichen auf Streuprozessen beruhen, der Strahlungstransport also unabhängig von der Absorber-Konzentration sein. Diese Randbedingung gilt für fast alle mittels der DOAS-Methode zu bestimmende Absorber: NO_2 , alle Halogenoxide und HCHO. Die Anwendung versagt zum Beispiel für Ozon im ultravioletten Spektralbereich oder auch bei Linienabsorbern wie H_2O .

Es wurden diverse Sensitivitätsstudien zu Informationsgehalt und Stabilität der Profilauswertung mittels *Optimal Estimation* durchgeführt. Grundsätzlich ist es von Vorteil, wenn mehrere Wellenlängenbereiche gleichzeitig genutzt werden können. Dies ist z.B. für NO_2 möglich. Eine Bewertung der Auswertequalität erfolgt mittels der Auflösungsmatrix (*Averaging Kernel Matrix*). Die Spur der Matrix gibt die Anzahl voneinander unabhängiger nutzbarer Höheninformationen, sozusagen die Freiheitsgrade der Messung an. Typische Messsituationen (20 Minuten bis eine Stunde Integrationszeit, moderater Aerosolgehalt) geben etwa Werte von drei. Die Bandbreite reicht dabei von etwa 1,5 (z.B. unter schlechten Sichtbedingungen wie Dunst) bis etwa fünf, sofern auch größere Sonnenzenitwinkel ($> 75^\circ$) zur Ableitung des Höhenprofils genutzt werden können. Beispielhaft zeigen Abbildung 6 und Abbildung 7 Auflösungsmatrizen und Profilergebnisse für die NO_2 -Auswertung von Bremer Messdaten. Erwartungsgemäß verringert sich die Höhenauflösung mit zunehmender (vertikaler) Entfernung zum Messgerät stark. In der Nähe des Beobachters beträgt sie etwa 100 m, oberhalb von 2 – 3 km und mithin für die freie Troposphäre kann nur noch ein weiterer Wert angegeben werden.

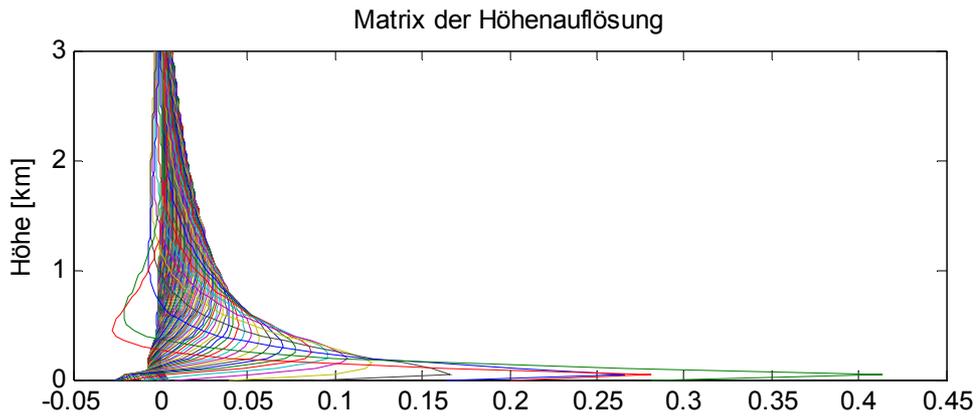


Abbildung 6: Das Bild zeigt eine typische Höhenauflösungsmatrix für MAXDOAS-Messungen. Hier für Daten vom Standort Bremen am 12. November 2004.

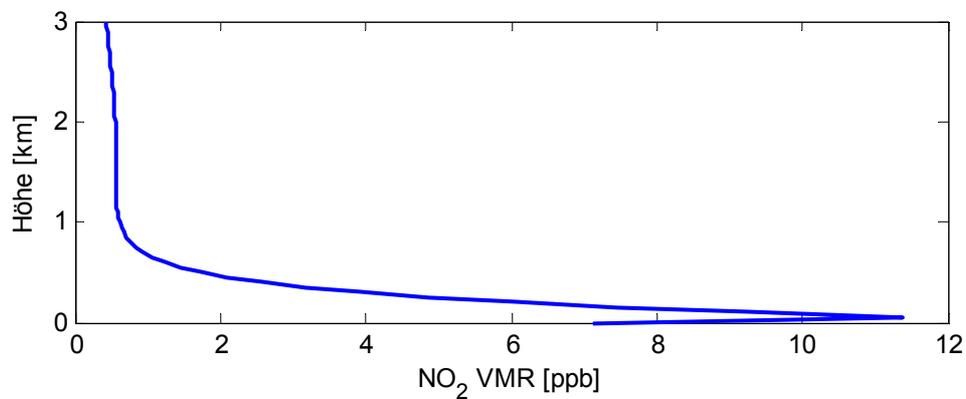


Abbildung 7: Dieses Profil wurde für den selben Tag aus den Messungen von 7 bis 7.30 Uhr Ortszeit abgeleitet.

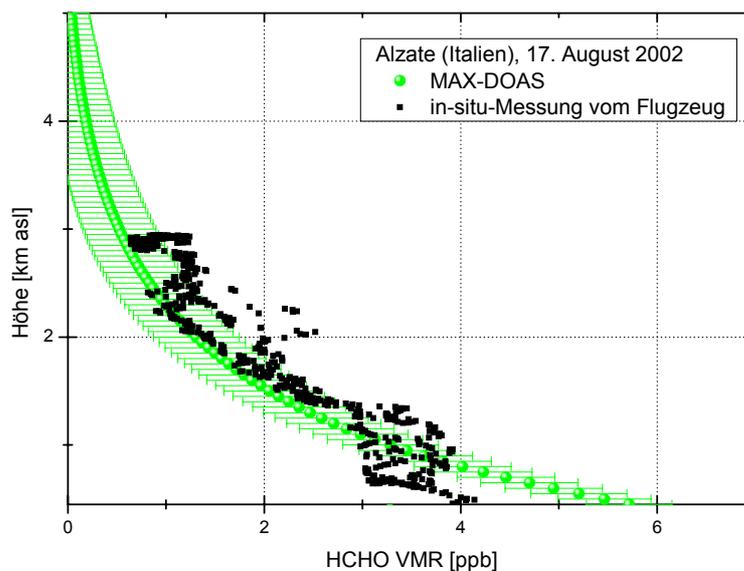


Abbildung 8: Während einer Messkampagne in Italien nördlich von Mailand konnte dieser Vergleich zwischen MAXDOAS-Ergebnissen und in situ-Messungen von Formaldehyd durchgeführt werden. Die Messung erfolgte fast zeitgleich, jedoch räumlich um etwa 30 km versetzt. Trotzdem ist die Übereinstimmung sehr gut.

Als ein Beispiel für die Validation der Profilauswertung für das Spurengas Formaldehyd zeigt Abbildung 8 exzellente Übereinstimmung mit *in situ*-Messungen vom Flugzeug.

Generell hat sich im Laufe der Entwicklung des Profilalgorithmus die Flexibilität des im Rahmen des Projektes entwickelten und eingesetzten MAXDOAS-Aufbaus als sehr vorteilhaft erwiesen. Die Möglichkeit mittels des Spiegels beliebige Schrägmessungen zwischen -5° und $+30^\circ$ über den Horizont durchzuführen, erleichterte die Optimierung des Messzyklus. Beschränkte man sich zunächst nur auf 4 feste Winkel (typisch 3° , 6° , 10° und 18°) erfolgt jetzt in der Regel ein Scan in 1° - bis 2° -Schritten bis 15° und eine weitere Messung bei 30° . Der Scan erhöht zwar nur bedingt den Freiheitsgrad der Messung (die Spur der Auflösungs-matrix), verbessert aber die Stabilität der Profibleitung und verdeutlicht sich ändernde meteorologische Bedingungen wie Schwankungen des Aerosolgehalts.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Profile aus MAXDOAS-Messungen einen wesentlichen Beitrag zur Validierung auch zukünftiger Satellitenprojekte sowie von Atmosphärenmodellen leisten können. Im Gegensatz zu aktiven Systemen ist ein automatischer Betrieb möglich. Begrenzt ist die Profilauswertung derzeit vor allem durch die Beschränkung auf wolkenfreie Szenarien. Zukünftig ist zu untersuchen, ob andere Regularisierungsmethoden (z.B. die Maximale Entropie Methode oder das Konzept der höhenabhängigen Matrix) gegenüber dem *Optimal Estimation* Vorteile bieten.

2.1.5 Vergleich von MAXDOAS und FTS NO_2 -Messungen auf der Zugspitze

Bei der Validation der NO_2 -Messungen von SCIAMACHY ergibt sich die Schwierigkeit, dass stratosphärisches NO_2 einen ausgeprägten Tagesgang besitzt. Dieser wird durch die Photolyse von NO_2 nach NO einerseits, und die Bildung bzw. Photolyse der Reservoirsubstanzen N_2O_5 und HNO_3 andererseits bestimmt. Am Morgen photolysiert ein Teil des NO_2 zu NO , was zu einem ausgeprägten Minimum der NO_2 -Säulen führt. Im Laufe des Tages photolysieren dann die Reservoirsubstanzen und erhöhen die NO_2 -Konzentration. Am Abend bildet NO dann wieder NO_2 und über Nacht bilden sich durch Reaktion von NO_2 und NO_3 die Reservoirsubstanz N_2O_5 und in Anwesenheit von Aerosolen durch Hydrolyse HNO_3 .

Zenitmessungen von stratosphärischem NO_2 werden in der Regel während der Dämmerung ausgewertet, da dann die Messempfindlichkeit am größten ist. Der Satellitenüberflug liegt in der Regel zwischen diesen beiden Messungen, so dass eine Umrechnung der Messwerte auf den Zeitpunkt der SCIAMACHY-Messung notwendig ist. Dies kann entweder durch eine einfache Interpolation geschehen oder aber durch Anwendung eines Tagesganges aus einem Chemiemodell.

Während der Messungen auf der Zugspitze ergab sich die Gelegenheit eines parallelen Betriebs des MAXDOAS-Instrumentes mit dem FTS des Forschungszentrums Karlsruhe (Sussmann et al., 2005). Im Gegensatz zu MAXDOAS werden die FTS-Messungen in Sonnen-Okkultation durchgeführt, und liefern auch zur Zeit des ENVISAT-Überfluges eine hohe Genauigkeit. Allerdings können solche Messungen nur bei klarem Himmel durchgeführt werden. Mit Hilfe des Vergleichs der DOAS-Messungen während der Dämmerung mit den dazwischen durchgeführten FTS-Messungen lässt sich zum einen die Konsistenz der Messungen abschätzen, zum anderen aber auch der Einfluss des Messzeitpunktes auf die NO_2 -Säule untersuchen.

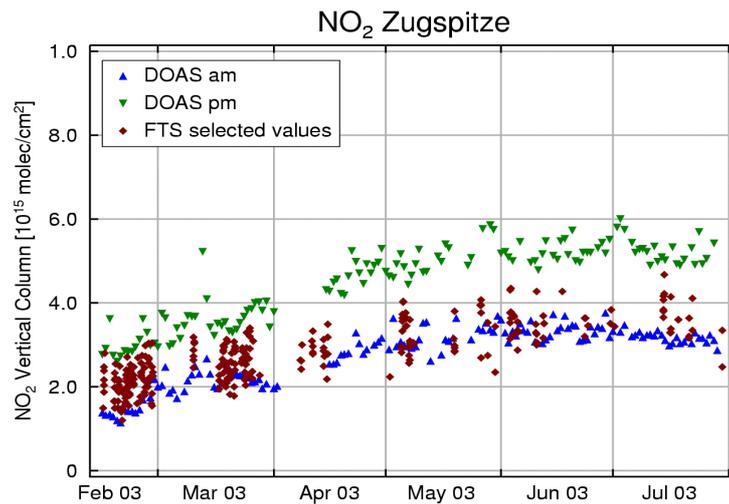


Abbildung 9: Vergleich der vertikalen NO₂-Säulen von DOAS-Gerät und FTS auf der Zugspitze im Zeitraum der gemeinsamen Messungen Februar - Juli 2003. Die FTS-Daten wurden von R. Sussmann, FZK zur Verfügung gestellt.

In Abbildung 9 sind die MAXDOAS NO₂-Säulen zusammen mit allen verfügbaren FTS-Messungen dargestellt. Die relative und absolute Übereinstimmung der Messungen ist ausgezeichnet, insbesondere im ersten Teil der Zeitreihe. In den Sommermonaten scheinen die FTS-Messungen im Mittel niedriger zu liegen als der Mittelwert der DOAS-Messungen. Dies ist allerdings ein Effekt des Messzeitpunktes: Da die FTS-Messungen manuell durchgeführt werden, und die Abfahrt von der Zugspitze bereits am frühen Nachmittag erfolgen muss, gibt es im Sommer keine Messungen am Nachmittag und Abend. Werden die FTS-Messungen nun linear extrapoliert, so ergibt sich wie in Abbildung 10 dargestellt wiederum eine sehr gute Übereinstimmung. Da die beiden Instrumente in völlig verschiedenen Wellenlängenbereichen mit unterschiedlichen Retrievalmethoden arbeiten, kann dies als eine Kreuzvalidierung von FTS und DOAS angesehen werden. Es ist auch eine Bestätigung dafür, dass die DOAS-Zenitmessungen auf der Zugspitze durch die stratosphärischen NO₂-Säulen dominiert werden, da die FTS-Messungen keine Sensitivität unterhalb von 10 km haben (Sussmann et al., 2005). Für die Horizontblickrichtungen des MAXDOAS gilt dies natürlich nicht (siehe Abschnitt 2.1.10).

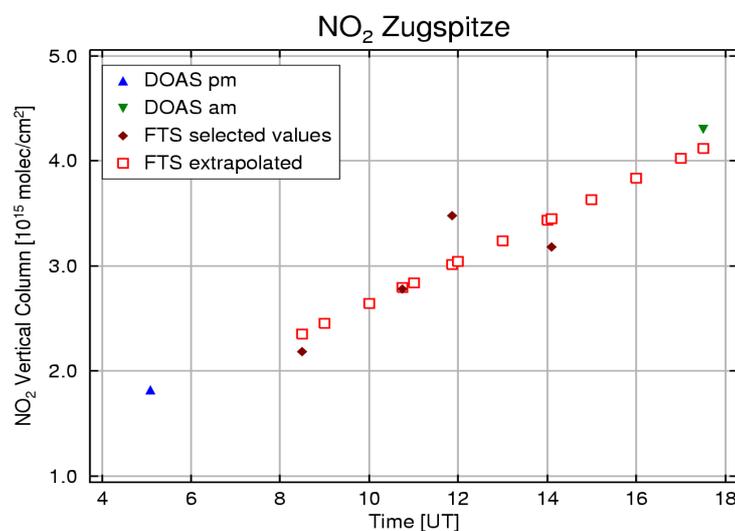


Abbildung 10: Vergleich der NO₂ Dämmerungswerte des DOAS-Instrumentes mit den FTS-Messungen und einer linearen Extrapolation des Tagesganges für den 15.04.2003 auf der Zugspitze.

