

# **Endbericht**

**Teilvorhaben des Instituts für Umweltphysik, Universität  
Bremen (FKZ 01SF9994)**

**„Validierung von ENVISAT Spurengasverteilungen durch Vergleich  
mit GOME/ERS-2 und anderen Satelliteninstrumenten“**

**und**

**„Prozeßstudie zur Tag-Nacht-Variation und Dämmerungschemie  
von Stick- und Halogenoxiden in der unteren und mittleren  
Stratosphäre“**

Vorhabenszeitraum: 01.03.2000 -31.12.2004

im Rahmen des HGF-Vernetzungsfonds  
„Generierung und Validierung von Datenprodukten aus ENVISAT  
Messungen sowie deren Nutzung zur Erforschung der oberen  
Troposphäre und Stratosphäre“

Koordinator: Prof. Dr. H. Fischer, FZ Karlsruhe

von

A. Bracher, J. Burkert, B.-M. Sinnhuber, N. Sheode, H. Bovensmann, M. Weber,  
K.-U. Eichmann, J. P. Burrows

Universität Bremen  
Fachbereich 1 – Physik und Elektrotechnik / Institut für Umweltphysik  
Otto-Hahn-Allee 1, Postfach 330440, 28334 Bremen

Dezember 2004

Bearbeiter/-in:

Dr. Astrid Bracher, Dr. Jörn Burkert, Dr. B.-M. Sinnhuber  
bracher@uni-bremen.de  
Tel.: 0421/218-3573  
Fax.: 0421/218-4555

1. Zusammenfassende Darstellung .....	3
1.1 Aufgabenstellung .....	3
1.2 Voraussetzungen unter denen Vorhaben durchgeführt wurde .....	4
1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens .....	4
1.3.1 Zeitlicher Verlauf der Aktivitäten im Teilprojekt „Validation mit Satellitendaten und Bestimmung von Ozonabbauraten aus ENVISAT-Daten“ .....	4
1.3.2 Zeitlicher Verlauf der Aktivitäten im Teilprojekt „Prozessstudie zur Stick- und Halogenoxidchemie“ .....	6
1.4 Wissenschaftlich-Technischer Stand zu Beginn des Vorhabens .....	7
1.4.1 Teilprojekt „Validation mit Satellitendaten und Bestimmung von Ozonabbauraten aus ENVISAT-Daten“ .....	7
1.4.2 Teilprojekt „Prozeßstudie zur Stick- und Halogenoxidchemie“ .....	7
1. 5 Zusammenarbeit mit Dritten .....	7
2. Eingehende Darstellung .....	9
2.1 Erzielte Ergebnisse.....	9
2.1.1. Ergebnisse im Teilprojekt „Validation mit Satellitendaten und Bestimmung von Ozonabbauraten aus ENVISAT-Daten“ .....	9
2.1.2 Ergebnisse im Teilprojekt „Prozessstudie zur Stick- und Halogenoxidchemie“ .....	22
2.2 Voraussichtlicher Nutzen / Verwertung der Ergebnisse.....	36
2.3 Fortschritt bei anderen Stellen.....	37
2.4 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen.....	37
2.4.1 Rezensierte Publikationen .....	37
2.4.2 Konferenzbeiträge und Berichte.....	39
2.4.3 Teilnahme an Veranstaltungen .....	43
3. Literaturangaben.....	43

# 1. Zusammenfassende Darstellung

## 1.1 Aufgabenstellung

Das Teilvorhaben bestand aus zwei Teilprojekten mit einer Laufzeit vom 1.8.2000 bis zum 31.12.2004. Im Teilprojekt „Validierung von ENVISAT Spurengasverteilungen durch Vergleich mit GOME/ERS-2 und anderen Satelliteninstrumenten“ wurden ausgewählte Level-2 Datenprodukte (Spurengasverteilungen) der ENVISAT Instrumente MIPAS, GOMOS und SCIAMACHY mit zeitlich und räumlich koinzidenten Messungen von GOME/ERS2 und anderen Satellitenexperimenten validiert. Die Satelliteninstrumente GOME, HALOE/UARS, SAGE II/ERBS und TOMS/EP bildeten wegen ihres langjährigen Betriebs im All und der damit verbundenen hohen Datenqualität den Kern der Satellitenvalidierung. Als eine erste wissenschaftliche Anwendung wurden im Rahmen einer Fallstudie chemische Abbauraten von Ozon in der Arktis unter der Berücksichtigung der diabatischen Heizraten für den ersten Winter nach Start von ENVISAT abgeleitet und mit den entsprechenden Resultaten von GOME/ERS2 verglichen. Im Teilprojekt „Prozeßstudie zur Tag-Nacht-Variation und Dämmerungschemie von Stick- und Halogenoxiden in der unteren und mittleren Stratosphäre“ wurde die homogene und heterogene Halogenoxid-Chemie in der unteren und mittleren Stratosphäre und deren Kopplung mit der  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$ -Chemie untersucht. In diesem Rahmen ist u. a. die Tag-Nacht-Variation von  $\text{NO}_2$ , die Kopplung zwischen Bromchemie und Stickoxidchemie sowie die Dämmerungschemie von OCIO in hohen Breiten untersucht worden. Die Untersuchungen zur Dämmerungschemie von OCIO – insbesondere die Berücksichtigung der Sonnenzenitwinkel-abhängigen Variationen von photoaktiven Substanzen entlang des Lichtwegs der Messungen („chemical enhancement factor“) – haben zu einem besseren Verständnis der OCIO Messungen beigetragen.

Die Ziele dieses Teilvorhabens lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- i) Durch den Vergleich von globalen Messungen der ENVISAT-Sensoren SCIAMACHY, GOMOS und MIPAS mit Messungen anderer Satellitensensoren (z.B. GOME/ERS-2, TOMS etc.) wurden die Datenprodukte der ENVISAT-Sensoren validiert. Die dokumentierte Qualität der ENVISAT-Datenprodukte dient als Grundlage für jegliche weitere Nutzung der Daten im Rahmen von wissenschaftlichen Studien.
- ii) Als eine erste wissenschaftliche Anwendung wurden im Rahmen einer Fallstudie chemische Abbauraten von Ozon in der Arktis unter der Berücksichtigung der diabatischen Heizraten für den ersten Winter nach Start von ENVISAT abgeleitet und mit den entsprechenden Resultaten von GOME/ERS2 verglichen. Dabei wurde die Sensitivität der Messgenauigkeit der drei ENVISAT-Experimente auf die chemischen Ozonabbauraten im Polarwirbel untersucht. Durch die Entwicklung von Methoden im Rahmen dieser Studie ist eine Grundlage für die routinemäßige Bestimmung von Ozonabbauraten aus Satellitenmessungen gelegt worden.
- iii) Im Rahmen einer umfangreichen Prozessstudie wurden SCIAMACHY, MIPAS und GOMOS Datensätze dazu verwendet, das bisherige Verständnis der Dämmerungschemie der Stick- und Halogenoxide und die Auswirkungen auf Ozonabbauraten detailliert zu untersuchen. Resultate (zusätzlich ausgewertete SCIAMACHY-Daten, Verbesserung der Modellparametrisierung) dieser

Untersuchungen wurden im Rahmen des Verbundprojekts den Partnern zur Verfügung gestellt.

## 1.2 Voraussetzungen unter denen Vorhaben durchgeführt wurde

Das vorliegende Teilvorhaben war Bestandteil des HGF-Vernetzungsfonds „Generierung und Validierung von Datenprodukten aus ENVISAT Messungen sowie deren Nutzung zur Erforschung der oberen Troposphäre und Stratosphäre“.

Die Voraussetzungen zur erfolgreichen Durchführung des Teilvorhabens war der fehlerfreie Betrieb des ENVISAT Satelliten und seiner Instrumente für die Atmosphärenchemie und der für die Validierung notwendigen anderen Satelliteninstrumente (GOME, HALOE, TOMS, SAGE II). Seit Herbst 2001 werden aufgrund von Finanzierungsproblemen aber jeweils nur noch 50% aller SAGE II und HALOE-Daten ausgewertet, was dennoch einen ausreichenden Datensatz für die Validation bietet. Seit Ende Juni 2003 können nach dem Ausfall des Taperecorders auf ERS-2 nur noch wenige Orbits von GOME aufgezeichnet werden. Daher konnten globale Vergleiche mit SCIAMACHY Gesamtsäulen nur für die Zeit von Juli 2002 bis Juli 2003 durchgeführt werden. Des weiteren wurden verschiedene Modelle (0-D, 1-D, 2-D und 3-D Chemie-Transport Modelle) benötigt um zahlreiche Prozessstudien zur Stick- und Halogenoxidchemie durchzuführen. Hierbei wurden auch andere Datensätze aus der „Main Validation“ Phase, die im Rahmen des Vernetzungsfonds zur Verfügung standen, benutzt.

Die ca. 15 monatige Verschiebung des ENVISAT-Satellitenstarts und die Verzögerung der Bereitstellung von ENVISAT-Daten führte zu einer Änderung des geplanten Arbeits-, Zeit- und Finanzierungsplans innerhalb dieses Teilvorhabens. Bis zum Ende des Projektes standen keine Datenprodukte von H<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub>-Profilen aus SCIAMACHY-Limbmessungen zur Verfügung. Daher konnte für diese Produkte keine Validation erfolgen. Da bislang die Datenqualität von GOMOS Tagmessungen ungenügend und auch der Ozondatensatz von SCIAMACHY-Limbauswertungen zu lückenhaft ist, konnten für die Berechnung der chemischen Ozonabbauraten im arktischen polaren Vortex nur MIPAS-Ozondaten genutzt werden.

## 1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Hervorgerufen durch die Verzögerungen beim Start von Envisat und der Bereitstellung von ENVISAT-Daten, hat sich das Erreichen der Meilensteine gemäß Originalantrag um etwa 18 Monate verschoben. Die Vorhabensziele wurden alle erreicht, es wurde lediglich durch die verzögerte Bereitstellung der operationellen ENVISAT-Datenprodukte (bzw. bei SCIAMACHY lagen gar keine H<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub>-Profile vor) auf andere (wissenschaftliche) ENVISAT-Datenprodukte zurückgegriffen. Die geplanten Arbeiten aus dem Originalantrag sind schwarz markiert, wohingegen weiterführende zusätzliche Arbeiten rot markiert sind.

### 1.3.1 Zeitlicher Verlauf der Aktivitäten im Teilprojekt „Validation mit Satellitendaten und Bestimmung von Ozonabbauraten aus ENVISAT-Daten“

11/00	Entwicklung von Tools zur Koinzidenzvorhersage, <b>Langzeituntersuchung über globalen Vergleich von mit GOME, TOMS und Dobson-Bodenstationen bestimmten Gesamt-Ozonsäulen, Untersuchung über Vergleich von mit</b>
-------	--

	<b>GOME und HALOE gemessenen Ozonprofilen</b> , Test der ESA Software Tools für die Bearbeitung von ENVISAT-Daten
09/01	Verbesserung der Koinzidenzberechnung von mit verschiedenen Satellitensensoren zu unterschiedlichen Zeiten gemessenen Luftmassen durch die Berücksichtigung dynamischer Effekte, <b>Langzeituntersuchung über globalen Vergleich von mit GOME und SAGE II bestimmten Ozonprofilen unter Berücksichtigung dynamischer Aspekte, Vergleich umfangreicher Datensätze von GOME und TOMS-Gesamt-Ozonsäulen unter Einordnung der Daten in geografische Quadrate</b>
5/02	Vorbereitung des Datentransfers und der Datenvisualisierung. <b>Erste Validierung von wissenschaftlichen SCIAMACHY-Limb-Ozon- und NO<sub>2</sub>-Profilen mit HALOE, SAGE II und POAM.</b>
09/02	Validierung erster operationeller Datenprodukten von MIPAS, SCIAMACHY (nur Nadir-Messungen) und GOMOS (erst ab Ende 10/02) mit GOME, HALOE, SAGE II, TOMS. „Eigentlicher“ Beginn der „ENVISAT Commissioning Phase“.
5/03	„Eigentlicher“ Beginn der „ENVISAT Main Validation Phase“. Fortsetzung Vergleich der ENVISAT Instrumente MIPAS, GOMOS und SCIAMACHY untereinander <b>und Kreuz-Validation von nicht-operationellen Produkten von MIPAS-IMK und SCIAMACHY-IUP (Sept-Okt 2002). Validierung von wissenschaftlichen SCIAMACHY Ozon- und NO<sub>2</sub>-Profilen aus Sonnen- und Mondokkultations mit HALOE, SAGE II und POAM.</b> Fortsetzung der langfristigen Validierungsaktivitäten
3/04	Validation von Datenprodukten nach Überarbeitung der Datenverarbeitungssoftware bei der ESA und am DFD
5/04	Fallstudie zur Bestimmung der Ozonabbauraten aus ENVISAT Daten im arktischen Winter-Frühjahr 2002/2003 und 2003/2004, Vergleich mit Ozonabbauraten aus FZJ-Studie, Fortsetzung der langfristigen Validierungstätigkeiten. Kreuz-Validation von GOMOS, MIPAS <b>und nicht-operationellen Produkten von MIPAS-IMK und SCIAMACHY-IUP (Okt-Nov 2003).</b>
11/04	Erstellung des Endberichts

Die Meilensteine sind zu folgenden Zeiten erreicht worden, in rot sind zusätzliche Arbeiten, die im Bewilligungsantrag nicht vorgesehen waren, aufgeführt:

M1	4/01	Bericht über die erstellten Tools zur Koinzidenzanalyse <b>und die Untersuchung über Vergleich von mit GOME und HALOE gemessenen Ozonprofilen im Jahr 1998</b>
M2	02/02	Bericht über die Verbesserung der Koinzidenzanalyse durch die Berücksichtigung dynamischer Effekte, <b>die Untersuchungen zum globalen Vergleich von Gesamtozonsäulen gemessen mit TOMS, GOME und an Dobson-Stationen und zum globalen Vergleich von mit GOME und SAGEII gemessenen Ozonprofilen unter Berücksichtigung dynamischer Aspekte,</b> und Test der ESA Software Tools für die Bearbeitung von ENVISAT-Daten
M3	12/02	Bericht zur ersten Validation mit ENVISAT Daten von MIPAS und SCIAMACHY und Empfehlungen zur Optimierung der operationellen Auswertesoftware der ESA und des DFD's im Rahmen des ENVISAT Validation Workshop
M4	8/03	Bericht zur ersten Validation mit ENVISAT Daten von GOMOS-Daten, MIPAS NO <sub>2</sub> - und CH <sub>4</sub> -Profilen und SCIAMACHY Limb-Profilen mit

		Empfehlungen zur Optimierung der operationellen Auswertesoftware der ESA und des DFD's (Bericht an die ESA über Delta-Validation) und zum Vergleich der ENVISAT Daten MIPAS, GOMOS und SCIAMACHY untereinander
M5	5/04	Bericht zur Validation der ENVISAT Daten von MIPAS, GOMOS und SCIAMACHY nach Optimierung der operationellen Auswertesoftware auf dem Second Workshop on Atmospheric Chemistry of ENVISAT (ACVE-2)
M6	10/04	Bericht zur Bestimmung der Ozonabbauraten aus ENVISAT Daten
M7	12/04	Endbericht

### 1.3.2 Zeitlicher Verlauf der Aktivitäten im Teilprojekt „Prozessstudie zur Stick- und Halogenoxidchemie“

3/2001	Anpassung und Optimierung des photochemischen Modells zur Simulation von Tag-Nacht-Variationen der Daten von SCIAMACHY, GOMOS und MIPAS
9/2002	Verifikation der Modelle mit Boden-, GOME- und AMAXDOAS Daten
3/2003	Auswertung von SCIAMACHY Okkultationsdaten in Zusammenarbeit mit der SCIAMACHY Begleitstudie
7/2003	Analyse von ENVISAT-Orbit und Beobachtungsgeometrien der Instrumente SCIAMACHY, MIPAS und GOMOS zur Auswahl geeigneter Datensätze mit Hilfe des Earth Observation Swath and Orbit Visualisation Tools (ESOV)
10/2003	Zusammenstellung geeigneter Datensätze für mittlere und hohe Breiten aus SCIAMACHY, MIPAS und Daten der VINTERSOL-EUPLEX Kampagne
3/2004	Simulation und Interpretation der SCIAMACHY und MIPAS Daten mit Hilfe eines photochemischen Modells, Untersuchungen zur NO <sub>2</sub> -Photolyserate
11/2004	Erstellung des Abschlußberichts

Die Meilensteine sind zu folgenden Zeiten erreicht worden:

M1	4/2001	Bericht zur Optimierung und Verifikation des Box-Trajektorien-Modell
M2	2/2002	Bericht zu Strategien und Tools zur Bestimmung von Koinzidenzen von GOMOS, MIPAS und SCIAMACHY Messungen derselben Luftmasse
M3	10/2003	Bereitstellung von Datensätzen aus SCIAMACHY Okkultationsmessungen
M4	12/2003	Bereitstellung eines validierten Satzes von MIPAS und SCIAMACHY Messungen aus operationellen und wissenschaftlichen Daten
M5	11/2004	Abschlussbericht mit den Ergebnissen und Schlussfolgerungen der Simulationsläufe

## **1.4 Wissenschaftlich-Technischer Stand zu Beginn des Vorhabens**

### **1.4.1 Teilprojekt „Validation mit Satellitendaten und Bestimmung von Ozonabbauraten aus ENVISAT-Daten“**

Mit zunehmender Verfügbarkeit von qualitativ hochwertigen Satellitendaten ist die Validation von Datenprodukten neuer Satellitensensoren durch den Vergleich mit Datenprodukten anderer Satellitensensoren eine effiziente Ergänzung zu den herkömmlichen Validationsaktivitäten (Vergleich mit in-situ Messungen, Boden-, Flugzeugkampagnen). Die Validation der ENVISAT-Sensoren MIPAS, GOMOS, und SCIAMACHY ist daher ergänzend zu den Validationskampagnen der ESA und der nationalen Raumfahrtagenturen (vgl. auch Anhang zum Gesamtkonzept des Verbundprojektes) erfolgt. Die Bestimmung von Ozonabbauraten im Polarwirbel gestaltet sich auf Grund der Kopplung von chemischen und dynamischen Abbauprozessen als messtechnisch sehr schwierig. Verschiedene experimentelle Methoden unter Benutzung von Ozonsonden-, Ballon- und Satellitendaten wurden dazu bereits entwickelt (siehe z. B. Diskussion in Woyke et al. 1999). Die Ergebnisse der verschiedenen Methoden weichen noch um 30% bis 50% von einander ab. Von Eichmann et al. (2002) und Eichmann (2001) wurden erfolgreich Ozonabbauraten für die arktischen Winter 1995 bis 2000 aus GOME-Ozonprofilaten abgeleitet. Durch die Verwendung der im Vergleich zu GOME horizontal besser aufgelösten Ozonprofile von GOMOS, MIPAS und SCIAMACHY ergibt sich damit die Möglichkeit, diese Methode routinemäßig einzusetzen. Hinzu kommt, dass diese Berechnungen die GOME-Berechnungen ablösen, da ab dem Winter 2000/2001 aufgrund der unterschiedlichen Degradation des von GOME gemessenen Sonnen- und Erdspektrums keine Ozonprofile mehr aus GOME abgeleitet werden können (Bramstedt et al. 2003).

### **1.4.2 Teilprojekt „Prozeßstudie zur Stick- und Halogenoxidchemie“**

Studien zur Stickoxid- und Halogenoxidchemie nahmen und nehmen auf Grund ihrer Wichtigkeit einen breiten Raum in der Erforschung der Ozonabbaumechanismen ein (EC 97, WMO 99, Woyke et al. 1999). Trotzdem gibt es noch eine Reihe ungeklärter Fragen (s.o.) bzgl. des Ozonabbaus und der Stick- und Halogenoxidchemie während der polaren Dämmerung. Durch die ENVISAT-Instrumente sind erstmals Datensätze verfügbar, welche die Atmosphäre bei Tageslicht (SCIAMACHY, eingeschränkt: GOMOS und MIPAS), in der Dämmerung (GOMOS, MIPAS, eingeschränkt: SCIAMACHY) und in der Dunkelheit (GOMOS, MIPAS) charakterisieren. Durch die Kombination der Datensätze mit Modellrechnungen und den Vergleich von gemessenen und modellierten Spurengaskonzentrationen wird ein Beitrag geleistet, die vorhandenen Diskrepanzen beim Verständnis der Ozonabbauraten und der Stick- und Halogenoxidchemie zu verstehen.

## **1. 5 Zusammenarbeit mit Dritten**

Das vorliegende Teilvorhaben war Bestandteil des HGF-Vernetzungsfonds „Generierung und Validierung von Datenprodukten aus ENVISAT Messungen sowie deren Nutzung zur Erforschung der oberen Troposphäre und Stratosphäre“. Im Rahmen dieses Vernetzungsfonds fand eine besonders enge Zusammenarbeit mit folgenden Arbeitsgruppen statt:

- AME-Team des Instituts für Meteorologie und Klimaforschung (IMK) am Forschungszentrum Karlsruhe im Rahmen der Arbeiten zur Kreuzvalidierung

von MIPAS\_IMK-IAA-Spurengasprodukten mit SCIAMACHY\_IUP und GOMOS\_ACRI-Produkten und im Rahmen zur Interpretation der SCIAMACHY BrO Messungen (dabei wurden vom IMK Karlsruhe MIPAS Messungen von CFC-11 zur Verfügung gestellt)

- im Rahmen der Validierung operationeller MIPAS-Spurengas-Produkten mit dem DLR-Institut für Methodik der Fernerkundung (Dr. G. Schwarz) und DLR-Institut für Physik der Atmosphäre (Dr. A. Fix)
- in Rahmen der Prozessstudie der VINTERSOL-EUPLEX Kampagne mit dem FZ-Jülich (Dr. F. Stroh)
- Institut für Umweltphysik Heidelberg im Rahmen der Zusammenarbeit zur Interpretation von GOME OCIO Messungen statt. Dazu wurden dem IUP Heidelberg photochemische Modellrechnungen zur Verfügung gestellt.

Darüber hinaus fand eine Zusammenarbeit mit Gruppen außerhalb des Vernetzungsfonds statt:

- im Rahmen der Validierung operationeller ENVISAT-Spurengas-Produkten mit dem Atmospheric Chemistry Validation Team - Model Assimilation und Satellite Intercomparison Subgroup (ACVT-MASI) und ESA
- im Rahmen der Validierung von wissenschaftlichen Spurengasprodukten aus SCIAMACHY-Limbbeobachtungen im EU-Projekt „Towards the Prediction of Stratospheric Ozone“ (TOPOZ III; Koordinator Dr. W. Kouker; IMK-FZK)
- im Rahmen der Kreuzvalidierung von MIPAS\_IMK-IAA-Spurengasprodukten mit SCIAMACHY\_IUP-Produkten im EU-Projekt „Advanced MIPAS Level-2 Data Analysis“ (AMIL2DA; Koordinator Dr. T. von Clarmann, IMK-FZK) und mit dem Instituto de Astrofísica de Andalucía (IAA) (Dr. B. Funke, Dr. M. Lopez-Puertas)
- im Rahmen der Validierung von wissenschaftlichen Spurengasprodukten aus SCIAMACHY-Sonnen- und Mondokkultationsbeobachtungen im AFO 2000-Projekt „Synoptical analysis of chemical constituents by advanced satellite data assimilation“ (SACADA, Koordinator Dr. H. Elbern, EURAT, Uni. Köln) und dem BMBF-Projekt (FKZ 07UFE12/8)
- im Rahmen der Validierung von GOMOS-Spurengas-Produkten des Prototyp-Prozessors von ACRI mit ACRI-France (Dr. G. Barrot):
- im Rahmen der Validierung wissenschaftlicher GOMOS-Spurengas-Produkte des LPCE mit SCIAMACHY\_IUP Mondokkultationen mit dem Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement (LPCE) am Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS, Dr. J.-B. Renard)
- Im Rahmen der Validierung operationeller MIPAS-Spurengas-Produkten mit der University of Oxford (Dr. A. Dudhia)

## 2. Eingehende Darstellung

### 2.1 Erzielte Ergebnisse

#### 2.1.1. Ergebnisse im Teilprojekt „Validation mit Satellitendaten und Bestimmung von Ozonabbauraten aus ENVISAT-Daten“

##### 2.1.1.1 Tools zur Koinzidenzanalyse und Verbesserung derer durch die Berücksichtigung dynamischer Effekte und Test der ESA Software Tools für die Bearbeitung von ENVISAT-Daten (Meilensteine 1 und 2)

Für den Vergleich der Spurengasdaten verschiedener Satelliteninstrumente wurden Kollokationen durch die Auswahl von koinzidenten Messungen bestimmt. Dabei wurden als erstes Datenbanken der für die Validierung notwendigen anderen Satelliteninstrumente (GOME, HALOE, TOMS, SAGE II) aufgebaut. Für die Entwicklung von Tools für die Koinzidenzanalyse, wurden als Koinzidenzkriterien für den Vergleich von GOME Ozonprofilen mit HALOE und SAGE II nur Messungen ausgewählt, die am gleichen Tag und im Abstand von 160 km (innerhalb des GOME-Groundpixels) erfolgten. Da GOME/ERS-2 und ENVISAT nur im Abstand von etwa 30 Minuten in der selben Umlaufbahn fliegen, sind die Ergebnisse recht einfach auf die ENVISAT-Instrumente übertragbar. Ebenso wurden in einer Langzeituntersuchung über einen Zeitraum von 5 Jahren mit verschiedenen Instrumenten (GOME, TOMS und Dobson-Bodenstationen) und Algorithmen bestimmte Gesamt-Ozonsäulen global miteinander verglichen. Zusätzlich wurde mit IDL-Software ein Programm entwickelt, dass die statistische Auswertung für die Validation der ENVISAT-Spurengase mit anderen Satelliteninstrumenten gemessenen Level-2-Daten ermöglicht. Diese Arbeiten wurden in Bramstedt et al. 2002, Bramstedt et al. 2003 und Bracher et al. 2004a veröffentlicht. Des weiteren wurde eine Methode entwickelt, um umfangreiche Datensätzen von GOME und TOMS-Gesamt-Ozonsäulen, bei denen es Tausende von Kollokationen am Tag gibt, miteinander zu vergleichen. Dabei wurden die Ozondaten in geografische Quadrate eingeordnet und gemittelt, anschließend miteinander verglichen.

Für langlebige Substanzen, wie z.B. Ozon in der unteren Stratosphäre, entstehen durch Transport Gradienten in der horizontalen Verteilung. Der Meridionaltransport ist am stärksten in der Winterhemisphäre. Am Rande des Polarwirbels entstehen sehr hohe Ozonwerte, die zu beiden Seiten stark abnehmen. Dies erschwert die Validierung an der Grenze von verschiedenen Luftmassen. Eine Methode zur Bestimmung der Ursprünge der Luftmassen ist durch die PV (potentielle Wirbelstärke) -Verteilung gegeben, die sich aus den Winden berechnen lässt, welche im Rahmen einer Langezeitstudie über den Vergleich von GOME und SAGE II Ozonprofilen entwickelt wurde (publiziert in Bracher et al. 2004a): Hier wurden nur solche Kollokationen statistisch verglichen, die auch aufgrund ihrer PV auf der 475 K Isentrope der gleichen Luftmasse zugeordnet werden konnten. Zum einen wurden bzgl. des polaren Vortex nur Kollokationen zugelassen, bei denen beide Messungen entweder innerhalb, am Rand oder außerhalb des polaren Vortex lagen. Des weiteren wurde versucht koinzidente Messungen auszuschließen, bei denen bei der einen Messung ozonarme Luft in die untere Stratosphäre aus der Tropopause (hohe Tropopause) gedrückt wurde, bei der anderen dagegen in Höhen um 15 km nur stratosphärische Luftmassen mit ozonreicherer Luft vorhanden waren. Dabei wurde

für die aus UKMO Daten bestimmte Tangentenhöhe eines Profils eine Differenz von maximal 1 km für die Messungen einer Kollokation zugelassen.

Da im Rahmen dieses Vorhabens auch NO<sub>2</sub>-Profile aus ENVISAT-Messungen validiert werden sollten und es sich bei NO<sub>2</sub> um ein Spurengas mit sehr ausgeprägten Tagesgang handelt, wurde es notwendig, dass für die Validierung dieser ENVISAT-Daten, die bei sehr unterschiedlichen Sonnenzenithwinkeln (SZW) gemessen werden, die Messungen der Okkultationsgeräte HALOE und SAGE II an den SZW der ENVISAT-Messungen skaliert werden. Das dafür verwendete photochemische Modell wurde im Rahmen der „Prozeßstudie zur Tag-Nacht-Variation und Dämmerungschemie von Stick- und Halogenoxiden in der unteren und mittleren Stratosphäre“ entwickelt (siehe 2.1.2.3, Bracher et al. 2004b).

Die oben genannten Methoden wurden für die ENVISAT Validation angewendet (siehe 2.1.1.2), wobei hierbei die räumlichen Auswahlkriterien für Koinzidenzen entsprechend der Pixelgröße für die einzelnen ENVISAT Instrumente angepasst wurden. Bei den Vergleichen der Messungen der ENVISAT-Instrumente untereinander (siehe 2.1.1.3) wurde das zeitliche Kriterium weiter eingeschränkt und nur Messungen innerhalb eines Orbits als Kollokation ausgewählt.

Für den Umgang mit den Validationsdaten während der verschiedenen Validierungsphasen wurden die verschiedenen Software-Tools (Extraktion der ENVISAT-Daten mit Pearl Library, deren Umwandlung in HDF-Format mit EnviView, upload von Geolokationstabellen nach Umwandlung in HDF auf die NILU-Datenbank) von ESA und NILU getestet (u. a. bei verschiedenen „Rehearsals“ der ESA).

#### 2.1.1.2 Validierung von ENVISAT Spurengasverteilungen durch Vergleich mit anderen Satelliteninstrumenten (Meilensteine 3, 4 und 5)

##### **2.1.1.2.1 Validation operationeller ENVISAT-Daten**

###### **Validierung von GOMOS O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O-Profilen**

Von GOMOS wurden alle drei vorgesehenen Spurengasprofile, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, mit HALOE v19 und SAGE II v6.2 Daten validiert, wobei nur die O<sub>3</sub>- (Version 5.4 und 6.0a) und die NO<sub>2</sub>-Profile (nur die neueste Version 6.0a) aus den Dunkel- und Dämmerungsmessungen eine verwendbare Datenqualität aufwiesen (siehe auch Bracher et al. 2003a, 2004c). Daher werden nur diese Ergebnisse hier genauer beschrieben. Dabei wurden kollokierte Messungen bei allen Validationen so ausgewählt, dass die Messungen am gleichen Tag erfolgten und der Tangentenpunkt der Okkultationsmessung innerhalb 250 km der GOMOS-Messung lag.

GOMOS Ozon-Profile der (von ACRI-Prototyp-Prozessor ausgewerteten) Versionen 5.4 und 6.0 wurden mit Messungen der Okkultationsgeräte SAGE II und HALOE (nur Vergleich mit Version 5.4, da von ACRI von GOMOS Version 6.0a keine Kollokationen zu HALOE zur Verfügung gestellt werden konnten) validiert. Dabei wurden im Zeitraum vom 1.10.2002-31.12.2002 mit HALOE 84 Kollokationen, bei 30°N bis 60°N (42), 30°S bis 30°N (32), 90°S bis 60°S (9) und eine in Tropen, gefunden. Mit SAGE wurden im Zeitraum vom 11.7.2002 bis 31.03.2003 203 Kollokationen gefunden (bei 30°N bis 60°N (92), 30°S bis 30°N (22), 90°S bis 60°S (87)). Die Ergebnisse der Vergleiche zeigen für die GOMOS-Ozonprofile der Version 5.4 zwischen 21 und 45

km sowohl mit HALOE (-3 bis +4% relative mittlere Abweichung) als auch mit SAGE II (-4 bis -1% relative mittlere Abweichung) eine sehr gute Übereinstimmung (siehe Abb.9 Zwischenbericht 2003). In beiden Fällen liegt die Standardabweichung für die relative mittlere Abweichung bei 10 bis 15%. Die Ergebnisse der Vergleiche zeigen für Ozonprofile der neuesten GOMOS-Version (6.0a) ungefähr die gleichen Ergebnisse (Abb. 1), wobei hier nach den Bedingungen der GOMOS-Messungen unterschieden wird: Dabei zeigt sich, dass hier die in der Dämmerung innerhalb von 5% sogar in einem höher ausgedehnten Höhenbereich (von 17 bis 57 km) von SAGE II liegen als alle Dunkelmessungen (hier negativer Offset zwischen 0 und 4% zwischen 21 und 42 km). Für beide Beobachtungsarten (GOMOS 6.0a) liegt die Standardabweichung für die relative mittlere Abweichung knapp verbessert zu Version 5.4 bei 5 bis 15%. Insgesamt zeigt sich, vor allem in Anbetracht dessen, dass die Genauigkeit der Ozonprofile für SAGE II zwischen 10 und 50 km bei 10% (Cunnold et al. 1989) und für HALOE zwischen 30 und 60 km bei 6% und zwischen 15 und 30 km bei 20% (Brühl et al. 1996) liegt, dass die GOMOS-Ozonprofile eine hervorragende Qualität aufweisen. Diese Ergebnisse stehen auch im Einklang mit den von anderen Gruppen durchgeführten Validationen (Meijer et al. 2004, Renard et al. 2004, Theodore et al. 2004).

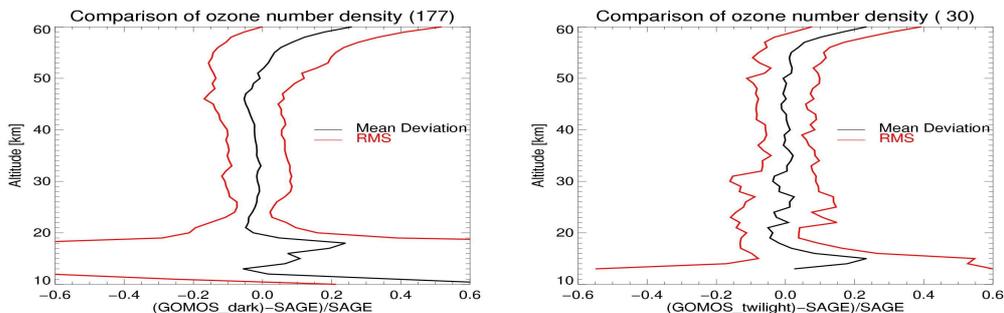


Abb. 1: Mittlere relative Abweichung (schwarz) und deren Standardabweichung (rot) aller Kollokationen vom 1.9.2002 bis 31.3.2003 von GOMOS-Ozonprofilen (v6.0a) aus Dunkel- (links) und Dämmerungs- (rechts) Messungen mit SAGE II v6.2 O<sub>3</sub>-Profilen. Aus Bracher et al. 2004c

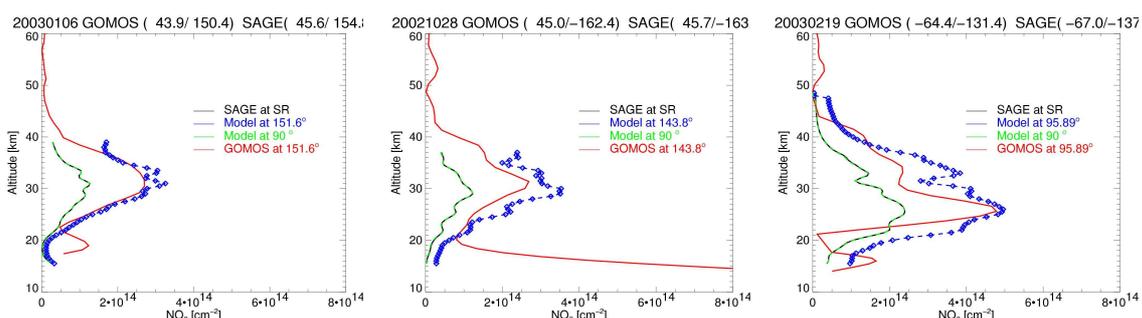


Abb. 2: Vergleich von kollokierten NO<sub>2</sub>-Profilen von SAGE II (schwarz) und GOMOS (rot) mit Ergebnissen aus Modellläufen (Details dazu in Bracher et al. 2004b): Model at 90° bezeichnet Model-NO<sub>2</sub>-Werte, die in Abhängigkeit zu den SAGE II-Werten skaliert wurden, und Model at GOMOS Sonnenzenithwinkel (SZW) bezeichnet Model-NO<sub>2</sub>-Werte, bei denen die Model at 90°-Werte mit Hilfe eines 1-dim photochemischen Modells auf den SZW von GOMOS skaliert wurden. Beispiele vom 6.1.2003 mit GOMOS SZW ~152° und GOMOS-Dunkelmessung (links), vom 28.10.2002 mit GOMOS SZW ~144° und GOMOS-Streulichtmessung (mitte), und vom 28.10.2002 mit GOMOS SZW ~96° und GOMOS-Dämmerungslichtmessung. Aus Bracher et al. 2004c

Abb. 2 zeigt Beispiele der Validation von GOMOS- NO<sub>2</sub>-Profilen Version 6.0a bei verschiedenen Sonnenzenithwinkeln (SZA) mit kollokierten SAGE II (v6.2) Messungen im gleichen Zeitraum wie bei der Ozonvalidation. Da alle SAGE II

Messungen während des lokalen Sonnenaufgangs oder -untergangs erfolgten (SZW ca. 90°), und NO<sub>2</sub> einen relativ starken Tagesgang aufweist, wurden diese Messungen auf den Sonnenzenithwinkel (SZW) von GOMOS mit der in Bracher et al. (2004b) beschriebenen Methode konvertiert. Diese Vergleiche der GOMOS Profile mit den konvertierten SAGE II Profilen, welche die besten der ca. 200 Kollokationen sind, zeigen eine ganz gute Übereinstimmung zwischen 23 und 40 km. Tabelle 1 fasst die statistischen Ergebnisse aller Vergleiche zusammen. Für beide Beobachtungsarten, bei Dunkelheit und in Dämmerung, zeigen die GOMOS NO<sub>2</sub> Werte noch große Abweichungen zu den konvertierten SAGE-Werten; insgesamt liegen die Werte zwischen 25 und 60% zu niedrig (RMS 10 bis 30%) für die Dunkelmessungen und etwas besser für die GOMOS-Dämmerungsmessungen (mit +10 bis -50% und RMS von 5 bis 25%). Daher wurde beim ACVE-2 Workshop, im Einklang mit den Ergebnissen von Renard et al. (2004) in Frascati weiter nahegelegt die NO<sub>2</sub>-Auswertung aus GOMOS-Daten zu verbessern.

Tabelle 1: Mittlere relative Abweichung und Standardabweichung der Mittl. relativen Abweichung (RMS) des Vergleichs von allen kollokierten GOMOS NO<sub>2</sub> Profilen v6.0a mit SAGE II (v6.2 vom 1.9.2002 bis zum 31.3.2003 für GOMOS-Messungen, die unter dunklen und Dämmerungsbedingungen gemessen wurden. Aus Bracher et al. 2004c

Art GOMOS-Messung	Mittl. relative Abweichung	RMS	n
Dunkel	bei 25 – 45 km -25 – -60%	10 – 30%	160
Dämmerung	bei 23 – 46 km +10 – -50%	5 – 25%	6

#### Validierung von MIPAS O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub>-Profilen

Von MIPAS (Datenversionen 4.53, 4.55, 4.61) wurden alle die Spurengasprofile von O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O mit HALOE v19 und SAGE II v6.2 validiert, die CH<sub>4</sub>-Profile nur mit HALOE (siehe auch Bracher et al. 2002, 2003a, 2003b, 2004d, Camy-Peyret et al. 2004, Kerridge et al. 2004, Weber et al. 2004, Wetzel et al. 2004). In den Zwischenberichten 2002 und 2003 wurde die Validation der Versionen 4.53 und 4.55 ausführlich beschrieben. Daher werden hier nur die Ergebnisse der Validation der Version 4.61 beschrieben und mit denen der vorherigen MIPAS-Versionen verglichen. Hierbei wurde für alle verglichenen Spurengase der MIPAS-Validationsdatensatz (mit ausgewählten Daten des Zeitraums Juli bis Dez. 2002) genutzt. Die Kollokationen wurden so ausgewählt, dass die Messungen am gleichen Tag erfolgten und der Tangentenpunkt der Okkultationsmessung innerhalb 250 km von MIPAS lag.

Für den O<sub>3</sub>-Vergleich mit HALOE wurden 78 und mit SAGE II 137 Kollokationen gefunden, wobei das Übergewicht in den nördlichen mittleren und hohen Breiten lag. Die statistische Auswertung ergab für MIPAS O<sub>3</sub> VMR zu HALOE einen konsistenten positiven Bias von 5 bis 15% (RMS 5-15%) zwischen 0.5 und 50 hPa und zu SAGE II eine Übereinstimmung innerhalb von 5% (RMS 5-15%) zwischen 0.5 und 60 hPa (siehe Abb. 3). Im Vergleich zur Validation von MIPAS v4.53 und v4.55 zeigen die Ergebnisse für v4.61 eine Verbesserung beim Vergleich mit HALOE am unteren und oberen Ende des Druckbereichs (vorher 1.7 bis 45 hPa) und beim Vergleich mit SAGE II in der mittleren relativen Abweichung (vorher -3 bis 10%). Die Standardabweichung dagegen ändert sich nicht. Im Hinblick auf die Genauigkeit von HALOE Ozonprofilen von 6% zwischen 30 und 60 km und von 20% zwischen 15 to 30 km (Brühl et al. 1996) und von SAGE II Ozonprofilen von 10% zwischen 10 und 50 km (Cunnold et al. 1989), zeigen die Ozonwerte von MIPAS eine hervorragende

Qualität. Diese Ergebnisse stehen ebenfalls im Einklang mit den von anderen Gruppen durchgeführten Validationen (Blumenstock et al. 2004, Cortesi et al. 2004, Fonteyn et al. 2004, Kerridge et al. 2004).

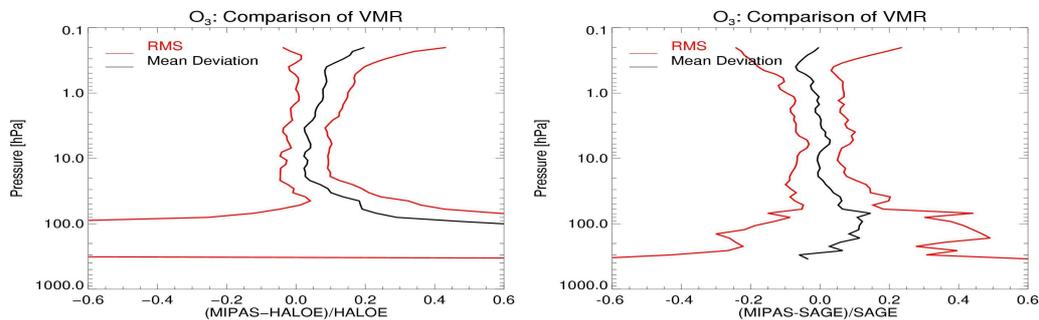


Abb. 3: Mittlere relative Abweichung (schwarz) und deren Standardabweichung (rot) aller Kollokationen des Validationsdatensatz von MIPAS-Ozonprofilen v4.61 zu HALOE v19 (links) und SAGE II v6.2 (rechts). Abb. aus Bracher et al. 2004d

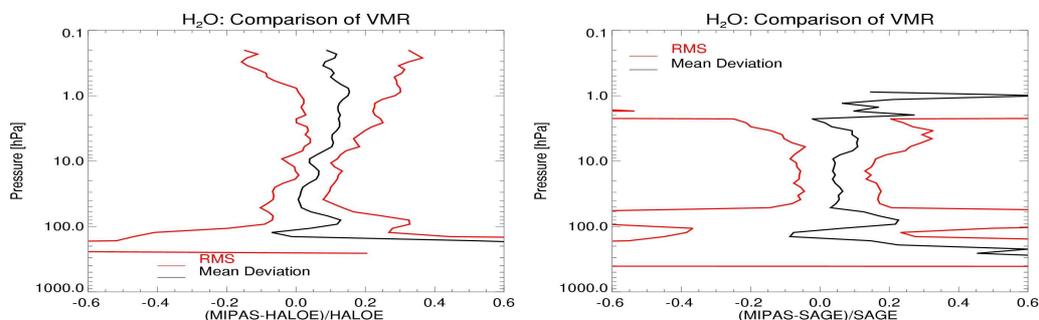


Abb. 4: Mittlere relative Abweichung (schwarz) und deren Standardabweichung (RMS, rot) aller Kollokationen des Validationsdatensatz von MIPAS-H<sub>2</sub>O-Profilen v4.61 zu HALOE v19 (links) und SAGE II v6.2 (rechts). Aus Bracher et al. 2004d

Für den H<sub>2</sub>O–Vergleich mit HALOE wurden 100 und mit SAGE II 137 Kollokationen gefunden, wobei das Übergewicht wie beim Ozonvergleich in den nördlichen mittleren und hohen Breiten lag. Die statistische Auswertung ergab für MIPAS H<sub>2</sub>O VMR zu HALOE einen konsistenten positiven Bias von 1 bis 15% (RMS 6-12%) zwischen 1 und 60 hPa (Abb.4 links). Ähnlich sind die Vergleiche zu SAGE II (MIPAS positive Bias von 4 bis 12% und RMS 10-25% von zwischen 2.5 und 50 hPa), wobei bemerkt werden muss, dass SAGE II Profile unterhalb von 3 hPa stark oszillieren und dadurch ein Vergleich in diesem Druckbereich nicht möglich ist (Abb.4 rechts). Im Vergleich zur Validation von MIPAS v4.53 und v4.55 zeigen die Ergebnisse für v4.61 eine leichte Verbesserung beim Vergleich mit HALOE ins der RMS (damals 15%). Die Genauigkeit von HALOE H<sub>2</sub>O-Profilen wird mit 15% zwischen 30 und 50 km und von 25% zwischen 15 to 30 km angegeben (Harries et al. 1996). Die neue Version 6.2 von SAGE II wird als große Verbesserung zu den vorangegangenen Versionen angepriesen, aber die Validation dieser Version ist noch nicht abgeschlossen. Die Ergebnisse für MIPAS- H<sub>2</sub>O zeigen das vernünftige Ergebnisse zwischen 1 und 50 hPa erzielt werden, mit leicht positiver Bias. Dies steht ebenfalls im Einklang mit den von anderen Gruppen durchgeführten Validationen (Lahoz et al. 2004, Oelhaf et al. 2004, Pappalardo et al. 2004, Weber et al. 2004).

Für den NO<sub>2</sub>–Vergleich beschreiben wir hier nur die Ergebnisse mit HALOE. Dabei wurden mit HALOE 91 Kollokationen gefunden, wobei das Übergewicht auch wieder in den nördlichen mittleren und hohen Breite lag. Beispiele für diese Vergleiche,

wobei auch hier entsprechend der Methode von Bracher et al. 2004b die HALOE-Messung an den MIPAS-SZW angepasst wurde, sind im Kapitel 2.1.2.3 zu sehen. Abb. 5 zeigt die statistischen Ergebnisse dieser Vergleiche in Abhängigkeit verschiedener SZW-Bereiche: Zwischen 1.5 und 25 hPa zeigt MIPAS zur konvertierten HALOE-Messungen eine mittlere relative Abweichung von  $-15$  bis  $+30\%$  (15-35% RMS,  $n=13$ ) für  $25^\circ$  bis  $50^\circ$  SZW,  $-5$  bis  $+20\%$  (10-30% RMS,  $n=33$ ) für  $50^\circ$  bis  $75^\circ$  SZW,  $-15$  bis  $+25\%$  (10-25% RMS,  $n=14$ ) für  $94^\circ$  bis  $120^\circ$  SZW, und  $-5$  bis  $+15\%$  (20-35% RMS,  $n=31$ ) für  $120^\circ$  bis  $155^\circ$  SZW. Die Genauigkeit von HALOE  $\text{NO}_2$  wird mit  $\sim 15\%$  zwischen 25 und 45 km (Gordley et al. 1996) und der Gesamtfehler für das Model ist zwischen 20 und 40 km mit  $\sim 5\%$  für Tages- (SZW  $< 94^\circ$ ) und 10 bis 14% für Nachtmessungen angegeben (Bracher et al. 2004b). Damit zeigt v4.61 erhebliche Verbesserungen zu v4.55 auf, wo die mittlere relative Abweichung zu HALOE bis zu 40% und die RMS dazu zwischen 50 und 80% betrug. Aufgrund dessen kann für die Version 4.61 von MIPAS geschlossen werden, dass zwischen 1.5 und 25 hPa gute  $\text{NO}_2$ -Profile gewonnen werden können, was ebenfalls auch die Validation mit anderen Messungen ergab (Wetzel et al. 2004).