Der Vergleich der beiden unabhängigen Messmethoden hat bestätigt, dass die absolute Genauigkeit der MAXDOAS-Daten hoch ist (besser als $0,2 \cdot 10^{15}$ Moleküle cm^{-2}) und dass zumindest in mittleren Breiten die lineare Approximation für den Tagesgang von NO_2 realistisch erscheint.

2.1.6 Validation von SCIAMACHY O_3 -Säulen

Die stratosphärische Ozonschicht ist von herausragender Bedeutung für die Atmosphäre. Durch die Absorption von UV-Sonnenlicht erwärmt sie die mittlere Stratosphäre und führt so zur stabilen Schichtung dieses Bereichs der Atmosphäre mit weitreichenden Auswirkungen auf Transportprozesse und die Lebensdauer atmosphärischer Spurenstoffe. Die Absorption der schädlichen UV-Strahlung ist darüber hinaus für das Leben auf der Erde zumindest außerhalb der Ozeane essentiell. Durch die anthropogene Freisetzung von langlebigen chlor- und bromhaltigen Gasen ist jedoch in den letzten Jahrzehnten eine signifikante Abnahme der stratosphärischen Ozonwerte zu beobachten, insbesondere in polaren Gebieten im alljährlichen „Ozonloch“ über der Antarktis.

Ozonsäulen sind deshalb eines der wichtigsten Produkte von SCIAMACHY und müssen eine hohe Genauigkeit aufweisen. Da die Ozonauswertung in den operationellen Datenprodukten im UV vorgenommen wird (325 - 335 nm), ist sie relativ empfindlich gegenüber den Annahmen über das Vertikalprofil von Ozon und auch den atmosphärischen Temperaturverlauf. Erfahrungen mit dem Ozonprodukt von GOME haben gezeigt, dass die im SCIAMACHY-Datenprozessor zur Zeit implementierte Auswertung deutliche Probleme hat, insbesondere bei tiefstehender Sonne.

In Abbildung 11 ist ein Vergleich der Ozonsäulen von den sechs Stationen des BREDOM-Netzwerkes mit den SCIAMACHY-Werten der Prozessorversion V 5.04 gezeigt. Aufgrund der Probleme bei der Datenprozessierung und Verteilung sind die Vergleichsdatensätze noch sehr lückenhaft, und damit vielleicht nicht vollständig repräsentativ. Auch die BREDOM-Zeitreihen zeigen einige Lücken, die durch den schrittweisen Aufbau der Instrumente und zum Teil durch instrumentelle Probleme bedingt sind.

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, stimmt der allgemeine Verlauf der SCIAMACHY Ozonsäulen gut mit den Bodenmessungen überein:

- Niedrige Werte in den Tropen, höhere Werte in mittleren Breiten und die höchsten Werte im Frühjahr in hohen Breiten
- kein Jahresgang in den Tropen, ein zunehmender Jahresgang mit einem Frühjahrsmaximum in mittleren und hohen Breiten
- geringe Tag-zu-Tag-Variabilität in den Tropen, maximale Variabilität in mittleren Breiten im Frühjahr

Die Übereinstimmung mit den Bodenmessungen ist in den tropischen Stationen gut. Auch in mittleren Breiten ist die Übereinstimmung zufriedenstellend, wobei die Streuung vergleichsweise groß ist. In hohen Breiten ist eine deutliche Überschätzung im Frühjahr zu beobachten, insbesondere in Ny-Ålesund, was wahrscheinlich auf ein Problem der verwendeten Airmass Faktoren zurückzuführen ist. In diesen Breiten hat das operationelle Ozonprodukt von SCIAMACHY noch nicht die erforderliche Genauigkeit, und weitere Nachbesserungen des Prozessors sind notwendig.

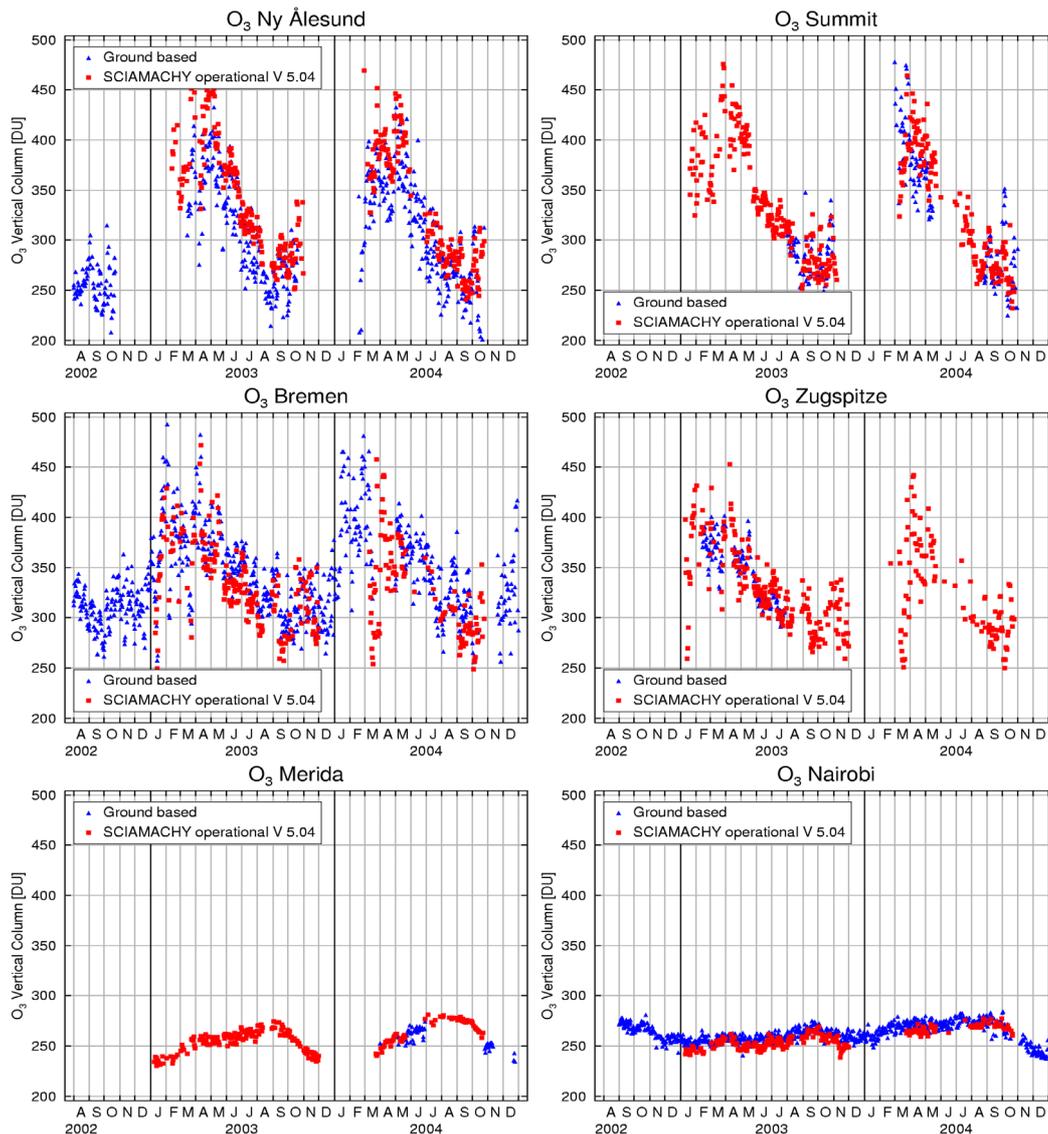


Abbildung 11: Vergleich der operationellen SCIAMACHY Ozonsäulen mit Messungen des BREDOM Netzwerkes. Die Übereinstimmung in niedrigen Breiten ist gut, in mittleren und hohen Breiten jedoch nur zeitweise und ohne klare Tendenz.

2.1.7 Validation von SCIAMACHY NO_2 -Säulen

Stickstoffdioxid (NO_2) ist sowohl in der Stratosphäre als auch in der Troposphäre ein wichtiges Spurengas. In der Stratosphäre ist es einerseits am katalytischen Ozonabbau beteiligt, kann aber andererseits auch aktive Halogenverbindungen in inaktive Reservoirsubstanzen umwandeln. In der Troposphäre ist es eine der wichtigsten Vorläufersubstanzen des Ozons, und erhöhte Stickoxidkonzentrationen verursachen zusammen mit Kohlenwasserstoffen den sommerlichen Ozonsmog. Im Gegensatz zu Ozon kann NO_2 über verschmutzten Gebieten einen großen Anteil der Säule in der Troposphäre aufweisen, was zu Problemen bei der Interpretation der Satellitenmessungen und ihrer Validation führt.

Das operationelle SCIAMACHY NO_2 -Datenprodukt V5.04 beruht auf Fits im Wellenlängenfenster 425 - 450 nm und ist deshalb relativ unempfindlich gegenüber Annahmen über Bewölkung, Bodenalbedo und Vertikalverteilung, zumindest in der Abwesenheit von troposphärischem NO_2 . Erfahrungen mit dem operationellen GOME NO_2 -Datenprodukt zeigen, dass dieses über eine hohe Genauigkeit verfügt. Allerdings wurden in der dem SCIAMACHY-Datenprozessor zugrunde liegenden Version noch Vertikalprofile mit einem deutlich breitenabhängigen Anteil in der Troposphäre berechnet, was in Reinluftgebieten zu großen Abwei-

chungen vom wahren Wert führt. Dieser Effekt wird für die gegenwärtigen SCIAMACHY-Produkte auch erwartet.

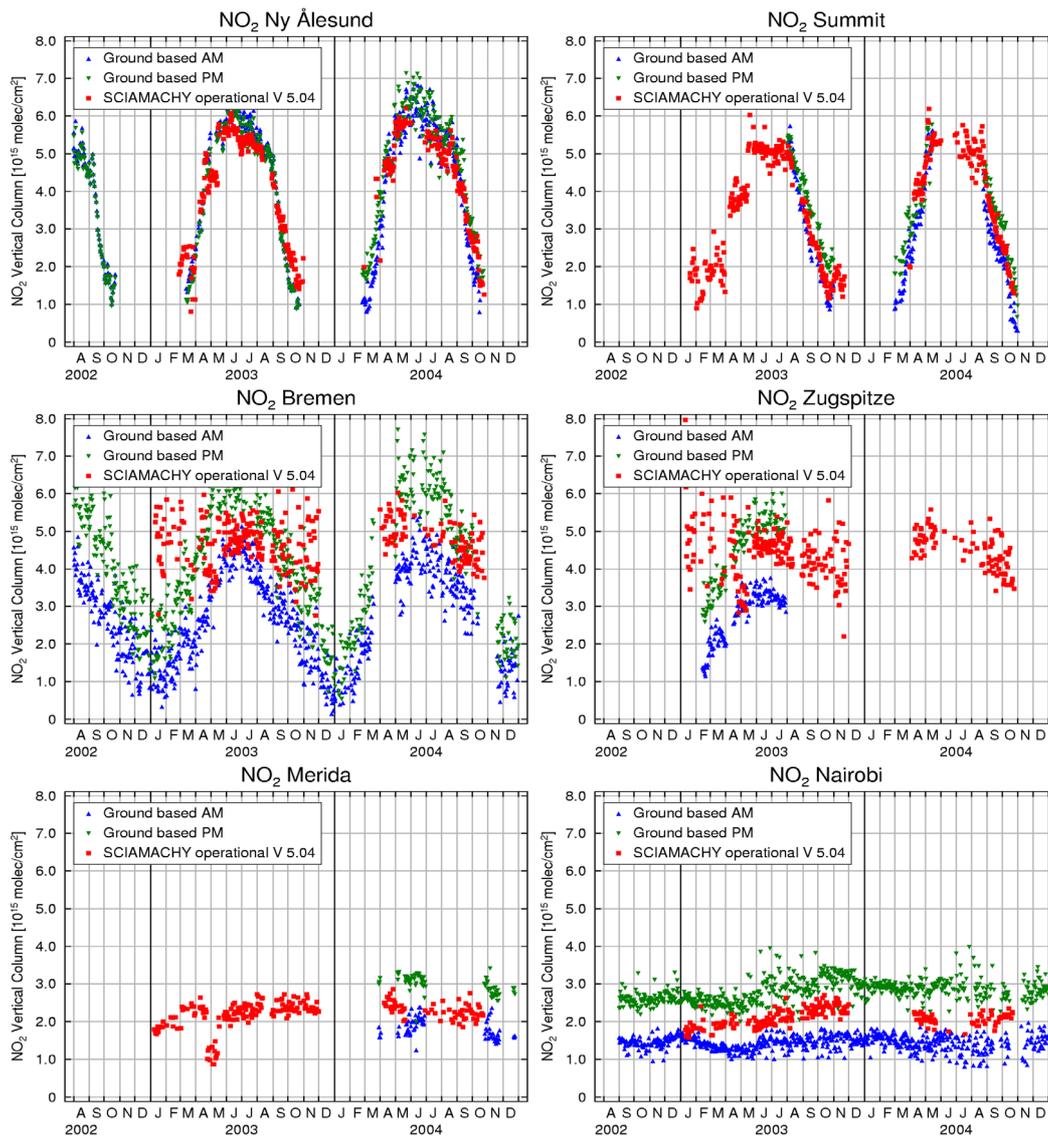


Abbildung 12: Vergleich der operationellen SCIAMACHY NO₂-Säulen mit Messungen des BREDOM Netzwerkes. Die Übereinstimmung in hohen und niedrigen Breiten ist gut, in mittleren Breiten jedoch schlecht. Die größere Streuung der BREDOM Werte in Bremen und in den Sommermonaten auch in Nairobi ist die Folge von starker troposphärischer Verschmutzung die einen Einfluss auf die Messungen selbst in der Dämmerung hat.

In Abbildung 12 sind die operationellen (V5.04) NO₂-Säulen mit den Messungen der BREDOM-Stationen verglichen. Wie bereits in Abschnitt 2.1.5 diskutiert, besitzt NO₂ in der Stratosphäre einen ausgeprägten Tagesgang, der primär vom Verhältnis der Länge von Tag und Nacht abhängt, und deshalb während des polaren Tages minimal wird. In polaren Gebieten hängt er auch von der Verfügbarkeit von photolysierbaren Reservoirsubstanzen ab, so dass sich dort komplexere Variationen ergeben können. Da der ENVISAT Überflug (mit der Ausnahme von polaren Gebieten im Sommer) am frühen Vormittag erfolgt, erwartet man, dass die SCIAMACHY NO₂-Säulen zwischen den Morgen- und Abendwerten der Bodenmessungen liegen, wobei sie in der Regel näher bei den Vormittagswerten liegen sollten. Wie Abbildung 12 zu entnehmen ist, trifft das für die meisten Stationen auch zu. Allerdings zeigen sich an den Stationen in mittleren Breiten große Abweichungen, und auch der Jahresgang wird nicht korrekt wiedergegeben. Auf diesen Punkt wird auf Seite 23 noch näher eingegangen.