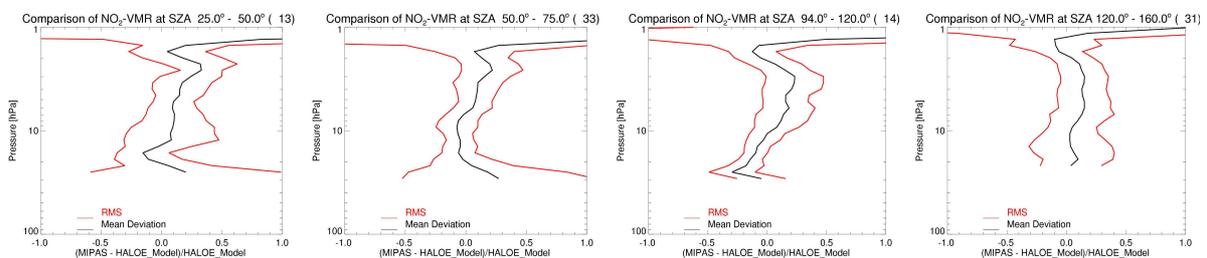


Abb. 5: Mittlere relative Abweichung (schwarz) und deren Standardabweichung (rot) aller Kollokationen des Validationsdatensatz von MIPAS- $\text{NO}_2$ -Profilen v4.61 zu HALOE v19, die an den Sonnenzenithwinkel der MIPAS-Messung entsprechend der Methode von Bracher et al. (2004b) angepasst wurden für vier verschiedene Sonnenzenithwinkel-Bereiche, bei denen die MIPAS-Messungen erfolgten:  $25^\circ$  bis  $50^\circ$  (links),  $50^\circ$  bis  $75^\circ$  (zweite links),  $94^\circ$  bis  $120^\circ$  (zweite rechts),  $120^\circ$  bis  $160^\circ$  (rechts). Aus Bracher et al. 2004d

109 Kollokationen wurden für den Vergleich von MIPAS  $\text{CH}_4$ -Profilen mit HALOE gefunden. Die statistischen Ergebnisse (Abbildungen dazu in Bracher et al. 2004d) zeigen einen positiven Offset von 5 bis 15% für MIPAS im Vergleich zu HALOE (RMS 10 to 25%) zwischen 1 und 100 hPa. Diese Ergebnisse entsprechen denen der Validation von MIPAS 4.53 und 4.55. Die Genauigkeit für HALOE  $\text{CH}_4$  liegt bei 15% zwischen 1 und 100 hPa. Die Untersuchung zeigt im Einklang mit anderen (Camy-Peyret et al. 2004) das MIPAS  $\text{CH}_4$  (v4.61) vernünftige Ergebnisse (Präzision  $< 15\%$ ) im o.g. Druckbereich liefert.

### Validierung von SCIAMACHY $\text{O}_3$ und $\text{NO}_2$ -Produkten

Von SCIAMACHY wurden sowohl die  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$ -Säulen (Versionen 3.53, 4.0, 4.01, 5.0 und 5.01) mit GOME (3.0) und TOMS V7 als auch die Profile (einzige ausgegebene Datenversion 2.1) mit HALOE und SAGE II validiert (siehe auch Bracher et al. 2002, 2003a, 2004c, Brinksma et al. 2004, Hilsenrath al. 2004, Lambert et al. 2004a, von Savigny et al. 2004a).

In den Zwischenberichten 2002 und 2003 wurde die Validation der  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$ -Säulen der Versionen 3.53, 4.0, und 4.01 beschrieben, daher werden hier nur die Ergebnisse der Validation der Version 5.01 beschrieben und mit denen der vorherigen Versionen verglichen. Hierbei wurden die Daten der Validationsorbits

2509 und 2510 vom 23. August 2002 mit GOME GDP 3.0 verglichen. Wie schon in 2.1.1.1 erwähnt wurden für diesen Vergleich aufgrund der Vielzahl der Kollokationen und unterschiedlicher Pixelgrößen, die Daten eines Tages in geografische Quadrate eingeordnet (2.5° Breiten- x 2.5° Längengrad) und gemittelt, anschließend miteinander verglichen. Im Vergleich zu GOME 3.0 sind die SCIAMACHY Ozon-Gesamtsäulen bis zu 2% ( $\pm 5\%$ ) höher zwischen 15°S und 65°N (Abb. 6 links). Weiter südlich als 15°S erreichen die SCIAMACHY-Werte einen positiven Offset von bis zu 11% ( $\pm 5\%$ ). Die SCIAMACHY NO<sub>2</sub>-VCD zeigen in allen Breitengraden eine Übereinstimmung mit den GOME GDP 3.0 Messungen innerhalb von 15% ( $\pm 5\text{-}20\%$ ) (Abb. 6 rechts). Sowohl die Ergebnisse der Validation von SCIAMACHY 5.01 Gesamtozon als auch von NO<sub>2</sub>-VCD zeigen eine gute Qualität und erhebliche Verbesserung zu den vorangegangenen Datenversionen, wo für Ozon im Mittel ein negativer Bias von 5% ( $\pm 10\%$ ) und für NO<sub>2</sub> eine Abweichung von 0 bis 60% im Vergleich zu GOME GDP 3.0 berechnet wurde. Die Ergebnisse sind auch im Einklang mit denen anderer im Rahmen von ACVE-2 vorgestellten Untersuchungen (Lambert et al. 2004a, 2004b, Eskes et al. 2004, Hilsenrath et al. 2004).

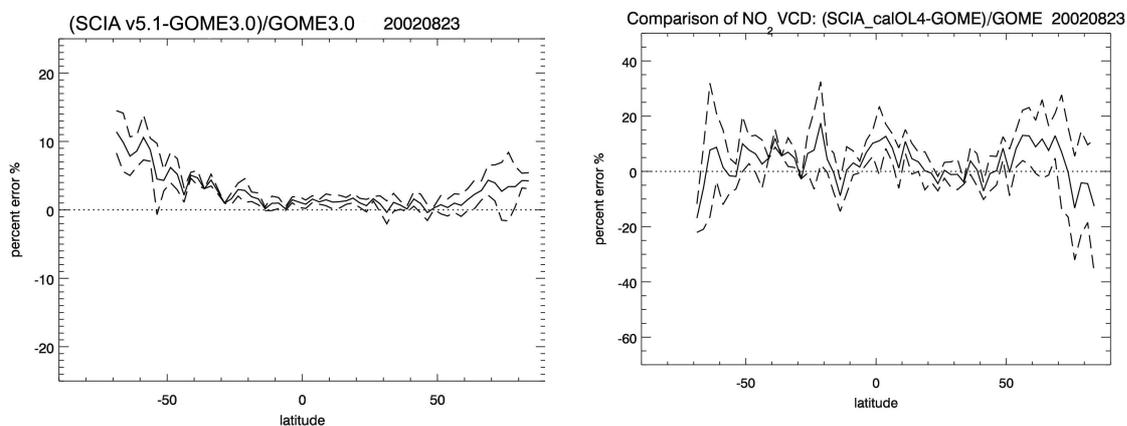


Abb. 6: Vergleich von Gesamtozon (links) und vertikale Säulendichte für NO<sub>2</sub> (rechts) von gebintten Daten SCIAMACHY Version 5.1 mit GOME GDP 3.0 am 23.08.2002. Daten in Abhängigkeit vom Breitengrad. Aus Bracher et al. 2004c

Der erste an die Validierungsgruppen (im Rahmen von ACVE-2) zur Verfügung gestellte Datensatz operationeller Limb Ozon und NO<sub>2</sub>-Profilen von SCIAMACHY wurde nach Kollokationen mit SAGE und HALOE durchsucht, wobei der Tangentenpunkt der Okkultationsmessung innerhalb von 1000 km von SCIAMACHY lag und die Messungen innerhalb von 12 Stunden erfolgten. Für die Kollokationen wurde auch festgelegt und überprüft, dass die Messungen bzgl. der Tropopausenhöhe und des polaren Wirbels in der gleichen Luftmasse lagen (nach Bracher et al. 2004a). Für O<sub>3</sub>, konnten 43 Kollokationen mit HALOE (wovon 24 bei 60°N-90°N, 12 bei 30°N-60°N, eine in den Tropen, nur 5 in den mittleren und hohen südlichen Breiten lagen) und 44 mit SAGE II (wovon 26 bei 60°N-90°N, 11 bei 30°N-60°N, eine in den Tropen, 5 in den mittleren und hohen südlichen Breiten lagen) bestimmt werden. Abb. 7 zeigt die Ergebnisse der statistischen Auswertung: SCIAMACHY O<sub>3</sub> VMR zeigen zwischen 22 und 42 km eine Übereinstimmung mit HALOE von -6 bis 20% ( $\pm 20\%$ ) und mit SAGE II von 0 bis 15% ( $\pm 20$  to 25%). Diese erste Validation, im Einklang mit Arbeiten anderer im Rahmen von ACVE-2 (siehe Brinksma et al. 2004) zeigt, dass aus SCIAMACHY-Limbdaten schon vernünftige Ozonprofile gewonnen werden können. Trotzdem beeinflusst der, v.a. im Datensatz von 2002-03 vorhandene, Offset in der Tangentenhöhe (verursacht durch ein falsches ENVISAT-Orbitmodell) stark negativ das Ergebnis!

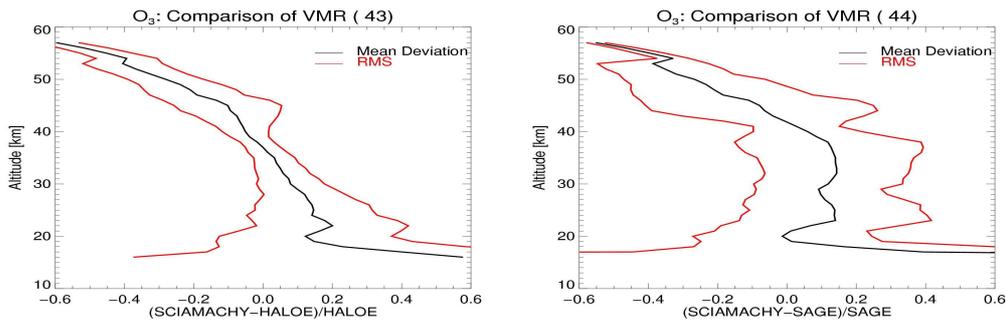


Abb. 7: Mittlere relative Abweichung (schwarz) und deren Standardabweichung (RMS, rot) aller Kollokationen des Validationsdatensatz von SCIAMACHY-O<sub>3</sub>-Profilen v2.1 zu HALOE v19 (links) und SAGE II v6.2 (rechts). Aus Bracher et al. 2004c

Für NO<sub>2</sub> konnten nur 26 koinzidente SCIAMACHY-Messungen mit HALOE gefunden werden. Davon lagen 21 in den nördlichen mittleren und hohen Breiten. Abb. 8 zeigt vier Beispiele, wobei die HALOE-Messung nach Bracher et al. 2004b auf den SCIAMACH-SZW skaliert wurde. Wie in 10% aller Vergleiche, zeigt Abb. 8 links ein Beispiel von einem SCIAMACHY NO<sub>2</sub>-Profil mit völlig unphysikalischen Werten. Die beiden Beispiele Abb. 8 zweite links und zweite rechts zeigen für SCIAMACHY vernünftige Werte zwischen 30 und 40 km; dies entspricht ca. 40% aller Vergleiche. Abb. 8 rechts ist typisch für die übrigen 50% der untersuchten Profile, hier liegen die SCIAMACHY NO<sub>2</sub> Konzentrationen systematisch höher als die konvertierten HALOE-Werte. Die statistischen Ergebnisse zeigen, wenn unphysikalische SCIAMACHY-Profile herausgenommen werden, dass die SCIAMACHY Profile zwischen 25 und 45 km ca. 50% ( $\pm 50\%$ ) höher als die konvertierten HALOE Profile sind. Aufgrund dieser Untersuchung kann geschlossen werden, dass die operationelle Auswertung von NO<sub>2</sub> aus SCIAMACHY-Limb-Profilen noch mehr Arbeit bedarf. Wir haben als einzige Gruppe im Rahmen von ACVE-2 dieses Datenprodukt validiert.

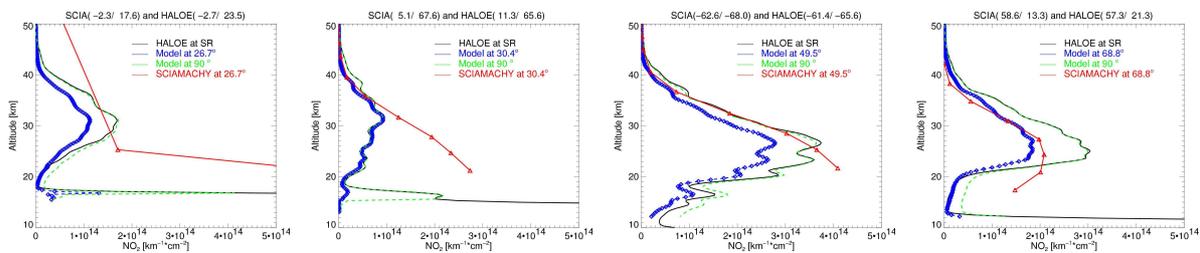


Abb. 8: Vergleich von kollozierten NO<sub>2</sub>-Profilen von HALOE (schwarz) und SCIAMACHY (rot) mit Ergebnissen aus Modellläufen (Details dazu in Bracher et al. 2004b): Model at 90° bezeichnet Modell-NO<sub>2</sub>-Werte, die in Abhängigkeit zu den HALOE-Werten skaliert wurden, und Model at SCIAMACHY SZW bezeichnet Modell-NO<sub>2</sub>-Werte, bei denen die Model at 90°-Werte mit Hilfe eines 1-dim photochemischen Modells auf den SZW von SCIAMACHY skaliert wurden. Aus Bracher et al. 2004c

### 2.1.1.2.2 Validation wissenschaftlicher SCIAMACHY-Profil-Daten

Da nur gegen Ende der Projektlaufzeit einige wenige operationelle SCIAMACHY Spurengasprofile zur Verfügung standen, wurden verschiedene SCIAMACHY Ozon- und NO<sub>2</sub>-Profile, die am Institut für Umweltphysik (IUP) aus Level-0 oder Level-1-Daten ausgewertet wurden, zum einen Teil aus Limbbeobachtungen, zum anderen aus Sonnen- und Mondokkultationen, mit Messungen der Okkultationsgeräte HALOE, SAGE II und POAM III verglichen. Die Ergebnisse der Validation von IUP-Mondokkultationsprofilen ist in der Publikation von Amekudzi et al. (2004), die der Sonnenokkultation in Meyer et al. (2004), die der IUP-NO<sub>2</sub>-Limbprofile in Bracher et al. (2002), (2003c), (2004b) und Rozanov et al. 2004, und die der IUP\_Ozon-

Limbprofile in Bracher et al. (2002), (2003c), (2004e) und Brinksma et al. (2004) zusammengefasst. Genauer geht hier auf die Ergebnisse der Validation der Limb- und der Sonnenokkultationsmessungen ein.

### Validation von SCIAMACHY-IUP-Sonnenokkultationsmessungen

SCIAMACHY Ozon- und NO<sub>2</sub>-Profile werden am IUP der Universität Bremen von J. Meyer aus Level-0-Daten von SCIAMACHY-Okkultationsmessungen mit eigenen Algorithmen berechnet. Diese Produkte wurden mit Messungen der Okkultationsgeräte HALOE, SAGE II und POAM III verglichen. Dabei wurden Kollokationen im Zeitraum zwischen dem 1.8.2002 bis 31.1.2003 so ausgewählt, dass die Messungen am gleichen Tag erfolgten und der Tangentenpunkt der Vergleichsmessung innerhalb von 500 km der SCIAMACHY-Messung lag. SCIAMACHY-Sonnen-Okkultationsmessungen werden immer nur einmal pro Orbit und am Anfang des jeweiligen Orbits ausgeführt und liegen alle zwischen 64°N und 66°N. Daher konnte mit HALOE im Beobachtungszeitraum nur eine Kollokation, mit SAGE II nur 26 Kollokationen gefunden werden. Hingegen mit POAM, das v. a. in diesen Breiten misst, gab es 278 Kollokationen. Die Ergebnisse der Vergleiche zeigen sowohl für die SCIAMACHY-Okkultations-Ozonprofile als auch für die NO<sub>2</sub>-Profile eine gute Übereinstimmung mit den HALOE, POAM und SAGE II-Profilen im Bereich zwischen 15 bis 35 km. Die statistische Auswertung aller Vergleiche von koinzidenten Messungen zeigt für SCIAMACHY zwischen 15 und 35 km für die Ozonprofile eine relative mittlere Abweichung von -7 - 15% (mit Standardabweichung von 5-20%, Abb. 9 links) und für die NO<sub>2</sub>-Profile eine relative mittlere Abweichung von 2 - 20% (mit Standardabweichung von 5-17%, Abb. 9 rechts) zu SAGE II. Oberhalb von 35 km zeigen alle Vergleiche große Abweichungen, was vermutlich daran liegt, dass die beiden Retrievals sehr unterschiedliche *A-priori*-Informationen nutzen. In Anbetracht des Sensitivitätsbereichs für SCIAMACHY Ozon- und NO<sub>2</sub>-Profilauswertungen zwischen 15-35 km und der Genauigkeit der SAGE II O<sub>3</sub>-Profile von 10% zwischen 10 und 50 km und der SAGE II NO<sub>2</sub>-Profile von 15% zwischen 20-45 km, sind das sehr gute Ergebnisse.

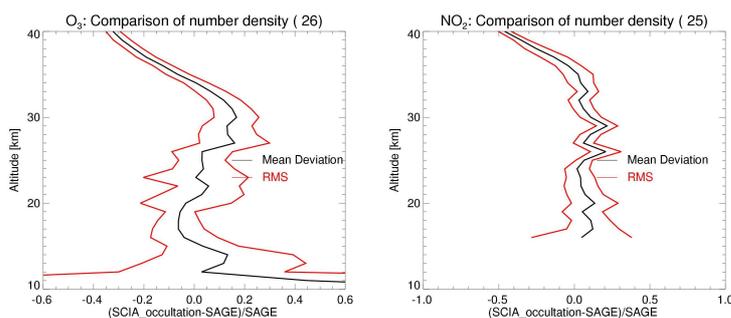


Abb. 9: Mittlere relative Abweichung (schwarz) und deren Standardabweichung (rot) von Ozonprofilen (links) und NO<sub>2</sub>-Profilen (rechts) bestimmt aus SCIAMACHY-Okkultationsmessungen mit der Retrieval-Methode von J. Meyer et al. (2004) mit SAGE II. Diese statistische Analyse schließt alle koinzidenten Messungen (insgesamt 26) mit ein, die für die vorhandenen SCIAMACHY Level-1-Daten vom 1.7.2003 bis 28.02.2003 mit SAGE II gefunden wurden. Aus Meyer et al. 2004

### Validation von IUP-SCIAMACHY Limb-Profilen

Die aus dem umfangreichen Datensatz der Level-0- und Level-1-Daten bestimmten wissenschaftliche SCIAMACHY\_IUP Limb-Produkte von O<sub>3</sub> (von Savigny et al. 2004b, verschiedene Versionen, hier gezeigt 1.6) und NO<sub>2</sub>-Profilen (Rozanov et al. 2004, Version 1) wurden u. a. in Verbindung der Bereitstellung dieser Daten für das TOPOZ III-Projekt mit HALOE, SAGE II und POAM validiert (Rozanov et al. 2003).

Insgesamt wurde für alle zur Verfügung stehenden SCIAMACHY-Level-0-Daten vom 24.7.2002 und vom 12.9. bis 15.10.2002 nach Kollokationen mit den drei Okkultationsgeräten gesucht. Als Kollokationskriterium galt, dass die Messungen am gleichen Tag erfolgten und der Tangentenpunkt der Okkultationsmessung innerhalb der SCIAMACHY-Limbmessung lag. Für die aus Level-0-Daten gewonnenen SCIAMACHY\_IUP Messungen wurden 75 koinzidente mit HALOE, 96 mit SAGE und 95 mit POAM gefunden. Die SCIAMACHY\_IUP Limb-Ozonprofile zeigen gute Übereinstimmung mit den SAGE II, POAM III und HALOE Messungen im Bereich zwischen 18 bis 40 km (Beispiel für Vergleich mit HALOE in Abb. 10 links). Die statistische Auswertung aller Vergleiche von Ozonprofilen von koinzidenten HALOE und SCIAMACHY\_IUP-Limbmessungen zeigt eine relative mittlere Abweichung von +/- 10% (mit RMS von 10-20%) zwischen 19 und 38 km für den Vergleich von SCIAMACHY\_IUP zu HALOE (Abb. 10 rechts). In Anbetracht des Sensitivitätsbereichs für die SCIAMACHY\_IUP Ozonprofilauswertung zwischen 15-40 km und der Genauigkeit der HALOE O<sub>3</sub>-Profile von 6% zwischen 30 und 60 km und 20% zwischen 15-30 km sind das sehr gute Ergebnisse.

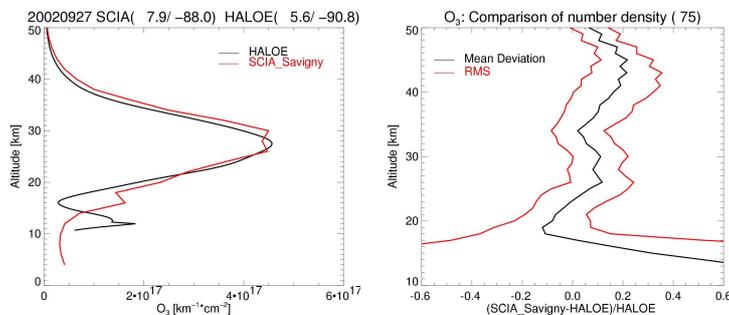


Abb. 10: Vergleich von Ozonprofilen in Teilchendichten bestimmt aus HALOE-Okkultationsmessungen (schwarz) und aus SCIAMACHY Limbmessungen mit der Retrieval Methode von Savigny et al. 2004 (Version 1.6, rot). Beispiel aus den Tropen (links) und mittlere relative Abweichung (schwarz) und deren Standardabweichung (rot) aller Kollokationen (insgesamt 75). Aus Rozanov et al. 2003

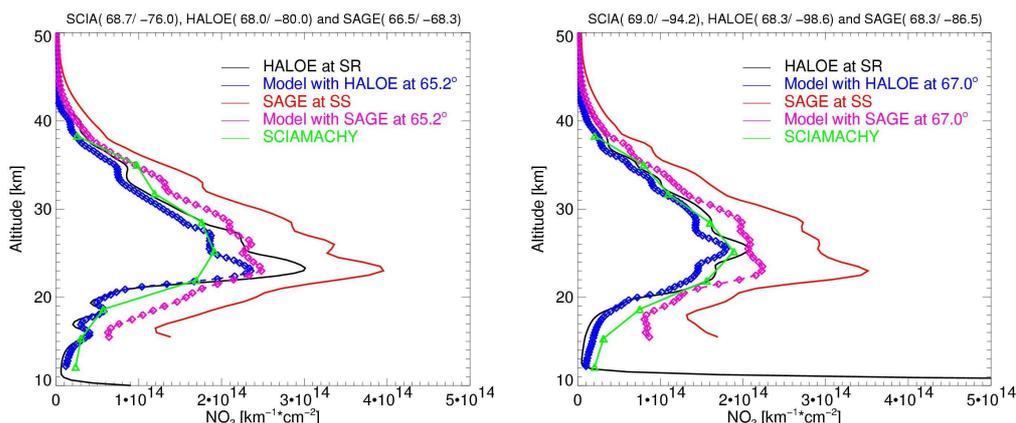


Abb. 11: Vergleich von mit der Methode von Rozanov et al. (2004) aus SCIAMACHY Level-0-Daten bestimmten NO<sub>2</sub>-Profilen (grün) unterschiedlicher Sonnenzenithwinkel (SZW) mit HALOE NO<sub>2</sub>-Profilen (schwarz) und SAGE II (rot), die bei 90° SZW gemessen wurden und nach Bracher et al. (2004b) auf den SCIAMACHY SZW konvertiert wurden (blau für HALOE und pink für SAGE II). SZW von SCIAMACHY ca. 65° (links), 67° (rechts). Aus Bracher et al. (2004b)

Die SCIAMACHY\_IUP Limb- NO<sub>2</sub>-Profile zeigen gute Übereinstimmung im Bereich zwischen 20 und 35 km mit HALOE Messungen, die auf den SCIAMACHY-SZW konvertiert wurden. Die Beispiele in Abb. 11 zeigen sogar Dreier-Kollokationen

zwischen SCIAMACHY, HALOE und SAGE II in den hohen nördlichen Breiten. Da die HALOE-Daten bei Sonnenaufgang, die von SAGE II dagegen bei Sonnenuntergang gemessen wurden, sind diese Messungen nicht direkt vergleichbar, sondern nur die auf den SCIAMACHY SZW konvertierten Okkultationsmessungen. In beiden Beispielen sind die auf den SCIAMACHY SZW konvertierten SAGE II NO<sub>2</sub>-Werte signifikant höher als die SCIAMACHY\_IUP- und konvertierten HALOE-Werte. Dagegen zeigen die SCIAMACHY\_IUP NO<sub>2</sub>-Profile oberhalb von 20 km eine gute Übereinstimmung mit den konvertierten HALOE-Profilen. Abgesehen von der gröbereren Auflösung von SCIAMACHY\_IUP gibt das SCIAMACHY-Retrieval die Profilstruktur vom konvertierten HALOE-Profil im Beispiel von Abb. 11 links wieder, sogar bis hinunter zu 12 km. Im anderen Beispiel Abb. 11 rechts liegen die SCIAMACHY\_IUP-Werte unterhalb von 20 km etwas höher, aber dennoch tiefer als die von SAGE II. Die statistische Auswertung aller Vergleiche von NO<sub>2</sub>-Profilen im o. g. Zeitraum zeigt eine relative mittlere Abweichung der SCIAMACHY\_IUP-Limb Messungen von -7 bis 12% (mit RMS von 10-20%) zwischen 21 und 33 km mit konvertierten HALOE und von -10 bis -35% (RMS 15%) zwischen 20 und 38 km mit konvertierten SAGE II Messungen. Insgesamt zeigen die Vergleiche zu HALOE eine gute Datenqualität für die SCIAMACHY\_IUP-NO<sub>2</sub>-Limbprofile zwischen 21 und 33 km. Dagegen können die SAGE II-Werte vermutlich als zu hoch eingestuft werden, was in den Untersuchungen von Newchurch and Ayoub (2004) feststellten.