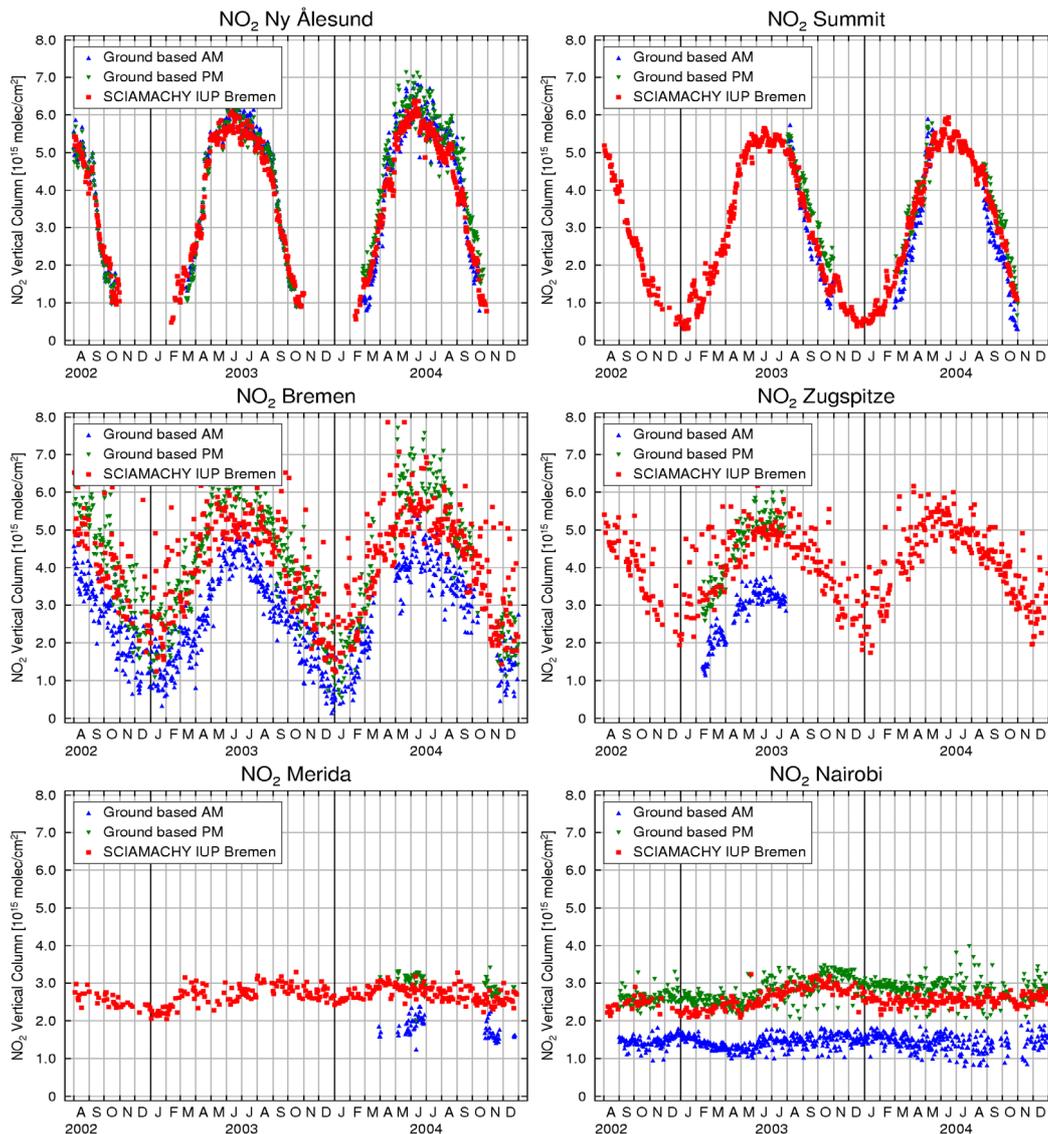


Abbildung 13: Vergleich des Bremer SCIAMACHY NO₂-Produktes mit den BREDOM Messungen. Im Vergleich zum operationellen Produkt (Abbildung 12) ergibt sich eine geringere Streuung, bessere Übereinstimmung in mittleren und hohen Breiten aber auch ein Offset in tropischen Breiten.

Für NO₂ existiert neben dem operationellen auch ein Bremer Datenprodukt. Dieses wird im Prinzip genau wie das operationelle erzeugt, nur dass i) als a priori die US-Standardatmosphäre verwendet, ii) keine Behandlung von Wolken vorgenommen und iii) das über den ASM-Diffuser aufgenommene Spektrum als Bezug verwendet wird. Außerdem werden alle verfügbaren lv0- und lv1-Daten verwendet, so dass eine deutlich größere Anzahl von Einzelmessungen ausgewertet wird als im operationellen Produkt.

In Abbildung 13 ist für die Bremer Daten der zur Abbildung 12 für das operationelle Produkt äquivalente Vergleich gezeigt. Insgesamt ergibt sich ein sehr ähnliches Bild, nämlich gute qualitative und quantitative Übereinstimmung zwischen Boden- und Satellitenmessung. Die Streuung der SCIAMACHY-Werte ist im Bremer Produkt deutlich reduziert, was auf ein Problem im operationellen Produkt hinweist (siehe auch Diskussion im nächsten Absatz). Auffällig ist auch die wesentlich bessere Übereinstimmung über mittleren Breiten, die ebenfalls noch näher diskutiert wird. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Datenprodukten sind die etwas höheren Bremer Werte über den Tropen. Da das Bremer Produkt generell niedriger liegt als Validationsmessungen, wird standardmäßig ein Offset von $2 \cdot 10^{15}$ Moleküle cm^{-2} auf die schrägen Säulen aufaddiert. Diese empirische Korrektur (deren Ursache zur Zeit

noch untersucht wird) scheint insgesamt etwas zu hohe Werte zu erzeugen, was sich aufgrund des kleinen Airmass Faktors über den Tropen am stärksten auswirkt.

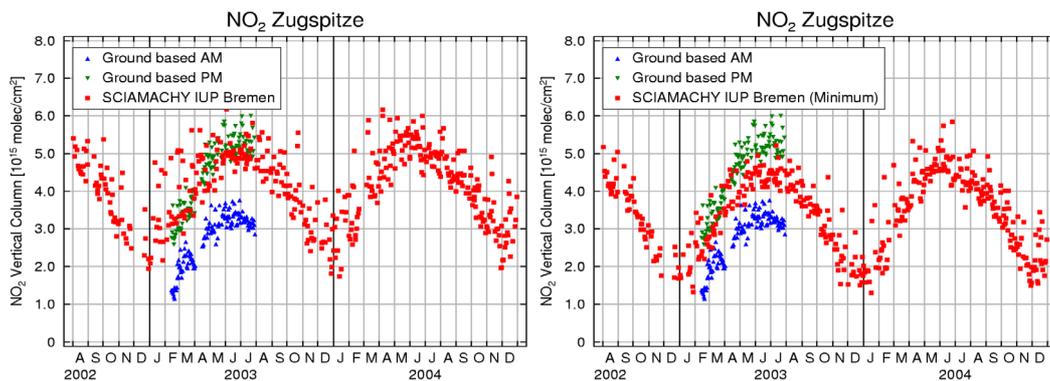


Abbildung 14: SCIAMACHY NO₂ (Bremer Produkt) über der Zugspitze im Vergleich mit den MAXDOAS-Messungen. Dargestellt sind der Mittelwert aller Werte in einem 200 km Radius (links) und der Minimalwert innerhalb dieser Umgebung (rechts). Durch die Auswahl wird der Einfluss von verschmutzten Pixeln deutlich reduziert und insgesamt der SCIAMACHY-Wert abgesenkt.

Die schlechte Übereinstimmung zwischen SCIAMACHY-Säulen und Bodenmessungen in mittleren Breiten entsteht durch eine Kombination zweier Effekte: Zum Einen sind die Satellitenmessungen über der Zugspitze und insbesondere über Bremen stark durch troposphärische Verschmutzung beeinflusst, zum Anderen führt die Verwendung der a priori Profile mit hohem troposphärischen Anteil im operationellen Prozessor zu unrealistischen Säulen. Dies macht der Vergleich des operationellen Produkts mit dem Produkt der Universität Bremen deutlich, welches wesentlich realistischere Säulen erzeugt (siehe Abbildung 15). Wenn der stratosphärische NO₂-Anteil abgeschätzt werden soll, so kann statt des Mittelwertes über ein Gebiet mit 200 km Radius auch der kleinste gemessene Wert verwendet werden. Das Ergebnis eines solchen Vergleichs ist in Abbildung 14 für das Bremer Produkt über der Zugspitze dargestellt, und zeigt eine weitere Verbesserung der Übereinstimmung. Es ist allerdings zu erwarten, dass in vielen Fällen auch die kleinste verfügbare Säule noch einen troposphärischen Beitrag enthält. Darüber hinaus geht ohne Mittelung auch der Vorteil der verbesserten Genauigkeit verloren, ebenso wie die räumliche Auflösung reduziert wird. Insofern zeigt sich das „Minimumsprodukt“ für ein operationelles Datenprodukt nur bedingt geeignet.

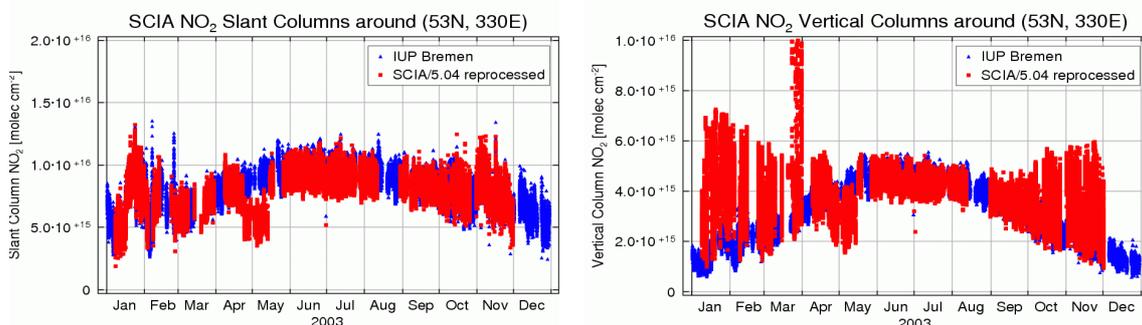


Abbildung 15: Vergleich der operationellen und der Bremer SCIAMACHY NO₂-Säulen über dem Atlantik (53°N). Während die schrägen Säulen (links) bis auf einen Zeitraum im April/Mai gut übereinstimmen, zeigen die operationellen vertikalen Säulen eine große und unrealistische Streuung.

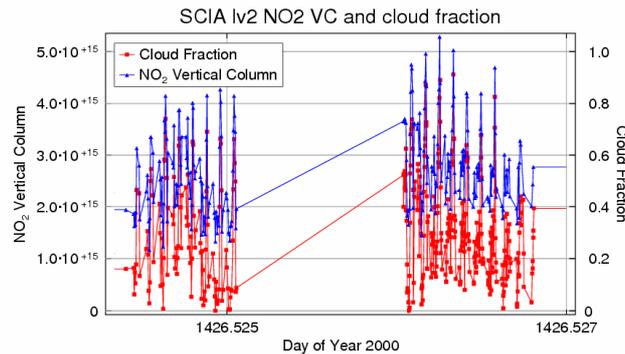


Abbildung 16: Vergleich der vertikalen NO₂-Säulen und der Wolkenbedeckung für einige Einzelmessungen im operationellen Datenprodukt. Die hohe Korrelation ist typisch für alle Daten und nicht erwartet, sondern die Folge einer ungeeigneten a priori Annahme über die troposphärische NO₂-Säule.

Um die Ursache für die schlechten operationellen NO₂-Werte über mittleren Breiten näher zu untersuchen, wurde ein direkter Vergleich der operationellen (Version 5.04, reprozessiert) und der Bremer Daten über dem Atlantik auf der Breite von Bremen vorgenommen. Wie in Abbildung 15 zu sehen ist, stimmen die schrägen Säulen mit Ausnahme eines kurzen Zeitraums im April / Mai ausgezeichnet überein. Dies ist jedoch für die vertikalen Säulen nicht der Fall: Es scheint, als ob außerhalb des Sommers eine variable Überschätzung der Werte stattfindet, wobei die Minimalwerte gut mit den Bremer Werten übereinstimmen. Ein Vergleich mit den ebenfalls im Produkt enthaltenen Bewölkungsgraden zeigt, dass hohe Werte immer dann auftauchen, wenn die Messung bei Bewölkung vorgenommen wurde. Dieser (unerwartete) Effekt rührt daher, dass im operationellen Produkt (im Gegensatz zum Bremer Produkt) für den von der Wolke verdeckten Teil der Troposphäre die Teilsäule aus dem a priori Profil aufaddiert wird, und dieses wie bereits mehrfach erwähnt eine hohe NO₂-Konzentration enthält. Diese unrealistische Annahme soll in der nächsten Version des operationellen Datenprozessors korrigiert werden.

2.1.8 Validation von SCIAMACHY OCIO-Säulen

Eines der wichtigsten Themen der Atmosphärenforschung ist der stratosphärische Ozonabbau insbesondere in polaren Gebieten („Ozonloch“). Hauptverantwortlich für den Ozonabbau sind anthropogene Halogenverbindungen, die in der Troposphäre stabil sind, nach Erreichen der Stratosphäre jedoch photolysiert werden und dabei reaktive Halogenverbindungen freisetzen. Die wichtigsten Halogenradikale sind dabei ClO und BrO. Während Brommonoxid mit SCIAMACHY beobachtet werden kann, ist das für ClO nicht der Fall. Es gibt jedoch eine nicht am Ozonabbau beteiligte Verbindung (OCIO) deren Konzentration in der Dämmerung in guter Näherung proportional zum Produkt aus der Konzentration von BrO und ClO ist, und die im UV/vis Bereich nachweisbar ist. Deshalb werden OCIO-Messungen von GOME und SCIAMACHY zur Quantifizierung der Chloraktivierung im polaren Wirbel verwendet. Eine Validation dieser Messungen ist also von besonderem Interesse.

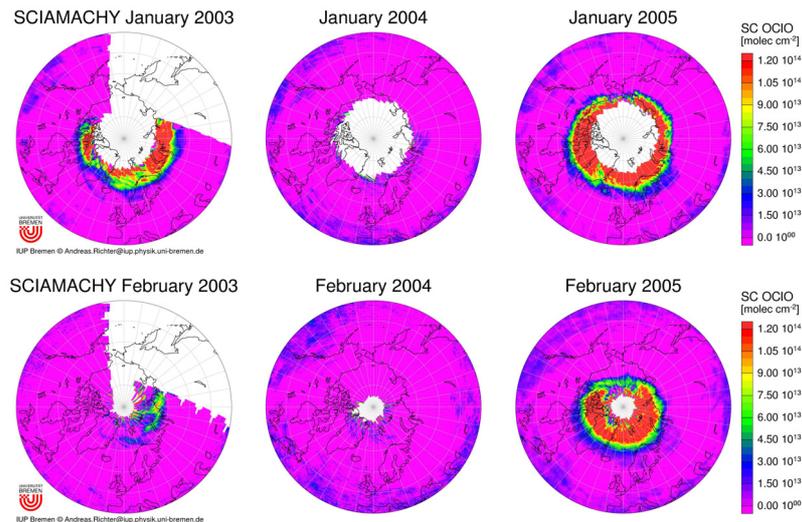


Abbildung 17: Schräge OCIO-Säulen aus SCIAMACHY Messungen für Januar und Februar 2003, 2004 und 2005. Gezeigt ist das wissenschaftliche Produkt der Universität Bremen. Deutlich zu erkennen ist die starke Chloraktivierung im Februar 2005.

Während im Winter 2002 / 2003 die Chloraktivierung früh begann und früh endete, und im Winter 2003 / 2004 fast keine Chloraktivierung beobachtet wurde, war der Winter 2004 / 2005 besonders kalt und durch eine langanhaltende fast vollständige Chloraktivierung im polaren Vortex charakterisiert. Da OCIO leicht photolysiert, kann es nur in der Dämmerung beobachtet werden. Durch den sonnensynchronen Orbit von ENVISAT ändert sich aber der lokale Sonnenzenitwinkel von Tag zu Tag, so dass die vom Satelliten beobachteten OCIO-Werte bei gleicher Chloraktivierung eine Funktion der Breite und des Datums sind. Um die Daten dennoch quantitativ zu interpretieren, muss entweder über einen festen Zeitraum gemittelt werden (wie in Abbildung 17), oder Daten über einen festen Bereich von Sonnenzenitwinkeln gemittelt werden (siehe z.B. Wagner et al., 2002 oder Richter et al., 2005).

Aufgrund der starken Chloraktivierung bieten sich die ersten Monate des Jahres 2005 für eine Validation des wissenschaftlichen SCIAMACHY OCIO-Produktes der Universität Bremen an. Erhöhte OCIO-Werte wurden in diesem Zeitraum in Ny-Ålesund, Summit und Bremen gemessen, während SCIAMACHY erhöhte OCIO-Werte im Bereich des polaren Wirbels bis in den März hinein beobachtete (Abbildung 17).

Aufgrund der raschen Photochemie von OCIO sollten bei der Validation von SCIAMACHY OCIO-Säulen nur Bodenwerte verwendet werden, die beim selben Sonnenzenitwinkel gemessen wurden. Das Ergebnis eines solchen Vergleichs ist in Abbildung 18 für Ny-Ålesund und Summit dargestellt, wobei „synchronisiert“ für zeitgleiche Messungen steht. In beiden Fällen wurden alle SCIAMACHY OCIO-Säulen in einem 200 km Radius um die Station gemittelt, obwohl sich dadurch am Anfang der Zeitreihe durch den Sonnenstand eine systematische Verschiebung nach Süden ergibt. Die relativ starke Streuung der SCIAMACHY OCIO-Werte macht eine Mittelung über ein größeres Gebiet jedoch notwendig. Dies erklärt einen Teil der beobachteten Unterschiede zwischen Bodenmessung und Satellitendaten.

Wie in der Abbildung zu erkennen, ist die Übereinstimmung sowohl qualitativ (was den zeitlichen Verlauf betrifft) als auch quantitativ sehr gut, so dass man schlussfolgern kann, dass das wissenschaftliche OCIO-Produkt der Universität Bremen eine hohe Genauigkeit von ca. $5 \cdot 10^{13}$ Moleküle cm^{-2} besitzt.

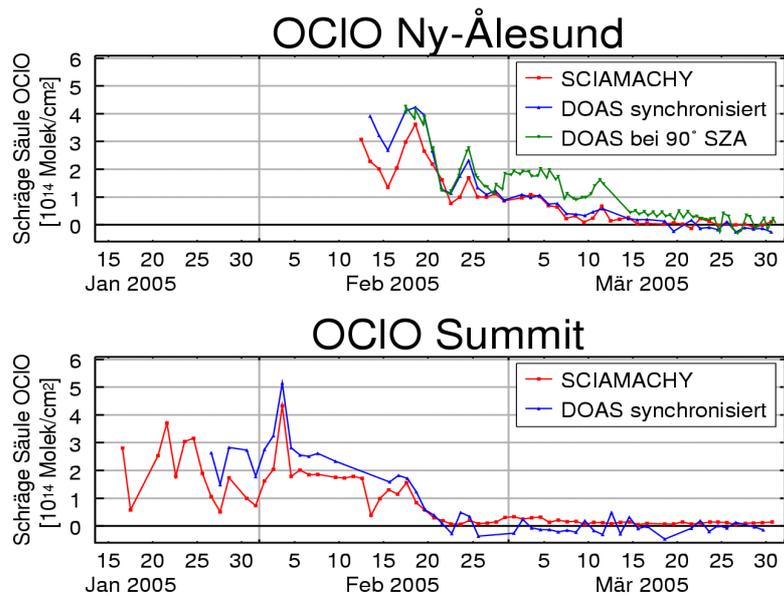


Abbildung 18: Vergleich der OCIO-Säulen von SCIAMACHY und den beiden MAXDOAS-Geräten in Ny-Ålesund und Summit. An beiden Standorten ist die qualitative und quantitative Übereinstimmung sehr gut. Die Messungen bei 90° SZA geben einen Eindruck vom Verlauf der tatsächlichen Chloraktivierung über Ny-Ålesund.

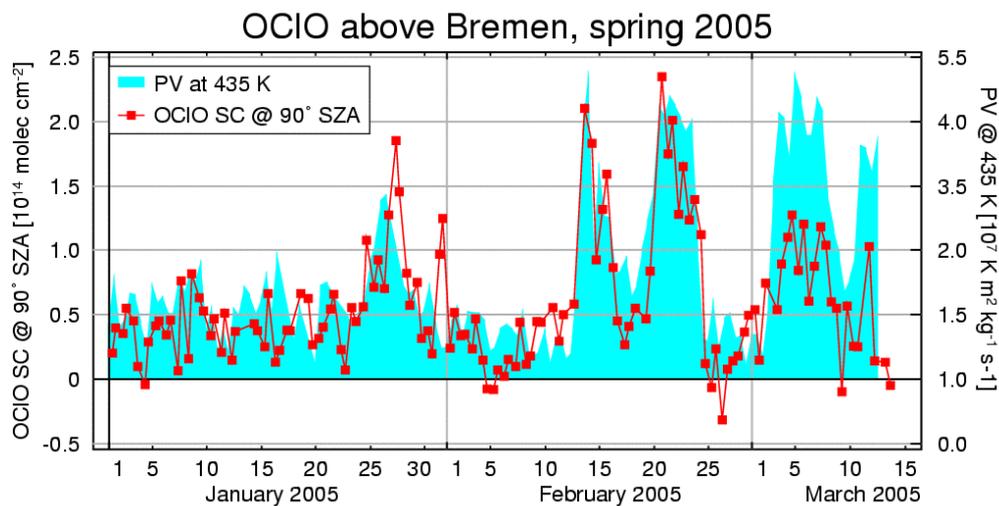


Abbildung 19. OCIO-Säulen über Bremen bei 90° Sonnenzenitwinkel im Vergleich mit der Potentiellen Wirbelstärke bei 435K. Klar sind die erhöhten OCIO-Werte zu erkennen, sobald polare Luftmassen über Bremen vorhanden sind.

Wie oben bereits erwähnt wurden Anfang 2005 auch über Bremen deutlich erhöhte OCIO-Werte gemessen. Abbildung 19 zeigt immer dann Chloraktivierung, wenn sich polare Luftmassen über dem Standort befanden (hohe PV). Ein direkter Vergleich mit den SCIAMACHY OCIO-Säulen ist nicht möglich, da der Sonnenzenitwinkel zum Zeitpunkt des ENVISAT-Überfluges nie über 75°, Ende März sogar nur bei 55° liegt, und deshalb OCIO weitgehend photolysiert ist. Interessanterweise findet sich jedoch die Struktur der Erhöhungen in der SCIAMACHY Zeitreihe wieder, wenn auch bei sehr viel geringeren Werten ($3 \cdot 10^{13}$ Moleküle cm^{-2} im Maximum). Ein Vergleich dieser Beobachtungen mit Modellrechnungen ist zur Zeit in Vorbereitung.

2.1.9 Validation von SCIAMACHY BrO-Säulen

Halogenoxide spielen nicht nur beim stratosphärischen Ozonabbau eine Schlüsselrolle, sondern sind auch verantwortlich für die im polaren Frühjahr regelmäßig beobachteten Episoden mit sehr geringen Ozonkonzentrationen in Bodennähe. Nach aktuellem Wissensstand ist vor allem Brom an diesem katalytischen Ozonabbau beteiligt. Die Quelle des Broms ist letztlich das Meerwasser, aus dem es über noch nicht ganz geklärte Prozesse zunächst in Aerosole und dann über einen autokatalytischen Prozess in die Gasphase gelangt. Anscheinend sind an dem Freisetzungsprozess so genannte Frostblumen beteiligt (Kaleschke et al., 2005) die sich bei niedrigen Temperaturen auf dünnen Eisflächen bilden können. Das natürliche Phänomen der polaren Bromexplosion ist über Reaktionen von HOBr mit gasförmigen Quecksilberverbindungen auch relevant für die Umwelt, da gasförmige in feste Verbindungen umgewandelt werden, die dann auf dem Schnee abgelagert werden und letztlich in die maritime Nahrungskette gelangen können. Ein solches Event und der Zusammenhang mit der Quecksilberchemie wurde im Rahmen dieses Projektes untersucht und veröffentlicht (Sommar et al., 2004).

Obwohl GOME und SCIAMACHY-Messungen von polaren BrO-Events in zahlreichen Publikationen verwendet werden, ist eine Validation schwierig. Das liegt zum Einen an der schlechten Zugänglichkeit der Gebiete mit regelmäßigen Brom-Explosionen, zum Anderen an der hohen zeitlichen und räumlichen Dynamik dieser Ereignisse.

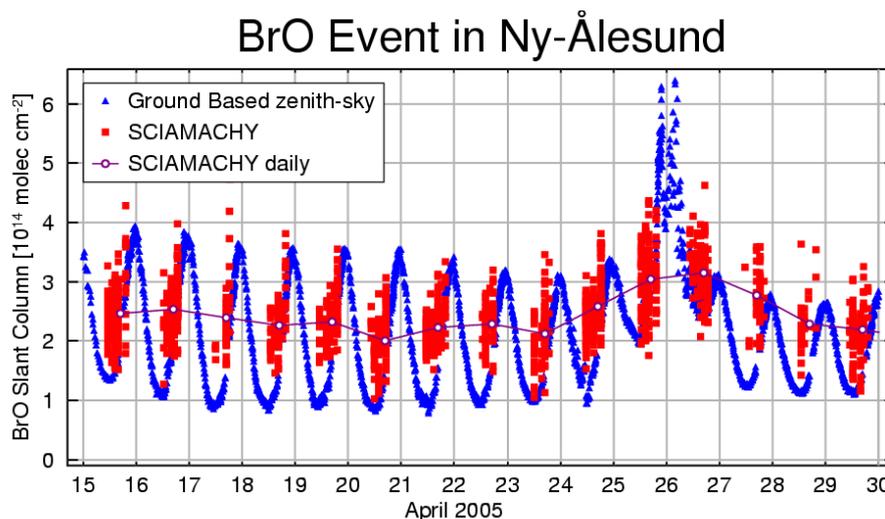


Abbildung 20: Vergleich der schrägen BrO-Säulen des Bodengerätes und von SCIAMACHY über Ny-Ålesund in der zweiten Aprilhälfte 2005. In beiden Messreihen ist das BrO-Event vom 25. / 26.4.2005 klar zu erkennen, wobei das Maximum der vom Boden beobachteten BrO-Säulen in eine Zeit ohne SCIAMACHY-Messungen fällt.

Ende April 2005 konnten in Ny-Ålesund in den Bodenmessungen über mehrere Tage erhöhte BrO-Konzentrationen beobachtet werden. In Abbildung 20 ist der zeitliche Verlauf der schrägen Säulen in Zenitrichtung mit den SCIAMACHY-Säulen (Bremer wissenschaftliches Produkt) innerhalb von 200 km um Ny-Ålesund verglichen. Der allgemeine Verlauf und das Maximum am 26./27.4.2005 stimmen gut überein, auch wenn zum Zeitpunkt der höchsten Bodenwerte keine SCIAMACHY-Messungen über Spitzbergen stattfanden. Ein quantitativer Vergleich wird durch die unterschiedliche Sensitivität der Messungen zu troposphärischem BrO bei ähnlicher Empfindlichkeit gegenüber stratosphärischem BrO erschwert: Während die Zenitmessung bei klarem Himmel nur eine geringe Empfindlichkeit aufweisen (AMF ca. 1), sind die Satellitenmessungen dann besonders empfindlich (AMF über Eis > 2). Bei Bewölkung verhält es sich genau umgekehrt. Da die Empfindlichkeit für stratosphärisches BrO sehr ähnlich ist, müsste zunächst eine Annahme über die Vertikalverteilung gemacht werden. Das

könnte zum Beispiel mit SCIAMACHY Limb-Profilen geschehen, die allerdings für diese relativ neuen Ergebnisse noch nicht vollständig ausgewertet sind.

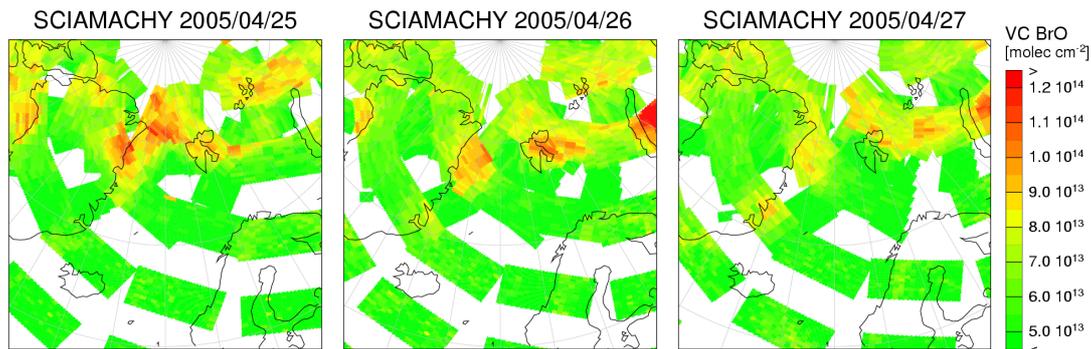


Abbildung 21: SCIAMACHY BrO-Säulen für den 25 - 27.4.2005. Dargestellt ist jeweils der am betreffenden Tag gemessene Maximalwert der vertikalen Säule, wobei die Umrechnung von schrägen auf vertikale Säulen einen stratosphärischen Airmassfaktor zugrunde legt. Die verwendeten BrO-Säulen sind ein wissenschaftliches Produkt der Universität Bremen. Deutlich sind am 25. und 26. die erhöhten Werte über Spitzbergen zu erkennen.