#### **2.1.1.2.3 Vergleich von ENVISAT-Daten untereinander**

Die Kreuzvalidierung von Ozon- und NO<sub>2</sub>-Profilen der drei ENVISAT-Instrumente erfolgte in vier verschiedenen Untersuchungen. Bei zwei Untersuchungen (Tetteh 2003 und Bracher et al. 2004e) wurden von GOMOS die Ozonprofile des Prototyp-Prozessors von ACRI (v5.4, v6.0a), von MIPAS die operationellen Produkte der ESA (Version 4.57 und 4.61) und die SCIAMACHY\_IUP-Limbprodukte (Version 1.3 und Version 1.6) verwendet.

Im Rahmen einer am IUP angefertigten Masterarbeit (Tetteh 2003) wurden alle verfügbaren Ozondaten von März 2003 von MIPAS v4.57, GOMOS v5.4 und SCIAMACHY\_IUP v1.3 miteinander verglichen. Insgesamt zeigen die Vergleiche, dass die Ozonwerte von MIPAS zwischen 23 und 45 km systematisch um 5 bis 25% höher sind als die SCIAMACHY\_IUP-Werte und die Ozonwerte von GOMOS zwischen 20 und 47 km +/-20% im Vergleich zu den SCIAMACHY\_IUP-Werten liegen. Unterhalb von 20 km zeigt der Vergleich zwischen den ENVISAT-Instrumenten noch große Abweichungen. Sehr unrealistische Ozonwerte unterhalb von 23 km treten häufig in den MIPAS-Profilen dieser Version auf. Nach Auskunft von G. Schwarz (DLR-Oberpfaffenhofen) wird in diesen MIPAS Datenversionen noch in allen Höhen ausgewertet, auch wenn Wolken vorhanden sind. Die Datenauswertung unterhalb von 23 km ist ab Version 4.59 durch eine Wolkenerkennung erheblich verbessert werden. Diese Verbesserungen zeigen sich auch in der folgenden Untersuchung, bei der sich die Vergleichbarkeit der drei ENVISAT-Datensätze unterhalb von 20 km deutlich verbessert: Bei der zweiten Ozon-Kreuzvalidation (Bracher et al. 2004e) wurden alle verfügbaren arktischen (>60°N) Ozondaten von Januar bis März 2003 von den aktuellsten Versionen von MIPAS (v4.61), GOMOS (v6.0a) und SCIAMACHY\_IUP (v1.6) miteinander verglichen. Insgesamt zeigen die Vergleiche, dass die Ozonwerte von MIPAS zwischen 17 und 36 km systematisch um 5 bis 25% höher sind als die SCIAMACHY\_IUP-Werte und die Ozonwerte von GOMOS zwischen 18 und 36 km bei +20 und -10% im Vergleich zu den SCIAMACHY\_IUP-Werten liegen. Die

Ozonwerte von MIPAS liegen zwischen 19 und 36 km um 6 bis 15% höher im Vergleich zu GOMOS. Für alle Vergleiche liegt die RMS bei 5 bis 15%. Auch innerhalb des Vortex sind die ENVISAT-Messungen ähnlich vergleichbar, wenn darauf geachtet wird (mit Hilfe der Methode von Bracher et al. 2004a), dass die Kollokationen diesbezüglich in der gleichen Luftmasse liegen.

Des Weiteren wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Meteorologie und Klimatologie (IMK) des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK) zwei Untersuchungen durchgeführt (Milz et al. 2003, Bracher et al. 2004f), bei denen die am IMK ausgewerteten MIPAS-Ozon- und NO<sub>2</sub>-Profile mit den SCIAMACHY\_IUP-Limbmessungen (Versionen 1.3 und 1.6) und GOMOS (Version 6.0a) verglichen wurden. Über dieses Kooperationsprojekt im Rahmen des Verbundprojekts wird im Endbericht über Institutsübergreifende Themen „Kreuz-Validierung: SCIAMACHY\_IUP-MIPAS\_IMK-GOMOS\_ACRI-ENVISAT“ detailliert berichtet.

### 2.1.1.3 Bestimmung von Ozonabbauraten im arktischen Winter 2002/03 mit ENVISAT-Ozondaten (Meilenstein 6)

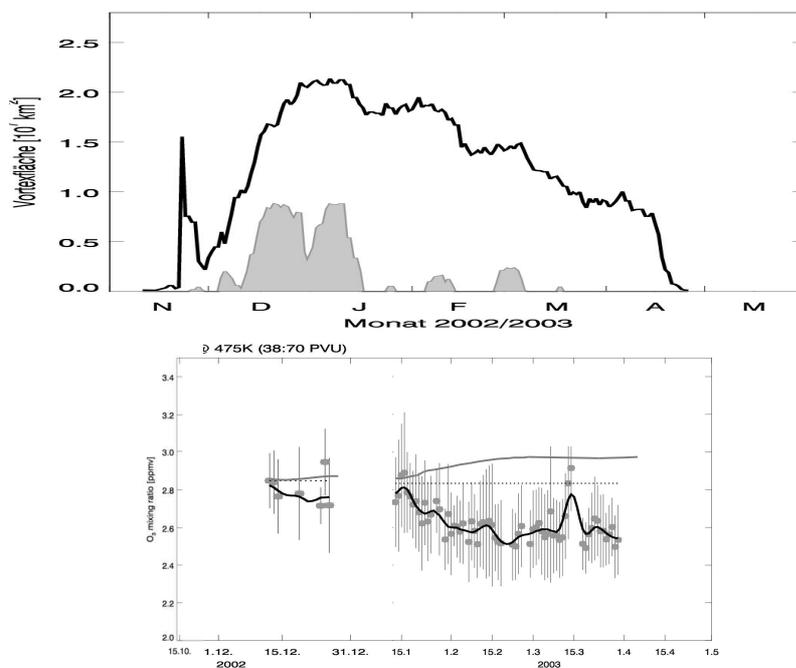


Abb. 12: Arktischer Winter/Frühjahr 2002/2003 auf der 475 K Isentropenhöhe. Links: Aus UKMO-Daten bestimmte Vortex-Fläche (schwarze Linie; PVU > 38) und Gebiete möglicher PSCs (Temp. < 195 K; graue Fläche). Rechts: Zeitreihe von Ozon-Tagesmittelwerten von MIPAS v4.61 (ppmv) (ausgefüllte Kreise) und deren Standardabweichung (Striche). Die schwarze Linie ist eine kubische Spline-Interpolation über fünf folgende Mittelwerte. Der innere Vortex ist als die Fläche definiert, die innerhalb der PV-Kontourenlinie von 38 PVU liegt (nach Eichmann et al. 2002). Durch diabatisches Absinken akkumuliertes Ozon ist mit der grauen Linie angezeigt. Aus Bracher et al. 2004e

In Anlehnung an die Methode von Eichmann et al. (2002) wurde eine Untersuchung über den Gesamt-Ozonabbau innerhalb des polaren Vortex im arktischen Winter 2002/03 aus MIPAS-Ozondaten (v4.61) bestimmt und in Bracher et al. (2004e) veröffentlicht. Dafür wurden von allen MIPAS Ozonwerten aus dem Zeitraum Nov. 2002 bis März 2003 auf dem isentropen Level von 475 K nur die Messungen ausgewählt, die innerhalb des arktischen polaren Vortex lagen. Als Bedingung dafür

galt, dass die PV größer als 38 PVU betrug. Dabei wurden die PV-Daten des UK Meteorological Office benutzt. Wie Abb. 12 (oben) im Einklang mit Naujokat (2003) zeigt, entstand der arktische polare Vortex in diesem Jahr schon Ende November 2002, da die Temperaturen im November / Dezember außergewöhnlich kalt in der arktischen Stratosphäre waren. Ab Anfang Dezember wurden erste Ozontagesmittelwerte von MIPAS im Vortex gemessen (Abb. 12 unten) mit ca. 2.85 ppmv und damit ca. 10-15% tiefer als die klimatologischen Mittelwerte (nach European Ozone Research Coordinating Unit, 2003). Erste polare Stratosphärenwolken (PSCs) in max. 24 km Höhe wurden am 1. Dezember in MIPAS-Daten von Tilmes et al. (2003) entdeckt und PSCs traten auch bis Ende Dezember auf, was auch unsere Auswertung der UKMO-Daten bei 475 K bestätigt. Wir sehen bis zu diesem Zeitpunkt auch eine kontinuierliche Abnahme der Ozon-VMR auf der 475 K Isentrope. Keine MIPAS-Daten stehen zwischen dem 31.12.2002 und 13.1.2003 zur Verfügung, da das MIPAS-Instrument ausgeschaltet war. Klimatologisch aber war die Zeit aufregend, da Ende Dezember 2002 ein starkes „Minor Warming“ und Mitte Januar 2003 schließlich ein „Major Warming“ zu einem Aufbrechen des polaren Vortex mit zwei Zentren über Nord-Europa und Kanada führte (Naujokat et al. 2003). Danach steigen MIPAS-Ozonwerte im Vortex stark auf Werte von  $> 2.95 \pm 0.2$  ppmv, die höher als zu Beginn des Winters sind, an. Anfang Februar hatte sich dann der Vortex wieder zusammengesetzt und eine kurze Zeit waren die Temperaturen wieder niedrig genug für die Bildung von PSCs. Ab dieser Zeit ist auch eine kontinuierliche Abnahme der Ozonmittel-VMR auf der 475 K Isentrope (auf  $< 2.55 \pm 0.15$  ppmv) zu beobachten, bis in den letzten Märztagen schließlich das „Final Warming“ startet (Naujokat et al. 2003) und die Ozon-VMR wieder ansteigen. In der zweiten Hälfte von April 2003 kommt es zum Aufreissen des Vortex und schließlich zu dessen Verschwinden. Der Gesamt-Ozonverlust für den Zeitraum nach dem „Major Warming“ im Januar und vor dem „Final Warming“ Ende März (15.1-2.3.2003) beträgt 0.4 ppmv oder durchschnittlich 8.6 ppbv/Tag ( $\pm 4$  ppbv). Da die 475 K Isentrope in der Regel unterhalb des Maximums von Ozon-VMR liegt, führt das diabatische Absinken von Luftmassen auf diesem Level generell zu einem dynamischen Anstieg von Ozon VMR. Um die chemischen Ozonabbauraten auf dieser Isentrope zu berechnen, müssen das diabatische Ab- und Aufsteigen von Luftmassen und Ozon berücksichtigt werden. Daher wurde hier für jede MIPAS-Messung die Heizraten mit dem Strahlungstransportmodell MIPDRAD (Shine 1991) unter Verwendung von UKMO Temperatur- und Druckprofilen und stratosphärischen Wasserprofilen der UARS HALOE Klimatologie (Randel et al. 1998) berechnet. Der aus diesen Berechnungen bestimmte akkumulierte Anstieg von Ozon, welches aufgrund diabatischen Absinkens zusätzlich in den arktischen Vortex eingetragen wird, beträgt für diesen Winter insgesamt 0.15 ppmv oder 3.25 ppbv/Tag. Der chemische Ozon-Verlust beträgt über diesen Zeitraum damit 0.55 ppmv und durchschnittlich 11.25 ppbv ( $\pm 4$  ppbv) am Tag. Trotz der anfänglich sehr kalten stratosphärischen Temperaturen und frühen Bildung des polaren Vortex, war der arktische Winter 2002/03 warm. Erst ab Ende Januar bis Anfang März, als einige (schwache) Kälteperioden auftraten, kam es zu einem nicht sehr ausgeprägten chemischen Ozonverlust. Im Vergleich zu chemischen Ozonverlusten, die aus GOME-Daten für die Winter 1997 bis 2000 von Eichmann (2001) berechnet wurden, liegen diese Werte zwischen den beiden „warmen Wintern“ 1997-98 und 1998-1999.

## **2.1.2 Ergebnisse im Teilprojekt „Prozessstudie zur Stick- und Halogenoxidchemie“**

Die im Rahmen dieses Projektes durchgeführte Prozessstudie zur Tag-Nachtvariation und Dämmerungschemie von Stick- und Halogenoxiden beruht zu einem großen Teil auf photochemischen Modellrechnungen. Um Messungen von Spurenstoffen mit starken Tag-Nachtunterschieden während der Dämmerung sinnvoll mit Modellrechnungen vergleichen zu können, ist es ferner nötig, das photochemische Modell mit einem Strahlungstransfermodell zu koppeln. Im folgenden sollen kurz die verwendeten Modelle dargestellt werden.

### 2.1.2.1 Photochemisches Modell

Das im Rahmen dieses Projektes verwendete photochemische Modell beruht auf dem Chemiemodul des TOMCAT/SLIMCAT Modells (Chipperfield, 1996a; Sinnhuber et al., 2003). Die Mehrzahl der Modelluntersuchungen wurden dabei mit einer eindimensionalen (1D) Version des Modells durchgeführt. Es enthält eine detaillierte Beschreibung der stratosphärischen Chemie mit 57 chemischen Substanzen. Das Modell wurde in zahlreichen vorherigen Studien getestet und anhand von Messungen validiert. Während der Laufzeit des Projektes wurde das Modell stets aktualisiert und die neuesten Empfehlungen für Reaktionsraten implementiert (derzeitiger Stand entsprechend JPL 2002/2003 (Sander et al. 2003)).

Die Standardversion dieses Modells nutzt einen chemischen Familienansatz der kurzlebige Substanzen im photochemischen Gleichgewicht berechnet. Für die Untersuchungen innerhalb dieses Teilvorhabens wurde eine neue Version entwickelt die nicht mehr das photochemische Gleichgewicht für die kurzlebigen Substanzen annimmt, sondern die differentiellen Gleichungen für jeden Zeitschritt und jede Substanz explizit integriert „non-family model“.

Des weiteren wurde eine zweidimensionale (2D) Version des photochemischen Modells verwendet (Sinnhuber et al. 2003), vor allem zur Initialisierung des 1D Modell. Der chemische Teil des 2D Modells ist identisch mit dem 1D Modell und weitgehend identisch mit dem des SLIMCAT Modells (Chipperfield 1999). Der dynamische Teil entspricht dem THIN AIR Modell (Kinnersley 1996).

Zur Initialisierung des 1D Modells wurden in einzelnen Fällen (z.B. bei der Untersuchung der Dämmerungschemie von OClO und anderen Spurengasen im arktischen Winter 2002/2003) Spurengasverteilungen aus dem dreidimensionalen SLIMCAT Modell verwendet. Dies ist vor allem dann notwendig, wenn aufgrund der meteorologischen Situation wesentliche Abweichungen von einer zonal symmetrischen Spurengasverteilung zu erwarten sind, so dass eine Initialisierung mit dem 2D Modell nicht die tatsächliche meteorologische Situation wiedergibt.

### 2.1.2.2 Strahlungstransfermodell

Die Berechnung von so genannten „schrägen Säulenkonzentrationen“, d.h. die Berechnung der Spurenstoffkonzentration entlang des Lichtweges, ist unabdingbar für den Vergleich von SCIAMACHY Messungen während der Dämmerung mit photochemischen Modellrechnungen. Dazu wurde im Rahmen dieser Studie – aufbauend auf bisherigen Entwicklungen am Institut für Umweltphysik – ein

Modellsystem entwickelt, das für verschiedene Beobachtungsgeometrien schräge Säulenkonzentrationen berechnet („SLACO“ Modell). Berücksichtigt werden die Beobachtungsgeometrien entsprechend den SCIAMACHY Limb- und Nadir-Messungen, sowie Zenit- und „Off-Axis“-Messungen für bodengebundene oder flugzeuggetragene Messungen. Der Strahlungstransferteil des Modells beruht auf dem Strahlungstransfer-Modell SCIATRAN 2.0.6, das in der hier genutzten Version Mehrfachstreuung und volle Sphärizität berücksichtigt (<http://www.iup.physik.uni-bremen.de/>). Der Chemieteil entspricht dabei dem oben beschriebenen 1D Chemiemodell. Das Modell SLACO ist dabei weitgehend modular aufgebaut, so dass verschiedene Chemiemodule verwendet werden können.

Das aus SCIATRAN abgeleitete Photolysemodell PhotoST (Vorläufer: PhotoGT, basierend auf GOMETRAN) erlaubt die hochgenaue Berechnung von Photolyseraten auch im Bereich hoher Sonnenzenitwinkel. Die Auswirkungen einer verbesserten Berechnung der Photolyseraten bei hohen Sonnenzenitwinkeln auf die stratosphärische Stick- und Halogenoxidchemie wurden dabei auch im Rahmen dieses Projektes untersucht (Trentmann et al., 2003).

### 2.1.2.3 Tag-Nacht-Variation der Stickoxidchemie

Die Untersuchungen zur Tag-Nachtvariation der Stickoxidchemie fanden in enger Zusammenarbeit mit dem ersten Teilvorhaben („Validierung von ENVISAT Spurengasverteilungen“) statt. Da  $\text{NO}_2$  einen ausgeprägten Tagesgang aufweist, ist ein Vergleich von  $\text{NO}_2$  Messungen zu unterschiedlichen Tageszeiten und somit bei unterschiedlichen Sonnenzenitwinkeln nur dann möglich, wenn der  $\text{NO}_2$  Tagesgang mit Hilfe eines photochemischen Modells entsprechend berücksichtigt wird. Gleichzeitig gibt der Vergleich zwischen den photochemischen Modellrechnungen und den  $\text{NO}_2$  Messungen bei unterschiedlichen Sonnenzenitwinkeln auch Aufschluss darüber, inwieweit unser derzeitiges Verständnis der stratosphärischen Stickoxidchemie in Übereinstimmung mit Messungen ist.

Der unmittelbare Vergleich von gemessenen  $\text{NO}_2$  Profilen mit  $\text{NO}_2$  Profilen aus Modellrechnungen ist im Hinblick auf eine Untersuchung des Verständnisses der Stickoxidchemie oftmals nicht sehr aussagekräftig. Die modellierte  $\text{NO}_2$  Konzentration hängt von einer Reihe von Faktoren ab: von der Gesamtmenge der zur Verfügung stehenden reaktiven Stickstoffverbindungen ( $\text{NO}_y$ ), vom Verhältnis zwischen den reaktiven Stickoxiden ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) und langlebigen Verbindungen wie  $\text{HNO}_3$  und  $\text{ClONO}_2$  sowie schließlich vom Verhältnis von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$ . Eine Möglichkeit das Verständnis des  $\text{NO}_2$  Tagesganges zu testen besteht somit darin, die Menge von  $\text{NO}_x$  im Modell vorzugeben und dann  $\text{NO}_2$  für verschiedene Sonnenzenitwinkel mit Beobachtungen zu vergleichen. Konkret wurde dies dadurch erreicht, dass  $\text{NO}_x$  im photochemischen 1D Modell so initialisiert wurde, dass das  $\text{NO}_2$  in Übereinstimmung mit  $\text{NO}_2$  aus HALOE bei  $90^\circ$  Sonnenzenitwinkel ist. Da das Verhältnis von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  wesentlich von der Ozonkonzentration bestimmt ist, lässt sich der  $\text{NO}_2$  Tagesgang nur dann richtig wiedergeben, wenn auch Ozon im Modell richtig wiedergegeben ist. Um dies zu erreichen wurde in den Modellrechnungen jeweils die Ozonkonzentration aus den Satellitenmessungen vorgegeben.

Als Beispiel ist in Abb. 13 ein Vergleich zwischen modelliertem  $\text{NO}_2$  und MIPAS Messungen für vier verschiedene Sonnenzenitwinkel gezeigt, sowohl für Tagmessungen, als auch für Nachtmessungen. Initialisiert wurde das Modell dabei jeweils, wie bereits oben erwähnt, so dass es in Übereinstimmung mit räumlich

benachbarten HALOE Messungen bei 90° Sonnenzenitwinkel ist. Die Ergebnisse zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen dem NO<sub>2</sub> aus Modellrechnungen und NO<sub>2</sub> aus MIPAS Messungen, d.h. bestätigen unser derzeitiges Verständnis der Tag-Nachtvariation der Stickoxidchemie im allgemeinen und von NO<sub>2</sub> im speziellen. Allerdings sind die Unsicherheiten des modellierten NO<sub>2</sub> Profils größer während der Nacht als am Tage, aufgrund höherer Sensitivität bezüglich der relevanten Modellparameter. Diese Untersuchungen sind beschrieben in Bracher et al. (2004d) und Bracher et al. (2004b), einschließlich einer ausführlichen Sensitivitätsuntersuchung zur Bestimmung der bestehenden Unsicherheiten bei der Modellierung der NO<sub>2</sub>-Tag-Nachtvariation.

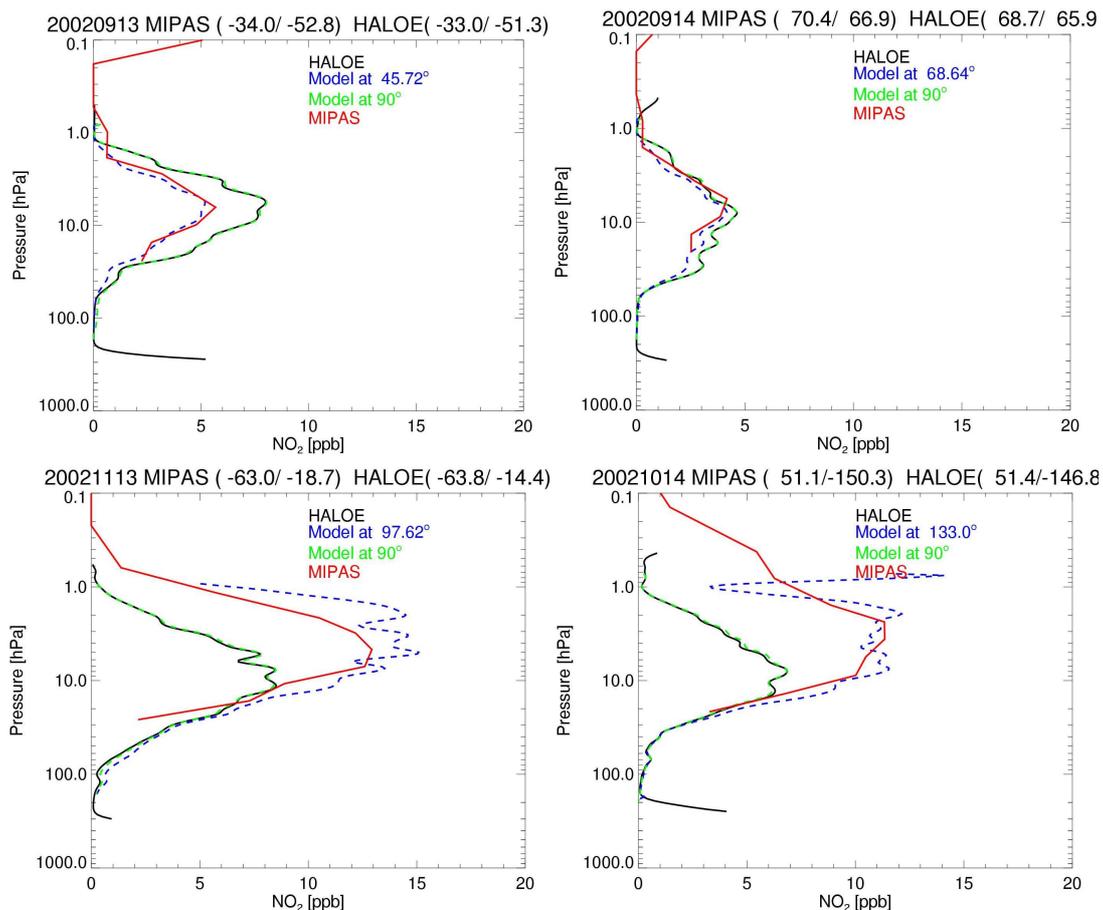


Abb. 13: Vergleich von NO<sub>2</sub> Profilen aus MIPAS Messungen (rot), HALOE Messungen (schwarz) und Modellrechnungen (blau und grün gestrichelt). Das photochemische Modell wurde jeweils entsprechend den HALOE Messungen bei 90° Sonnenzenitwinkel initialisiert und anschließend mit den MIPAS Messungen bei unterschiedlichen Sonnenzenitwinkeln verglichen. Die hier gezeigten Profile sind für MIPAS Messungen bei Sonnenzenitwinkeln von 46°, 69°, 98° und 133°. Aus Bracher et al. (2004d).