In Abbildung 21 sind die SCIAMACHY-BrO-Karten für die betreffenden Tage gezeigt. Die BrO-Wolke über Ny-Ålesund lässt sich gut erkennen; am 27.4.2005 hat sie sich bereits von Spitzbergen entfernt. Gut zu erkennen ist, dass ein Teil der Variabilität der SCIAMACHY BrO-Werte in Abbildung 20 durch räumliche Inhomogenitäten verursacht werden; die einzelnen BrO-Retrievals haben jedoch auch relativ große Messfehler.

Zusammenfassend kann dieser Vergleich eine zumindest qualitative Validation der SCIAMACHY BrO-Säulen liefern; für quantitative Aussagen muss die Auswertung noch weiter vertieft werden.

2.1.10 Fallstudie: Erhöhte NO_2 -Werte auf der Zugspitze

Ein zentraler Grund für die Wahl der Zugspitze als vorübergehender Standort eines BREDOM-Gerätes ist die hohe Lage des Messstandortes. Da es in Mitteleuropa und insbesondere in Deutschland nur wenige Orte ohne NO_x -Belastung gibt, bieten Bergstationen die einfachste Möglichkeit Validationsmessungen für stratosphärische Säulen durchzuführen.

Die meisten Messtage auf der Zugspitze zeigen auch den für einen rein stratosphärischen Absorber erwarteten Tagesgang: hohe Werte bei tief stehender Sonne, ein glatter Verlauf und sehr geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen Blickrichtungen. Eine geringfügige Auftrennung zwischen Zenit- und Horizontblickrichtungen an klaren Tagen lässt sich als Hinweis auf eine erhöhte NO_2 -Konzentration in der freien Troposphäre deuten (siehe auch Diskussion in Sussmann et al., 2005); der Effekt ist jedoch klein.

An einigen klaren Tagen ergibt sich am Nachmittag eine leichte Aufspaltung der Ergebnisse für die verschiedenen Blickrichtungen (siehe Abbildung 22, linkes Bild), was auf troposphärisches NO_2 in Höhe der Station hinweist. Wiederum ist der Effekt jedoch relativ gering, so dass sowohl lokale Emissionen, als auch Transport aus einem der angrenzenden Täler als Erklärung in Frage kommen.

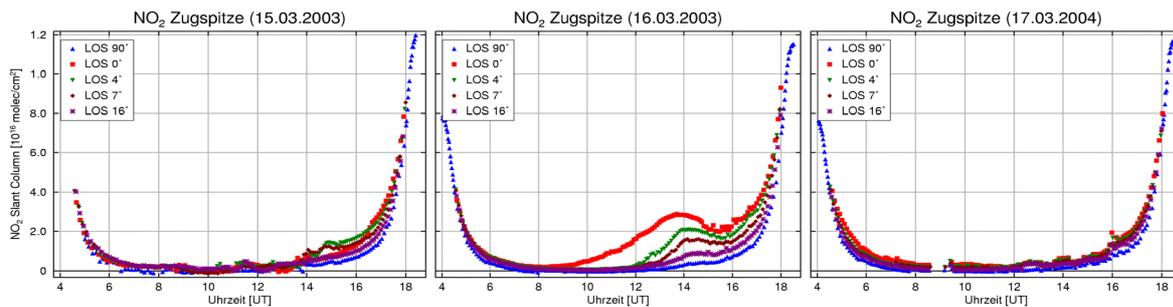


Abbildung 22: Schräge NO_2 -Säulen gemessen von der Zugspitze vom 15. - 17.3.2003. Dargestellt sind die Ergebnisse für alle 5 Blickrichtungen. Am Morgen des 15. war das Zenitteleskop mit Schnee bedeckt, so dass erst ab Mittag verlässliche Zenitmessungen vorliegen. Deutlich zu erkennen sind die stark am Nachmittag des 16.3.2003, insbesondere für die Blickrichtungen zum Horizont.

Am 16.3.2003 zeigen die Messungen jedoch ein sehr ungewöhnliches Verhalten (siehe Abbildung 22): Während am Vormittag zunächst alle Blickrichtungen die gleiche Säule beobachten, nimmt ab 9:00 Uhr die Säule für die 0° -Blickrichtung stark zu, drei Stunden später gefolgt von den übrigen Blickrichtungen. Am Abend schwächt sich der Effekt ab, die Blickrichtungen bleiben aber bis zuletzt getrennt. Diese Messungen können nur so interpretiert werden, dass an diesem Tag in Höhe der Messstation (fast 3000 m) stark erhöhte NO_2 -Konzentrationen vorlagen. Als Quelle dieser Stickoxide kommen drei Möglichkeiten in Frage: Lokale Emissionen, zum Beispiel durch einen Skilift, Transport aus angrenzenden Tälern oder Langstreckentransport aus verschmutzten Gebieten, zum Beispiel Osteuropa oder Norditalien. Lokale Emissionen in dieser Höhe können ausgeschlossen werden, da erstens in Blickrichtung keine Quelle liegt und zweitens der sehr glatte Verlauf gegen eine lokale Quelle spricht. Um die Möglichkeit des Langstreckentransports zu untersuchen, wurden Rückwärts-trajektorien für die betreffenden Tage berechnet. Die Unterschiede für die einzelnen Tage sind gering, und obwohl die Trajektorien aus verschmutzten Gebieten in Osteuropa kommen, gibt es doch keinen Hinweis für Einmischung von bodennahen verschmutzten Luftmassen aus diesen Bereichen, welche die Messungen erklären könnten. Als wahrscheinlichste Deutung bleibt deshalb, dass verschmutzte Luft aus einem der Täler zur Zugspitze aufgestiegen ist. Dafür spricht auch, dass die unterste Blickrichtung die Erhöhung zuerst detektierte, was entweder auf horizontalen, wahrscheinlicher aber auf vertikalen Transport hinweist. Das sehr sonnige Wetter könnte bei schneebedeckten Bergen zu einer raschen Erwärmung im Tal mit entsprechender konvektiver Aufwärtsbewegung geführt haben. Eine Bestätigung dieser Hypothese mit meteorologischen Daten steht noch aus.

Zusammenfassend hat diese Fallstudie gezeigt, dass MAXDOAS-Messungen auf Bergstationen sehr empfindlich NO_2 in der freien Troposphäre messen können. Die ungewöhnlich hohen Werte am 16.3.2003 zeigen, dass selbst die Zugspitze nicht grundsätzlich als Reinluftgebiet betrachtet werden kann.

2.1.11 Fallstudie: HCHO-Messungen in Nairobi

Formaldehyd (HCHO) ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre. HCHO wird in geringen Mengen durch industrielle Prozesse und Verbrennungsvorgänge emittiert, entsteht aber vor allem beim Abbau höherer Kohlenwasserstoffe. Quellen sind zum Beispiel biogene Emissionen von Isoprenen und Terpenen, Emissionen der Petrochemie oder die Verbrennung von Biomasse. HCHO kann als *Tracer* für Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre verwendet werden, und ist darüber hinaus (neben Glyoxal) der einzige Kohlenwasserstoff der mit Absorptionsspektroskopie des gestreuten Sonnenlichtes nachgewiesen werden kann.

MAXDOAS-Messungen in Nairobi zeigen insbesondere in den flachen Blickrichtungen klare Formaldehyd-Signale. Angesichts des Messstandortes kommen als Quelle sowohl anthropogene Emissionen (Nairobi hat mehr als 2,5 Millionen Einwohner), als auch Emissionen von Biomasseverbrennung oder biogene Emissionen aus nahe gelegenen Waldflächen in Frage.

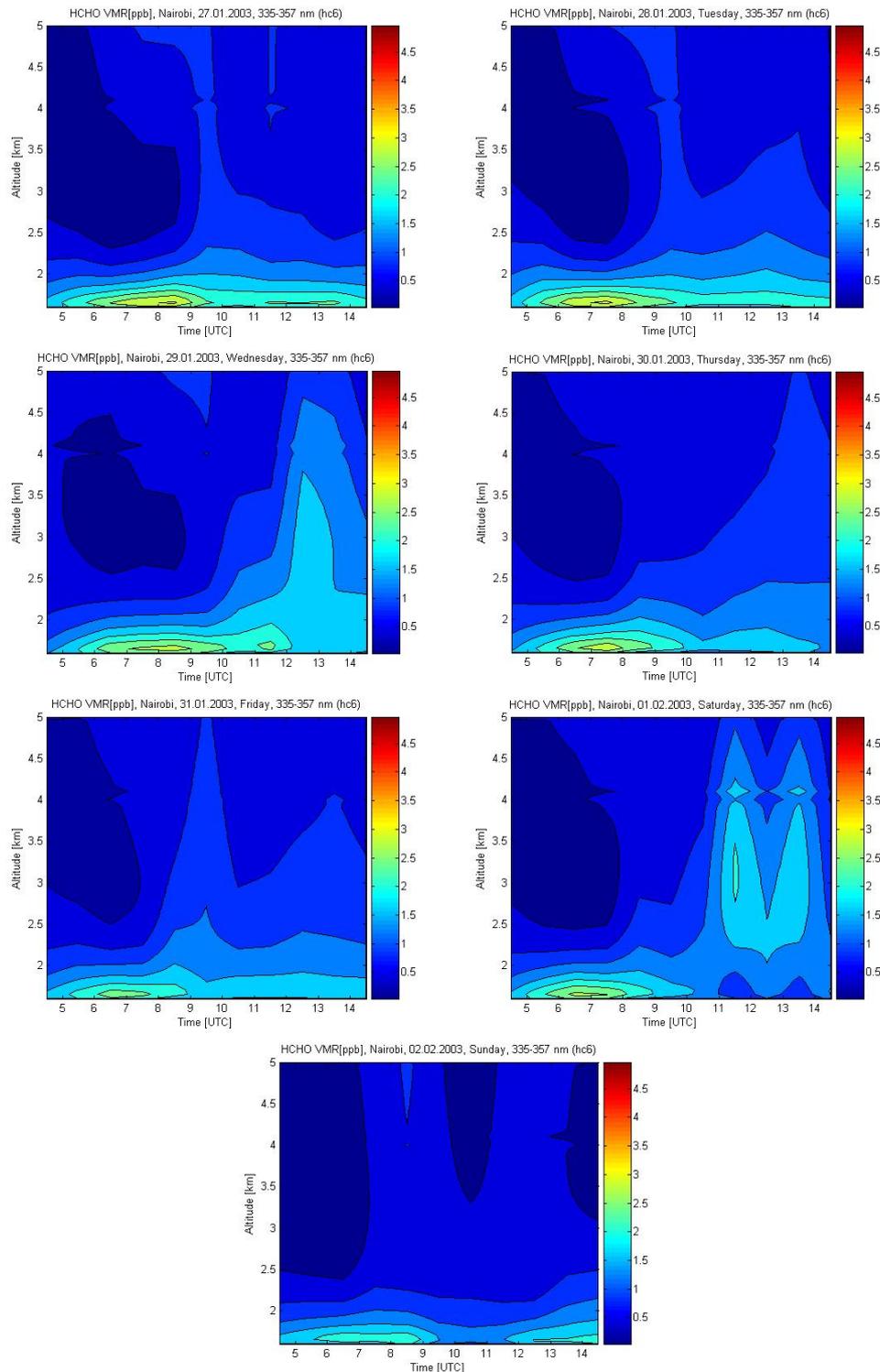


Abbildung 23: Volumenmischungsverhältnisse von Formaldehyd in Nairobi für den Zeitraum vom 27.01.-01.02.2003 (Montag-Sonntag).

Für einen durchgehenden Zeitraum von etwa einer Woche (27.01.-02.02.2003) mit relativ geringer Bewölkung wurde für das Fitfenster von 335-357 nm das Profil-Retrieval bis in eine

Höhe von 5 km durchgeführt (Abbildung 23). Die berechneten Volumenmischungsverhältnisse zeigen, dass in der Mehrzahl der Fälle am Vormittag in Bodennähe höhere Werte vorkommen als am Nachmittag. Es kann kein wöchentlicher Zyklus, mit z.B. geringeren Werten am Wochenende, beobachtet werden wie das beim NO_2 im selben Zeitraum der Fall ist. Während für die meisten Tage am Boden höhere Mischungsverhältnisse als in der Höhe vorherrschen, zeigt der Nachmittag des 01.02.2003 ein umgekehrtes Bild. Während am Boden 0,5-1,3 ppb zu beobachten sind, ergeben sich ab einer Höhe von 2 km Werte von 1,5 bis 2,3 ppb. Die Ursache dafür ist im Moment noch unbekannt.

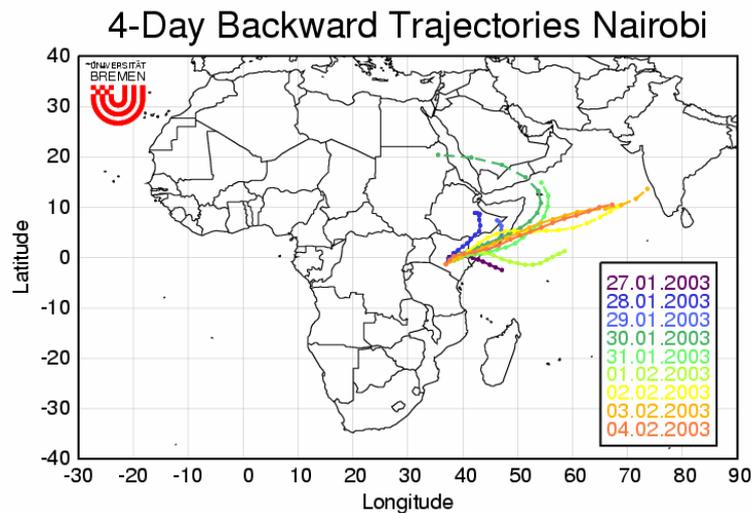


Abbildung 24: 4-Tages Rückwärtstrajektorien von Nairobi aus für den Zeitraum aus **Abbildung 23.**

Ein großräumiger Transport von Formaldehyd nach Nairobi kann ausgeschlossen werden: Betrachtet man Trajektorien die vier Tage rückwärts gerechnet wurden (Abbildung 24), so ergeben sich für alle Tage ähnliche Trajektorien. Sie kommen vorherrschend aus Osten vom Indischen Ozean. Ihre Ausgangspunkte liegen zum Teil in unterschiedlichen Gebieten, aber alle kommen aus Gebieten in denen keine hohen Formaldehyd-Vorkommen zu erwarten wären, die dann eventuell nach Nairobi transportiert werden könnten. Lokale industrielle Emittenten kommen nicht in Frage, da die direkte Umgebung vorwiegend aus Villenvierteln ohne Industrie besteht. Eine mögliche Quelle könnten Isoprene aus dem nahe gelegenen *Kakuru-Forest* darstellen, der auch in Richtung der Schrägmessungen liegt. Das würde auch erklären, warum die HCHO-Werte am Wochenende nicht abnehmen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit MAXDOAS-Messungen in Nairobi regelmäßig erhöhte Formaldehyd-Konzentrationen beobachtet werden. Eine Auswertung der Vertikalverteilung zeigt, dass das Konzentrationsmaximum in den meisten Fällen in Bodennähe liegt. Das, und die generelle Strömungsrichtung vom indischen Ozean lässt auf lokale Produktion (im Unterschied zu Transport) als Quelle schließen. Die Struktur der Umgebung des Messstandortes und die Abwesenheit eines Wochenendeffektes weist auf biogene Vorläufer-substanzen hin. Obwohl die beobachteten HCHO-Konzentrationen relativ groß sind, ist noch nicht klar, ob die räumliche Ausdehnung groß genug ist, um einen direkten Vergleich mit SCIAMACHY-Messungen zu ermöglichen.