#### 2.1.2.4 Stratosphärische Bromchemie

Die Untersuchung von Bromoxiden ist motiviert durch ihre entscheidende Rolle im Abbau von stratosphärischem Ozon. Insbesondere die katalytischen Zyklen von Brom und seiner Oxide zerstören effizienter Ozon (ungefähr 40 bis 100 Mal effektiver) als die äquivalente Menge an Chlor (Brasseur 1999). Der Grund hierfür liegt in der kürzeren Lebensdauer der Reservoir Substanzen von Brom wie zum Beispiel HBr und BrONO<sub>2</sub> verglichen mit den Gegenstücken des Chlor. Die aktiven

Formen des Broms repräsentieren deshalb einen größeren Teil der gesamten Menge der Brom enthaltenden Substanzen. In der Vergangenheit haben verschiedene Autoren darauf hingewiesen, dass die in der Stratosphäre vorhandene Menge an BrO hauptsächlich von der Menge an NO<sub>2</sub> abhängt (z.B.: Fish et al. 1997, Richter et al. 1999). Durch die ersten globalen Messungen von BrO und NO<sub>2</sub> von SCIAMACHY wurde es möglich diese Kopplung der Brom- und Stickoxidchemie näher zu untersuchen. Außerdem wurde im Rahmen dieses Teilvorhabens die Partitionierung von Brom in der Stratosphäre bestimmt und durch den Vergleich mit atmosphärischen Modellen eine Validation unseres momentanen photochemischen Verständnisses durchgeführt.

Die meisten experimentellen Informationen über stratosphärisches Brom stammen vom BrO, deshalb ist BrO eine der wichtigsten Informationsquellen um die Bromchemie in der Stratosphäre zu verstehen. Trotz der wichtigen Rolle des BrO im stratosphärischen Ozonabbau sind die Messungen von BrO spärlich und daher die chemischen Mechanismen nicht ausreichend validiert.

Die folgenden Fragestellungen sollen dabei im Speziellen untersucht werden:

Sind die BrO Messungen konsistent mit unserem derzeitigen Verständnis der stratosphärischen Bromchemie?

Ist die Gesamtmenge des Broms in der Stratosphäre in Übereinstimmung mit bekannten Quellen?

Verstehen wir die Kopplung zwischen Bromchemie und Stickoxidchemie?

Um diese genannten Fragestellungen genauer zu untersuchen sind die ersten gemeinsamen globalen Messungen von BrO und NO<sub>2</sub> von SCIAMACHY hervorragend geeignet. Die Messungen werden komplettiert durch CFC-11 Messungen von MIPAS, mit deren Hilfe sich unter Anwendung der „organischen Methode“ (Wamsley et al. 1998) die Menge an Br<sub>y</sub> abschätzen lässt. Der Vergleich von BrO mit Br<sub>y</sub> lässt eine erste Abschätzung über die Güte der Daten zu, da photochemische Modell-Simulationen darauf hingewiesen haben, dass das gesamte stratosphärische Br<sub>y</sub> (i.e. Inorganische Brom) in der Form von BrO, BrONO<sub>2</sub>, HBr und HOBr (und BrCl, im Falle von Chloraktivierung) vorliegt und das BrO während des Tages 40-70% des gesamten Br<sub>y</sub> repräsentiert (Lary 1996, Sinnhuber et al. 2002). Hieraus wird deutlich wie wichtig die Messungen von BrO für den Gewinn eines Verständnisses der Bromchemie sind. Um ein vollständiges Verständnis zu bekommen, sind Messungen von inorganischen Bromverbindungen notwendig, aber leider gibt es nur wenige Messungen von stratosphärischem HBr und nur einige Abschätzungen der Obergrenze von HOBr (Johnson et al. 1995, Nolt et al. 1997). Messungen von BrONO<sub>2</sub> und BrCl sind gänzlich nicht vorhanden. Deshalb reduziert sich unsere Analyse auf die oben genannten Spurengase BrO, NO<sub>2</sub> und Br<sub>y</sub>.

Die im weiteren gezeigte Prozessstudie konzentriert sich auf den Zeitraum zwischen dem 18. und 27. September 2002. Diese Periode wurde ausgesucht, da für diesen Zeitraum gleichzeitige Daten von SCIAMACHY und MIPAS zur Verfügung standen. Bei den MIPAS Daten handelt es sich um die vom IMK in Karlsruhe ausgewerteten wissenschaftlichen Datenprodukte.

Abb. 14 zeigt das zonal gemittelte BrO aus SCIAMACHY Messungen für die Periode vom 18. bis 27. September 2002. Zum Vergleich zeigt Abb. 15 eine Abschätzung für Br<sub>y</sub>, berechnet aus MIPAS CFC-11 Messungen unter Zuhilfenahme der empirischen

Korrelation zwischen den organischen Bromquellgasen und CFC-11 nach Wamsley et al. (1998). Diese Abschätzung beinhaltet die langlebigen Quellgase (CH<sub>3</sub>Br und die Halone) sowie das kurzlebige Quellgas CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, nicht jedoch CHBr<sub>3</sub> oder andere mögliche kurzlebige Verbindungen. Die Gesamtmenge des so abgeschätzten Br<sub>y</sub> (18.2 ppt) ist daher als eine untere Grenze zu verstehen. Der Vergleich von gemessenem BrO und abgeschätzten Br<sub>y</sub> zeigt, dass die SCIAMACHY Messungen im wesentlichen konsistent sind mit der bisherigen Kenntnis der Verteilung von BrO in der Stratosphäre. Das Verhältnis von BrO zu Br<sub>y</sub> entspricht etwa 40-60% und die Menge des gemessenen BrO entspricht in etwa der erwarteten Gesamtmenge des Broms in der Stratosphäre.

Um zu testen, inwieweit die BrO Messungen konsistent sind mit dem derzeitigen Verständnis des stratosphärischen Bromchemie – insbesondere bezüglich der Partitionierung zwischen BrO und Br<sub>y</sub> – und um aus dem gemessenen BrO Rückschlüsse auf die Gesamtmenge des Broms zu ermöglichen wurde mit Hilfe des photochemischen 1D Modells das BrO zu Br<sub>y</sub> Verhältnis berechnet. Zum einen musste dafür die unterschiedliche Lokalzeit der SCIAMACHY Messungen berücksichtigt werden, da BrO ja einen ausgeprägten Tagesgang aufweist. Zum anderen musste der Einfluss von NO<sub>2</sub> auf die Partitionierung der Bromchemie mit berücksichtigt werden. Dazu wurde jeweils das NO<sub>y</sub> Profil des Modells so skaliert, dass das modellierte NO<sub>2</sub> mit dem von SCIAMACHY gemessenen NO<sub>2</sub> übereinstimmt. Temperatur und Druckprofile wurden aus ECMWF Daten genommen. Alle anderen Spurenstoffe wurden entsprechend aus einem 2D Modell initialisiert. Die Modellrechnungen wurden durchgeführt unter Verwendung der neuesten JPL Empfehlungen für Reaktionsraten (Sander et al. 2003). Zusätzlich wurde die Reaktion BrONO<sub>2</sub> + O(<sup>3</sup>P) (Soller et al. 2001) mit berücksichtigt.

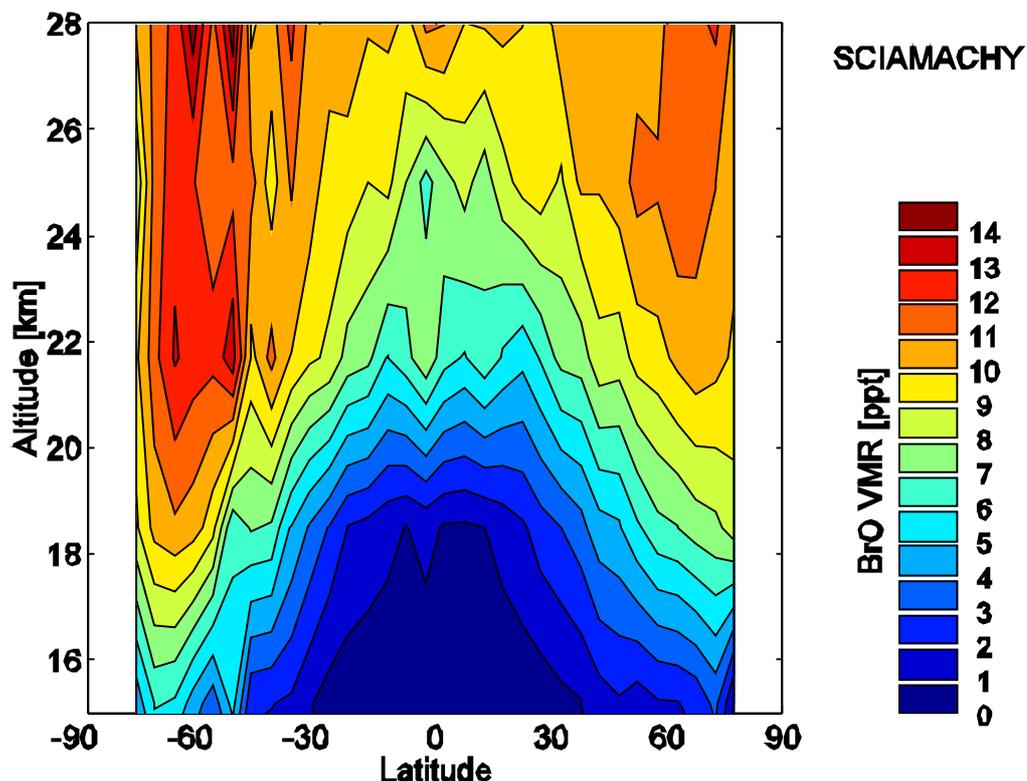


Abb. 14: Zonal gemittelte BrO Mischungsverhältnisse gemessen von SCIAMACHY.

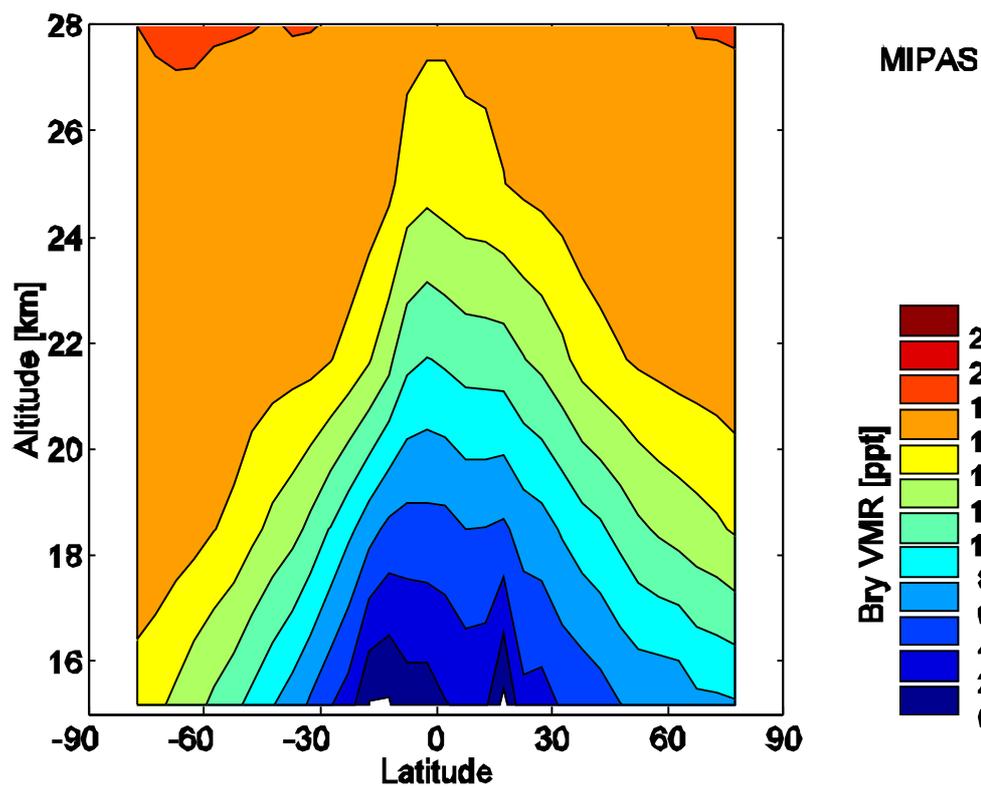


Abb. 15: Zonal gemittelte Br<sub>y</sub> Mischungsverhältnisse berechnet aus den MIPAS Messungen von CFC-11 mit Hilfe der Gleichung von Wamsley et al. 1998.

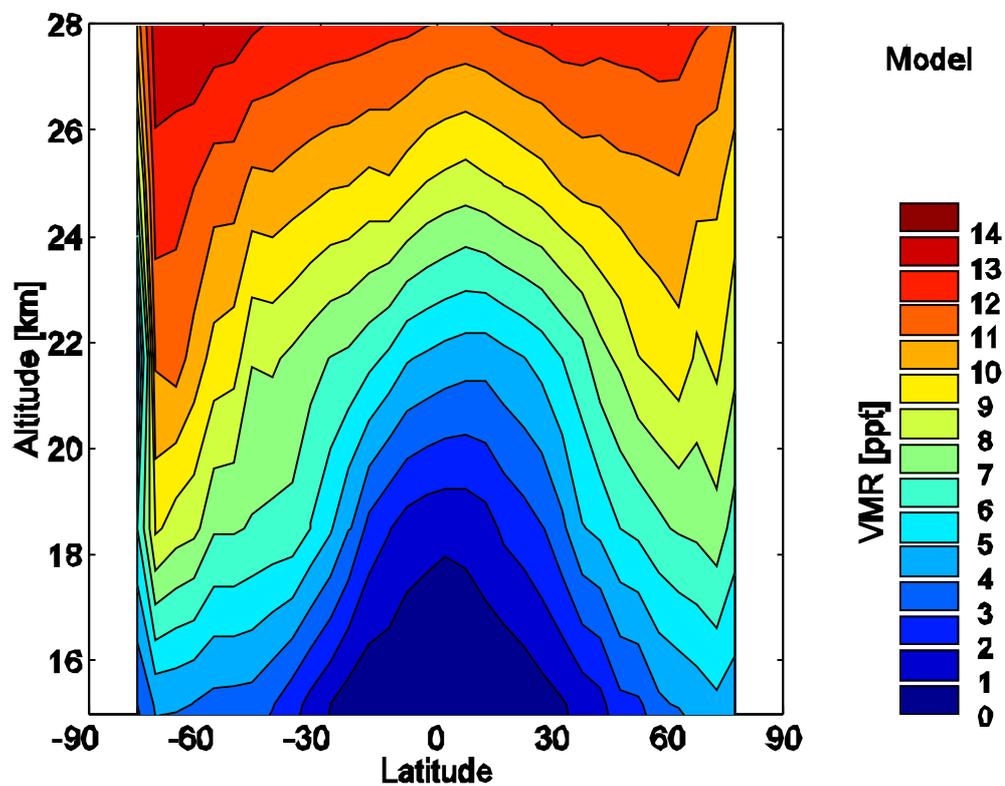


Abb. 16: BrO Mischungsverhältnisse des 1-D Modells; initialisiert mit den Ergebnissen eines 2D Modells; Temperatur und Druck vom ECMWF und NO<sub>x</sub> skaliert auf SCIAMACHY NO<sub>2</sub> Messungen.

Abb. 16 zeigt das vom 1D Modell berechnete BrO, dargestellt für die selben Lokalzeiten wie die SCIAMACHY Messungen. Der Vergleich mit dem gemessenen BrO in Abb. 14 zeigt im wesentlichen eine gute Übereinstimmung. Ein Vergleich von dem BrO aus SCIAMACHY Messungen mit dem zu erwartenden BrO ist in Abb. 17 gezeigt. Dazu wurde das aus MIPAS CFC-11 Messungen abgeschätzte  $Br_y$  mit dem modellierten BrO zu  $Br_y$ -Verhältnis multipliziert, um so eine Abschätzung für das zu erwartende BrO zu erhalten. Der Vergleich in Abb. 17 zeigt, dass die SCIAMACHY BrO Messungen im Wesentlichen übereinstimmen mit dem erwarteten BrO entsprechend dem derzeitigen Verständnis der stratosphärischen Bromchemie und der Quellen des stratosphärischen Broms. Allerdings sind die BrO Messungen tendenziell eher niedriger als das zu erwartende BrO. Insbesondere im Bereich der tropischen Tropopause zeigen die BrO Messungen Werte um 1ppt, wohingegen aus den MIPAS CFC-11 Messungen deutlich mehr BrO abgeschätzt wird. Mögliche Ursachen für diese Diskrepanz werden derzeit noch intensiv untersucht. Insbesondere ist zu Prüfen, inwieweit die Diskrepanzen durch Unsicherheiten in den Satellitenmessungen aufgrund der starken Spurenstoffgradienten im Bereich der Tropopause erklärt werden können.

Diese ersten quasi globalen Messungen von stratosphärischem BrO sind ein wichtiger Schritt zu einem besseren Verständnis der Rolle von Brom im stratosphärischen Ozonabbau. Der Vergleich der SCIAMACHY BrO Messungen mit photochemischen Modellrechnungen bestätigt im wesentlichen unser derzeitiges Verständnis der stratosphärischen Bromchemie. Nach dem derzeitigen Stand der Auswertungen ist das gemessene BrO konsistent mit den bekannten Quellen von Brom in der Stratosphäre; insbesondere gibt es derzeit keinen Hinweis auf signifikante zusätzliche Bromquellen. Eine weitere detaillierte Analyse der BrO Messungen ist in Arbeit. Dies wird auch eine eingehendere Analyse von BrO unter Ozonlochbedingungen einschließen.

Im Rahmen dieses Teilvorhabens wurde außerdem eine Analyse der Vormittags/Nachmittags Variation von BrO SC durchgeführt. Hierfür wurden gemessene stratosphärische BrO-Daten, die mit der DOAS-Methode (DOAS = Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie) bestimmt wurden, mit modellierten Daten aus verschiedenen Läufen des 1D TOMCAT Modells verglichen. Für den Vergleich wurden für jeden 15. Tag eines Monats die berücksichtigten chemischen Komponenten in 5 Minuten Schritten für 21 Höhenlevel (870 – 0,02 hPa, 2 – 80 km) berechnet. Es wurden bisher drei verschiedene Modellläufe durchgeführt:

1. Meteorologie wurde durch klimatologische Daten berücksichtigt,
2. Meteorologie aus ECMWF-Daten für das Jahr 2003,
3. Meteorologie aus ECMWF-Daten für das Jahr 2003 und zusätzliche Einführung der Reaktion  $BrONO_2 + O \rightarrow BrO + NO_3$ .

Mit Hilfe des Strahlungstransportmodell SCIATRAN wurden aus den Modelldaten schräge Säulen für BrO bei einer Wellenlänge von 350 nm (Mitte des Fitbereichs) berechnet.

Abb. 18 zeigt den Vergleich der gemessenen Daten mit den Modelldaten der verschiedenen CTM-Läufe unter Berücksichtigung der Photochemie in SCIATRAN. Es zeigt sich grundsätzlich eine gute Übereinstimmung der Daten. Die Modelldaten geben sowohl den jahreszeitlichen Verlauf der gemessenen Daten als auch die tageszeitliche Änderung gut wieder. Eine Berücksichtigung der ECMWF-Daten (Model ECMWF) als meteorologische Datenbasis anstelle der klimatologischen

Daten (Model Klima) zeigt keine signifikanten Unterschiede in den differentiellen schräge Säulen Dichte (DSCD). Berücksichtigt man in den Modellberechnungen die Reaktion  $\text{BrONO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{BrO} + \text{NO}_3$  (Model ECMWF +Reac) so ergeben sich um ungefähr 10% höhere Werte für den Nachmittag (PM) und 30% höhere Werte für den Vormittag (AM).

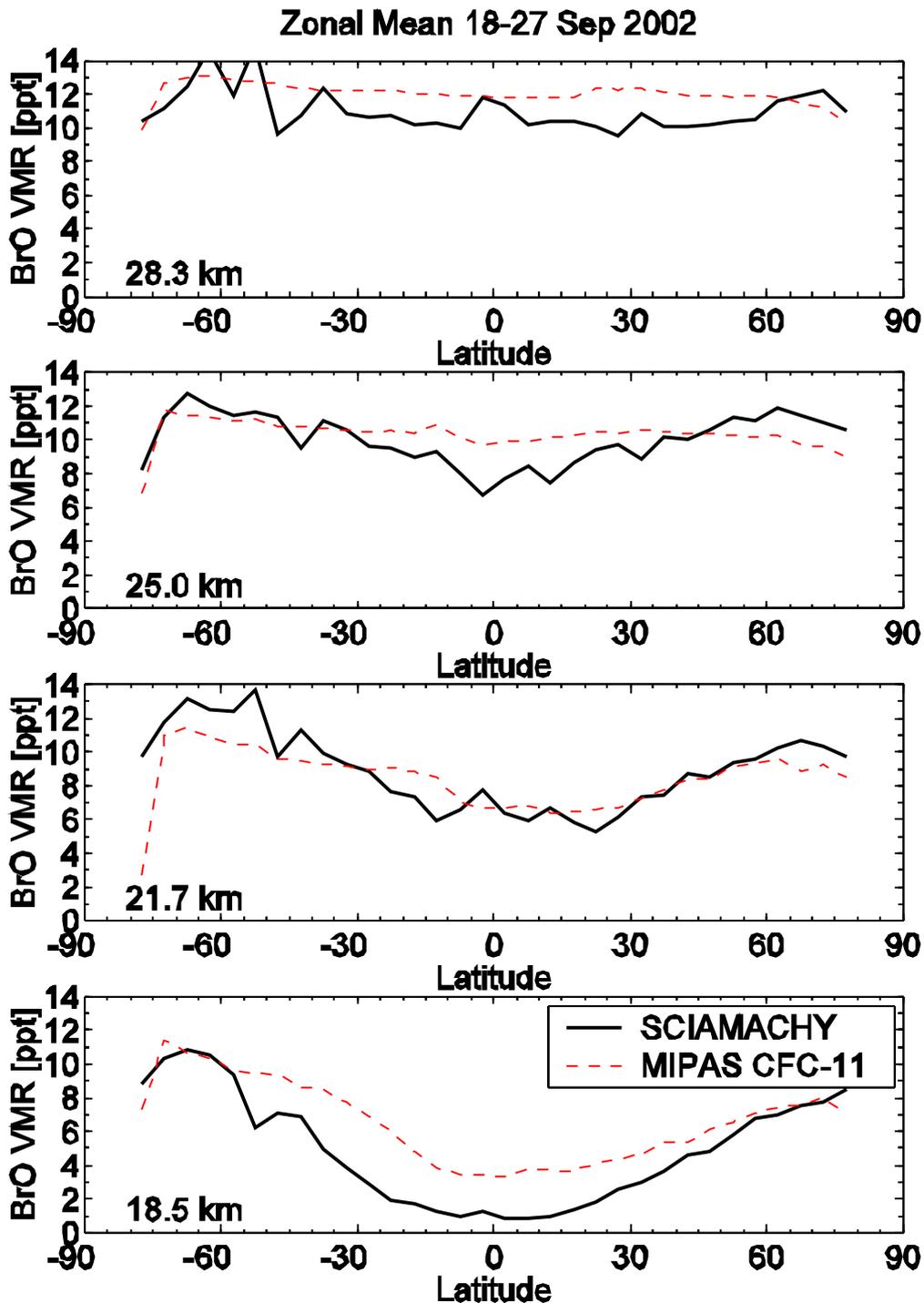


Abb. 17: Vergleich von BrO aus SCIAMACHY Messungen und dem erwarteten BrO aufgrund des abgeschätzten  $\text{Br}_y$  aus MIPAS CFC-11 Messungen und dem modellierten BrO zu  $\text{Br}_y$  Verhältnis. Dargestellt ist jeweils das BrO Mischungsverhältnis in Abhängigkeit der geographischen Breite für vier verschiedene Höhen: (a) 28.3 km (b) 25.0 km (c) 21.7 km (d) 18.5 km.

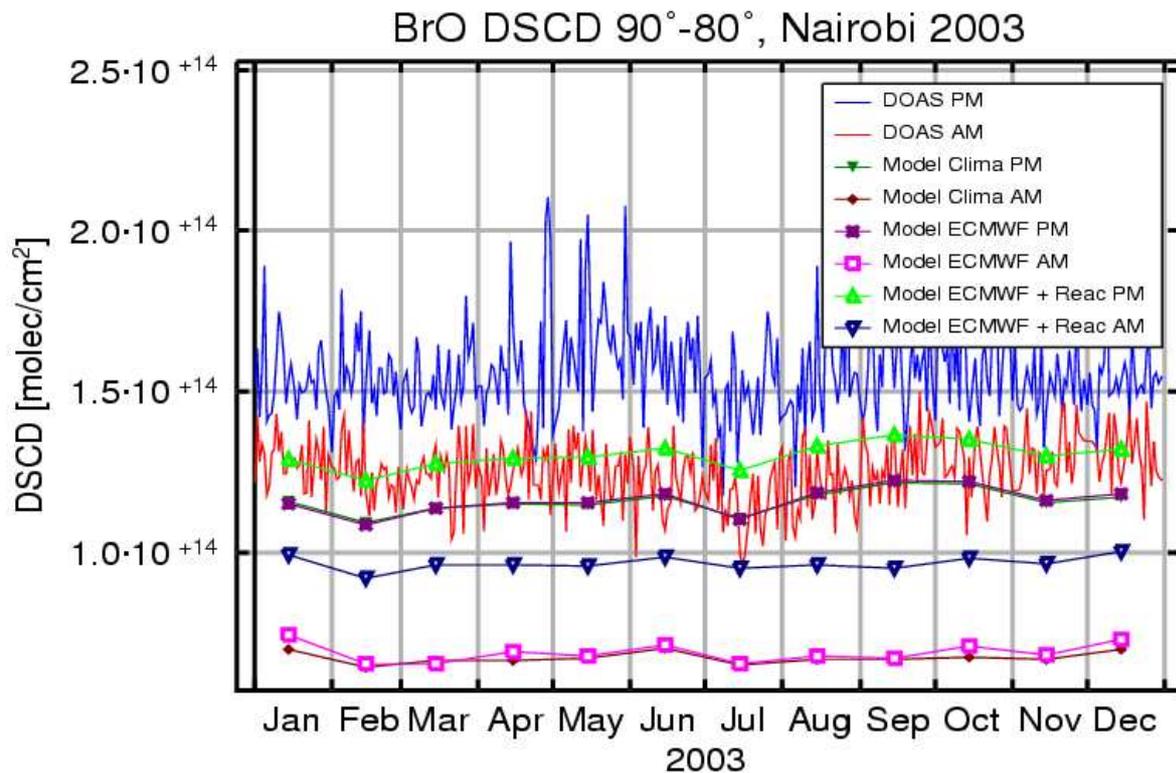


Abb. 18: Vergleich der Messdaten aus Nairobi mit den berechneten Daten aus den Modellen unter Berücksichtigung der Photochemie in SCIATRAN. Die Modelldaten geben sowohl den jahreszeitliche Verlauf als auch die tagesseitliche Änderung gut wieder. Unter Berücksichtigung der Ungenauigkeiten der Messungen (bis zu 20%) und der Modellrechnungen (bis zu 13%) befinden sich die Beträge der differentiellen schräge Säulen Dichte (DSCD) in guter Übereinstimmung.

Im Mittel gesehen bewegen sich die gemessenen Nachmittagswerte um einen Wert von  $1,5 \cdot 10^{14}$  molec/cm<sup>2</sup> und die „Model ECMWF +Reac“-Werte liegen bei  $1,3 \cdot 10^{14}$  molec/cm<sup>2</sup>. Unter Berücksichtigung der Ungenauigkeiten bei den Modellrechnungen, die in den Analysen der Arbeit von Sinnhuber et al. (2002) mit einer Unterschätzung von bis zu 10% angegeben werden, und der Ungenauigkeiten in den Messdaten von bis zu 20% befinden sich die Werte in guter Übereinstimmung. Auch die Werte der anderen beiden Modellläufe ( $\sim 1,15 \cdot 10^{14}$  molec/cm<sup>2</sup>) liegen noch in diesem Ungenauigkeitsbereich.

Für die Vormittagswerte gibt Sinnhuber et al. (2002) Ungenauigkeiten von bis zu -13% an, die Daten der Messungen und die „Model ECMWF +Reac“-Daten befinden sich mit ungefähr  $1,2 \cdot 10^{14}$  molec/cm<sup>2</sup> und  $0,95 \cdot 10^{14}$  molec/cm<sup>2</sup> in guter Übereinstimmung. Die Werte für die anderen beiden Modellläufe liegen mit rund  $0,7 \cdot 10^{14}$  molec/cm<sup>2</sup> etwas zu tief.

#### 2.1.2.5 Untersuchungen zur Chemie von ClO und OCIO in der Dämmerung

Die Fallstudie zur Dämmerungschemie von OCIO fokussierte sich auf eine Analyse der Validationskampagnen VINTERSOL-EUPLEX, SOLVE II und SCIA-VALUE. Diese Kampagnen wurden aufgrund der Vielzahl an unabhängigen Messungen auf verschiedenen Plattformen gewählt (SCIAMACHY, MIPAS, FALCON, M55-GEOPHYSICA, Ballon GONDOLA, Bodenmessungen in Kiruna und NyAlesund). Leider sind zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht alle Messergebnisse verfügbar was

eine abschließende Beurteilung noch offen lässt. Die Kampagnen fanden im Winter 2002/2003 in Kiruna bzw. Ny-Alesund statt.

Die meteorologische Situation des Arktischen Winters 2002/2003 lässt sich wie folgt zusammenfassen: Beginn der Bildung eines starken/stabilen Vortex im November 2002 mit sehr niedrigen Temperaturen. Dieser Vortex wurde Mitte Januar durch die erste stratosphärische Erwärmung geschwächt und spaltete sich. Nicht-polare Luftmassen konnten sich somit in die isolierten Luftmassen mischen. Die Abb. 19 zeigt die minimale Temperatur innerhalb des polaren Vortex und die Grenzwerttemperatur für die Existenz von NAT Partikeln. Die Abbildung lässt vermuten, dass eine Vollaktivierung mit hoher Denitrifizierung Mitte Januar vorlag.

Für die Validation unseres derzeitigen Verständnisses der Chlorchemie wurden Simulationen mit Hilfe des photochemische 1-D Modell (TOMCAT) (Chipperfield 1996a, Sinnhuber et al. 2003) mit Messungen von ClO und OClO verglichen. Das 1-D Modell wurde mit den Daten eines 3-D chemischen Transportmodells (SLIMCAT) (Chipperfield 1996b) um 12:00 Uhr (UTC) initialisiert. Die Abb. 20 zeigt einen Vergleich des Modells mit gemessenen Airborne Submilimetre Radiometre (ASUR) ClO Mischungsverhältnissen (Kleinböhl, 2003).

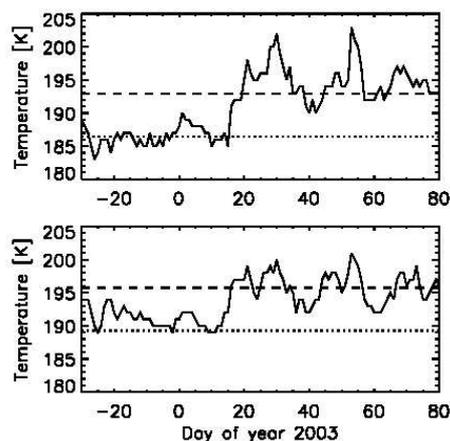


Abb. 19: Minimale Temperatur in der (durchgezogene Linie) in der nördlichen Hemisphäre während des Winters 2002/2003 bei 30 hPa (oberes Bild) und 50 hPa (unteres Bild). Die gestrichelte Linie gibt die Existenztemperatur für NAT an, berechnet für 10 ppbv  $\text{HNO}_3$  und 5 ppmv  $\text{H}_2\text{O}$ , die gepunktete Linie gibt die Frostpunktemperatur für 5 ppmv  $\text{H}_2\text{O}$  an. Die Temperaturdaten stammen aus den meteorologischen Analysen des ECMWF.

Die unterschätzten Mengen lassen darauf schließen, dass die für die Initialisierung benutzten Daten des 3-D Modells die beobachtete Situation nicht wiedergeben können und das somit eine deutlich höhere Aktivierung vorhanden war. Um diesem Zustand Rechnung zu tragen wurde die Menge an vorhandenem  $\text{ClO}_x$  ( $\text{ClO} + 2 \text{Cl}_2\text{O}_2$ ) um den Faktor 8 erhöht, was in etwa einer voll aktivierten Luftmasse entspricht. Entsprechend wurden die initialisierten Mengen an  $\text{ClONO}_2$  und  $\text{HCl}$  reduziert um nicht unrealistische Mengen an  $\text{Cl}_y$  (i.e.  $\text{Cl}_y < 3,5$  ppbv) innerhalb des Modells zu benutzen (WMO-Report 2003). Die korrespondierenden Modellergebnisse sind in Abb. 21 zu sehen. Die gute Übereinstimmung mit den Resultaten des Modells lässt darauf schließen, dass die beobachtete Luftmasse voll aktiviert war. Herausragend ist außerdem die sehr gute Übereinstimmung der bestimmten ClO Mischungsverhältnisse der beiden unterschiedlichen Messverfahren ASUR und CCRF (Chemical Conversion Resonance Fluorescence).

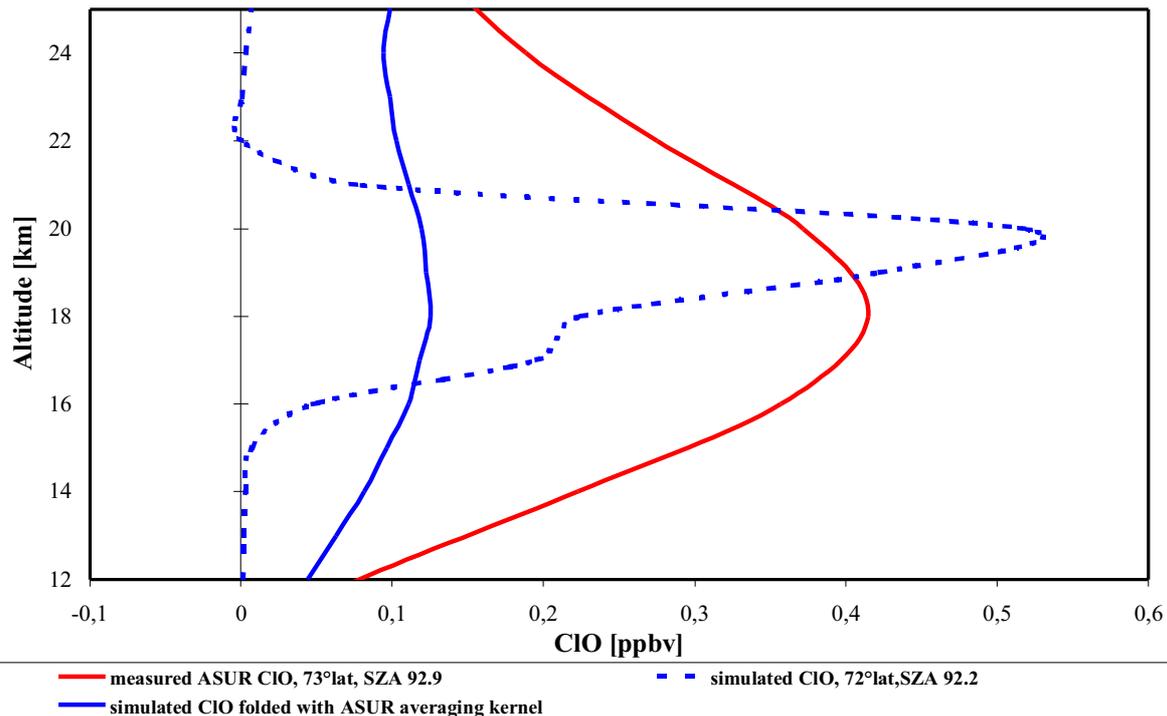


Abb. 20: Gemessene (ASUR) und simulierte vertikal ClO Profile (SZA 97,2°) während der VINTERSOL-EUPLEX Kampagne (26.01.2003). Das photochemische 1-D Modell wurde mit den Daten eines 3-D CTM um 12:00 UTC initialisiert.

Auf dem gleichen Flug der Falcon am 26. Januar 2003 wurden auch OCIO Messungen durchgeführt. Abb. 22 zeigt die mit dem Airborne Multi-Axis DOAS (AMAXDOAS) gemessenen und berechneten Schrägen Säulen (SC) von OCIO (Wang et al., 2003). Die gemessenen Werte wurden mit Hilfe von SZA-abhängigen OCIO Profilen als a priori Information ausgewertet. Der Vergleich zeigt einen deutlich früheren Anstieg der gemessenen OCIO SC-Dichte gegenüber der modellierten SC-Dichte. Die Verschiebung des Anstiegs der OCIO SC-Dichte beträgt etwa 2° SZA.

Dieses Resultat lässt verschieden mögliche Erklärungen zu:

- BrO Mischungsverhältnisse während der Dämmerung sind höher als erwartet  
 $\Psi$  BrCl wird möglicherweise langsamer über die Reaktion BrO mit ClO produziert.  
 $\Psi$  BrCl wird möglicherweise schneller photolysiert (i.e. der Absorptionsquerschnitt für BrCl ist größer für größere Wellenlängen)
- OCIO wird über einen alternativen Reaktionspfad produziert der nicht im Modell implementiert ist  
 $\Psi$  OCIO ist möglicherweise über die Photolyse eines ClOCIO Dimers produziert.

Die Hypothesen lassen sich zum jetzigen Zeitpunkt nicht abschließend klären und die möglichen Implikationen für die Chemie des Ozonabbaus sind zu weitreichend um hier ausgeführt zu werden. Sie sollen aber Motivation und Leitfaden für weitere Forschungsprojekte sein.

Für die gleiche Luftmasse wurden die OCIO Messungen von SCIAMACHY analysiert. Hierbei wurden die Modellergebnisse für die Berechnung eines theoretischen SCIAMACHY OCIO Profils benutzt um die SZA-abhängige Variation des OCIO's entlang des Lichtweges zu berücksichtigen. Die Modellergebnisse überschätzen die

Messungen (siehe Abb. 23) von OCIO deutlich zwischen 16 km und 20 km, wobei im Modell von einer voll aktivierten Luftmasse ausgegangen wurde. Im Gegensatz dazu zeigen die Messungen im Höhenbereich von 9 km bis 15 km eine größere Menge an OCIO die durch das 1D Modell nicht wiedergegeben wird. Um den Einfluss der SZA-abhängigen Variation von OCIO entlang des Lichtweges abzuschätzen wurden für das theoretische und das gemessene OCIO Profil die Tangentenhöheninformationen unterhalb von 15 km vernachlässigt (im weiteren SCIAMACHY bis 15 km genannt). Das theoretische SCIAMACHY Profil bis 15 km zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit dem simulierten Profil am Tangentenpunkt mit dem entsprechendem lokalen SZA von  $89,8^\circ$ , was den Schluss zulässt, dass die erhöhten OCIO Mengen zwischen 9 und 15 km der SZA-Abhängigkeit von OCIO zuzuordnen sind. Andererseits lässt die gute Übereinstimmung des gemessenen SCIAMACHY Profils mit dem gemessenen SCIAMACHY Profil bis 15 km darauf schließen, dass die gemessenen erhöhten Mengen an OCIO im Höhenbereich von 16 bis 20 km am Tangentenpunkt vorhanden sind. Die Ergebnisse demonstrieren wie wichtig die Berücksichtigung der SZA-abhängigen Variation von Spurengasen entlang des Lichtweges sein kann.

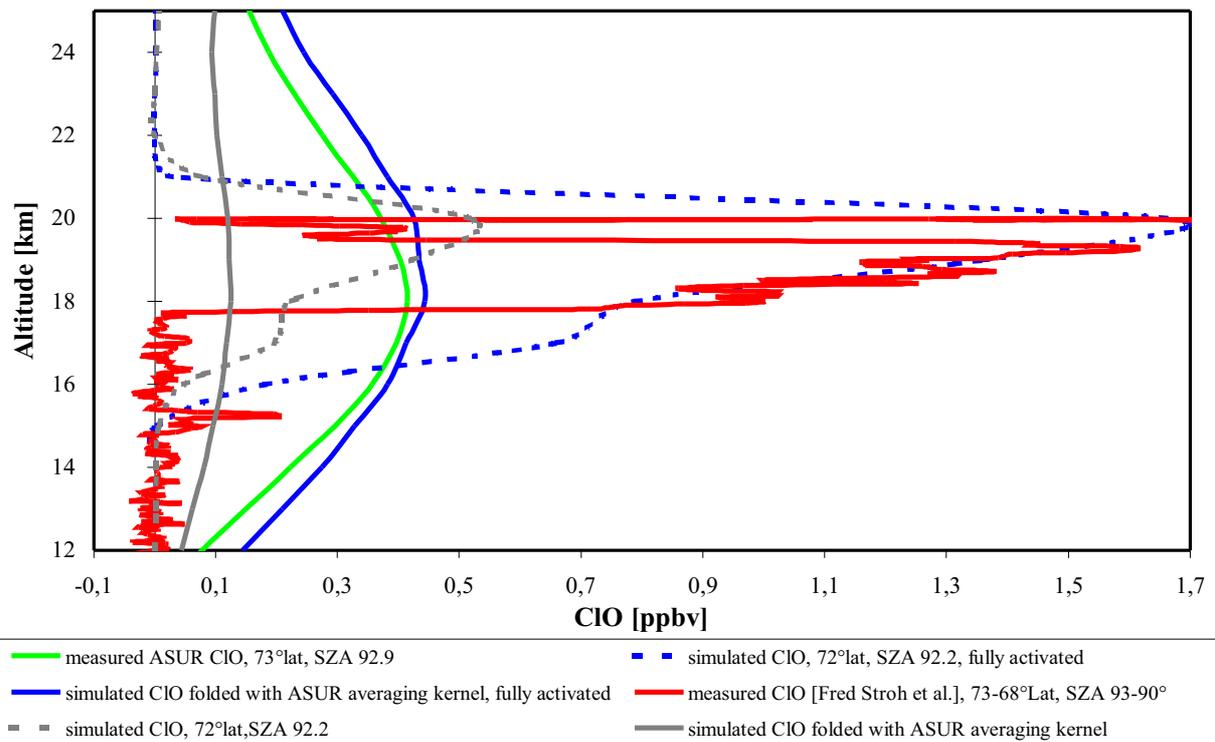


Abb. 21: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten CIO Mischungsverhältnissen. Die grüne Linie zeigt die CIO Messungen die mit dem Airborne Submillimetre Radiometre (ASUR) an Bord des Forschungsflugzeugs Falcon am 26.01.2003 durchgeführt wurden. Die rote Linie gibt die an annähernd gleichem Ort und Zeit durchgeführten CIO in-situ Messungen an Bord des Flugzeugs GEOPHYSICA wieder, die mit der Chemical Conversion Resonance Fluorescence (CCRF) Spectroscopy aufgenommen wurden (Fred Stroh personal communication, 2004). Die graue gepunktete Linie zeigt die simulierten CIO Mischungsverhältnisse (Modell ist initialisiert mit den Ergebnissen des 3D-SLIMCAT Modells). Die graue Linie ist das korrespondierende gefaltete Profil mit den averaging Kernels des ASUR Messinstruments um die limitierte vertikale Auflösung zu berücksichtigen. Die gepunktete blaue Linie zeigt die simulierten CIO Mischungsverhältnisse unter der Annahme einer voll aktivierten Luftmasse. Wobei alle Initialisierungswerte identisch sind mit den Ergebnissen des 3D-SLIMCAT Laufs, bis auf die CIO<sub>x</sub> Menge die um den Faktor 8 erhöht wurde und außerdem die Mengen an HCl, ClNO<sub>3</sub> die entsprechend verringert wurden.

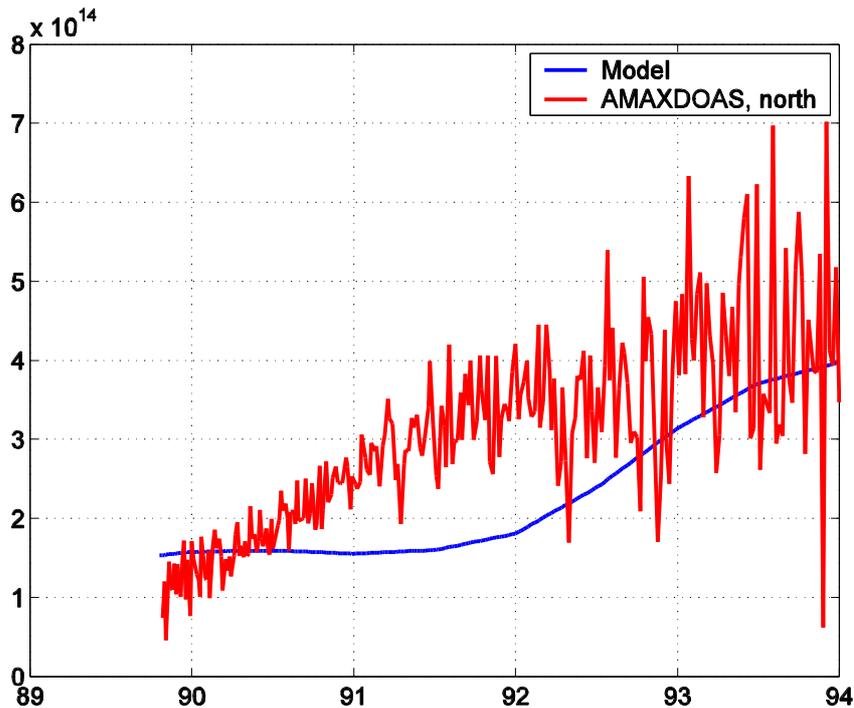


Abb. 22: Flugzeuggestützte (an Bord der Falcon) Multi-Axis DOAS (AMAXDOAS) und simulierte OCIO Schräge Säulen (SC) während der VINTERSOL-EUPLEX Kampagne am 26.01.2003. Der Blickwinkel des AMAXDOAS Instruments beträgt 2 Grad über dem Horizont und die Blickrichtung ist in Flugrichtung. Die rote Linie zeigt die gemessenen SC während des Fluges von Kiruna nordwärts (Startzeit 9:00 Uhr). Die blaue Linie ist die korrespondierende simulierte OCIO SC, unter der Berücksichtigung der SZA abhängigen OCIO Profile (i.e. Berücksichtigung des chemical enhancement factors).

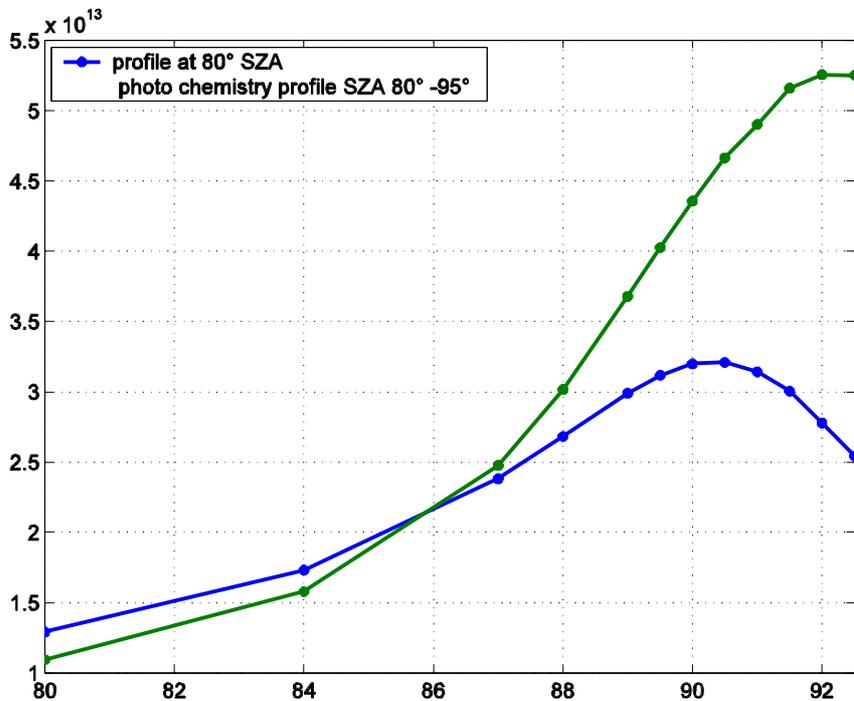


Abb. 23: Vergleich zwischen theoretisch berechneten Schrägen Säulen (SC) für AMAXDOAS Messungen von OCIO im Zenith. Die blaue Linie ist das Ergebnis unter der Annahme eines konstanten Profils (80° SZA) und die grüne Linie ist das Ergebnis für die Annahme von SZA abhängigen Profilen entlang des Lichtweges (i.e. chemical enhancement factor). Die SZA abhängigen Unterschiede zeigen den möglichen Fehler von OCIO AMAXDOAS Retrieval für voll aktivierte Luftmassen während der Dämmerung.

Die beobachteten Unterschiede zwischen Modell und Messung in Abb. 24 sind in Widerspruch mit den Ergebnissen des Vergleichs zwischen AMAXDOAS OCIO Messungen und dem Modell. Dieser Widerspruch lässt sich zum jetzigen Zeitpunkt nicht eindeutig klären, er lässt nur vermuten, dass entweder die Annahme einer homogenen Luftmasse nicht gerechtfertigt ist, oder das momentane photochemische Verständnis nicht hinreichend ist.