2.1.12 Fallstudie: BrO-Messungen in Nairobi

Halogenoxide in der Stratosphäre sind aufgrund ihrer besonderen Rolle im katalytischen Ozonabbau von besonderem Interesse. Während die Konzentrationen von reaktiven Chlorverbindungen aufgrund der internationalen Vereinbarungen von Montreal und Nachfolgekonferenzen in der Stratosphäre stagnieren oder schon abnehmen, wird für reaktive Bromverbindungen mit einer weiteren Zunahme gerechnet. Der Grund dafür liegt in der weiteren Zunah-

me der Emissionen von bromhaltigen Vorläufersubstanzen, insbesondere Methylbromid. Da Bromverbindungen pro Atom wesentlich mehr Ozon abbauen können als Chlor, ist es deshalb denkbar, dass trotz der Erfolge bei der Reduktion von Chlorverbindungen eine weitere Abnahme der Ozonkonzentrationen erfolgt.

In den letzten Jahren wurden große Fortschritte im Verständnis der stratosphärischen Bromchemie vollzogen, und Vergleiche zwischen Modellergebnissen und BrO-Säulen aus DOAS-Zenitmessungen zeigen in mittleren und hohen Breiten gute Übereinstimmung (Sinnhuber et al., 2004). Bislang fehlten allerdings entsprechende Vergleiche für niedrige Breiten, was angesichts der Bedeutung der Tropen für den Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre sowie für die globale Zirkulation in der Atmosphäre eine unbefriedigende Situation darstellte.

Um diese Lücke zu füllen, wurden die MAXDOAS-Messungen in Nairobi nach stratosphärischem BrO ausgewertet. Die Ergebnisse werden zur Zeit für die Veröffentlichung in einer rezensierten Zeitschrift vorbereitet und im folgenden nur kurz zusammengefasst.

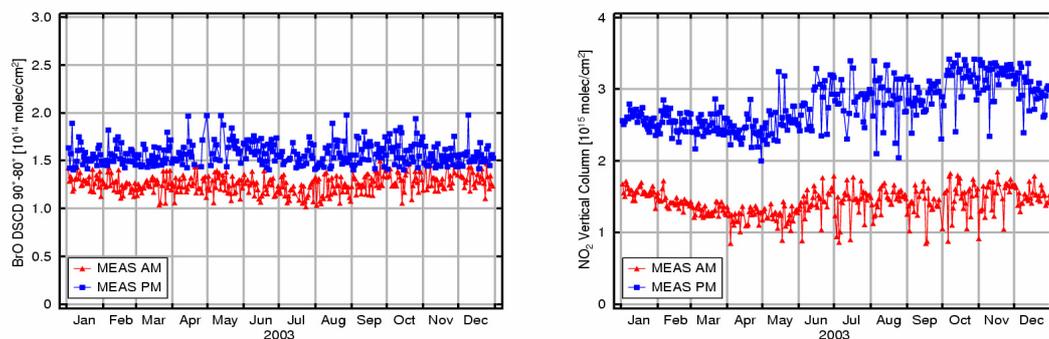


Abbildung 25: Differentielle schräge Säulen von BrO (links) und vertikale Säulen von NO₂ (rechts) über Nairobi für das Jahr 2003. Dargestellt sind für BrO die Differenzen der Messungen bei 90° und 80° Sonnenzenitwinkel jeweils für morgens und abends. Klar sind der BrO-Tagesgang und die Abwesenheit eines Jahresganges zu erkennen.

In Abbildung 25 sind die differentiellen Säulen von BrO über Nairobi für das Jahr 2003 dargestellt. Um eine hohe Sensitivität zur Stratosphäre zu erzielen, werden Messungen in der Dämmerung betrachtet. In der Literatur ist es üblich, die Differenzen der Messungen zwischen 90° und 80° Sonnenzenitwinkel zu betrachten, da dies einerseits ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis ermöglicht, und die Werte andererseits eine hohe Empfindlichkeit für die Dämmerungschemie aufweisen und somit ein kritischer Test von Chemiemodellen darstellen. Da sich die Beleuchtungsverhältnisse in den Tropen mit der Jahreszeit kaum ändern, wird für BrO im Gegensatz zur Situation in mittleren Breiten (Richter et al., 1999) kein ausgeprägter Jahresgang erwartet. Dies zeigt sich auch in den Messungen, ebenso wie ein klarer Tagesgang mit höheren Nachmittagswerten. Es muss hier noch einmal darauf hingewiesen werden, dass dies die Differenzen zu den jeweiligen Messungen bei 80° SZA sind, und nicht unbedingt den Tagesgang der absoluten Werte widerspiegelt. Die ebenfalls in Abbildung 25 gezeigten vertikalen NO₂-Säulen geben ebenfalls keinen klaren Jahresgang; die beobachtete Variation schlägt sich nicht im BrO-Verlauf nieder.

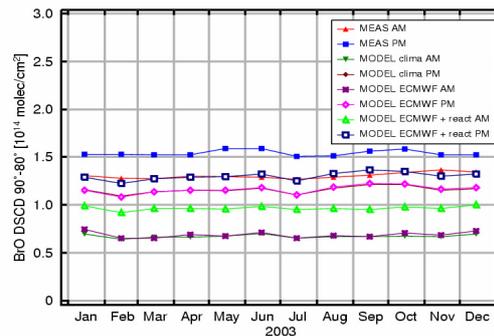
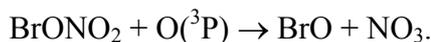


Abbildung 26: Vergleich der BrO-Messungen über Nairobi mit Modellergebnissen.

In Abbildung 26 sind die Ergebnisse eines Vergleichs zwischen den Messwerten und verschiedenen Modellsimulationen gezeigt. In allen Fällen handelt es sich um ein 1-dimensionales Modell, das Strahlungstransfer und chemische Modellierung verbindet (Sinnhuber et al., 2004). Drei verschiedene Modellvarianten wurden untersucht: Eine, die von einer Modellklimatologie angetrieben wird, eine zweite, die ECMWF-Daten verwendet und schließlich eine Variante, die ECMWF-Daten verwendet und eine zusätzliche Reaktion, nämlich



berücksichtigt. Während sich die Modellläufe mit Klimatologie und ECMWF-Daten nicht signifikant unterscheiden, wird die Differenz zwischen Messung und Modell unter Berücksichtigung der Reaktion von Bromnitrat mit $\text{O}(^3\text{P})$ deutlich verringert. Auch bei diesem Lauf liegen die Modelldaten noch um ca. $2 \cdot 10^{13}$ Moleküle cm^{-2} unter den gemessenen differentiellen schrägen Säulen (DSCD); dies liegt allerdings im kombinierten Fehlerbereich.

Aus dieser Fallstudie lässt sich folgern, dass die in Nairobi gemessenen stratosphärischen BrO-Säulen von unserem augenblicklichen Verständnis der Bromchemie gut wiedergegeben werden. Interessant ist, dass der Abbau von Bromnitrat über Reaktion mit atomarem Sauerstoff für tropische Gebiete wesentlich relevanter ist als in mittleren Breiten, und deshalb in den Modellen berücksichtigt werden muss.

2.2 Während der Durchführung bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens

Fortschritte auf dem Gebiet der MAXDOAS-Messungen vom Boden aus wurden an verschiedenen Instituten, insbesondere der Universität Bremen und der Universität Heidelberg erreicht, zu einem großen Teil im Rahmen von SCIAMACHY-Validationsprojekten. Die dabei gemachten Fortschritte zum Beispiel bei Strahlungstransferrechnungen konnten unmittelbar im Projekt genutzt werden.

Das gleiche gilt für Fortschritte in DOAS-Messungen vom Flugzeug aus (AMAXDOAS), die in der Methodik der Messung und Auswertung den MAXDOAS-Messungen sehr ähnlich sind. Insbesondere die Entwicklung von Algorithmen zum Profilretrieval aus Flugzeug- und Bodenmessungen wurden in enger Kooperation vorangetrieben.

Fortschritte auf dem Gebiet der Validation von SCIAMACHY-Daten wurden in Kooperation zwischen einer Vielzahl von Validationsprojekten erreicht; die Beiträge dieses Projektes können dabei nur einen Teilaspekt abdecken.

2.3 Erfolgte / geplante Veröffentlichungen

Siehe Abschnitt 4.

2.4 Referenzen

- Aliwell, S. R., M. Van Roozendaal, P. V. Johnston, A. Richter, T. Wagner, D. W. Arlander, J. P. Burrows, D. J. Fish, R. L. Jones, K. K. Tornkvist, J.-C. Lambert, K. Pfeilsticker, and I. Pundt, Analysis for BrO in zenith-sky spectra; An intercomparison exercise for analysis improvement, *JGR*, doi:10.1029/2001JD000329, 2002
- Bobrowski, N., Hönninger, G., Galle, B., and Platt, U.: Detection of bromine monoxide in a volcanic plume, *Nature*, **423**, 273–276, 2003.
- Bovensmann, H. et al., SCIAMACHY - Mission objectives and measurement modes, *J. Atmos. Sci.*, **56** (2), 127–150, (1999).
- Bruns, M., NO₂ Profile Retrieval using Airborne Multiaxis Differential Optical Absorption Spectrometer (AMAXDOAS) data, *Dissertation*, Universität Bremen, 2004
- Burrows, J. P., Weber, M., Buchwitz, M., Rozanov, V., Ladstätter-Weissenmayer, A., Richter, A., DeBeek, R., Hoogen, R., Bramstedt, K., Eichmann, K. -U., Eisinger, M., and D. Perner, The Global Ozone Monitoring Experiment (GOME): Mission Concept and First Scientific Results, *J. Atmos. Sci.*, **56**:151-175, 1999
- Eisinger, M., A. Richter, A. Ladstätter-Weißmayer, and J. P. Burrows, DOAS zenith sky observations: 1. BrO measurements over Bremen (53°N) 1993-1994, *J. Atm. Chem.*, No. **26**, pp. 93-108, 1997.
- Heckel, A., Messungen troposphärischer Spurengase mit einem MAXDOAS-Instrument, *Diplomarbeit*, Universität Bremen, 2003
- Heckel, A., A. Richter, T. Tarsu, F. Wittrock, C. Hak, I. Pundt, W. Junkermann, and J. P. Burrows, MAX-DOAS measurements of formaldehyde in the Po-Valley, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **4**, 1151–1180, 2004
- Hendrick, F., M. Van Roozendaal, A. Kylling, A. Petritoli, A. Rozanov, S. Sanghavi, R. Schofield, C. von Friedeburg, T. Wagner, F. Wittrock, D. Fonteyn, and M. De Mazière, Intercomparison exercise between different radiative transfer models used for the interpretation of ground-based zenith-sky and multi-axis DOAS observations, eingereicht bei ACPD, 2005
- Hönninger G. and Platt U.: The Role of BrO and its Vertical Distribution during Surface Ozone Depletion at Alert, *Atmos. Environ.*, **36**, 2481–2489, 2002.
- Kaleschke, L., A. Richter, J. P. Burrows, O. Afe, G. Heygster, J. Notholt, A. M. Rankin, H. K. Roscoe, J. Hollwedel, T. Wagner, H.-W. Jacobi, Frost Flowers on Sea Ice as a Source of Sea Salt and their Influence on Tropospheric Halogen Chemistry, *GRL*, **31**, L16114, doi:10.1029/2004GL020655, 2004.
- Lambert, J.-C. Blumenstock, T., Boersma, F., Bracher, A., De Maziere, M., Demoulin, P., De Smedt, I., Eskes, H., Gil, M., Goutail, F., Granville, J., Hendrick, F., Ionov, D. V., Johnston, P. V., Kostadinov, I., Kreher, K., Kyrilo, E., Martin, R., Meier, A., Navarro-Comas, M., Petritoli, A., Pommereau, J.-P., Richter, A., Roscoe, H. K., Sioris, C., Sussmann, R., Van Roozendaal, M., Wagner, T., Wood, S., and Yela, M.: Geophysical Validation of SCIAMACHY NO₂ Vertical Columns: Overview of Early-2004 Results, in: "Proc. ACVE-2 workshop", 3–7 May 2004, ESA-ESRIN, Frascati, Italy, SP-562, 2004
- Leser, H., Hönninger, G., and Platt, U.: MAX-DOAS measurements of BrO and NO₂ in the marine boundary layer, *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 10, doi:10.1029/2002GL015811, 2003.
- Miller, H. L., Weaver, A., Sanders, R. W., Arpag, K., and Solomon, S.: Measurements of Arctic sunrise surface ozone depletion events at Kangerlussuaq, Greenland (67° N, 51°W), *Tellus*, **49B**, 496–509, 1997
- Noxon, J. F., Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measured by ground-based absorption spectroscopy, *Science*, **189**, 547–549, 1975.
- Oetjen, H., Messungen atmosphärischer Spurengase in Ny-Ålesund, Diplomarbeit, Universität Bremen, 2002.
- Pfeilsticker, K., D. W. Arlander, J. P. Burrows, F. Erle, M. Gil, F. Goutail, C. Hermans, J.-C. Lambert, U. Platt, J.-P. Pommereau, A. Richter, A. Sarkissian, M. van Roozendaal, T. Wagner, and T. Winterrath, Intercomparison of the influence of tropospheric clouds on UV-visible absorptions detected during the NDSC intercomparison campaign at OHP in June 1996, *Geophys. Res. Lett.*, No. **26**, pp. 1169-1173, 1999.
- Platt, U.: Differential optical absorption spectroscopy (DOAS), in *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, Chem. Anal. Ser., edited by Sigrist, M. W., 127, 27–84, John Wiley, New York, 1994
- Preston, K. E., R. L. Jones, and H. K. Roscoe, "Retrieval of NO₂ vertical profiles from ground-based UV-visible measurements: Method and validation", *J. Geophys. Res.*, **22**, 102, 19089-19097, (1997)
- Richter, A., Absorptionsspektroskopische Messungen stratosphärischer Spurengase über Bremen, 53°N, Dissertation, *Universität Bremen*, 1997
- Richter, A., Eisinger, M., Ladstätter-Weissenmayer, A., and Burrows, J. P.: DOAS zenith sky observations. 2. Seasonal variation of BrO over Bremen (53° N) 1994–1995, *J. Atm. Chem.*, **32**, 83– 99, 1999

- Richter, A., F. Wittrock, M. Weber, S. Beirle, S. Kühl, U. Platt, T. Wagner, W. Wilms-Grabe, and J. P. Burrows, GOME observations of stratospheric trace gas distributions during the splitting vortex event in the Antarctic winter 2002 Part I: Measurements, *J. Atmos. Sci.*, **62** (3), 778-785, 2005
- Rodgers, C. D. "Characterization and error analysis of pro_les retrieved from remote sounding measurements", *J. Geophys. Res.*, **95**, D5, 5587-5595, (1990)
- Roscoe, H. K., et al., Slant Column Measurements of O₃ and NO₂ during the NDSC Intercomparison of Zenith-Sky UV-Visible Spectrometers in June 1996, *J. Atm. Chem.*, No. **32**, pp. 281-314, 1999.
- Rozanov, V., Diebel, D., Spurr, R. J. D. & Burrows, J. P., GOMETRAN: A radiative transfer model for the satellite project GOME - the plane parallel version, *J. Geophys. Res.*, **102**, 16683-16695, (1997).
- Rozanov, A., Rozanov, V. V., and Burrows, J. P.: Combined differential-integral approach for the radiation field computation in a spherical shell atmosphere: Nonlimb geometry, *J. Geophys. Res.*, **105**, D18, 22,937, 2000.
- Rozanov, A., Rozanov, V. V., and Burrows, J. P.: A numerical radiative transfermodel for a spherical planetary atmosphere: combined differential-integral approach involving the Picard iterative approximation, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **69**, 491, 2001
- Sanders, R.W., Solomon, S., Carroll, M. A., Smith, J. P., Perliski, L., Miller, H. L., Mount, G. H., Keys, J. G., and Schmeltekopf, A. L.: Visible and near-ultraviolet spectroscopy at McMurdo Station, Antarctica, 9: Observation of OCIO from April to October 1991, *J. Geophys. Res.*, **98**, D1, 7219-7228, 1993.
- Solomon, S., Schmeltekopf, A. L., and Sanders, R. W.: On the interpretation of zenith sky measurements, *J. Geophys. Res.*, **92**, D7, 8311-8319, 1987
- Sinnhuber, B.-M., D. W. Arlander, H. Bovensmann, J. P. Burrows, M. P. Chipperfield, C.-F. Enell, U. Frieß, F. Hendrick, P. V. Johnston, R. L. Jones, K. Kreher, N. Mohamed-Tahrin, R. Müller, K. Pfeilsticker, U. Platt, J.-P. Pommereau, I. Pundt, A. Richter, A. M. South, K. K. Toernkvist, M. Van Roozendaal, T. Wagner, and F. Wittrock, Comparison of measurements and model calculations of stratospheric bromine monoxide, *JGR*, doi:10.1029/2001JD000940, 2002
- Sommar, J., I. Wängberg, T. Berg, K. Gärdfeldt, J. Munthe, A. Richter, A. Urba, F. Wittrock, W. H. Schroeder, Circumpolar transport and air-surface exchange of atmospheric mercury at Ny-Ålesund (79° N), Svalbard, spring 2002, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **4**, 1727-1771, 2004
- Sussmann, R., W. Stremme, J. P. Burrows, A. Richter, W. Seiler, M. Rettinger, Stratospheric and tropospheric NO₂ variability on the diurnal and annual scale: a combined retrieval from ENVISAT/SCIAMACHY and solar FTIR at the Permanent Ground-Truthing Facility Zugspitze/Garmisch, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **5**, 2377-2426, 2005
- Wagner, T., F. Wittrock, A. Richter, M. Wenig, J. P. Burrows, and U. Platt, 2002: Continuous monitoring of the high and persistent chlorine activation during the Arctic winter 1999/2000 by the GOME instrument on ERS-2, *J. Geophys. Res.*, doi: 10.1029/2001JD000466
- Vandaele, C., Fayt, C., Hendrick, F., Hermans, C., Humbled, F., Van Roozendaal, M., Gil, M., Navarro, M., Puentedura, O., Yela, M., Braathen, G., Stebel, K., Tørnkvist, K., Johnston, P., Kreher, K., Goutail, F., Mieville, A., Pommereau, J.-P., Khaikine, S., Richter, A., Oetjen, H., Wittrock, F., Bugarski, S., Frieß, U., Pfeilsticker, K., Sinreich, R., Wagner, T., Corlett, G., and R. Leigh, An intercomparison campaign of ground-based UV-visible measurements of NO₂, BrO, and OCIO slant columns: Methods of analysis and results for NO₂, *JGR*, **110**, doi:10.1029/2004JD005423, 2005
- Van Roozendaal, M., Fayt, C., Post, P., Hermans, C., Lambert, J.-C.: Retrieval of BrO and NO₂ from UV-Visible Observations, in: Sounding the troposphere from space: a new era for atmospheric chemistry, Springer-Verlag, ISBN 3-540-40873-8, edited by Borell, P. et al., 2003.
- Winterrath, T., T. P. Kurosu, A. Richter and J. P. Burrows, Enhanced O₃ and NO₂ in thunderstorm clouds: convection or production?, *Geophys. Res. Lett.*, No. **26**, pp. 1291-1294, 1999.
- Wittrock, F., Altmeyer, H., Bruns, M., Laue, M., Munderloh, K., Richter, A., Schlieter, S., and Burrows, J. P., Observations of Ozone, NO₂, BrO and OCIO at Different Latitudes, *Proceedings of the 5th European Symposium, Stratospheric Ozone 1999*, Saint Lean de Luz, France, October 1999
- Wittrock, F., Müller, R., Richter, A., Bovensmann, H., and Burrows, J. P.: Observations of Iodine monoxide above Spitsbergen, *Geophys. Res. Let.*, **27**, 10, 1471-1474, 2000
- Wittrock, F., H. Oetjen, A. Richter, S. Fietkau, T. Medeke, A. Rozanov, and J. P. Burrows, MAX-DOAS measurements of atmospheric trace gases in Ny-Ålesund, *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 955-966, 2004

3 Erfolgskontrollbericht

3.1 Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen

Siehe Abschnitt 1.2.

3.2 Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Vorhabens

Die wissenschaftlichen und technischen Ergebnisse des Vorhabens wurden in den Abschnitten 1.2 und 2.1 beschrieben.

3.3 Fortschreibung des Verwertungsplans

Die gewonnenen Daten stehen auch nach Ende des Projektes noch zur Verfügung, und können zur Validation von neuen Versionen der operationellen Datenprodukte verwendet werden. Die BREDOM Messergebnisse wurden in die NILU Datenbank übertragen. Bei künftigen Prozessor-Verbesserungen stehen sowohl die Daten, als auch der Projektleiter zur Unterstützung von Vergleichen zur Verfügung.

3.3.1 Erfindungen und Patentanmeldungen

Erfindungen und Patentanmeldungen erfolgten nicht.

3.3.2 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Da es sich bei dem Projekt um reine Grundlagenforschung handelt, gibt es keine wirtschaftlichen Erfolgsaussichten nach Projektende.

3.3.3 Wissenschaftliche und / oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Die im Projekt gewonnenen Ergebnisse lassen sich in einer Reihe von wissenschaftlichen Anwendungen nutzen:

- Weitere Validation von SCIAMACHY Produkten
- Anwendung der entwickelten Algorithmen auf andere MAXDOAS-Messungen
- Verwendung der gewonnenen Messdaten für Studien zur Chemie der Atmosphäre
- Verwendung des entwickelten Instrumentes und der Auswertemethoden zur Weiterentwicklung von MAXDOAS-Messungen

3.4 Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Wie im Bericht dargestellt, waren die MAXDOAS-Messungen sehr erfolgreich und lieferten Messdaten, die zur Validation von SCIAMACHY-Produkten verwendet werden konnten, insbesondere Messungen von O₃, NO₂, OCIO, HCHO und BrO. Im Laufe der Messungen ergab sich jedoch eine Reihe von Punkten, an denen die MAXDOAS-Instrumente bzw. die Auswertung weiter verbessert werden sollte:

- **Shutter-Probleme.** Ein Schwachpunkt der DOAS-Instrumente mit CCD ist die Notwendigkeit für einen mechanischen Shutter. Obwohl in den Instrumenten Shutter mit langer Lebensdauer verwendet werden, kam es durch den jahrelangen Betrieb zu mehreren Ausfällen, die gerade bei automatisierten Stationen zu längeren Datenlücken führen können. Als alternative Lösung wurden einige Geräte auf den Betrieb ohne Shutter umgestellt, wobei die Hälfte der CCD abgeklebt wird, und nur noch die freie Hälfte für die eigentliche Messung verwendet wird. Nach Ende der Belichtungszeit wird der Inhalt der belichteten Hälfte schnell in den dunklen Bereich verschoben, und von dort aus langsam ausgelesen. Dadurch lässt sich zwar nur noch die Hälfte der CCD nutzen, es entfällt aber die Notwendigkeit für einen Shutter.

- **Vereisung von Teleskopen:** Zur Verhinderung von Eisbildung und Schneeanhäufung sind die MAXDOAS-Teleskope beheizt. Dies hat aber nicht in allen Fällen die Akkumulation von Schnee im Teleskop verhindert, so dass bei zukünftigen Anwendungen eine stärkere Beheizung in Erwägung gezogen werden sollte.
- **Stromversorgung:** Obwohl alle Geräte an unterbrechungsfreie Stromversorgungen (USV) angeschlossen sind, die Spannungsspitzen verhindern sollen, kam es während des Betriebes an mehreren Stationen nach Stromausfällen zu Beschädigungen der Computer-Hardware. Diesem Punkt sollte bei zukünftigen Installationen noch mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden.
- **Berücksichtigung von Aerosolen im Strahlungstransfer:** Aerosole haben einen großen Einfluss auf den Strahlungstransfer, insbesondere bei Horizontbeobachtung. Im für die Auswertung der Messungen verwendeten Strahlungstransferprogramm SCIATRAN können Aerosole über ihren Typ und ihre Vertikalverteilung detailliert charakterisiert werden. Dennoch werden bei Vergleichen von Messung und Modell systematische Differenzen beobachtet, insbesondere bei hohen Aerosolkonzentrationen oder wenn sich die Blickrichtung der Sonne nähert. Das weist auf Probleme bei der Parametrisierung der Aerosol-Phasenfunktion hin, die für zukünftige Anwendungen gelöst werden sollten.

3.5 Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

Ein Teil der Ergebnisse des Projektes wurde bereits in rezensierten Artikeln veröffentlicht. Zwei weitere Artikel sind zur Zeit in Vorbereitung.

3.6 Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung.

Die Ausgabenplanung wurde weitgehend eingehalten. Aufgrund der Verschiebungen des Zeitplans und der organisatorischen Schwierigkeiten an manchen Messtandorten wurden weniger Reisen zu den Messtandorten durchgeführt, als geplant. Die entsprechenden Mittel wurden deshalb nicht vollständig abgerufen.

Die Zeitplanung musste auf Grund der Startverschiebungen von ENVISAT und der Verzögerungen bei der Bereitstellung der operationellen Datenprodukte überarbeitet werden. Zu Verschiebungen kam es auch durch die unruhige politische Situation in Venezuela, die den Aufbau der Messstation auf dem Pico Espejo bei Merida um über ein Jahr verzögerte. Um das für Merida bestimmte Instrument dennoch für die Validation von SCIAMACHY zu nutzen, wurde es vorübergehend auf der Zugspitze betrieben.

4 Liste der Veröffentlichungen:

4.1 Diplom und Doktorarbeiten

Adukpo, D., Characterisation of a MAX-DOAS Instrument and Application to Satellite Validation, Masters Thesis, University of Bremen, 2002

Oetjen, H., Messungen atmosphärischer Spurengase in Ny-Ålesund, Diplomarbeit, Universität Bremen, 2002.

Heckel, A., Messungen troposphärischer Spurengase mit einem MAXDOAS-Instrument, Diplomarbeit, Universität Bremen, 2003

Wittrock, F., Global observations of Formaldehyde, Dissertation, Universität Bremen, 2005, in Vorbereitung

Medeke, T., Validation von SCIAMACHY NO₂- Daten mit bodengebundenen DOAS- Messungen des Bremer DOAS- Messnetzes (BREDOM), Dissertation, Universität Bremen, 2005, in Vorbereitung

Fietkau, S., Messungen atmosphärischer Spurengase in Nairobi (1°S, 36°E), Dissertation, Universität Bremen, 2005, in Vorbereitung

4.2 In Vorbereitung

S. Fietkau, T. Medeke, A. Richter, N. Sheode, B.-M. Sinnhuber, F. Wittrock, and J.P. Burrows, Comparison of ground-based measurements and model calculations of Bromine Monoxide above Nairobi (1°S, 36°E), Manuskript in Vorbereitung

F. Wittrock et al., Retrieval of trace gas profiles from MAX-DOAS observations, Manuskript in Vorbereitung

H. Oetjen et al., Comparison of modelled and measured OCIO Slant columns for the Arctic Winter 2004/2005, Manuskript in Vorbereitung

4.3 Rezensiert

F. Hendrick, M. Van Roozendael, A. Kylling, A. Petritoli, A. Rozanov, S. Sanghavi, R. Schofield, C. von Friedeburg, T. Wagner, F. Wittrock, D. Fonteyn, and M. De Mazière, Intercomparison exercise between different radiative transfer models used for the interpretation of ground-based zenith-sky and multi-axis DOAS observations, eingereicht bei ACPD, 2005

A.C. Vandaele, C. Fayt, F. Hendrick, C. Hermans, F. Humbled, M. van Roozendael, M. Gil, M. Navarro, O. Puentedura, M. Yela, G. Braathen, K. Stebel, K. Tørnkvist, P. Johnston, K. Kreher, F. Goutail, A. Mieville, J.-P. Pommereau, S. Khaikine, A. Richter, H. Oetjen, F. Wittrock, S. Bugarski, U. Friß, K. Pfeilsticker, R. Sinreich, T. Wagner, G. Corlett, and R. Leigh, An intercomparison campaign of ground-based UV-visible measurements of NO₂, BrO, and OCIO slant columns: Methods of analysis and results for NO₂, *JGR*, **110**, doi:10.1029/2004JD005423, 2005