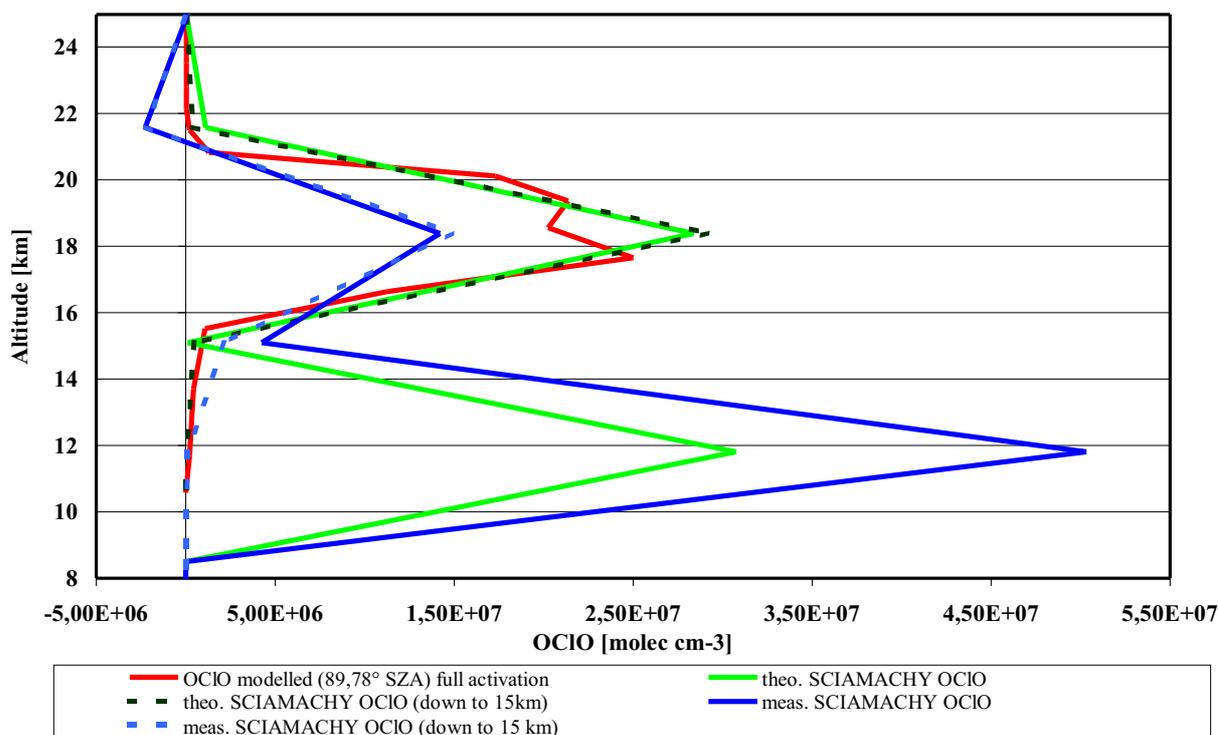


Abb. 24: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten OCIO Mischungsverhältnissen. Die blaue Linie zeigt die vorläufigen Ergebnisse der SCIAMACHY Beobachtungen für 89,8° SZA (am Tangentenpunkt). Die grüne Linie ist das korrespondierende simulierte Profil für eine voll aktivierte Luftmasse. Die gestrichelte blaue bzw. grüne Linie zeigt das gemessene bzw. simulierte Profil ohne Berücksichtigung der Informationen unterhalb von 15 km Tangentenhöhe. Die rote Linie zeigt die simulierten OCIO Mischungsverhältnisse für 89,78° SZA.

#### 2.1.2.6 NO<sub>3</sub> aus SCIAMACHY Mond-Okkultationsmessungen

Die Auswertung von SCIAMACHY Mond-Okkultationsmessungen wurde im Rahmen eines BMBF-Projektes (FKZ 07UFE12/8) gefördert. Erste Ergebnisse aus den Mond-Okkultationsmessungen konnten zur Untersuchung der Tag-Nachtvariation von Stickoxiden herangezogen werden. Von besonderem Interesse sind hierbei die Messungen von NO<sub>3</sub>, welches eine wichtige Rolle in der Stickoxidchemie während der Dunkelheit spielt. Abb. 25 zeigt jeweils Monatsmittel von NO<sub>3</sub> Profilen aus SCIAMACHY Mondokkultationsmessungen für die Monate März, April, Mai und Juni 2003. Die Messungen sind hier verglichen mit Modell-Rechnungen von NO<sub>3</sub> unter der Annahme, dass Produktion und Verlust von NO<sub>3</sub> im Gleichgewicht stehen („steady-state“ Annahme). Unter diesen Annahmen hängt die berechnete Konzentration von NO<sub>3</sub> lediglich von der Ozonkonzentration (ebenfalls aus den SCIAMACHY Mond-Okkultationsmessungen gewonnen) und der Temperatur ab. Wie zu erkennen, stimmen die so berechneten Modellprofile gut im Rahmen der abgeschätzten

Messfehler überein. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit Marchand et al. (2004), die gezeigt haben, dass  $\text{NO}_3$ -Profile aus GOMOS-Nachtmessungen konsistent sind mit unserem derzeitigen Verständnis der Stickoxidchemie und die Annahme von steady-state für  $\text{NO}_3$  gerechtfertigt ist bis zu einer Höhe von etwa 40km.

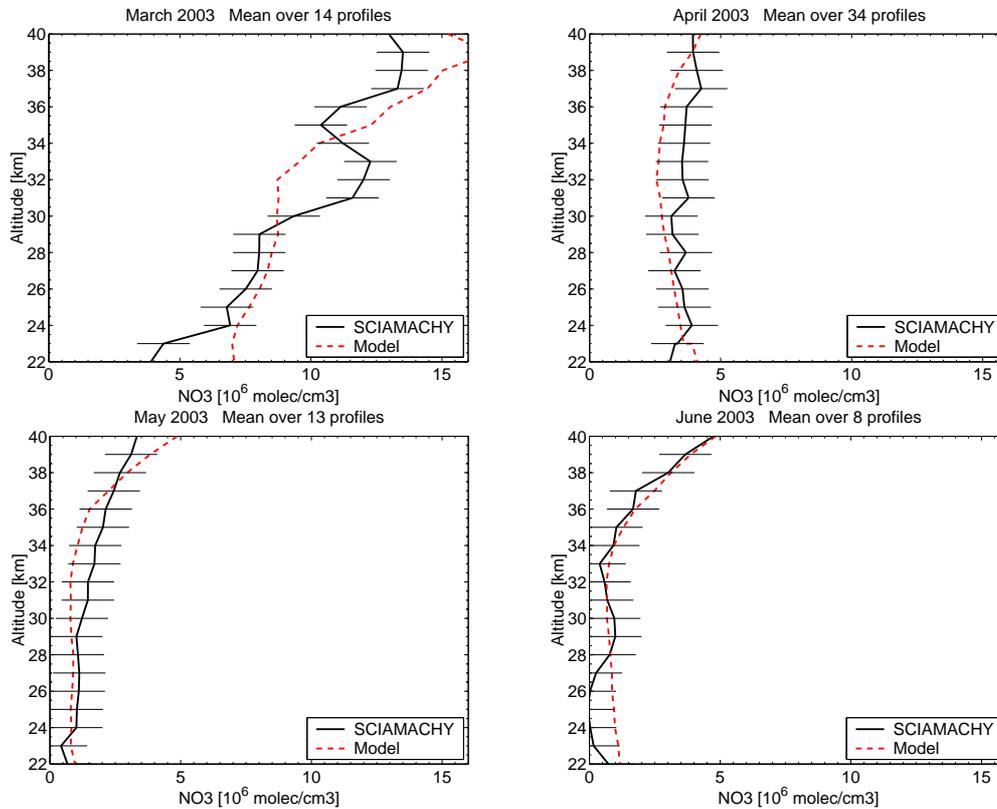


Abb. 25: Vergleich von monatsgemittelten  $\text{NO}_3$  Profilen aus SCIAMACHY Mond-Okkultationsmessungen mit berechneten Profilen unter steady-state Annahme. Der dargestellte Fehlerbalken für die Messungen ist eine grobe Abschätzung des kombinierten systematischen und statistischen Messfehlers.

In der Vergangenheit wurde darüber spekuliert, ob die Reaktion von ClO mit  $\text{NO}_3$  zu einem nennenswerten Ozonverlust während der Nacht beitragen könnte (Toumi, 1994). Die gute Übereinstimmung zwischen berechnetem  $\text{NO}_3$  und von SCIAMACHY gemessenen  $\text{NO}_3$  im antarktischen Winter spricht jedoch eher dagegen, dass dieser Prozess wesentlich effektiver sein könnte, als das was ohnehin derzeit in photochemischen Modellen berücksichtigt ist.

## 2.2 Voraussichtlicher Nutzen / Verwertung der Ergebnisse

Die Arbeiten leisten einen wichtigen Beitrag zur Validierung der atmosphärischen Datenprodukte des europäischen Umweltsatelliten ENVISAT. Bestätigt wurde dies durch die hervorragende Beteiligung des IUP an den ENVISAT-Validierungs-Workshops der ESA (ACVT (2002), ACVE-II (2004); siehe Literatur). Gemeinsam mit allen anderen Validierungsmessungen im Rahmen der ACVE-Aktivitäten (Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT) bilden sie einen wichtigen Beitrag dafür, dass die operationellen Prozessoren für die Satellitendaten kontinuierlich verbessert werden können und die ENVISAT-Mission zu einem Erfolg wird.

Durch die Bestimmung der chemischen Abbauraten von Ozon im arktischen Winter-Frühjahr 2002/03 aus MIPAS-Daten werden Daten zur Verfügung gestellt, die mit den Ergebnissen anderer Methoden unter Benutzung von Ozonsonden- und Ballonmessungen verglichen werden können und Auskunft über die stratosphärische Ozonchemie in diesem Zeitraum geben können. Des Weiteren wurde damit eine Methode entwickelt, die als Grundlage für die routinemäßige Bestimmung von Ozonabbauraten aus Satellitenmessungen dienen wird.

Die Ergebnisse der Prozessstudie zur Stick- und Halogenoxidchemie haben gezeigt, dass die Messungen von SCIAMACHY von BrO und NO<sub>2</sub> in Kombination mit den CFC-11 Daten von MIPAS hervorragend geeignet sind um auf globaler Skala unser chemisches Verständnis zu validieren. Die Untersuchungen der SZA abhängigen Variation von Spurengasen entlang des Lichtweges hat für OCIO und NO<sub>2</sub> gezeigt, dass diese Abhängigkeit einen großen Einfluss auf die retrierte Ergebnisse hat für SZA > 90°. Mit Hilfe der Berücksichtigung dieses Effekts lassen sich nun zukünftig auch für hohe SZA Messungen mit Modellen vergleichen, was besonders in polaren Regionen zu deutlich erweiterten Datensätzen führen wird.

## **2.3 Fortschritt bei anderen Stellen**

Die hier vorgestellten Aktivitäten sind ein integrierter Bestandteil aller Validationsbemühungen für ENVISAT, die in einem internationalen Zusammenhang gewonnen wurden. Zusätzlich dienen die durchgeführten Prozessstudien der Verbesserung der Datenqualität von ENVISAT. Insofern ist jeglicher Fortschritt, der an anderen Stellen gewonnen wurde ein wichtiger Schritt für die Qualitätssicherung der ENVISAT-Daten und ihrer wissenschaftlichen und kommerziellen Verwertung. Hervorgehoben werden muss, dass die Arbeiten in beiden Teilprojekten erstmals global alle 3 atmosphärischen Datensätze verknüpfen und somit wegweisend sind für die synergistische Nutzung der Spurengasinformationen, die aus den Messungen der drei ENVISAT Satelliteninstrumenten gewonnen wurden. Neben der Validierung operationeller Produkte, wurden auch wissenschaftliche SCIAMACHY-Produkte validiert und kreuzvalidiert mit wissenschaftliche MIPAS-Produkten des IMK.

Die Implementierung der SZW-abhängigen Variation von Spurengasen entlang des Lichtweges (i.e. „chemical enhancement factor“) in die Auswertalgorithmen von Satellitendaten zeigte eine deutliche Verbesserung der Datenqualität von photoaktiven Substanzen bei hohen SZW. Die gewonnenen Erfahrungen werden kurzfristig Einfluss auf die Auswertung aller Erdfernerkundungssatelliten haben und somit einen Fortschritt der Datenqualität bedeuten.

## **2.4 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen**

### **2.4.1 Rezensierte Publikationen**

L. K. Amekudzi, A. Bracher, J. Meyer, A. Rozanov, H. Bovensmann, J. P. Burrows (2004) Lunar occultation with SCIAMACHY: First retrieval results. *Advances in Space Research*: eingereicht

A. Bracher, H. Bovensmann, K. Bramstedt, J. P. Burrows, T. von Clarmann, K.-U. Eichmann, H. Fischer, B. Funke, S. Gil-López, N. Glatthor, U. Grabowski, M.

Höpfner, M. Kaufmann, S. Kellmann, M. Kiefer, M. E. Koukouli, A. Linden, M. López-Puertas, G. Mengistu Tsidu, M. Milz, S. Noël, G. Rohen, A. Rozanov, V.V. Rozanov, C. von Savigny, J. Skupin, M. Sinnhuber, T. Steck, G. P. Stiller, D.-Y. Wang, M. Weber, M. W. Wuttke (2004) Cross validation of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> profiles measured by the atmospheric ENVISAT instruments GOMOS, MIPAS, and SCIAMACHY. *Advances in Space Research*: eingereicht

A. Bracher, M. Sinnhuber, A. Rozanov, J. P. Burrows (2004) NO<sub>2</sub> Modelling used for the comparison of NO<sub>2</sub> satellite measurements at different solar zenith angles. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion 4*: 5515-5548

A. Bracher, M. Weber, K. Bramstedt, S. Tellmann, J. P. Burrows (2004) Long-term global measurements of ozone profiles by GOME validated with SAGE II considering atmospheric dynamics. *J. Geophys. Res.* 109: doi:10.1029/2004JD004677

K. Bramstedt, K.-U. Eichmann, M. Weber, V. Rozanov, J. P. Burrows, GOME ozone profiles: A global validation with HALOE measurements, *Advances in Space Research* 29(11), 1637-42, 2002.

K. Bramstedt, J. Gleason, D. Loyola, W. Thomas, A. Bracher, M. Weber, J. P. Burrows (2003) Comparison of total ozone from the satellite instruments GOME and TOMS with measurements from the Dobson network 1996-2000. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3: 1409-1419

J. Burkert, B.-M. Sinnhuber, N. Sheode, P. Wang, H. Bremer, A. Kleinböhl, A. Rozanov, F. Stroh, J. P. Burrows (2004) Process studies of the twilight chemistry of OClO and ClO in the lower and middle stratosphere. *J. Geophys. Res.:* in Vorb.

S. Köhl, A. Dörnbrack, W. Wilms-Grabe, B.-M. Sinnhuber, U. Platt, T. Wagner (2004) Observational evidence of rapid chlorine activation by mountain waves above northern Scandinavia. *J. Geophys. Res.:* im Druck

J. Meyer, A. Bracher, A. Rozanov, A. Schlesier, H. Bovensmann, J. P. Burrows (2004) Solar occultation with SCIAMACHY: Algorithm description and first validation. *Atmospheric Chemistry and Physics*: eingereicht

R.W. Müller, H. Bovensmann, J.W. Kaiser, A. Richter, A. Rozanov, F. Wittrock, J.P. Burrows, Consistent Interpretation of ground based and GOME BrO SCD data, *Advances in Space Research* 29, 1655-1660, 2001.

G. Rohen, C. von Savigny, E. J. Llewellyn, J. W. Kaiser, K.-U. Eichmann, A. Bracher, H. Bovensmann, J. P. Burrows (2004) Upper stratospheric / lower mesospheric ozone retrieved from SCIAMACHY limb spectra: theory, first validation and ozone depletion at the solar proton event in Oct./Nov. 2003. *Advances in Space Research*: eingereicht

A. Rozanov, H. Bovensmann, A. Bracher, S. Hrechanyy, V. Rozanov, M. Sinnhuber, F. Stroh, J. P. Burrows (2004) NO<sub>2</sub> and BrO vertical profile retrieval from SCIAMACHY limb measurements: sensitivity studies. *Advances in Space research*: eingereicht

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. Tørnkvist, M. Van Roozendael, T. Wagner, F. Wittrock (2002) Comparison of measurements and model calculations of stratospheric bromine monoxide, *J. Geophys. Res.* 107 : 4398, doi: 10.1029/2001JD000940

F.K. Tetteh, Intercomparison of ozone profiles measured by SCIAMACHY, MIPAS and GOMOS, Masterarbeit am Institut für Umweltphysik, Universität Bremen, Bremen, 2003.

J. Trentmann, H. Bovensmann, V. Eyring, R.W. Müller, J.P. Burrows (2003) Impact of Accurate Photolysis Calculations on the Simulation of Stratospheric Chemistry, *J. Atmos. Chem.* 44: 225-240

#### **2.4.2 Konferenzbeiträge und Berichte**

A. Bracher, K. Bramstedt, A. Richter, M. Sinnhuber, M. Weber, J. P. Burrows (2004) Validation of GOMOS (GOPR 6.0a) and SCIAMACHY (v5.1/2.1) O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> products with GOME (v3.0), HALOE (v19) and SAGE II (6.2). In: Danesy D. (ed.), Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 397-405

A. Bracher, K. Bramstedt, M. Sinnhuber, M. Weber, J. P. Burrows (2004) Validation of MIPAS O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> profiles (v4.61) with collocated measurements of HALOE (v19) and SAGE II (6.2). In: Danesy D. (ed.), Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 313-319

A. Bracher, K.-U. Eichmann, C. von Savigny, M. Weber, J. P. Burrows (2004) Ozone distributions in the Arctic winter 2003 measured by the ENVISAT instruments GOMOS, MIPAS and SCIAMACHY, in: Proceedings of the 20<sup>th</sup> Quadrennial Ozone Symposium, KOS, Griechenland

A. Bracher, K.-U. Eichmann, C. von Savigny, M. Weber, K. Bramstedt, J. P. Burrows (2004) Ozone distributions in the Arctic winter/spring 2002/2003 as measured by the ENVISAT instruments GOMOS, MIPAS and SCIAMACHY, in: Proceedings of the 2004 Envisat & ERS Symposium, Salzburg, Österreich, eingereicht

A. Bracher, M. Sinnhuber, A. Rozanov, J. P. Burrows (2004) Photochemical models used for the validation of NO<sub>2</sub> satellite measurements at different solar zenith angles. Vortrag: 1<sup>st</sup> EGU General Assembly 2004, Nizza, Frankreich

A. Bracher, H. Bovensmann, B. Funke, N. Glathor, M. Milz, A. Rozanov, C. v. Savigny, J.P. Burrows (2003) Cross validation of scientific ozone und NO<sub>2</sub> data products from the ENVISAT satellite sensors MIPAS and SCIAMACHY, Vortrag: AMIL2DA Abschlusstreffen, 26. Juni 2003, IMK-FZK, Karlsruhe

A. Bracher, A. Rozanov, C. von Savigny, M. Weber, M. von Koenig, K. Bramstedt, J. P. Burrows (2003) First validation of SCIAMACHY O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> profiles with collocated measurements from satellite sensors HALOE, SAGE II and POAM III, Posterpräsentation beim EGS-AGU-EUG Joint Assembly, 5-9 April 2003, Nizza, Frankreich

A. Bracher, M. Weber, M. von Koenig, K. Bramstedt, J. P. Burrows (2003) First validation of MIPAS O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, and NO<sub>2</sub> profiles with collocated measurements from satellite sensors HALOE and SAGE II, Posterpräsentation beim EGS-AGU-EUG Joint Assembly, 5-9 April 2003, Nizza, Frankreich

A. Bracher, M. Weber, M. von Koenig, A. Rozanov, C. von Savigny, K. Bramstedt, J. P. Burrows (2003) Validation of ENVISAT trace gas data products by comparison with GOME/ERS-2 and other satellite sensors. ACVT-MASI (Atmospheric Chemistry Validation Team Model Assimilation and Satellite Intercomparison) Delta Report to ESA. Internal Technical Report, Juli 2003, ESA ESRIN, Frascati, Italien

A. Bracher, M. Weber, K. Bramstedt, J.P. Burrows (2002) Global measurements of ozone by GOME: Validation with SAGE II considering dynamical aspects. Posterpräsentation beim General Assembly of the European Geophysical Society, 22-26 April 2002, Nizza, Frankreich

A. Bracher, M. Weber, K. Bramstedt, J.P. Burrows (2002) Global measurements of ozone profiles by the satellite instruments Global Ozone Monitoring Experiment and Stratospheric Aerosol and Gas Experiment II: Intercomparisons considering dynamical aspects. 66. Posterpräsentation bei der Physikertagung der DPG Tagung, Leipzig, 2002.

A. Bracher, M. Weber, K. Bramstedt, A. Richter, A. Rozanov, C. von Savigny, M. von König, J.P. Burrows (2002) Validation of ENVISAT trace gas data products by comparison with GOME/ERS-2 and other satellite sensors, in: Sawaya-Lacoste (Hrsg.) Proceedings of the Envisat Validation Workshop, ESA Publication Division, Noordwijk, Niederlande, SP-531

J. Burkert, B.-M. Sinnhuber, N. Sheode, P. Wang, H. Bremer, A. Kleinböhl, A. Rozanov, F. Stroh, J. P. Burrows (2004) Process studies of the day-night-variation and twilight chemistry of halogen oxides in the lower and middle stratosphere, SPARC 2004, 1-6 August 2004, Victoria, Kanada

E. J. Brinksma, A. Piters, I. S. Boyd, A. Parrish, A. Bracher, C. von Savigny, K. Bramstedt, M. Sinnhuber, G. Taha, E. Hilsenrath, T. Blumenstock, G. Kopp, Y. J. Meijer, D. P. J. Swart, G. E. Bodeker, I.S. McDermid, T. Leblanc (2004) SCIAMACHY Ozone Profile Validation. In: Danesy D. (ed.), Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 124-134

C. Camy-Peyret, S. Payan, G. Dufour, H. Oelhaf, G. Wetzel, G. Stiller, T. Blumenstock, C. Blom, A. Engel, M. Pirre, G. Moreau, V. Catoire, A. Bracher, M. Weber, K. Bramstedt (2004) Validation of MIPAS CH<sub>4</sub> profiles by stratospheric balloon, aircraft, satellite and ground based measurements. In: Danesy D. (ed.),

Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 257-262

E. Hilsenrath, B. Bojkov, G. Labow, A. Bracher (2004) SCIAMACHY Column Ozone Validation. In: Danesy D. (ed.), Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 47-50

B. J. Kerridge, F. Goutail, A. Bazureau, D.-Y. Wang, A. Bracher, M. Weber, K. Bramstedt, R. Siddans, B. G. Latter, W. J. Reburn, V. L. Jay, A. Dethof, V. H. Payne (2004) MIPAS Ozone Assimilation. In: Danesy D. (ed.), Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 170-179

J.-C. Lambert, J. Granville, T. Blumenstock, F. Boersma, A. Bracher, M. De Maziere, P. Demoulin, I. De Smedt, H. Eskes, M. Gil, F. Goutail, F. Hendrick, D. V. Ionov, P. V. Johnston, I. Kostadinov, K. Kreher, E. Kyrö, R. Martin, A. Meier, M. Navarro Comas, A. Petritoli, J.-P. Pommereau, A. Richter, H. K. Roscoe, C. Sioris, R. Sussmann, M. Van Roozendaal, T. Wagner, S. Wood (2004) Geophysical validation of SCIAMACHY NO<sub>2</sub> vertical columns: overview of early 2004 results. In: Danesy D. (ed.), Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 59-71

M. Milz, A. Bracher, C. von Savigny, A. Rozanov, B. Funke, N. Glatthor, S. Gil, H. Bovensmann, G. Schwarz (2003) Inter-Envisat comparison MIPAS-SCIAMACHY. In: Deliverable 71 of EU project "Advanced MIPAS level 2 data analysis (AMIL2DA)" (project no. EV61-CT-1999-00015)

M. Milz, A. Bracher, C. von Savigny, A. Rozanov, B. Funke, N. Glatthor, S. Gil, H. Bovensmann, G. Schwarz (2003) Comparison to SCIAMACHY data, WP 5620 in: Final Report of EU project "Advanced MIPAS level 2 data analysis (AMIL2DA)" (project no. EV61-CT-1999-00015)

J.-B. Renard, G. Gwenaël Berthet, A. Bracher, V. Catoire, M. Chartier, B. Gaubicher, F. Goutail, N. Huret-Brun, H. Oelhaf, J. Ovarlez, J.-P. Pommereau, C. Robert (2004) Validation of GOMOS vertical profiles using balloon-borne instruments and satellite data. In: Danesy D. (ed.), Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 435-441

A. Rozanov, C. von Savigny, H. Bovensmann, A. Bracher, J. P. Burrows (2003) Description of the SCIAMACHY scientific O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> profile data set for September / October 2002. Report within Deliverable 1.3 (Non-operational MIPAS and SCIAMACHY Profiles) of EU-Project "Towards the Prediction of Stratospheric Ozone III" (TOPOZ III)

C. von Savigny, A. Bracher, K. Bramstedt, A. Rozanov, M. Sinnhuber, C. Sioris, A. Butz, M. Dorf, K. Pfeilsticker, K. Grunow, F. Goutail, J.-P. Pommereau, N. Hurrett (2004) SCIAMACHY limb NO<sub>2</sub> profile validation. In: Danesy D. (ed.), Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 135-142

N. V. Sheode, B.-M. Sinnhuber, A. Rozanov, J.P. Burrows (2004) First Near Global Measurements of Stratospheric Bromine Monoxide and Comparison with Model Results, Deutsche Physikalische Gesellschaft e. V. (DPG), Konferenz, München(Deutschland), März, 2004.

B.-M. Sinnhuber, et al. (2003) Comparison of three-dimensional model calculations with in-situ measurements during SOLVE/THESEO-2000: Implications for our understanding of Arctic ozone loss. Workshop on Arctic ozone, Potsdam, März 2002

B.-M. Sinnhuber, M. von König (2002) The role of bromine in stratospheric ozone depletion. General Assembly der European Geophysical Society, Nizza, April 2002

B.-M. Sinnhuber, M. P. Chipperfield, Comparison of three-dimensional model calculations with in-situ measurements during SOLVE/THESEO-2000: Implications for our understanding of Arctic ozone loss, Sixth European Symposium on Stratospheric Ozone, Göteborg, September 2002.

Sinnhuber, B.-M., et al., Model calculations of the Antarctic ozone hole split 2002, General Assembly der European Geophysical Society, Nizza, April 2003.

B.-M. Sinnhuber, M. Sinnhuber (2003) Stratospheric bromine chemistry, Workshop on Process Oriented Validation of Coupled Chemistry-Climate-Models, Eibsee, November 2003.

B.-M. Sinnhuber, et al. (2004) Inter-annual variability of high-latitude stratospheric ozone from satellite observations and model calculations. Quadrennial Ozone Symposium, Kos, Griechenland, Juni 2004.

M. Weber, A. Bracher, S. Noel, J.P. Burrows, Validation of SCIAMACHY in-flight measured irradiances, radiances and selected ENVISAT trace gas products by comparison with measurements from independent satellite instruments. In: ESA-ACVE (Hrsg.) Pre-launch Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE) 16-18 May 2001, WPP 186, 155-159, 2001

M. Weber, K.-U. Eichmann, F. Wittrock, A. Richter, K. Bramstedt, J.P. Burrows, GOME trace gas observations of ozone, NO<sub>2</sub>, and OCLO in the Arctic during 1995-2002, Posterpräsentation beim Arctic Ozone Loss Workshop, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Potsdam, 2002.

M. Weber, A. Bracher, K. Bramstedt, A. Bazureau, F. Goutail (2004) Overview on validation of MIPAS H<sub>2</sub>O vapour by comparison with independent satellite measurements. In: Danesy D. (ed.), Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA

ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 230-233

G. Wetzel, T. Blumenstock, H. Oelhaf, D. Y. Wang, G. Zhang, M. Pirre, F. Goutail, A. Bazureau, J.-P. Pommereau, A. Bracher, M. Sinnhuber, M. Weber, K. Bramstedt, B. Funke, I. Kostadinov, A. Martinez, A. Petritoli, F. Hendrick, M. Van Roozendaal, M. De Mazière (2004) Validation of MIPAS-envisat version 4.61 operational data: NO<sub>2</sub>. In: Danesy D. (ed.), Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 234-240

### 2.4.3 Teilnahme an Veranstaltungen

Neben den Treffen des HGF-Vernetzungsfonds in Karlsruhe (am 18.9.2000, 27.4.2001, 7./8.2.2002, 30.4.2003, 1./2.4.2004) erfolgte zur Präsentation der Arbeiten in den Projekten und für die Koordination von allgemeinen Validierungsaufgaben die Teilnahme an folgenden Veranstaltungen:

- Treffen der Atmospheric Chemistry Validation Team- Model Assimilation und Satellite Intercomparison Subgroup (ACVT-MASI), 27.-28. Feb. 2001, ESTEC, Noordwijk , NL
- Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE) Prelaunch Workshop, 16.-18. Mai 2001, ESTEC, Noordwijk , NL
- ACVT-MASI Readiness Review Meeting, 25.-26. Feb. 2002, ESA/ESRIN, Frascati, Italien
- Arctic Ozone Loss Workshop, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, 4.-6. März 2002, AWI, Potsdam
- Physikertagung der DPG Tagung, 18. März 2002, Leipzig
- General Assembly of the European Geophysical Society, 22.-26. April 2002, Nizza, Frankreich
- Sixth European Symposium on Stratospheric Ozone, 2.-6. Sept. 2002, Göteborg, Schweden
- ENVISAT Validation Workshop, 9.-13. Dez. 2002, ESA/ESRIN, Frascati, Italien
- EGS-AGU-EGU Joint Assembly, 6.-12. April 2003, Nizza, Frankreich
- AMIL2DA Final Meeting, IMK FZK, 23./24. Juni 2003, Karlsruhe
- 1<sup>st</sup> EGU General Assembly 2004, 26.-30.4.2004, Nizza, Frankreich
- Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3.-7.5.2004, ESA/ESRIN, Frascati, Italien
- 20<sup>th</sup> Quadrennial Ozone Symposium, 1.-8.6.2004, KOS, Griechenland
- 35th COSPAR Scientific Assembly, 19.-23.7.2004, Paris, Frankreich
- SPARC, 1.- 6. August, Victoria, Kanada
- Envisat & ERS Symposium, 6.-10.9.2004, Salzburg, Österreich

## 3. Literaturangaben

L. K. Amekudzi, A. Bracher, J. Meyer, A. Rozanov, H. Bovensmann, J. P. Burrows (2004) Lunar occultation with SCIAMACHY: First retrieval results. Advances in Space Research: eingereicht

T. Blumenstock, et al. (2004) Comparisons of MIPAS O<sub>3</sub> profiles with groundbased measurements. In: Danesy D. (ed.), Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 157-163

A. Bracher, M. Weber, K. Bramstedt, S. Tellmann, J. P. Burrows (2004a) Long-term global measurements of ozone profiles by GOME validated with SAGE II considering atmospheric dynamics. Journal of Geophysical Research: in press

A. Bracher, M. Sinnhuber, A. Rozanov, J. P. Burrows (2004b) NO<sub>2</sub> Modelling used for the comparison of NO<sub>2</sub> satellite measurements at different solar zenith angles. Atmospheric Chemistry and Physics Discussion 4: 5515-5548

A. Bracher, K. Bramstedt, A. Richter, M. Sinnhuber, M. Weber, J. P. Burrows (2004c) Validation of GOMOS (GOPR 6.0a) and SCIAMACHY (v5.1/2.1) O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> products with GOME (v3.0), HALOE (v19) and SAGE II (6.2). In: Danesy D. (ed.), Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 397-405

A. Bracher, K. Bramstedt, M. Sinnhuber, M. Weber, J. P. Burrows (2004d) Validation of MIPAS O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> profiles (v4.61) with collocated measurements of HALOE (v19) and SAGE II (6.2). In: Danesy D. (ed.), Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 313-319

A. Bracher, K.-U. Eichmann, C. von Savigny, M. Weber, K. Bramstedt, J. P. Burrows (2004e) Ozone distributions in the Arctic winter/spring 2002/2003 as measured by the ENVISAT instruments GOMOS, MIPAS and SCIAMACHY, in: Proceedings of the 2004 Envisat & ERS Symposium, Salzburg, Österreich, eingereicht

A. Bracher, H. Bovensmann, K. Bramstedt, J. P. Burrows, T. von Clarmann, K.-U. Eichmann, H. Fischer, B. Funke, S. Gil-López, N. Glatthor, U. Grabowski, M. Höpfner, M. Kaufmann, S. Kellmann, M. Kiefer, M. E. Koukouli, A. Linden, M. López-Puertas, G. Mengistu Tsidu, M. Milz, S. Noël, G. Rohen, A. Rozanov, V.V. Rozanov, C. von Savigny, J. Skupin, M. Sinnhuber, T. Steck, G. P. Stiller, D.-Y. Wang, M. Weber, M. W. Wuttke (2004f) Cross validation of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> profiles measured by the atmospheric ENVISAT instruments GOMOS, MIPAS, and SCIAMACHY. Advances in Space Research: eingereicht

A. Bracher, M. Weber, M. von Koenig, A. Rozanov, C. von Savigny, K. Bramstedt, J. P. Burrows (2003a) ACVT-MASI (Atmospheric Chemistry Validation Team Model Assimilation and Satellite Intercomparison) Report until June 2003 on ENVISAT validation since validation workshop: Validation of ENVISAT trace gas data products by comparison with GOME/ERS-2 and other satellite sensors. Delta Report to ESA. Internal Technical Report, Juli 2003, ESA ESRIN, Frascati, Italien

A. Bracher, M. Weber, M. von Koenig, K. Bramstedt, J. P. Burrows (2003b) First validation of MIPAS O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, and NO<sub>2</sub> profiles with collocated measurements from satellite sensors HALOE and SAGE II, Posterpräsentation beim EGS-AGU-EUG Joint Assembly, 5-9 April 2003, Nizza, Frankreich

A. Bracher, A. Rozanov, C. von Savigny, M. Weber, M. von Koenig, K. Bramstedt, J. P. Burrows (2003c) First validation of SCIAMACHY O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> profiles with collocated measurements from satellite sensors HALOE, SAGE II and POAM III, Posterpräsentation beim EGS-AGU-EUG Joint Assembly, 5-9 April 2003, Nizza, Frankreich

A. Bracher, M. Weber, K. Bramstedt, A. Richter, A. Rozanov, C. von Savigny, M. von König, J.P. Burrows (2002) Validation of ENVISAT trace gas data products by comparison with GOME/ERS-2 and other satellite sensors, in: Sawaya-Lacoste (Hrsg.) Proceedings of the Envisat Validation Workshop, ESA Publication Division, Noordwijk, Niederlande, SP-531

K. Bramstedt, K.-U. Eichmann, M. Weber, V. Rozanov, J. P. Burrows, GOME ozone profiles: A global validation with HALOE measurements, *Advances in Space Research* 29: 1637-42, 2002.

K. Bramstedt, J. Gleason, D. Loyola, W. Thomas, A. Bracher, M. Weber, J. P. Burrows (2003) Comparison of total ozone from the satellite instruments GOME and TOMS with measurements from the Dobson network 1996-2000. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3: 1409-1419

E. J. Brinksma, A. Piters, I. S. Boyd, A. Parrish, A. Bracher, C. von Savigny, K. Bramstedt, M. Sinnhuber, G. Taha, E. Hilsenrath, T. Blumenstock, G. Kopp, Y. J. Meijer, D. P. J. Swart, G. E. Bodeker, I.S. McDermid, T. Leblanc (2004) SCIAMACHY Ozone Profile Validation. In: Danesy D. (ed.), Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 124-134

C. Brühl, S. R. Drayson, J. M. Russell III, P. J. Crutzen, J. M. McInerney, P. N. Purcell, H. Claude, H. Gernandt, T. J. McGee, I. S. McDermid, M. R. Gunson (1996) Halogen Occultation Experiment Ozone Channel Validation, *J. Geophys. Res.* 101: 10217-10240

C. Camy-Peyret, S. Payan, G. Dufour, H. Oelhaf, G. Wetzel, G. Stiller, T. Blumenstock, C. Blom, A. Engel, M. Pirre, G. Moreau, V. Catoire, A. Bracher, M. Weber, K. Bramstedt (2004) Validation of MIPAS CH<sub>4</sub> profiles by stratospheric balloon, aircraft, satellite and ground based measurements. In: Danesy D. (ed.), Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien (ESA SP-562), ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 257-262

Chipperfield et al., The variability of ClONO<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> in the Arctic polar vortex: Comparison of Transall Michelson interferometer for passive atmospheric sounding measurements and three dimensional model results, *J. Geophys. Res.*, 100, 1995

Chipperfield, M.P., The SLIMCAT offline transport model. UGAMP Internal Report No. 39. 1996a.

Chipperfield, M.P., and P. Simon, The TOMCAT offline chemical transport model. PART I. Stratospheric chemistry code, UGAMP Internal Report No. 44b. 1996b.

U. Cortesi, et al. (2004) MIPAS ozone validation by stratospheric balloon and aircraft measurements. In: Danesy D. (ed.), Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien (ESA SP-562), ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 144-156

D. M. Cunnold, W. P. Chu, R. A. Barnes, M. P. McCormick, R. E. Veiga (1989) Validation of SAGE II Ozone Measurements, J. Geophys. Res. 94: 8447-8460

K.-U. Eichmann (2001) Die Ozonverteilungen der Nordhemisphäre 1997 – 2000 gemessen mit GOME: Einfluss von Dynamik und Chemie in der Stratosphäre (in German), Dissertation, 182 S., Universität Bremen, Bremen, Germany

K.-U. Eichmann, M. Weber, K. Bramstedt, J. P. Burrows (2002) Ozone depletion in Northern Hemisphere winter/spring 1999/2000 as measured by the Global Ozone Monitoring Experiment on ERS-2. J. Geophys. Res. 107 (D20) : 8280, doi:10.1029/2001JD001148, 2002.

H. J. Eskes, A. Dethof (2004) SCIAMACHY Ozone Column Validation with Model and Assimilation. In: Danesy D. (ed.), Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 51-58

European Commission (1998) Air pollution research report 66, Polar Stratospheric Ozone 1997. Proc. of the 4th European symposium, 22-26.09.1997, Schliersee, Germany, ISBN 92-828-2365-2

European Ozone Research Coordinating Unit, Hrsg. (2003) The Northern Stratosphere in the 2002/03 Winter. Preliminary results from the first phase of VINTERSOL, June 2003, S. 15

D.J. Fish, S.R. Aliwell, R. L. Jones (1997) Mid-latitude observations of the seasonal variation of BrO 2. Interpretation and modeling study, Geophys. Res. 24: 1199-1202

D. Fonteyn, et al. (2004) MIPAS ozone assimilation. In: Danesy D. (ed.), Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien (ESA SP-562), ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 164-169

L. L. Gordley, et al. (1996) Validation of nitric oxide and nitrogen dioxide measurements made by the Halogen Occultation Experiment for UARS platform. J. Geophys. Res. 101: 10241-10266

J. E. Harries, et al. (1996) Validation of Measurements of Water-vapour from the Halogen Occultation Experiment (HALOE), *J. Geophys. Res.* 101: 10205-10216

E. Hilsenrath, B. Bojkov, G. Labow, A. Bracher (2004) SCIAMACHY Column Ozone Validation. In: Danesy D. (ed.), *Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2)*, 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 47-50

D. G. Johnson, et al. (1995) Detection of HBr and upper limit of HOBr : Bromine partitioning in the stratosphere. *Geophys. Res. Lett.* 22

B. J. Kerridge, F. Goutail, A. Bazureau, D.-Y. Wang, A. Bracher, M. Weber, K. Bramstedt, R. Siddans, B. G. Latter, W. J. Reburn, V. L. Jay, A. Dethof, V. H. Payne (2004) MIPAS Ozone Assimilation. In: Danesy D. (ed.), *Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2)*, 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, The Niederlande, SP-562: 170-179

A. Kleinböhl (2003) Airborne Submillimeter Measurements of Arctic Middle Atmospheric Trace Gases - Evidence for Denitrification in the Arctic Polar Stratosphere. - Dissertation Physik, Universität Bremen, Dezember 2003.

W. Lahoz, et al. (2004) Modelling and Assimilation: Evaluation of MIPAS water vapour data. In: Danesy D. (ed.), *Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2)*, 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 224-229

J.-C. Lambert, J. Granville, T. Blumenstock, F. Boersma, A. Bracher, M. De Maziere, P. Demoulin, I. De Smedt, H. Eskes, M. Gil, F. Goutail, F. Hendrick, D. V. Ionov, P. V. Johnston, I. Kostadinov, K. Kreher, E. Kyrö, R. Martin, A. Meier, M. Navarro Comas, A. Petritoli, J.-P. Pommereau, A. Richter, H. K. Roscoe, C. Sioris, R. Sussmann, M. Van Roozendael, T. Wagner, S. Wood (2004a) Geophysical validation of SCIAMACHY NO<sub>2</sub> vertical columns: overview of early 2004 results. In: Danesy D. (ed.), *Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2)*, 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 59-71

J.-C. Lambert, et al. (2004b) First ground-based validation of SCIAMACHY v5.01 ozone column. In: Danesy D. (ed.), *Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2)*, 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 39-46

D. J. Lary (1996) Gas phase atmospheric bromine photochemistry. *J. Geophys. Res.* 101

D. J. Lary (1996) Heterogeneous atmospheric bromine photochemistry. *J. Geophys. Res.* 101

M. Marchand, S. Bekki, A. Hauchecorne, and J.-L. Bertaux (2004) Validation of the self-consistency of GOMOS NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub> data using chemical data assimilation, *Geophys. Res. Lett.* 31: doi:10.1029/2004GL019631

Y. J. Mejer et al. (2004) GOMOS ozone profile validation using data from ground-based and balloon-sonde measurements. In: Danesy D. (ed.), *Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2)*, 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 442-450

J. Meyer, A. Bracher, A. Rozanov, A. Schlesier, H. Bovensmann, J. P. Burrows (2004) Solar occultation with SCIAMACHY: Algorithm description and first validation. *Atmospheric Chemistry and Physics*: eingereicht

M. Milz, A. Bracher, C. v. Savigny, A. Rozanov, B. Funke, N. Glatthor, S. Gil, H. Bovensmann, G. Schwarz, WP 5620: Comparison to SCIAMACHY data, Final Report of EU project "Advanced MIPAS level 2 data analysis (AMIL2DA)" (project no. EV61-CT-1999-00015), 2003.

B. Naujokat (2003) The Northern Stratosphere in the 2002/03 Winter. Preliminary results from the first phase of VINTERSOL. *European Ozone Research Coordinating Unit (eds.)*, June 2003, S. 7

M. Newchurch, M. Ayoub (2004) Comparison of the SAGE II v6.0 measurements of NO<sub>2</sub> with ATMOS 3.1 and HALOE v19, [http://vortex.nsstc.uah.edu/atmchem/strat\\_no2/stra\\_no2.html](http://vortex.nsstc.uah.edu/atmchem/strat_no2/stra_no2.html)

I. G. Nolt, et al. (1997) Stratospheric HBr concentration profile obtained from far-infrared emission spectroscopy, *Geophys. Res. Lett.*: 24

H. Oelhaf, et al. (2004) Validation of MIPAS-ENVISAT version 4.61 operational data with balloon and aircraft measurements: H<sub>2</sub>O. In: Danesy D. (ed.), *Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2)*, 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 203-210

G. Pappalardo, et al. (2004) Validation of MIPAS water vapour data products by ground-based measurements. In: Danesy D. (ed.), *Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2)*, 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 211-223

W. J. Randel, R. S. Stolarski, J. M. Russell III, et al. (1998) Seasonal cycles and QBO variations in stratospheric CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O observed in UARS HALOE data. *J. Atmos Sci.* 55 : 163-185

J.-B. Renard, G. Gwenaël Berthet, A. Bracher, V. Catoire, M. Chartier, B. Gaubicher, F. Goutail, N. Huret-Brun, H. Oelhaf, J. Ovarlez, J.-P. Pommereau, C. Robert (2004) Validation of GOMOS vertical profiles using balloon-borne instruments and satellite data. In: Danesy D. (ed.), *Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric*

Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2), 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 435-441

A. Richter, M. Eisinger, A. Ladstätter-Weißenmayer, J. P. Burrows (1999) DOAS zenith sky observations, 2, Seasonal variation of BrO over Bremen (53°N) 1994-1995. *J. Atmos. Chem.* 32: 83-99

A. Rozanov, H. Bovensmann, A. Bracher, S. Hrechanyy, V. Rozanov, M. Sinnhuber, F. Stroh, J. P. Burrows (2004) NO<sub>2</sub> and BrO vertical profile retrieval from SCIAMACHY limb measurements: sensitivity studies. *Advances in Space research*: eingereicht

A. Rozanov, C. von Savigny, H. Bovensmann, A. Bracher, J. P. Burrows (2003) Description of the SCIAMACHY scientific O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> profile data set for September / October 2002. Report within Deliverable 1.3 (Non-operational MIPAS and SCIAMACHY Profiles) of EU-Project "Towards the Prediction of Stratospheric Ozone III" (TOPOZ III)

Sander et al., Chemical Kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies, JPL publication, 02-25, 2003

K. P. Shine (1991) On the cause of the relative greenhouse strength of gases such as the halocarbons. *J. Atmos. Sci.* 48: 1513-1518

M. Sinnhuber, J. P. Burrows, M. P. Chipperfield, et al. (2003) A model study of the impact of magnetic field structure on atmospheric composition during solar proton events. *GRL* 30 (15): Art. No. 1818 AUG 13 2003.

B.-M. Sinnhuber, et al., Comparison of measurements and model calculations of stratospheric bromine monoxide, *J. Geophys. Res.*, 107, 2002

R. Soller, et al. (2001) Temperature dependent rate coefficients for the reaction of Br(2P<sub>3/2</sub>), Cl(2P<sub>3/2</sub>), and O(3P<sub>j</sub>) with BrONO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. A.* 105: 1416-1422

Fred Stroh, Forschungszentrum Jülich, D-52425 Jülich, Deutschland, personal communication, 2004.

F.K. Tetteh, Intercomparison of ozone profiles measured by SCIAMACHY, MIPAS and GOMOS, Masterarbeit am Institut für Umweltphysik, Universität Bremen, Bremen, 2003.

B. Theodore et al. (2004a) Validation of GOMOS ozone measurements using data assimilation. In: Danesy D. (ed.), *Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2)*, 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 451-453

S. Tilmes, et al. (2003) Very early chlorine activation and ozone loss in the Arctic winter 2002/03. *Geophys. Res. Lett.* 30: 2201, doi:10.1029/2003GL018079

R. Toumi (1994) Reaction of ClO with NO<sub>3</sub>: OClO formation and night-time O<sub>3</sub> loss, *Geophys. Res. Lett.* 21: 1487-1490

C. von Savigny, A. Bracher, K. Bramstedt, A. Rozanov, M. Sinnhuber, C. Sioris, A. Butz, M. Dorf, K. Pfeilsticker, K. Grunow, F. Goutail, J.-P. Pommereau, N. Hurrett (2004a) SCIAMACHY limb NO<sub>2</sub> profile validation. In: Danesy D. (ed.), *Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2)*, 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 135-142

C. von Savigny, A. Rozanov, H. Bovensmann, K.-U. Eichmann, J.W. Kaiser, S. Noël, V.V. Rozanov, B.-M. Sinnhuber, M. Weber, J.P. Burrows (2004b) The Ozone hole break-up in September 2002 as seen by SCIAMACHY on ENVISAT. *J. Atmosph. Sci.*: in press

P. R. Wamley, et al. (1998) Distribution of halon-1211 in the upper troposphere and lower stratosphere and the 1994 total bromine budget, *J. Geophys. Res.* 103

P. Wang, A. Richter, M. Bruns, J.P. Burrows, K.-P. Heue, I. Pundt, T. Wagner, U. Platt (2003) AMAXDOAS measurements and first results for the EUPLEX campaign. *Proceedings of the 16th ESA Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and Related Research*

M. Weber, A. Bracher, K. Bramstedt, A. Bazureau, F. Goutail (2004) Overview on validation of MIPAS H<sub>2</sub>O vapour by comparison with independent satellite measurements. In: Danesy D. (ed.), *Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2)*, 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 230-233

G. Wetzel, T. Blumenstock, H. Oelhaf, D. Y. Wang, G. Zhang, M. Pirre, F. Goutail, A. Bazureau, J.-P. Pommereau, A. Bracher, M. Sinnhuber, M. Weber, K. Bramstedt, B. Funke, I. Kostadinov, A. Martinez, A. Petritoli, F. Hendrick, M. Van Roozendael, M. De Mazière (2004) Validation of MIPAS-envisat version 4.61 operational data: NO<sub>2</sub>. In: Danesy D. (ed.), *Proceedings of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2)*, 3-7 May 2004, ESA ESRIN, Frascati, Italien, ESA Publications Division, Noordwijk, Niederlande, SP-562: 234-240

WMO (1999) *Global Ozone Research and Monitoring Project – Report 44, Chapter 6*, WMO, Genf, Schweiz

WMO (World Meteorological Organization), *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 47*, 498pp., Geneva, 2003.

T. Woyke, R. Müller, F. Stroh, D.S. McKenna, A. Engel, J. Margitan, M. Rex, K.S. Carslaw (1999) A test of our understanding of the ozone chemistry in the Arctic polar vortex based on in-situ measurements of ClO, BrO, and O<sub>3</sub> in the 1994/95 winter. *J. Geophys. Res.* 104: 18,755-18,768