J. Sommar, I. Wängberg, T. Berg, K. Gårdfeldt, J. Munthe, A. Richter, A. Urba, F. Wittrock, W. H. Schroeder, Circumpolar transport and air-surface exchange of atmospheric mercury at Ny-Ålesund (79° N), Svalbard, spring 2002, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **4**, 1727-1771, 2004

A. Heckel, A. Richter, T. Tarsu, F. Wittrock, C. Hak, I. Pundt, W. Junkermann, and J. P. Burrows, MAX-DOAS measurements of formaldehyde in the Po-Valley, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **4**, 1151-1180, 2004

F. Wittrock, H. Oetjen, A. Richter, S. Fietkau, T. Medeke, A. Rozanov, and J. P. Burrows, MAX-DOAS measurements of atmospheric trace gases in Ny-Ålesund, *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 955-966, 2004

S. R. Aliwell, M. Van Roozendael, P. V. Johnston, A. Richter, T. Wagner, D. W. Arlander, J. P. Burrows, D. J. Fish, R. L. Jones, K. K. Tornkvist, J.-C. Lambert, K. Pfeilsticker, and I. Pundt, Analysis for BrO in zenith-sky spectra; An intercomparison exercise for analysis improvement, *JGR*, doi:10.1029/2001JD000329, 2002

B.-M. Sinnhuber, D. W. Arlander, H. Bovensmann, J. P. Burrows, M. P. Chipperfield, C.-F. Enell, U. Frieß, F. Hendrick, P. V. Johnston, R. L. Jones, K. Kreher, N. Mohamed-Tahrin, R. Müller, K. Pfeilsticker, U. Platt, J.-P. Pommereau, I. Pundt, A. Richter, A. M. South, K. K. Toernkvist, M. Van Roozendael, T. Wagner, and F. Wittrock, Comparison of measurements and model calculations of stratospheric bromine monoxide, *JGR*, doi:10.1029/2001JD000940, 2002

4.4 Konferenzbeiträge

A. Richter, F. Wittrock, S. Fietkau, T. Medeke, A. Ladstätter-Weißmayer, J. P. Burrows, T. Wagner, U. Frieß, G. Hönninger, U. Platt, P.V. Johnston, K. Kreher, SCIAMACHY VALIDATION WITH GROUND-BASED DOAS MEASUREMENTS, *Proceedings of the ACVE workshop at ESTEC*, May 2001.

A. G. Löwe, D. Adukpó, S. Fietkau, A. Heckel, A. Ladstätter-Weißmayer, T. Medeke, H. Oetjen, A. Richter, F. Wittrock and J.P. Burrows J.P. (2002), Multi-Axis-DOAS observations of atmospheric trace gases at different latitudes by the global instrument network BREDOM, *Proc. 10th Sci. Conf. of IAMAS, CACGP and 7th Sci. Conf. of IGAC*, Crete, September 2002
A. Richter, D. Adukpó, S. Fietkau, A. Heckel, A. Ladstätter-Weißmayer, A. Löwe, T. Medeke, H. Oetjen, F. Wittrock, and J. P. Burrows, SCIAMACHY VALIDATION USING GROUND-BASED DOAS MEASUREMENTS OF THE UNIVERSITY OF BREMEN BREDOM NETWORK, *Proc. of Envisat Validation Workshop, Frascati, Italy, 9 – 13 December 2002 (ESA SP-531, August 2003)*

J.-C. Lambert, Blumenstock, T., Boersma, F., Bracher, A., De Mazière, M., Demoulin, P., De Smedt, I., Eskes, H., Gil, M., Goutail, F., Granville, J., Hendrick, F., Ionov, D. V., Johnston, P. V., Kostadinov, I., Kreher, K., Kyrilo, E., Martin, R., Meier, A., Navarro-Comas, M., Petritoli, A., Pommereau, J.-P., Richter, A., Roscoe, H. K., Sioris, C., Sussmann, R., Van Roozendael, M., Wagner, T., Wood, S., and Yela, M.: Geophysical Validation of SCIAMACHY NO₂ Vertical Columns: Overview of Early 2004 Results, in: *Proc. ACVE-2 workshop*, 3–7 May 2004, ESA-ESRIN, Frascati, Italy, SP-562, 2004

J.-C. Lambert, M. Allaart, S. B. Andersen, T. Blumenstock, G. Bodeker, E. Brinksma, C. Cambridge, M. De Mazière, P. Demoulin, P. Gerard, M. Gil, F. Goutail, J. Granville, D. V. Ionov, E. Kyrö, M. Navarro-Comas, A. Piters, J.-P. Pommereau, A. Richter, H. K. Roscoe, H. Schets, J.D. Shanklin, T. Suortti, R. Sussmann, M. Van Roozendael, C. Varotsos, T. Wagner, S. Wood & M. Yela, FIRST GROUND-BASED VALIDATION OF SCIAMACHY V5.01 OZONE COLUMN, *Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2) ESA-ESRIN, Frascati, Italy, 3-7 May 2004 (ESA SP-562, August 2004) ESC01JL*

A. Richter, Burrows, J. P., Fietkau, S., Medeke, T., Notholt, J., Oetjen, H., Sierk, B., Warneke, T., Wittrock, F., Dix, B., Friess, U., Wagner, T., Blumenstock, T., Griesfeller, A., Sussmann, R., Rockmann, A., and Schulz, A.: A scientific NO₂ product from SCIAMACHY: First results and validation, in: *Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2) ESA-ESRIN, Frascati, Italy, 3-7 May 2004 (ESA SP-562, August 2004) EPOSCAR*

M. Van Roozendael, I. De Smedt, C. Fayt, F. Hendrick, H. Oetjen, F. Wittrock, A. Richter, O. Afe, FIRST VALIDATION OF SCIAMACHY BRO COLUMNS FIRST VALIDATION OF SCIAMACHY BRO COLUMNS, *Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2) ESA-ESRIN, Frascati, Italy, 3-7 May 2004 (ESA SP-562, August 2004) ESC02MVR*

4.5 Poster

S. Fietkau, T. Medeke, A. G. Löwe, A. Richter, F. Wittrock, and J. P. Burrows, Ground-based DOAS Measurements in the Tropics, First International DOAS Workshop, University of Heidelberg, September 13, 2001

S. Fietkau, T. Medeke, A. G. Löwe, A. Ladstätter-Weissenmayer, A. Richter, F. Wittrock, and J. P. Burrows, BREDOM - a global network of DOAS instruments for atmospheric research and satellite validation, 67. Annual Meeting of the Deutschen Physikalischen Gesellschaft e.V. (DPG), Leipzig, March 19, 2002

S. Fietkau, T. Medeke, D.C. Adukpo, A. Ladstätter-Weissenmayer, A.G. Löwe, H. Oetjen, A. Richter, F. Wittrock, and J. P. Burrows, Multi-axis DOAS observations of atmospheric trace gases in Nairobi and Bremen, 7th Scientific Conference of the International Global Atmospheric Chemistry Project (IGAC), Crete, Greece, September 18-25, 2002

H. Oetjen, D. Adukpo, S. Fietkau, A. Löwe, T. Medeke, A. Richter, A. Rozanov, F. Wittrock, and J.P. Burrows, Multi-axis DOAS observations of atmospheric trace gases, Sixth European Symposium, Gothenburg, Sweden, September 2-6, 2002

S. Fietkau, D.C. Adukpo, A. Ladstätter-Weissenmayer, T. Medeke, H. Oetjen, A. Richter, F. Wittrock, and J. P. Burrows, First Results of Multi Axis DOAS Measurements in Nairobi, 67. Annual Meeting of the Deutschen Physikalischen Gesellschaft e.V. (DPG), Hannover, March 27, 2003

T. Medeke, D.C. Adukpo, S. Fietkau, A. Ladstätter-Weissenmayer, H. Oetjen, A. Richter, F. Wittrock and J. P. Burrows, Multi-axis DOAS observations of atmospheric trace gases in Bremen, 67. Physikertagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft e.V. (DPG), Hannover, March 27, 2003

S. Fietkau, D.C. Adukpo, A. Ladstätter-Weissenmayer, T. Medeke, H. Oetjen, A. Richter, F. Wittrock, and J. P. Burrows, One Year of Ground-based Multi Axis DOAS Measurements in Nairobi, 2nd International DOAS Workshop, University of Heidelberg, September 18, 2003

H. Oetjen, S. Fietkau, T. Medeke, A. Richter, A. Rozanov, F. Wittrock, and J. P. Burrows, MAX-DOAS measurements in Ny-Ålesund and during the Andøya Campaign in 2003, 2nd International DOAS Workshop, Heidelberg, September 17-19, 2003,

H. Oetjen, F. Wittrock, S. Fietkau, A. Ladstätter-Weissenmayer, T. Medeke, A. Richter, F. Wittrock, and J. P. Burrows, Observations of Atmospheric Trace Gases from 1994 to 2003, EGS-AGU-EUG Joint Assembly, Nice, France, April 6 – 11, 2003

T. Medeke, S. Fietkau, A. Ladstätter-Weissenmayer, H. Oetjen, A. Richter, F. Wittrock and J. P. Burrows, Multi-axis DOAS observations of atmospheric trace gases at the Greenland ice cap, 68. Physikertagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft e.V. (DPG), München, March 29, 2004

S. Fietkau, A. Ladstätter-Weissenmayer, T. Medeke, H. Oetjen, A. Richter, N. Sheode, B.M. Sinnhuber, F. Wittrock, and J.P. Burrows, BrO measurements in Nairobi (1°S, 36°E) with the multi-axis DOAS method, EGU – 1st General Assembly (European Geoscience Union), Nice, France, April 29, 2004

T. Medeke, S. Fietkau, A. Ladstätter-Weißmayer, H. Oetjen, A. Richter, F. Wittrock and J. P. Burrows, Multi-axis DOAS observations of atmospheric trace gases at the Greenland ice cap, European Geosciences Union, 1st General Assembly, Nice, France, April 29, 2004

S. Fietkau, A. Ladstätter-Weißmayer, T. Medeke, H. Oetjen, A. Richter, F. Wittrock and J. P. Burrows, SCIAMACHY NO₂ Validation with BREDOM, Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), Frascati, Italy, May 3-7, 2004

S. Fietkau, T. Medeke, A. Richter, N. Sheode, B.-M. Sinnhuber, F. Wittrock, and J.P. Burrows, Comparison of ground-based measurements and model calculations of bromine monoxide in Nairobi (1S, 36E), 69. Annual Meeting of the Deutsche Physikalische Gesellschaft e.V. (DPG), Berlin, March 8, 2005

S. Fietkau, T. Medeke, A. Richter, N. Sheode, B.-M. Sinnhuber, F. Wittrock, and J.P. Burrows, Comparison of ground-based measurements and model calculations of bromine monoxide in Nairobi (1S, 36E), European Geosciences Union General Assembly, Vienna, Austria, April 24 - 29, 2005

T. Medeke, S. Fietkau, H. Oetjen, A. Richter, F. Wittrock and J. P. Burrows, SCIAMACHY validation with the BREDOM network, European Geosciences Union General Assembly, Vienna, Austria, April 24 - 29, 2005

H. Oetjen, F. Wittrock, A. Richter., and J. P. Burrows, MAX-DOAS Observations of Iodine Monoxide at Different Coastal Measurement, European Geosciences Union General Assembly, Vienna, Austria, April 24 – 29, 2005

4.6 Vorträge

S. Fietkau, D. Adukpo, T. Medeke, H. Oetjen, A. Richter, F. Wittrock, and J.P. Burrows, Ground-based DOAS Measurements in Nairobi (1°S, 37°E), Opening Ceremony of the UB/UNEP Ground-based DOAS Station in Nairobi, United Nations Environmental Programme UNEP), Nairobi, February 27, 2003

J.P. Burrows, and S. Fietkau, Opening of the SCIAMACHY Validation Ground-based Station at UNEP during the SCIA-Value by the DLR Falcon, Opening Ceremony of the of the UB/UNEP Ground-Based DOAS Station in Nairobi, United Nations Environmental Programme UNEP), Nairobi, February 27, 2003

A. Richter, O. Afe, H. Bovensmann, M. Bruns, M. Buchwitz, S. Fietkau, A. Heckel, T. Medeke, S. Noel, H. Oetjen, A. Rozanov, V. Rozanov, C. von Savigny, B. Sierk, P. Wang, F. Wittrock, M. Wuttke, and J. P. Burrows, SCIAMACHY: first UV/vis Results and DOAS Validation Measurements, NASA Goddard Space Flight Center, March 27, 2003

D. Adukpo, S. Fietkau, A. Heckel, A. Ladstätter-Weißmayer, A. Löwe, T. Medeke, H. Oetjen, A. Richter, F. Wittrock, and J. P. Burrows, SCIAMACHY validation with the BREDOM ground-based DOAS instruments, 3rd GSVT Meeting, University of Bremen, July 7, 2003

A. Richter, O. Afe, K. Bramstedt, H. Bovensmann, S. Fietkau, T. Medeke, H. Oetjen, B. Sierk, F. Wittrock, and John P. Burrows, One year of SCIAMACHY UV/vis Nadir Measurements, 2nd international DOAS Workshop, University of Heidelberg, September 18, 2003

A. Richter, O. Afe, H. Bovensmann, M. Bruns, M. Buchwitz, K.-U. Eichmann, S. Fietkau, A. Heckel, T. Medeke, S. Noel, H. Oetjen, A. Rozanov, V. Rozanov, C. von Savigny, A.-M. Schmoltner, B. Sierk, M. Sinnhuber, P. Wang, F. Wittrock, and J. P. Burrows, SCIAMACHY on ENVISAT: Results from the first 18 Months, NOAA, Boulder, USA, April 20, 2004

A. Richter, O. Afe, B. Sierk, A.-M. Schmoltner, F. Wittrock, and J. P. Burrows, NADIR UV/VIS TRACE GAS MEASUREMENTS FROM SCIAMACHY - COMPARISON WITH GOME RESULTS, July 2004.

T. Medeke, S. Fietkau, H. Oetjen, A. Richter, F. Wittrock, and J.P. Burrows, SCIAMACHY validation with the BREDOM network, SCIAMACHY Validation Workshop (including GSVT end meeting), Bremen, Germany, December 6-8, 2004

S. Fietkau, D. Adukpo, T. Medeke, H. Oetjen, A. Richter, F. Wittrock, and J.P. Burrows, Ground-based Measurements of atmospheric trace gases in Nairobi (1°S, 37°E), University of Nairobi, March 10, 2005

F. Wittrock, S. Fietkau, A. Heckel, T. Medeke, H. Oetjen, A. Richter, F. Wittrock, and J.P. Burrows, MAXDOAS observations of atmospheric trace gases, 2nd international DOAS Workshop, University of Heidelberg, September 17, 2003